



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

合成石墨烯/氧化鎳/氧化鈷複合材料在氧氣還原及析
氧反應之催化

Control Synthesis of Graphene/NiO/CoO Bifunctional Catalyst
for Oxygen Reduction Reaction (ORR) and Oxygen Evolution
Reaction (OER)

研究生：邱煜翔

Yu-Hsiang Chiu

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

合成石墨烯/氧化鎳/氧化鈷複合材料在氧氣還原及析
氧反應之催化

**Control Synthesis of Graphene/NiO/CoO Bifunctional
Catalyst for Oxygen Reduction Reaction (ORR) and Oxygen
Evolution Reaction (OER)**

研究生：邱煜翔

Yu-Hsiang Chiu

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

研究生邱煜翔（學號：M032020015）所提論文

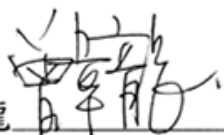
合成石墨烯/氧化鎳/氧化鈷複合材料在氧氣還原及析氧反應之
催化

Control Synthesis of Graphene/NiO/CoO Bifunctional Catalyst for
Oxygen Reduction Reaction (ORR) and Oxygen Evolution Reaction
(OER)

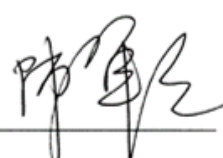
於中華民國 105 年 6 月 27 日經本委員會審查並舉行口
試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

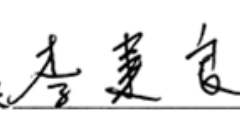
召集人 曾韋龍



委 員 陳軍互



委 員 李建良

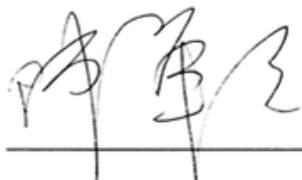


委 員

委 員

委 員

指導教授(陳軍互)



(簽名)

謝誌

碩班兩年，從剛進實驗室的時候什麼都不會，到現在學會了許多，過程中受到不少人的幫助。剛進實驗室的時候，第一次接觸材料方面的研究，很多儀器是連看都沒看過，感謝已經畢業的藍文捷學姊那時候的耐心指導，讓我可以很快的進入狀況。同樣感謝已經畢業的李尉勤學長，雖然實驗方面做的東西不同，但是帶給了實驗室許多歡笑，讓我們做實驗時輕鬆了許多。

在我自己的研究方面，同樣是做電催化的夥伴，長穎和威銓在實驗上也給了我許多幫助，尤其是長穎在我剛開始做 OER 催化的時候，教了我許多 OER 方面的知識。也感謝所有奈米材料實驗室的成員，或多或少都受到了他們的幫忙。

最後感謝我的指導教授，陳軍互教授在各方面給予的指導與建議。

摘要

在這項研究中，我們利用水熱的方式合成出 Graphene/NiO/CoO 的複合材料，這 Graphene/NiO/CoO 的複合材料具有析氧反應及氧氣還原反應的雙效催化活性。經由 SEM、TEM 的結構鑑定，其結構是由許多極小的奈米顆粒(2 奈米)形成的中空球結構。這種複合材料催化劑在合成過程中，改變金屬前驅物會有中空及非中空的差異，而中空結構有利於 OER 催化，以醋酸鈷合成出的催化劑(中空)OER 過電位為 0.38 V v.s RHE，硝酸鈷合成出的催化劑(非中空)為 0.41 V v.s RHE (皆在電流密度為 10 mA cm^{-2})，而中空結構的形成是由於油胺作為界面活性劑，使得金屬氧化物聚集在水跟 DMF 的接面，以類似微胞的方式生成中空球。而醋酸根及硝酸根與金屬離子的親和力不同，硝酸根會降低油胺配位程度，導致中空結構無法形成。

在我們合成出的催化劑中，以醋酸鈷及硝酸鎳合成出的催化劑有最好的 OER 活性(過電位為 0.36 V v.s RHE 在電流密度為 10 mA cm^{-2})，但在 1000 次的催化循環後最大電流密度掉 16.4%，是所有催化劑中最差的，而在不加 graphene 的控制實驗中，我們發現 graphene 可能只是包覆在中空球上，推測在 OER 反應過程中，graphene 會剝落而造成活性下降，所以穩定性不好。

關鍵字:析氧反應、氧氣還原反應、中空球、燃料電池、氧化石墨烯、水熱法

Abstract

In this work, we synthesized NiO/CoO/Graphene composites by hydrothermal method. This composites are bifunctionally active for oxygen reduction and oxygen evolution reaction simultaneously. According to the SEM and TEM results, the hollow sphere structure is composed of small nanoparticles (2 nm). In the synthetic procedure, different precursors result in controlled hollow structures associated with the material performance. The composites prepared with metal acetate precursors tends to form hollow sphere structure, more active for oxygen evolution reaction (overpotential : 0.38 V at current density 10 mA cm⁻²) than those prepared with metal nitrate precursors without hollow structures (overpotential : 0.41 V at current density 10 mA cm⁻²). The formation of hollow structures might attribute to that oleylamine is soluble in DMF but not in water. By using oleylamine as the surfactant, the precursors of the hollow sphere assemble to hollow micelles at the interface of DMF and water. On the other hand, nitrate anions have stronger attraction to cobalt(II) and nickel(II) than acetate anions, and thus hollow spheres can not form.

The acetate-assisted composites show best OER activity compared to other catalyst research (overpotential: 0.36 V at current density 10 mA cm⁻²). But maximum current density shows the decay by 16.4% after 1000 catalytic cycles. We found that graphene may be dropped from the surface of hollow sphere during oxygen evolution reaction, leading to the lower OER stability.

Key word: oxygen evolution reaction, oxygen reduction reaction, fuel cell, hydrothermal, hollow sphere, graphene oxide.

目錄

論文審定書.....	i
謝誌.....	ii
摘要.....	iii
Abstract.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	viii
圖表目錄.....	xiii
第一章、序論.....	1
1.1 研究動機.....	2
1.2 研究背景.....	3
1.2.1 氧氣還原反應 Oxygen reduction reaction (ORR).....	3
1.2.2 析氧反應 Oxygen evolution reaction (OER).....	5
1.2.3 具有 ORR 及 OER 催化活性的催化劑之應用.....	7
1.2.4 石墨烯及氧化石墨烯介紹.....	9
1.2.5 N-doped graphene.....	13
1.2.6 Nickel、Cobalt 的 OER 或 ORR 催化劑介紹.....	14
第二章、實驗樣品合成及實驗方法.....	15
2.1 實驗藥品.....	15
2.2 合成氧化石墨烯 (GO).....	16
2.3 催化劑合成與設計.....	17
2.4 電化學測量.....	19
2.4.1 氧氣還原反應之電化學量測.....	19
2.4.2 析氧反應之電化學量測.....	21
2.4.3 參考電位.....	22
第三章、實驗結果.....	25
3.1 不同溫度下水熱.....	25

3.1.1 鑑定	25
3.1.2 電化學測量	25
3.2 Graphene/NiO/CoO	27
3.2.1 鑑定	27
3.2.2 OER 測量	33
3.2.3 ORR 測量	35
3.3 改變 GO 添加量	38
3.4 改變金屬前驅物的添加量比例	40
3.5 更換金屬前驅物	42
3.5.1 鑑定	42
3.5.2 電化學測量	46
3.6 額外添加醋酸鈉	48
3.6.1 鑑定	49
3.6.2 電化學測量	53
3.7 不加 GO 下合成	57
3.7.1 NiO/CoO-Acetate (NC-A)	57
3.7.2 NiO/CoO-Nitrate (NC-N)	62
3.8 LSV 掃描之 OER 催化與 CV 掃描之 OER 催化活性差異	65
3.9 NiO 與 CoO 的金屬氧化物顆粒混合 rGO 的 OER 活性測試	67
3.10 物理混合 NiO、CoO 及 rGO	69
3.11 以氯化鎳代替硝酸鎳作為前驅物合成催化劑	70
第四章、實驗結果討論	72
4.1 中空球結構對催化上的影響	72
4.2 OER 穩定性差異原因探討	72
4.3 形成中空球的可能原因	75
4.4 陰離子效應	75
4.5 有晶相與非晶相對 OER 活性的影響	78
第五章、結論	80

參考文獻.....	81
附錄.....	85
一、實驗鑑定方法	85
1.1 X-ray 繞射分析(X-ray diffraction).....	85
1.2 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope)	86
1.3 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy).....	87
1.4 電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy)	88

圖目錄

圖 1- 1. RFC(Regenerative Fuel Cells)的充放電示意圖，以氫氣氧氣為燃料進行放電，電解水進行充電，其充放電為一可循環之反應 ² 。	8
圖 1- 2. Metal-air 電池放電過程示意圖。Metal 被氧化生成金屬離子，氧氣被還原生成 OH ⁻ 。充電時則進行各自的逆反應 ²⁵ 。	9
圖 1- 3. 氧化還原法製備石墨烯示意圖:石墨跟強氧化劑反應形成氧化石墨烯 (GO)，再經由化學還原方法形成還原氧化石墨烯 (rGO)，紅色點的區塊表示經由氧化還原所造成之缺陷 ³⁷ 。	11
圖 1- 4. GO 與 rGO 的 (a) XRD。(b) Raman 光譜 ³⁰ 。	12
圖 1- 5. 在石墨烯上參雜氮原子的 3 種不同形式:分別為 graphitic(紅色)、pyridinic(藍色)、pyrrolic(綠色) ³⁹ 。	13
圖 2- 1.加完雙氧水後的 GO 溶液顏色	16
圖 2- 2. (A) GO 的 XRD，2 θ 約 10.4°。(B) GO 的 Raman 訊號，D band 在 1354 cm ⁻¹ ，G band 在 1593 cm ⁻¹ ，I _D /I _G = 0.98。	16
圖 2- 3. Graphene/NiO/CoO 催化劑合成示意圖	17
圖 2- 4. 合成過程中顏色變化，一開始為 GO 在 DMF 中，(A) 加入硝酸鎳。(B) 加入油胺。(C) 加入醋酸鈷。(D) 加入 TBAOH。	18
圖 2- 5. 藥品名稱及結構式	18
圖 2- 6 阻抗示意圖	22
圖 2- 7.標準氫電極示意圖 (圖片來源: http://chemistry.stackexchange.com/questions/4686/gas-electrode-working).....	23
圖 2- 8.參考電位示意圖。	24
圖 3- 1.不同溫度下水熱所得到之催化劑的 SEM 圖，(A) 150°C；(B) 160°C；(C) 170°C。(D)不同溫度下水熱所得之催化劑 XRD 圖，皆為相同晶相。	26
圖 3- 2. 三種水熱溫度條件合成之催化劑的 OER 活性測量圖(CV)	27

圖 3- 3. Graphene/NiO/CoO 的 SEM 圖，(A) GO 上有 100-200 nm 的顆粒均勻長在上面。(B) GO 堆疊較厚的部分，表面上可看出有許多孔洞。(C)球狀顆粒放大圖。(D) EDS 元素分析圖譜。	29
圖 3- 4. Graphene/NiO/CoO 的 TEM 圖，(A)中空球。(B)單一顆中空球。(C)圖 B 的放大圖.....	30
圖 3- 5. Graphene/NiO/CoO 的(A) XRD 光譜，晶相對應到 NiO (JCPDS 89-5881) 及 CoO (JCPDS 71-1178)。(B) SAED，分別對應到 NiO 的 (4 0 0)面及 CoO 的 (1 1 1)及 (2 2 0)面。(C)(D) HRTEM，d-spacing 為 0.20 nm 及 0.24 nm，分別對應到 NiO 的(4 0 0)面及 CoO 的(1 1 1)面。	31
圖 3- 6. Graphene/NiO/CoO 的 XPS 光譜，(A) C 1s 圖譜，含有 C-C、C-N、C-O 及 C=O 官能基之訊號。(B) N 1s 圖譜，含有 pyridinic 及 pyrrolic 二種 N 訊號。(C) Ni 2p 圖譜。(D) Co 2p 圖譜。	32
圖 3- 7. Graphene/NiO/CoO 在 OER 方面的電化學測量，(A) OER 催化之 CV 圖，分別為第 1 次及第 501 次。(B) Tafel slope。(C) HO ₂ ⁻ 偵測。(D) OER 過程中的氣泡生成。	34
圖 3- 8. RuO ₂ 在 OER 方面的電化學測量，(A) OER 的 CV 圖，分為的 1 次及第 1001 次。(B) Tafel slope。(C) Graphene/NiO/CoO 的 CV 圖，分別為第 1 次及第 1001 次。	35
圖 3- 9. Graphene/NiO/CoO 的，(A) CV 圖，在 0.1 M KOH 下測量，分別通入飽和氮氣及飽和氧氣測量。(B) RRDE 在通入飽和氧氣的 0.1 M KOH 下，以 1600 rpm 測量。(C)電子轉移數及 HO ₂ ⁻ 生成量。	36
圖 3- 10. Pt/C 20% 在 ORR 催化上的 CV 圖，起始電位為 1.07 V v.s RHE。	36
圖 3- 11. Pt/C 20% 的，(A) RRDE 圖，在 1600 rpm，0.1 M 飽和氧氣的 KOH 下測量。(B)電子轉移數及 HO ₂ ⁻ 的產量，在 0.2-0.7 V 之間 v.s RHE。(C) RDE 在不同轉速下之 LSV，分別為 400、600、900、1225、1600 及 2025 rpm 在	

0.1 M 飽和氧氣的 KOH 下測量。(D) K-L plot 在 0.2、0.3、0.4 及 0.5 V v.s RHE，電子轉移數為 3.95。.....	37
圖 3- 12. 2x GO 的，(A) SEM 圖。(B) XRD，晶相為 NiO 及 CoO，與 1x GO 相同晶相。(C) OER 測量之 CV 圖，分別為第 1 次及第 1001 次。.....	39
圖 3- 13. Ni:Co=7:3 的(A)XRD 圖譜，晶相為 NiO (JCPDS 89-5881)及 CoO (JCPDS 71-1178)。(B) OER 測量的 CV 圖，分別為第 1 次及第 1001 次。 41	
圖 3- 14. GNC-A 的(A) XRD 圖，晶相為 NiO (JCPDS 89-5881)及 CoO (JCPDS 71-1178)。(B) SAED 光譜，分別對應到 CoO 的(1 1 1)及(2 2 0)面以及 NiO 的(4 4 0)面。.....	43
圖 3- 15. GNC-N 的球狀顆粒放大後之表面結構 (A)、(B)。.....	44
圖 3- 16. GNC-N 的(A) (B) SEM 圖。(C) (D) (E) TEM 圖。(F) EDS。.....	45
圖 3- 17. GNC-N 的 (A) OER 之 CV 圖，分為第 1 次及第 1001 次。(B) ORR 之 CV 圖。(C) RRDE 圖。(D) ORR 電子轉移數。(E) GNC-N 在第 1 次 CV 循環下(OER)的 Tafel slope。.....	47
圖 3- 18. GNC-NA 的 (A) XRD 圖，晶相為 NiO (JCPDS 89-5881)及 CoO (JCPDS 71-1178)。(B) SAED 圖，分別對到 NiO 的(4 0 0)面及 CoO (1 1 1)、(2 2 0)面。(C) SEM 下的 EDS 圖。.....	50
圖 3- 19. GNC-NA 在不同倍率下的，SEM 圖(A) (B)。(C) TEM 圖，顆粒較為聚集的部分。(D)高倍率下的 TEM 圖，顆粒大小約 1-2 nm。.....	51
圖 3- 20.GNC-NA 的球狀顆粒放大後之表面結構(A)、(B)。.....	52
圖 3- 21. GNC-NA 的，(A) OER 催化之 CV 圖，於 1600 rpm，0.1 M KOH 下測得，分別為第 1 次及第 1001 次。(B)第 1 次 OER 循環之 Tafel slope。(C) ORR 的 CV 圖，分別在飽和氮氣及飽和氧氣下。(D) RRDE 圖。(E) ORR 電子轉移數。(F) ORR 穩定性測試，分別為第 1 次及第 1001 次，於 1600 rpm 下，以 LSV 方式測量。.....	54

圖 3- 22. Pt/C 的 ORR 穩定性測量，最大電流密度從 -4.74 mA cm^{-2} 掉到 -4.57 mA cm^{-2} ，起始電位由 1.07 V 掉到 1.05 V。	55
圖 3- 23. NC-A 的，(A) XRD 圖，晶相為 NiO 及 CoO。(B) TEM，為中空球結構。	58
圖 3- 24. NC-A 在不同倍率下的 SEM 圖 (A) (B)。	59
圖 3- 25. NC-A 的，(A) OER 的 CV 圖，分別為第 1 次及第 1001 次循環。(B)第 1 次 CV 循環的 Tafel slope 圖。	60
圖 3- 26. NC-A 的，(A) ORR 催化之 CV 圖。(B) RRDE 在 1600 rpm 下。(C)在 0.2-0.7 V 之間的電子轉移數。	61
圖 3- 27. NC-N 的 (A)XRD。(B)TEM。	63
圖 3- 28. NC-N 的 SEM 圖(A) (B)。	63
圖 3- 29. NC-N 的，(A) OER 催化之 CV 圖，分別為第 1 次及第 1001 次循環。(B)第 1 次循環的 Tafel slope。	63
圖 3- 30. NC-N 的，(A) ORR 催化之 CV 圖。(B) RRDE，在 1600 rpm 下。(C) 在 0.2-0.7 V 之間的電子轉移數。	64
圖 3- 31 以 LSV 進行 OER 催化活性測試圖，(A)NC-A。(B)NC-N。	66
圖 3- 32 將 NC-A 與 GO 混合水熱後的所得之 GNC-A 的 XRD 圖。	67
圖 3- 33 將 NC-A 與 GO 混合水熱後的所得之 GNC-A 的 OER 活性測試圖。..	68
圖 3- 34 將 NC-A 與 GO 混合水熱後的所得之 GNC-A 的 SEM 圖。	68
圖 3- 35 物理混合 NiO、CoO 及 rGO 後的 OER 活性測試圖。	69
圖 3- 36 以氯化鎳所合成出之催化劑的 XRD 圖譜，晶相為 $(\text{H}_3\text{O})_2\text{NiO}_2$ (JCPDS 73-2408)。	70
圖 3- 37 以氯化鎳所合成出的金屬氧化物的 OER 活性測試圖。	71
圖 3- 38 以氯化鎳所合成出的金屬氧化物的 SEM 表面形貌圖。	71

圖 4- 1. (A) GNC-A 未用己烷加酒精清洗前。(B) GNC-A 用己烷加酒精多次清洗。(C) GNC-A 在清洗前後的 Raman 光譜。	74
圖 4- 2 中空球形形成示意圖	75
圖 4- 3 GNC-A、GNC-N、GNC-NA 的 IR 光譜圖，主要的特徵鋒在 1740 cm^{-1} 、 1570 cm^{-1} 、 1370 cm^{-1} 、 1227 cm^{-1} 及 $1063\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ，分別對應到 C=O、C=C、C-O (ether)、C-O (epoxide)及 C-O (hydroxyl)的官能基訊號。	77
圖 4- 4 GNC-A 在不同水熱溫度下所合成得到之催化劑的 XRD 圖譜，分別為 140°C 、 150°C 、 160°C 及 170°C ，其中 140°C 、 150°C 偏向非晶相， 160°C 及 170°C 則為有晶相(NiO 及 CoO)。	79
圖 4- 5 GNC-A 在不同水熱溫度下合成出之催化劑所測得的 OER 活性測試圖，分別為 140°C 、 150°C 、 160°C 及 170°C 。	79

圖表目錄

表 3- 1. 1x GO 及 2x GO 在 OER 的活性及穩定度比較表.....	40
表 3- 2. Ni:Co=7:3 與 Ni:Co=1:1 在 OER 活性及穩定度上的比較表。	42
表 3- 3. GNC-N 與 GNC-A 在 OER 上的活性及穩定性比較。	48
表 3- 4. GNC-N 與 GNC-A 在 ORR 上的比較。	48
表 3- 5. GNC-A、GNC-N、GNC-NA 在催化上的比較	56

第一章、序論

隨著人類科技的發展，石化燃料的使用越來越劇烈，造成能源上逐漸短缺的問題，而石化燃料的過度使用也造成了空氣汙染及全球暖化等負面影響。為了避免未來面臨能源短缺的問題，希望能夠發展可再生且低汙染的替代能源，目前常見的再生能源有太陽能、水力、風力、地熱及生質能等等。而在這些替代能源中，太陽能、水力及風力等能源會受到時間及地點上的限制，並非隨時隨地都能夠得到。於是，如何有效率地將這些能源儲存起來，是個重要的課題。

而在能量的儲存上，我們可以利用太陽能發電、水力發電及風力發電所得到的電能進行水分解，產生氫氣及氧氣，以化學能的方式儲存起來。但是不論是進行水分解所牽涉到的析氧反應(OER)，或是以氧氣作為燃料發電所涉及的氧氣還原反應(ORR)，在動力學上都是緩慢的，因此需要加入催化劑來提升反應的效率，避免能量上的過度損失。

本研究致力於合成出具有 OER 及 ORR 催化活性的催化劑，並希望藉由合成上的控制來調控其在催化上的行為，並探討可能的原因。

1.1 研究動機

在能量儲存上，燃料電池是不錯的選擇，可以藉由電解水的方式來產生燃料電池所需的燃料，即氫氣與氧氣，而在電解水方面可以利用太陽能、風力及水力等再生能源轉成電能進行電解水反應，且燃料電池進行反應後是產生水分子，跟石化燃料比起來，沒有環境污染上的問題。

經由氫氣及氧氣反應後產生的水，可以藉由電解的方式再次產生氫氣及氧氣達到循環利用的效果。電解水的理論電壓為 1.23 V^1 ，但是電解水所需的電壓通常大於 1.23 許多，若是以兩根碳棒進行電解水大約要 2 V 才開始有氫氣與氧氣的產生，主要是由於電解水的其中一個半反應為析氧反應(OER)。OER 牽涉到四個電子的轉移，使得電解水所需的電壓大於其理論電壓，於是我們希望藉由在電極上加上具有 OER 活性的催化劑來降低電解水所需的電壓。

燃料電池在反應時，陽極進行氫氣的氧化，陰極進行氧氣的還原，以氧化還原的方式產生電能，為自發性的反應。理論上，氫氧燃料電池的電壓為 1.23 V ，但是實際上的產生的電壓會比 1.23 還要小，大約都小於 1 V ，而根據不同類型的燃料電池，其實際電壓也不同。造成實際電壓較低的原因之一，與水分解的原因類似，在陰極發生的氧氣還原反應(ORR)需要進行四電子的轉移，使得 ORR 在動力學上是緩慢的，因此造成燃料電池的實際電壓下降。而具有 ORR 活性的催化劑就可以用來提升燃料電池的放電效率。

從上述內容可以知道，如果要製備一個可再生的燃料電池，就需要一個具有 OER 活性的電極及一個具有 ORR 活性的電極，進行水分解及氧氣還原，若是把 OER 及 ORR 的電極結合在一起，就可以用單一電極進行燃料電池的充放電，也就是利用 Bifunctional 的氧氣電極^{1,2}。

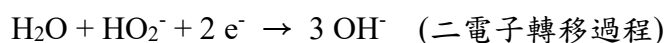
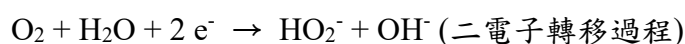
鈷或是鈷的氧化物及其合金在文獻上已經有許多在 ORR 催化上的報導，可以認定鈷在 ORR 上是具有好的催化活性³⁻⁵，鎳的金屬氧化物及合金也在 OER 有不錯的催化活性⁶⁻⁸，於是我們就以將鈷跟鎳的氧化物結合的方式，來製備具有 OER

及 ORR 雙效催化活性的催化劑，而由於金屬氧化物的導電性都不好，於是就再跟高導電性的石墨烯結合，製作 Graphene/Ni/Co 的複合材料催化劑。

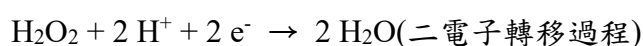
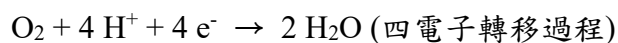
1.2 研究背景

1.2.1 氧氣還原反應 Oxygen reduction reaction (ORR)

氧氣還原反應，為四電子轉移反應，將氧氣還原產生 H_2O 或 OH^- ，反應途徑分為兩種，取決於電化學測試中所使用的溶液，若溶液為鹼性，其反應式為^{9,10}：



若溶液為酸性，其反應式為：

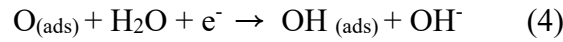
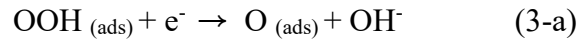
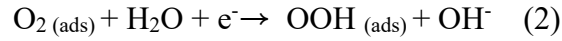
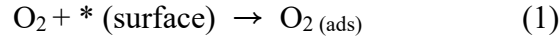


從反應式中可知，ORR 全反應為四電子轉移，但是也可以經由兩次二電子轉移的反應，使得氧氣還原，四電子轉移的反應在動力學上是緩慢的，而兩步驟的反應，會進一步降低反應速率。於是就產生了用於 ORR 上的催化劑，希望藉由催化劑來加速 ORR 的反應進行，且能直接進行四電子轉移，而非以兩步驟反應進行四電子轉移。

而目前最佳的 ORR 催化劑為 Pt/C，但因為 Pt 為貴金屬，在使用上會有成本過高、含量稀少等問題。因此，近年來有許多研究致力於以非貴金屬材料來取代白

金，作為 ORR 上的催化劑，例如：first-row transition-metal^{4,11} (Fe、Co、Ni、Mn...etc)、metal-free carbon material^{12,13}、metal organic framework¹⁴。

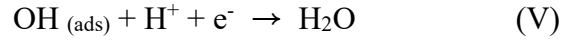
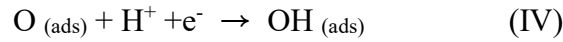
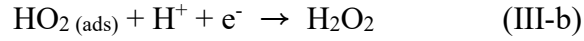
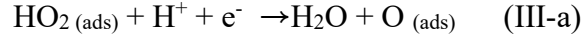
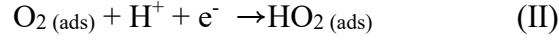
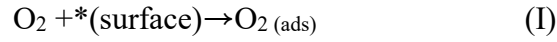
ORR 之反應機制(鹼性下)¹⁵:



第(1)步為氧氣吸附在催化劑表面，形成 $\text{O}_{2(\text{ads})}$ ，第(2)步進行第一個電子的轉移，形成 $\text{OOH}_{(\text{ads})}$ ，第(3)步中進行第二個電子的轉移，形成 $\text{O}_{(\text{ads})}$ 或是 HO_2^- ，分別為 3-a 及 3-b 兩種反應可能，第(4)步進行第三個電子轉移，由 $\text{O}_{(\text{ads})}$ 形成 $\text{OH}_{(\text{ads})}$ ，第(5)步進行最後一個電子轉移，產生 OH^- 。

在步驟(3)中，反應途徑是經由 3-a 或是 3-b 決定了 ORR 反應是直接進行一次性的四電子轉移還是二次性的二電子轉移反應。若是反應經由 3-b，會生成 HO_2^- 並從表面上脫附，要再進一步還原成 OH^- 就必須重新吸附到表面，造成 ORR 反應速率降低以及能量損失，所以會藉由偵測 ORR 反應中 HO_2^- 生成量的多寡來判定是否為一次性的四電子轉移。

酸性下的 ORR 反應機制¹⁶:



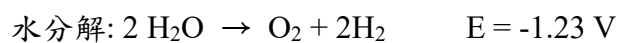
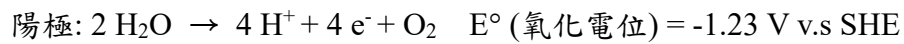
酸性下的 ORR 反應機制與鹼性下類似，差別在於酸性下主要是以 H^+ 進行反應，鹼性下以 H_2O 進行反應，在第二顆電子轉移發生時一樣會有兩種可能途徑，產生 H_2O_2 ，即二步驟四電子轉移的中間產物(III-b)。

相較於酸性酸環境下的 ORR，在鹼性環境下進行 ORR 反應，對於電極以及催化劑的腐蝕較輕微，所以鹼性條件下有較好的穩定性，且較趨向直接的四電子轉移^{17,18}。

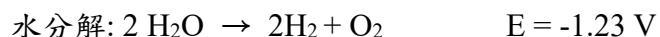
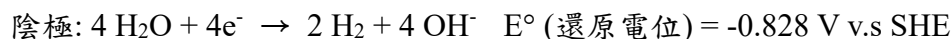
1.2.2 析氧反應 Oxygen evolution reaction (OER)

析氧反應，又稱為水分解反應 (water splitting)，以電解水的方式產生氫氣與氧氣，一樣為四電子轉移反應，反應式為^{1,19,20}:

在酸性條件下



在鹼性條件下



水分解反應的標準氧化電位為 1.23 V，但是因為其反應途徑涉及四個電子的轉移，而每顆電子的轉移都有需要克服的能量障礙(活化能)，使得水分解在動力學上是緩慢的，所以實際上要使水分解所需電壓往往大於 1.23 V，所以會使用具有 OER 催化活性的催化劑來降低使水分解所需之電壓，使其更接近 1.23 V。

而因為這個緣故，在判斷催化劑活性的好壞時，過電位(overpotential)成為一個重要的指標，越低的過電位就代表能夠用越少的能量使得水氧化反應發生，催化劑的 OER 活性就愈好。過電位公式：

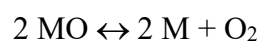
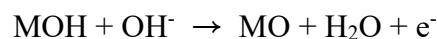
$$\eta = E - E_{\text{eq}} \quad (E_{\text{eq}} = 1.23 \text{ V v.s RHE} ; \eta = \text{overpotential} ; E = \text{resultant potential})$$

而目前公認最好的 OER 催化劑為 RuO_2 及 IrO_2 ，但這兩種催化劑在使用上也有與 ORR 的 Pt/C 一樣的問題，因為都是貴金屬的關係，所以成本過高且含量稀少等問題，也衍生出了許多研究在開發非貴金屬的 OER 催化劑。

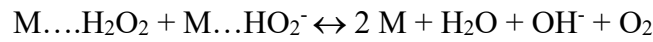
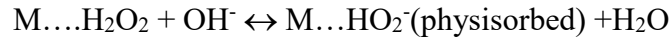
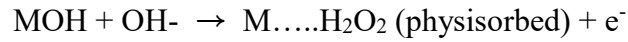
在鹼性條件下的進行 OER 反應的好處與鹼性下進行 ORR 類似，因為鹼性環境對於電極及催化劑的腐蝕性較低，所以在穩定度上通常會比較好²¹。

根據文獻上的記載，OER 的反應途徑可分為三種，分別為²¹：

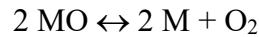
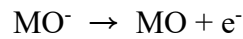
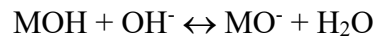
Bockris's electrochemical oxide path:



Bockris and Otagawa's physisorbed-hydrogen peroxide intermediate formation path²²:



Krasil' shchikov's path:



1.2.3 具有 ORR 及 OER 催化活性的催化劑之應用

具有 ORR 及 OER 雙效活性之催化劑可應用於 URFC (Unitized Regenerative Fuel Cells) 及可充電 metal-air 電池 (rechargeable metal-air battery)。在燃料電池 (Fuel cell) 中，利用氫氣及氧氣作為燃料進行氧化還原 (H_2 氧化成 H^+ ， O_2 還原成 H_2O) 反應來產生電能，而 RFC (Regenerative Fuel Cells) 利用電能進行水分解反應來產生燃料電池的燃料，因此會有一個電解槽及反應槽來進行充電與放電。URFC 是將一個槽作為電解槽及反應槽，充電時作為電解槽，放電時作為反應槽使用。此時具有 ORR 及 OER 催化活性之催化劑就可加快充放電的效率^{2,23}。

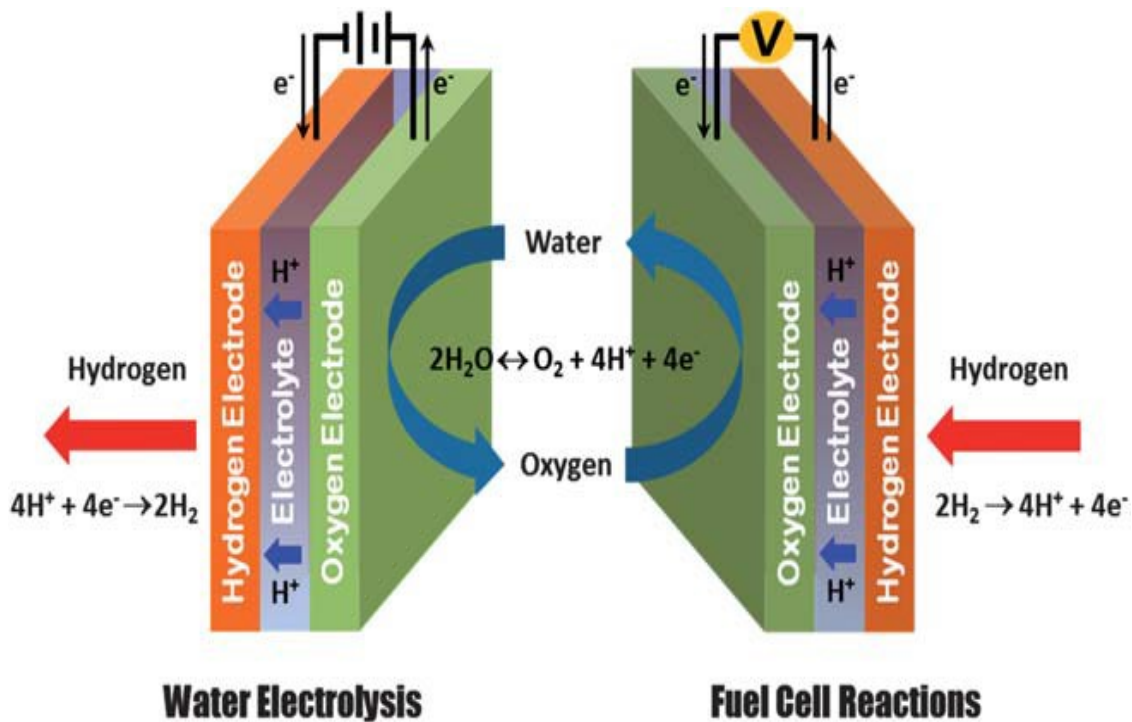


圖 1- 1. RFC(Regenerative Fuel Cells)的充放電示意圖，以氫氣氧氣為燃料進行放電，電解水進行充電，其充放電為一可循環之反應²。

Metal-air 電池是以金屬及空氣來放電，放電時金屬部分作為陽極進行離子化反應，氧氣部分作為陰極進行氧氣還原反應產生 OH^- ；相反的，充電時是將金屬離子還原成金屬，將 OH^- 氧化生成氧氣（即 OER 反應）。使用的電解質為 $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ ，陽極金屬電極所用的金屬有 Zn、Mg、Al 及 Li 等等。而在這種可充電的 Metal-air 電池中，具有 ORR 及 OER 雙效活性的催化劑是必須的，因為 OER 及 ORR 的反應都是緩慢的，使用雙效活性的催化劑才能使電池的充放電更有效率地進行^{24,25}。

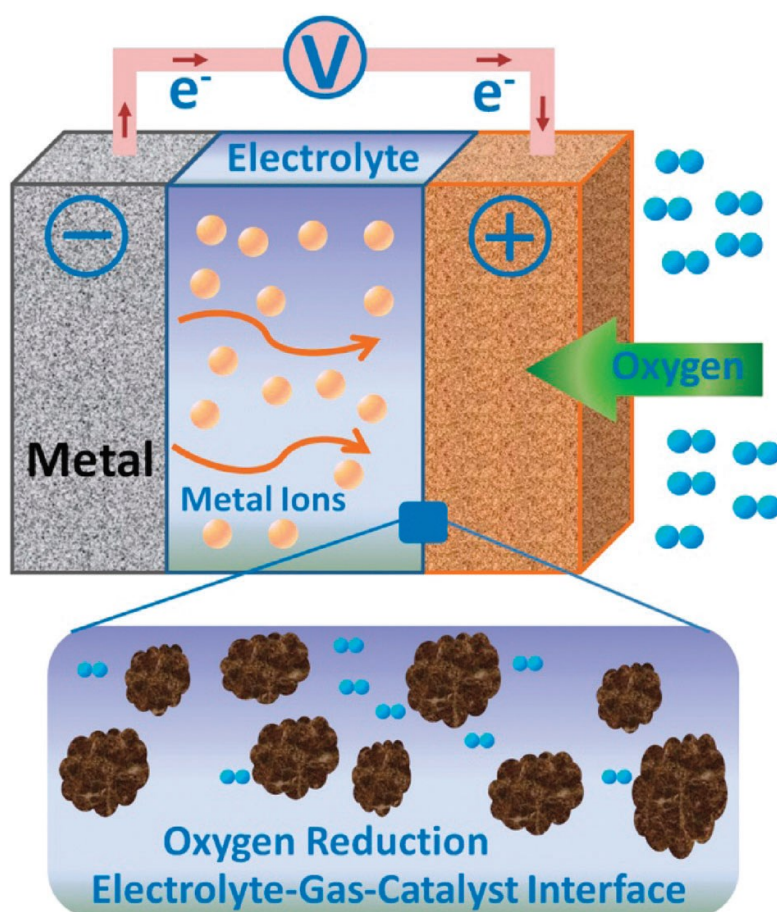


圖 1-2. Metal-air 電池放電過程示意圖。Metal 被氧化生成金屬離子，氧氣被還原生成 OH^- 。充電時則進行各自的逆反應²⁵。

1.2.4 石墨烯及氧化石墨烯介紹

Graphene，又稱石墨烯，為單層的石墨。由碳的 sp^2 混成軌域形成六圓環的單層平面結構，具有高度的 π 共軛性。由於其特殊的結構，graphene 具有高導電度、高熱導性、好的穿透度、好的機械強度及高表面積等等的特性²⁶，被廣泛應用於感應器、光電元件、能量儲存和催化劑上²⁷。

目前在 graphene 的合成上具有幾種不同的方法。微機械剝離法以黏貼膠帶的方式將石墨撕成單層石墨烯。化學氣相沉積法 (CVD) 用 H_2 及 CH_4 在金屬基板上以高溫生長出單層石墨烯²⁸。液相剝離法將石墨浸泡入有機溶液中以超聲波震盪方式得到少層數的石墨烯²⁹。以及本篇使用的化學剝離法。

本篇使用的化學剝離法為氧化還原法 (oxidation–reduction)，是利用過錳酸鉀

及濃硫酸形成強氧化劑將石墨片氧化，使石墨層產生許多氧化官能基，破壞石墨層間的吸引力，產生少層數或單層的氧化石墨烯 (GO: graphene oxide)，再藉由化學還原的方式將 GO 還原成石墨烯，稱為 rGO (reduced graphene oxide)。經由氧化還原法製備得到的石墨烯，因經過氧化還原的過程使石墨烯上具有許多缺陷，導電度不及石墨烯。氧化還原法製備石墨烯具有成本低、可大量製備等優點^{8,26}。

在 GO 的鑑定上，主要會以 XRD (X-ray diffraction)及拉曼光譜來進行鑑定。在 XRD 訊號上，石墨的 2θ 在 26° ，d-spacing 為 0.34 nm，而 GO 由於層與層間多出了許多氧化官能基，其 2θ 位移到 10° 左右，d-spacing 約為 0.8 nm，經過還原後的 rGO，層間距變小， 2θ 約在 23° 左右，且由於結構上具有較多的缺陷的緣故，rGO 的訊號跟石墨的訊號比起來會有明顯的寬化，而根據還原程度的不同，其 2θ 會有不同程度上的位移³⁰⁻³²。拉曼光譜在 GO 的鑑定上，主要會有兩個特徵峰，分別為 D band (disorder-induced band)及 G band (graphite-like band)，G band 為 sp^2 碳在 E_{2g} 的 first order scattering 訊號，代表石墨化的程度，訊號大約在 1575 cm^{-1} ，D band 則是由於石墨 sp^2 碳的缺陷所造成，訊號大約在 1355 cm^{-1} ³³⁻³⁵。D band 跟 G band 的訊號強度比 I_D/I_G 可以用來表示石墨 sp^2 碳的缺陷程度及石墨晶面的大小，而 rGO 由於缺陷程度較大的關係， I_D/I_G 會比 GO 來的高^{30,32}。

而在 OER 及 ORR 催化上，將 GO 與金屬氧化物結合，GO 能夠提升催化活性及穩定度，且具有分散金屬氧化物顆粒的功用，能夠得到較小的奈米顆粒³⁶。

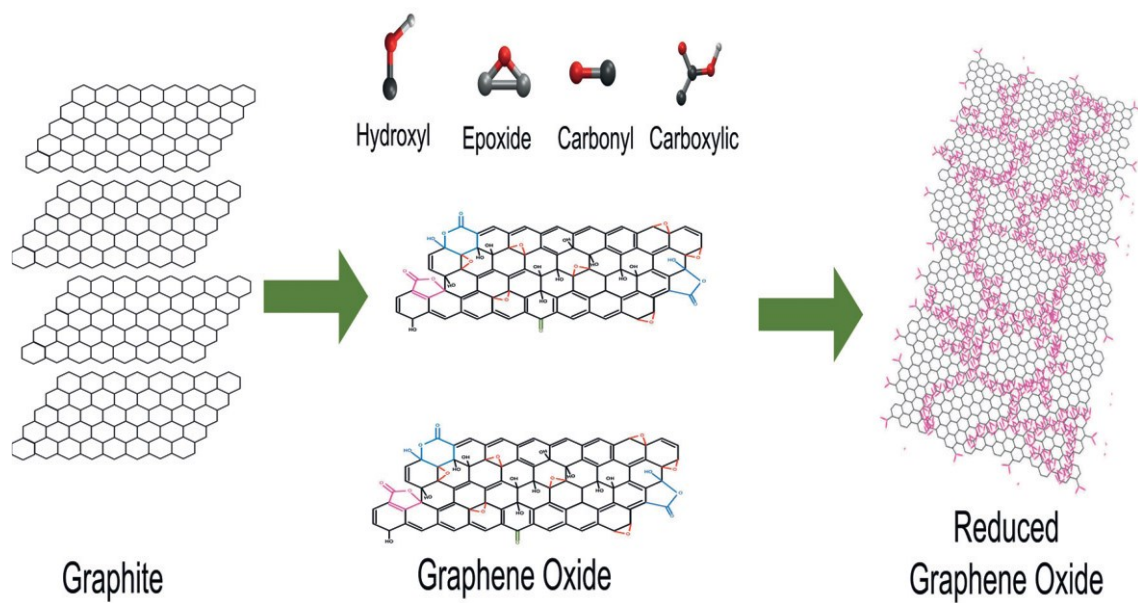


圖 1-3. 氧化還原法製備石墨烯示意圖:石墨跟強氧化劑反應形成氧化石墨烯(GO)，再經由化學還原方法形成還原氧化石墨烯 (rGO)，紅色點的區塊表示經由氧化還原所造成之缺陷³⁷。

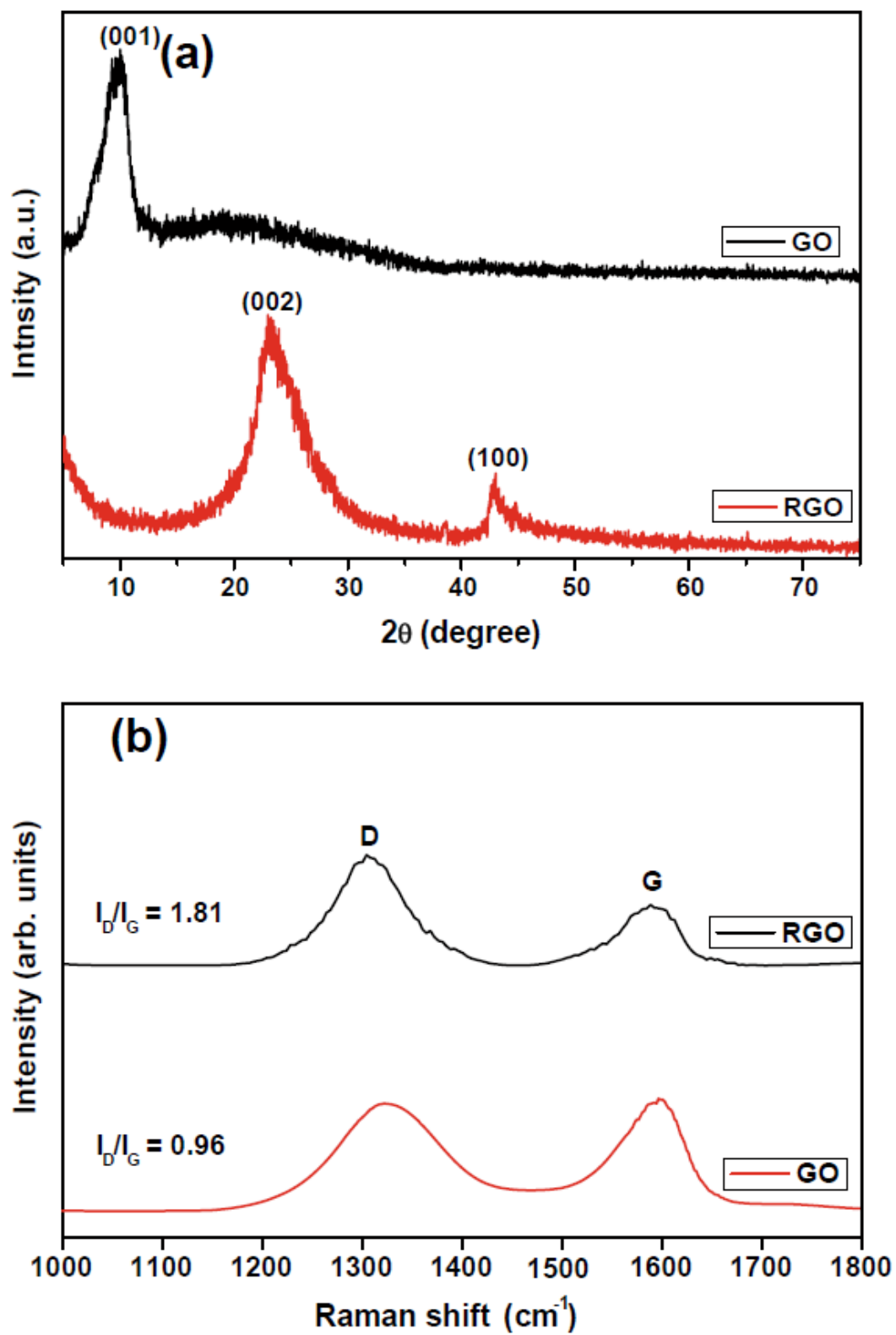


圖 1-4. GO 與 rGO 的 (a) XRD。 (b) Raman 光譜³⁰。

1.2.5 N-doped graphene

N-doped graphene 即為在石墨烯的結構上摻雜氮原子，其氮原子摻雜的形式主要有 pyridine、pyrrolic 及 graphitic 等幾種。N-doped graphene 已被證實能有效的提升 ORR 及 OER 的催化活性^{38,39}。至於為什麼參雜氮原子可以提升催化活性，目前是眾說紛紜。有研究認為氮原子較高的電負度使得相鄰的碳偏正電，在鹼性條件下有利於 OH⁻的吸附，並使兩 O_{ad} 形成 O₂ 的過程更容易進行，而提升 OER 活性⁴⁰。在 ORR 方面，摻雜氮原子則有促進 ORR 反應的第一個電子轉移⁴¹、提升氧氣的吸附及降低氧氣還原的能量障礙等原因⁹。

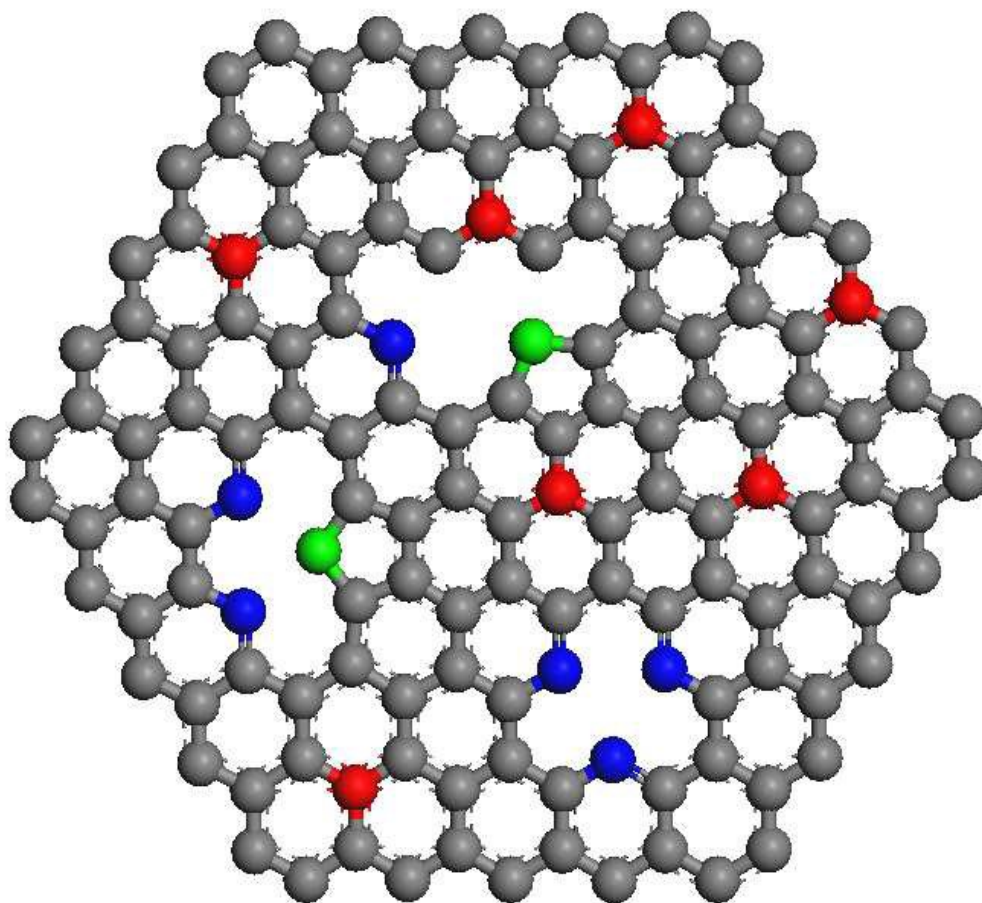


圖 1-5. 在石墨烯上參雜氮原子的 3 種不同形式:分別為 graphitic(紅色)、pyridinic(藍色)、pyrrolic(綠色)³⁹。

1.2.6 Nickel、Cobalt 的 OER 或 ORR 催化劑介紹

Nickel 跟 Cobalt 已經被廣泛地用來合成 OER 或 ORR 方面的催化劑，像是 Minrui Gao 等人利用硝酸鎳及油胺在酒精和丙酮下，以水熱的方式，分別合成出 α -Ni(OH)₂ 和 β -Ni(OH)₂，而 α -Ni(OH)₂ 是由極薄的奈米片形成的中空結構，且有著比 RuO₂ 還好的 OER 催化活性及穩定度，在多次催化循環中還會由於 γ -NiOOH 的生成而使得催化活性提升⁴²。

Yongye Liang 等人利用熱迴流及水熱的方式，在 graphene 上生長 Co₃O₄ 的奈米粒子，合成出 Co₃O₄/N-rmGO 複合材料，並指出 Co₃O₄ 與 graphene 的結合具有協同效應，在 ORR 催化活性上更接近於 Pt/C，且有著比 Pt/C 好的催化穩定性⁵。

Jianwei Nai 等人以 Cu₂O 的奈米顆粒作為模板，在 Cu₂O 上沉積了 Ni-Co double hydroxide，再將 Cu₂O 移除，得到 nanocage 結構的 Ni-Co double hydroxide，並指出 Ni、Co 比例的變化會影響 OER 的催化活性，其中以 Ni:Co=1:2.7 的 NiCo_{2.7}(OH)_x 有最好的 OER 活性，且中空結構有利於 OER 催化⁶。

而 CoO 及 NiO 也有被用來作為 ORR 或 OER 的催化劑^{7,43-45}，但就我所知，目前並沒有以結合 CoO 及 NiO 的方式來做具有 ORR 及 OER 催化活性的雙效催化劑，且能夠在沒有模板的情況下合成出中空球的特殊結構。

第二章、實驗樣品合成及實驗方法

2.1 實驗藥品

- 1.硝酸鎳， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，98%，Alfa Aesar
- 2.醋酸鈷， $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，98%，Alfa Aesar
- 3.硝酸鈷， $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，98%，Alfa Aesar
- 4.醋酸鈉， CH_3COONa ，Acros Organics
- 5.油胺，Oleylamine， $\text{H}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$ ，80-90%，Sigma Aldrich
- 6.TBAOH，Tetrabutylammonium hydroxide， $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ ，40% in water，Fluka
- 7.DMF，二甲基甲醯胺(N,N-Dimethylmethanamide)， $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ，
- 8.酒精， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ，景明化工，99.5%
- 9.異丙醇，IPA(isopropyl alcohol)， $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ，Macron fine chemical
- 10.Pt/C，20%，Alfa Aesar
11. RuO_2 ，99.5%+，Sigma Aldrich
- 12.Nafion， $\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{SC}_2\text{F}_4$ ，Sigma Aldrich
- 13.石墨片，Graphite flake，nature，325 mesh，99.8%，Alfa Aesar
- 14.硫酸， $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ ，96%，BASF
- 15.鹽酸， $\text{HCl}(\text{aq})$ ，36%，BASF
- 16.硝酸鈉， NaNO_3 ，99+% for analysis，Acros Organics
- 17.過錳酸鉀， KMnO_4 ，J.T.Baker
- 18.雙氧水， $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ ，30%，KATAYAMA Chemical

2.2 合成氧化石墨烯 (GO)

採用 Hummers' method⁴⁶ 在 23 ml 濃硫酸中加入磨好的 1 g 石墨粉跟 0.5 g 硝酸鈉⁴⁷，室溫下攪拌 30 分鐘。取 3 g 過錳酸鉀研磨成紫色粉末，再將上述溶液至於冰浴下，緩慢加入過錳酸鉀粉末(約 2~3 小時)。除冰浴後，室溫下攪拌 12 小時後，在 98°C 油浴下攪拌 15 分鐘。冷卻至室溫後，在冰浴下加入 10 ml 30 % 雙氧水 (溶液由褐色變為黃色)。以 10% 鹽酸水溶液攪拌清洗 3 小時 (重複 3 次)後，透析至中性，再以離心方式分離，使未完全剝離的石墨沉到底部，取上層液，即可得到 GO。



圖 2- 1.加完雙氧水後的 GO 溶液顏色

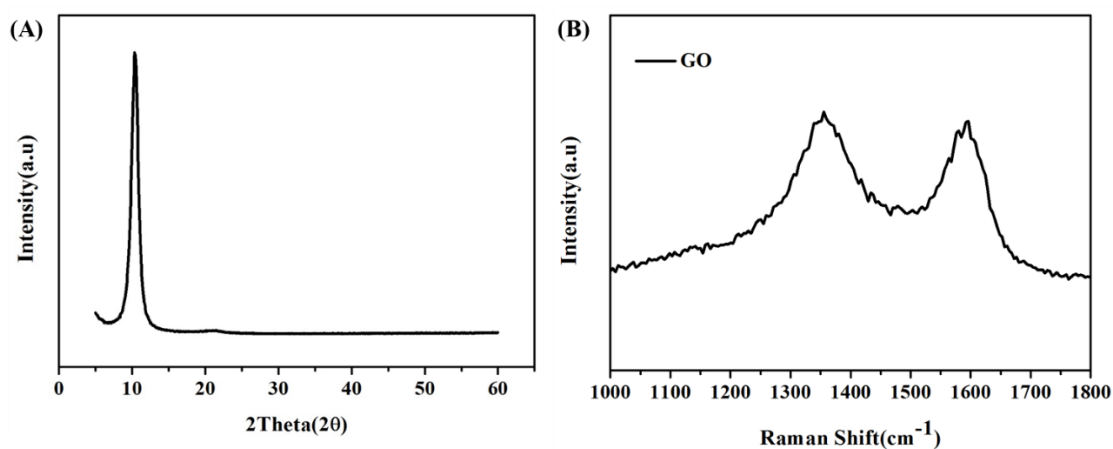


圖 2- 2. (A) GO 的 XRD， 2θ 約 10.4° 。(B) GO 的 Raman 訊號，D band 在 1354 cm^{-1} ，G band 在 1593 cm^{-1} ， $I_D/I_G = 0.98$ 。

2.3 催化劑合成與設計

Graphene/NiO/CoO 催化劑合成: 取 7.92 mg GO 水溶液, 加入 46 ml DMF 中攪拌均勻, 緩慢滴入 1 ml 的 0.2 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 酒精溶液, 再加入 0.4 ml oleylamine, 室溫下攪拌 15 分鐘。滴入 1 ml 的 0.2 M $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液後, 加入 1 ml TBAOH (Tetrabutylammonium hydroxide), 在 90°C 下熱迴流 10 小時。將溶液裝入 25ml 鐵氟龍杯中 (一杯以 13 ml 為上限), 以 170°C 水熱 3 小時, 再以酒精及 D.I 水離心清洗。

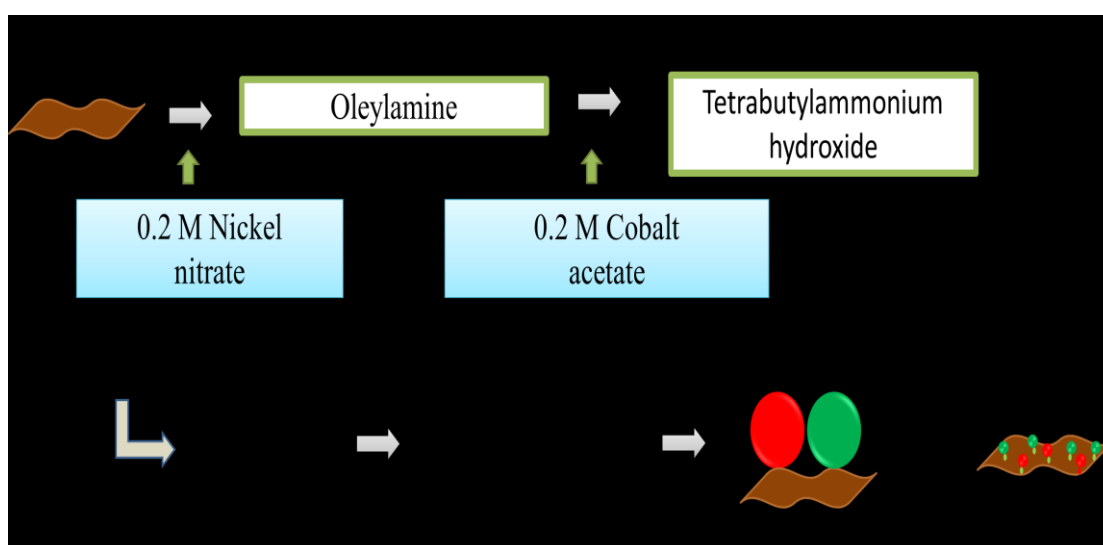


圖 2- 3. Graphene/NiO/CoO 催化劑合成示意圖

控制變因: 改變水熱溫度、變更金屬前驅物、改變反應時加入的金屬比例。

合成設計:

溶劑選用 DMF, 因為 DMF 在高溫環境下會熱解產生二甲基胺及一氧化碳, 二甲基胺可作為在石墨烯上摻雜氮的氮來源, 一氧化碳作為還原劑使 GO 還原, 且 GO 在 DMF 下有良好的分散性^{48,49}。Oleylamine (油胺) 作為界面活性劑, 防止顆粒聚集⁵⁰。TBAOH 作為沉澱劑。

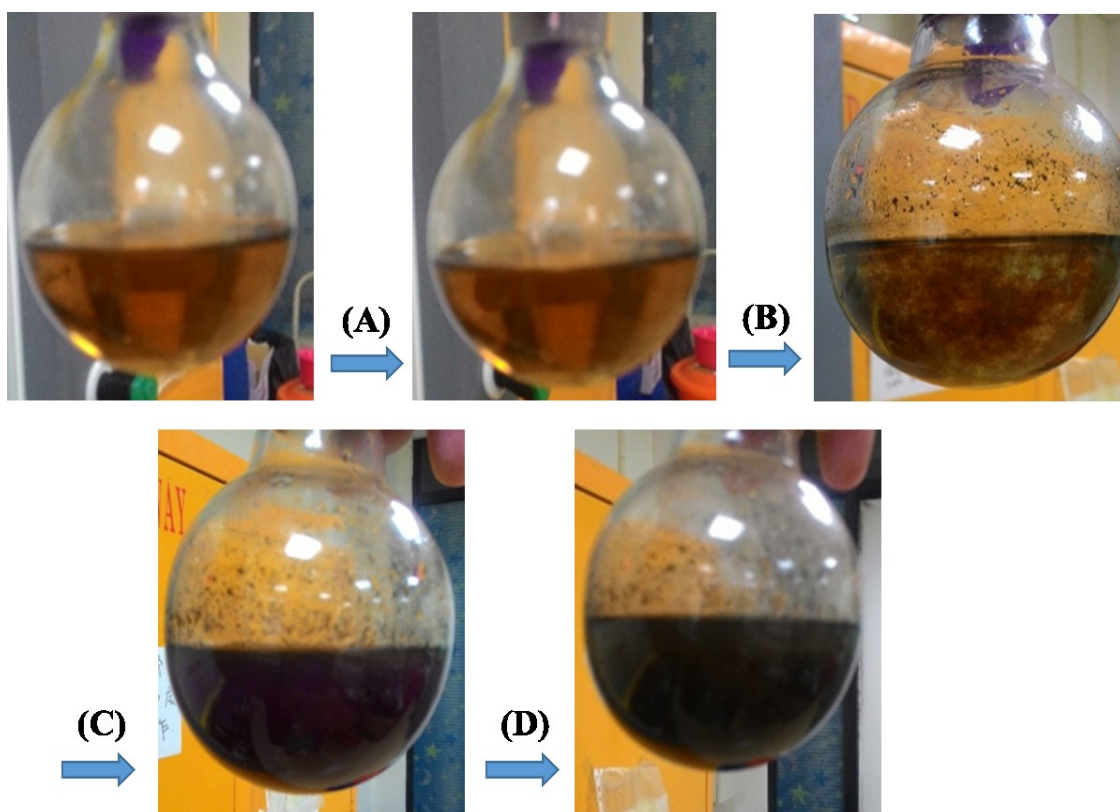


圖 2-4. 合成過程中顏色變化，一開始為 GO 在 DMF 中，(A) 加入硝酸鎳。(B) 加入油胺。(C) 加入醋酸鈷。(D) 加入 TBAOH。

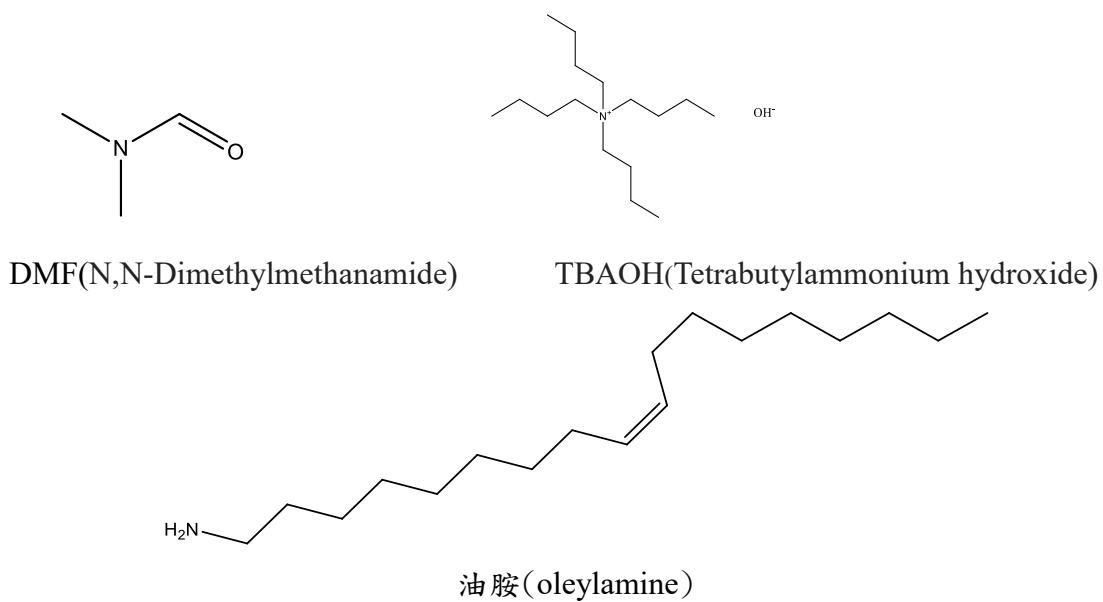


圖 2-5. 藥品名稱及結構式

2.4 電化學測量

2.4.1 氧氣還原反應之電化學量測

1 mg 的催化劑分散在 1 ml 的異丙醇/水(1:3)混合溶液中，以超音波震盪 15 分鐘後得到均勻的懸浮溶液。以 glass carbon electrode (GCE)為工作電極、Platinum wire 為輔助電極、Ag/AgCl 為參考電極的三電極系統測量。在表面直徑為 3 mm 的 GCE 上點上 12 μL 的懸浮溶液，風乾後點上 10 μL nafion (0.1% 的酒精溶液) 防止催化劑脫落，在 0.1 M KOH_(aq) 為電解質下測量 CV 曲線，測量前會先在電解質中通入氧氣 30 分鐘，確保溶液為氧氣飽和狀態。控制實驗則是在電解質中通入氮氣 30 分鐘，以氮氣飽和的條件下測量 CV，作為比較氧氣還原電流產生的參考。CV 掃速為 5 mVs⁻¹，掃描電位 0.2 V ~ -0.6 V (相較於 Ag/AgCl)。

Ag/AgCl 與 RHE (reversible hydrogen electrode) 電位轉換⁵¹:

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

Rotating Disk Electrode (RDE) 測量: 取已配好的催化劑懸浮溶液 (1 mg/ 1 ml) 20 μL 點在直徑為 5 mm RDE 電極表面，待風乾後，再滴上 10 μL nafion (0.1% 的酒精溶液) 防止催化劑脫落，以 Platinum wire 為輔助電極、Ag/AgCl 為參考電極，在已預先通入氧氣 1 小時的 0.1 M KOH_(aq) 溶液下測量，轉速為 400~2050 rpm，掃速為 5 mVs⁻¹，掃描電位 0.1 V ~ -0.8 V。得到 Koutecky-Levich (K-L) plots 後可求出 Koutecky-Levich (K-L) slopes，藉由 Koutecky-Levich equation 算出電子轉移數。

Koutecky-Levich equation⁵:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_K} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{J_K}$$

$$B = 0.62nFC_0(D_0)^{2/3}\nu^{-\frac{1}{6}} \quad J_K = nFkC_0$$

J: 電流密度 J_K : kinetic current densities J_L : diffusion limiting current densities

ω : 角速度 n : 電子轉移數 F : 法拉第常數 C_0 : 氧氣濃度 ν : kinematic viscosity of the electrolyte k : electron transfer rate constant

$F = 96485 \text{ C/mol}$ D_0 (diffusion coefficient of O_2 in KOH electrolyte)= 1.9×10^{-5}

$\nu(\text{KOH}) = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁵²

$$\text{Tafel plot: } J_K = \frac{J \times J_L}{J_L - J}$$

Rotating ring-disk electrode (RRDE)測量: 取已配好的催化劑懸浮溶液 (1 mg/1 ml) 20 μL 點在直徑為 5 mm RRDE Disk 電極表面, 於風乾後滴上 10 μL nafion (0.1% 的酒精溶液) 防止催化劑脫落, 以 Platinum wire 為輔助電極、Ag/AgCl 為參考電極, 在已預先通入氧氣 1 小時的 0.1 M KOH (aq) 溶液下測量。環電位固定在 1.5 V (v.s RHE), 轉速為 1600 rpm, 掃速 5 mVs⁻¹, 掃描電位 0.1 V ~ -0.8 V。藉由公式可求得 HO₂⁻ 百分比及電子轉移數。

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

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

I_d : 盤電流 (Disk current) I_r : 環電流 (Ring current) N : 收集效率 (current collection efficiency)

$N = I_r / I_d$ 在 10 mM 赤血鹽 ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) 的硝酸鉀溶液 (1.0 M) 下, 以 1600 rpm

測量。

ORR 穩定性量測用 RDE 以 LSV 掃描，掃速 5 mVs^{-1} ，分別掃第一次及第 1001 次，範圍在 $0.1659\text{--}1.0659 \text{ V v.s RHE}$ ($-0.8\sim 0.2 \text{ V v.s Ag/AgCl}$)，中間會以 CV 進行 1000 次的快掃，掃速為 0.25 V s^{-1} 。

2.4.2 析氧反應之電化學量測

配製 1 mg 催化劑溶於 1 ml 異丙醇/水 (1:3) 中的懸浮溶液，以 Rotating Disk Electrode (RDE) 在 1600 rpm 下測量，避免催化產生的氧氣氣泡覆著在電極表面，影響催化活性。催化劑量為 0.2 mg/cm^2 ，電解質為 $0.1 \text{ M KOH}_{(\text{aq})}$ ，在氧氣飽和條件下^{39,42}。掃速為 10 mVs^{-1} ，掃描電位 $0\sim 1.0 \text{ V(v.s Ag/AgCl)}$ 。穩定性測量過程中改以 250 mVs^{-1} 循環快掃，最後一次循環改回 10 mVs^{-1} 。

IR-corrected⁵³:

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

$E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \text{ pH} + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$ 為 Ag/AgCl 與 RHE 間的電位轉換，IR 為電位補償，I 為實驗測得之電流值。R 為電阻值，電阻值是經由阻抗測量所得之 R_{ct} (charge transfer) 部分， R_{ct} 即電子從電極到催化劑表面所需克服的電阻，測量方式是以 CHI 的 A.C Impedance 模式進行量測，阻抗測量會得到一個半圓圖形，半圓尾端所對應到的即為 R_{ct} 。

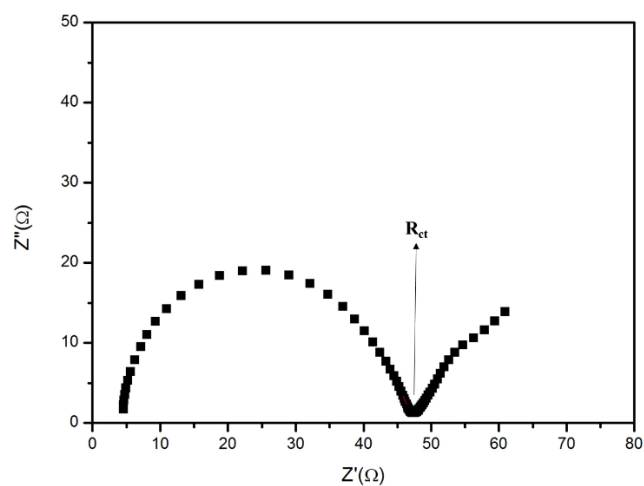


圖 2-6 阻抗示意圖

Tafel slope^{44,54}:

$$\eta = b \log(i)$$

η : overpotential ; b : Tafel slope ; i : current density

以過電位做縱軸，電流密度作橫軸，作圖後所得曲線的切線斜率即為 Tafel slope。

2.4.3 參考電位

SHE (Standard Hydrogen Electrode): 現今零電位的標準，其組成是以 platinized platinum (又稱作 Platinum Black) 浸泡在氫離子活度 (activity) 為 1 mol/dm^3 ，並通入一大氣壓的氫氣，定義這個條件下的氫電極的標準電位為零，在任意溫度下，其平衡反應式為 $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ 。

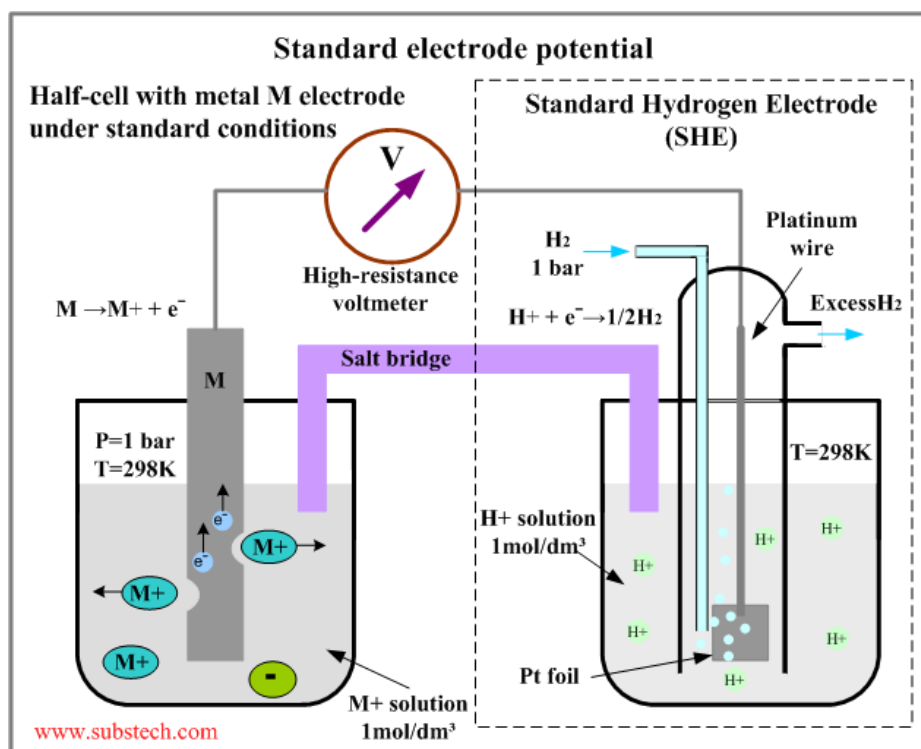


圖 2- 7.標準氫電極示意圖 (圖片來源: <http://chemistry.stackexchange.com/questions/4686/gas-electrode-working>)

RHE (Reversible Hydrogen Electrode):跟 SHE 類似，但是可以直接在各種電解質下測量 (即氫離子活度可以不為 1 mol/dm^3)，而根據 Nernst equation，不同 pH 值下會產生不同的電位差：

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(\text{H}_2)}{a(\text{H}^+)^2}$$

$$= E^{\circ} - \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \text{pH} - \frac{RT}{2F} \ln P(\text{H}_2)$$

$P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$ ， $R = 8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ ， $T = 298 \text{ K}$ ， $F = 96485 \text{ C/mol}$ ，且假設 $a(\text{H}^+) = [\text{H}^+]$ 。

則

$$E = E^{\circ} - 0.0591 \cdot \text{pH} \quad E^{\circ} = 0 \text{ V}$$

以氧氣還原反應為例，在 $\text{pH} = 0$ 的情況下標準電位為 1.23 V ，而在 $\text{pH} = 14$ 的情況下標準電位為 0.401 V ⁵⁵，若以 SHE 為參考電位，電位差距很大，難以比較，若是以 RHE 為參考，在 $\text{pH} = 14$ 的情況下，RHE 相較於 SHE (標準零電位) 的電位為 -0.827 V ，則氧氣還原反應電位相較於 RHE 為 1.23 V ，與 $\text{pH} = 0$ 的情況下相同，因此方便比較⁵⁶。

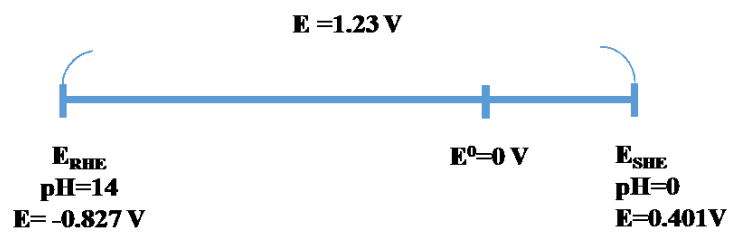


圖 2-8.參考電位示意圖。

因此，對於相同的一個反應而言，相對於 RHE 來說，其電位都是相同的，不會因為 pH 值的不同造成電位的不同。

第三章、實驗結果

3.1 不同溫度下水熱

在合成初期，為了找出最佳的水熱溫度，我們選擇了 150°C、160°C 和 170°C 三個水熱溫度進行反應，因為要使用 DMF 作為 Nitrogen-doping 的 donor，所以水熱的條件主要選在大於 DMF 沸點的溫度(DMF 沸點為 153°C)⁴⁸；而 180°C 水熱時，因為 DMF 具有還原劑的效果⁵⁷，使得合成之催化劑不是金屬氧化物，而是還原成純的金屬鎳、鈷，所以本處不加以討論。

3.1.1 鑑定

在三種不同溫度下水熱所得之催化劑，在形貌上皆有所不同。晶相上，150、160 及 170°C 的晶相相同，但 150°C 的晶相不明顯(圖 3-1)。

3.1.2 電化學測量

以三種溫度水熱後所得之催化劑去做 OER 活性上的測試(圖 3-2)。在三種溫度水熱條件下，以 170°C 所得之催化劑具有最好的 OER 活性，所以將之後催化劑合成的水熱溫度都固定在 170°C。

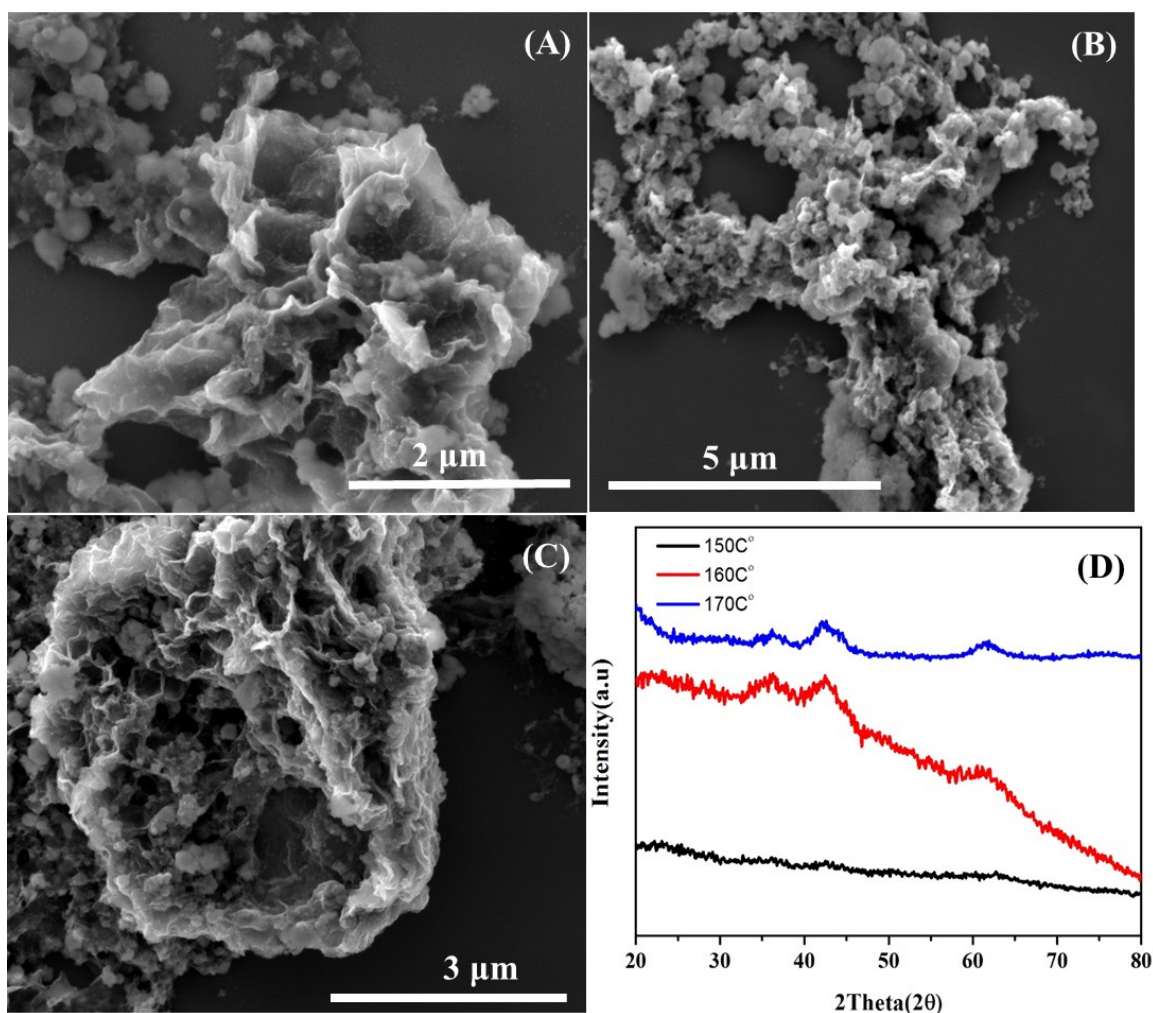


圖 3- 1.不同溫度下水熱所得之催化劑的 SEM 圖，(A) 150°C；(B) 160°C；(C) 170°C。 (D)不同溫度下水熱所得之催化劑 XRD 圖，皆為相同晶相。

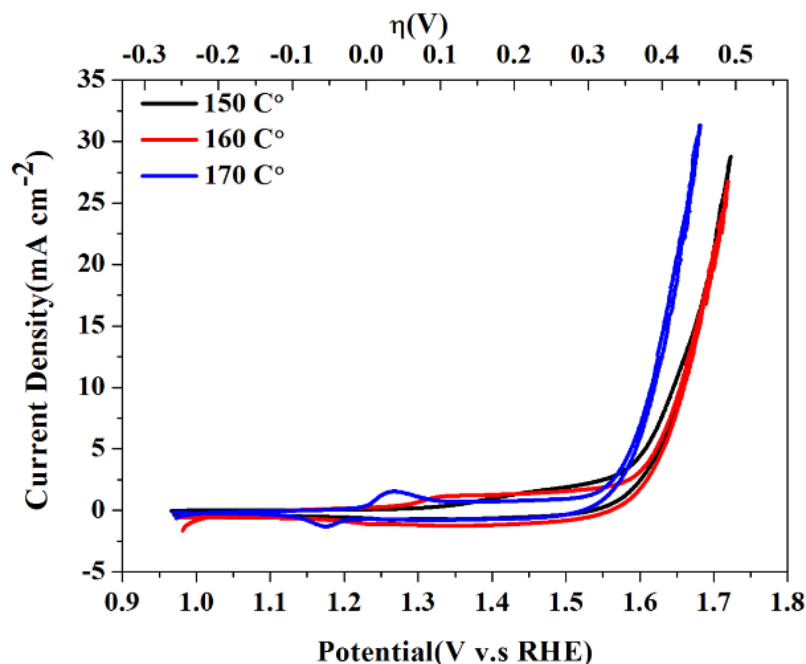


圖 3-2. 三種水熱溫度條件合成之催化劑的 OER 活性測量圖(CV)

3.2 Graphene/NiO/CoO

以 GO、硝酸鎳、油胺、醋酸鈷及 TBAOH 經過 90°C 迴流後在 170°C 下水熱所得之催化劑。

3.2.1 鑑定

SEM 上 GO 堆積較厚的地方可看出催化劑表面具有孔洞，可能是由於 DMF 在水熱下高溫裂解產生 $\text{CO}_{(g)}$ ^{48,49}，導致表面呈現多孔洞結構(圖 3-3.B)。同時也可以在 SEM 看到有 100~200 nm 大小(紅色箭頭)左右的顆粒(圖 3-3.A)，且為均勻分布在 GO 上，顆粒的表面則是呈現平滑的樣貌(圖 3-3.C)。而從 TEM 上也可看到大小為 100-200 nm 的中空球結構(圖 3-4.A)，故推測在 SEM 上看到之顆粒即為 TEM 上所看到之中空球。而將其中一顆中空球放大後可以看到中空球殼的部分，實際上是由 1-2 nm 的極小顆粒聚集而成(圖 3-4.B、圖 3-4.C)，可以認為油胺確實有防止聚集形成大顆粒的效果。EDS 確認元素組成為 C、O、Co、Ni(圖 3-3.D)。

從 XRD 的圖譜上(圖 3-5.A)，可對出 Graphene/NiO/CoO 的晶相為 cubic 的 CoO (JCPDS 71-1178)及 NiO (JCPDS 89-5881)，由於顆粒很小的關係，使得 XRD 上的 peak 寬化，CoO 及 NiO 的訊號皆被包含在同個 peak 下而不易區分，但從 SAED 圖譜中(圖 3-5.B)可對出 d-spacing 為 2.46 nm、1.51 nm 及 2.01 nm，分別對應到 CoO 的(1 1 1)、(2 2 0)及 NiO 的(4 0 0)面，確定為 CoO 及 NiO。HRTEM (圖 3-5.C、D)上可看到 d-spacing 為 0.20、0.24 nm，進一步確認為 NiO 及 CoO，NiO 及 CoO 沒有 α 或 β 相之差異。

Graphene/NiO/CoO 的 XPS 光譜中，有看到 Co 及 Ni 的訊號。在 Co 的 2p 高解析光譜中，Co 2p_{3/2} 及 Co 2p_{1/2} 的 Binding Energy 位置分別在 780.8 eV 及 796.6 eV⁵⁸，符合 CoO 的訊號位置(圖 3-6.C)。而在 Ni 的 2p 高解析光譜中，Ni 2p_{3/2} 及 Ni 2p_{1/2} 的 Binding Energy 位置分別在 855.8 eV 及 873.6 eV⁵⁰，符合 NiO 的訊號位置(圖 3-6.D)。

從 XPS 的 C 1s 高解析光譜部分，知道催化劑中具有 C-C (284.6 eV)、C-O (286.0 eV)、C=O (288.1 eV)⁵⁹ 等鍵結存在(圖 3-6.A)，符合 GO 本身帶有的官能基訊號，但從不同官能基所佔比例來看，含氧官能基的比例明顯比 C-C 鍵所佔比例來得低，可以認為 GO 大部份已經被還原成 rGO，證實 DMF 作為溶劑的水熱條件下，確實可以使得 GO 還原成 rGO。而在 285.2 eV 可看見 C-N 鍵的訊號(圖 3-6.B)，再從 N 1s 高解析光譜中進行分峰擬合，可對應到兩種不同的官能基，分別為 pyridinic (398.8 eV) 及 pyrrolic (400.2 eV) 的氮³⁸，而這兩種形式的氮在 Graphene 上，被認為可以提升 ORR 跟 OER 的催化活性^{12, 38-40, 60}。

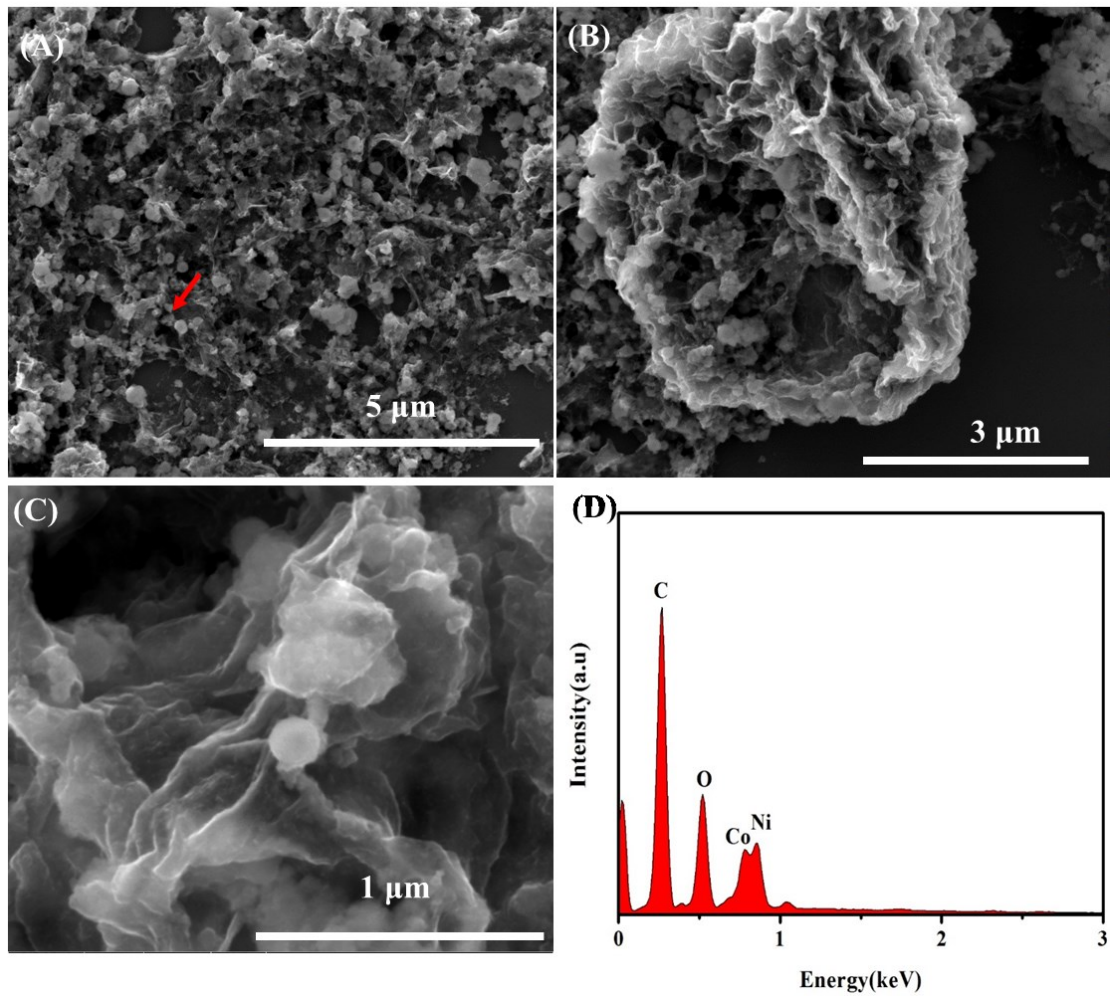


圖 3-3. Graphene/NiO/CoO 的 SEM 圖，(A) GO 上有 100-200 nm 的顆粒均勻長在上面。(B) GO 堆疊較厚的部分，表面上可看出有許多孔洞。(C)球狀顆粒放大圖。(D) EDS 元素分析圖譜。

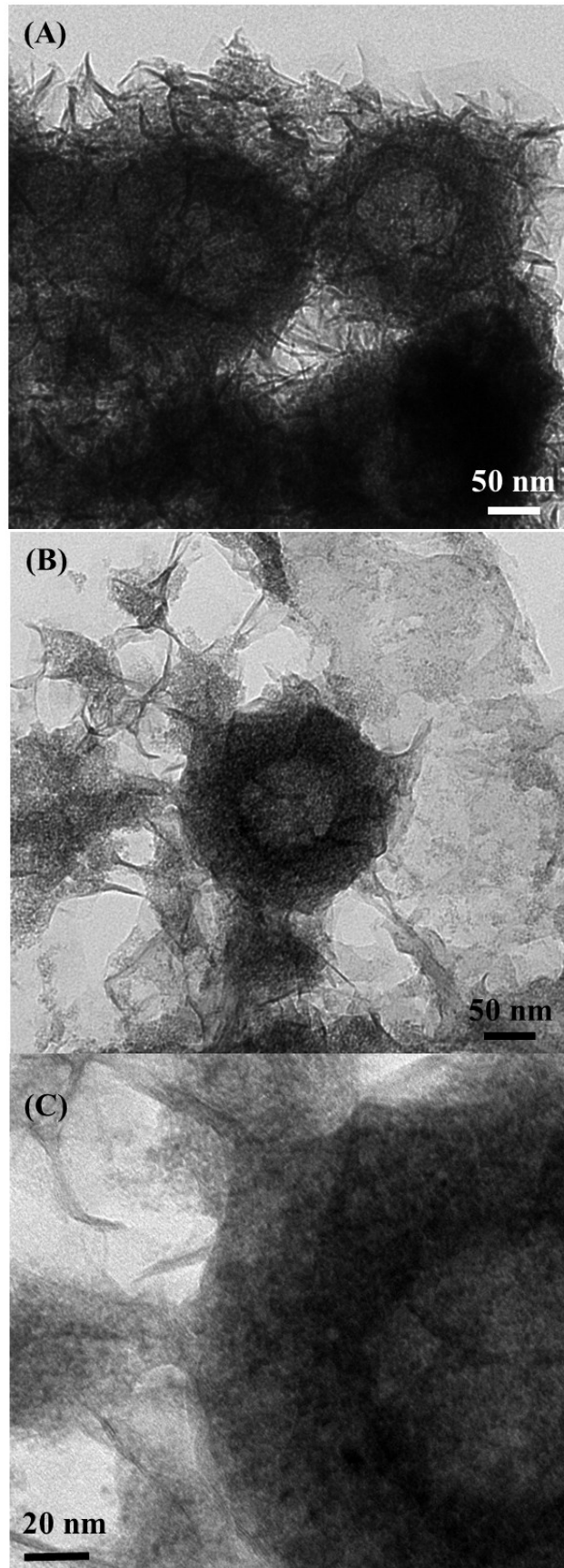


圖 3- 4. Graphene/NiO/CoO 的 TEM 圖，(A)中空球。(B)單一顆中空球。(C)圖 B 的放大圖

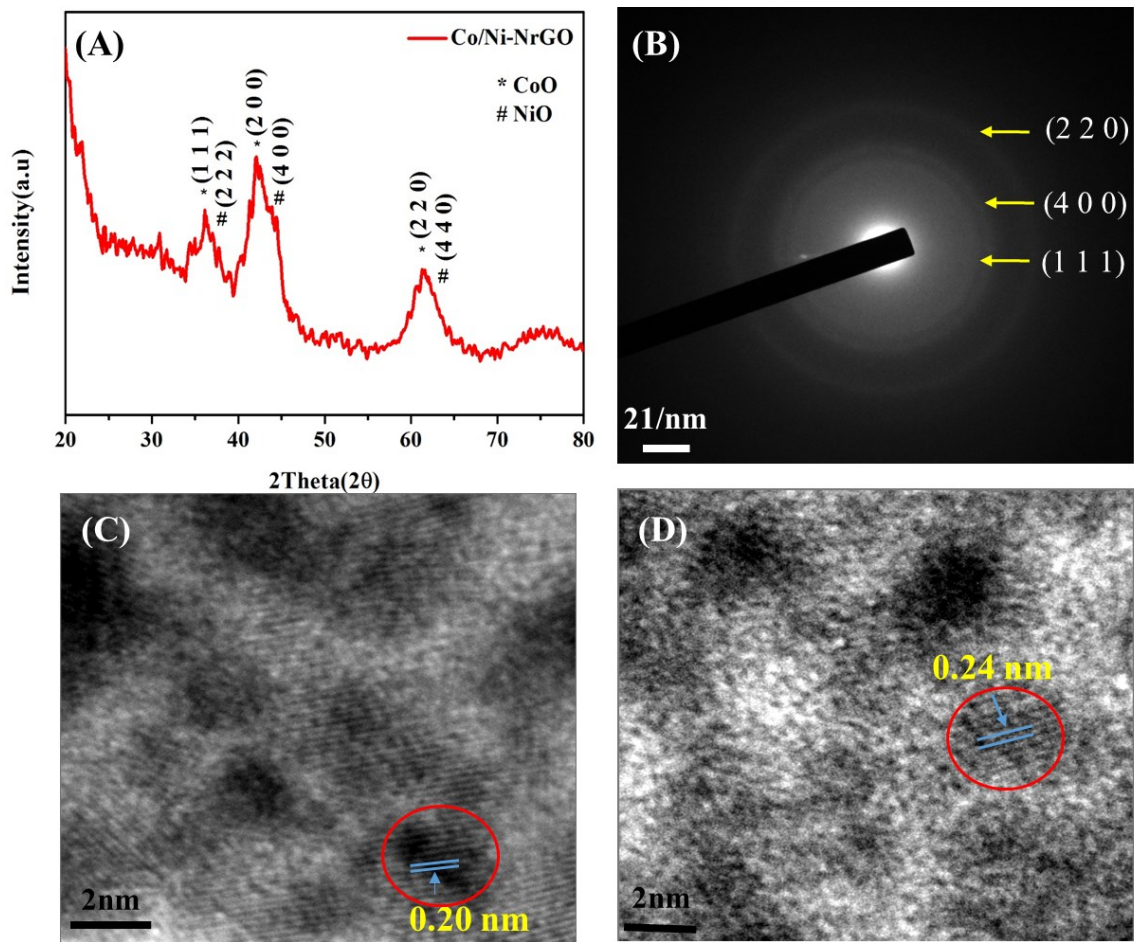


圖 3- 5. Graphene/NiO/CoO 的(A) XRD 光譜，晶相對應到 NiO (JCPDS 89-5881)及 CoO (JCPDS 71-1178)。(B) SAED，分別對應到 NiO 的 (4 0 0)面及 CoO 的 (1 1 1)及 (2 2 0)面。(C)(D) HRTEM，d-spacing 為 0.20 nm 及 0.24 nm，分別對應到 NiO 的(4 0 0)面及 CoO 的(1 1 1)面。

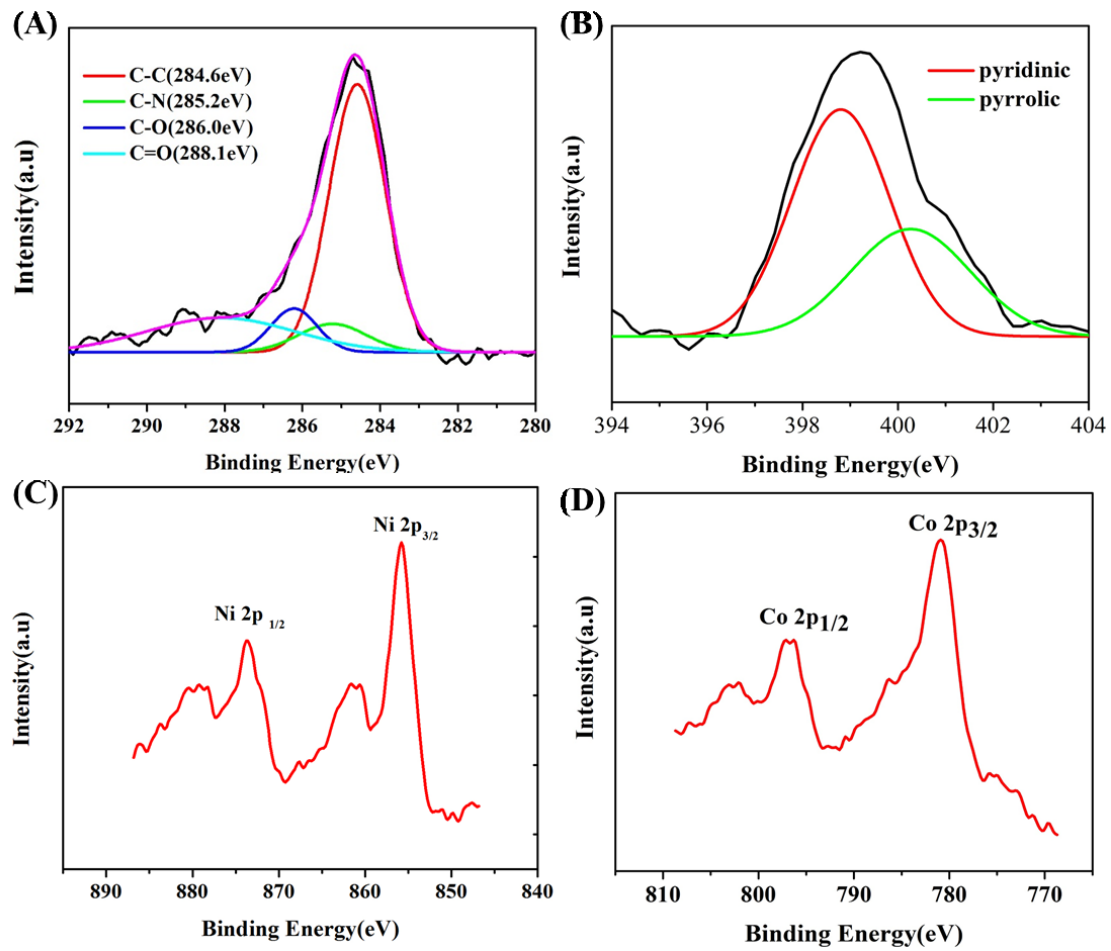
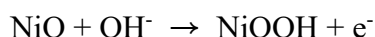


圖 3- 6. Graphene/NiO/CoO 的 XPS 光譜，(A) C 1s 圖譜，含有 C-C、C-N、C-O 及 C=O 官能基之訊號。(B) N 1s 圖譜，含有 pyridinic 及 pyrrolic 二種 N 訊號。(C) Ni 2p 圖譜。(D) Co 2p 圖譜。

3.2.2 OER 測量

OER 活性方面，從 CV 上可看出(圖 3-7.A)，Graphene/NiO/CoO 的 OER 起始電位為 1.50 V (開始產生氧化電流之電位)，過電位為 0.36 V (於 10 mA cm⁻²)，而目前應用在 OER 上的催化劑為 RuO₂，RuO₂ 的起始電位及過電位(於 10 mA cm⁻²)分別為 1.43 V 及 0.32 V(圖 3-8.A)，Graphene/NiO/CoO 的起始電位比 RuO₂ 大了 0.07 V，過電位比 RuO₂ 大了 0.04 V，但是已經很接近 RuO₂，所以 Graphene/NiO/CoO 在 OER 方面有不錯的的催化活性。Tafel slope 的部分，Graphene/NiO/CoO 為 89 mV dec⁻¹(圖 3-7.B)，RuO₂ 為 92 mV dec⁻¹(圖 3-8.B)，越小的 Tafel slope 在動力學上被認為有更快的電荷轉移⁴⁴。而在 OER 反應開始前，有一可逆的氧化還原峰，是屬於 NiO 被氧化還原所造成⁶¹:



另外在第一次測量及第 501 次測量所得到的最大電流密度並沒有太大的下降，說明 Graphene/NiO/CoO 在進行多次的催化循環後，仍然具有好的 OER 活性。

為了確認 OER 反應過程中是否有 HO₂⁻ 中間產物的生成，我們以類似 RRDE 的方式，將 Ring Potential 固定在 1.5 V (v.s RHE)偵測 HO₂⁻ 的生成^{6,62}，從圖 3-7.C 中可看出，在 OER 的測量過程中，Disk Current (I_d)在往正電位掃描過程中有明顯的上升，代表著氧氣的生成，但 Ring Current (I_r)卻是沒有變化，代表反應過程中沒有 HO₂⁻ 產生，OER 催化中是直接的四電子轉移過程。

圖 3-7.D 為將 Graphene/NiO/CoO 點在 carbon fiber 上進行 OER 催化反應，藉由 carbon fiber 的多孔隙特性，使石墨烯可以固定以免脫落，可以明顯看到基材表面有氣體生成。

為了進一步確認 Graphene/NiO/CoO 在 OER 上的催化穩定性，我們將 CV 的循環次數提升到 1001 次。比較第 1 次及第 1001 次的 OER 催化活性，在最大電流密度上，由 31.49 mA cm⁻² 掉到了 26.32 mA cm⁻²，decay 了 16.4%(圖 3-8.C)，而 RuO₂

在 1000 次循環後，由 28.16 掉到了 26.77，只 decay 了 4.9%(圖 3-8.A)，所以 Graphene/NiO/CoO 在穩定上遠不及 RuO₂，於是接下來進行實驗條件上的控制，試著在不降低活性的情況下，提升 OER 穩定度。

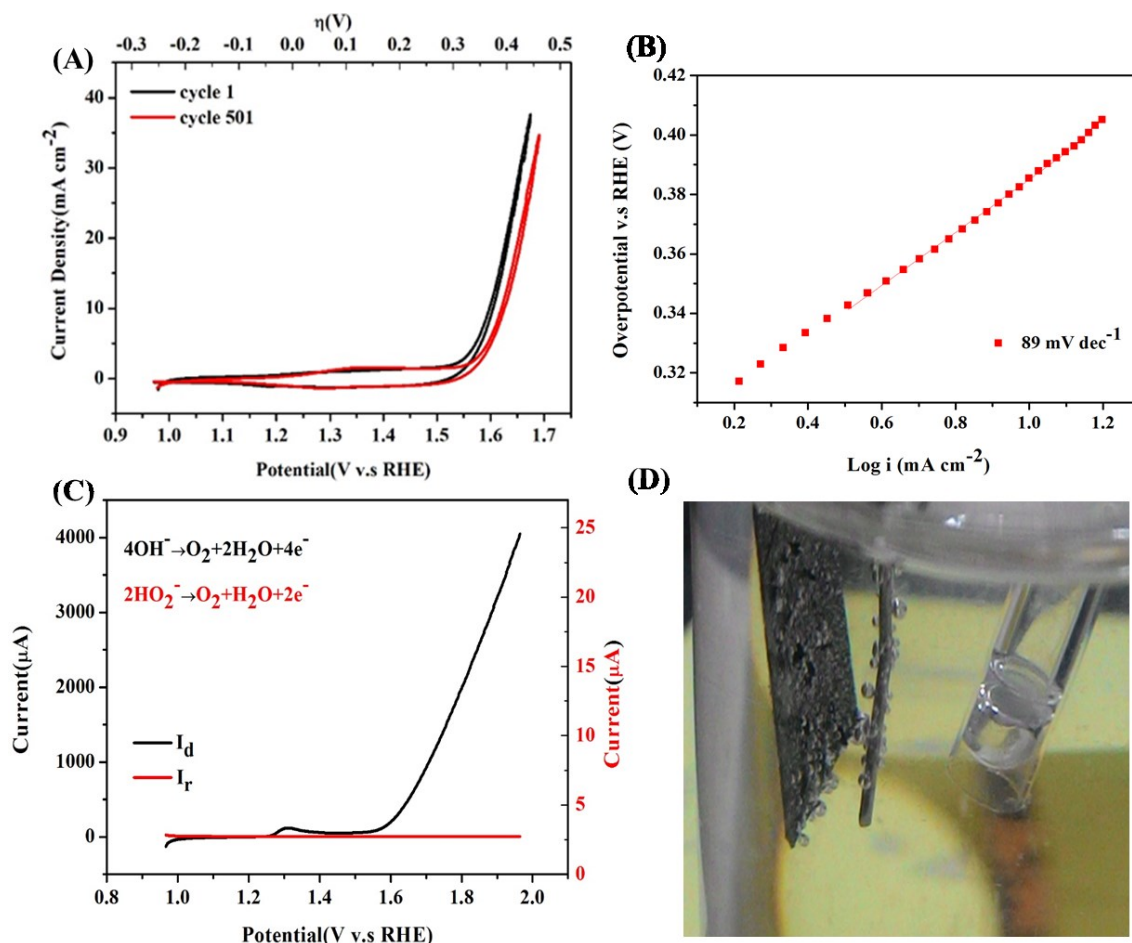


圖 3-7. Graphene/NiO/CoO 在 OER 方面的電化學測量，(A) OER 催化之 CV 圖，分別為第 1 次及第 501 次。(B) Tafel slope。(C) HO₂⁻偵測。(D) OER 過程中的氣泡生成。

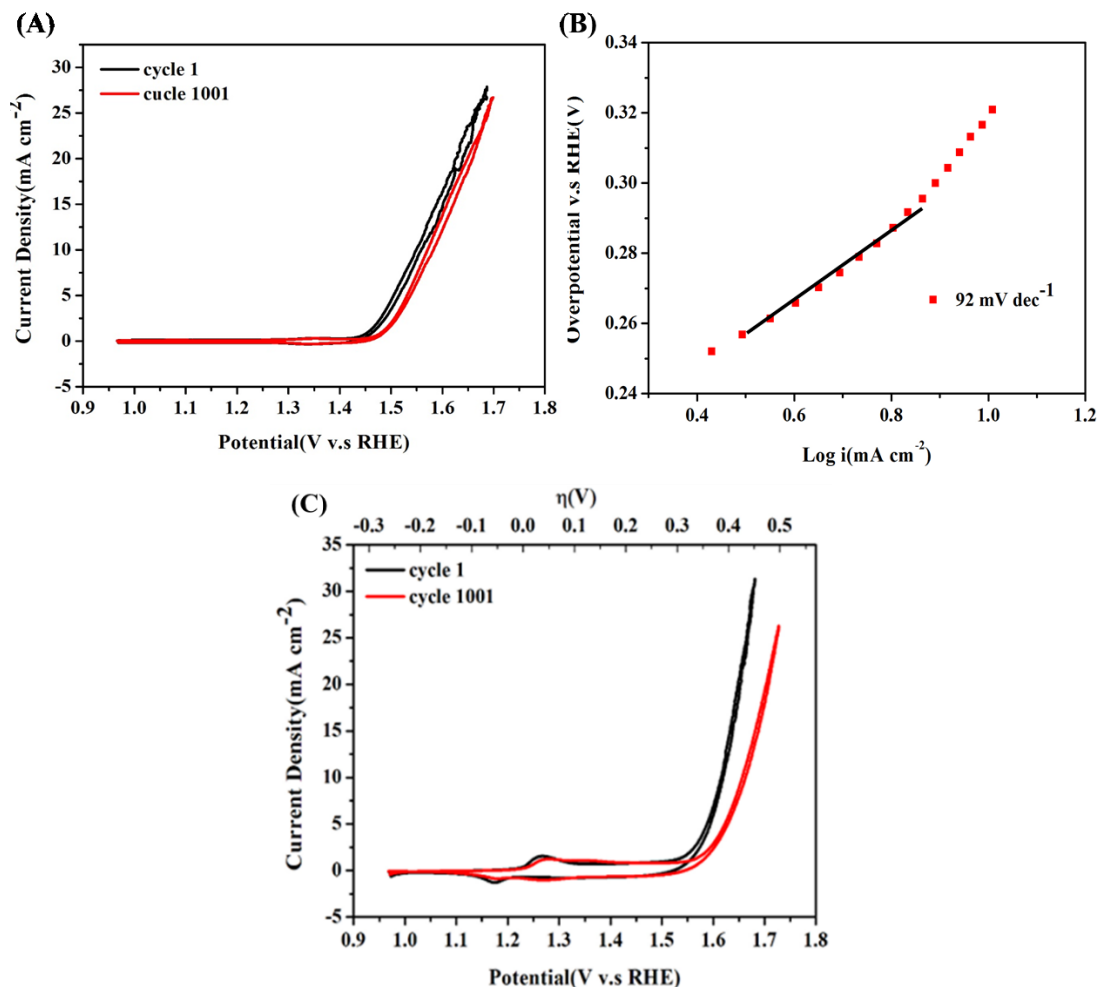


圖 3- 8. RuO₂ 在 OER 方面的電化學測量，(A) OER 的 CV 圖，分為的 1 次及第 1001 次。(B) Tafel slope。(C) Graphene/NiO/CoO 的 CV 圖，分別為第 1 次及第 1001 次。

3.2.3 ORR 測量

ORR 方面，Graphene/NiO/CoO 的起始電位為 0.85 V，波峰電位為 0.62 V。在動力學方面，從 RRDE 的圖上可看出 Ring 的電流密度 (I_r) 遠比 Disk 的電流密度 (I_d) 來的小，經過公式計算後可得出，Graphene/NiO/CoO 在 ORR 催化上的電子轉移數 (n) 為 3.8-3.9 之間 (0.2 V-0.7 V v.s RHE)，HO₂⁻ 的產率在 5-10% 之間 (0.2 V-0.7 V v.s RHE)，趨近於四電子轉移 (圖 3-9.A、B、C)。而目前工業上使用的 ORR 催化劑，Pt/C 的起始電位是在 1.07 V v.s RHE (圖 3-10)，電子轉移數大於 3.9，HO₂⁻ 產量為 2-4% (圖 3-11)。

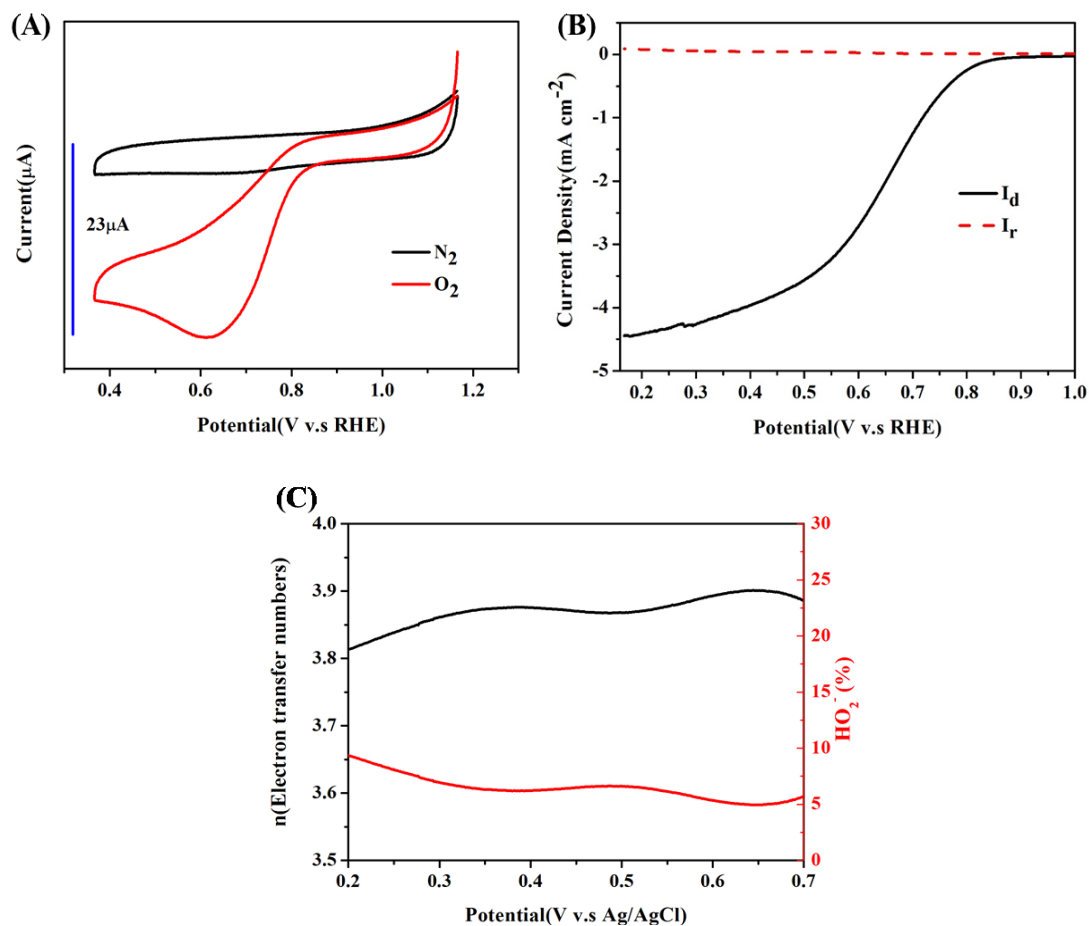


圖 3- 9. Graphene/NiO/CoO 的，(A) CV 圖，在 0.1 M KOH 下測量，分別通入飽和氮氣及飽和氧氣測量。(B) RRDE 在通入飽和氧氣的 0.1 M KOH 下，以 1600 rpm 測量。(C) 電子轉移數及 HO₂⁻ 生成量。

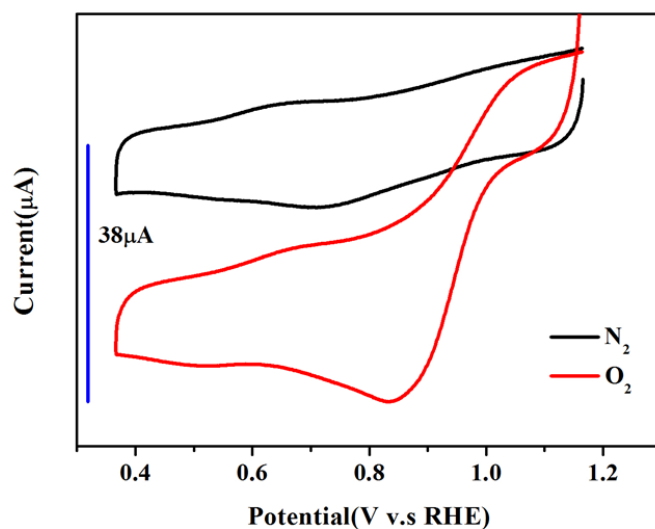


圖 3- 10. Pt/C 20% 在 ORR 催化上的 CV 圖，起始電位為 1.07 V vs. RHE。

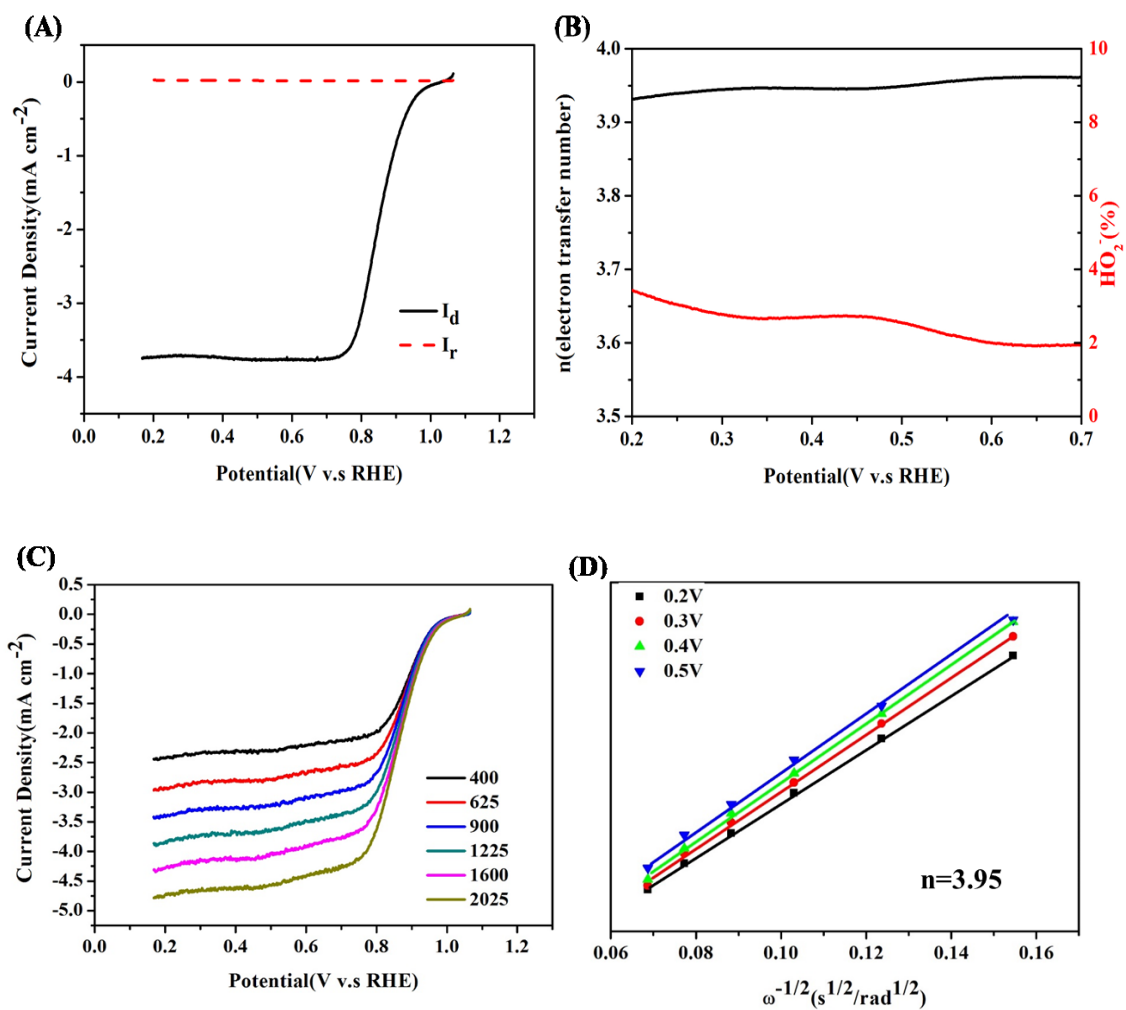


圖 3- 11. Pt/C 20% 的，(A) RRDE 圖，在 1600 rpm，0.1 M 飽和氧氣的 KOH 下測量。(B)電子轉移數及 HO₂⁻的產量，在 0.2-0.7 V 之間 v.s RHE。(C) RDE 在不同轉速下之 LSV，分別為 400、600、900、1225、1600 及 2025 rpm 在 0.1 M 飽和氧氣的 KOH 下測量。(D) K-L plot 在 0.2、0.3、0.4 及 0.5 V v.s RHE，電子轉移數為 3.95。

3.3 改變 GO 添加量

首先，我們改變合成過程中加入的 GO 量，由原本的 7.92 mg 增加到 15.84 mg，看看 GO 增加是否可以更好的保護金屬氧化物，使得催化劑不容易 decay。加入 15.84 mg GO 所合成出的 Graphene/NiO/CoO 簡稱為 2x GO，7.92 mg GO 則為 1x GO。

從 SEM 上可看出，2x GO 與 1x GO 一樣可看到有 100-200 nm 的顆粒(圖 3-12.A)。晶相為 NiO (JCPDS 89-5881)及 CoO (JCPDS 71-1178)。從表 3-1 中可以明顯看出，2x GO 在 OER 活性上相較於 1x GO 來說，是比較差的，且經過 1000 次循環後的穩定性基本沒變。推測是因為 GO 量太多，反而使得金屬的催化活性點被遮住使得活性下降。

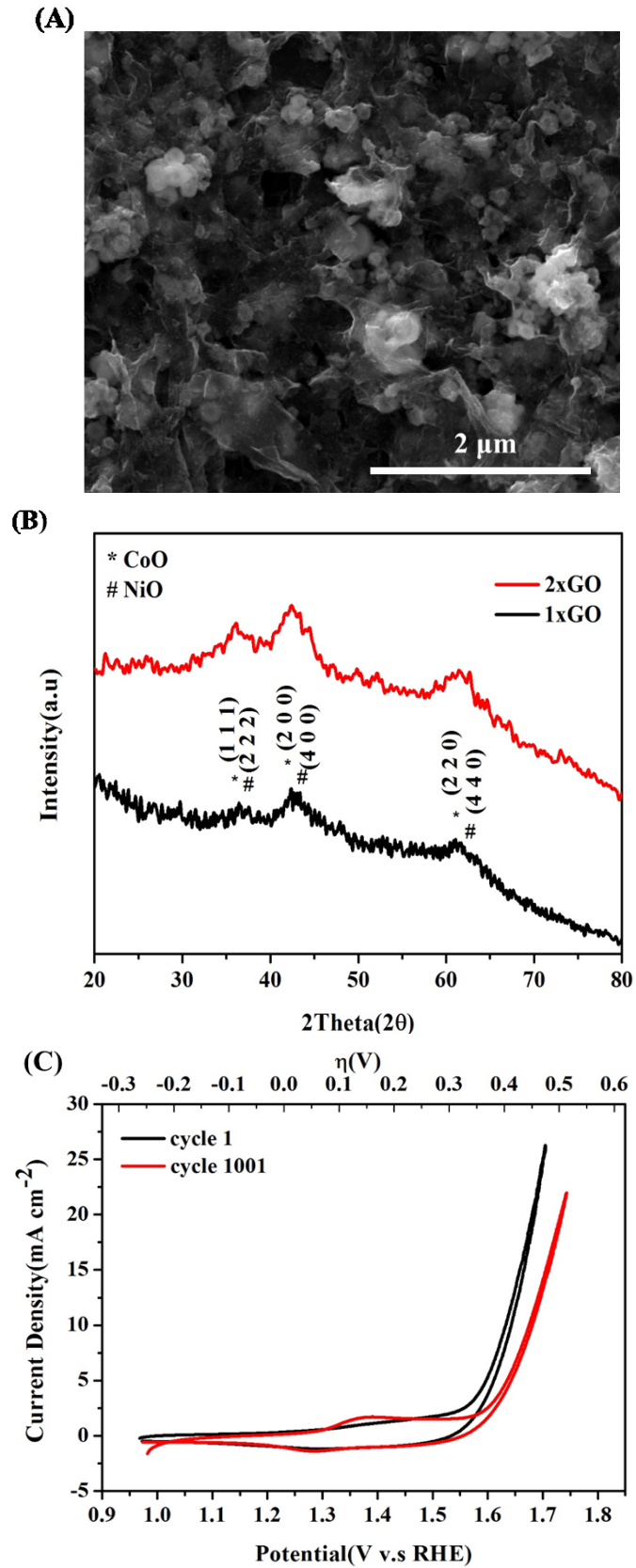


圖 3- 12. 2x GO 的，(A) SEM 圖。(B) XRD，晶相為 NiO 及 CoO，與 1x GO 相同晶相。(C) OER 測量之 CV 圖，分別為第 1 次及第 1001 次。

表 3- 1. 1x GO 及 2x GO 在 OER 的活性及穩定度比較表

	2xGO	1xGO
Onset potential(V v.s RHE)	1.53 V	1.50 V
Overpotential(V v.s RHE) at 10 mA cm ⁻²	0.40 V	0.36 V
Maxmium current decay (1000 cycle)	16.3%	16.4%

3.4 改變金屬前驅物的添加量比例

在合成過程中，將硝酸鎳及醋酸鈷的加入量由原本的 0.20 mmol 及 0.20 mmol，改成硝酸鎳 0.28 mmol 及醋酸鈷 0.12 mmol，GO 加入量一樣為 7.92 mg，90°C 熱迴流，170°C 水熱。變更加入量後的以 Ni:Co=7:3 表示，原本的加入量以 Ni:Co=1:1 表示。

Ni:Co=7:3 與 Ni:Co=1:1 在 XRD 訊號上，peak 均有明顯的寬化 (圖-13.A)，晶相為 NiO (JCPDS 89-5881)及 CoO (JCPDS 71-1178)。實際上的 Ni、Co 比例，有以 EDS 確認過，Ni:Co=7:3 的 Ni/Co=1.91，Ni:Co=1:1 的 Ni/Co=0.76，Ni 的含量確實是有比較高的。而從表 3-2 中可看出 Ni:Co=7:3 的 OER 催化穩定性有略為提升，但是仍然不夠好。

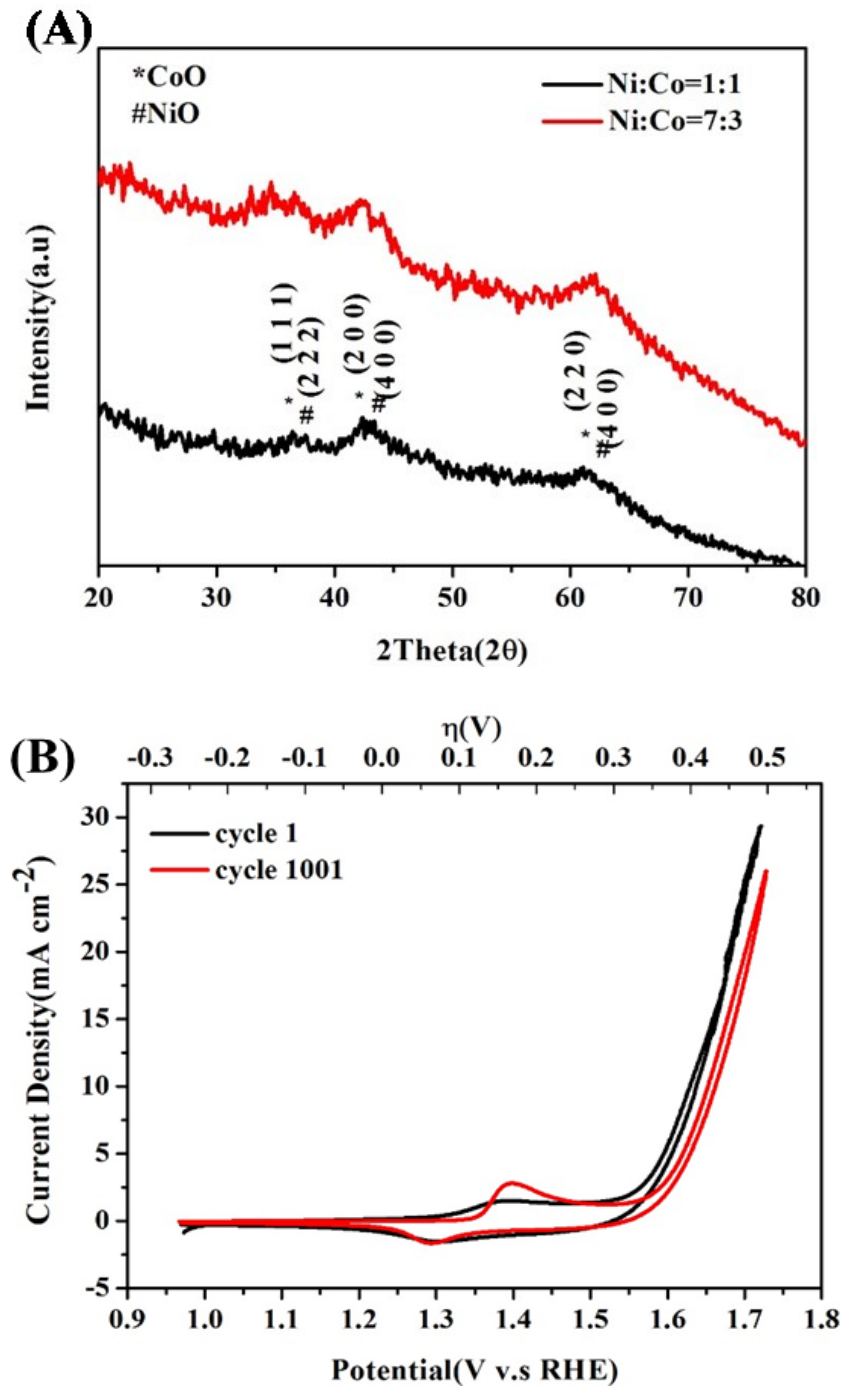


圖 3- 13. Ni:Co=7:3 的(A)XRD 圖譜，晶相為 NiO (JCPDS 89-5881)及 CoO (JCPDS 71-1178)。(B) OER 測量的 CV 圖，分別為第 1 次及第 1001 次。

表 3- 2. Ni:Co=7:3 與 Ni:Co=1:1 在 OER 活性及穩定度上的比較表。

Co:Ni	1:1	3:7
Onset potential(V v.s RHE)	1.50 V	1.50 V
Overpotential(V v.s RHE) at 10 mA cm ⁻²	0.36 V	0.40 V
Maxmium current decay(1000 cycle)	16.4%	11.5%

3.5 更換金屬前驅物

接著，我們嘗試以硝酸鈷取代醋酸鈷來進行催化劑的合成，合成條件一樣為 90 °C 迴流、170°C 水熱，金屬前驅物加入量為 0.2 M 硝酸鎳 1 ml、0.2 M 硝酸鈷 1 ml。以醋酸鈷為前驅物所合成之催化劑簡稱為 GNC-A (Graphene/NiO/CoO-Acetate)，硝酸鈷的簡稱為 GNC-N (Graphene/NiO/CoO-Nitrate)。

3.5.1 鑑定

GNC-N 與 GNC-A 的晶相皆為 NiO 及 CoO (圖 3-14A、B)，但是 GNC-N 的 XRD 有更明顯的寬化，且兩者在電子顯微鏡下的樣貌有明顯的差異，GNC-N 的 Graphene 呈現一個褶皺較多的情形，且球狀顆粒的數目比 GNC-A 來得少(圖 3-16A、B)，大小則是在 200-400 nm，將顆粒放大來看，表面看起來像是有許多的小顆粒聚集而成，也可以較清楚看到 graphene 包覆在球狀顆粒上，有因堆疊形成絲狀結構(圖 3-15.A、B)。從 TEM 下更可清楚看到 Graphene 的堆疊所形成的褶皺，金屬

氧化物則是較為聚集的狀態，實際的顆粒大小一樣為 1-2 nm 之間(圖 3-16.C、D)。但是在 TEM 下，GNC-N 的樣品找不到中空球殼狀的顆粒，只有實心結構的顆粒，大小為 200-400 nm，與 SEM 符合 (圖 3-16.E)。EDS 確認元素組成為 C、O、Co、Ni，Si 則為矽晶片的訊號 (圖 3-16.F)。

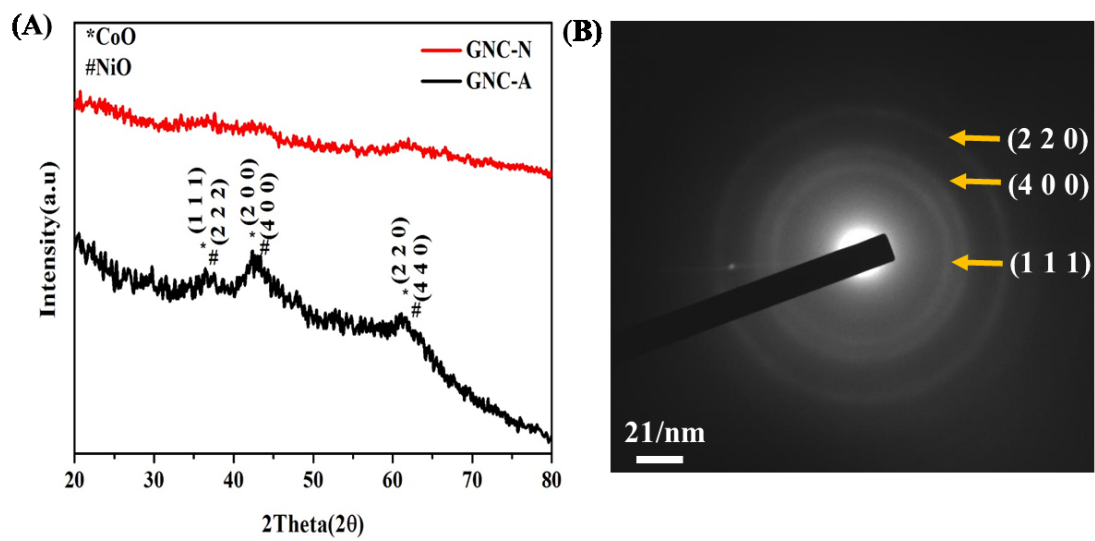


圖 3- 14. GNC-A 的(A) XRD 圖，晶相為 NiO (JCPDS 89-5881)及 CoO (JCPDS 71-1178)。(B) SAED 光譜，分別對應到 CoO 的(1 1 1)及(2 2 0)面以及 NiO 的(4 4 0)面。

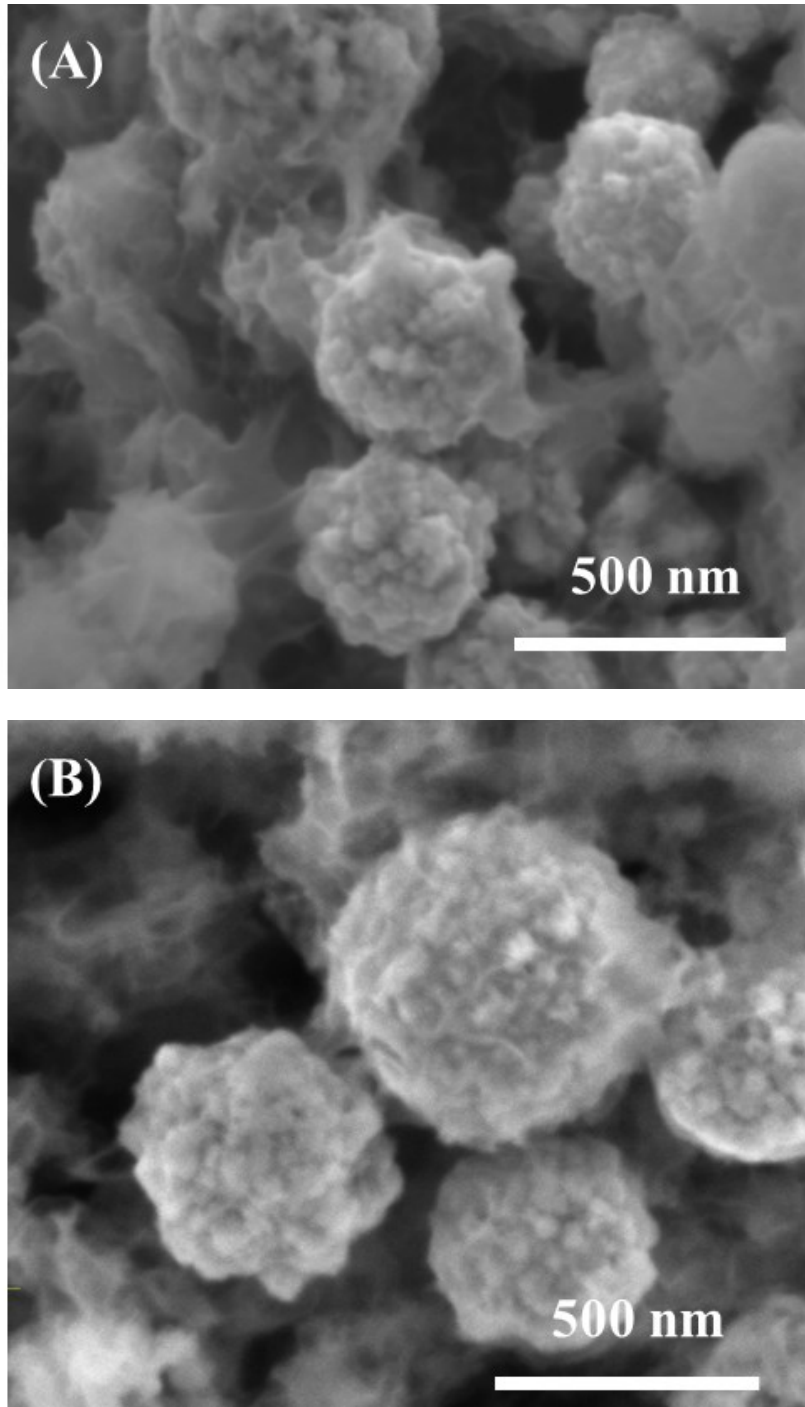


圖 3- 15. GNC-N 的球狀顆粒放大後之表面結構 (A)、(B)。

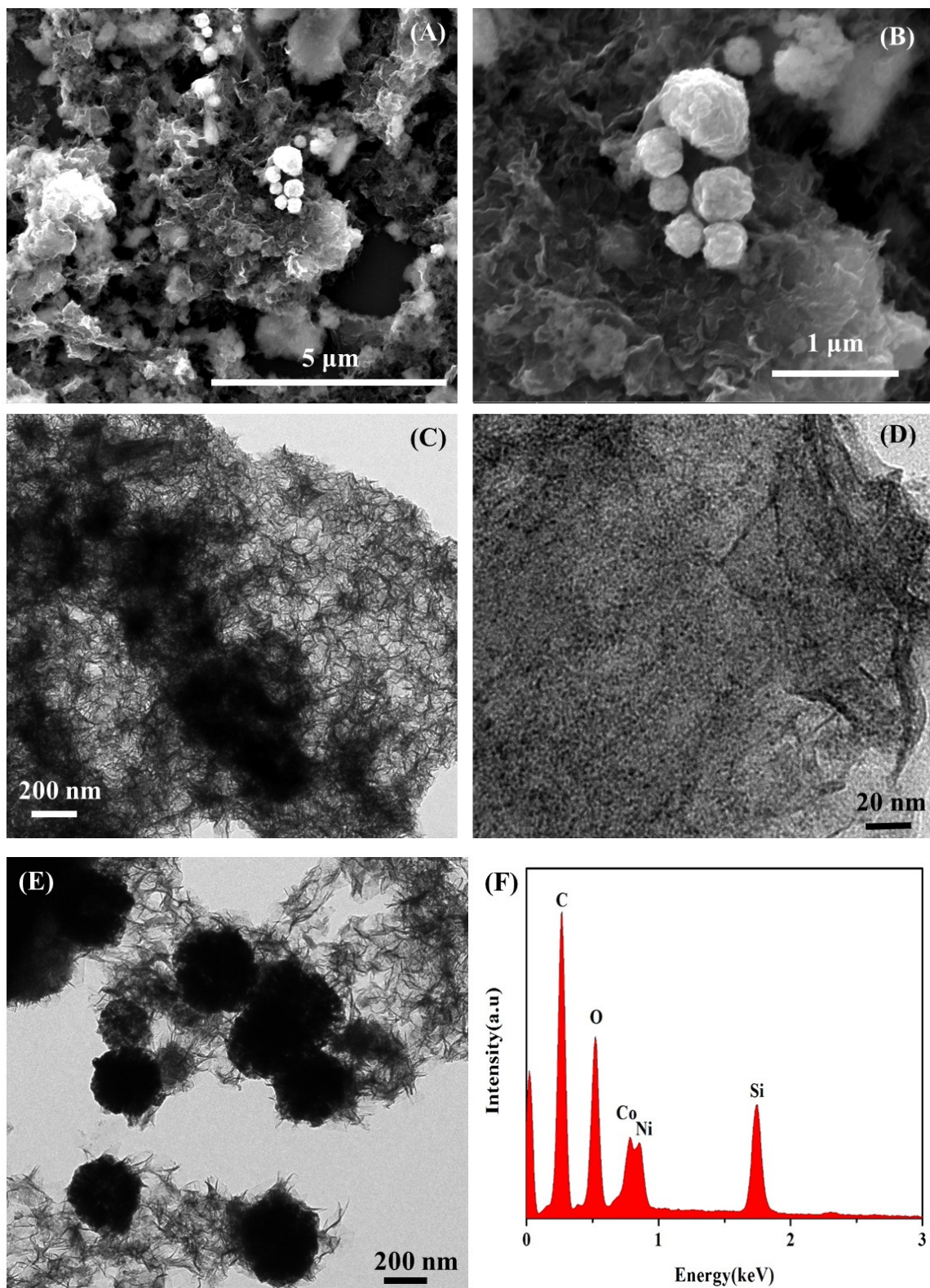


圖 3-16. GNC-N 的(A) (B) SEM 圖。 (C) (D) (E) TEM 圖。 (F) EDS。

3.5.2 電化學測量

GNC-N 在 OER 上的活性相較於 GNC-A 來得差一些，起始電位在 1.51 V、過電位 (10 mA cm^{-2}) 為 0.38 V (圖 3-17.A)，分別比 GNC-A 差了 0.01 V 及 0.02 V。但在 GNC-N 這個樣品的 OER 上，我們成功的改善了 OER 催化穩定性上的問題，由原本 GNC-A 的電流密度在 1000 次循環後 decay 16.4% 降到了僅僅只有 3% (表 3-3)。代表使用的前驅物所含之陰離子不同，會影響合成出的催化劑在催化行為上的表現。在動力學上，由 Tafel slope 可知 GNC-N 的電子傳遞較差，Tafel slope 為 103 mV dec^{-1} (圖 3-17.E)。

在 ORR 的催化表現上，GNC-N 的起始電位為 0.90 V (圖 3-17.B)，比 GNC-A 的 0.85 V 往前提了 0.05 V，而在 ORR 電子轉移數的方面，GNC-N 只有 3.65-3.75 (0.2-0.7 V v.s RHE 之間)，GNC-A 則有 3.80-3.90 (0.2-0.7 V v.s RHE 之間) (表 3-4)。於是，我們認為硝酸根離子 (NO_3^-) 與醋酸根離子 (OAc^-) 的量，分別會影響 OER 催化穩定性及 ORR 的活性和電子轉移數，增加硝酸根可以提升 OER 穩定性，而醋酸根可以提升 ORR 活性及電子轉移數。

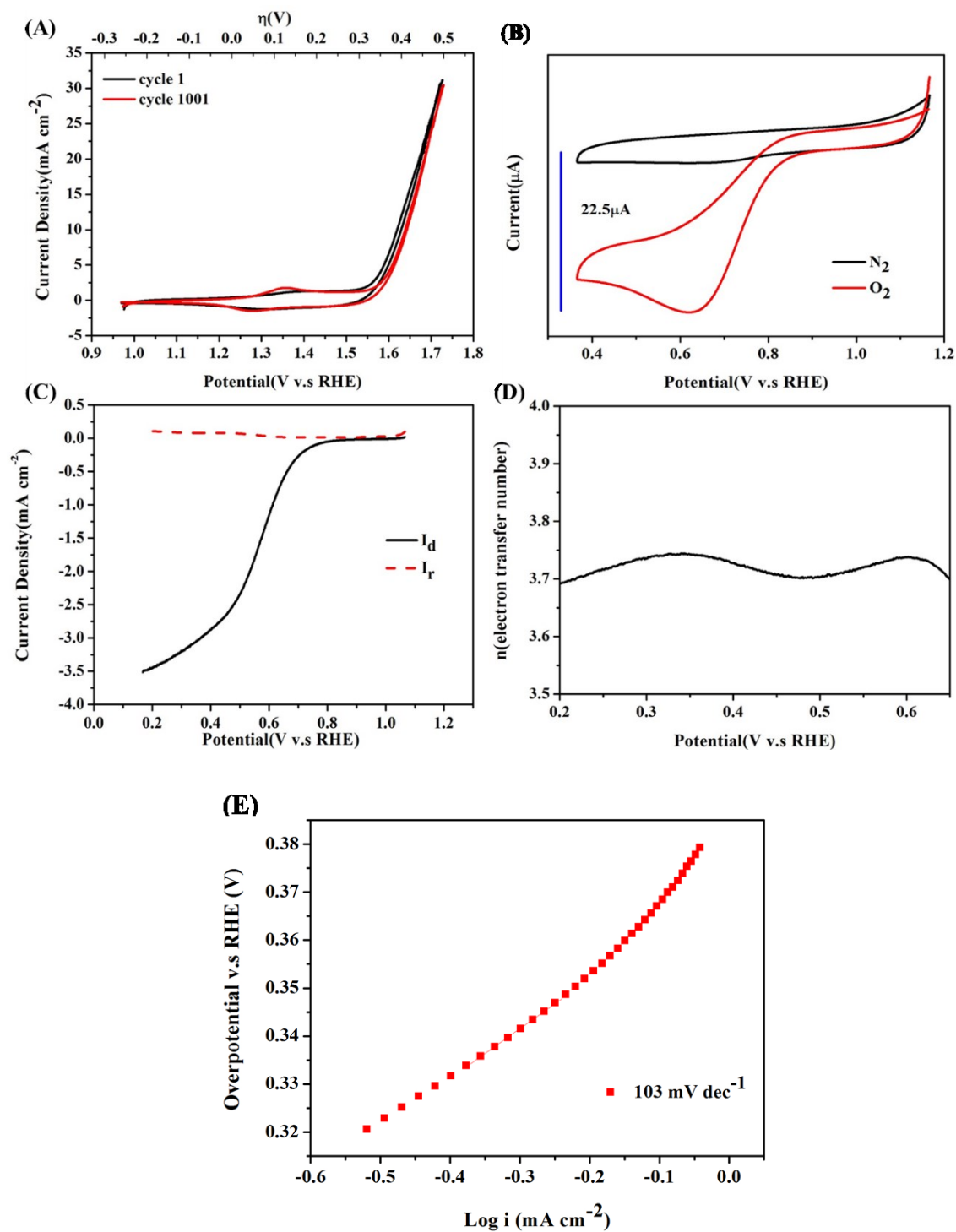


圖 3-17. GNC-N 的 (A) OER 之 CV 圖，分為第 1 次及第 1001 次。(B) ORR 之 CV 圖。(C) RRDE 圖。(D) ORR 電子轉移數。(E) GNC-N 在第 1 次 CV 循環下(OER)的 Tafel slope。

表 3- 3. GNC-N 與 GNC-A 在 OER 上的活性及穩定性比較。

	GNC-N	GNC-A
Onset potential(V v.s RHE)	1.51 V	1.50 V
Overpotential(V v.s RHE)	0.38 V	0.36 V
Maxmium current decay (1000 cycle)	3 %	16.4 %

表 3- 4. GNC-N 與 GNC-A 在 ORR 上的比較。

	GNC-N	GNC-A
Onset potential(V v.s RHE)	0.90 V	0.85 V
n(electron transfer number)	3.65-3.75	3.80-3.90

3.6 額外添加醋酸鈉

由於我們認為硝酸根可以提升穩定度，醋酸根可以提升電子轉移數，接著我們就以額外添加醋酸根的方式，希望能夠維持 Graphene/NiO/CoO 的 OER 催化穩定性，提升 ORR 的電子轉移數。於是我們以 GNC-N (Graphene/NiO/CoO)為基礎再額外添加醋酸鈉來增加醋酸根的量，即用硝酸鎳及硝酸鈷為前驅物，合成時的藥品添加順序為 GO、硝酸鎳、油胺、硝酸鈷、TBAOH，醋酸鈉在加入 TBAOH 後加入，添加量為 0.5 ml，實驗條件為 90℃下熱迴流 10 小時、170℃下水熱 3 小時。以下簡稱 GNC-NA (Graphene/NiO/CoO-nitrate-acetate)。

3.6.1 鑑定

GNC-NA 的晶相一樣為 NiO (JCPDS 89-5881)及 CoO (JCPDS 71-1178) (圖 3-18.A)，但是晶相比 GNC-N 明顯。SAED 的部分，可以看到三個繞射圈，分別對應到 NiO 的 (4 0 0)面及 CoO (1 1 1)、(2 2 0)面，其 d-spacing 分別為 1.51、2.46 及 2.01 nm，可確認為 NiO 及 CoO 的晶相無誤 (圖 3-18.B)。也有藉由 SEM 下的 EDS 進行元素分析，確認元素組成為鈷與鎳(圖 3-18.C)。

從 SEM 來看(圖 3-19.A、B)，GNC-NA 的表面樣貌與 GNC-N、GNC-A 不同，比較沒有看到明顯的球狀顆粒存在，而比較像是顆粒的地方則是呈現比較不完整的球狀，有點像是在形成球狀前的中間過程，極少數疑似球狀顆粒的部分，大小為 1000 nm 左右，表面結構看起來像是由顆粒堆積形成 (圖 3-20.A、B)。而從 TEM 中，可以觀察到跟 GNC-N 類似的顆粒聚集的部分 (圖 3-19.C)，但是其顆粒聚集的區塊中，有部分顏色較淡的地方是沒有顆粒的，說明顆粒聚集的程度沒有 GNC-N 嚴重，實際上的顆粒大小也是 1-2 nm (圖 3-19.D)。

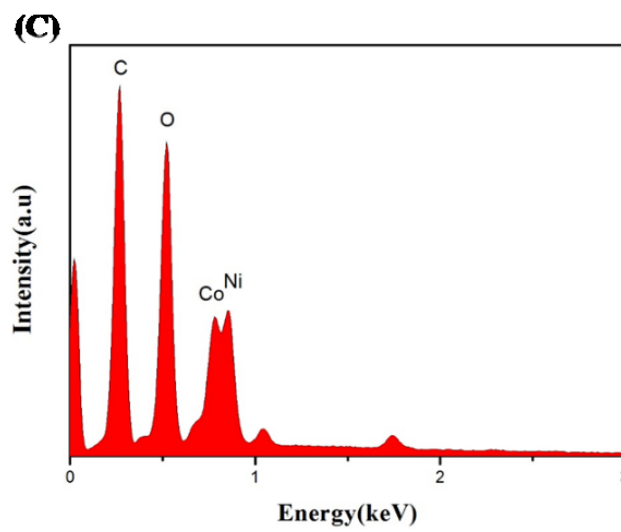
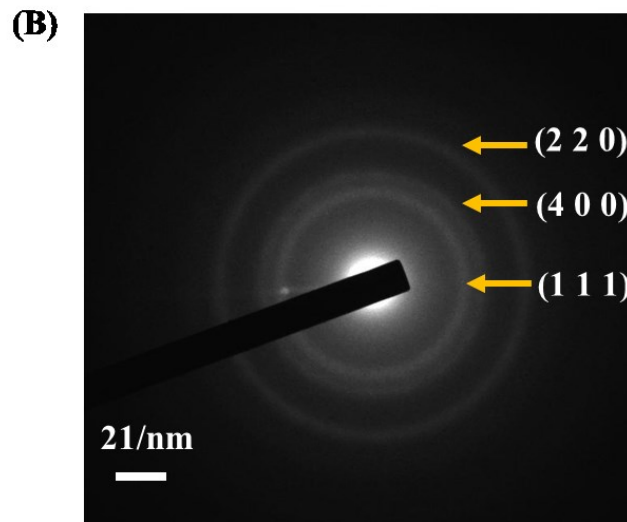
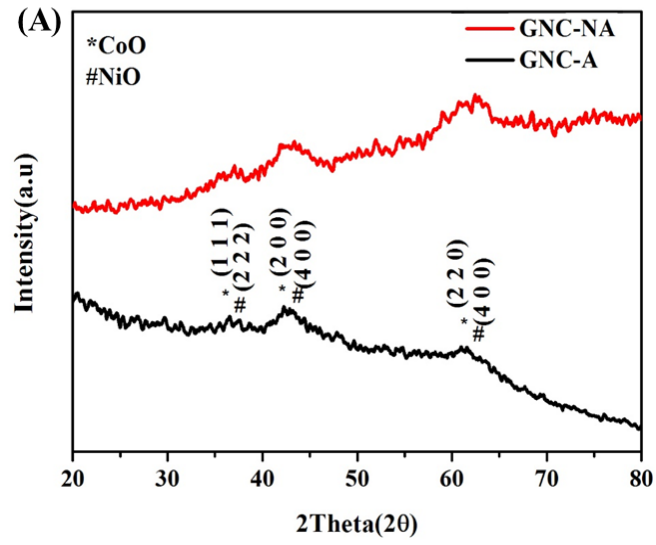


圖 3- 18. GNC-NA 的 (A) XRD 圖，晶相為 NiO (JCPDS 89-5881)及 CoO (JCPDS 71-1178)。(B) SAED 圖，分別對到 NiO 的(4 0 0)面及 CoO (1 1 1)、(2 2 0)面。(C) SEM 下的 EDS 圖。

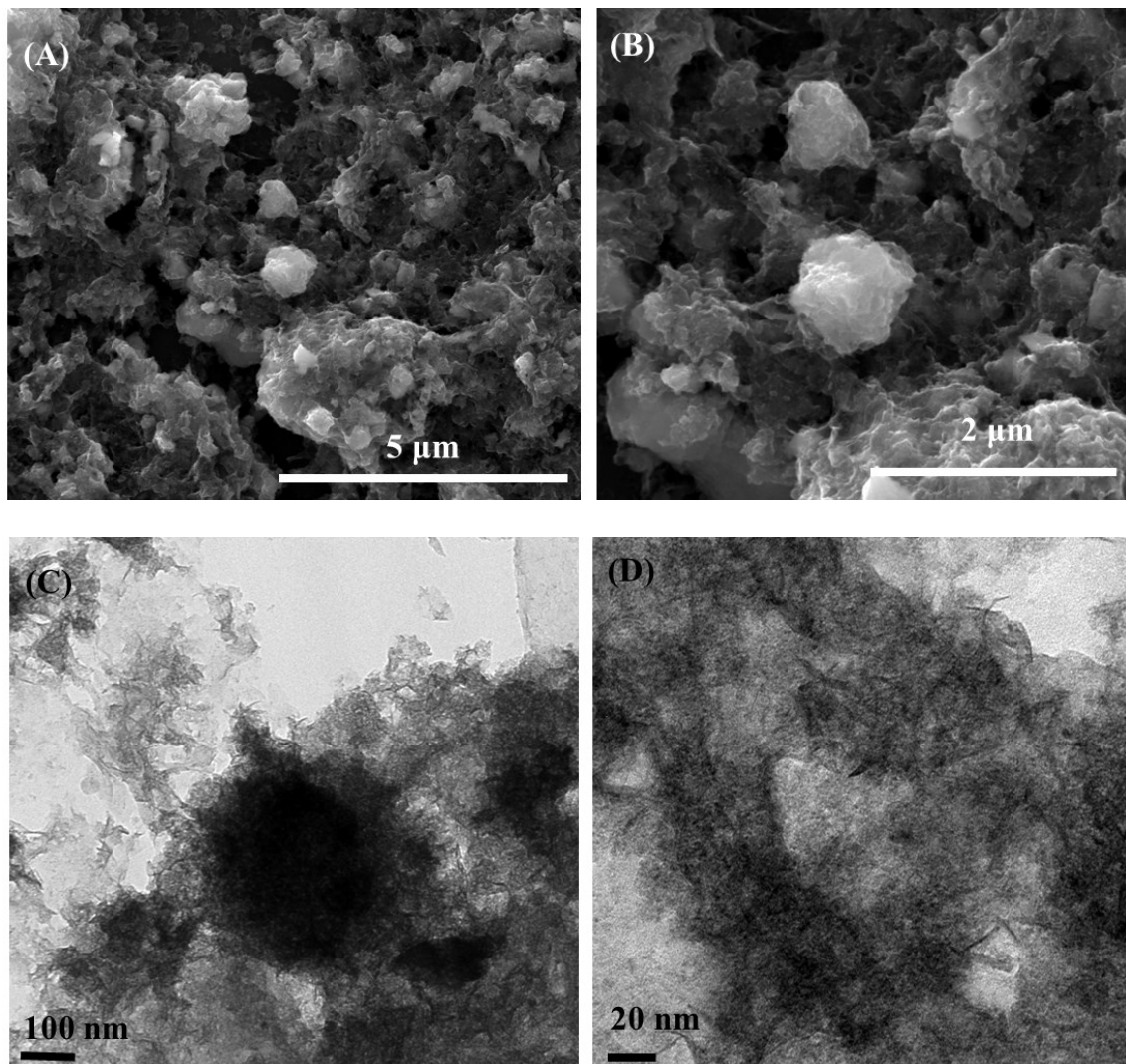


圖 3-19. GNC-NA 在不同倍率下的，SEM 圖(A) (B)。(C) TEM 圖，顆粒較為聚集的部分。(D)高倍率下的 TEM 圖，顆粒大小約 1-2 nm。

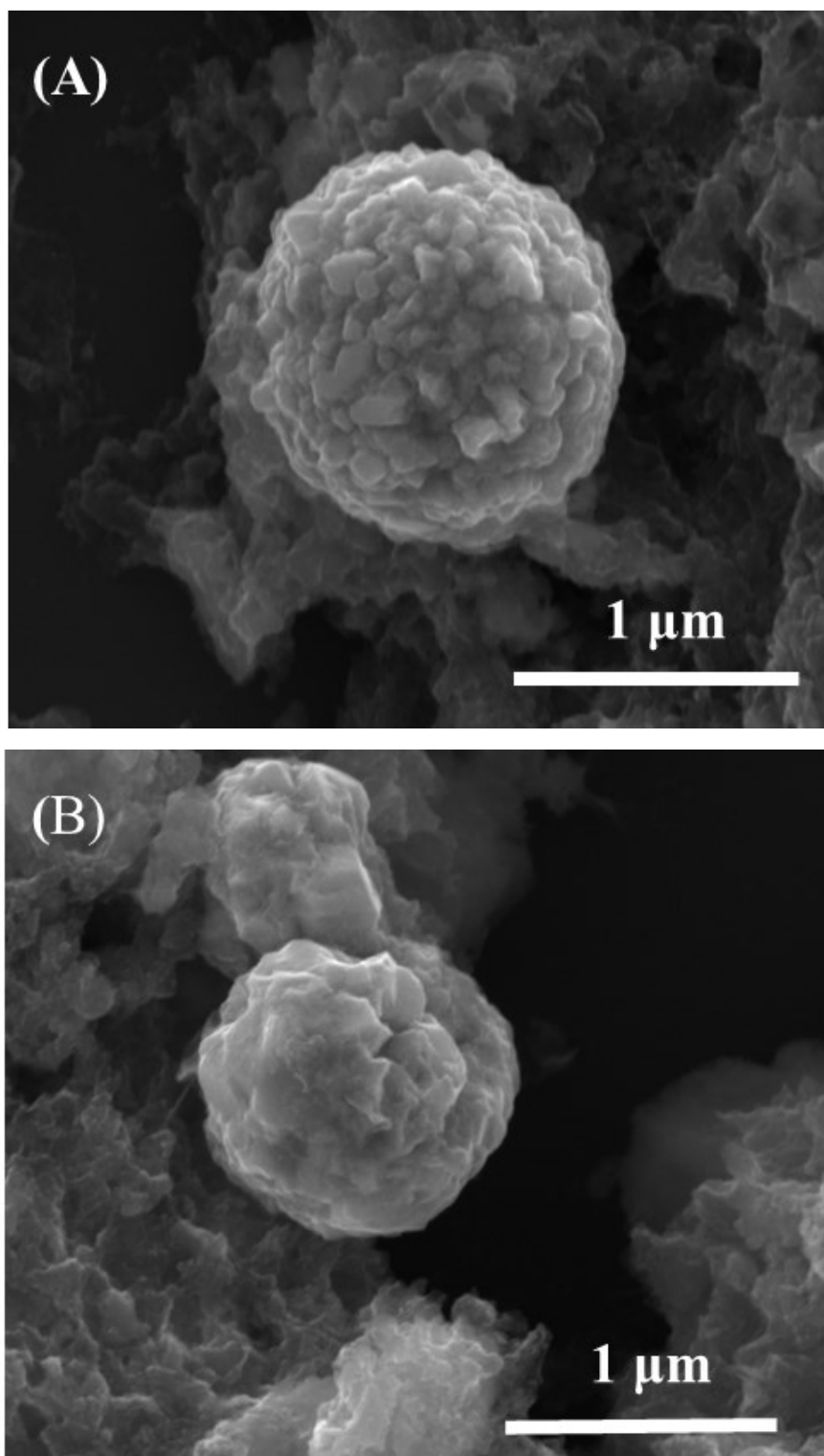


圖 3- 20.GNC-NA 的球狀顆粒放大後之表面結構(A)、(B)。

3.6.2 電化學測量

GNC-NA 的 OER 起始電位在 1.50 V (v.s RHE)，過電位為 0.37 V v.s RHE (10 mA cm^{-2}) (圖 3-21.A)，從活性上來看的話，GNC-A、GNC-N 與 GNC-NA 的起始電位及過電位上是差不多的，但是在 OER 穩定性上有明顯的提升，相對於 GNC-A 在 1000 的 CV 循環快掃後，最大電流密度只下降了 2.5% (GNC-A 下降了 16.4%)。OER 的動力學方面，GNC-NA 的 Tafel slope 為 99 mV dec^{-1} (圖 3-21.B)，雖然比 GNC-A 的 89 mV dec^{-1} 大，但是跟 RuO_2 的 92 mV dec^{-1} 接近，代表在 OER 上的動力學方面還不錯。

ORR 方面，GNC-NA 的起始電位為 0.89 V (圖 3-21.C)，介於 GNC-A 的 0.85 V 與 GNC-N 的 0.90 V 之間。電子轉移數在 3.85-3.90 之間 (0.2-0.6 V v.s RHE) (圖 3-21.D、E)，證實額外加入醋酸根的方法可以提升 ORR 的電子轉移數。在 OER 穩定性跟 ORR 電子轉移數都維持不錯的情況下，我們進一步測量 GNC-NA 在 ORR 的催化穩定性，結果在 1000 次的快掃過後，GNC-NA 的最大電流密度掉了 3.6%，起始電位從 0.90V 掉到 0.85 V (v.s RHE)，差了 0.05 V (圖 3-21.F)，我們也以同樣的方式對 Pt/C 做了 ORR 穩定性上的量測，最大電流密度也是掉了 3.6%，起始電位從 1.07 V 掉到 1.05 V (圖 3-22)，雖然在 ORR 活性上，GNC-NA 仍然比不上白金，但穩定度上已經跟白金相似。

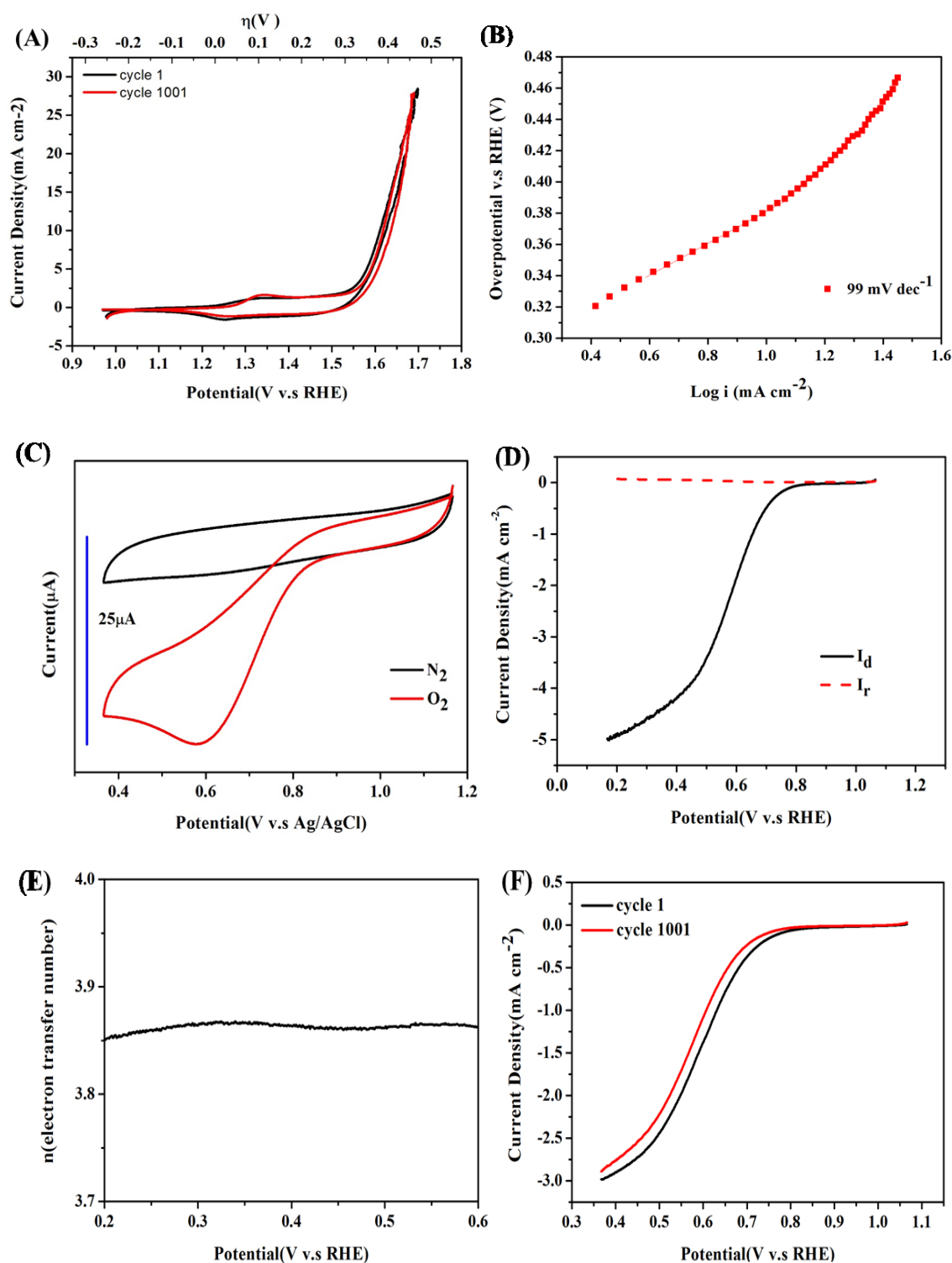


圖 3-21. GNC-NA 的，(A) OER 催化之 CV 圖，於 1600 rpm，0.1 M KOH 下測得，分別為第 1 次及第 1001 次。(B) 第 1 次 OER 循環之 Tafel slope。(C) ORR 的 CV 圖，分別在飽和氮氣及飽和氧氣下。(D) RRDE 圖。(E) ORR 電子轉移數。(F) ORR 穩定性測試，分別為第 1 次及第 1001 次，於 1600 rpm 下，以 LSV 方式測量。

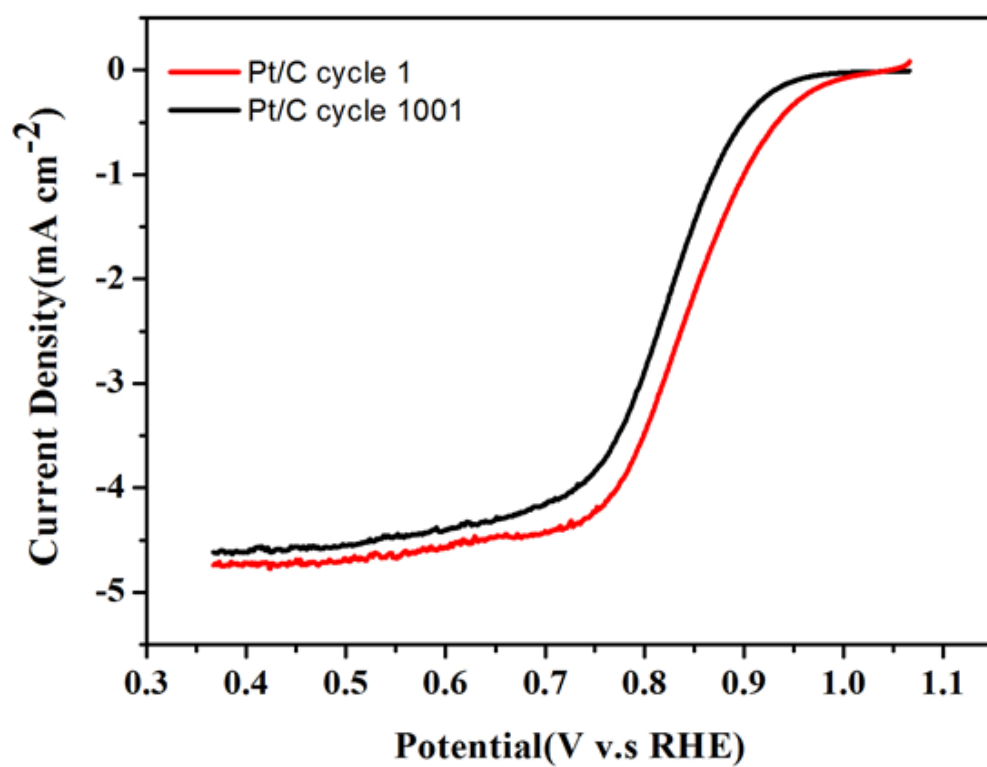


圖 3- 22. Pt/C 的 ORR 穩定性測量，最大電流密度從 -4.74 mA cm^{-2} 掉到 -4.57 mA cm^{-2} ，起始電位由 1.07 V 掉到 1.05 V。

表 3- 5. GNC-A、GNC-N、GNC-NA 在催化上的比較

	Onset potential (V v.s RHE) for OER	Overpotential (V v.s RHE) (overpotential after 1000 cycle)	Maxmium current density decay (OER) after 1000 cycle	Onset potential (V v.s RHE) for ORR	Maxmium current density decay (ORR) after 1000cycle	n(electron transfer number) for ORR
GNC-A (Graphene/NiO/CoO- acetate)	1.50 V	0.36 V (0.38 V)	16.4%	0.85 V	6.8%	3.80-3.90
GNC-N (Graphene/NiO/CoO- nitrate)	1.51 V	0.38 V (0.40 V)	3.0%	0.90 V	8.4%	3.65-3.75
GNC-NA (Graphene/NiO/CoO- nitrate-acetate)	1.50 V	0.37 V (0.38 V)	2.5%	0.89 V	3.6%	3.85-3.90

3.7 不加 GO 下合成

接著我們嘗試以不加 GO 的條件下進行催化劑的合成，想看看沒有 GO 的情況下對於催化行為上有什麼影響。合成過程皆相同，只是在一開始的階段不加入 GO，藥劑添加順序為鎳的前驅物、油胺、鈷的前驅物及 TBAOH，之後 90°C 熱迴流 10 小時，170°C 水熱 3 小時。在這部分分別有合成 GNC-A 不加 GO 以及 GNC-N 不加 GO 的催化劑，代稱為 NC-A (NiO/CoO-Acetate) 及 NC-N (NiO/CoO-Nitrate)。

3.7.1 NiO/CoO-Acetate (NC-A)

NC-A 的晶相為 NiO (JCPDS 89-5881) 及 CoO (JCPDS 71-1178) (圖 3-23.A)，從 SEM 上可看到大小為 200-400 nm 左右的球狀顆粒，而從一些顆粒的破洞上，可以直接看出這些球狀顆粒為中空的 (圖 3-24.A)，再進一步將部分的球狀顆粒放大後，其表面結構並非是平滑的，看起來是一顆一顆的微小顆粒聚積而成 (圖 3-24.B)，而有添加 GO 的 GNC-A 的球狀顆粒的表面結構看起來卻是平滑的面，看不出是小顆粒的聚積，因此我們認為無論有沒有 GO，都會形成中空球的結構，而 GO 是覆蓋在中空球上面。從 TEM 的結果可以進一步地確認 NC-A 為中空球結構 (圖 3-23.B)。

在 OER 催化上，NC-A 的起始電位在 1.5 V，過電位為 0.38 V (10 mA cm^{-2}) (圖 3-25.A)，在活性上比起有加 GO 的 GNC-A (過電位為 0.36 V) 差了一點 (圖 3-7.A)。而穩定度方面，在第 1 次及第 1001 次的最大電流密度上沒有明顯的下降。動力學方面，NC-A 的 OER Tafel 斜率為 126 mV dec^{-1} (圖 3-25.B)，GNC-A 的 OER Tafel 斜率為 89 mV dec^{-1} ，說明了加入 GO 對 OER 的動力學方面有明顯的幫助。

在 ORR 催化方面，NC-A 的起始電位為 0.81 V (圖 3-26.A)，比起 GNC-A 的 0.85 V (圖 3-9.A) 差了 40 mV，而電子轉移數的部分，NC-A 約為 3.5 在 0.2-0.5 V (v.s RHE) (圖 3-26.B、C)，GNC-A 則是 3.8-3.9 在 0.2-0.7 V (v.s RHE) 之間 (圖 3-

9.B、C)，代表加入 GO 可以提升金屬氧化物在 ORR 方面的電子轉移數，使得更趨近於直接的四電子轉移反應，且在較高的電位就能夠達到較大的電子轉移數。

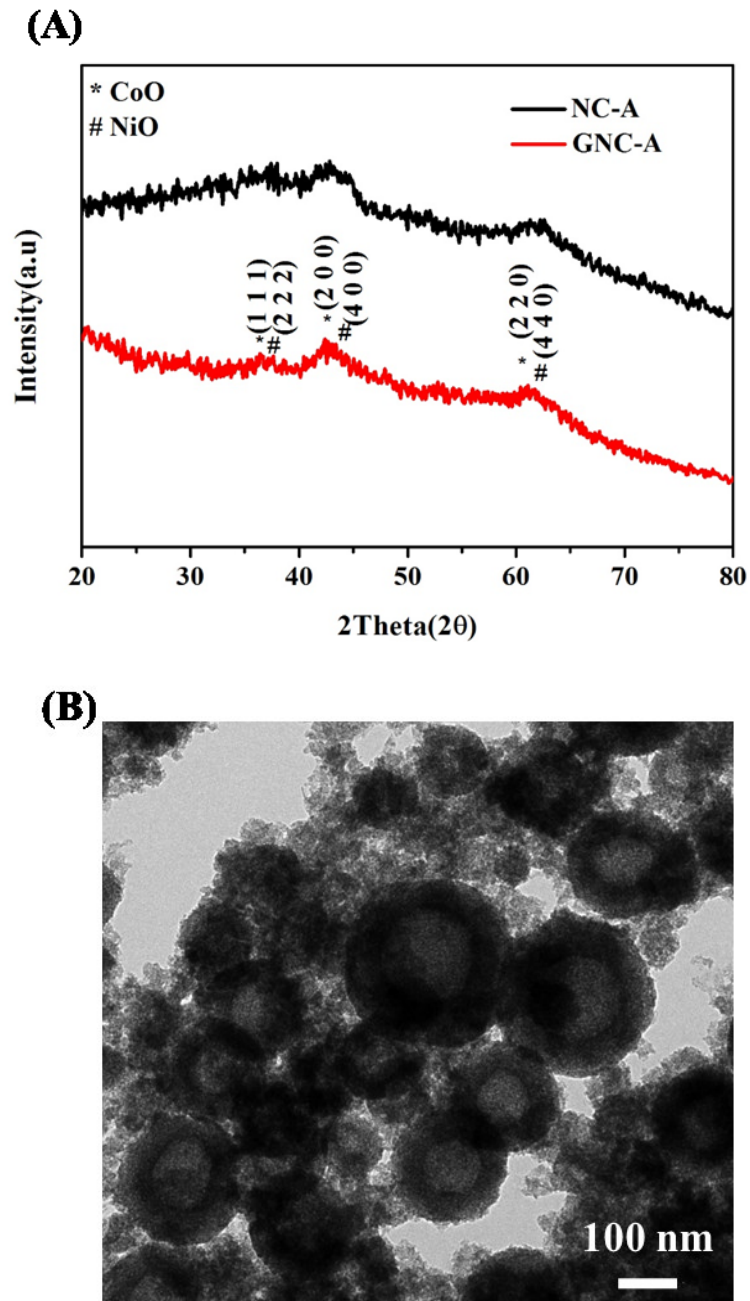


圖 3- 23.NC-A 的，(A) XRD 圖，晶相為 NiO 及 CoO。(B) TEM，為中空球結構。

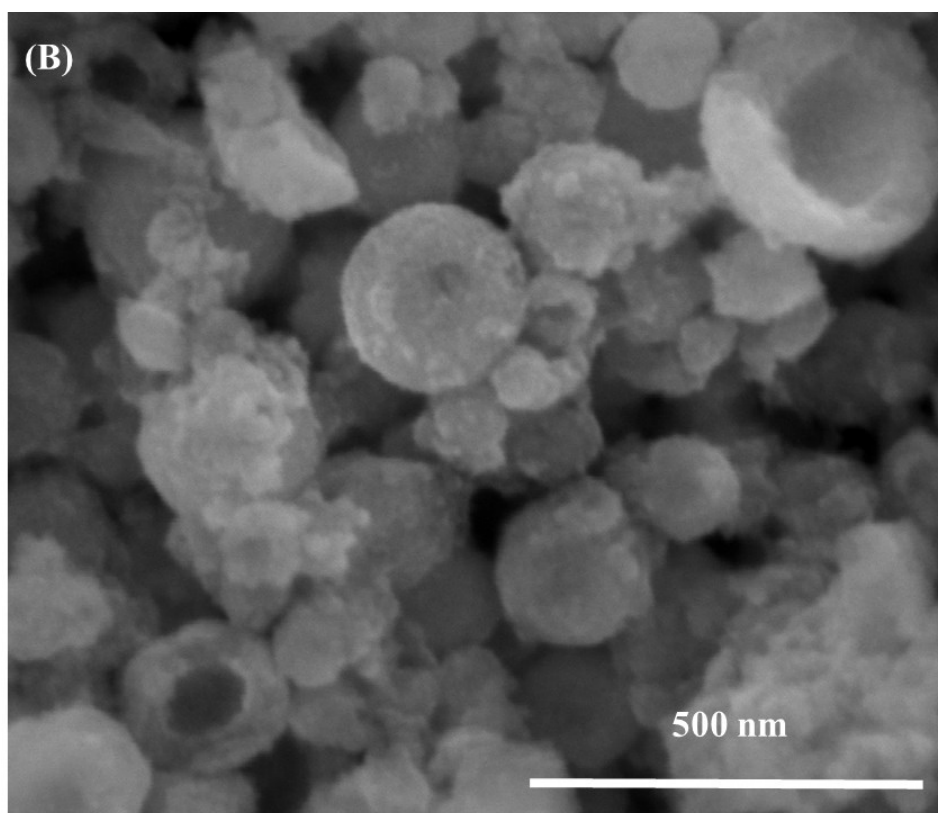
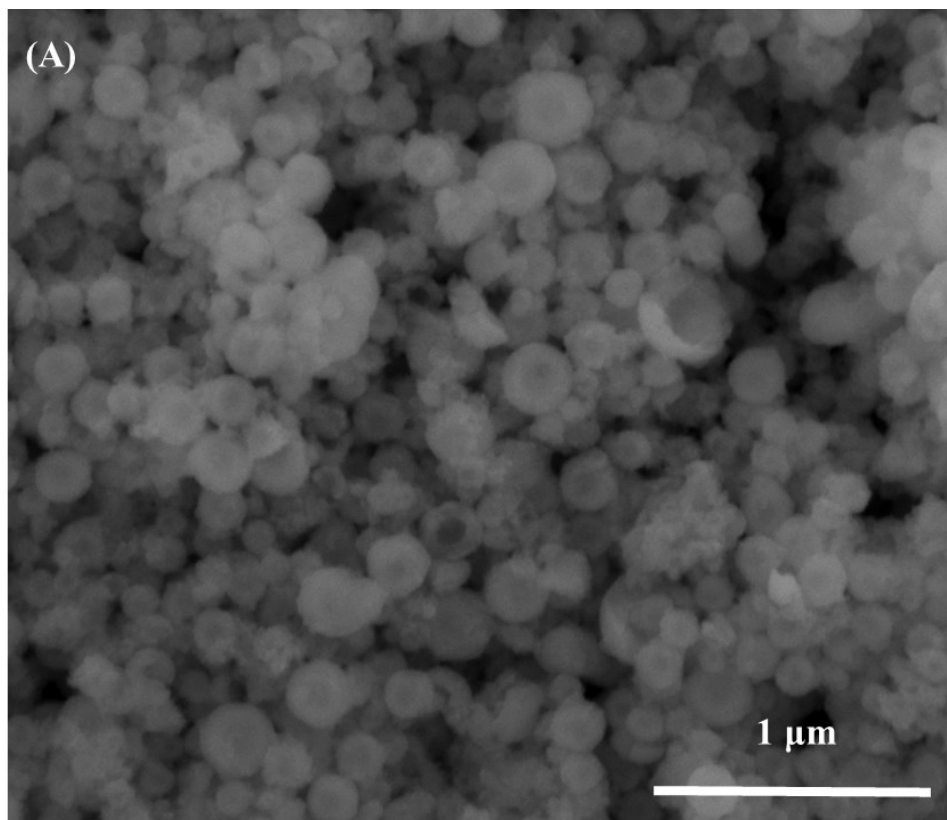


圖 3- 24. NC-A 在不同倍率下的 SEM 圖 (A) (B)。

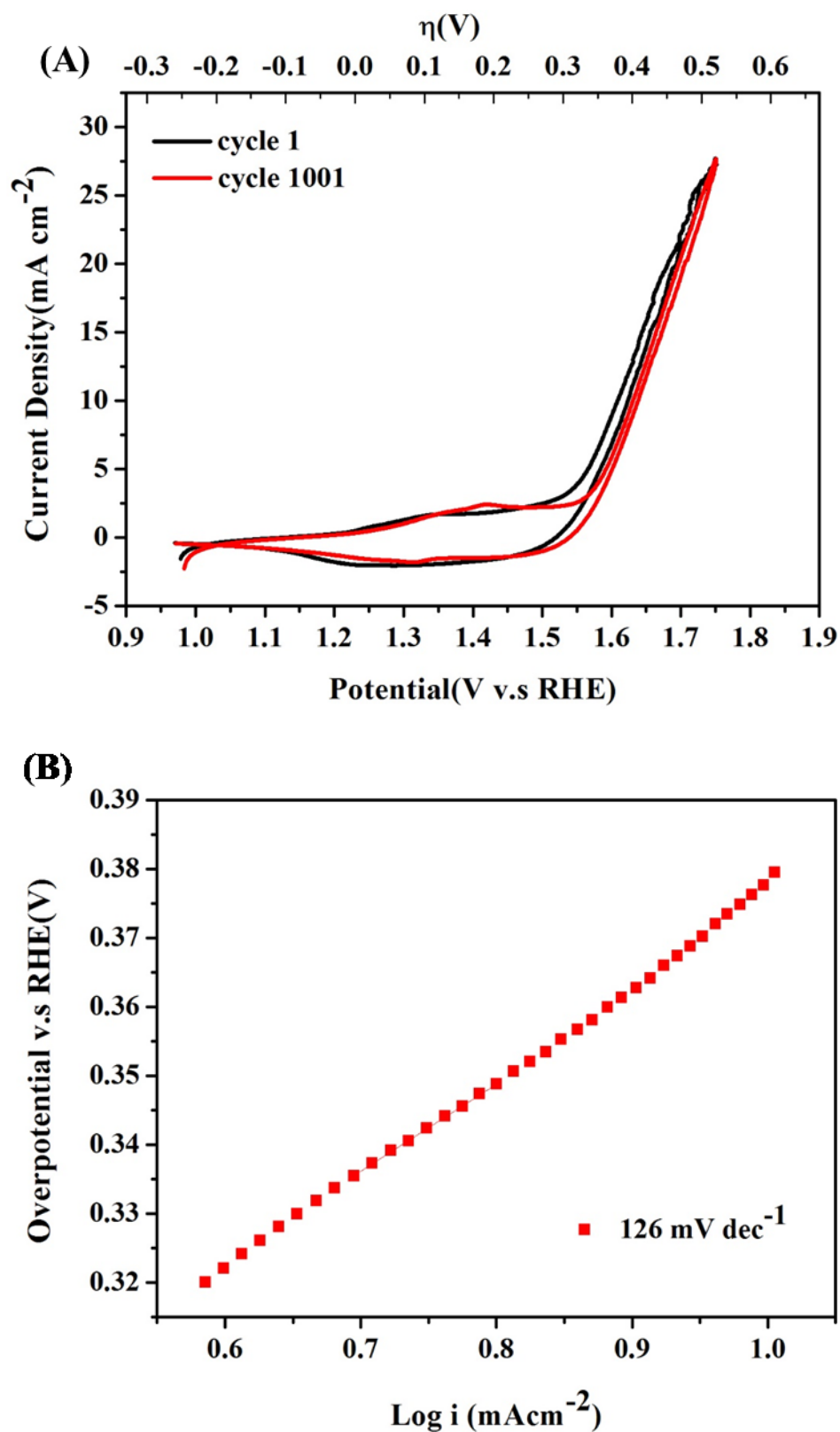


圖 3- 25. NC-A 的，(A) OER 的 CV 圖，分別為第 1 次及第 1001 次循環。(B) 第 1 次 CV 循環的 Tafel slope 圖。

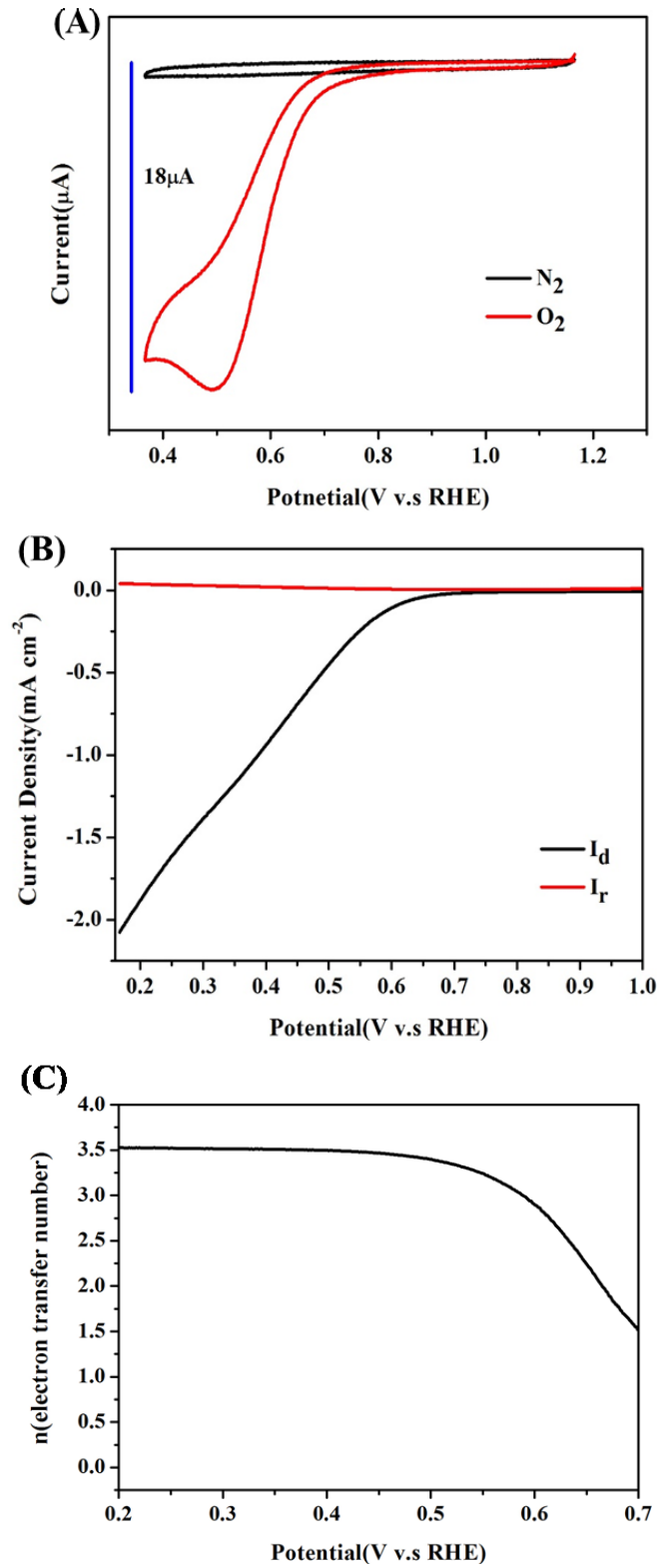


圖 3- 26. NC-A 的，(A) ORR 催化之 CV 圖。(B) RRDE 在 1600 rpm 下。(C)在 0.2-0.7 V 之間的電子轉移數。

3.7.2 NiO/CoO-Nitrate (NC-N)

NC-N 的晶相為 NiO (JCPDS 89-5881)及 CoO (JCPDS 71-1178) (圖 3-27.A)，SEM 可看到大小不均的顆粒 (圖 3-28.A)，也有看到大小為 400 nm 大的顆粒，表面形貌上與 GNC-N 上所看到的 400 nm 左右的顆粒相似 (圖 3-28.B)。所以我們認為在這樣的合成條件下，不管加不加 GO，所生成的金屬氧化物的形狀、大小都是相似的，而圖 3.29-A 中看到的大小不均勻顆粒，應該是由小顆粒聚集而成，就像是 GNC-N 的 TEM 圖中看到的成團顆粒 (圖 3-16.C)。TEM 中可看到密集的顆粒，但是沒有找到中空結構的球狀顆粒(圖 3-27.B)。

在 OER 催化上，NC-N 的起始電位為 1.53 V (v.s RHE)，過電位為 0.41 V (10 mA cm^{-2}) (圖 3-29.A)，Tafel slope 為 163 mV dec^{-1} (圖 3-29.B)，而 GNC-N 的起始電位為 1.50 V，過電位為 0.37 V，Tafel slope 為 103 mV dec^{-1} ，NC-N 相較於有加 GO 的 GNC-N，無論是活性還是動力學方面，都是比較差的。

ORR 催化反應上，NA-N 的起始電位為 0.80 V (v.s RHE) (圖 3-30.A)，電子轉移數約為 3.5 在 0.2-0.5 V (v.s RHE) (圖 3-30.B、C)之間，而 GNC-N 的起始電位為 0.90 V，電子轉移數為 3.65-3.75 在 0.2-0.7 V 之間，有加 GO 的 GNC-N 的催化活性及電子轉移數都比較好。說明了 GO 可以提升 ORR、OER 的催化活性，改善動力學上的劣勢。

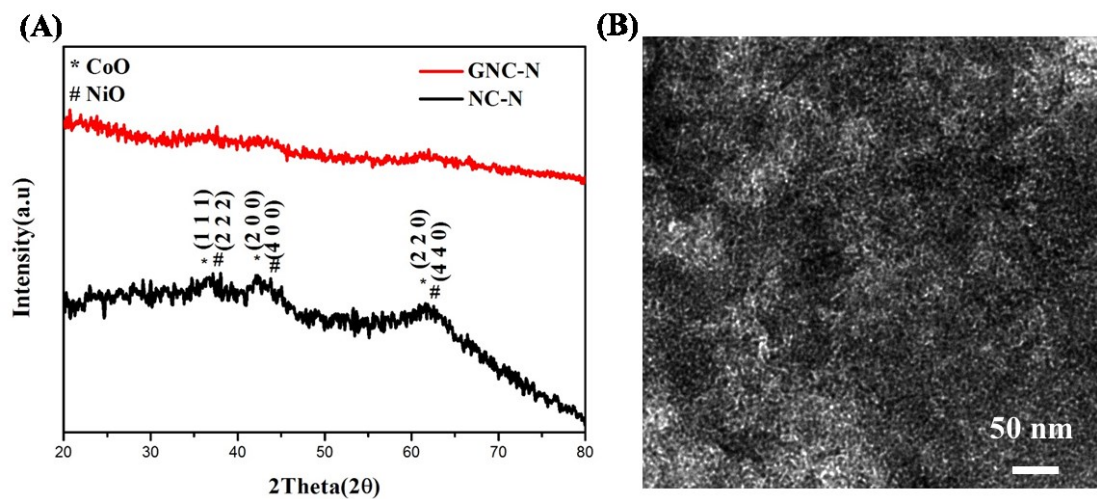


圖 3-27. NC-N 的 (A)XRD。(B)TEM。

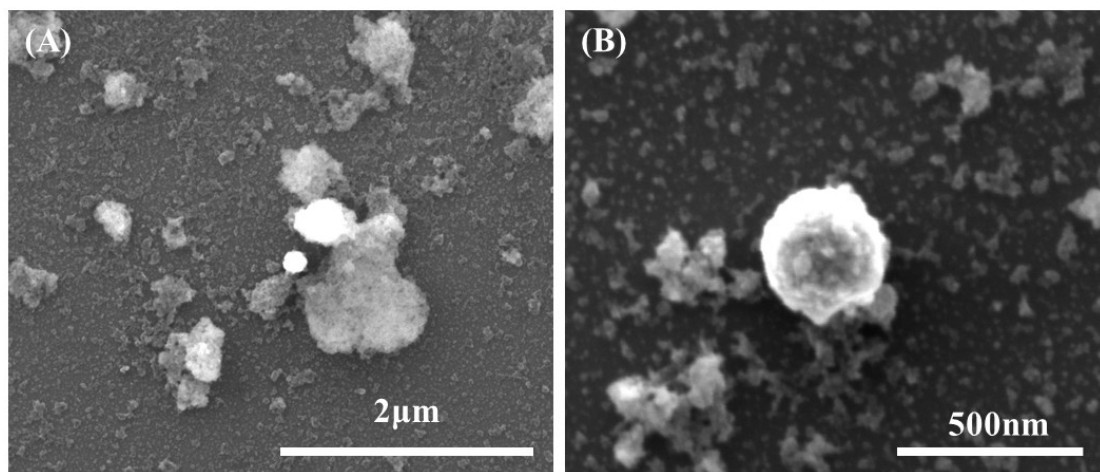


圖 3-28. NC-N 的 SEM 圖(A) (B)。

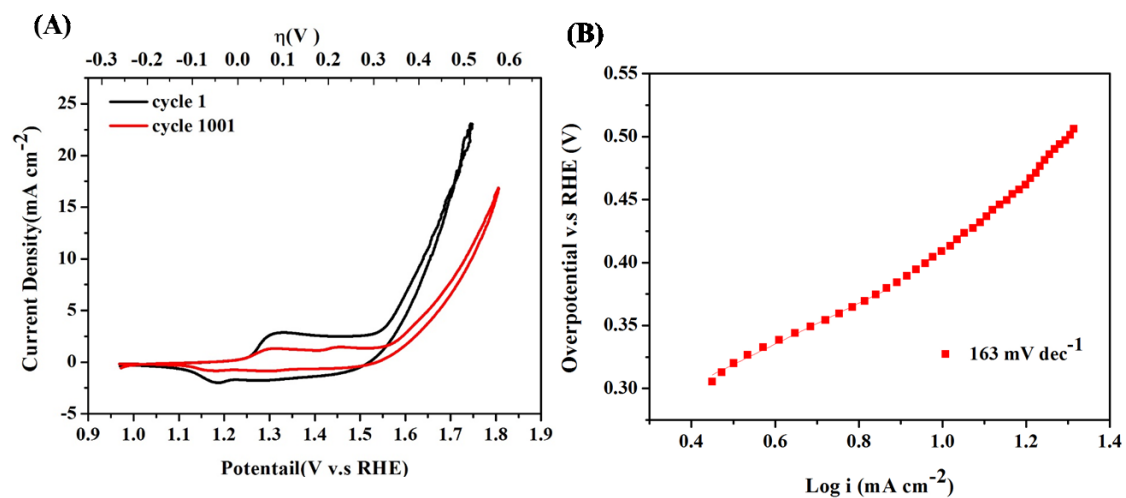


圖 3-29. NC-N 的，(A) OER 催化之 CV 圖，分別為第 1 次及第 1001 次循環。(B)第 1 次循環的 Tafel slope。

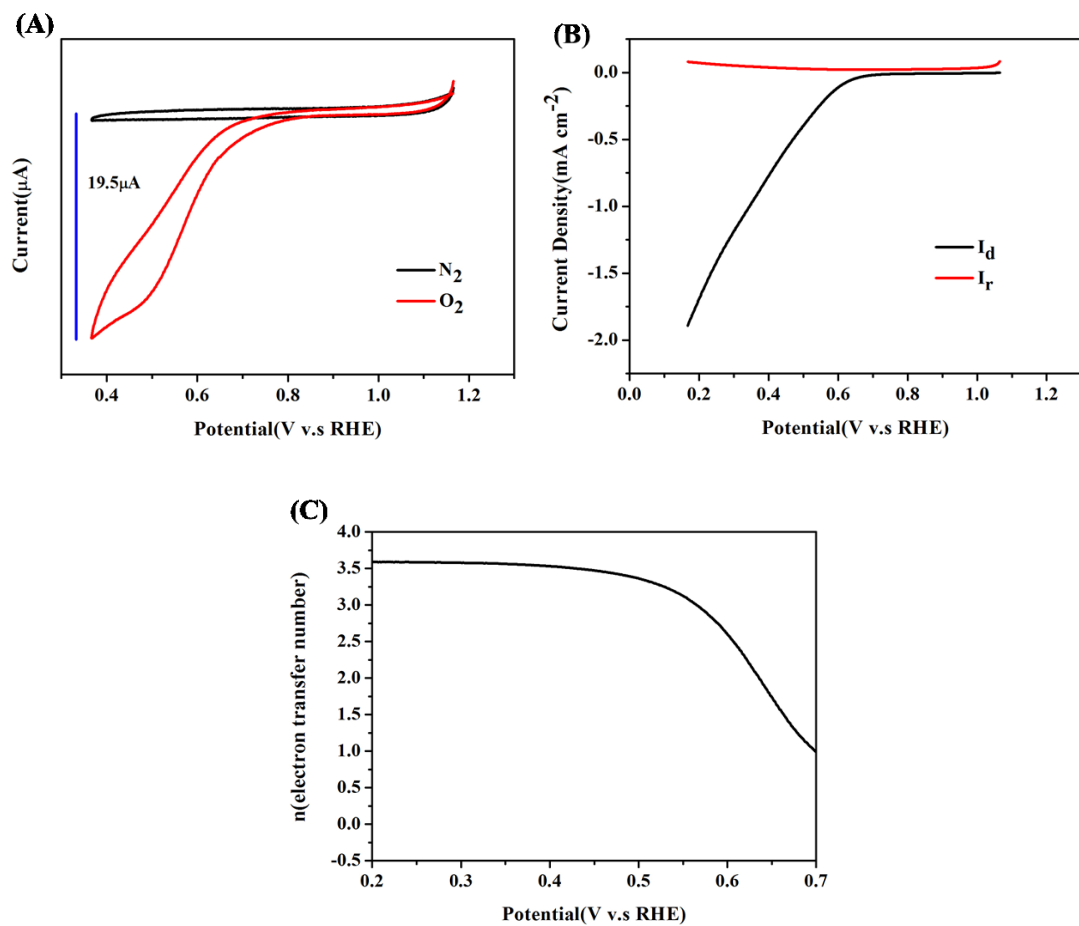


圖 3-30. NC-N 的，(A) ORR 催化之 CV 圖。(B) RRDE，在 1600 rpm 下。(C) 在 0.2-0.7 V 之間的電子轉移數。

3.8 LSV 掃描之 OER 催化與 CV 掃描之 OER 催化活性差異

在我們的 OER 量測過程中，是以 CV 的方式進行量測，而 CV 的掃描方式是先進行氧化再進行還原(在 OER 中)的一個循環過程，所以實際上還是有經過還原的部分，因此我們改成全程(包括穩定性測量中間的快掃過程)以 LSV 的方式進行量測，即整個 OER 測量中完全只有氧化反應的發生，看看催化劑在 OER 的表現上有什麼差別。

在實驗上，我們以 NC-A(中空)及 NC-N(實心)兩種催化劑進行 LSV 及 CV 量測上的 OER 催化比較。NC-A 以 LSV 測量 OER 催化來說，在第一個 cycle 的過電位為 0.35 V，比以 CV 測量的 OER 活性要來得好(過電位 0.38 V)，穩定性上則是差不多的(最大電流密度 decay~0%)。而 NC-N 以 LSV 測量 OER 催化的話，在第一個 cycle 的過電位為 0.47 V，活性上比用 CV 所測得的 OER 活性差(過電位 0.41 V)，但是在最大電流密度上只 decay 了 6%，相較於 CV 來說有比較好的穩定性(>10%)。綜合量測的結果來看，以 LSV 的方式測量會有比較好的催化穩定性，而以 CV 量測的方式由於多經過了還原的步驟，可能對催化劑有較高的破壞性，導致穩定性較差。

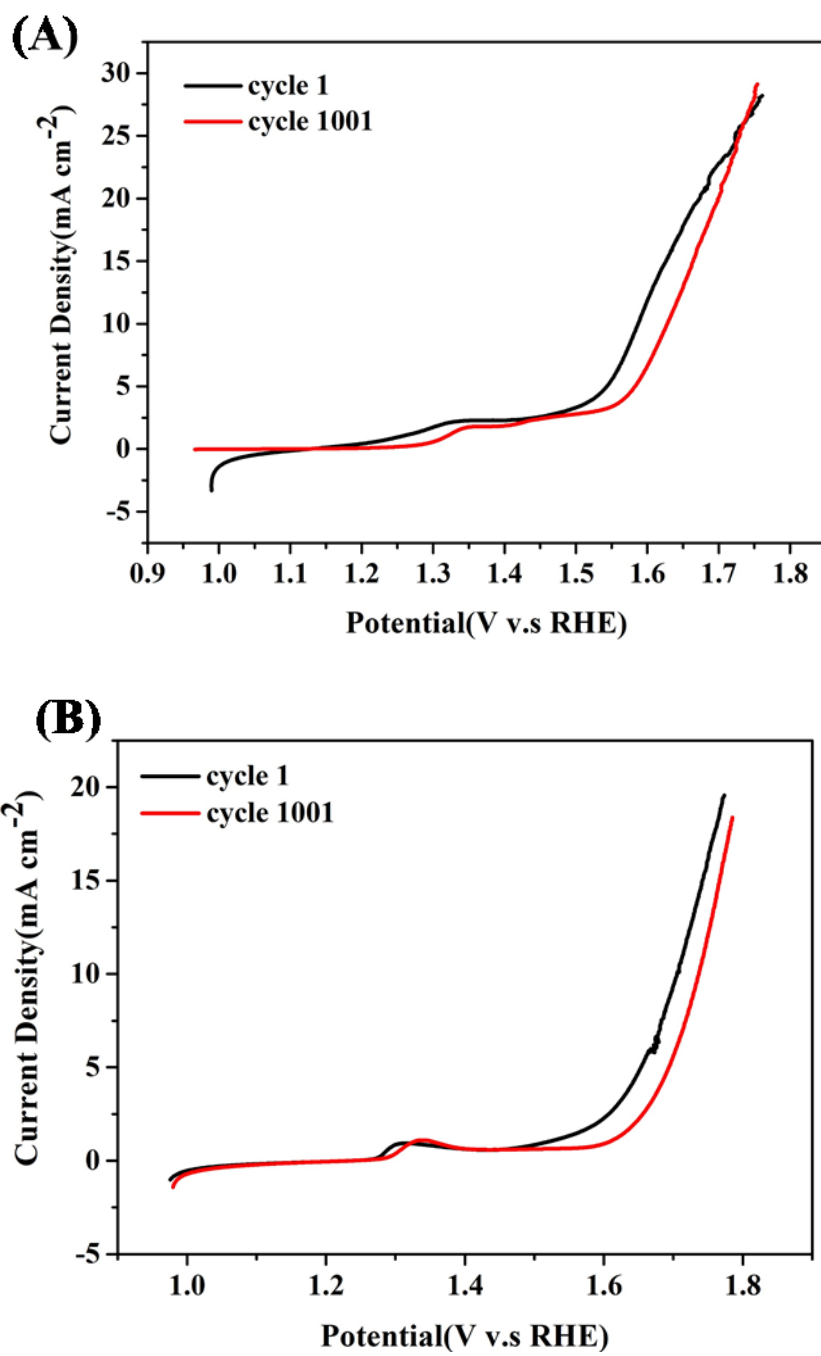


圖 3-31 以 LSV 進行 OER 催化活性測試圖，(A)NC-A。(B)NC-N。

3.9 NiO 與 CoO 的金屬氧化物顆粒混合 rGO 的 OER 活性測試

在 GNC-A 的催化劑相關實驗中，我們發現 rGO 可能會從金屬氧化物上脫落而導致 OER 活性的 decay，所以我們試著以先合成 NiO 與 CoO 的金屬氧化物顆粒後再加入 GO 進行 170°C 下的水熱，即以兩步驟的方式將 rGO 覆蓋在金屬氧化物上來合成 GNC-A，看看 OER 催化上有何差別。從 XRD 上可以看出晶相上仍然為 NiO 及 CoO，並沒有因為第二次的水熱造成晶相上的改變(圖 3-32)，SEM 也可明顯看出 GO 是有包覆在金屬的氧化物上(圖 3-34)，但是以一步驟或是兩步驟的方式合成的 GNC-A 在 OER 上的催化表現上差不多的，過電位為 0.36 V，1000 次的循環過後，最大電流密度也是 decay 了 16%(圖 3-33)，所以一步驟跟兩步驟的合成在 OER 的行為上沒有太大的差異。

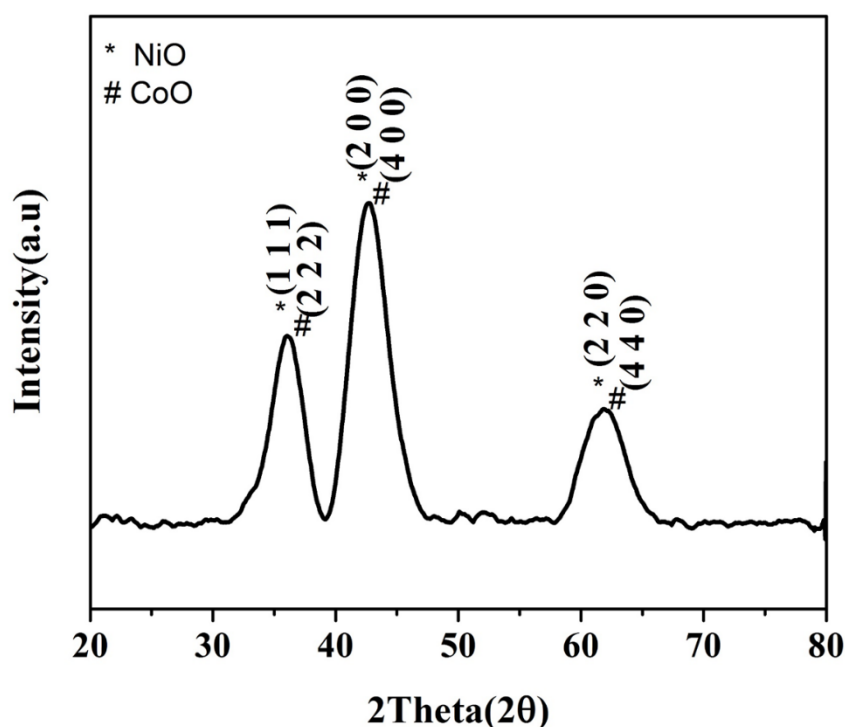


圖 3-32 將 NC-A 與 GO 混合水熱後的所得之 GNC-A 的 XRD 圖。

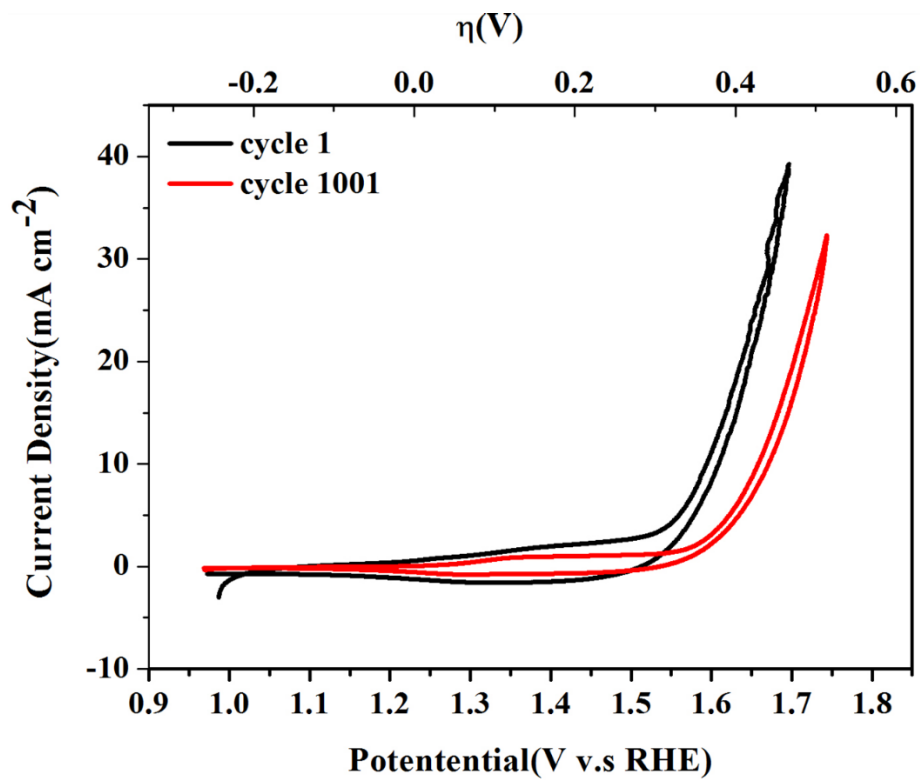


圖 3-33 將 NC-A 與 GO 混合水熱後的所得之 GNC-A 的 OER 活性測試圖。

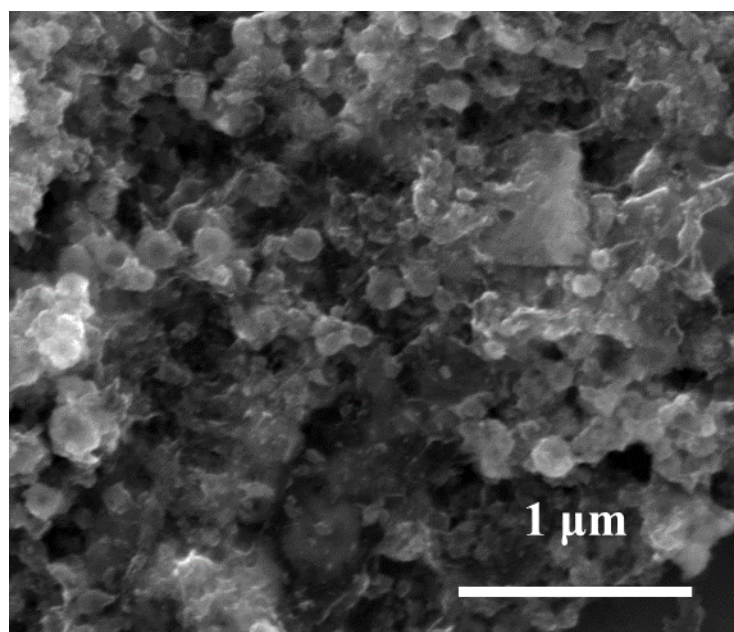


圖 3-34 將 NC-A 與 GO 混合水熱後的所得之 GNC-A 的 SEM 圖。

3.10 物理混合 NiO、CoO 及 rGO

由於我們 rGO 有可能從金屬氧化物上脫落造成 OER 活性下降，所以接下來我們以物理混合得方式，將 NC-A 以及 rGO 混合後進行 OER 活性上的量測，所得到的結果是過電位為 0.40 V v.s RHE，相較於 NC-A 而言，OER 活性上沒太大差異(GNC-A 為 0.36 V，NC-A 為 0.38 V)，反而造成最大電流密度的 decay(22%)，因此在 OER 催化方面，加入 rGO 對於 OER 活性的提昇沒有太大的幫助。ORR 方面經由 GNC-A 及 NC-A 的實驗中就已經知道 rGO 對於 ORR 催化有很大的幫助，這邊就不再測試。

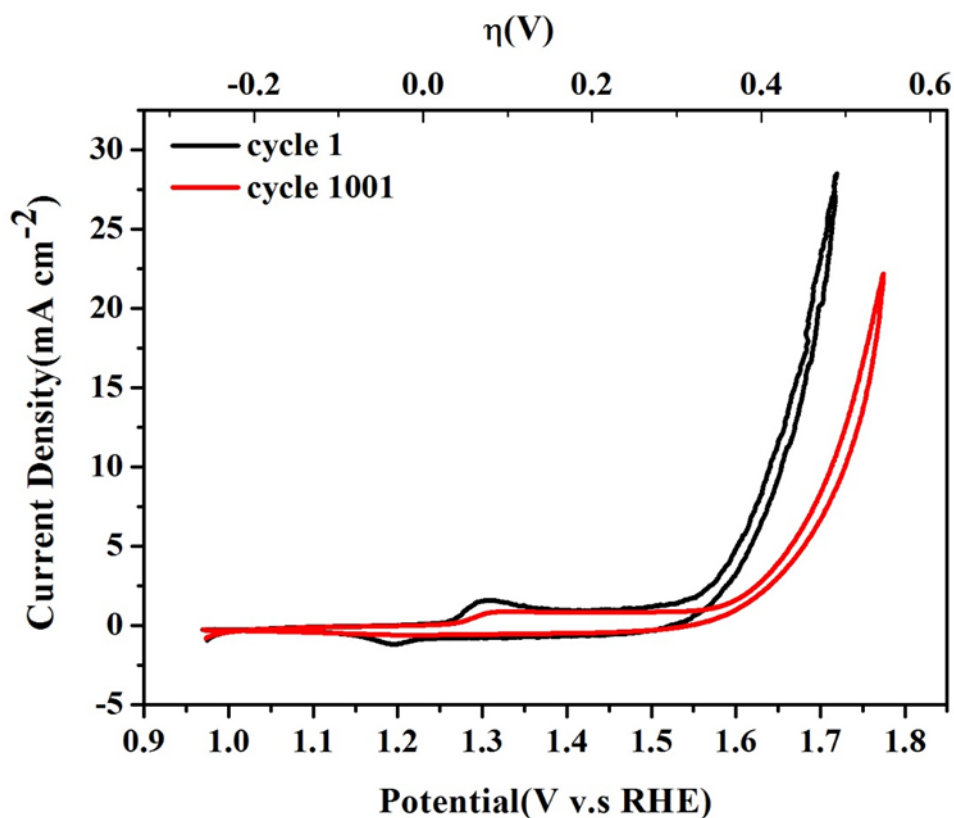


圖 3- 35 物理混合 NiO、CoO 及 rGO 後的 OER 活性測試圖。

3.11 以氯化鎳代替硝酸鎳作為前驅物合成催化劑

在發現帶有硝酸根及醋酸根前驅物對於催化劑上的合成有許多的差異後，接著我們改以氯化鎳取代硝酸鎳作為前驅物來合成催化劑，看晶相、OER 及形貌上有何不同，合成步驟則是跟 NC-A 相同，但將硝酸鎳換成氯化鎳。在晶相方面，以氯化鎳合成出的催化劑為 $(\text{H}_3\text{O})_2\text{NiO}_2$ ，鈷的部分則偏向非晶相，並沒有對到鈷的晶相。而形貌上也與 NC-A 和 NC-N 不同，並沒有呈現顆粒狀，而是許多片狀結構所組成(圖 3-36)。在 OER 活性上則是變得比較差，過電位在 0.43 V(v.s RHE)，相較於 NC-A(過電位 0.38 V v.s RHE)來說差了 50 mV(圖 3-35)。接下來的研究我們會繼續探索，在這樣的一個系統下，不同的陰離子對於金屬氧化物的形成造成什麼影響。

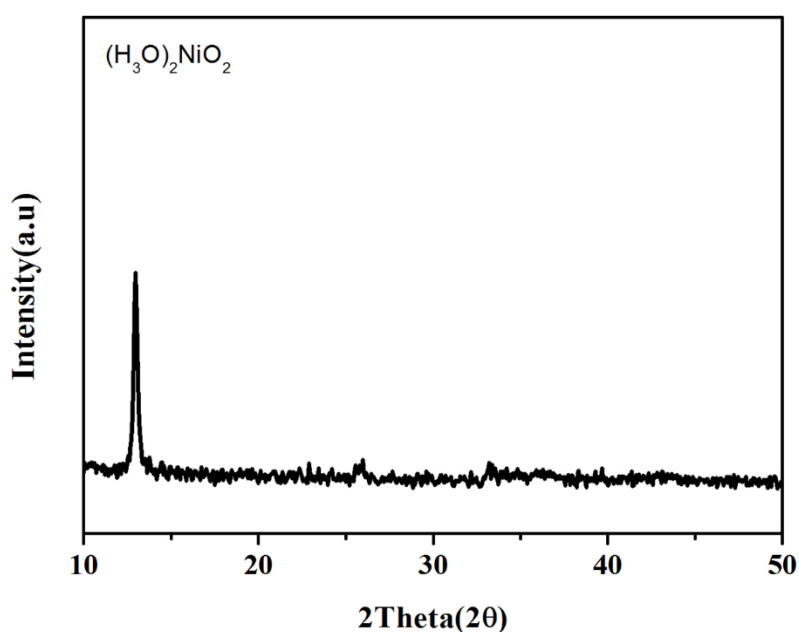


圖 3-36 以氯化鎳所合成出之催化劑的 XRD 圖譜，晶相為 $(\text{H}_3\text{O})_2\text{NiO}_2$ (JCPDS 73-2408)。

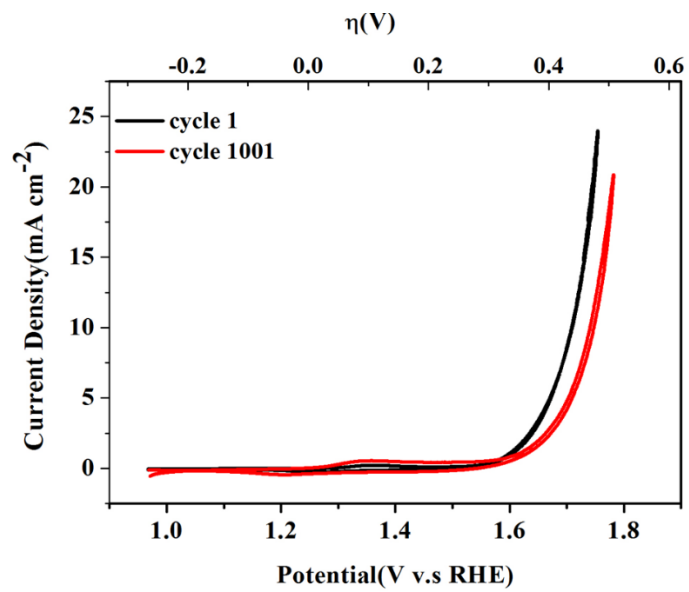


圖 3-37 以氯化鎳所合成出的金屬氧化物的 OER 活性測試圖。

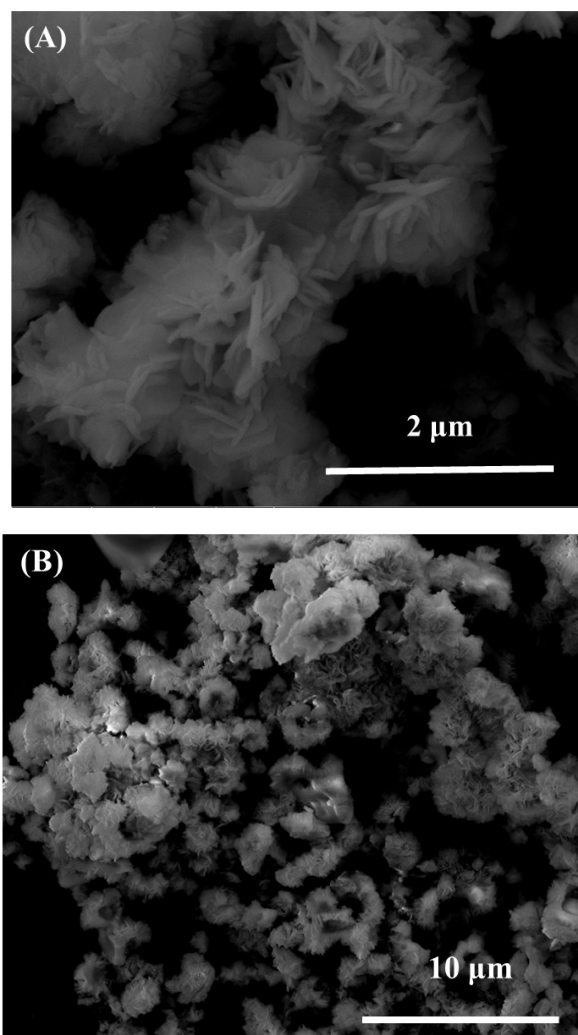


圖 3-38 以氯化鎳所合成出的金屬氧化物的 SEM 表面形貌圖。

第四章、實驗結果討論

4.1 中空球結構對催化上的影響

經由硝酸鎳及醋酸鈷合成出的 GNC-A 為中空球 (Hollow Sphere) 的特殊結構，所以我們想探討中空結構對於催化活性上有沒有造成什麼影響。在 Nai, J. W. et al. 的文獻中，有合成出鈷鎳氧化物的 Nanocage，並指出中空結構有比較好的 OER 催化活性⁶。

在我們自己的研究中，從 TEM 中可看出 GNC-A 及 GNC-N 分別為中空球及實心球結構，不加入 GO 的 NC-A 及 NC-N 也分別為中空及實心的結構，為了排除 GO 的影響，我們以 NC-A 及 NC-N 來做探討。從 NC-A 及 NC-N 的 OER 催化來看，NC-A 的過電位在 0.38 V (10 mA cm^{-2})，而 NC-N 的過電位是在 0.41 V，可見中空球的結構有利於 OER 的催化活性，在動力學方面，NC-A (126 mV dec^{-1}) 的 Tafel slope 也比 NC-N (163 mV dec^{-1}) 來的小。明顯可以看出中空結構有利於 OER 催化反應，可能是因為中空結構與電解質的接觸面積較大，使得中空結構在 OER 活性及動力學方面都有較好的表現。

4.2 OER 穩定性差異原因探討

從表 3-5 可以看出 GNC-A 在 OER 催化穩定性上明顯比 GNC-N 及 GNC-NA 來得差，在 1000 次催化循環後，只有 GNC-A 的 decay 大於 10% (16.4%)，GNC-N 及 GNC-NA 分別 decay 了 3.0% 及 2.5%。而不加 GO 的情況下，NC-A 是幾乎沒有 decay，NC-N 則是 decay 26.4%，所以同樣是中空結構的 GNC-A 和 NC-A 以及同樣是非中空結構的 GNC-N 和 NC-N，在有加 GO 和沒加 GO 的情況下，OER 穩定度上有極大的差異，合理猜測是由於 GO 跟金屬氧化物結合方式的不同所造成。

從 GNC-A 及 NC-A 的 SEM 圖中可看出，無論有沒有 GO，都會形成中空結

構，所以我們認為 GNC-A 的合成中，鈷、鎳奈米粒子(~ 2 nm)會先聚集形成中空球之後，GO 才包覆上去。而 GNC-N 的合成過程中，則不會形成中空結構，所以奈米粒子會分散在 GO 上。而在先形成中空球的 GNC-A，由於中空球大小在 200-400 nm 之間，相較於不會形成中空球的 GNC-N 而言，中空球與 GO 的接觸面積會變小，所以在 OER 反應劇烈產生氧氣的狀況下，GNC-A 的 graphene 比較容易從中空球上剝離而造成活性下降，因此造成 OER 穩定性差。

我們有將已經合成好的 GNC-A 用己烷加酒精的混合溶液去做更多次的清洗，發現原本未經過多次清洗前，TEM 下可以明顯看到有 graphene 包覆在中空球上，而在經過己烷加酒精的混合溶液去做更多次的清洗後，TEM 下卻看不到 graphene 包覆在上面(圖 4-1)，且從拉曼光譜中可看出，原本屬於 GO 特徵峰的 D、G band 在經過多次清洗後消失了，推測可能是清洗過程中，造成 graphene 剝落。所以 GNC-A 的 OER 穩定性差應該是因為 graphene 會剝落。

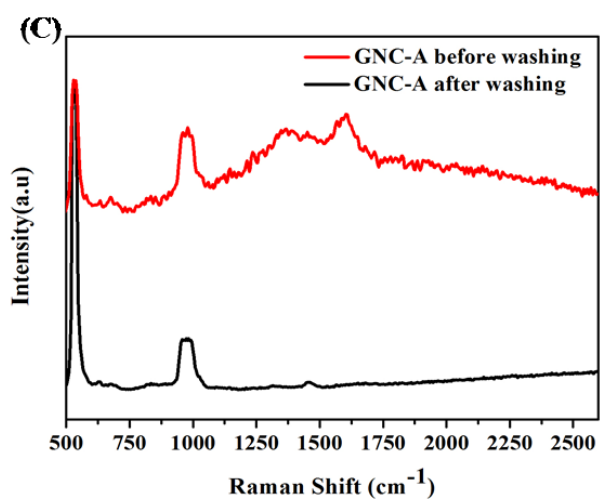
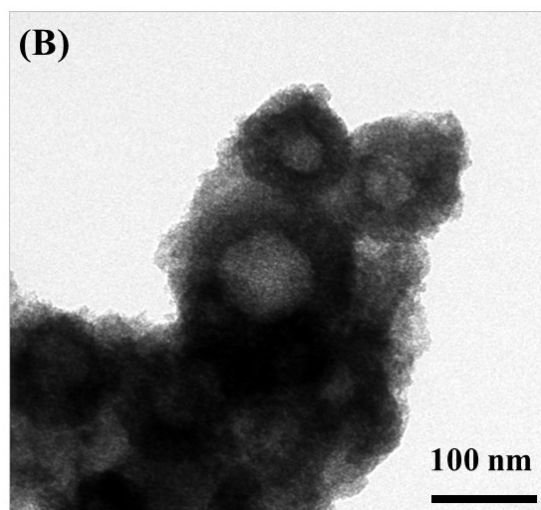
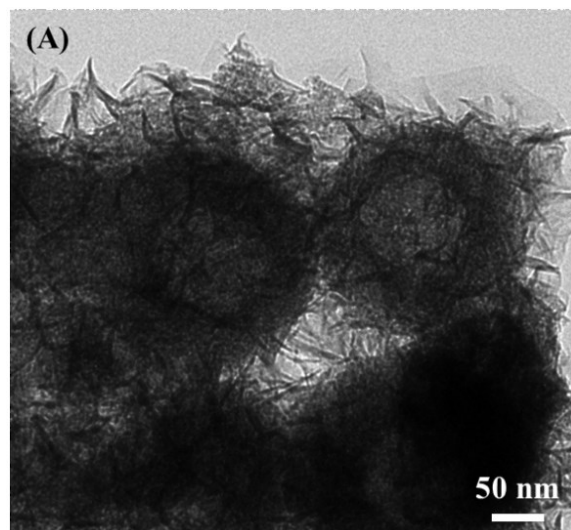


圖 4- 1. (A) GNC-A 未用己烷加酒精清洗前。(B) GNC-A 用己烷加酒精多次清洗。(C) GNC-A 在清洗前後的 Raman 光譜。

4-3 形成中空球的可能原因

在 GNC-A 的合成中，使用了油胺作為界面活性劑，而油胺本身不溶於水但溶於 DMF 中，所以中空球形成的原因可能是以微胞的形式生成⁶³，油胺會先配位在金屬離子上，使得接金屬的一端親水，長碳鏈的一端疏水，因此會在水跟 DMF 的接面上聚集，在加入鹼之後成核形成中空球。

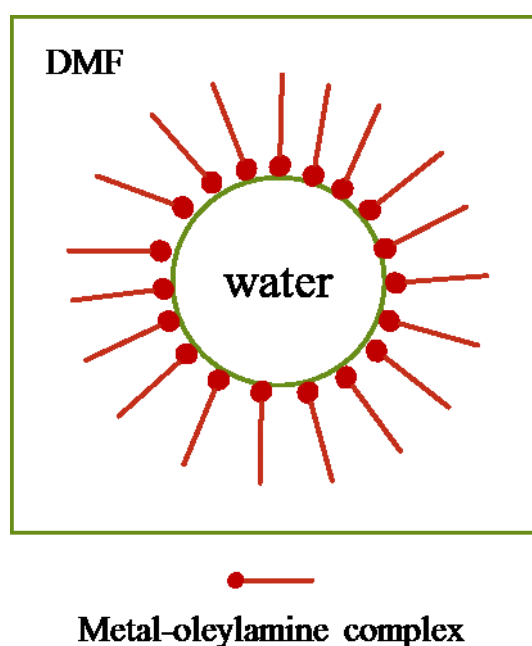


圖 4-2 中空球形成示意圖

4.4 陰離子效應

在這項研究中，我們認為帶有不同陰離子(醋酸根、硝酸根)的金屬前驅物，在相同合成過程中，會造成最後合成出來的催化劑結構上的不同，在醋酸根存在的情況下，會產生中空結構的催化劑，而在只有硝酸根存在的狀況下，則是會形成實心結構的催化劑。由於陰離子不同造成催化劑結構上的差異，進而使得催化行為上有所不同，在 OER 催化活性上，具有中空結構的 GNC-A 具有較好的活性，實心結構的 GNC-N 則較差，而在 ORR 催化上恰好相反，實心結構的 GNC-

N 有較好的催化活性。而在文獻中也有關於陰離子造成晶體形狀不同的例子⁶⁴。

而醋酸根及硝酸根的差異，根據 hard-soft acid-base theory，硝酸根為較 hard 的鹼，而鈷、鎳二價離子為 hard 的酸，因此硝酸根可能造成油胺配位在金屬上的程度較差，而使得反應過程過中不會形成微胞的狀態，所以不會有中空結構的生成。

另一方面，醋酸根及硝酸根也會對 graphene 的堆疊方式產生影響。因為沒有加 GO 合成的 NC-A (起始電位 0.81 V v.s RHE) 及 NC-N (起始電位 0.80 V v.s RHE) 在 ORR 活性上是差不多的，但加上 GO 後的 GNC-A 及 GNC-N 在 ORR 活性上卻有 50 mV 的差距，在只有硝酸根的情況下，從 GNC-N 的 TEM 及 SEM 圖中可以看到許多 graphene 因為堆疊而產生的絲狀，所以這種絲狀的 graphene 可能是 GNC-N 有比較好的 ORR 活性的原因，起始電位在 0.90 V v.s RHE (表 3-5)。而 ORR 電子轉移數方面，graphene 的加入明顯提升了 ORR 的電子轉移數，但在 GNC-N 的 ORR 電子轉移數方面，則是較差的(3.65-3.75)，而 GNC-A、GNC-N 及 GNC-NA 的 IR 光譜中，可以明顯看到 GO 的含氧官能基訊號，其主要的特徵鋒在 1740 cm⁻¹、1570 cm⁻¹、1370 cm⁻¹、1227 cm⁻¹ 及 1063-1000 cm⁻¹，分別對應到 C=O、C=C、C-O (ether)、C-O (epoxide) 及 C-O (hydroxyl) 的官能基訊號，但其中只有 GNC-N 還看得到 C=O 的官能基訊號(圖 4-3)，可能是由於 NO₃⁻ 在反應過程中可以被還原成 NO₂⁻， $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 0.94 \text{ eV}$ ⁶⁵，所以硝酸根具有氧化性，導致 GNC-N 的 GO 還原性較差，導電度下降，導致 ORR 電子轉移數差。

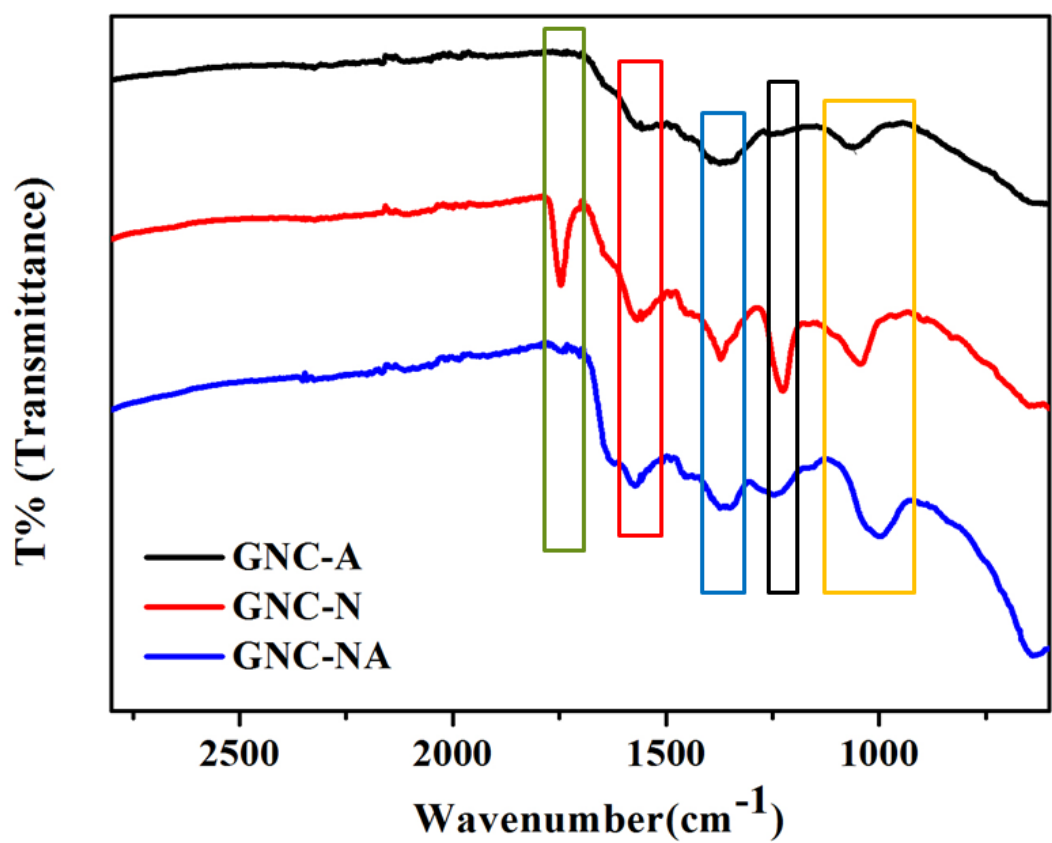


圖 4-3 GNC-A、GNC-N、GNC-NA 的 IR 光譜圖，主要的特徵鋒在 1740 cm^{-1} 、 1570 cm^{-1} 、 1370 cm^{-1} 、 1227 cm^{-1} 及 $1063\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ，分別對應到 C=O、C=C、C-O (ether)、C-O (epoxide) 及 C-O (hydroxyl) 的官能基訊號。

4.5 有晶相與非晶相對 OER 活性的影響

在一開始改變水熱溫度找最佳條件的實驗中，我們發現水熱溫度的改變也會造成晶相與非晶相的差異，所以我們進一步合成 140°C 下水熱的 GNC-A，來比較 GNC-A 的 OER 活性來源是有晶相的 NiO 或 CoO 還是非晶相所提供。從 XRD 的圖譜中，可看出 140、150°C 的訊號是比較偏向非晶相，而 160、170°C 的訊號則是 NiO、CoO 的晶相，而在 OER 催化活性的測試上，140°C 水熱的 GNC-A 在 OER 活性上是最差的，170°C 水熱的 GNC-A 在 OER 催化上則是最好的，因此我們認為 OER 催化的活性來源是來自於晶相較明顯的 NiO 及 CoO(圖 4.4、圖 4.5)。

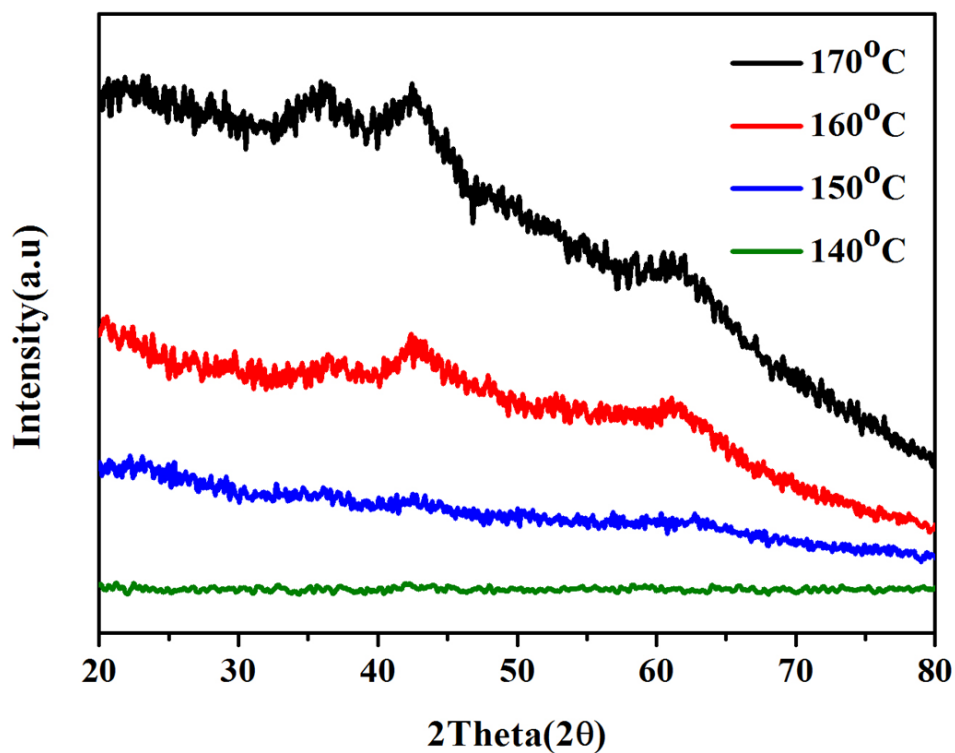


圖 4-4 GNC-A 在不同水熱溫度下所合成得到之催化劑的 XRD 圖譜，分別為 140°C、150°C、160°C 及 170°C，其中 140°C、150°C 偏向非晶相，160°C 及 170°C 則為有晶相(NiO 及 CoO)。

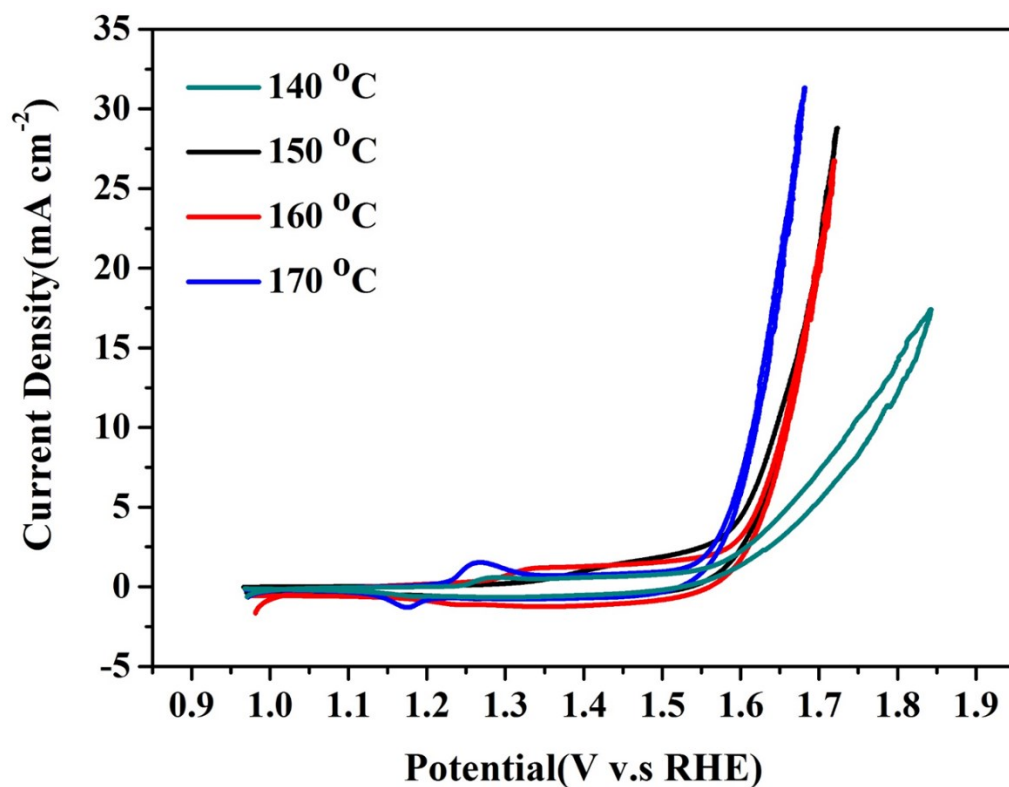


圖 4-5 GNC-A 在不同水熱溫度下合成出之催化劑所測得的 OER 活性測試圖，分別為 140°C、150°C、160°C 及 170°C。

第五章、結論

在本研究中，合成中所使用的金屬前驅物的陰離子(醋酸根或硝酸根)對於催化上有很大的影響。用醋酸鈷合成出之催化劑會具有中空球結構(NC-A)，而硝酸鈷合成出之催化劑為非中空之結構(NC-N)，而中空結構由於跟電解質接觸面積較大，有利於 OER 催化。

在加跟不加 GO 的控制實驗上，可以知道 GO 不會影響中空結構的形成。而 GNC-A 的合成過程中，我們推測是先形成中空球，然後 GO 才會包覆在上面，所以金屬氧化物與 GO 的結合性較差，容易被破壞，所以 OER 穩定性差。

而由於合成過程中使用油胺作為界面活性劑，所以中空球的形成可能是以類似微胞的方式形成，而醋酸根及硝酸根由因為跟金屬離子的親和力不同而造成中空與非中空結構的差異，影響催化上行為。且醋酸根與硝酸根對 GO 的堆疊也有影響，也造成了催化行為上的差異。

在未來研究中，我們將嘗試以不同的金屬用相同的合成方法，試看看相同的方法，是否適用於不同的金屬，也能夠合成出中空球結構。初步的嘗試中已經有以相同的合成方式，合成出 Ni 跟 Mn 和 Co 跟 Fe 的中空球。

參考文獻

- (1) Jorissen, L. *J. Power Sources* **2006**, *155*, 23-32.
- (2) Park, S. S., Y.; Liu, J.; Wang, Y. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9331.
- (3) Jiang, S. Z., C.; Dong, S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3593.
- (4) Liang, Y.; Wang, H.; Zhou, J.; Li, Y.; Wang, J.; Regier, T.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3517-3523.
- (5) Liang, Y.; Li, Y.; Wang, H.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T.; Dai, H. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780-786.
- (6) Nai, J. W.; Yin, H. J.; You, T. T.; Zheng, L. R.; Zhang, J.; Wang, P. X.; Jin, Z.; Tian, Y.; Liu, J. Z.; Tang, Z. Y.; Guo, L. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401880.
- (7) Stern, L. A.; Hu, X. *Faraday Discuss* **2014**, *176*, 363-379.
- (8) Gong, M.; Li, Y.; Wang, H.; Liang, Y.; Wu, J. Z.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T.; Wei, F.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8452-8455.
- (9) Guo, S.; Zhang, S.; Sun, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8526-8544.
- (10) Yu, D. S.; Nagelli, E.; Du, F.; Dai, L. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2165-2173.
- (11) Tan, Y.; Xu, C.; Chen, G.; Fang, X.; Zheng, N.; Xie, Q. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4584-4591.
- (12) Qu, L.; Liu, Y.; Baek, J. B.; Dai, L. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321-1326.
- (13) Gong, K.; Du, F.; Xia, Z.; Durstock, M.; Dai, L. *Science* **2009**, *323*, 760-764.
- (14) Jahan, M.; Bao, Q.; Loh, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6707-6713.
- (15) Yu, L. P., X.; Cao, X.; Hu, P.; Bao, X. *J. Catal.* **2011**, *282*, 183-190.
- (16) Nørskov, J. K. R., J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jonsson, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886-11892.
- (17) Li, X. L., G.; Popov, B. N. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6373-6378.
- (18) Guo, J. H., A.; Chu, D.; Chen, R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4324-4330.

- (19) Kanan, M. W. a. N., D. G *Science* **2008**, *321*, 1072.
- (20) Yeo, B. S.; Bell, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5587-5593.
- (21) Hamdani, M. S., R. N.; Chartier, P. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, *5*, 556-577.
- (22) Lyons, M. E.; Brandon, M. P. *Phys. Chem.* **2009**, *11*, 2203-2217.
- (23) Chen, G., Bare, S. R. and Mallouk, T. E. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1092-A1099.
- (24) Wang, Z. L.; Xu, D.; Xu, J. J.; Zhang, X. B. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7746-7786.
- (25) Cheng, F.; Chen, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2172-2192.
- (26) Zhu, C.; Dong, S. *Nanoscale* **2013**, *5*, 1753-1767.
- (27) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906-3924.
- (28) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J. H.; Kim, P.; Choi, J. Y.; Hong, B. H. *Nature* **2009**, *457*, 706-710.
- (29) Hasan, T.; Torrisi, F.; Sun, Z.; Popa, D.; Nicolosi, V.; Privitera, G.; Bonaccorso, F.; Ferrari, A. C. *Phys. Status Solidi B* **2010**, *247*, 2953-2957.
- (30) Fan, Z. W., K.; Wei, T.; Yan, J.; Song, L.; Shao, B. *Carbon* **2010**, *48*, 1686-1689.
- (31) Kaniyoor, A. B., T. T.; Ramaprabhu, S. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8467.
- (32) Lee, J. W.; Ahn, T.; Soundararajan, D.; Ko, J. M.; Kim, J. D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6305–6307.
- (33) Kudin, K. N. O., B.; Schniepp, H. C.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A.; Car, R. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 36-41.
- (34) Sobon, G. S., J.; Jagiello, J.; Kozinski, R.; Zdrojek, M.; Holdynski, M.; Paletko, P.; Boguslawski, J.; Lipinska, L.; Abramski, K. M. *Opt. Express* **2012**, *20*, 19463-49473.

- (35) Reich, S.; Thomsen, C.; Raman Spectroscopy of Graphite *Philos. Trans. R. Soc. London, S. A.* **2004**, *362*, 2271–2288; .
- (36) Yan, W.; Yang, Z.; Bian, W.; Yang, R. *Carbon* **2015**, *92*, 74-83.
- (37) Bonaccorso, F. L., A.; Hasan, T.; Sun, Z.; Colombo, L.; Ferrari, A. C. *Mater. Today* **2012**, *15*, 564-589.
- (38) Deng, D. H. P., X. L.; Yu, L. A.; Cui, Y.; Jiang, Y. P.; Qi, J.; Li, W. X.; Fu, Q. A.; Ma, X. C.; Xue, Q. K.; Sun, G. Q.; Bao, X. H. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1188-1193.
- (39) Chen, S. D., J.; Ran, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3693–3699.
- (40) Zhao, Y.; Nakamura, R.; Kamiya, K.; Nakanishi, S.; Hashimoto, K. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2390.
- (41) Kim, H.; Lee, K.; Woo, S. I.; Jung, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 17505-17510.
- (42) Gao, M.; Sheng, W.; Zhuang, Z.; Fang, Q.; Gu, S.; Jiang, J.; Yan, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7077-7084.
- (43) Xiao, J.; Wan, L.; Wang, X.; Kuang, Q.; Dong, S.; Xiao, F.; Wang, S. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3794-3800.
- (44) Zhao, Y. S., B.; Huang, X.; Liu, H.; Su, D.; Sun, K.; Wang, G. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5402-5408.
- (45) Basharat, F.; Rana, U. A.; Shahid, M.; Serwar, M. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 86713-86722.
- (46) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- (47) Debarati, R. C., C, S.; Amit, P. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 15138–15145.
- (48) Ai, K. L. L., Y. L.; Lu, L. H.; Cheng, X. L.; Huo, L. H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3365-3370.

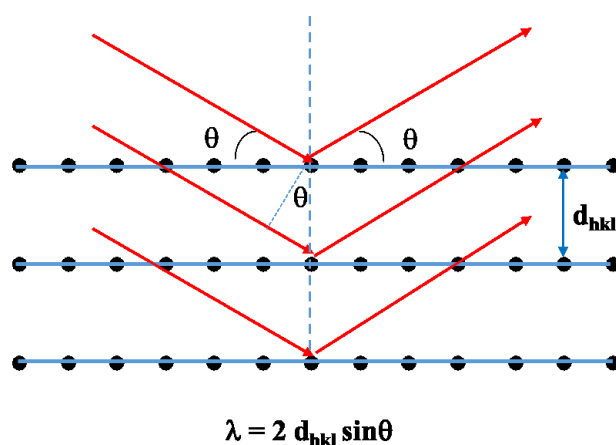
- (49) Bosch-Navarro, C.; Coronado, E.; Martí-Gastaldo, C. *Carbon* **2013**, *54*, 201-207.
- (50) Salavati-Niasari, M. M., N.; Davar, F. *J. Alloys Compd.* **2010**, *493*, 163-168.
- (51) Mao, S. W., Z.; Huang, T.; Hou, Y.; Chen, J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 609-616.
- (52) Zheng, B. W., J.; Wang, F. B.; Xia, X. H. *Electrochem. Commun.* **2013**, *28*, 24-26.
- (53) Li, Y.; Hasin, P.; Wu, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1926-1929.
- (54) Ming, Q., Y.; Yu, H, Li; Shuang, Y.; Peng, F, L.; Lin, F, P.; Le, Z.;; Hua, G., Y. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 14101-14104.
- (55) Roche, L. C., E.;; Chatenet, M. V., J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1434-1443.
- (56) Spivey, J., J.; Dooley, K, M. *Catalysis* **2007**, *20*, 309-337.
- (57) Muzart, J. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8313-8323.
- (58) Sun, Y. M. H., X. L.; Luo, W.; Huang, Y. H. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13826.
- (59) Li, M. W., W.; Ren, W.; Cheng, H.-M.; Tang, N.; Zhong, W.; Du, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 103107.
- (60) Zhang, L.; Xia, Z. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11170-11176.
- (61) Lang, J. W.; Kong, L. B.; Wu, W. J.; Luo, Y. C.; Kang, L. *Chem. Commun.* **2008**, 4213-4215.
- (62) Ma, T. Y.; Dai, S.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13925-13931.
- (63) Pan, W. Y., J.; Ning, G.; Lin, Y.; Wang, J. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 280-283.
- (64) Filankembo, A. G., S.; Lisiecki, I.; Pileni, M. P. J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7492-7500.
- (65) Chen, K. X., D. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1739– 1746.

附錄

一、實驗鑑定方法

1.1 X-ray 繞射分析(X-ray diffraction)

X-ray 的波長接近固體內原子與原子間的距離，而一個結晶的固體，是已原子的有序排列所形成的三度空間結構，正好可視為一種光柵。當 X-ray 照射到晶體上時，X-ray 被各層原子反射出來的路徑不一樣，產生光程差而造成干涉現象，當光程差為波長的整數倍時，產生建設性干涉，即布拉格繞射 $n\lambda = 2d \sin\theta$ ，不同的晶相的晶面間距(d-spacing)皆不同，因此 X-ray 繞射可以用來鑑定晶體的晶相。儀器型號: D2 Phaser，CuK α X-ray，掃描範圍 20~80° (2 θ)。



附錄圖 1- 1. XRD 原理示意圖



附錄圖 1- 2.XRD 儀器圖

1.2 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope)

掃描式電子顯微鏡(SEM)是藉由電子鎗產生高能電子束，經過電磁透鏡聚焦到試片上，再利用掃描線圈偏折電子束對試片表面做二度空間上的掃描。而當電子束與試片作用後會產生二次電子、背向散射電子、吸收電子、歐傑電子及特徵 X-ray 等多種訊號，而一般的 SEM 主要會偵測二次電子及背向散射電子進行成像，可以用來觀測樣品的表面三維結構，而特徵 X-ray 則可用來做元素分析(EDS: Energy Dispersive Spectroscopy)。儀器型號: FEI Inspect F50，加速電壓為 10 kV-30 kV，工作距離 10 mm。試片製備:將少量樣品粉末分散於酒精中，再以毛細管吸取點於矽晶片上。



附錄圖 1-3.SEM 儀器圖

1.3 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy)

穿透式電子顯微鏡利用高能電子束穿透厚度低於 100 nm 的試片，其利用電磁透鏡來聚焦、偏折加速的電子，使電子打在樣品上而產生穿透電子束及彈性散射電子，再利用電磁透鏡擷取穿透電子及彈性散射電子進行明暗對比的成像，可用來觀察樣品的微小結構，或利用電子束與樣品間產生的繞射圖譜進行細部結構的晶體鑑定。儀器型號: JEOL TEM-3010 Analytical Scanning Transmission Electron Microscope，加速電壓: 200 kV。試片製備:將樣品粉末以 0.5 mg 分散在 1 ml 酒精中，再以滴管滴 5-10 滴至銅網上。



附錄圖 1- 4. TEM 儀器圖(圖片來源: <http://khvic.nsysu.edu.tw/khvic/JL/53.htm>)

1.4 電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy)

電子能譜儀，簡稱 XPS，工作原理是藉由 X-ray 照射到樣品上，使樣品的內層電子或價電子激發游離，被激發游離出來的電子稱作光電子，XPS 即是偵測游離出的光電子之動能，再經由公式 $E_b(\text{Binding Energy}) = h\nu - (E_k + \Phi)$ 可得到束縛能的大小， $h\nu$ 為 X-ray 光子的能量， E_k 為光電子的動能， Φ 為功函數，而不同原子對於電子的束縛能(Binding Energy)皆不同，因此可以用來分析樣品中所含的元素以及價數，適合用來做樣品的定性及定量分析。



附錄圖 1- 5. XPS 儀器圖

(圖片來源: <http://www.ncku.edu.tw/~facility/facility/devices/esca.htm>)