



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

大面積石墨烯-鈷錳氧化物薄膜在產氧反應上之應用

Large area graphene – cobalt manganese oxide thin film for
oxygen evolution reaction

研究生：楊長穎

Chang-Ying Yang

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 105 年 7 月

July 2016

誌謝

轉眼間，即將就要畢業為社會努力工作了，記得在大二下學期末時，因為蘇家永學長的介紹，吸引了我來到這間無機奈米材料實驗室，其中經歷了比較輕鬆的專題生也經歷了較忙碌的碩士生，真的讓我學到了許多。

在剛來實驗室時，已經有四位可靠的學長姐，郭承冀學長與藍文婕學姊是實驗室第一屆的研究生，蘇家永學長及陳俊德學長是專題生，一開始由郭承冀學長帶我做實驗，在他的不厭其煩的指導下，我學到了許多相關的儀器原理以及實驗方法。而藍文婕學姊幽默隨和的個性也讓我覺得進入這個實驗室沒有任何格格不入的感覺。到後來陳俊德學長因為大學要畢業了，所以轉而向他學製作薄膜的方法，並繼續往下研究下去。李尉勤學長是第二屆的研究生，他是個開心果，因為他活潑開朗的個性，常帶給我們實驗室同學許多的樂趣，也緩和了做研究時帶來的壓力。

跟我同一屆的劉曉潔及高偉堯同學、因為他們優異的英文能力，解決了許多我讀論文所遇到的問題，除了他們以外，還有大四的王歲、胡鑫學弟及何俞萱學妹他們也各自幫實驗室分擔了一些工作及研究，讓整個實驗室能有效率地運作下去。

我也要感謝即將跟我一起畢業的夥伴，我常常和邱煜翔同學討論研究時所遇到的問題以及如何解決，也要謝謝他幫我拍了許多 SEM，讓我的研究能順利進行。另外兩位夥伴分別是田力文和陳威銓同學，在實驗上他們也提供了些不錯的建議，此外，從他們身上我了解許多實驗以外的事情，如關於股票情勢、時事、就業及當兵等資訊。

張仁懷學弟是大三的專題生，雖然他比較晚進實驗室，但因為他特別會聊天打屁的特質，很快就融入我們，一開始是給朱婕瑜同學帶，並交接實驗，後來因為我比較忙碌的原因，老師請他來幫我分擔一些實驗的工作，很感謝他減輕我實驗許多的負擔。

最後要誠心地感謝我的指導教授陳軍互老師，從我剛進實驗室當專題生到現在的研究生已經三年了，當中所學到的東西是沒有辦法一一細數的，老師花了許多時間耐心地教導我們化學專業知識、儀器原理、邏輯思考、作為一個研究生應該要具備甚麼能力以及在遇到問題時該如何解決，除此之外，我也有接管理帳務的工作，從管理帳務的過程中，常常會有許多問題需要問學校的行政人員，但每個行政人員講話方式、處理方式都不一樣，這也讓我學到了如何應答來讓對方聽懂我的問題，這是難得的寶貴經驗，在這三年的研究生涯中，雖然辛苦但充實，所學到的東西是無價的，相信未來進實驗室的學弟妹也會感同身受。

長穎 楊

2016 年 7 月 於中山大學化學系

摘要

地球不可再生能源逐漸短缺，發展乾淨綠色能源是必要的，水分解反應產生的氫氣及氧氣是潔淨能源之一，但水分解反應所需施加的能量往往大於潔淨能源可生成的能量，而產氧反應(Oxygen evolution reaction, OER)是造成能量耗損過大的主因，所以需要催化劑來促進反應進行。在本研究中利用簡易的氧化還原方法，並透過加熱升溫來合成鈷錳氫氧化物薄膜(Cobalt manganese oxide hydroxide, CMOH)的催化劑，此方法快速以及能大面積鍍膜，且在複雜物體表面上亦能成功鍍膜。

本研究在一開始是使用硫酸鈷前驅物來合成薄膜(CMOH-sulfate, CMOH-S)，但由於用醋酸鈷來合成的薄膜(CMOH-acetate, CMOH-A)擁有更優異的光學性質，因此後續實驗轉而使用醋酸鈷合成。我們對 CMOH-S 及 CMOH-A 做了一系列鑑定及研究薄膜的產氧反應催化活性，以及加入以化學氣相沉積法製備的石墨烯對於催化活性的影響。由 CMOH-S 及 CMOH-A 薄膜在 SEM 中的表面形態、紫外-可見光吸收光譜及 AFM 薄膜透光度的比較中可得知厚度上的差異，CMOH-A(87.15%，於 550 nm 處) > CMOH-S (60.39%，於 550 nm 處)；在 AFM 厚度量測中，CMOH-S (120 nm) > CMOH-A (60 nm)，但 CMOH-A 薄膜後來由 TEM 鑑定發現薄膜僅 5-10 nm 而不是 60 nm，經 HRTEM 可得知 CMOH-A 薄膜為非晶相。我們也發現不同鈷前驅物合成的薄膜雖然在光學性質上有差異，但在 OER 催化活性上是沒有改變的，藉由增加 CMOH-A 薄膜的邊長/面積大小可得知薄膜的活性點是在於 FTO 導電玻璃與薄膜的交界處，所以薄膜厚度大小才會對於 OER 活性沒有影響。

最後，經研究後發現單層石墨烯在 OER 催化上扮演了保護催化劑的角色，只提升非常小的催化活性，而多層石墨烯則會影響氧氣的排出進而影響催化活性。我們也發現將覆蓋單層石墨烯後的 CMOH-A-G 薄膜在 Ar 氣體下高溫鍛燒後可使 OER 穩定度有更大的提升，經 3000 次循環掃描後電流僅損失 7.6%，過電位仍維持在 0.47 V (以 10 mA cm^{-2} 為基準)。

關鍵字：鈷錳金屬氧化物、產氧反應、石墨烯、陰離子效應、穩定性

Abstract

It is necessary to develop clean and green energy because of the shortage of non-renewable energy. The hydrogen and oxygen generated by water splitting is one of the solution for clean energy. However, energy required for water splitting is usually greater than energy generated by water splitting. Oxygen evolution reaction (OER) is the main reason of excessive energy consumption in the splitting process, thus it is necessary to prepare a catalyst to promote the OER. In this research, by a simple redox method with heating, we successfully synthesized cobalt manganese oxide hydroxide (CMOH) catalyst. This method is fast and simple; efficiently deposit catalytic thin film on large area substrate even on complex surfaces.

At first, we used cobalt sulfate as precursor to prepare catalytic films (CMOH-sulfate, CMOH-S) for electrochemical measurement. However, the films (CMOH-acetate, CMOH-A) prepared by cobalt acetate have superior optical properties to CMOH-S, so we chose cobalt acetate for subsequent experiments. To further understand the difference between CMOH-S and CMOH-A, We characterized these two thin film by a series of characterization. The results of UV-visible and AFM show that the thickness of CMOH-A is smaller than CMOH-S thus has higher transmittance. CMOH-A have transmittance of 87.15% with thickness of 60 nm versus CMOH-S having 60.39% transmittance and 120 nm thickness. We further confirmed the thickness of CMOH-A to be 5 to 10 nm by TEM (rather than 60 nm by AFM), and the composition is amorphous. Despite the difference on optical property, CMOH-S and CMOH-A exhibit almost the same on OER activity. To study the reason, we altered the length/area ratio of CMOH-A films, knowing that the active sites actually lie at the interface of catalyst and FTO glass.

Finally, after covering a layer of graphene on the catalytic thin films and go through 500°C calcination under Ar, we tremendously raise the stability of OER catalyzing

process, with only 7.6% decay of current after 3000 circles scanning and still remain at same over potential (0.47 V at 10 mA cm⁻²).

Keyword : cobalt manganese oxide, oxygen evolution reaction, graphene, anion effect, stability

目錄

誌謝	i
摘要	iii
Abstract.....	iv
目錄	1
圖目錄	4
表目錄	9
第一章、緒論	10
1.1 研究動機.....	11
1.2 研究背景.....	12
1.2.1 氧化還原方法製備二元金屬氧化物	12
1.2.2 鈷氧化物的應用	12
1.2.3 石墨烯歷史及性質介紹	13
1.2.4 石墨烯拉曼光譜	16
1.2.5 石墨烯合成方法-化學剝離法及化學氣相沉積法	19
1.2.5.1 化學剝離法	19
1.2.5.2 化學氣相沉積法	20
1.2.6 產氧反應	22
第二章、實驗樣品合成與鑑定方法	24
2.1 實驗藥品.....	24
2.2 於 FTO 導電玻璃上生成鈷錳氫氧化物薄膜	25
2.2.1 FTO 導電玻璃清洗.....	25
2.2.2 清洗前與清洗後的 FTO 玻璃個別鋪上石墨烯後的完整性差異	26

2.2.3 生成鈷錳氫氧化物薄膜	27
2.2.4 生成鈷錳氧化物薄膜	27
2.3 製備單層石墨烯.....	29
2.3.1 三步合成單層石墨烯	29
2.3.1.1 電拋光處理 (electropolish treatment).....	29
2.3.1.2 銅箔高溫預處理	30
2.3.1.3 單層石墨烯合成	30
2.3.2 單層石墨烯的轉移	31
2.4 電化學裝置最佳化.....	32
第三章、研究結果	33
3.1 以硫酸鈷($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)作為前驅物所合成之薄膜鑑定	33
3.1.1 薄膜晶體結構及不同反應溫度下之表面形態	33
3.1.2 薄膜之鈷錳元素間比例變化	38
3.2 CMOH-S 薄膜電化學活性.....	42
3.2.1 改變薄膜反應條件對 OER 活性的影響	42
3.2.2 改變鈷錳前驅物之莫耳比對 OER 活性的影響	43
3.3 以醋酸鈷($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)作為前驅物所合成之薄膜鑑定	47
3.3.1 薄膜晶體結構及不同反應溫度下之表面形態	47
3.3.2 薄膜之鈷錳元素比例鑑定	51
3.3.3 薄膜鈷與錳的價態判定及厚度量測	54
3.3.4 以穿透式電子顯微鏡鑑定薄膜晶體結構以及厚度量測	59
3.3.4.1 CMOH-A 薄膜於穿透式電子顯微鏡下之鑑定	59
3.3.4.2 CMO-A-Air 薄膜於穿透式電子顯微鏡下之鑑定	64
3.3.4.3 CMO-A-Ar 薄膜於穿透式電子顯微鏡下之鑑定	67
3.4 CMOH-A 薄膜電化學活性	70

3.4.1 CMOH-S 與 CMOH-A 薄膜於 OER 活性的表現	70
3.4.2 使用水熱法合成之 CMOH-A 薄膜對於 OER 活性之影響	70
3.4.3 薄膜 OER 活性點的探討	72
3.4.4 增加 OER 的活性點：合成不同面積大小的薄膜	75
3.4.5 於不同酸鹼環境下合成 CMOH-A 薄膜對於 OER 活性的影響	77
3.4.6 CMOH-A 與 CMO-A-Ar 薄膜分別覆蓋石墨烯對於 OER 穩定性的影響	80
3.4.7 研究大面積 CMOH-A 的 pattern 薄膜合成方法及 OER 活性之測量	85
3.4.7.1 研究大面積 CMOH-A 的 pattern 薄膜合成方法	85
3.4.7.2 大面積 CMOH-A 的 pattern 薄膜 OER 活性之測量	90
四、討論	92
4.1 陰離子效應	92
4.2 CMOH-A 薄膜與 FTO 界面對於活性點的影響	93
4.3 於任意複雜物體、軟性基板上鍍膜	97
五、結論	98
參考文獻	99

圖目錄

圖 1-1. 以二維石墨烯為基礎的衍生材料：由左至右分別為零維的富勒烯、一維的奈米碳管、三維的石墨 ²⁹	14
圖 1-2. 由左至右分別為無石墨烯、單層石墨烯、雙層石墨烯於透光度上的改變 ³³	15
圖 1-3. 氧化石墨烯的結構 ⁴⁵	17
圖 1-4. 氧化石墨烯的拉曼光譜 ⁴⁶	17
圖 1-5. 堆疊不同層數石墨烯後的拉曼光譜 ⁴⁷	18
圖 1-6. 石墨、氧化石墨烯及還原氧化石墨烯結構示意圖 ⁵¹	19
圖 1-7. 化學氣相沉積法製備石墨烯之裝置圖 ⁵²	21
圖 1-8. 碳氫化合物於不同金屬催化劑高溫下裂解後之示意圖 (a) 鎳金屬催化 (b) 銅金屬催化 ⁵⁸	21
圖 2-1. 氧氣電漿裝置以及 FTO 基板變換成 FTO-plasma 示意圖	25
圖 2-2. (a) FTO-石墨烯的光學顯微鏡圖，(b)(c)石墨烯破洞處的圓圈中心點拉曼光譜，(d)石墨烯完整區塊的圓圈中心點拉曼光譜	26
圖 2-3. 製備 CMOH 及 CMO 薄膜之流程圖	28
圖 2-4. 銅片電拋光處理裝置圖	29
圖 2-5. Graphene 轉移流程圖	31
圖 3-1. X 光繞射圖(XRD)，黑線為 FTO-CMOH-S，紅線為鍛燒後之薄膜 FTO-CMO-S	35
圖 3-2. FTO 導電玻璃之 SEM 圖	36
圖 3-3. 於不同反應溫度下，相同反應時間(15 min)所合成 CMOH-S 薄膜之 SEM 圖，反應溫度分別為(a) room temp. (b) 50°C (c) 80°C (d) 95°C	36
圖 3-4. 於 80°C 下，不同反應時間所合成 CMOH-S 薄膜之 SEM 圖，反應時間分別為(a) 5 min (b) 15 min (c) 30 min	37

圖 3-5. 於 80°C 下，不同反應時間所合成 CMOH-S 薄膜之 (a)紫外-可見光吸收光譜 (b) 於 480 nm 處吸收度之校正曲線	37
圖 3-6. 於 80°C、反應時間 15 min 條件下所合成 CMOH-S 薄膜的 EDS 圖譜	39
圖 3-7. CMOH-S 與 CMO-S 的 XPS 光譜 (a) Co 2p (b) Mn 2p	41
圖 3-8. 於 FTO 導電玻璃上長 CMOH-S 薄膜(80°C、15 min)的 AFM 圖 (a) FTO 導電玻璃與 CMOH-S 薄膜交界處顯微鏡圖 (b) 於交界處的高低差	41
圖 3-9. 於 60°C 下、反應時間分別為 5 min、15 min 及 10 hr 下所合成之 CMOH-S 薄膜的 CV 圖，黑線為反應 15 min 之薄膜；紅線為反應 10 hr 之薄膜；藍線為反應 5 min 之薄膜；紫線為 FTO 導電玻璃背景訊號	44
圖 3-10. 反應時間 5 min、反應溫度分別為 R.T、60°C 下所合成之 CMOH-S 薄膜的 CV 圖，黑線為反應溫度 60°C 之薄膜；紅線為反應溫度 R.T.之薄膜	44
圖 3-11. 於不同反應溫度、反應時間 15 min 下所合成之 CMOH-S 與 CMO-S 薄膜的 CV 圖 (a) CMOH-S 之比較 (b) CMO-S 之比較 (c) 於 80°C、15 min 下合成之 CMOH-S 與 CMO-S 薄膜的比較	45
圖 3-12. 於 80°C、15 min、相同總 mole 數下，改變鈷與錳比例所合成之薄膜 CV 圖(a) CMOH-S 薄膜的比較 (b) CMO-S 薄膜的比較	46
圖 3-13. 薄膜 X 光繞射圖(XRD)，黑線為 FTO-CMOH-A，紅線為鍛燒後之薄膜 FTO-CMO-A	48
圖 3-14. 於 80°C 下，不同反應時間所合成 CMOH-A 薄膜之 SEM 圖，反應時間分別為 (a) 5 min (b) 15 min (c) 30 min	49
圖 3-15. 於 80°C、反應時間 15 min 下所合成 CMOH-S 薄膜之紫外-可見光吸收光譜	50
圖 3-16. 於 80°C、反應時間 15 min 條件下所合成 CMOH-A 薄膜的 EDS 圖譜 ..	52
圖 3-17. CMOH-A 薄膜的 XPS 圖譜 (a) Co 2p (b) Mn 2p	55
圖 3-18. CMO-A-Ar 薄膜的 XPS 圖譜 (a) Co 2p (b) Mn 2p	56

圖 3-19. CMO-A-Ar 薄膜的 XPS 圖譜 (a) Co 2p (b) Mn 2p	57
圖 3-20. 於 FTO 導電玻璃上長 CMOH-A 薄膜(80°C、15 min)的 AFM 圖 (a) FTO 導電玻璃與 CMOH-A 薄膜交界處顯微鏡圖 (b) 於交界處的高低差	58
圖 3-21.剖面的 FTO-CMOH-A 薄膜 TEM 圖	61
圖 3-22. FTO-CMOH-A 的 HRTEM 圖	61
圖 3-23. FTO-CMOH-A 的 HRTEM 圖 (另一區域)	62
圖 3-24. 鍍白金層的 EDS 圖譜	62
圖 3-25. FTO 導電膜的 EDS 圖譜	63
圖 3-26. CMOH-A 薄膜的 EDS 圖譜	63
圖 3-27. 剖面的 FTO-CMO-A-Air 薄膜 TEM 圖	65
圖 3-28. FTO-CMO-A 的 TEM 放大圖	65
圖 3-29. 不同區域 CMO-A 的 EDS 圖	66
圖 3-30. 圖 39 中紅色虛線處的 HRTEM 圖	66
圖 3-31. 剖面的 FTO-CMO-A-Ar 薄膜 TEM 圖	68
圖 3-32. FTO-CMO-Ar 的 TEM 圖	68
圖 3-33. FTO-CMO-Ar 的 EDS 圖譜	69
圖 3-34. FTO-CMO-Ar 的 HRTEM 圖	69
圖 3-35. 在相同反應條件下(80°C、15 min)合成之 CMOH-S 與 CMOH-A 薄膜的 (a) 循環伏安圖 (b)照片	71
圖 3-36. 水熱合成法與加熱法合成之 CMOH 薄膜於 OER 活性上的比較，黑線為水熱合成之 CMOH-S 薄膜；紅線為水熱合成之 CMOH-A 薄膜；綠線為加熱法合成之 CMOH-A 薄膜	71
圖 3-37. 不同面積之 CMOH-A 薄膜的 CV 圖 (a) 1 cm ² 與 0.25 cm ² (b) 0.25 cm ² 與 0.14 cm ² (c) 0.25 cm ² 與 0.14 cm ² 交流阻抗圖 (d) 1 cm ² 、0.25 cm ² 、0.14 cm ² 之塔弗圖	74

圖 3-38. 不同面積之 CMOH-A 薄膜電子傳遞過程示意圖 (a) 1 cm x 1 cm 之薄膜 (b) 0.5 cm x 0.5 cm 之薄膜.....	74
圖 3-39. 不同邊長/面積的薄膜的循環伏安圖	76
圖 3-40. 於 1.964 V 處不同邊長/面積的薄膜所測得的電流密度趨勢圖	76
圖 3-41. (a) 原始 FTO 之 SEM 圖，不同酸鹼環境下合成之 CMOH-A 薄膜其 SEM 圖 (b) 在原始環境下(pH = 5) (c) 在酸性環境下(pH = 0) (d) 在鹼性環境下(pH = 10)	78
圖 3-42. 不同酸鹼環境下合成之 CMOH-A 薄膜 (a) 對於 OER 催化活性之影響 (b) 塔弗圖	79
圖 3-43. 於酸性環境下合成之 CMOH-A 薄膜的低倍率 SEM 圖	79
圖 3-44. CMOH-A 薄膜與 CMOH-A-G 薄膜的 (a) CV 圖 (b) 及其交流阻抗圖 ..	82
圖 3-45. CMOH-A-3G 薄膜的 (a) CV 圖 (b) 掃完第一次循環掃描後的照片	82
圖 3-46. (a) CMOH-A 薄膜於 1000 次循環掃描後與原本 CV 圖之差異性 (b) CMOH-A-G 薄膜於 1000 次循環掃描後與原本 CV 圖之差異性	83
圖 3-47. (a) CMO-A-Ar 薄膜於 1000 次循環掃描後與 CV 圖之差異性 (b) CMO-A-Ar-G 薄膜於 1000、2000、3000 次循環掃描後與原本 CV 圖之差異性	84
圖 3-48. 將 10 cm x 10 cm 玻璃置入 80°C 醋酸鈷與過錳酸鉀的混和溶液中，反應持續 15 分鐘後取出	87
圖 3-49. 將 10 cm x 10 cm FTO 導電玻璃置入 80°C 醋酸鈷與過錳酸鉀的混和溶液中，反應持續 15 分鐘後取出	87
圖 3-50. 三角架、攪拌子以及使用的容器示意圖	88
圖 3-51. 將 10 cm x 10 cm FTO 導電玻璃放在三角架上，於 80°C 醋酸鈷與過錳酸鉀的混和溶液中，反應持續 15 分鐘後取出	88
圖 3-52. 裁切各種不同尺寸的 FTO 導電玻璃以及載玻片，放入 80°C 醋酸鈷與過錳酸鉀的混和溶液中，反應持續 15 分鐘後取出	89

圖 3-53. 將 10 cm x 10 cm 玻璃放在三角架上，浸泡於室溫的醋酸鈷與過錳酸鉀混和溶液中，再將容器放入 80°C 的油浴鍋中，讓溶液慢慢升溫至 80°C，反應持續 15 分鐘後取出	89
圖 3-54. 將 7 cm x 5 cm FTO 導電玻璃放在三角架上，浸泡於室溫的醋酸鈷與過錳酸鉀混和溶液中，再將容器放入 80°C 的油浴鍋中，讓溶液慢慢升溫至 80°C，反應持續 15 分鐘後取出。	90
圖 3-55. 25 x 0.25 cm ² CMOH-A pattern 薄膜的 (a) CV 圖 (b) 裝置圖	91
圖 3-56. 25 x 0.25 cm ² CMOH-A pattern 薄膜與 0.25 cm ² CMOH-A 薄膜的 CV 圖	91
圖 4-1. 微米等級 CMOH-A 薄膜合成示意圖	94
圖 4-2. FTO-CMOH-A-pattern 的光學顯微鏡圖 (a) 完整去除光阻區域 (b) 光阻殘留區域	95
圖 4-3. CMOH-A-pattern 薄膜與 0.25 cm ² CMOH-A 薄膜循環伏安圖的比較	96
圖 4-4. 加上 CMOH-A-pattern 的樣品後(紅點)，於 1.964 V 處不同邊長/面積的薄膜所測得的電流密度趨勢圖的比較	96
圖 4-5. 以醋酸鈷前驅物於不同物體上鍍膜 (a) PET 軟性基板(b) Ni foam (c) 螺絲 (d) 長尾夾 (e) 迴紋針。備註：(c)(d)(e) 為長時間(約 30 min)放入溶液中後得到的結果	97

表目錄

表 3-1. 於不同反應溫度、反應時間條件下所合成 CMOH-S 薄膜，以 XPS 及 ICP-MS 量測薄膜表面之鈷錳含量比	39
表 3-2. 反應溫度 80℃、反應時間 15 min 下所合成的 CMOH-A 薄膜，以 XPS、ICP-MS 量測薄膜之鈷錳含量比	52
表 3-3. 於 80℃、15 min 反應條件下合成的 CMOH-S 與 CMOH-A 薄膜，在 XPS 與 ICP-MS 上鈷錳比的比較	53
表 3-4. 在不同酸鹼溶液下之 pH 值	78
表 3-5. CMOH-A 薄膜與 CMOH-A-G 薄膜經過 1000 次循環掃描後，產氧反應電位衰退程度及電流損失程度。電壓掃描範圍由 0.964 V 至 2.164 V	83
表 3-6. CMO-A-Ar 薄膜經過 1000 次循環掃描後與 CMO-A-G 薄膜經過 3000 次循環掃描後，產氧反應電位衰退程度及電流損失程度。電壓掃描範圍由 0.964 V 至 2.164 V	84

第一章、緒論

隨著不可再生能源逐漸短缺，發展乾淨綠色能源來替代非再生能源是必需的，水分解反應產生的氫氣及氧氣就是潔淨能源之一，但水分解需要給予足夠的能量才能發生反應，真正困難處是在於產氧的半反應，這個半反應牽涉到 4 電子轉移，因而讓產氧反應在動力學上非常慢，基於克服這個問題，有必要開發良好的催化劑促進反應進行。單層石墨烯(graphene)在 2004 年成功地被 A. K. Geim 與 K. S. Novoselov 兩人與其研究團隊分離出來¹，是以 sp^2 混成軌域組成的六角形蜂窩狀的二維(two-dimensional)平面薄膜晶體，因為石墨烯有高電子遷移率、高導熱性、高機械強度及低電阻等卓越性質，目前被廣泛地應用於含石墨烯的混成催化劑上。

本研究在一開始先了解以不同鈷前驅物(硫酸鈷、醋酸鈷)來合成鈷錳氫氧化物薄膜有何不同，並鑑定兩者的晶體結構、表面形態、厚度、透光度等。經電化學測量後發現兩者有相同的產氧反應的活性，但醋酸鈷合成的薄膜有較優異的光學性質，從改變薄膜邊長/面積的實驗中發現薄膜催化產氧反應的活性點主要是位於與 FTO 導電基板的交界處。若將以化學氣相沉積法製備的高品質單層石墨烯覆蓋於薄膜表面上，形成石墨烯混成催化劑，並研究覆蓋不同層數的石墨烯對於產氧反應的影響。最後比較了鈷錳氫氧化物薄膜及經鍛燒後鈷錳氧化物薄膜的穩定度以及覆蓋石墨烯後穩定度的改變，經研究後發現覆蓋石墨烯及薄膜鍛燒都能有效提升對於產氧反應的穩定度。

1.1 研究動機

我們實驗室過去以一個典型的氧化還原反應並透過水熱法來合成低成本的鈷錳氫氧化物 (Cobalt manganese oxide hydroxide, CMOH)²⁻⁴，CMOH 是一個有層次、表面以 Y-shaped 連接且像花狀的奈米結構鈷錳氫氧化物，此 CMOH 在經過 500°C、6 小時的鍛燒後會相轉變成 spinel 奈米結構鈷錳氧化物 (Cobalt manganese oxide, CMO)，擁有良好的過氧化氫的感測活性(比市售 Co_3O_4 大 12 倍)，其線性偵測範圍為 0.1 至 25 mM 與偵測極限為 15 mM。另外，實驗步驟中加入的錳物質也幫助了高表面積奈米結構的形成、增加過氧化氫還原活性及抑制干擾物質的訊號。

我們也發現此氧化還原反應不但會在容器底部形成奈米顆粒的沉澱，也會於容器的壁上形成膜。因此，在我的研究中，將研究此氧化還原反應所形成的膜是否有其應用性，我們將薄膜生成於摻雜氟的二氧化錫 (Fluorine doped tin oxide, FTO) 透明導電玻璃表面上，並測試薄膜於水分解中產氧反應 (Oxygen evolution reaction, OER) 的催化活性。此外，許多文獻中說明了加入石墨烯後的混成催化劑能提升 OER 催化活性⁵⁻¹¹，因此，我們的研究中也將加入石墨烯，研究石墨烯 - 鈷錳氧化物的混成材料對於 OER 催化活性的影響，但由於文獻中所使用的石墨烯大多以 Hummers' 方法合成，無法準確地控制石墨烯的厚度，所以我們以化學氣相沉積法 (Chemical vapor deposition, CVD) 製備高品質的單層石墨烯，與我們所合成之薄膜結合，並堆疊石墨烯研究其厚度以及了解石墨烯、FTO 導電玻璃、CMOH 薄膜三者的界面對於 OER 催化活性的影響。

1.2 研究背景

1.2.1 氧化還原方法製備二元金屬氧化物

透過化學方法的控制來合成複雜的奈米結構材料並具有特定的元素組成、形態以及晶體結構是很困難的¹²，此外，材料若要在廣泛的應用中有較好的表現，具有均勻的元素分布以及混合價特性的二元金屬氧化物是個很好的選擇³。

在特定氧化還原反應中由於是化學計量的反應，因此電子數的轉移是受到限制的，這個特性使得在多成分的產物中控制元素之間的比例是很重要的，我們能以適當比例的氧化還原反應將我們所需的元素挹注於主要的元素中來完成我們所需的特定材料，甚至是奈米結構的材料。然而，關於用特定條件合成多成分奈米材料的概念且有系統表達出來的相關研究不多。但結構上的置換確實能夠增加材料的導電性與更多的功能性，在擁有混合價的物質上更能顯現出來此特性²⁻⁴。

1.2.2 鈷氧化物的應用

奈米結構的物質由於從凝聚相(condense phase)到量子尺寸的效應展現出不同的性質，因此在近年來受到相當大的關注，而奈米結構鈷氧化物已能製備出各種不同的形態，例如：奈米粒子(nanoparticles)、中空球體(hollow spheres)、奈米棒(nanorods)、奈米板(nanoplates)、奈米線(nanowires)、奈米管(nanotubes)、奈米立方體(nanocubes)、奈米多孔結構(nanoporous structures)等。此外，鈷氧化物在生物、化學、工業領域也是多功能、多用途的材料，鈷氧化物可用於電容¹³⁻¹⁵、鋰離子電池^{13,16-18}、感測器^{2-4,18,19}、燃料電池²⁰⁻²²、分解水^{11,20,23,24}及選擇性的催化反應²⁵。目前製備鈷氧化物的方法有很多種，例如：combustion method、sol-gel process、sonochemical method...等方法。然而，這些方法是需要特殊的儀器或苛刻的條件下進行，除此之外，這些方法不是非常耗時就是需要昂貴的儀器來製備。

根據 1.2.1 及 1.2.2 的論點，所以我們以 FTO 導電玻璃做基板，透過氧化還原

反應於 FTO 表面生成低成本的 CMOH 薄膜來取代高成本的貴金屬，成為簡易工作電極的雛型，作 OER 方面的應用。此處的合成方法與文獻中差異不大³，但做了製程簡化(由水熱法改為加熱法)，不需使用特殊的儀器、特殊的反應條件下合成。

1.2.3 石墨烯歷史及性質介紹

單層的碳原子規則緊密地排列，碳原子彼此以 sp^2 混成軌域組成的六角形蜂窩狀的二維(two-dimensional)平面薄膜晶體，稱為石墨烯(graphene)。二維石墨的概念在 1940 年代就已被提出²⁶⁻²⁸，並描述了許多種以碳為基底的材料性質，但石墨烯只是假設性的結構，還被認為石墨烯是個學術上的材料(academic material)²⁹，由熱力學理論的觀點，由於薄膜的熔點隨薄膜厚度變薄而降低，因此單層原子的二維平面結構被認為是不穩定的，也就是單層石墨烯被認為在自然界中無法穩定的存在³⁰，後來經過科學家長時間的努力下也只有得到多層的石墨烯，圖 1-1 為以石墨烯為基礎的衍生物質³⁰，石墨烯包覆後能形成零維(zero-dimensional)的富勒烯(fullerene)；石墨烯經捲曲後能形成一維(one-dimensional)的奈米碳管(nanotube)；石墨烯堆疊後能形成三維的石墨(graphite)。直到 2004 年，英國曼徹斯特大學 A. K. Geim 與 K. S. Novoselov 兩人與其研究團隊以膠帶剝離法成功地分離出單層石墨烯，證明單層石墨烯在室溫下能真實穩定的存在¹，並在 2010 年兩人共同獲得諾貝爾物理學獎。

石墨烯有許多卓越的性質：(1) 它是目前所測試過最堅硬的奈米材料，擁有 130 GPa 的抗拉強度(Tensile strength)³¹。(2) 導熱係數(Thermal conductivity)高達 $5300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，遠高於奈米碳管($385 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)及鑽石($900 \sim 2320 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)³²。(3) 常溫下的電子遷移率(electron mobility)超過 $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，因此石墨烯也有優異電子傳遞能力³⁰。(4) 由於石墨烯是單層原子厚度，所以也有極佳的光學性質，只吸收 2.3%的光，穿透度為 97.7%，石墨烯的穿透度會隨著厚度增加而下降，如圖 1-2，雙層石墨烯的透光度會再下降 2.3%³³。

石墨烯由於有以上優異的性質，目前已被研究應用於感測器^{34,35}、電子元件³⁶⁻³⁸、透明導電電極^{39,40}、導熱材料^{32,41}、超級電容器⁴²、過濾器⁴³、太陽能電池^{40,44}上，可以推測石墨烯未來很有可能成為新興的材料，並廣泛存在於生活周遭。

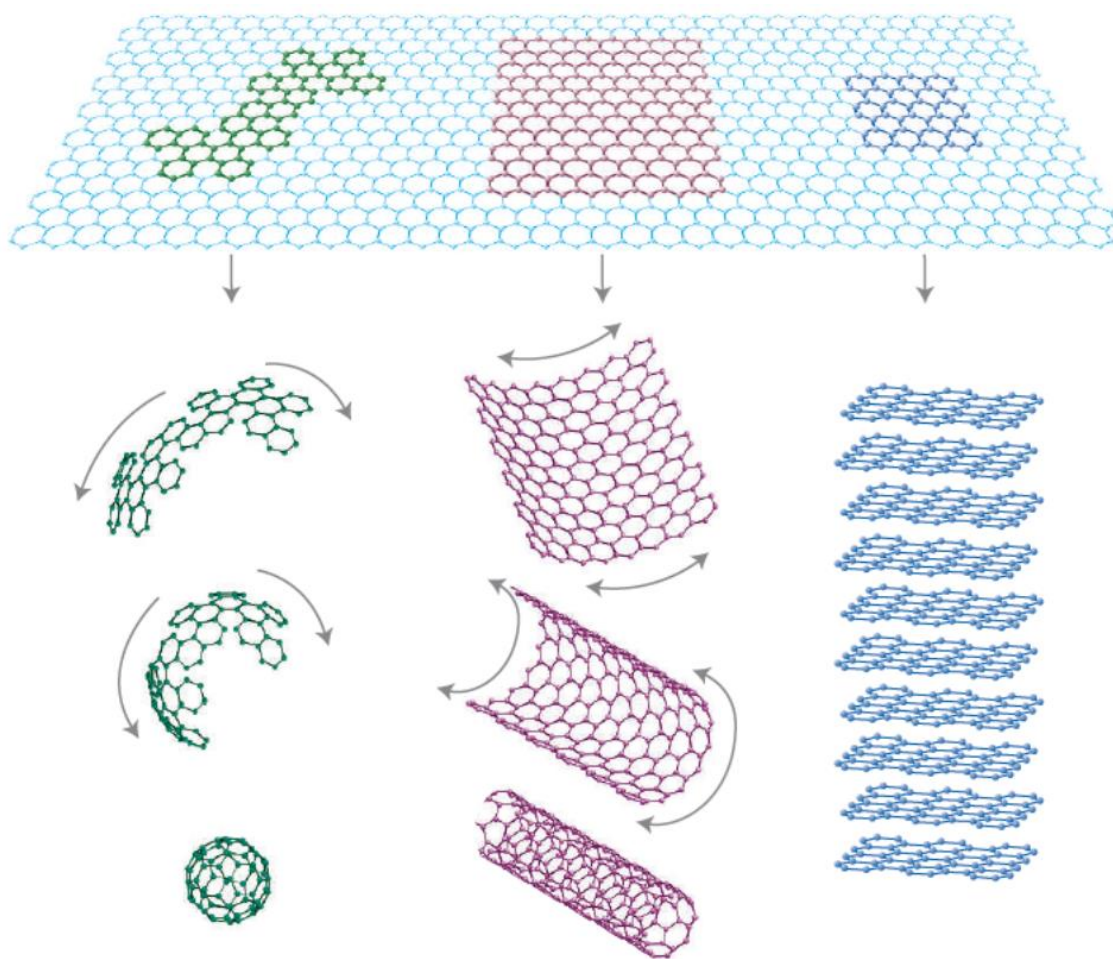


圖 1-1. 以二維石墨烯為基礎的衍生材料：由左至右分別為零維的富勒烯、一維的奈米碳管、三維的石墨³⁰

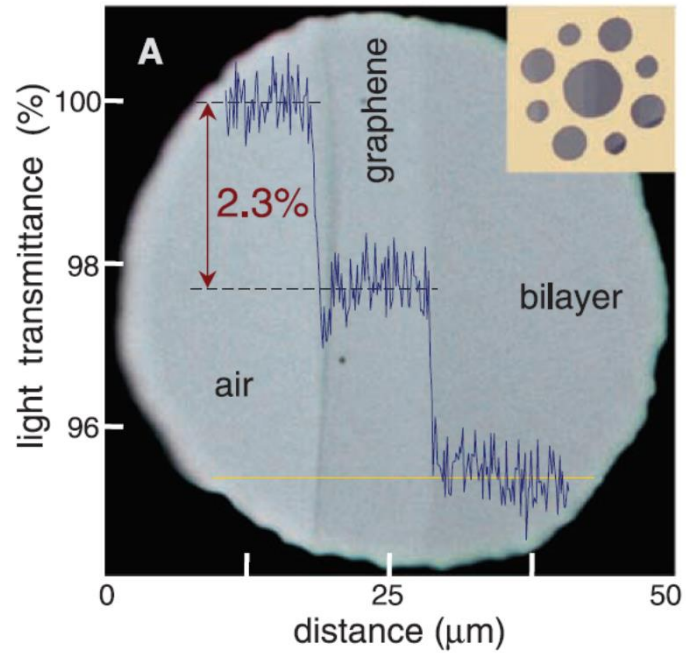


圖 1-2. 由左至右分別為無石墨烯、單層石墨烯、雙層石墨烯於透光度上的改變³³

1.2.4 石墨烯拉曼光譜

石墨烯的拉曼特徵峰主要有三根訊號，分別是 D、G 與 2D 訊號，可以根據這三根訊號的相對強度來判斷石墨烯的近似厚度以及表面的缺陷。D 訊號(D band)位於 $1350\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ ，D 訊號代表石墨烯二維結構的缺陷，只要石墨烯表面有破洞或形成新官能基，都會使 D 訊號大小明顯上升。G 訊號(G band)位於 $1580\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ ，G 訊號是碳原子平面內的震動模式(in-plane vibrational mode)，一般的碳材料都會有 G 訊號的產生。2D 訊號位於 $2680\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ ，2D 訊號是石墨烯的特徵峰，只要石墨烯的碳原子二維平面結構越完整，則所產生 2D 訊號強度會更強。以化學剝離出石墨烯的方法為例，石墨烯表面會帶有非常多的含氧官能基(氧化石墨烯結構如圖 1-3⁴⁵)、缺陷以及厚度較厚的緣故，拉曼光譜的 D 及 G 訊號強度會特別高，如圖 1-4⁴⁶。若是以化學氣相沉積法製備的石墨烯，碳原子結構相對完整許多，且厚度接近單層石墨烯，因此所得的 2D 訊號會特別高，由此技術製備的石墨烯能夠有系統地堆疊石墨烯增加其厚度，在拉曼光譜上能夠由 G 及 2D 訊號相對強度比例來推測石墨烯的近似厚度，當 I_{2D}/I_G 的值為 $1.5\sim 2$ 時，最接近單層石墨烯；當 I_{2D}/I_G 的值小於 1.5 時，則為多層石墨烯，而隨著石墨烯越厚， I_{2D}/I_G 的值會越小，圖 1-5⁴⁷ 為單層石墨烯與多層石墨烯的拉曼訊號。

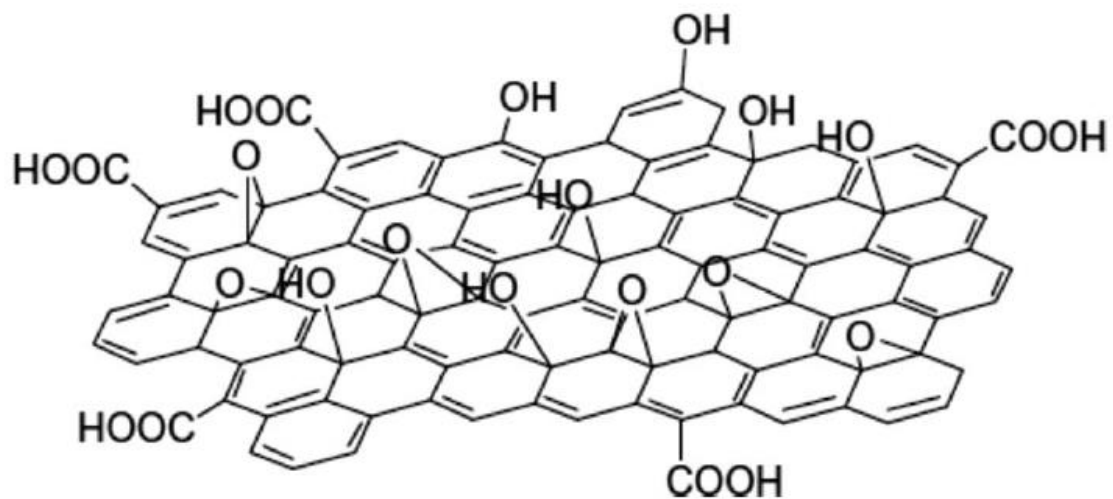


圖 1-3. 氧化石墨烯的結構⁴⁵

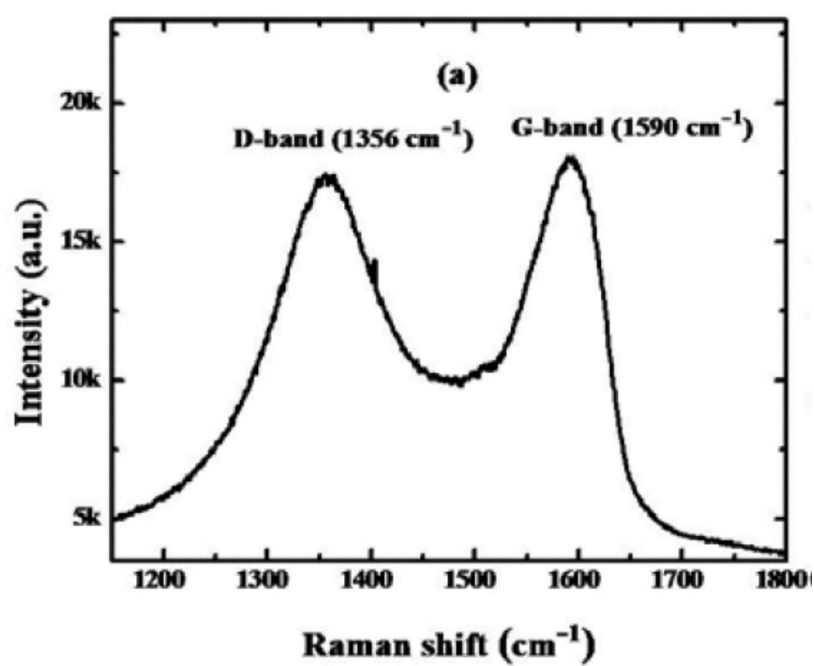


圖 1-4. 氧化石墨烯的拉曼光譜⁴⁶

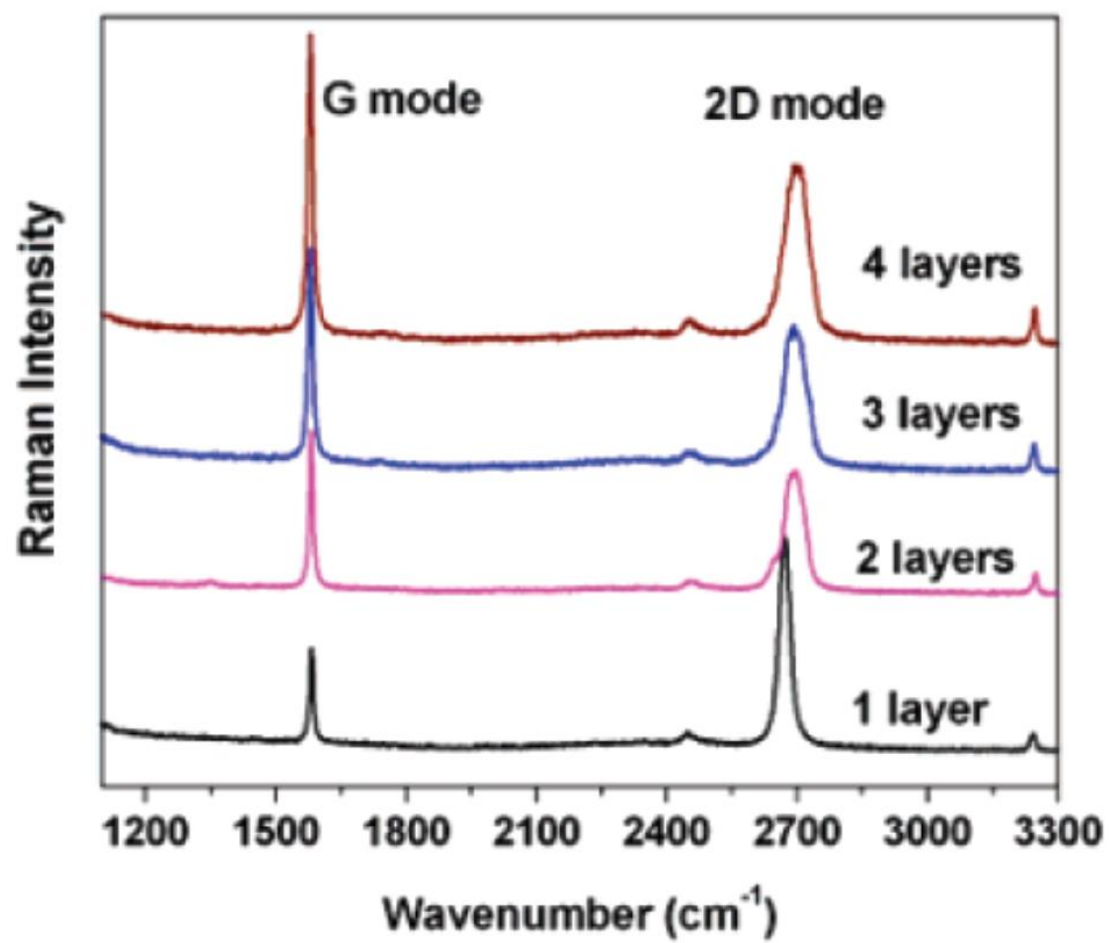


圖 1-5. 堆疊不同層數石墨烯後的拉曼光譜⁴⁷

1.2.5 石墨烯合成方法-化學剝離法及化學氣相沉積法

1.2.5.1 化學剝離法

以化學方式剝離石墨烯的方法中，目前最常見的為 Hummers'法⁴⁸。主要概念是將石墨塊材加入強氧化劑做侵入性氧化反應，並破壞石墨層表面的 sp^2 混成結構，於石墨塊材的邊緣及平面上帶有各種不同的含氧官能基(如羥基、環氧基、羰基)，如圖 1-3 的氧化石墨烯結構，並透過此含氧官能基將石墨內的層與層間距拉大，接著透過離心、清洗氧化石墨塊材的方式剝離出氧化石墨烯(graphene oxide)。為了要有原始石墨烯良好的導電性以及熱導率，氧化石墨烯是需要被還原成還原後的氧化石墨烯(reduced graphene oxide)，還原方法主要是利用強還原劑⁴⁹或高溫處理⁵⁰的方式來將含氧官能基去除，形成層狀大小不同的石墨烯，圖 1-6 為石墨、氧化石墨烯及還原後的氧化石墨烯結構示意圖⁵¹。化學剝離法製備石墨烯主要的優點是能將石墨烯均勻分散於溶液中且能大量製備石墨烯，缺點部分分為下面幾點：第一個是氧化石墨烯無法完全被還原，仍有少量含氧官能基存在，第二個是製程較為複雜，在還原後石墨烯表面的缺陷也較多，造成導電度下降，第三個是剝離後的石墨烯厚度不均，無法有系統地了解石墨烯的厚度對於未來所做應用的影響。如何將化學剝離法的製程時間縮短、控制石墨烯厚度、增加石墨烯導電度、減少石墨烯的缺陷皆是目前科學家研究的重要議題。

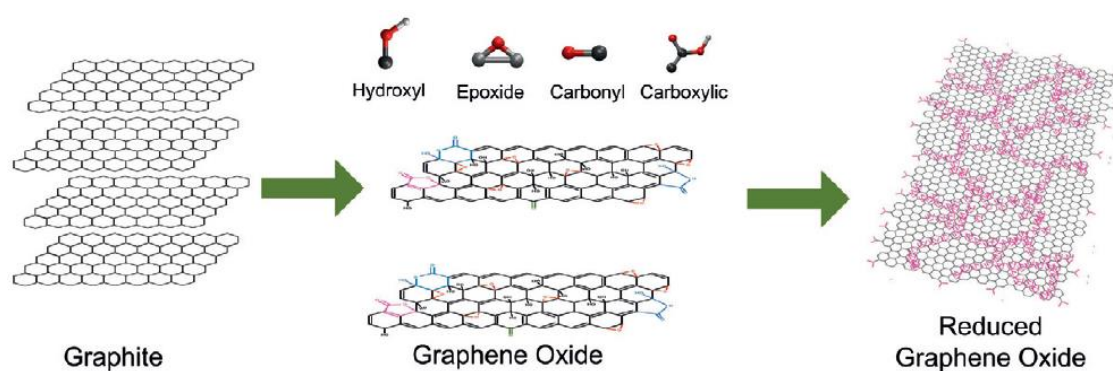


圖 1-6. 石墨、氧化石墨烯及還原氧化石墨烯結構示意圖⁵¹

1.2.5.2 化學氣相沉積法

化學氣相沉積(Chemical vapor deposition, CVD)法在大面積製造高品質石墨溪中最常見的方法，有成本較低、能製備出單層石墨烯的優點^{52,53}。以銅金屬催化劑為例，圖 1-7 為化學氣相沉積法之裝置圖⁵²，放入銅箔至石英管中央後，通入石墨烯的碳來源氣體，一般為碳氫化合物，在高溫下將碳氫化合物熱裂解，並於金屬催化劑表面沉積形成石墨烯。將石墨烯成功地沉積於不同的金屬催化劑(例如：鎳⁵⁴、鈮⁵⁵、鈷⁵⁶、銱⁵⁷、銅⁵³)上的例子於過去幾十年也已被證明是可行的。而化學氣相沉積法通常以鎳或銅做為金屬催化劑，但兩者金屬有不同生成石墨烯的機制，為了要得知其生長機制，2009 年 Ruoff 教授以 $^{13}\text{CH}_4$ 及 $^{12}\text{CH}_4$ 的同位素標定來了解碳來源於高溫下裂解時的生長機制，圖 1-8 為碳氫化合物於不同金屬催化劑高溫下裂解後之示意圖⁵⁸，圖 1-8 (a)為以鎳金屬做催化，由於鎳在高溫時對碳有高溶解度，因此碳原子會先溶於金屬中，於降溫時會經歷 segregation 及 precipitation 的過程，使碳原子沉積於鎳金屬表面上形成石墨烯，此機制會使我們不易於合成單層石墨烯，會受碳原子沉積之厚度以及降溫速率的影響，經同位素的標定(先通入 $^{13}\text{CH}_4$ 再通入 $^{12}\text{CH}_4$)可以得知此成長機制所得到的石墨烯的 ^{13}C 及 ^{12}C 原子分布為混相。圖 1-8 (b)為銅金屬做催化，由於銅金屬於高溫下對碳的溶解度較差，因此在通入 $^{13}\text{CH}_4$ 再通入 $^{12}\text{CH}_4$ 氣體後，以表面吸附(surface absorption)方式沉積，所得到的石墨烯的 ^{13}C 及 ^{12}C 原子為固定排列，不像鎳金屬有碳原子混相的現象產生，而生成的石墨烯厚度主要取決於通入碳來源氣體的時間以及氣體的流量。

由以上兩種不同金屬催化劑的不同石墨烯生長機制可以得知，不論是用何種金屬作為催化劑，要合成出單層石墨烯都有一定的難度，需要良好的條件控制，但以銅金屬作為催化劑的選擇較為常見，因為如果是鎳金屬，除了需要控制碳氫化合物的氣體流量及時間以外，由於鎳金屬生成石墨烯在降溫時才會析出的緣故，若金屬兩側及中央降溫速率不平均，有可能導致生成的石墨烯厚度不均，反觀銅金屬催化劑，只需控制碳氫化合物的氣體流量及時間，且碳原子一旦於銅金屬表面生成

完整的石墨烯薄膜，在銅金屬催化劑被單層石墨烯覆蓋的情況下，其餘的碳原子要持續於表面生成第二層石墨烯是比較困難的，這也是銅金屬較容易合成出單層石墨烯的原因⁵⁸。

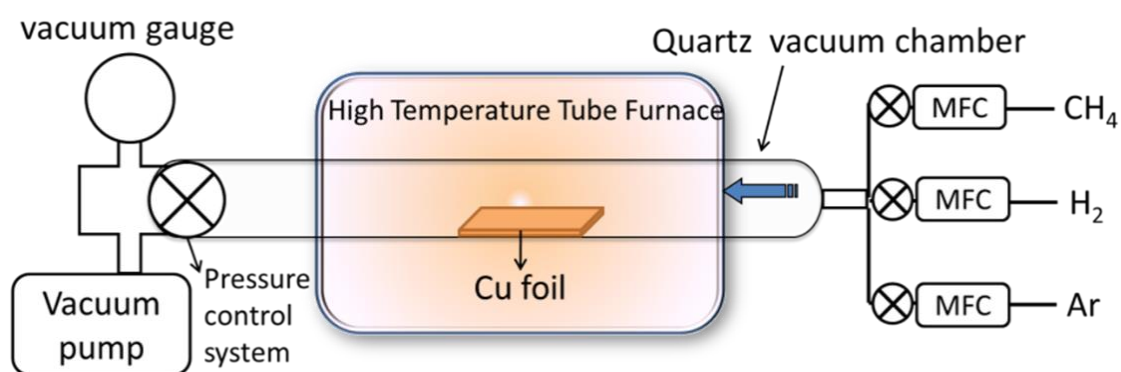


圖 1-7. 化學氣相沉積法製備石墨烯之裝置圖⁵²

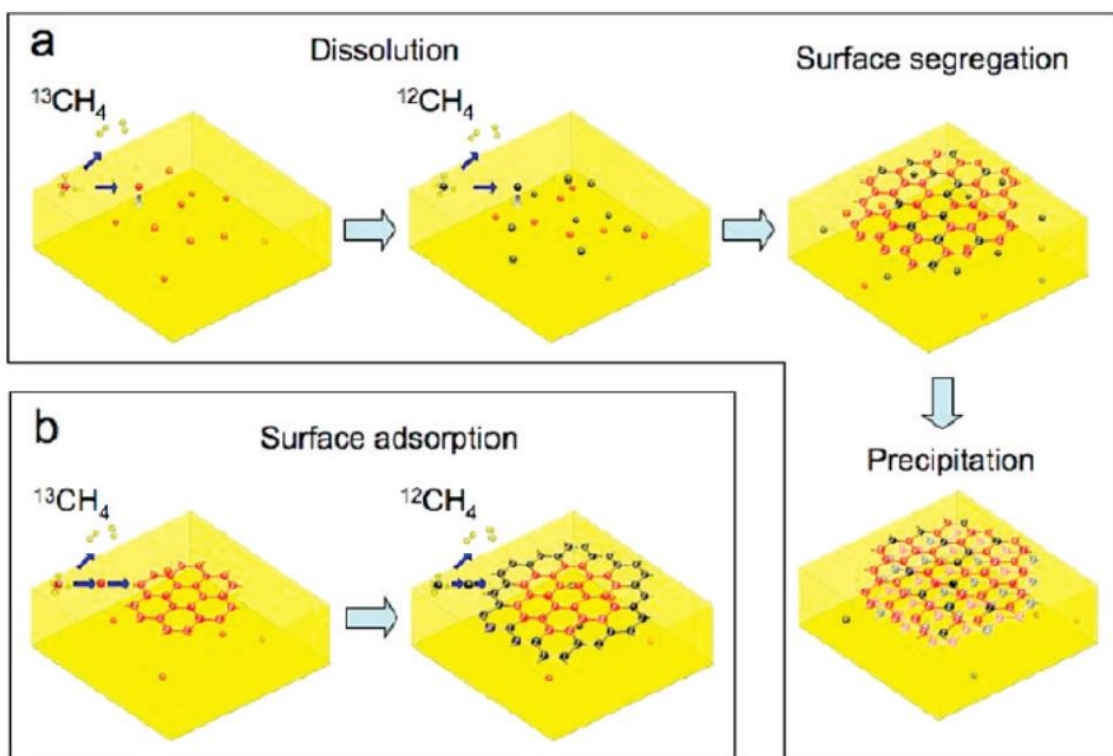
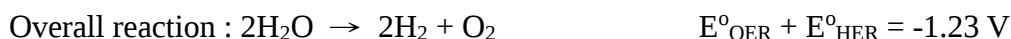
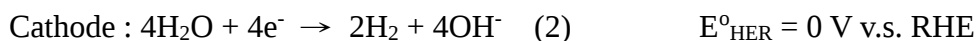
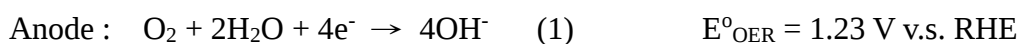


圖 1-8. 碳氫化合物於不同金屬催化劑高溫下裂解後之示意圖 (a) 鎳金屬催化 (b) 銅金屬催化⁵⁸

1.2.6 產氧反應

產氧反應(Oxygen evolution reaction, OER)為一化學反應中產生氧氣的現象，例如光合作用、太陽能驅動水分解⁵⁹、電能驅動水分解($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$)⁶⁰⁻⁶²等。而得到氧氣最簡單的方法就是電解水，只要給予足夠的電位，就能使水分解成氫氣(Hydrogen evolution reaction, HER)與氧氣(OER)，氫氣是一個乾淨的燃料，燃燒後不會像石油及煤碳會產生溫室效應的化學物質，只會產生無污染的水。而氧氣除了是生物維生所必需的氣體外，其在鋼鐵工業、冶金工業、化學工業、國防工業也有廣泛的用途。因此氫氣與氧氣的用途主要是在能源儲存上，於有需要的時候再做使用，例如：燃料電池、金屬-空氣電池等。然而，施加於水分解的電位大小在沒有催化劑的幫助下，往往都是需要非常大的，因此施加的電位過大是不符合經濟效益的，因此要如何盡可能地降低施加於水分解的電位大小是重要的課題。

對於儲存能量方面應用的催化劑，能夠符合成本效益、高活性等是目前所追求的關鍵要素，以鹼性環境下水分解為例，反應式如下：(E° ：標準還原電位)



在陰極部分需要從四個 OH^- 耦合出四個電子轉移數及兩個水分子來釋放一個氧分子($4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$)，對於可逆氫參考電極(Reversible hydrogen electrode, RHE)來說需施加 1.23 V 才能產生氧氣；在陽極部分則是兩個水分子及 2 個電子便能產生一個氫分子及兩個 OH^- ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$)，對於 RHE 參考電極來說需施加 0 V 便能產生氫氣，將兩式相加後即為水分解的總反應式($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$)，總共所需施加的電位為 1.23 V，即為水分解的理論電位。因為 OER 在動力學行為上是非常緩慢的，涉及到 4 電子轉移，因此實際上電解水所施加的電位往往遠大於 1.23 V，有過電位(overpotential)的存在，其計算方法如下：

$$\eta(V) = E - 1.23 V \quad (\eta = \text{overpotential}; E = \text{resultant potential})$$

若以碳棒電解水為例，陽極與陰極皆為碳棒，要使水分解劇烈反應，至少需施加 6 V 以上的電位才足夠，需要非常大的過電位，為了符合經濟效益，我們需要降低過電位的大小，因此需要催化劑來幫助，目前活性最佳的產氧反應催化劑不外乎是稀有金屬氧化物催化劑： RuO_2 與 IrO_2 ，這類貴金屬鑒於非常的稀少以及過高的成本，所以在應用方面是受到阻礙的，因此，現今大部分的文獻都專注於非貴金屬和無金屬催化劑，例如：分子複合物(molecular complexes)⁶³、鈣鈦礦材料(perovskites)⁶⁴ 及第一行過渡金屬(first-row transition-metal)⁶⁵ 等。除此之外，即使有催化劑的幫助下，產氧反應的動力學仍然是遲緩的，仍有一定的過電位需求，因此對於產氧反應方面所使用的催化劑所測得的過電位的高低變成是判定催化劑好壞的標準，此外，因為產氧反應會不斷地於電極表面產生氣泡，氣泡的生成容易破壞催化劑的結構，使得催化活性變差，因此催化劑於產氧反應的穩定度也是我們所關注的地方。

第二章、實驗樣品合成與鑑定方法

2.1 實驗藥品

- (1) Fluorine doped Tin oxide conductive glass, 厚度 2.2 mm, FTO 導電玻璃, Hartford Glass
- (2) Nail polish (nitrocellulose), $C_6H_9(NO_2)O_5$, 硝化纖維, Elle Kosa Cosmetics
- (3) Acetone, C_3H_6O , 丙酮溶液, Duksan Pure Chemicals
- (4) Toluene, C_7H_8 , 甲苯溶液, Fisher Chemical
- (5) Isopropyl alcohol, C_3H_8O , 異丙醇溶液, Honeywell Burdick & Jackson
- (6) Poly(methyl methacrylate), $(C_5O_2H_8)_n$, 聚甲基丙烯酸甲酯, Sigma-Aldrich
- (7) Ammonium persulfate, $(NH_4)_2S_2O_8$, 過硫酸銨, Fisher Chemical
- (8) Copper foil (99.8%), 25 μm , 銅箔, Alfa Aesar
- (9) Cobalt sulfate heptahydrate, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, 硫酸鈷七水合物, Acros Organics
- (10) Cobalt acetate tetrahydrate, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, 醋酸鈷四水合物, Alfa Aesar
- (11) Potassium permanganate, $KMnO_4$, 過錳酸鉀, J.T. Baker
- (12) Acetic acid sodium salt, $C_2H_3NaO_2$, 醋酸鈉, Acros Organics
- (13) Sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4 , 硫酸鈉, Fisher Chemical
- (14) Nitric acid, HNO_3 , 硝酸, Shimadzu's pure chemicals
- (15) Chlorobenzene, C_6H_5Cl , 氯苯, Alfa Aesar

2.2 於 FTO 導電玻璃上生成鈷錳氫氧化物薄膜

2.2.1 FTO 導電玻璃清洗

將 FTO 導電玻璃切割成所需(3 cm x 1 cm 或 3 cm x 1.5 cm)大小，首先將玻璃在去離子水中超音波震盪 10 分鐘。第二步將玻璃從去離子水中取出，以丙酮沖洗後，在丙酮中超音波震盪 10 分鐘。第三步將玻璃從丙酮中取出，以異丙醇沖洗後，在異丙醇中超音波震盪 10 分鐘。第四步將玻璃從異丙醇中取出，以去離子水沖洗後，在 5.2 M 硝酸水溶液中超音波震盪 10 分鐘。第五步將玻璃從硝酸水溶液中取出，以大量去離子水沖洗後，玻璃放入高溫爐中加熱至 500°C 持續 1 小時去除水氣以及有機物。最後，將清洗過的 FTO 玻璃在氧氣電漿(O_2 plasma)中持續 20 秒，即可將 FTO 清洗乾淨，如圖 2-1。

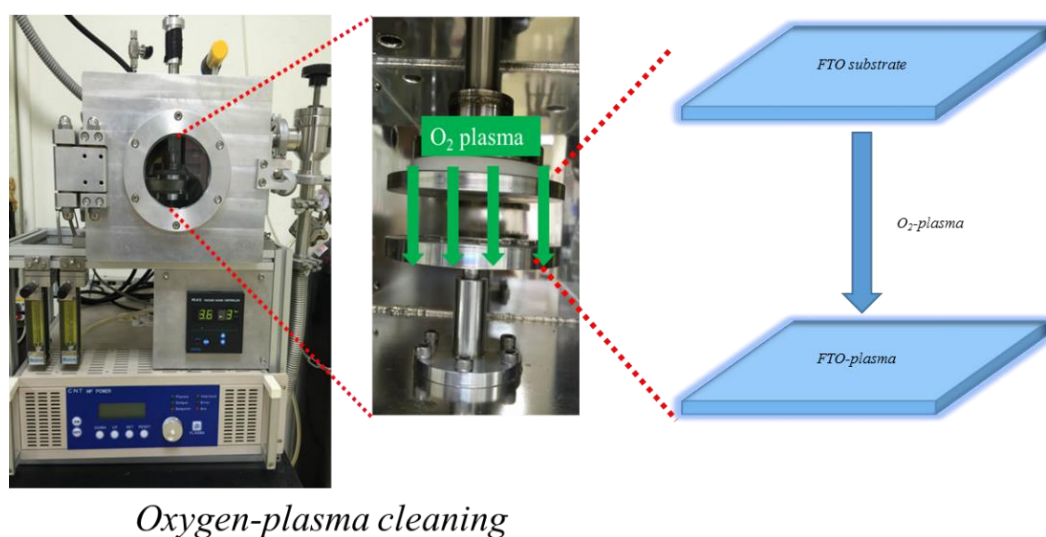


圖 2-1. 氧氣電漿裝置以及 FTO 基板變換成 FTO-plasma 示意圖

2.2.2 清洗前與清洗後的 FTO 玻璃個別鋪上石墨烯後的完整性差異

在 FTO 表面透過氧氣電漿修飾後，有利於增加 FTO 表面 O 的成分，能提升 FTO 表面親水的能力，以及有清潔 FTO 基板功用，在濕式轉移石墨烯的步驟中，石墨烯雖然本身為親油性，但因為 FTO 表面親水能力的提升，在 FTO 表面上濕潤的石墨烯，不會在水份乾燥後，導致石墨烯沒有貼合在基板上，在往後加熱至 180°C 的過程中，石墨烯會與 FTO 表面更緊密地貼合，在此過程中，若是未經電漿修飾的 FTO 玻璃，會因為 FTO 表面較不親水或是表面仍有殘留有機物或不純物的緣故，造成大量石墨烯破洞而捲曲在一起，若是經電漿修飾的 FTO 玻璃，如光學顯微鏡圖 2-2 (a)，部分區域石墨烯仍會因為 FTO 粗糙而捲曲，可看到些許的破洞，紅色圓圈為石墨烯破洞處，如圖 2-2 (b)(c)的圓圈中心處拉曼光譜，但整體上可降低石墨烯的破洞程度，除紅色圓圈以外的地方皆為完整石墨烯，以綠色圓圈處為例，如圖 2-2 (d)，為綠色圓圈中心處的拉曼光譜，可看到石墨烯特有的三根特徵峰。

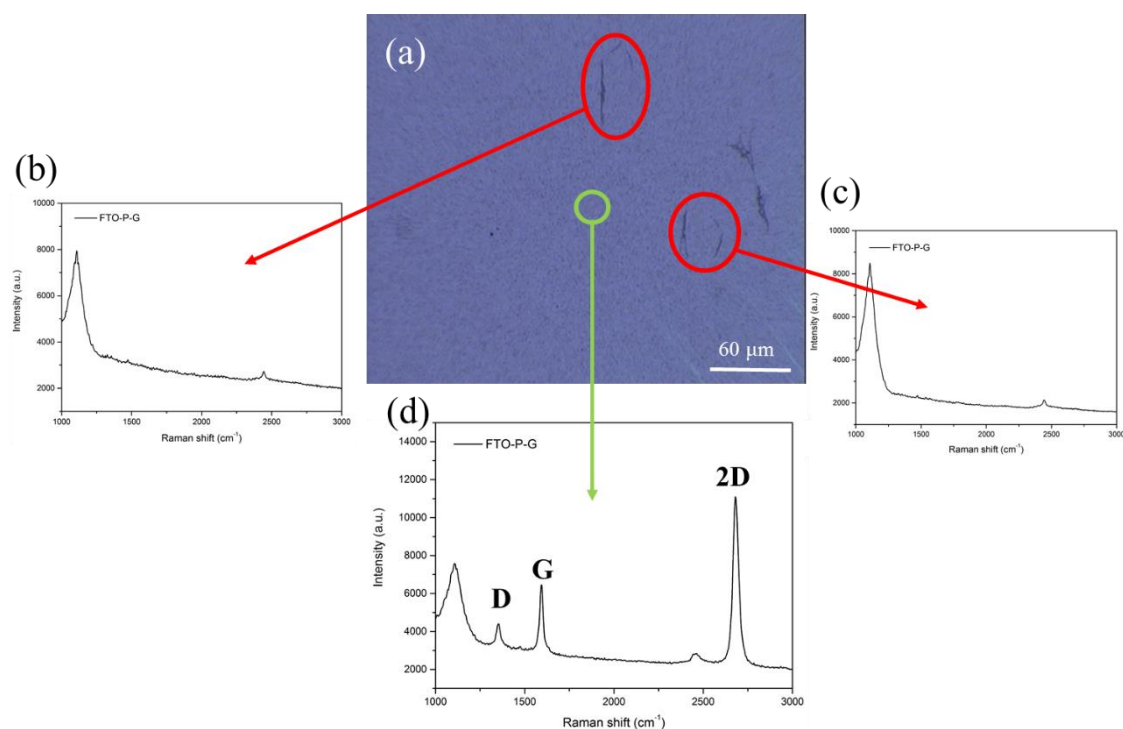


圖 2-2. (a) FTO-石墨烯的光學顯微鏡圖，(b)(c)石墨烯破洞處的圓圈中心點拉曼光譜，(d)石墨烯完整區塊的圓圈中心點拉曼光譜

2.2.3 生成鈷錳氫氧化物薄膜

取已洗好的 FTO 玻璃，保留想長出 CMOH 薄膜的區域(e.g. 0.5 cm x 0.5 cm、1 cm x 1 cm)以外，其餘地方皆塗滿指甲油(主要成分為 nitrocellulose)做遮蔽，防止 CMOH 薄膜長到玻璃上，變為 FTO-Nail polish (FTO-N)玻璃，將塗好指甲油之 FTO 玻璃於烘箱中乾燥。

硫酸鈷($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)作為前驅物：

取 0.035 M 硫酸鈷加入至 250 mL 大小的燒杯中，以 150 mL 去離子水作為溶劑，混和均勻後加入 0.0115 M 過錳酸鉀(KMnO_4)，使鈷與錳莫耳比例約為 3 : 1，並攪拌 5 分鐘確保過錳酸鉀與硫酸鈷充分混和，接著將塗好指甲油的 FTO-N 玻璃放入此混和溶液中，並放置於控制溫度的油浴鍋中(e.g. R.T.、60、80、95°C)，攪拌並持續所控制的反應時間(e.g. 15、30、60 min)後，便會形成 FTO-N-CMOH。

醋酸鈷($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)作為前驅物

與上述之硫酸鈷作為前驅物之步驟相同，但將 0.035 M 硫酸鈷更改為 0.040 M 醋酸鈷，將 0.011 M 過錳酸鉀更改為 0.013 M 過錳酸鉀。

生長完 CMOH 薄膜後將 FTO-N 玻璃從混和溶液中取出，並以丙酮沖洗將指甲油去除，最後得到 FTO 玻璃表面上覆蓋我們所控制面積大小之 CMOH 薄膜(FTO-CMOH)。

2.2.4 生成鈷錳氧化物薄膜

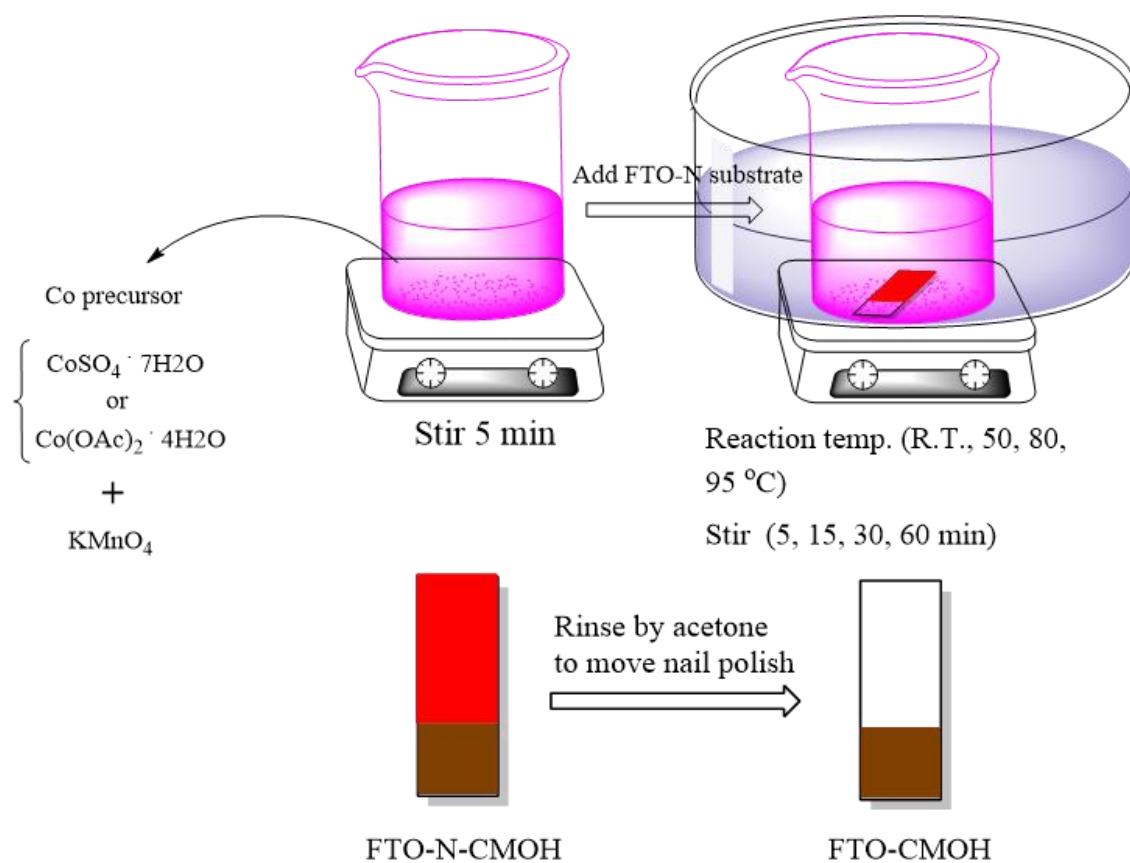
將上述所合成之 FTO-CMOH 薄膜於空氣中或氬氣環境下 500°C 下鍛燒 1 小時後即製成 FTO-CMO。在空氣中鍛燒的樣品命名為 CMO-A-Air；在氬氣中鍛燒的樣品命名為 CMO-A-Ar。

圖 2-3 為以上 2.2.3 及 2.2.4 部分製備 CMOH 及 CMO 薄膜流程圖

Step 1



Step 2



Calcination :

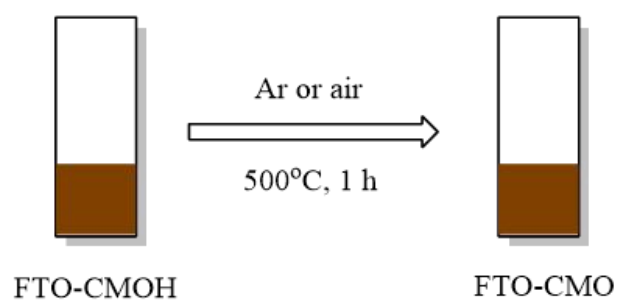


圖 2-3. 製備 CMOH 及 CMO 薄膜之流程圖

2.3 製備單層石墨烯

2.3.1 三步合成單層石墨烯

2.3.1.1 電拋光處理 (electropolish treatment)

三步合成單層石墨烯的步驟是參考李尉勤研究生的碩士論文⁶⁶。取兩片大小相同的銅箔，一片作為欲拋光處理的銅箔，另一片則為未經處理的銅箔。將欲拋光處理的銅箔先經丙酮及異丙醇沖洗兩次後，再置入 0.01 M 之醋酸溶液震盪 5 分鐘，再沖洗丙酮及異丙醇兩次以確保銅箔表面清洗乾淨。將清洗過後的銅箔作為陽極，未經處理的銅箔作為陰極，放入 0.33 M 磷酸溶液中，同時做攪拌，使用的裝置如圖 2-4，電壓設定 2.2 V，電拋光時間 20 分鐘。接著將正極之銅箔取出並以異丙醇將表面殘留之磷酸溶液清洗乾淨⁶⁷。

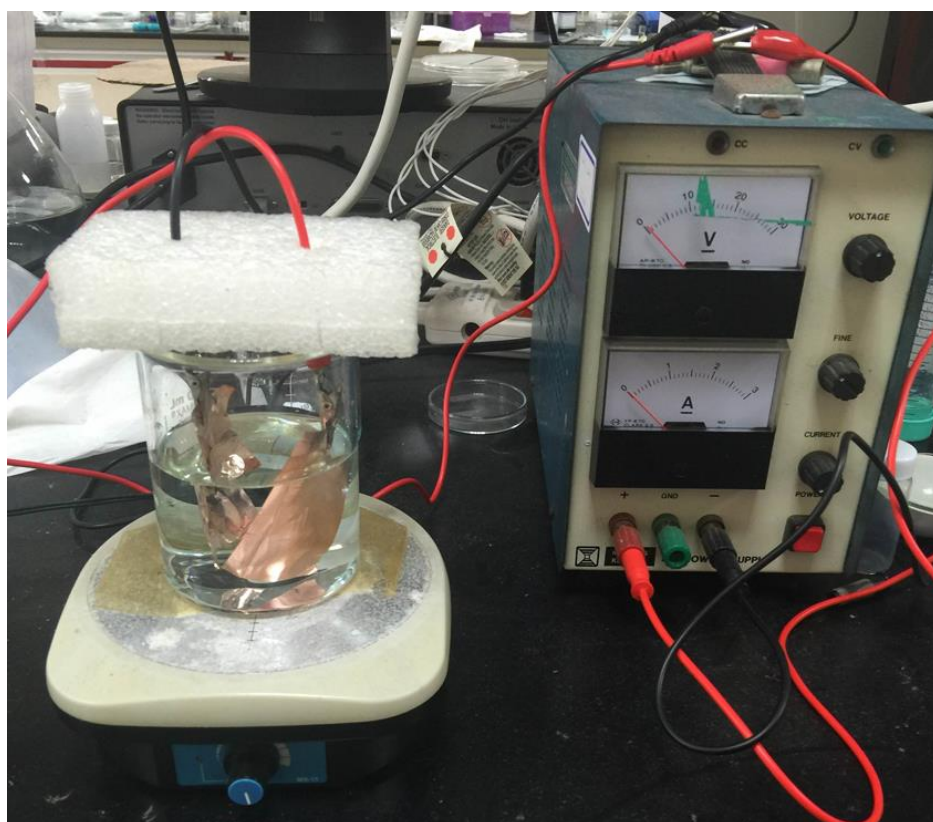


圖 2-4. 銅片電拋光處理裝置圖

2.3.1.2 銅箔高溫預處理

將電拋光處理後的銅箔放入化學氣相沉積裝置的石英管中，待幫浦將壓力抽至 10^{-3} torr 後，通入氫氣 45 sccm/min 及氬氣 10 sccm/min 之混和氣體將管內殘餘氣體排出，此時壓力約為 2.6×10^{-1} torr，時間持續 10 分鐘。接著關閉氬氣，並維持氫氣(45 sccm/min)，壓力約為 1.2×10^{-3} torr，第一階段為升溫階段，在通入氫氣的環境下於 40 分鐘後升溫至 1050°C ，達到 1050°C 後為第二階段，維持同樣溫度持續 20 分鐘。20 分鐘後通入氬氣(10 sccm/min)，壓力為 2.6×10^{-1} torr，持續 50 分鐘。50 分鐘後為第三階段，自然冷卻至室溫。

2.3.1.3 單層石墨烯合成

將經高溫預處理之銅箔進行石墨烯生成，待幫浦將壓力抽至 10^{-3} torr 後，通入氫氣 15 sccm/min 及甲烷 10 sccm/min 之混和氣體將管內殘餘氣體排出，此時壓力約為 1.8×10^{-1} torr，時間持續 10 分鐘。接著關閉甲烷，並維持氫氣(15 sccm/min)，壓力約為 4.3×10^{-2} torr，第一階段為升溫階段，在通入氫氣的環境下於 40 分鐘後升溫至 1000°C ，達到 1000°C 後為第二階段，維持同樣溫度持續 40 分鐘。40 分鐘後通入甲烷(10 sccm/min)進行熱裂解生成石墨烯，壓力為 1.8×10^{-1} torr，持續 30 分鐘。30 分鐘後為第三階段，自然冷卻至室溫。

2.3.2 單層石墨烯的轉移

配置聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethylmethacrylate, PMMA)溶液，以氯苯為溶劑，PMMA 為溶質，以 46 mg/mL 的比例配置⁶⁸。將已生成單層石墨烯的銅箔從石英管中取出，放入旋轉塗佈機中，將配好的 PMMA 溶液塗滿銅箔表面，轉速設定 3000 rpm，旋轉 30 秒。接著把銅箔取出，於室溫下靜置 10 小時以上確保 PMMA 完全乾燥。此時銅箔的組成為石墨烯-銅箔-石墨烯-PMMA，因此我們再將銅箔做氧氣電漿處理，將銅箔背面上未經 PMMA 覆蓋之石墨烯去除，通入氧氣後的壓力為 2.0×10^{-1} torr，功率 25 W，氧氣電漿 10 秒後銅箔組成變為銅箔-石墨烯-PMMA。

石墨烯轉移過程如圖 2-5，剪下 0.8 cm x 0.8 cm 大小銅箔-石墨烯-PMMA，放至 0.04 M 過硫酸銨溶液表面，待銅箔溶解於過硫酸銨溶液後(約 10 小時)，把石墨烯-PMMA 轉移至去離子水中將附著於表面的離子去除。接著將石墨烯-PMMA 轉移至 FTO-CMOH 上(組成變為 FTO-CMOH-石墨烯-PMMA)，在室溫、空氣下乾燥 6 小時以上。確認石墨烯-PMMA 完全乾燥後，將 FTO-CMOH-石墨烯-PMMA 放入 180°C 高溫爐中持續 1 小時，使石墨烯與基板的界面貼合地更緊密，取出於空氣下冷卻 3 小時。將 FTO-CMOH-石墨烯-PMMA 浸泡於甲苯(toluene)中持續 30 分鐘，緊接著浸泡於丙酮(acetone)中持續 1 小時後取出，以丙酮沖洗 FTO 玻璃表面去除殘餘有機物及 PMMA，即可獲得 FTO-CMOH-石墨烯。

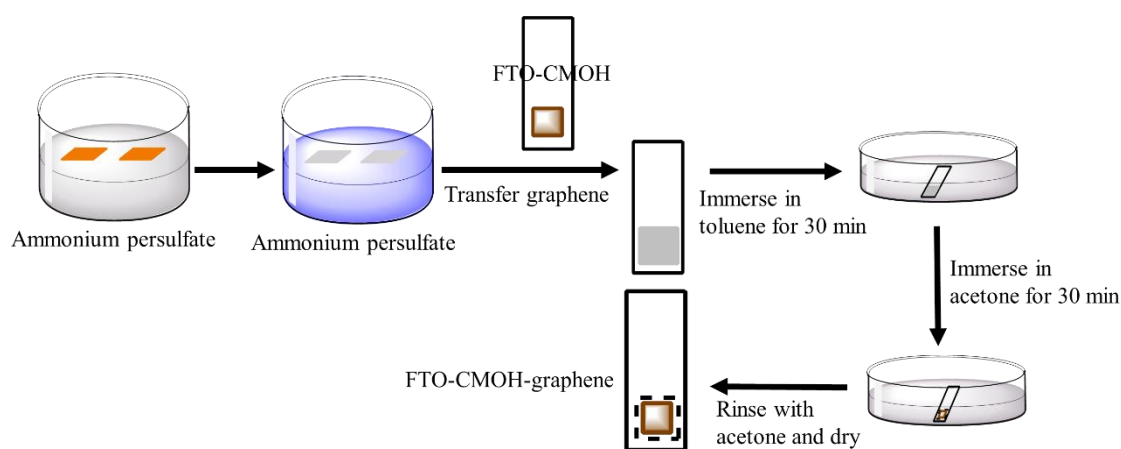


圖 2-5. Graphene 轉移流程圖

2.4 電化學裝置最佳化

電化學裝置的基本組成為三電極系統，分別為工作電極(Working electrode)、參考電極(Reference electrode)、對電極(Counter electrode)，在使用電化學分析儀量測 CMOH 或 CMO 薄膜對於產氧反應(OER)的催化活性之前，因為有電壓下降(IR drop)的緣故，工作電極與對電極在電解液中的距離遠近會影響在進行產氧反應時的電流大小，因此，為了使電壓下降的效應最小化，可以將工作電極與對電極在電解液中的距離，在不影響於工作電極表面產生的氧氣(O_2)與對電極表面產生的氫氣(H_2)析出的情況下，使兩電極距離盡可能地縮小，使得在進行產氧反應時，電子能迅速地由對電極跑至工作電極，電子行經電解液的距離越短，就能使電解液的電阻所造成的電壓下降效應減少，使量測出來的 OER 催化活性上升，也就是說，電極間的距離縮短能顯現出 CMOH 或 CMO 薄膜對於產氧反應較真實的催化活性，而參考電極是扮演給予相對電壓的角色，對於催化活性沒有影響。

對電極在產氧反應中扮演的角色

因為薄膜在 FTO 玻璃上的面積大小為 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 或 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ ，活性面積大了許多，不同於一般粉末催化劑所使用的玻璃碳電極(Glassy Carbon Electrode, GCE)，其面積為 0.096 cm^2 ，因此薄膜催化產氧反應所產生的電流大小在尚未換算成電流密度(Current density)時也大了許多，電流越大意味著行經電子數越多，若此時對電極使用一般常用的白金絲，可能會因為白金絲面積過小的關係，進行產氧反應所產生的大電流(約 0.007 A - 0.015 A)，來不及傳遞電子造成阻塞，進而影響活性的大小，為了避免此情況，我們將白金絲替換成面積較大的白金片，提升了產氧反應的催化活性。

第三章、研究結果

3.1 以硫酸鈷($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)作為前驅物所合成之薄膜鑑定

3.1.1 薄膜晶體結構及不同反應溫度下之表面形態

為了研究薄膜於 OER 方面的活性，我們將薄膜長在 FTO 導電玻璃上以方便測量電化學，因此為了要在相同系統下，薄膜的相關鑑定都是以 FTO 導電玻璃為基板，若是用硫酸鈷作為前驅物，以加熱法於 FTO 導電玻璃上所合成之薄膜稱為 FTO-CMOH-S (FTO-cobalt manganese oxide hydroxide-sulfate)；若是用醋酸鈷作為前驅物則稱為 FTO-CMOH-A (FTO-cobalt manganese oxide hydroxide-acetate)。

首先，我們嘗試鑑定 CMOH-S 的晶體結構，如圖 3-1，黑線為 CMOH-S 薄膜；紅線為 CMO-S 薄膜，由兩張圖的結果可得知，產生 XRD 繞射峰的 2 Theta 位置與繞射峰彼此的強度比是一模一樣的，代表它們的晶體結構也是一樣的，其 XRD 圖譜與文獻中的圖譜一致^{69,70}，為 FTO 導電玻璃的訊號，符合四方形結構(tetragonal structure)的二氧化錫(SnO_2)，根據此結果顯示，利用 X 光繞射儀的技術無法量測出 CMOH-S 或 CMO-S 訊號。

我們也觀察了 FTO 導電玻璃及 CMOH-S 薄膜表面型態，圖 3-2 為 FTO 導電玻璃之 SEM 圖，可看到 FTO 薄膜表面非常粗糙，並且是由一塊一塊不同大小的形式互相連接在一起，此結果也顯示若要將石墨烯轉移到 FTO 導電玻璃上會因為表面粗糙的緣故而增加轉移石墨烯的難度，因此在轉移石墨烯前，將 FTO 導電玻璃清洗乾淨是必須的，能降低轉移石墨烯的難度。圖 3-3 為在不同反應溫度，反應時間為 15 min 的條件下合成之 CMOH-S 薄膜，圖 3-3 (a)-(d)反應溫度依序為室溫(R.T.)、50、80、95°C，可觀察到 CMOH-S 薄膜的表面型態差異不大，皆由奈米皺褶而成，隨著反應溫度的提升，反應速率也隨之提升，所以導致 FTO 導電玻璃表面之奈米皺褶越來越密集，因為薄膜是棕色的，代表著薄膜電極透光度也隨著溫度提升而逐漸下降，除了改變反應溫度固定反應時間外，我們也改變了反應時間固定

反應溫度，圖 3-4 (a)-(c) 為反應溫度 80°C，反應時間分別為 5 min、15 min、30 min，由 SEM 圖可得知薄膜的表面型態也是由奈米皺褶而成，同樣地，可觀察到隨著反應時間增加，奈米皺褶也有越來越密集的趨勢，代表透光度也逐漸下降，另外也可以由圖 3-3 (a) 與圖 3-4 (a) 比較，發現其在低反應速率時，表面形態類似且稜角的地方也比較多，隨著反應溫度或反應時間增加，奈米皺褶越來越密集，如圖 3-3 (b)-(d) 及圖 3-4 (b)-(c)，稜角的樣貌消失了，取而代之的是圓滑的樣貌，由此可知，反應溫度增加或反應時間拉長對於薄膜表面形態改變不大，這兩種條件只改變薄膜奈米皺褶生成的反應速率。另外，我們也測量了反應時間長短也會使 CMOH-S 透光度改變，圖 3-5 為反應溫度 80°C 下，不同反應時間所合成 CMOH-S 薄膜之吸收度變化，由圖 3-5 (a) 可觀察到隨著反應時間增加，吸收度也隨之增加，為了確認反應時間與透光度之間是否有線性關係，我們於 480 nm 處比較其吸收度變化，如圖 3-5 (b)，可得知不同反應時間下合成之 CMOH-S 薄膜其吸收度變化有線性關係， R^2 值為 0.99 左右，由此結果顯示，我們可以利用反應時間變化來控制 CMOH-S 薄膜的透光度。

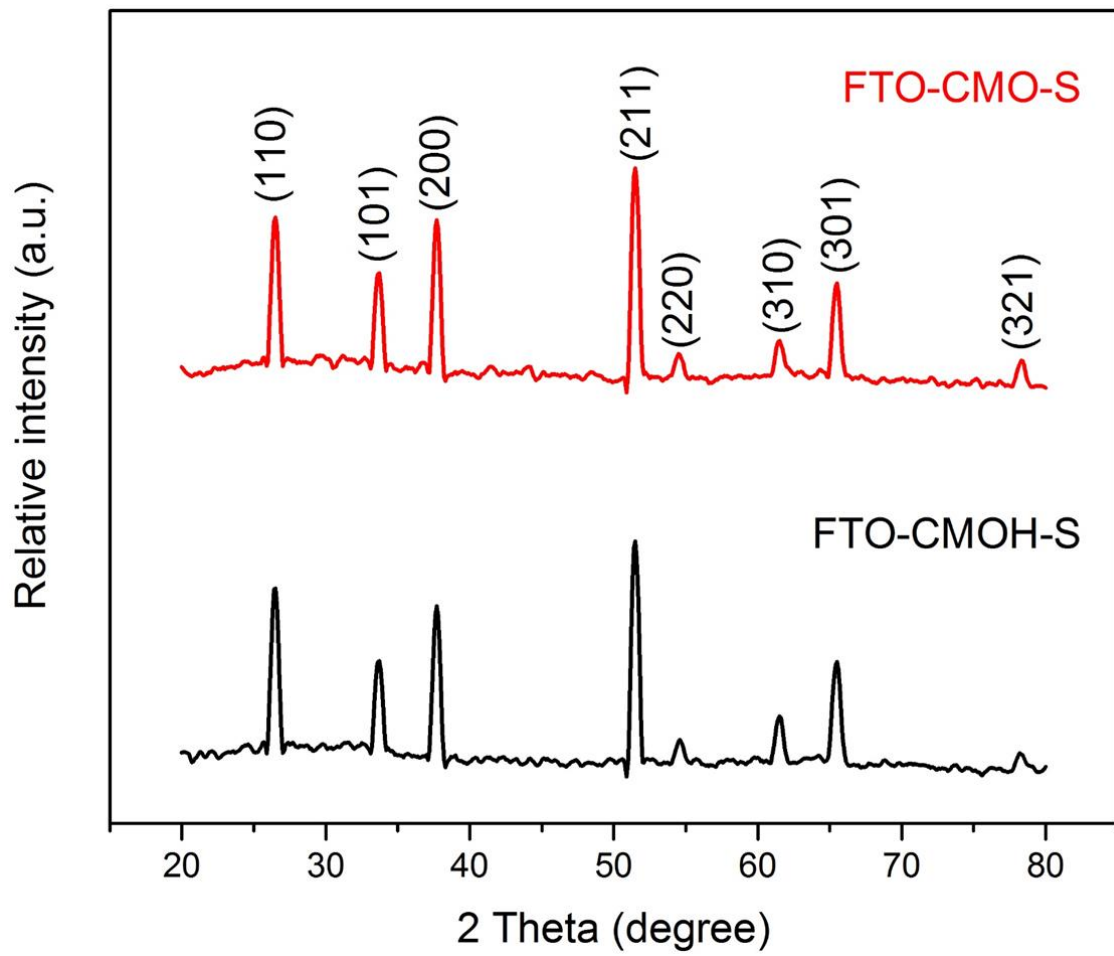


圖 3-1. X 光繞射圖(XRD)，黑線為 FTO-CMOH-S，紅線為鍛燒後之薄膜 FTO-CMO-S

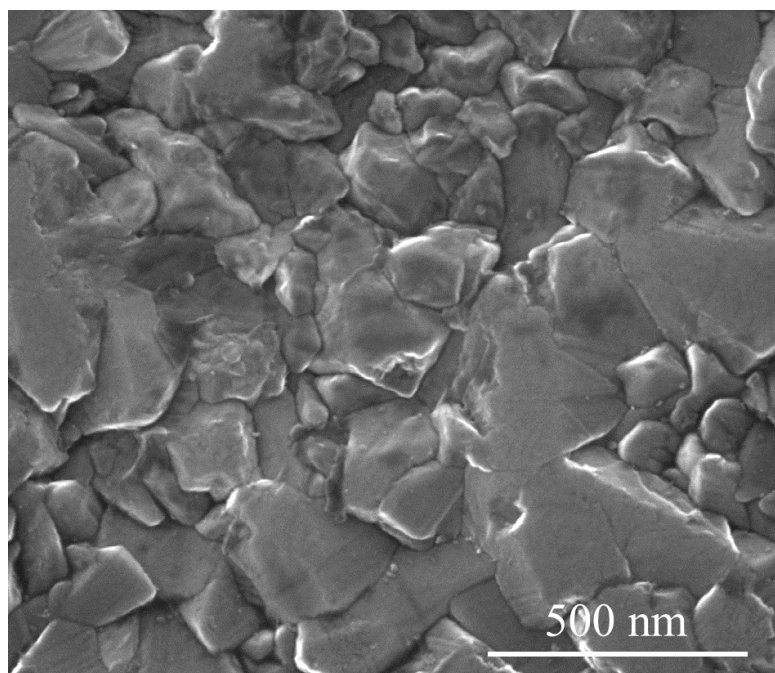


圖 3-2. FTO 導電玻璃之 SEM 圖

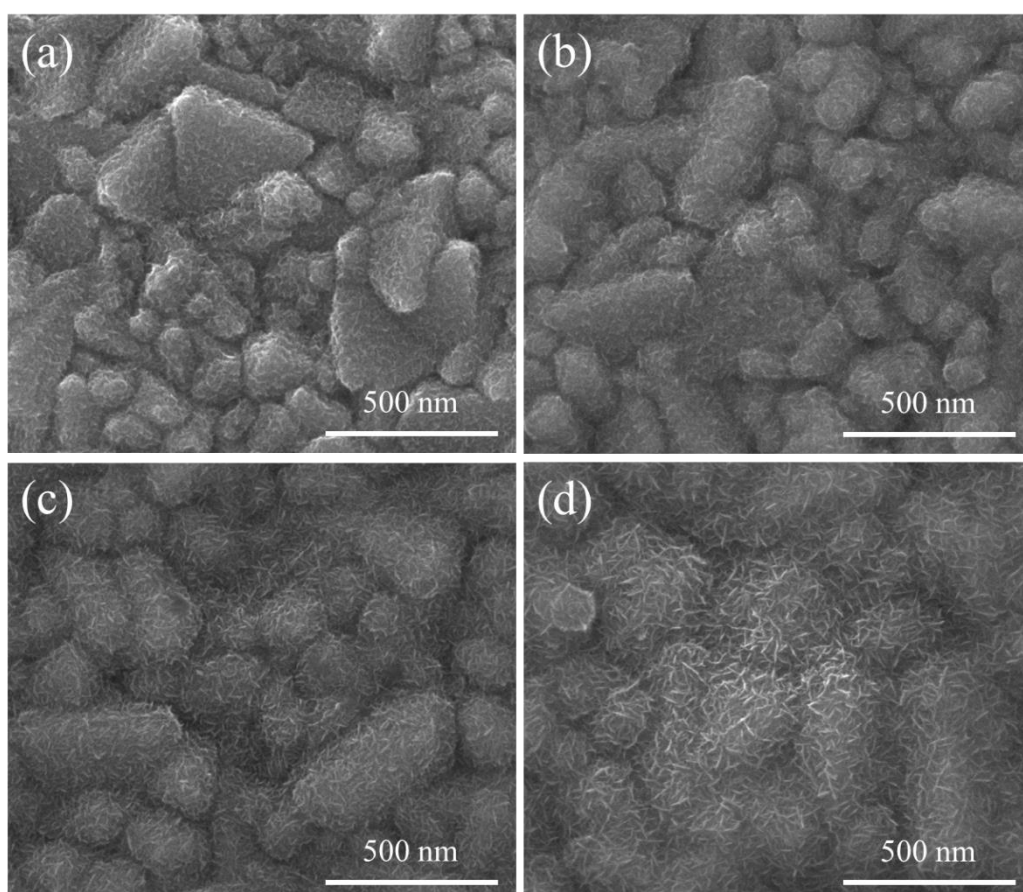


圖 3-3. 於不同反應溫度下，相同反應時間(15 min)所合成 CMOH-S 薄膜之 SEM 圖，反應溫度分別為(a) room temp. (b) 50°C (c) 80°C (d) 95°C

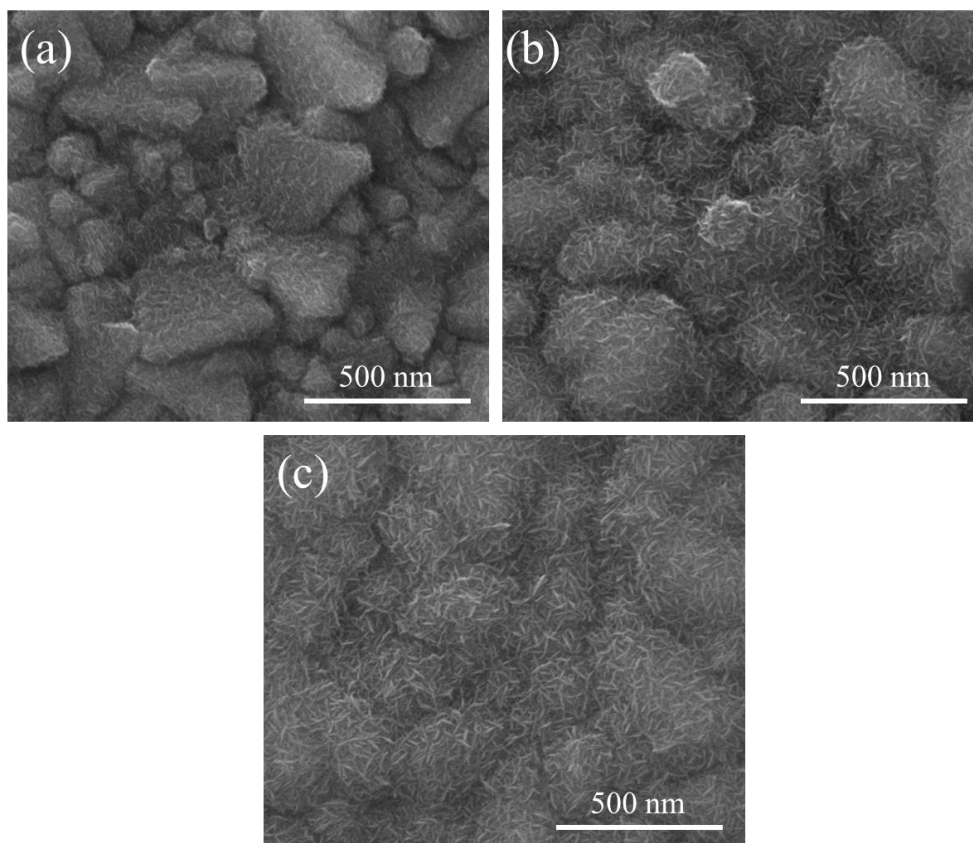


圖 3-4. 於 80°C 下，不同反應時間所合成 CMOH-S 薄膜之 SEM 圖，反應時間分別為(a) 5 min (b) 15 min (c) 30 min

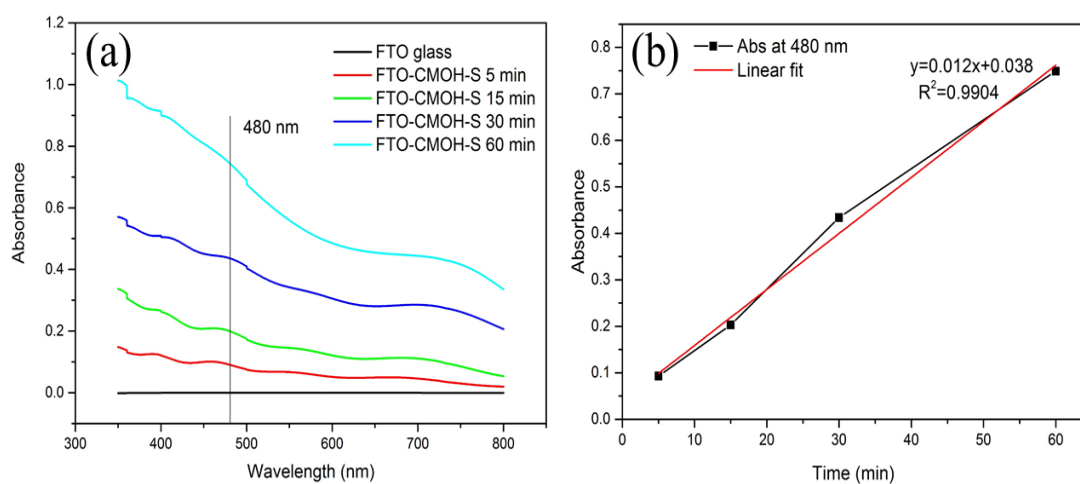


圖 3-5. 於 80°C 下，不同反應時間所合成 CMOH-S 薄膜之 (a)紫外-可見光吸收光譜 (b) 於 480 nm 處吸收度之校正曲線

3.1.2 薄膜之鈷錳元素間比例變化

為了得知薄膜反應後其鈷錳元素的莫耳比例是否與鈷錳前驅物之莫耳比例相同，以及想得知於不同反應溫度、反應時間下合成之 CMOH-S 薄膜鈷錳元素莫耳比是否有因為反應條件的不同而有變化，因此對薄膜以 EDS 於一採樣點下的鈷錳含量比、以 XPS 鑑定薄膜表面的鈷錳含量比，以及用 ICP-MS 鑑定整個薄膜的鈷錳含量比，EDS 鑑定結果如圖 3-6，量出的元素主要以錫、氧居多，而鈷與錳的訊號非常低，位於 6~8 keV 處，這可能是 CMOH-S 可能太薄，因此電子束穿透了薄膜，使得收集到的訊號都是薄膜下面的訊號居多，此外，若比較鈷/錳的莫耳比，經計算後值為 1.42，與所用前驅物的鈷/錳比(值為 3)相差約 1 倍左右，由此結果顯示，以 EDS 技術鑑定 FTO-CMOH-S 的樣品只能定性出樣品含有哪些元素，用 EDS 技術來快速定量是有困難的，因此，我們使用 XPS 鑑定技術來精確地量出鈷錳元素比，如表 3-1，我們分別量測於不同反應溫度(R.T、50°C、80°C、95°C)、反應時間 15 min 下所合成之 CMOH-S，可得到四個不同反應溫度樣品的鈷錳含量比反應溫度低到高分別為 2.87、2.71、2.76、2.78，與前驅物之鈷/錳莫耳比接近，因此我們可認為反應後所得到的薄膜表面其鈷/錳比接近 3:1，為了要確定薄膜表面與薄膜內層的鈷/錳含量比是否一致，用酸液(70% HNO_3 :30% H_2O_2 = 2:1)將薄膜吃掉後，送測 ICP-MS，結果如表 3-1，可得知四個樣品的鈷/錳含量比皆不同，隨著反應溫度增加，鈷/錳含量比越接近 3:1，這代表在相同反應時間下，薄膜內層的鈷/錳含量比會隨著反應溫度的提高與表層的鈷/錳含量比相接近。

CMOH-S film	Co (At %)	Mn (At %)	Co/Mn ratio
80°C 15 min	12.55	8.85	1.42

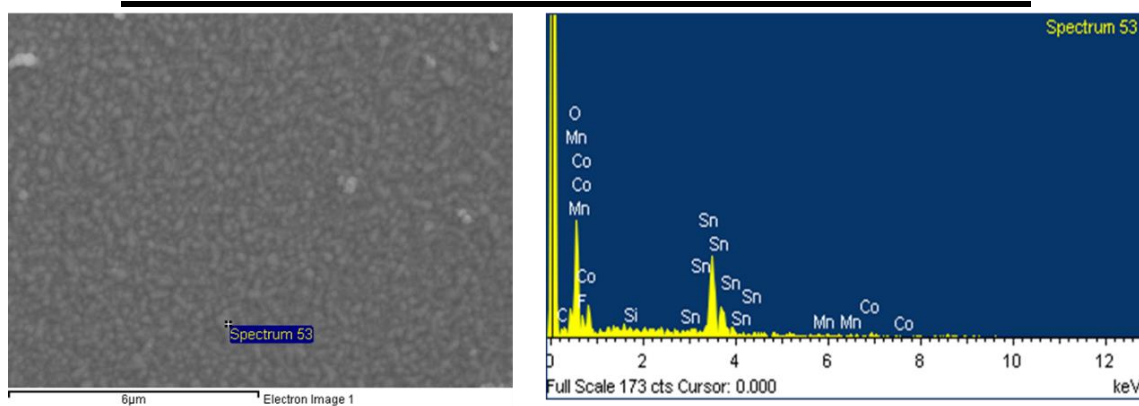


圖 3-6. 於 80°C、反應時間 15 min 條件下所合成 CMOH-S 薄膜的 EDS 圖譜

表 3-1. 於不同反應溫度、反應時間條件下所合成 CMOH-S 薄膜，以 XPS 及 ICP-MS 量測薄膜表面之鈷錳含量比

	CMOH-S film	Co/Mn ratio
XPS	R.T. 15 min	2.87
	50°C 15 min	2.71
	80°C 15 min	2.76
	95°C 15 min	2.78
ICP-MS	R.T. 15 min	5.66
	50°C 15 min	3.80
	80°C 15 min	3.53
	95°C 15 min	3.31

3.1.3 薄膜鈷與錳的價態判定及厚度量測

為了得知鈷與錳的價態，我們以 X 射線光電子能譜儀分別鑑定 CMOH-S 薄膜與 CMO-S 薄膜，Co 2p 與 Mn 2p 的 XPS 光譜如圖 3-7 所示。圖 3-7 (a) 中 CMOH-S 薄膜的 Co 2p_{3/2}、Co 2p_{1/2}，及其衛星訊號(satellite peak)所對應到的束縛能(binding energy)分別為 781.1 eV、796.2 eV、790.9 eV，屬於 Co(III)³；CMO-S 薄膜的 Co 2p_{3/2}、Co 2p_{1/2} 對應到的束縛能分別為 780.0 eV 與 795.2 eV，而兩種薄膜的 Co 2p 圖譜比較之下，可以得知在鍛燒過後的 CMO-S 薄膜中，於 790.9 eV 處的衛星訊號已經不存在了，這結果說明在鍛燒過後的 CMO-S 薄膜，符合 Co₃O₄ 的 Co(II)與 Co(III)混價特性^{2,71}。圖 3-7 (b) 中 CMOH 薄膜的 Mn 2p_{3/2} 與 Mn 2p_{1/2} 對應的束縛能分別為 642.9 eV 與 654.5 eV，屬於 Mn(IV)⁷²；而 CMO 薄膜與 CMOH 薄膜對應到的束縛能非常接近，此外，由文獻中可得知，鑑定不同錳價態的 XPS 訊號會有寬化現象，加上不同錳價態束縛能的差距本身就很小，要確認錳的價數是很困難的，因此目前難以證明 Mn 的混合價系統^{2,73}。

我們也量測了薄膜厚度，由後續電化學的實驗結果可得知合成 CMOH-S 薄膜最佳反應條件是反應溫度 80°C、反應時間 15 min，因此量測了此參數下合成的膜厚，使用原子力顯微鏡(AFM)來量測 CMOH-S 薄膜與 FTO 導電薄膜的交界處，圖 3-8 (a)左側為 FTO 導電玻璃，右側為 FTO-CMOH-S，由圖 3-8 (b)可得知 FTO 與 FTO-CMOH-S 的高度差約 110-120 nm 左右，也就是在 80°C、15 min 反應條件下於 FTO 導電玻璃上長出的 CMOH-S 薄膜厚度約為 110-120 nm。

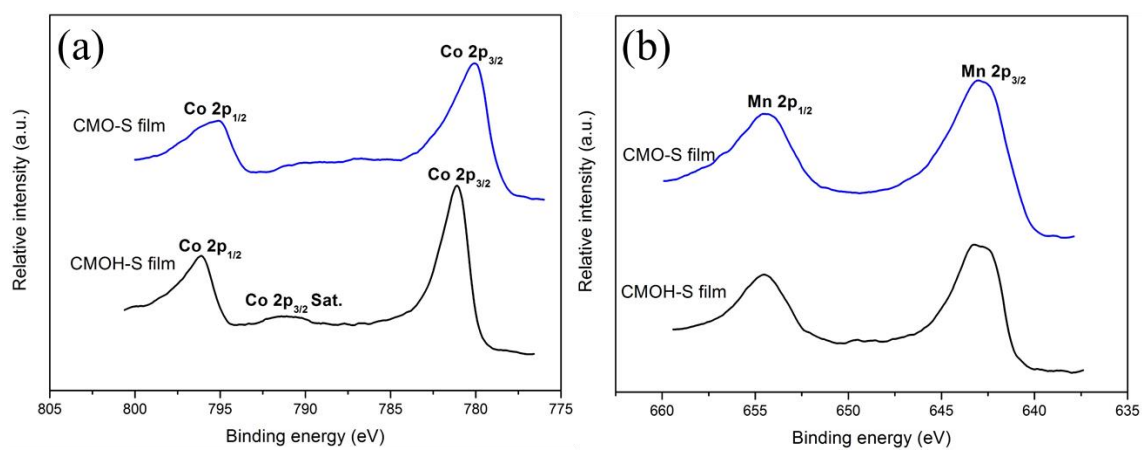


圖 3-7. CMOH-S 與 CMO-S 的 XPS 光譜 (a) Co 2p (b) Mn 2p

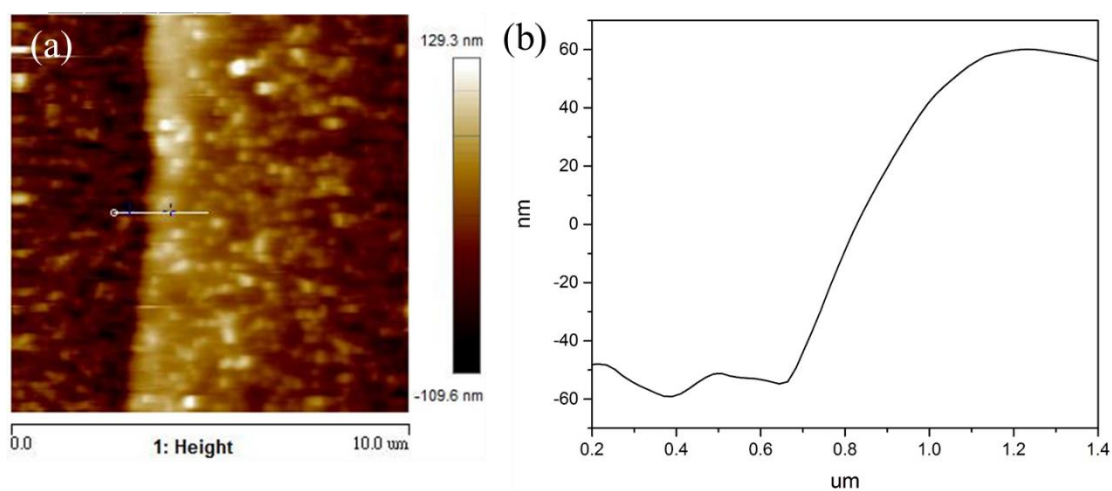


圖 3-8. 於 FTO 導電玻璃上長 CMOH-S 薄膜(80°C、15 min)的 AFM 圖 (a) FTO 導電玻璃與 CMOH-S 薄膜交界處顯微鏡圖 (b) 於交界處的高低差

3.2 CMOH-S 薄膜電化學活性

3.2.1 改變薄膜反應條件對 OER 活性的影響

首先以電化學分析儀量測薄膜厚薄對於催化活性的影響，在一開始，我們製備了兩個極端的樣品，反應溫度皆為 60°C，但反應時間分別為 15 min 與 10 hr，如圖 3-9 黑線與紅線，可觀察到在 1.6 V 開始有電流訊號不斷上升的現象，這代表 OER 反應的開始，而兩者的循環伏安圖(Cyclic voltammetry, CV)幾乎重疊，在薄膜非常厚的情況下催化活性沒有因而變好，由此結果可以得知，反應時間只需 15 min 便有 OER 活性，為了要了解反應時間比 15 min 還短，是否仍有 OER 的催化活性，也比較了反應時間 5 min 的薄膜，如圖 3-9 藍線，結果顯示 OER 活性小了許多，這可能是因為反應時間的計算方法是在溶液放入油浴鍋即開始計算，也就是 FTO-N 放入前驅物混和溶液後，再將混和溶液放至 60°C 油浴鍋，5 min 後便將溶液取出，所以在短短時間內溶液的溫度尚未升溫至 60°C 便拿了出來，真正的反應溫度可能是 30-40°C 間，再加上反應時間過短的緣故，使 OER 活性比反應時間 15 min 的薄膜差了許多。此外，我們也製備了於室溫下反應時間 5 min 之 CMOH-S 薄膜，如圖 3-10 紅線，而圖 3-10 黑線為 60°C 下反應時間 5 min 之 CMOH-S 薄膜，可觀察到兩者雖然是在不同反應溫度下合成之薄膜，卻有相近的活性，此結果再一次地說明是因為反應時間過短的緣故，即使是反應溫度 60°C 下合成的薄膜，其 OER 活性還是接近室溫下合成之薄膜。

由上述結果可得知反應時間 15 min 為最佳的參數，所以我們固定在這個反應時間下並改變反應溫度視其對於 OER 活性的影響，圖 3-11 (a)為不同反應溫度、反應時間 15 min 的 CMOH-S 薄膜 CV 圖，若以 1.7 V 電位下所得到的電流密度(Current density)大小相比，由 R.T.至 95°C 的電流密度分別是 1.045、2.025、2.590、1.952 mA cm⁻²，此結果顯示，在 80°C 下、反應時間 15 min 的 CMOH-S 薄膜，有最佳的 OER 活性，若將此條件的 CMOH-S 薄膜於空氣下鍛燒成 CMO-S 薄膜，測薄膜的 OER

活性，結果如圖 3-11 (b)，以 1.7 V 電位下所得到的電流密度大小相比，由 R.T.至 95°C 的電流密度分別是 1.208、2.121、2.932、2.985 mA cm⁻²，可發現電流密度的大小都有上升，所以由圖 3-11 (a)(b)可得知，在 80°C 下、反應時間 15 min 合成之薄膜，不論是鍛燒前或鍛燒後的薄膜皆擁有較佳的 OER 活性。若以 CMOH-S 與 CMO-S 薄膜作比較，如圖 3-11 (c)，結果顯示在 OER 活性上，CMO-S 比 CMOH-S 稍微好一點。另外文獻中也顯示，CMOH 在經過鍛燒成為 CMO 後，表面積提高了 40%，於電化學過氧化氫感測上擁有極佳的感測能力³。而在我們的系統上，雖然奈米粒子與奈米皺褶的薄膜形態是不一樣的，且做的應用也不同，但同樣都是以電化學的形式作測量，因此可推論鍛燒後的 CMO-S 薄膜也有較佳的 OER 活性，經過實際測量也是正確的。

3.2.2 改變鈷錳前驅物之莫耳比對 OER 活性的影響

為了瞭解以不同鈷錳比例合成的薄膜於 OER 活性上的變化，我們改變了鈷錳前驅物的莫耳比，如圖 3-12，於固定總莫耳數的條件下，鈷錳比由原本的 3 : 1 分別改為 2.5 : 1.5、2.0 : 2.0、1.5 : 2.5，圖 3-12 (a)為不同鈷錳比之 CMOH-S 薄膜於 OER 活性上的表現，由此圖可得出 3 : 1 與 2 : 2 的 CV 圖形幾乎相同，鈷與錳為 2.5 : 1.5 的薄膜 OER 活性最差，此結果顯示改變鈷錳比例於電化學活性上沒有規律，若將這些不同鈷錳比合成的 CMOH-S 薄膜鍛燒為 CMO-S 薄膜，結果如圖 3-12 (b)，可發現所有不同鈷錳比之薄膜其 CV 圖形幾乎重疊，這可能是再以丙酮清洗 FTO-CMOH-S 上的指甲油時，清洗不佳所導致，因此在高溫鍛燒後，這些汙染物都不見了，使不同鈷錳比之薄膜的 OER 活性皆相同，總結來說，改變前驅物之鈷錳莫耳比對於 OER 活性是沒有影響的。

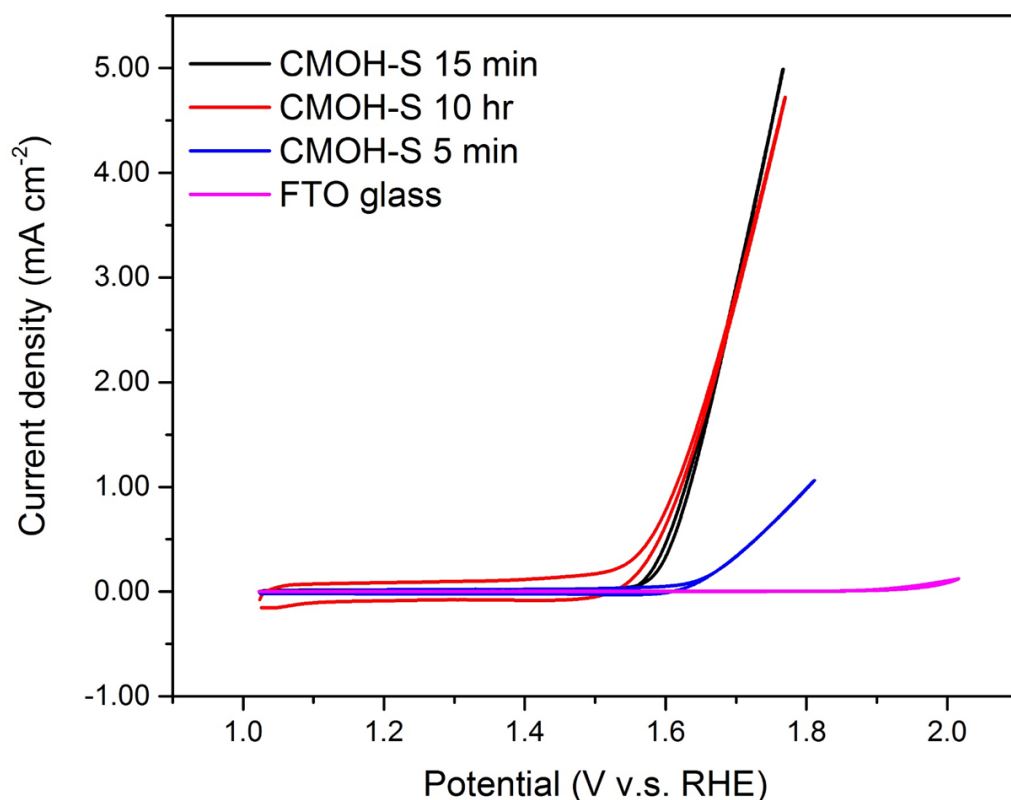


圖 3-9. 於 60°C 下、反應時間分別為 5 min、15 min 及 10 hr 下所合成之 CMOH-S 薄膜的 CV 圖，黑線為反應 15 min 之薄膜；紅線為反應 10 hr 之薄膜；藍線為反應 5 min 之薄膜；紫線為 FTO 導電玻璃背景訊號

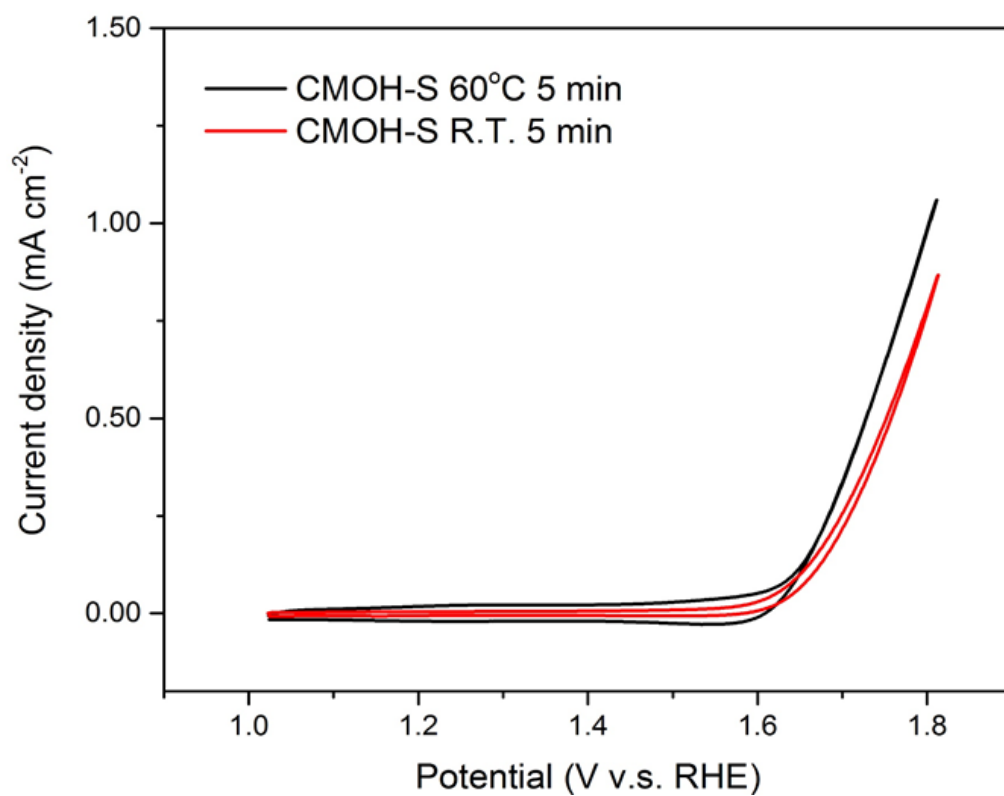


圖 3-10. 反應時間 5 min、反應溫度分別為 R.T.、60°C 下所合成之 CMOH-S 薄膜的 CV 圖，黑線為反應溫度 60°C 之薄膜；紅線為反應溫度 R.T. 之薄膜

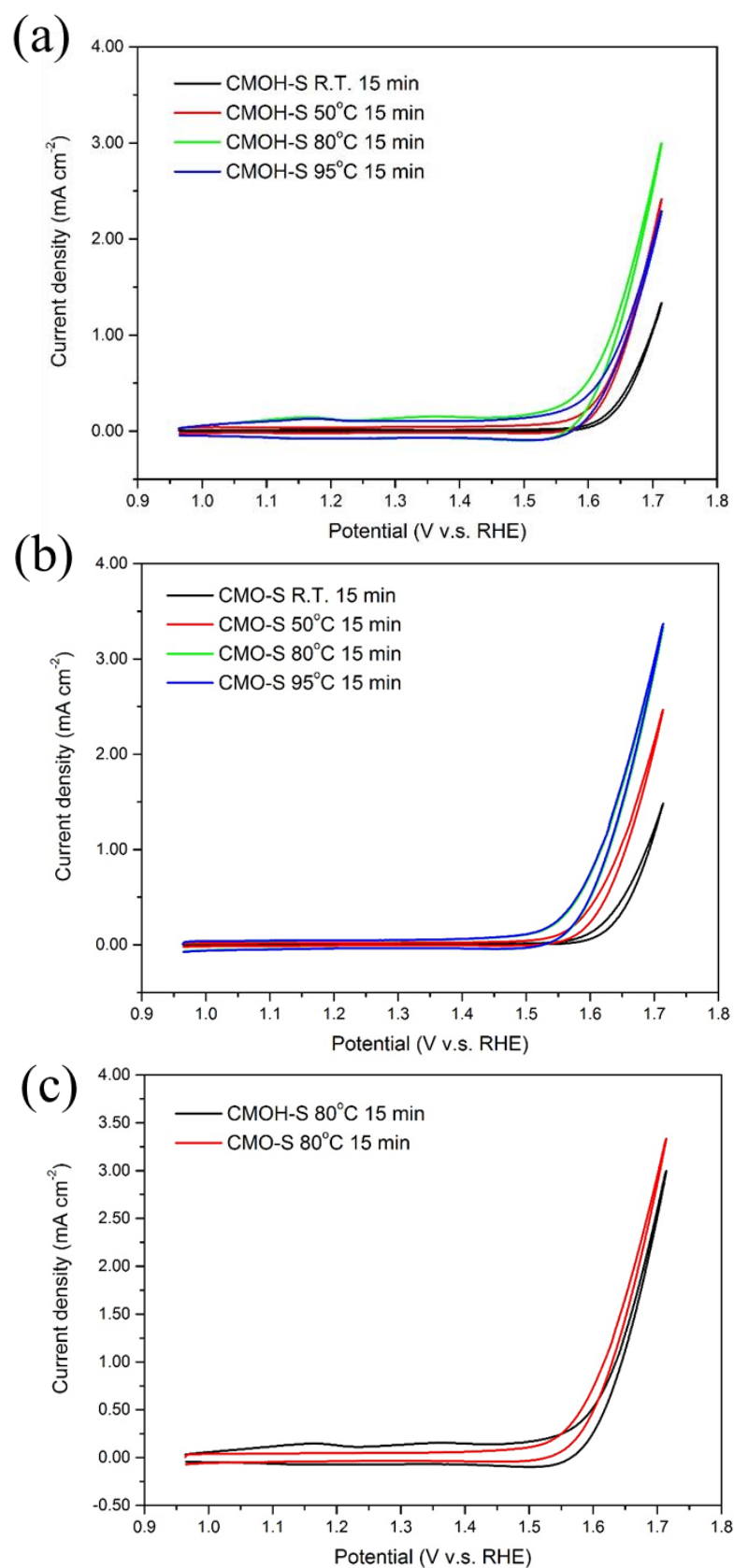


圖 3-11. 於不同反應溫度、反應時間 15 min 下所合成之 CMOH-S 與 CMO-S 薄膜的 CV 圖 (a) CMOH-S 之比較 (b) CMO-S 之比較 (c) 於 80°C、15 min 下合成之 CMOH-S 與 CMO-S 薄膜的比較

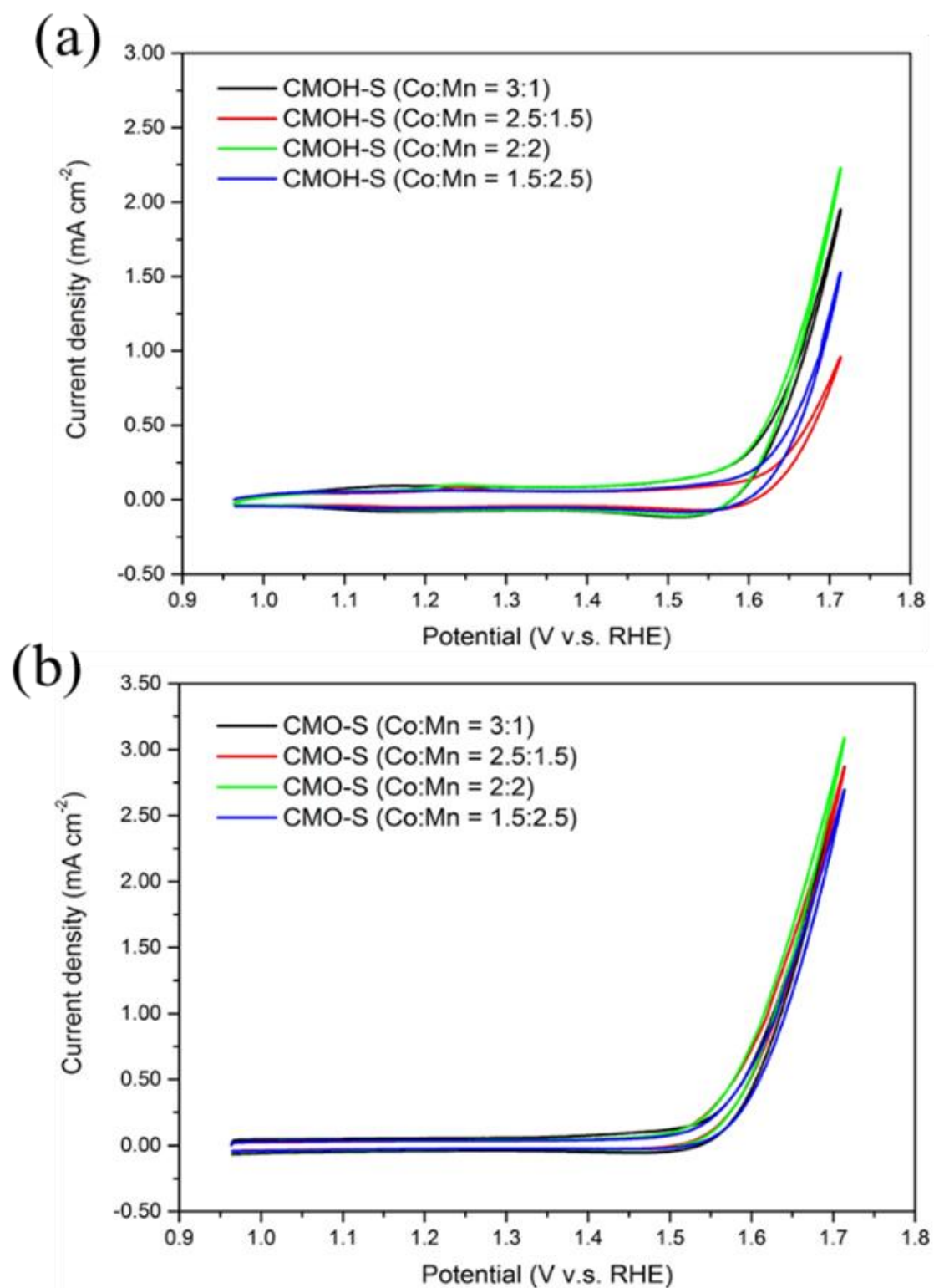


圖 3-12. 於 80°C 、15 min、相同總 mole 數下，改變鈷與錳比例所合成之薄膜 CV 圖(a) CMOH-S 薄膜的比較 (b) CMO-S 薄膜的比較

3.3 以醋酸鈷($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)作為前驅物所合成之薄膜鑑定

3.3.1 薄膜晶體結構及不同反應溫度下之表面形態

從文獻⁷⁴中的結果顯示不同的陰離子(Cl^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 SO_4^{2-})所合成出的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 材料會有不同的表面形態及不同的電容大小，所以我們做了改變鈷前驅物的嘗試，將硫酸鈷前驅物改變為醋酸鈷前驅物，看是否有得到不一樣的性質。

由 3.1.4.1 的結果可知，以 80°C 、15 min 反應條件下合成之 CMOH-S 薄膜或鍛燒過後的 CMO-S 薄膜，在 OER 活性上都有較佳的表現，因此以醋酸鈷作為前驅物製備 CMOH-A 薄膜時，反應條件皆固定反應溫度為 80°C 、反應時間為 15 min，圖 3-13 為 CMOH-A 與 CMO-A 於 FTO 導電玻璃上之 XRD 圖譜，可發現所測得的訊號與 3.1.1 中的 CMOH-S 與 CMO-S 所測得的 XRD 結果(圖 3-1)相同，為 FTO 導電玻璃的訊號，所以此結果顯示，利用 X 光繞射儀的技術無法鑑定出 CMOH-A 及 CMO-A 的晶體結構。

圖 3-14 為於不同反應時間下合成出的 CMOH-A 薄膜的 SEM 圖，圖 3-14 (a)-(c)的薄膜反應時間分別為 5 min、15 min、30 min，首先可觀察到 CMOH-A 薄膜與 CMOH-S 薄膜有截然不同的表面形態，CMOH-A 薄膜表面看起來是由小顆的奈米粒子緊密排列而成；而 CMOH-S 薄膜是由許多的奈米皺褶而成。此外，由 CMOH-A 薄膜的 SEM 圖中也能觀察到與 CMOH-S 的厚度有蠻大的落差，如圖 3-4 (b)與圖 3-14 (b)，可看到圖 3-4 (b)的 CMOH-S 薄膜底下的 FTO 稜角的表面形態完全地被薄膜覆蓋住了且稜角消失，反觀圖 3-14 (b)的 CMOH-A 薄膜，薄膜底下 FTO 稜角的表面形態還存在著，可見薄膜很薄。

為了要了解 CMOH-A 與 CMOH-S 於透光度的實際差異，量測了兩種薄膜的紫外-可見光吸收光譜，如圖 3-15，可看到吸收光譜的圖形上差異不大，並且都沒有明顯吸收峰，但吸收度有明顯差異，若量測於 550 nm 處的吸收度，CMOH-A 薄膜與 CMOH-S 薄膜分別為 0.059 與 0.218，而由公式將吸收度轉換成透光度後分別

為 87.15%與 60.39%。因此，與使用硫酸鈷合成的 CMOH-S 薄膜相比，我們可以得知使用醋酸鈷作為鈷前驅物合成的 CMOH-A 薄膜有較高的透光度及奈米粒子薄膜的表面形態。

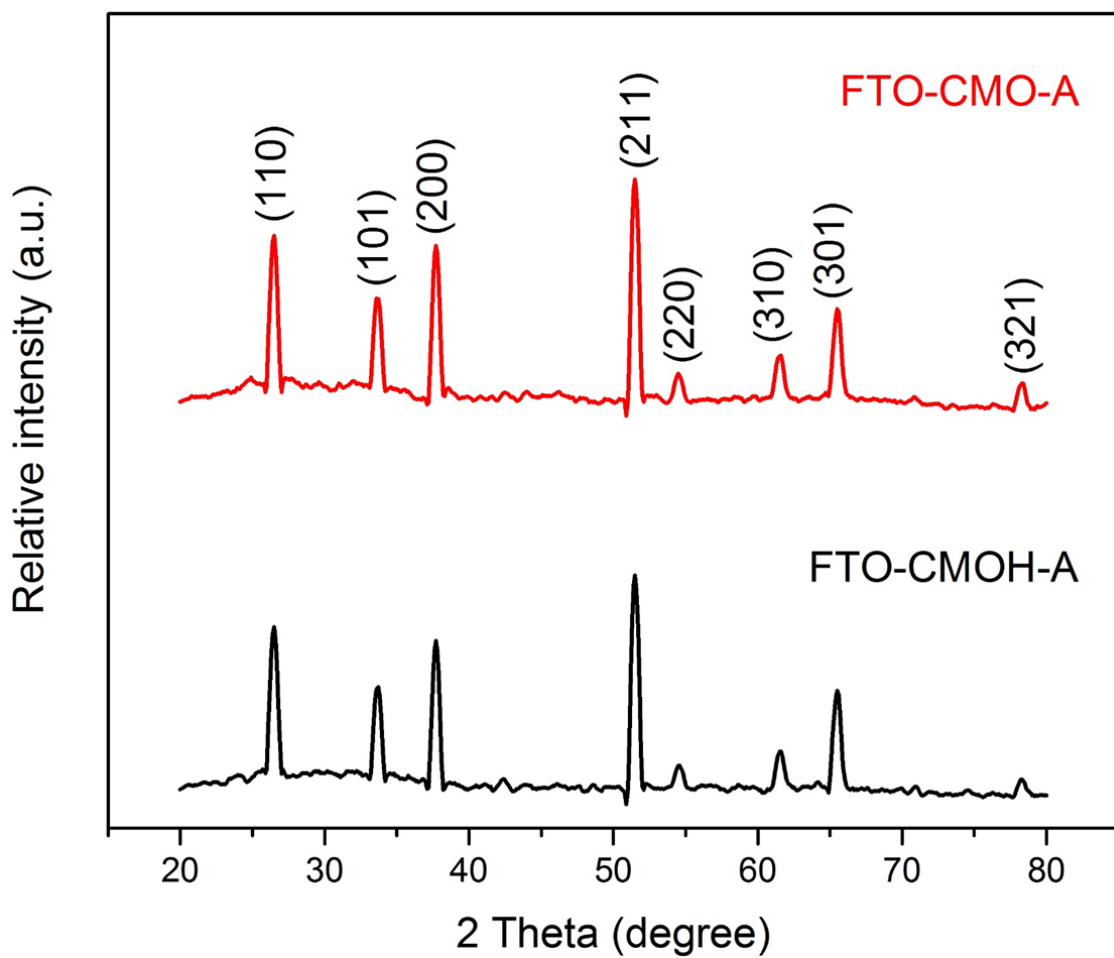


圖 3-13. 薄膜 X 光繞射圖(XRD)，黑線為 FTO-CMOH-A，紅線為鍛燒後之薄膜 FTO-CMO-A

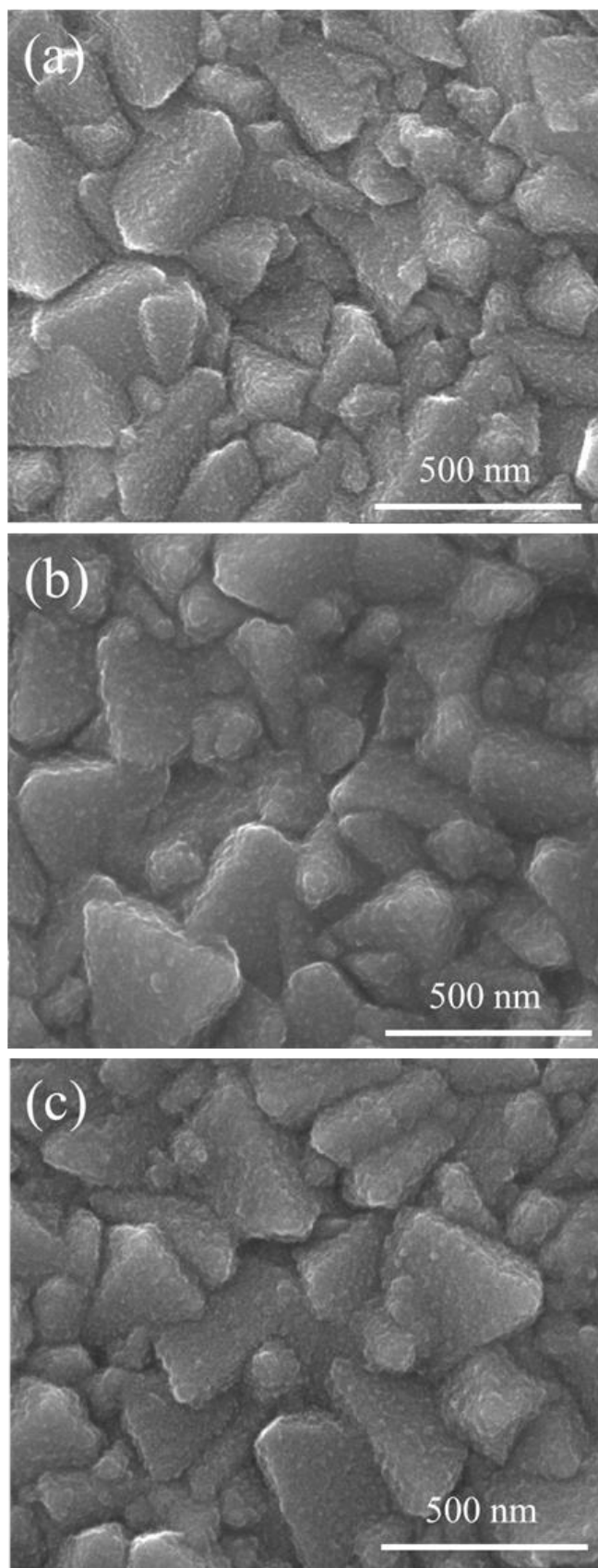


圖 3-14. 於 80°C 下，不同反應時間所合成 CMOH-A 薄膜之 SEM 圖，反應時間分別為 (a) 5 min (b) 15 min (c) 30 min

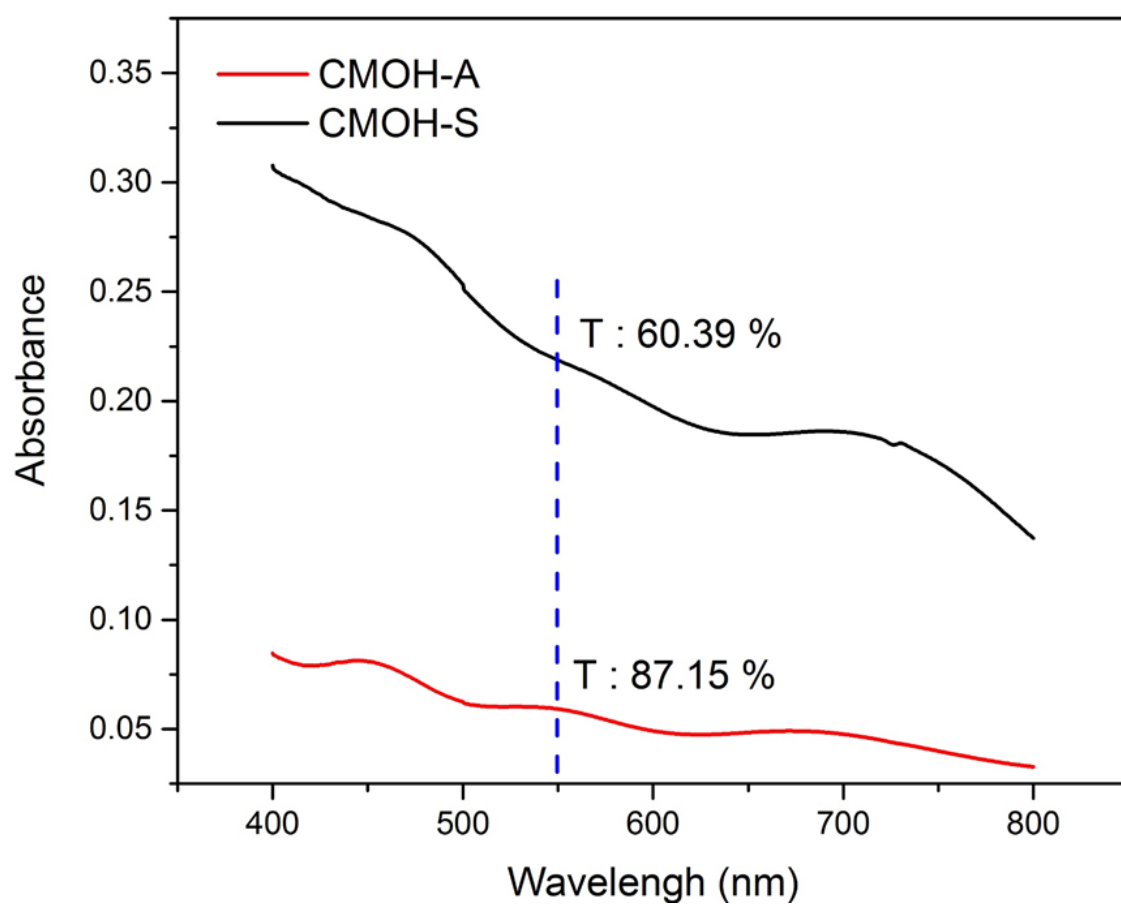


圖 3-15. 於 80°C、反應時間 15 min 下所合成 CMOH-S 薄膜之紫外-可見光吸收光譜

3.3.2 薄膜之鈷錳元素比例鑑定

除了看 CMOH-A 薄膜的表面形態外，我們也對薄膜做了 EDS 的鑑定，合成薄膜的反應條件為 80°C、15 min，由圖 3-16 中兩個採樣點下 EDS 圖譜的結果，可定性出含有鈷元素與錳元素的存在，鈷錳元素比例分別為 8.5 : 2.4 與 9.1 : 3.2，而與 CMOH-S 的 EDS 圖譜相較之下，於 6 ~ 8 keV 處的鈷與錳的訊號更低了，這是因為 CMOH-A 薄膜比 CMOH-S 薄膜更薄的緣故，此外，由 3.3.1 結果中的 SEM (圖 3-14) 與紫外-可見光吸收光譜(圖 3-15)也能應證 CMOH-A 比 CMOH-S 還要薄。而為了要也更準確地得知 CMOH-A 薄膜的鈷錳比，利用了 X 射線光電子能譜儀鑑定技術來量出薄膜表面鈷錳元素比，如表 3-2，薄膜製備的反應條件皆為 80°C、15 min，CMOH-A 與 CMO-A-Air 薄膜的鈷/錳比分別為 2.48 及 2.84，可得知 CMOH-A 與前驅物之鈷/錳莫耳比(值為 3)相接近。為了要確定薄膜表面與薄膜內層的鈷/錳含量比是否一致，我們也將 CMOH-A 及 CMO-A-Air 薄膜送測 ICP-MS，結果如表 2，測得的鈷/錳比為 3.10 及 2.77。在未鍛燒的 CMOH-A 薄膜方面，而先前 3.1.2 中 CMOH-S 薄膜的 XPS 與 ICP-MS 結果也不相同，CMOH-A 與 CMOH-S 薄膜 ICP-MS 的鈷/錳比都有升高的現象，由表 3-3 可做綜合比較，以上結果可推測薄膜表面與整塊薄膜的鈷錳含量不相同，使 CMOH-S 與 CMOH-A 都有相同的結果。

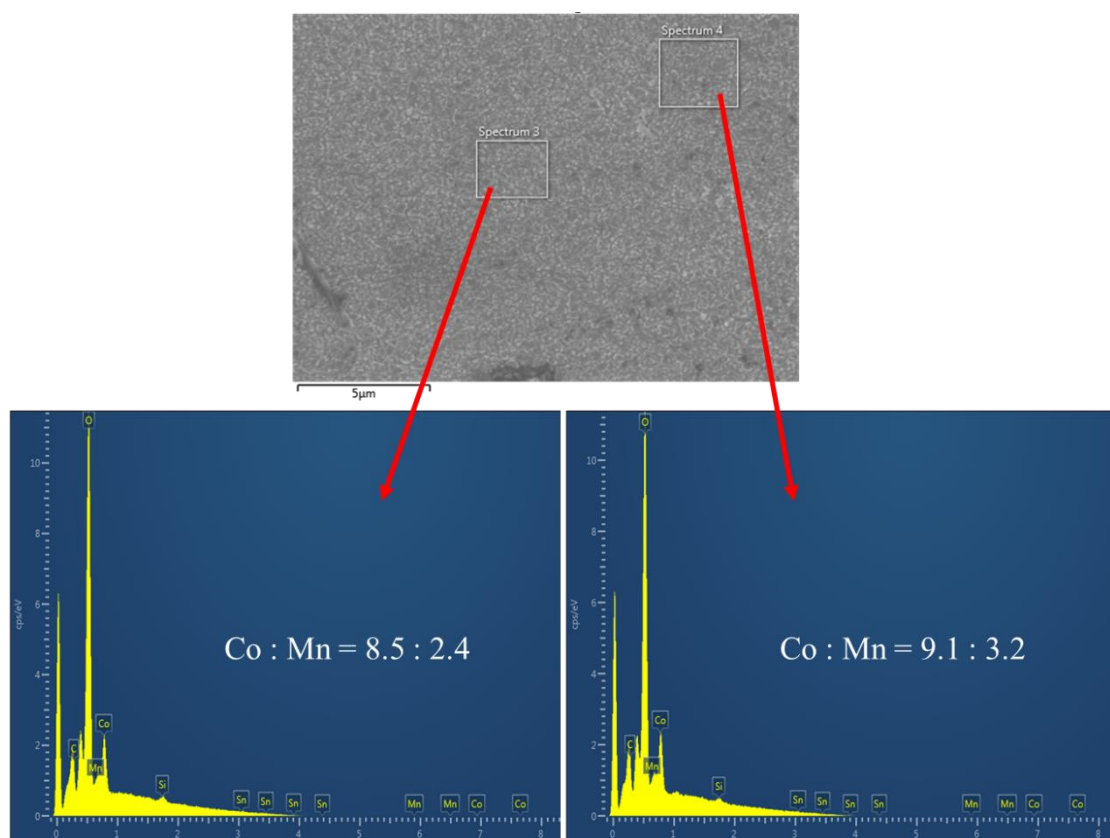


圖 3-16. 於 80°C、反應時間 15 min 條件下所合成 CMOH-A 薄膜的 EDS 圖譜

表 3-2. 反應溫度 80°C、反應時間 15 min 下所合成的 CMOH-A 薄膜，以 XPS、ICP-MS 量測薄膜之鈷錳含量比

	80°C 15 min	Co/Mn ratio
XPS	CMOH-A film	2.48
	CMO-A-Air film	2.84
ICP-MS	CMOH-A film	3.10
	CMO-A-Air film	2.77

表 3-3. 於 80°C、15 min 反應條件下合成的 CMOH-S 與 CMOH-A 薄膜，在 XPS 與 ICP-MS 上鈷
錳比的比較

80°C 15 min	CMOH-S film (Co/Mn ratio)	CMOH-A film (Co/Mn ratio)
XPS	2.76	2.48
ICP-MS	3.53	3.10

3.3.3 薄膜鈷與錳的價態判定及厚度量測

我們也以 X 射線光電子能譜儀鑑定 CMOH-A 薄膜以及鍛燒過後的 CMO-A-Air 與 CMO-A-Ar 薄膜，看得到的結果是否有與 CMOH-S 薄膜及 CMO-S 的結果有差異性。圖 3-17 (a)為 CMOH-A 薄膜 Co 2p 的 XPS 圖譜，Co 2p_{1/2} 及 Co 2p_{3/2} 所對應到的束縛能分別為 795.8 eV、780.3 eV，自旋軌道分裂(spin-orbital splitting)能階差為 15.5 eV，屬於 Co(II)⁷⁵；圖 3-17 (b)為 CMOH-A 薄膜 Mn 2p 的 XPS 圖譜，Mn 2p_{1/2} 及 Mn 2p_{3/2} 所對應到的束縛能分別為 653.4 eV、641.8 eV，位於 Mn(III)與 Mn(IV)的束縛能之間，而做了分峰擬合後可確定是 Mn(III)及 Mn(IV)混價。因此由 XPS 圖譜鑑定 CMOH-S 薄膜後為 Co(II)及 Mn(III)、Mn(IV)的混價，不同於 CMOH-S 的結果。圖 3-18 (a)為 CMO-A-Air 薄膜 Co 2p 的 XPS 圖譜，Co 2p_{1/2} 及 Co 2p_{3/2} 所對應到的束縛能分別為 794.5 eV、779.5 eV，而圖 3-19 (a)為 CMO-A-Ar 薄膜 Co 2p 的 XPS 圖譜，Co 2p_{1/2} 及 Co 2p_{3/2} 所對應到的束縛能分別為 795.6 eV、779.7 eV，兩者經分峰擬合後及文獻比對可得知為 Co(II)、Co(III)的混價⁷⁵；圖 3-18 (b)為 CMO-A-Air 薄膜 Mn 2p 的 XPS 圖譜，Mn 2p_{1/2} 及 Mn 2p_{3/2} 所對應到的束縛能分別為 653.7 eV、641.5 eV，而圖 3-19 (b)為 CMO-A-Ar 薄膜 Mn 2p 的 XPS 圖譜，Mn 2p_{1/2} 及 Mn 2p_{3/2} 所對應到的束縛能分別為 653.4 eV、641.4 eV，兩者皆位於 Mn(III)與 Mn(IV)的束縛能之間，經分峰擬合後可確定是 Mn(III)及 Mn(IV)混價。

除了以 AFM 量測 CMOH-S 薄膜的厚度以外，也量測了 CMOH-A 的薄膜厚度，圖 3-20 (a) 左側為 FTO 導電玻璃，右側為 FTO-CMOH-A，由圖 3-20 (b)可得知 FTO 與 FTO-CMOH-S 的高度差約 60 nm 左右，也就是在 80°C、15 min 反應條件下於 FTO 導電玻璃上長出的 CMOH-A 薄膜厚度約為 60 nm，因此 CMOH-A 薄膜有較高的透光度及較薄的厚度，由 CMOH-S 與 CMOH-A 的紫外-可見光吸收光譜及 AFM 的測量可得知薄膜透光度相差了約 27% (60.39% v.s. 87.15%)、厚度相差 60 nm (120 nm v.s. 60 nm)，所以用不同鈷前驅物來做合成有截然不同的結果。

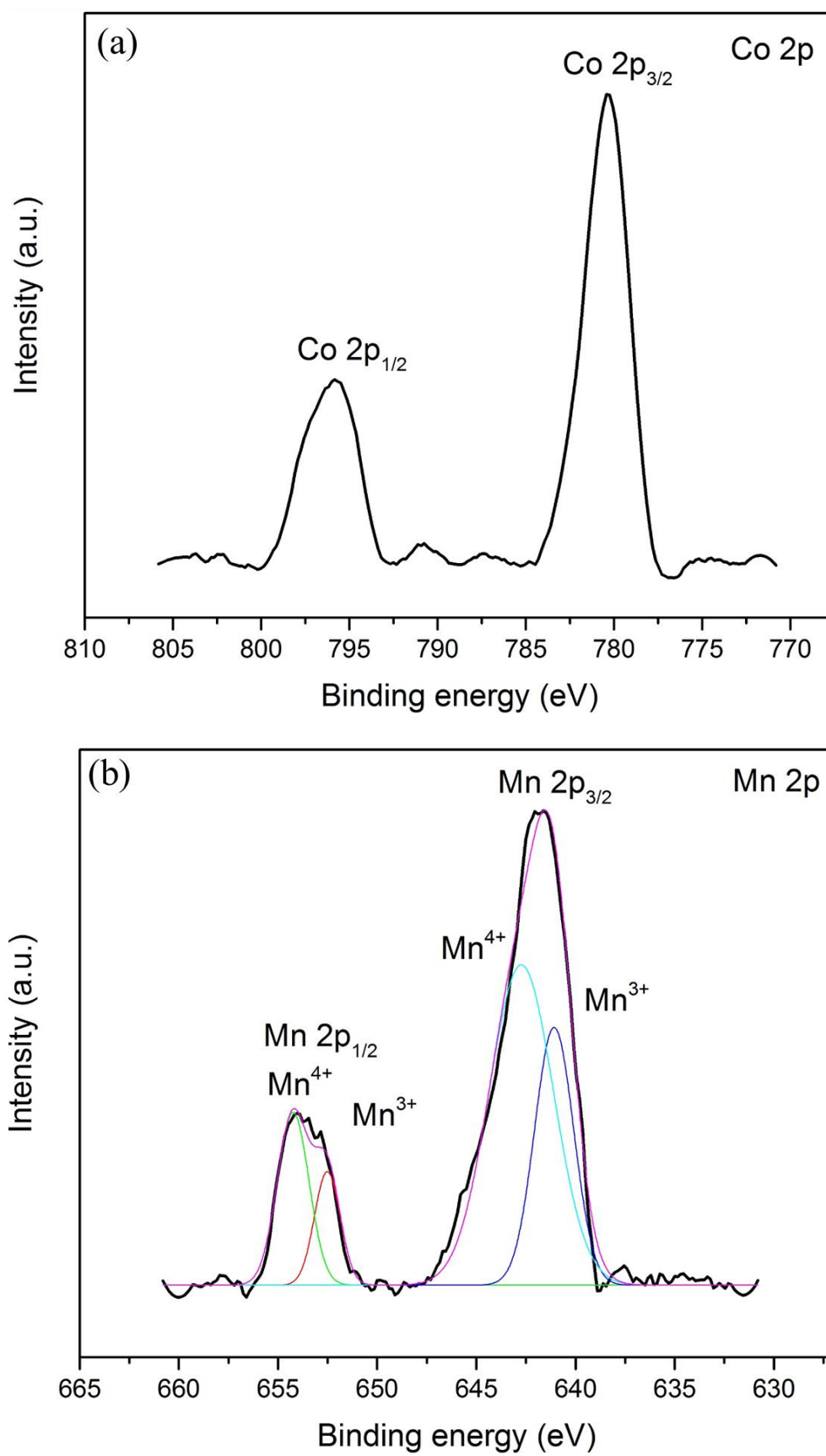


圖 3-17. CMOH-A 薄膜的 XPS 圖譜 (a) Co 2p (b) Mn 2p

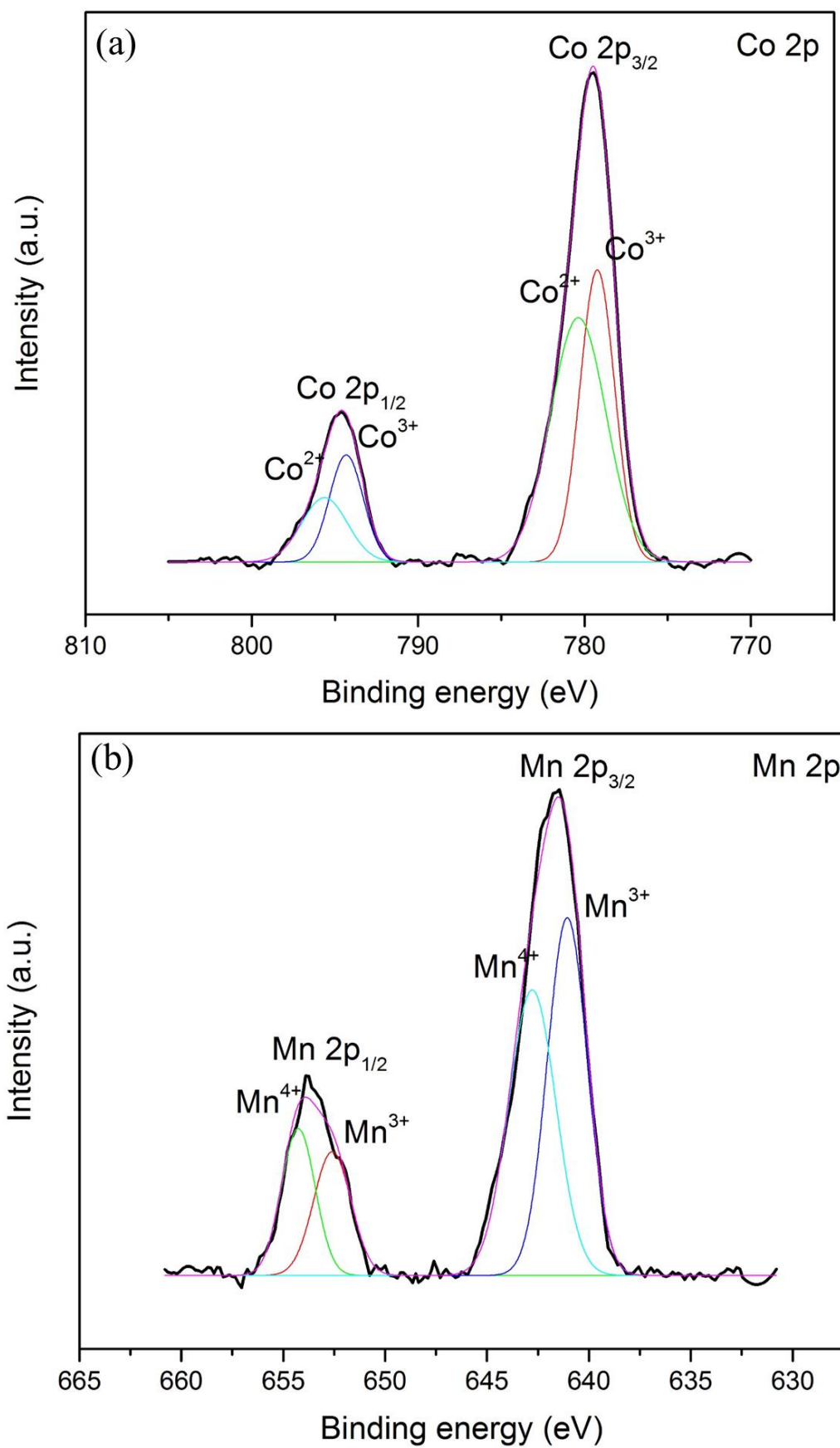


圖 3-18. CMO-A-Ar 薄膜的 XPS 圖譜 (a) Co 2p (b) Mn 2p

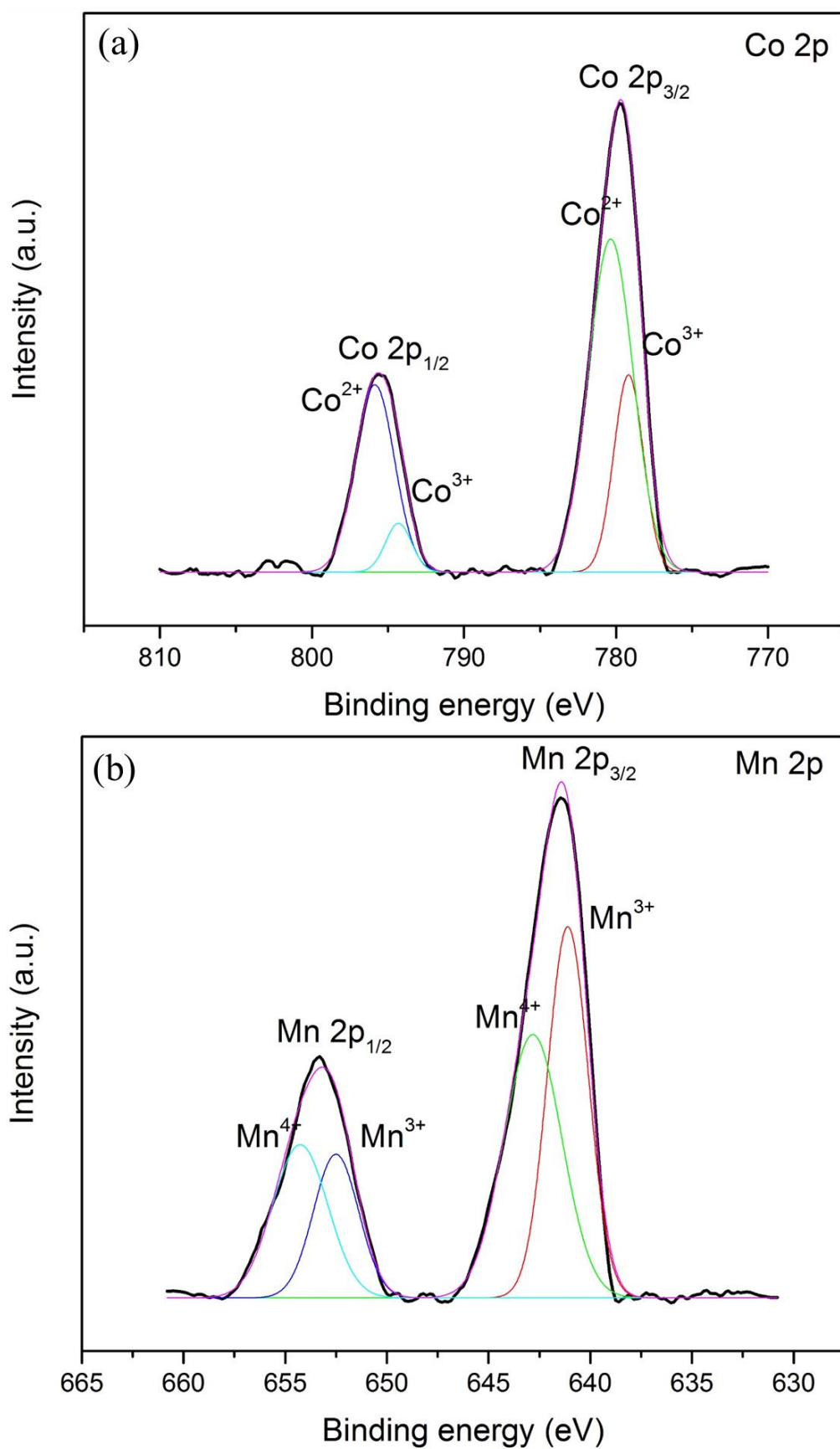


圖 3-19. CMO-A-Ar 薄膜的 XPS 圖譜 (a) Co 2p (b) Mn 2p

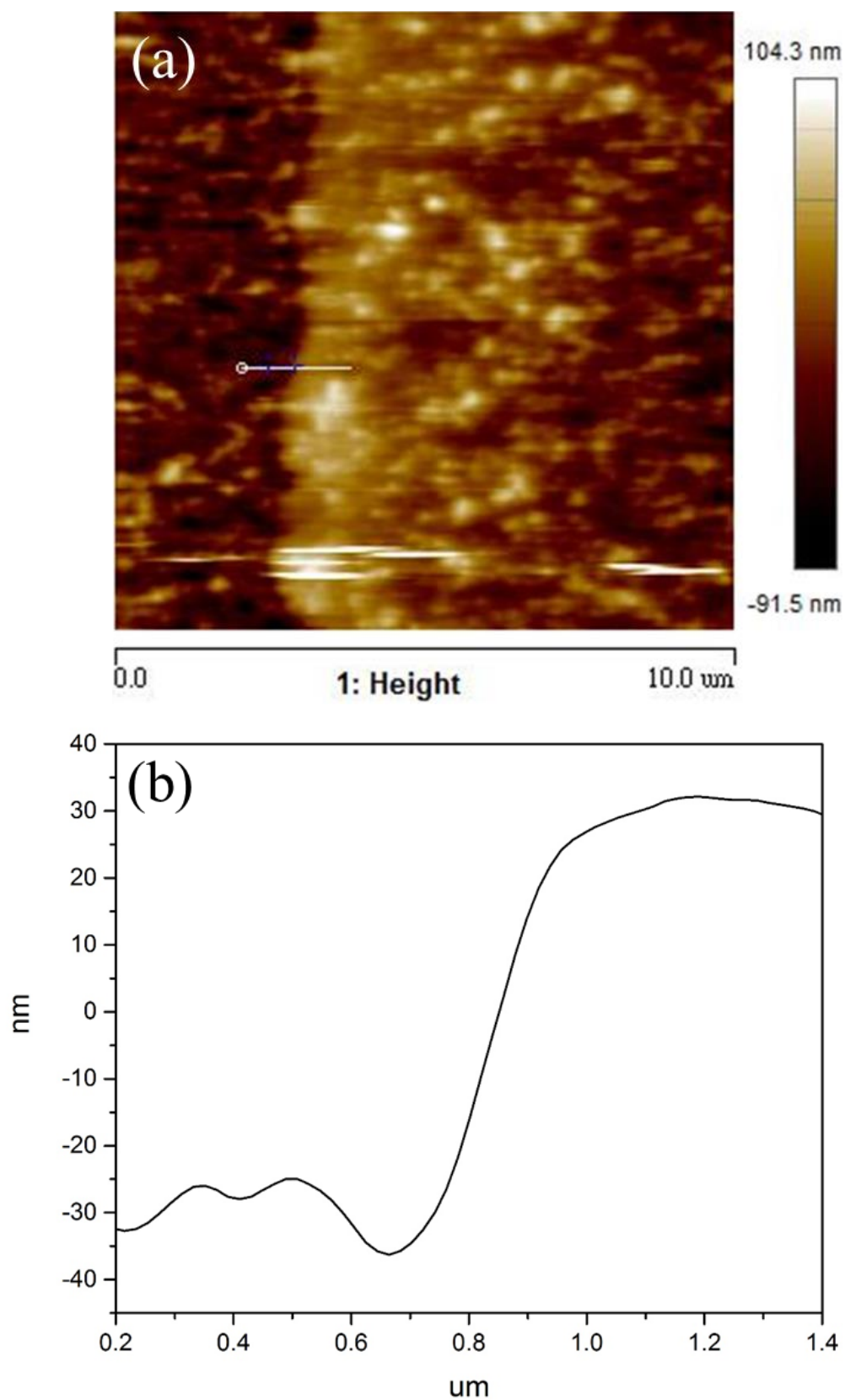


圖 3-20. 於 FTO 導電玻璃上長 CMOH-A 薄膜(80°C、15 min)的 AFM 圖 (a) FTO 導電玻璃與 CMOH-A 薄膜交界處顯微鏡圖 (b) 於交界處的高低差

3.3.4 以穿透式電子顯微鏡鑑定薄膜晶體結構以及厚度量測

由以上 CMOH-A 薄膜的結果鑑定可得知，以 XRD 無法鑑定出薄膜的晶體結構；由 ICP-MS 及 XPS 可鑑定出薄膜的鈷錳比接近 3:1；由 AFM 量測出薄膜厚度為 60 nm 左右。為了確認薄膜是否有晶體結構，我們使用了雙束型聚焦離子束 (Focused ion beam, FIB) 將鎵(Ga)元素離子化成 Ga^+ 後，再以 XeF_2 作為輔助氣體切割 FTO-CMOH-A，再將切割後的樣品放在銅網上。共切割了三個不同的樣品，分別為 CMOH-A、CMO-A-Air 及 CMO-A-Ar 薄膜。

3.3.4.1 CMOH-A 薄膜於穿透式電子顯微鏡下之鑑定

圖 3-21 為剖面的 FTO-CMOH-A 薄膜之 TEM 圖，紅色虛線圓圈所指處為 CMOH-A 薄膜的所在位置，可看到薄膜是覆蓋於凹凸不平的 FTO 玻璃表面上，且非常薄。由圖 3-22 的 HRTEM 圖能較容易觀察樣品的組成，由上而下分別為鍍碳層、鍍白金層、CMOH-A 薄膜及 FTO 導電膜，其中鍍碳層是防止離子束在切割薄膜時傷害到薄膜表面；鍍白金層是作為導電層。而在 CMOH-A 薄膜厚度的部分，可看到薄膜厚度約 3.25 nm，與 AFM 量測的結果不相同(圖 3-20)，這可能是因為 FTO 導電膜高低起伏太大(圖 3-21)的緣故。另外，在 HRTEM 圖中，因為薄膜非常薄，所以要觀察 CMOH-A 薄膜的晶格面是較不容易的，大部分的地方都被鍍上的白金層的或 FTO 導電膜的晶格面所干擾，然而，在此樣品中我們拍攝了薄膜較厚的區域的 HRTEM 圖以便看到薄膜的晶格面，如圖 3-23，此處薄膜厚度約 5-10 nm，為了確認鍍白金層、FTO 導電膜及 CMOH-A 薄膜所在的位置，我們分別對鍍白金層(EDS-Pt)、FTO 導電膜(EDS-2、EDS-3)及 CMOH-A 薄膜(EDS-1)，做元素分析，分別為圖 3-24、圖 3-25 及圖 3-26，而所有 EDS 圖中的鎵元素是來自於雙聚焦離子束所造成的汙染，銅元素則是來自於銅網的訊號。由圖 3-24 可看到 EDS-Pt 的白金訊號非常大，代表鍍白金層的元素組成主要以白金為主，但也有鈷與錳的訊號；由圖 3-25 可看到 EDS-2 及 EDS-3 的錫訊號強度相對較高，代表所選區域接近 FTO

導電膜，此區域也有鈷與錳的訊號；由圖 3-26 可看到 EDS-1 的白金與錫的訊號較低，鈷與錳的訊號較高，代表此區域受鍍白金層與 FTO 導電膜的干擾較少，主要為 CMOH-A 薄膜的區域，因此圖 3-23 的白色虛線圓圈應為 CMOH-A 薄膜的區域，由區域中可看到無明顯晶格面，再加上 XRD 看不到晶相等原因，所以 CMOH-A 薄膜可能為非晶相。

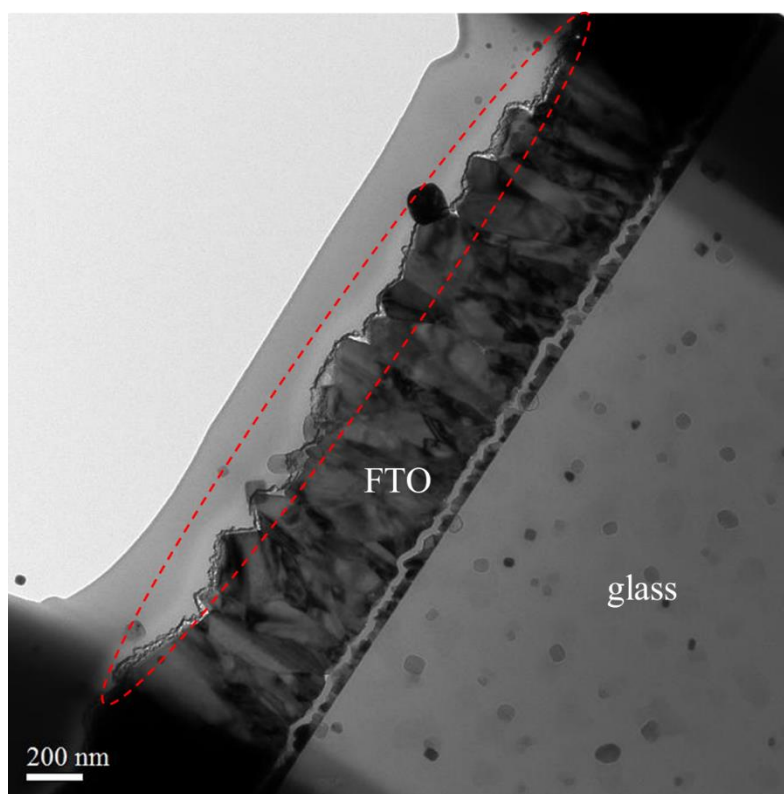


圖 3-21.剖面的 FTO-CMOH-A 薄膜 TEM 圖

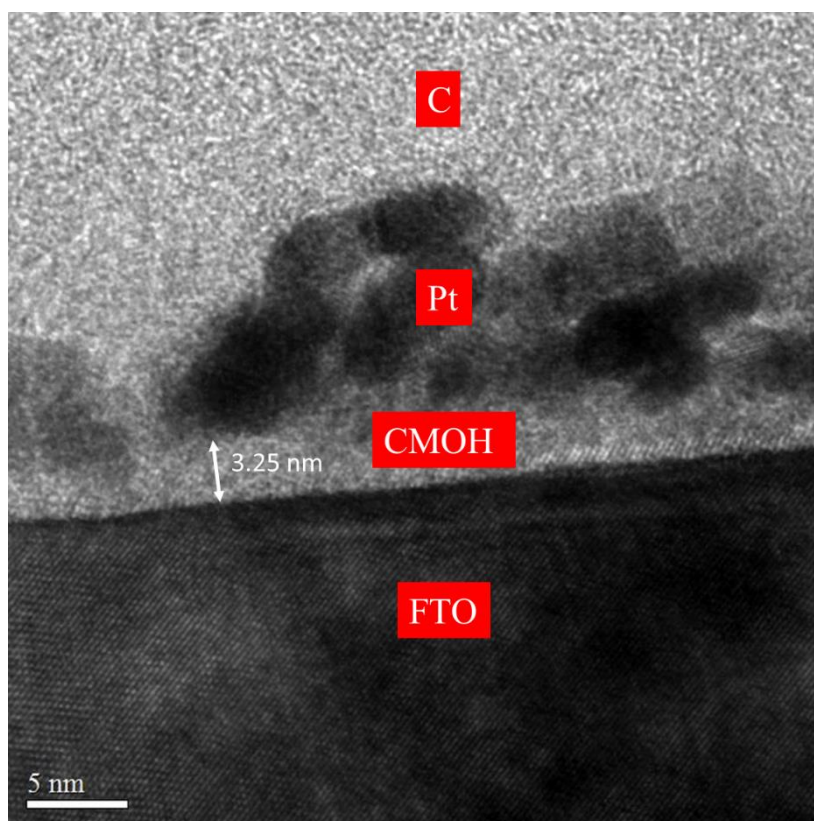


圖 3-22. FTO-CMOH-A 的 HRTEM 圖

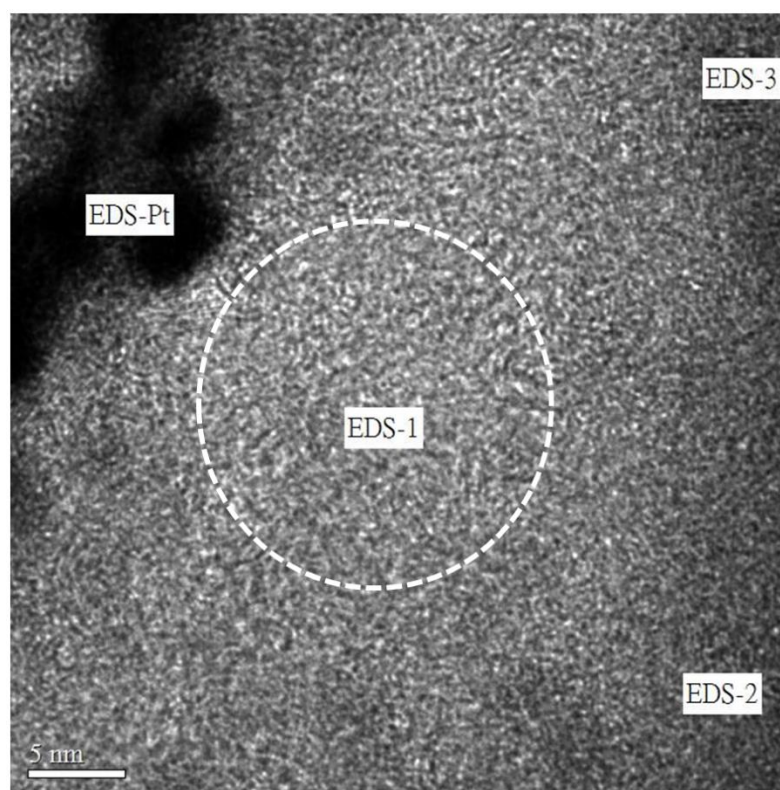


圖 3-23. FTO-CMOH-A 的 HRTEM 圖 (另一區域)

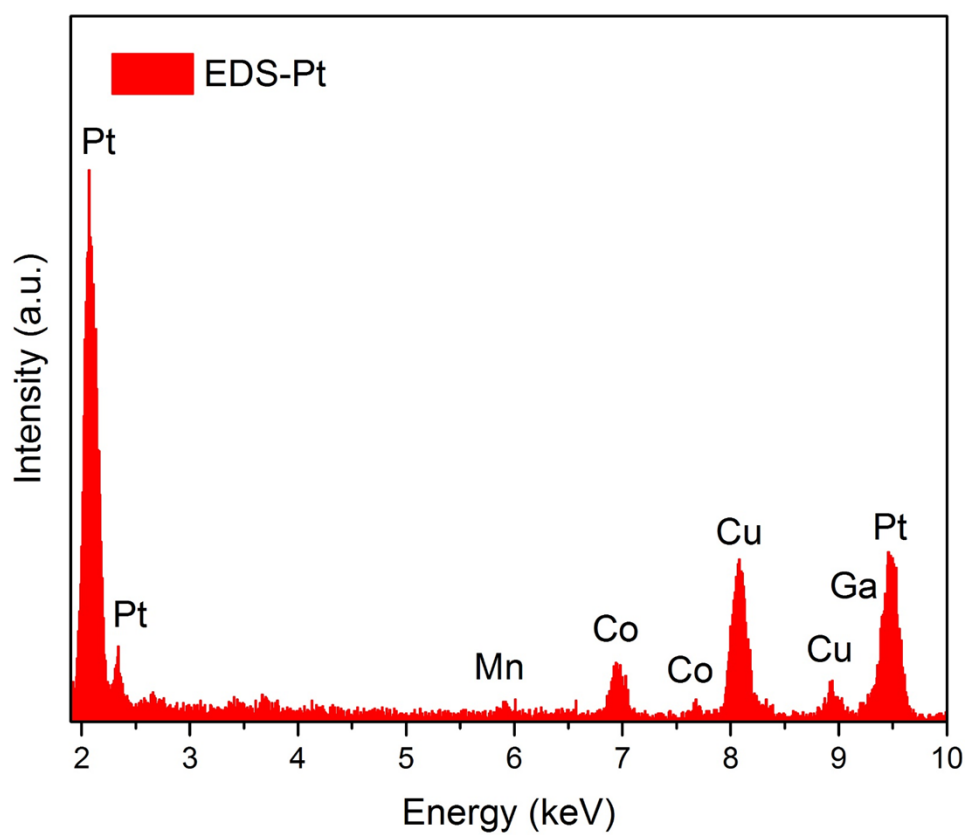


圖 3-24. 鍍白金層的 EDS 圖譜

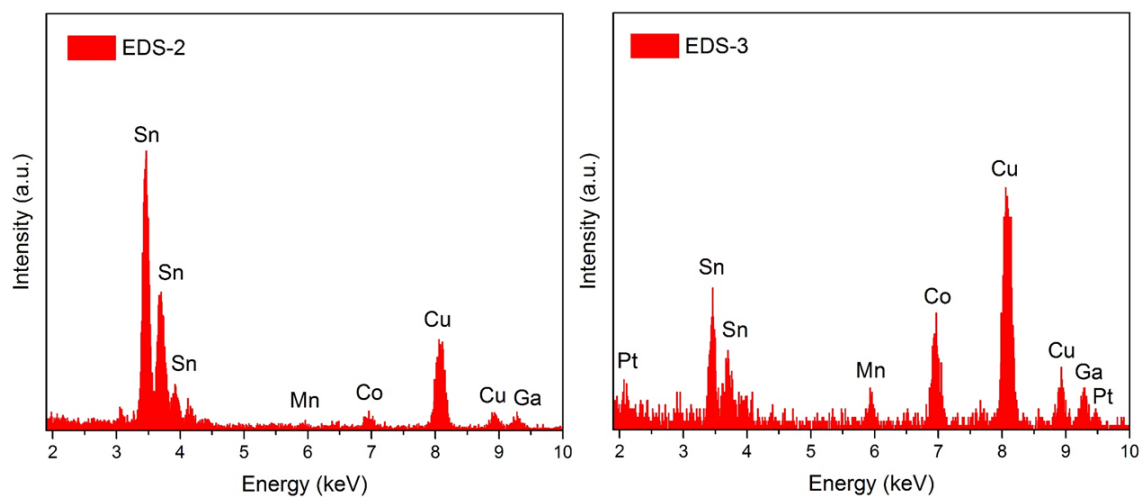


圖 3-25. FTO 導電膜的 EDS 圖譜

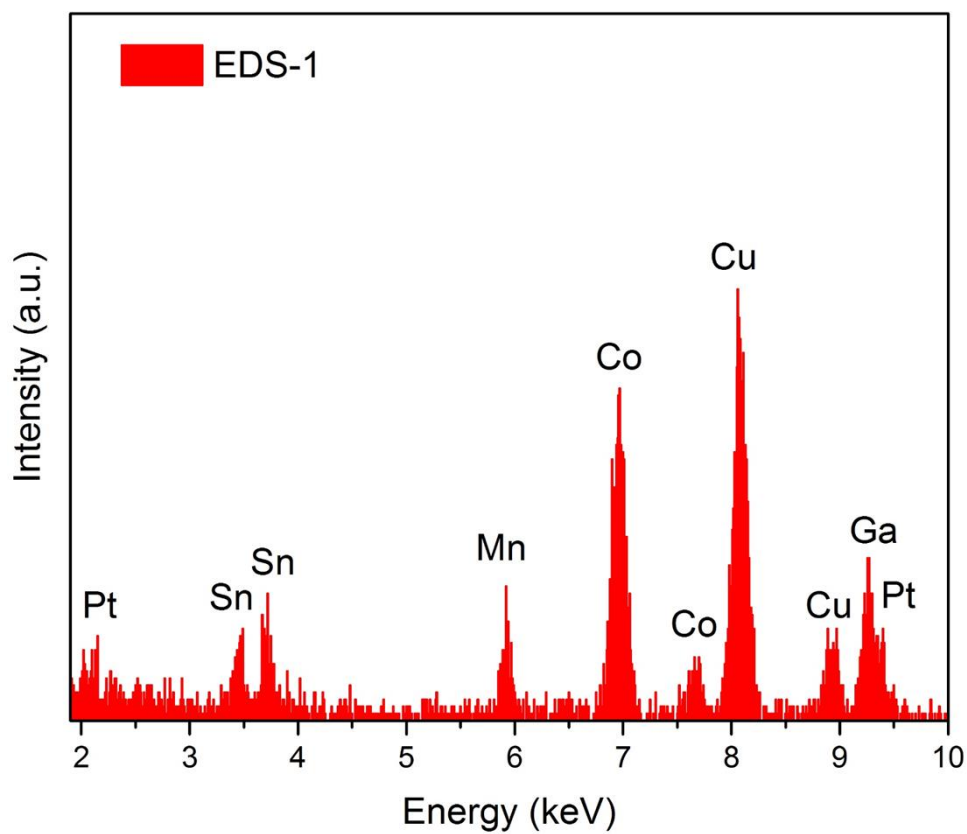


圖 3-26. CMOH-A 薄膜的 EDS 圖譜

3.3.4.2 CMO-A-Air 薄膜於穿透式電子顯微鏡下之鑑定

材料經過鍛燒後通常會產生不同的晶體結構，所以將 CMOH-A 薄膜鍛燒(空氣環境、500°C)成 CMO-A-Air 後，極有可能產生晶相。圖 3-27 為剖面的 FTO-CMO-A-Air 之 TEM 圖，可看到薄膜同樣很薄與 CMOH-A 薄膜之 TEM 圖(圖 34)相比，看不出有太大差異。為了能觀察出 CMO-A-Air 薄膜是否有晶格面，所以選擇了薄膜較厚的區域，如圖 3-28，由圖中可以明顯地看到鍍白金層侵入了薄膜中，為了確認鍍白金層、薄膜、FTO 所在位置，做了 EDS 元素分析，圖 3-29 (a)(b)為距離 FTO 導電膜較遠的採樣點(EDS-4、EDS-5)，可看到所測得的元素主要有白金、錫、鈷、錳，代表薄膜已受到鍍白金層及 FTO 導電膜的干擾；圖 3-29 (c)為靠近 FTO 導電膜的採樣點(EDS-6)，錫訊號明顯較高，但仍然有薄膜鈷與錳的訊號及少量的白金訊號。所以由圖 3-29 的 EDS 結果顯示了此 CMO-A-Air 樣品受到鍍白金層以及 FTO 導電膜的干擾。將圖 3-28 中的紅色虛線圓圈處放大看其 HRTEM 圖，觀察 CMO-A-Air 是否有晶格面，如圖 3-30，若看黑色虛線圓圈處則看不出薄膜是否有晶格面；若看黃色虛線處則能看到晶格面，其間距為 0.3348 nm，與 FTO 導電膜的(110)面吻合。由 HRTEM 的結果顯示，薄膜可能是受到鍍白金層及 FTO 導電膜干擾的緣故，因此無法看出 CMO-A-Air 薄膜的晶格面。

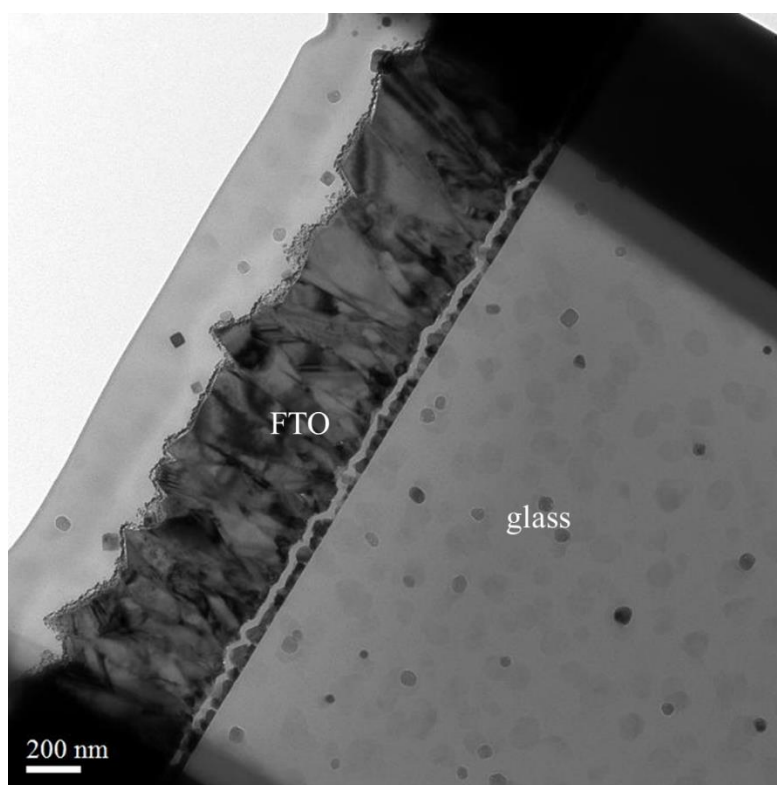


圖 3-27. 剖面的 FTO-CMO-A-Air 薄膜 TEM 圖

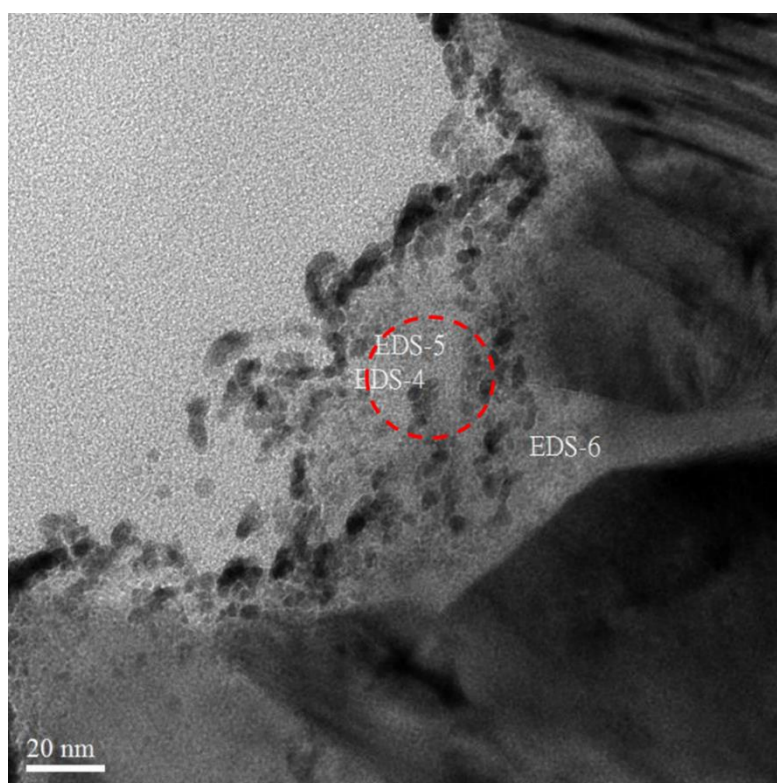


圖 3-28. FTO-CMO-A 的 TEM 放大圖

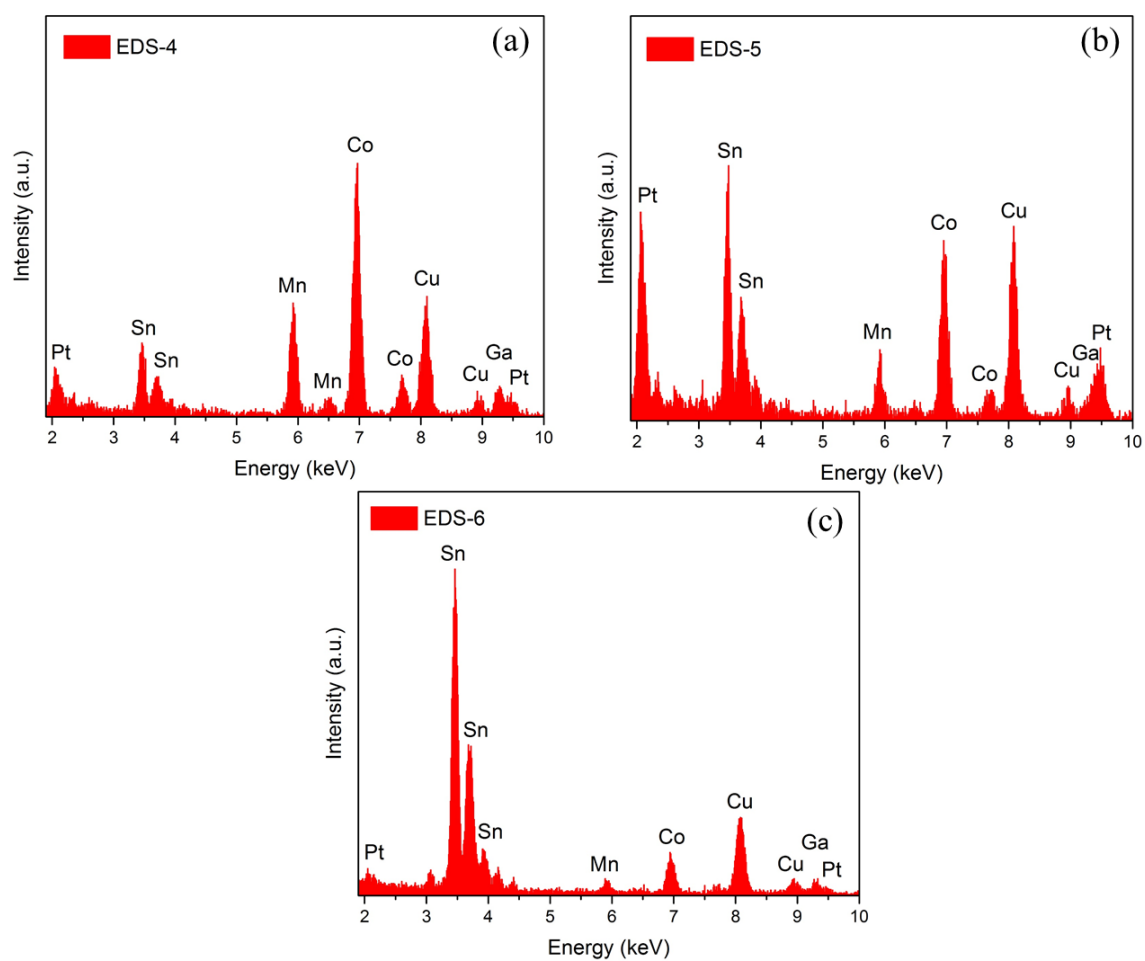


圖 3-29. 不同區域 CMO-A 的 EDS 圖

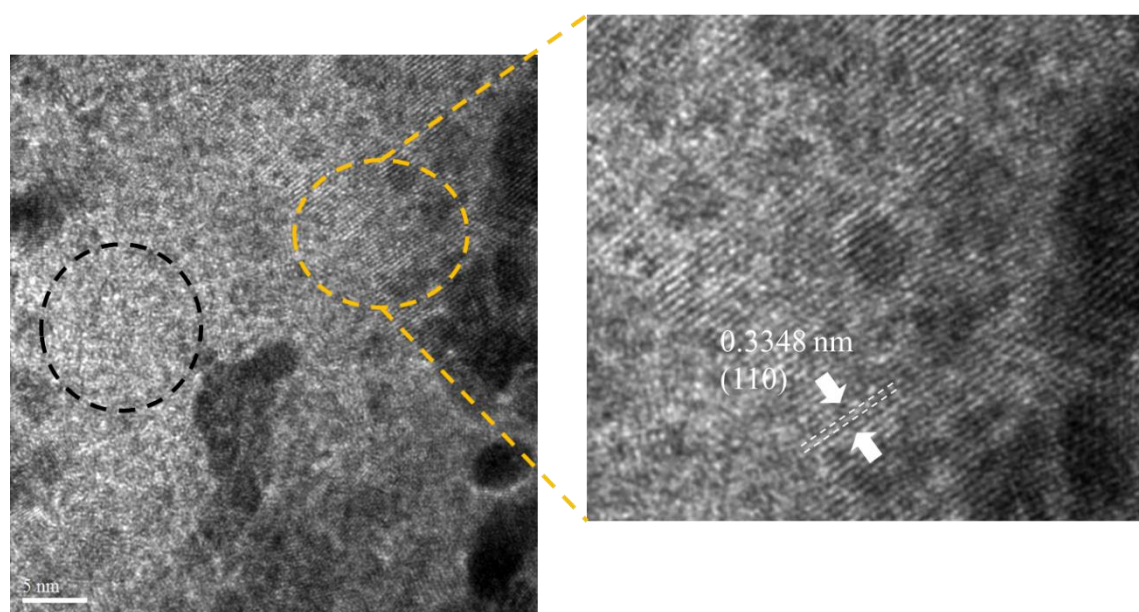


圖 3-30. 圖 39 中紅色虛線處的 HRTEM 圖

3.3.4.3 CMO-A-Ar 薄膜於穿透式電子顯微鏡下之鑑定

除了在空氣下鍛燒，我們也將 CMOH-A 薄膜在 Ar 環境 (使用 Ar 氣體是為了研究石墨烯覆蓋於鍛燒後的薄膜對於 OER 活性上的影響，必須在無氧情況下進行高溫鍛燒，以防石墨烯分解)、500°C 下進行鍛燒，看與 CMO-A-Air 所鑑定的晶體結構有何不同。圖 3-31 為剖面的 FTO-CMO-A-Ar 薄膜 TEM 圖，可觀察到與圖 3-21 (CMOH-A 薄膜 TEM 圖)與圖 3-27(CMO-A-Air 薄膜 TEM 圖)相比，沒有太大的差異。而 CMO-A-Ar 薄膜的樣品一樣會受到鍍白金層的侵入，如圖 3-32，可看到部分區域的白金層會侵入到薄膜中，白色虛線圓圈處則為看起來較完整的區域，對此處的薄膜進行元素分析可量測到鈷與錳的元素(圖 3-33)，可確認薄膜是存在的。圖 3-34 為圖 3-32 的白色虛線圓圈的 HRTEM 圖，可明顯看出薄膜晶格面的存在，晶格面的間距為 0.2438 nm，與尖晶石 (spinel) Co_3O_4 的(311)面吻合(JCPDS 9-418)。因此由以上結果顯示，可得知 CMOH-A 薄膜在 Ar 環境、500°C 下鍛燒成 CMO-A-Ar 薄膜後，會相轉變成尖晶石的 Co_3O_4 。

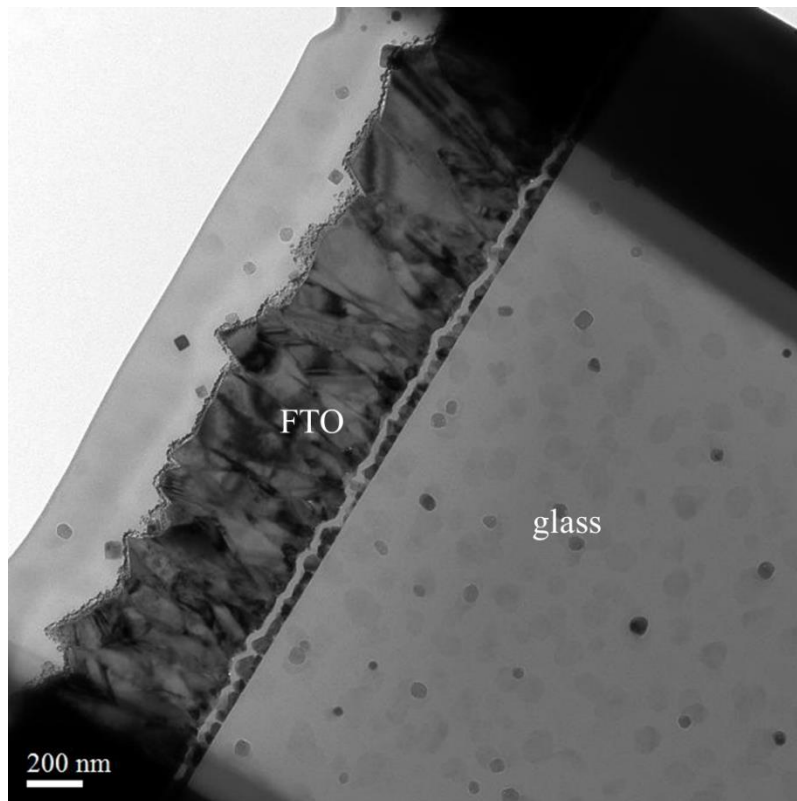


圖 3-31. 剖面的 FTO-CMO-A-Ar 薄膜 TEM 圖

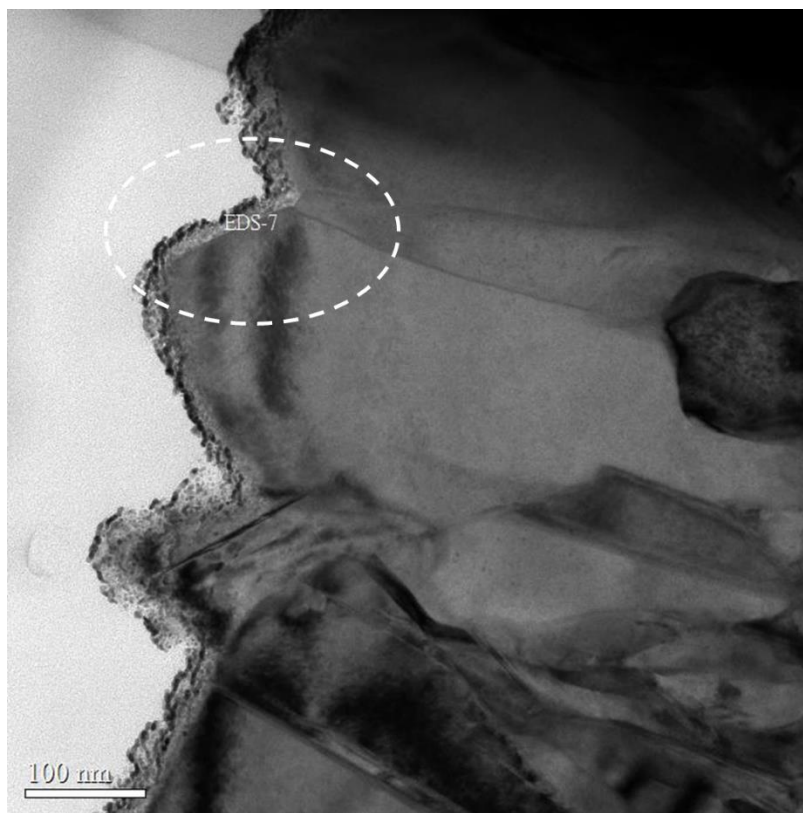


圖 3-32. FTO-CMO-Ar 的 TEM 圖

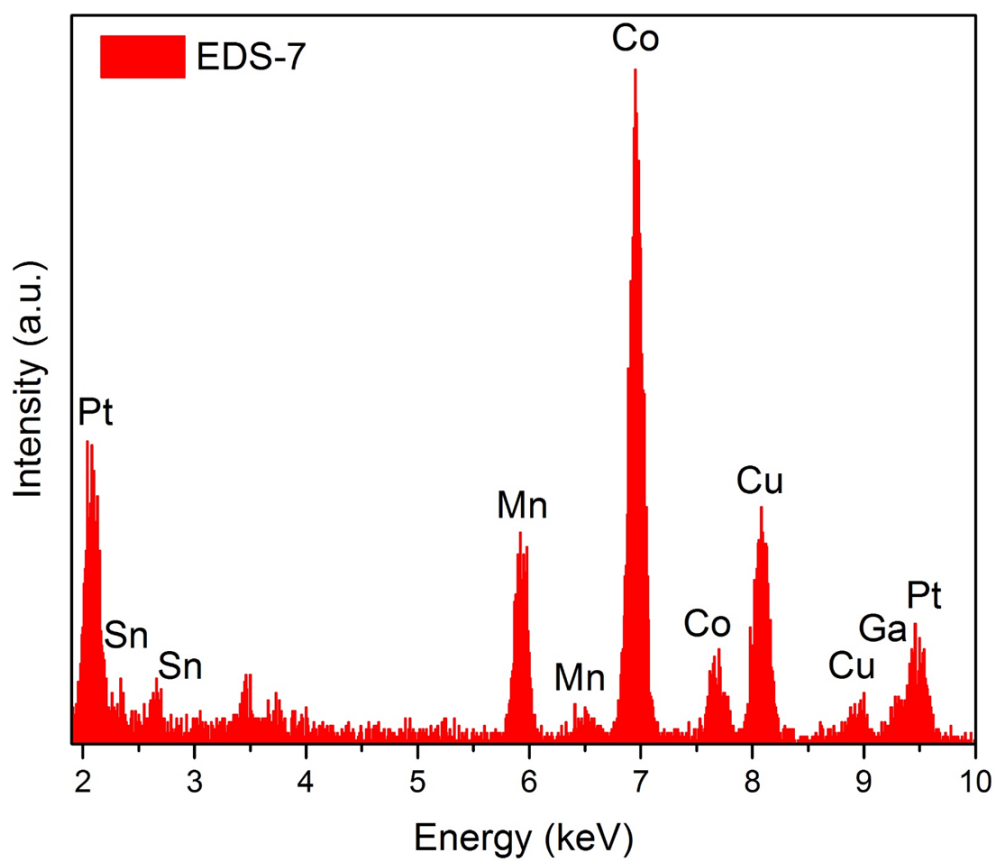


圖 3-33. FTO-CMO-Ar 的 EDS 圖譜

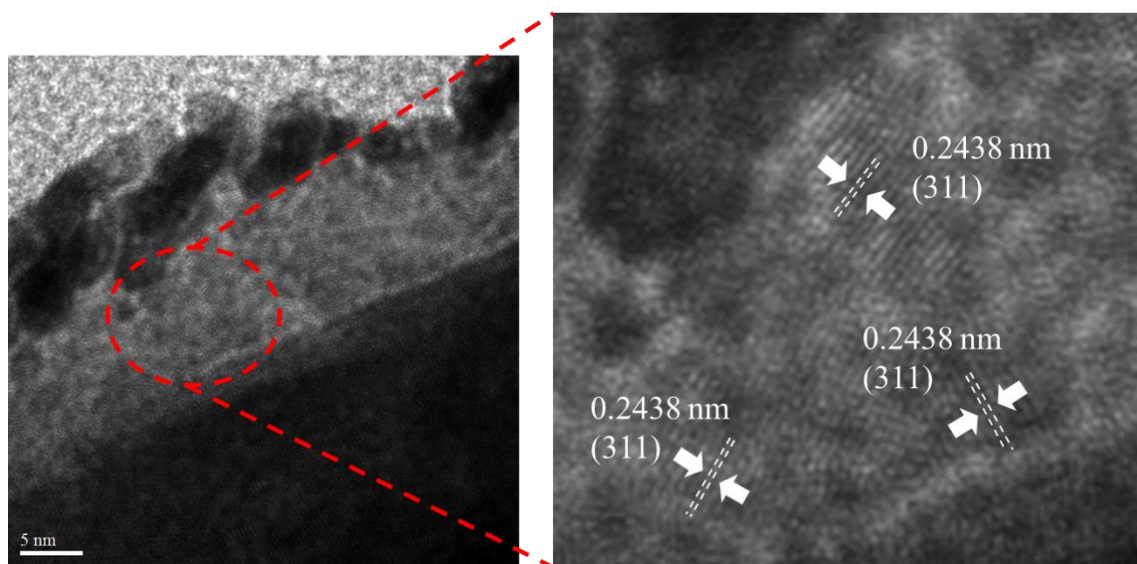


圖 3-34. FTO-CMO-Ar 的 HRTEM 圖

3.4 CMOH-A 薄膜電化學活性

3.4.1 CMOH-S 與 CMOH-A 薄膜於 OER 活性的表現

首先，先比較分別以硫酸鈷與醋酸鈷不同的鈷前驅物，與過錳酸鉀混和(莫耳數比 Co : Mn = 3 : 1)所合成之 CMOH 薄膜，測量其 OER 的活性，如圖 3-35 (a)，可觀察到不論是用硫酸鈷或醋酸鈷所合成之薄膜，其 CV 圖形幾乎重疊，代表兩者擁有相同的催化活性，而由圖 3-35 (b)的照片中也可以看到 CMOH-S 薄膜顏色為深棕色；CMOH-A 薄膜顏色為淡棕色，透光度明顯不同。此外，由圖 3-15 結果的紫外-可見光吸收光譜及 AFM 量測(圖 3-8 與 3-20)也證明了薄膜透光度與厚度上都有所不同，由此結果可得知，CMOH-A 薄膜與 CMOH-S 相比下，有相同的 OER 催化活性，但擁有好的透光度，我們認為其未來的應用性較佳，在後面的結果我們將只探討 CMOH-A 於不同情況下對於 OER 活性的影響。

3.4.2 使用水熱法合成之 CMOH-A 薄膜對於 OER 活性之影響

根據文獻³，利用硫酸鈷與過錳酸鉀以一定比例混和，同樣以去離子水作為溶劑，經過水熱處理後得到像花形狀的奈米三維結構，在雙氧水電化學感測上擁有很好的靈敏度及選擇性，因此我們也使用相同的水熱處理法(150°C、10 小時)，將 FTO-N 玻璃放入鐵氟龍杯做相同的水熱處理，並將水熱後所得到之薄膜，與加熱法比較，看是否有較佳的 OER 活性，如圖 3-36，結果顯示不論使用醋酸鈷或硫酸鈷前驅物以水熱法合成出的 CMOH 薄膜(圖 3-36 中紅線與黑線)，對於產氧反應的活性都明顯比加熱法還差，以掃描電位在 1.7 V 為例，水熱合成之 CMOH-S 薄膜得到的電流大小為 0.36 mA cm⁻²；水熱合成之 CMOH-A 薄膜為 0.96 mA cm⁻²；醋酸鈷加熱法合成之 CMOH-A 薄膜為 2.70 mA cm⁻²，這可能是因為水熱處理法反應環境因為是高溫高壓，不利於薄膜附著在 FTO 表面，較傾向於形成奈米三維結構的粉末，進而使產氧反應的催化活性降低。

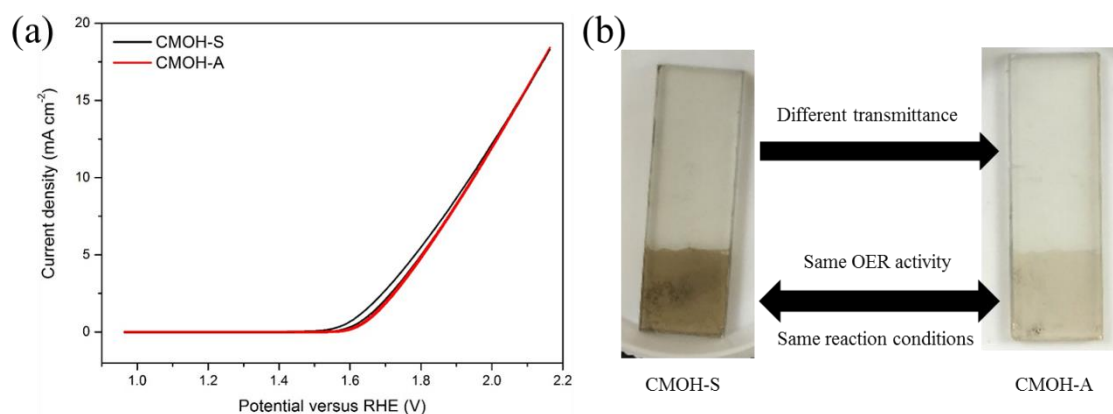


圖 3-35. 在相同反應條件下(80°C、15 min)合成之 CMOH-S 與 CMOH-A 薄膜的 (a)循環伏安圖 (b)照片

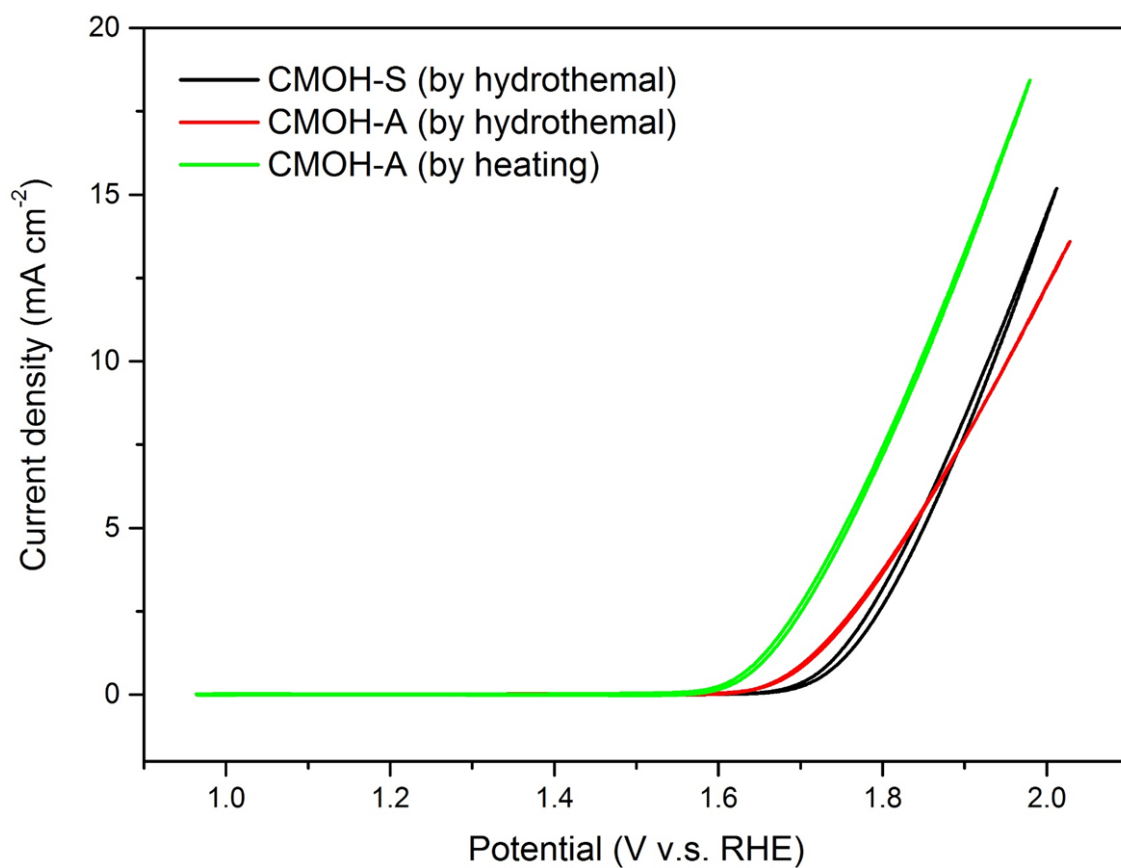


圖 3-36. 水熱合成法與加熱法合成之 CMOH 薄膜於 OER 活性上的比較，黑線為水熱合成之 CMOH-S 薄膜；紅線為水熱合成之 CMOH-A 薄膜；綠線為加熱法合成之 CMOH-A 薄膜

3.4.3 薄膜 OER 活性點的探討

由前面結果顯示 CMOH-A 薄膜擁有不錯的 OER 催化活性，但我們對於薄膜活性點位置還不了解，而從文獻上看到，於 FTO 導電玻璃上的薄膜四周以銀膠圍繞，再塗上惰性化學物質(inert epoxy)後，在進行電化學反應時，能夠增加 FTO 與薄膜間的電子傳遞效率，進而提升電化學活性⁶²，因此我們想用這個概念來實踐在薄膜上，看是否對於了解薄膜活性點位置是否有幫助，並將此方法做微小的調整，把銀膠視同 FTO 導電玻璃，來應用在 CMOH-A 薄膜上。首先，將 CMOH-A 薄膜的面積由原本的 1 cm x 1 cm 縮小為 0.5 cm x 0.5 cm，使薄膜四邊與 FTO 導電玻璃都有界面存在，如圖 3-37 (a)中的插圖，而圖 3-37 (a)是兩個不同面積大小薄膜的產氧反應活性比較，當薄膜面積縮小至 0.25 cm² 後再進行產氧反應時，因為 y 軸單位是電流密度，是除以測得的電流大小除以面積後的單位，而兩者不同面積大小薄膜的合成方法是一樣的，所以理論上不論薄膜面積大小，其電流密度大小都要相同。但所測得到結果是 0.25 cm² 的薄膜大於 1 cm² 薄膜的 OER 活性，如圖 3-37 (a)的黑線與紅線，這是因為 0.25 cm² 的薄膜四周都圍繞著 FTO 玻璃，電子能夠快速地由四周傳導至薄膜表面進行催化反應，讓 OER 催化活性大幅提升。因此我們推測薄膜的 OER 活性點可能是位於薄膜與 FTO 玻璃的交界處，而薄膜的中心及未與 FTO 玻璃有交界處的薄膜，仍然是有 OER 活性，但主要的活性點是位於交界處。所以我們推測了在進行 OER 反應時，電子可能行走的路徑，如圖 3-38，電子一開始會沿著 FTO 導電膜到達薄膜與 FTO 導電膜的交界處，並發生 OER 反應。然而，電子若要從薄膜與 FTO 導電膜交界處傳遞至薄膜中心，會因為薄膜電阻值較大使電子傳遞不容易的緣故，電子會走下面的 FTO 導電膜的路徑，電子再由下而上傳遞至薄膜中心及未與 FTO 玻璃交界處的薄膜進行 OER 反應。由於以上電子傳遞的過程，所以圖 3-38 (a) CMOH-A (1 cm x 1 cm)薄膜的樣品，電子只能夠由薄膜的一邊交界處及下方的 FTO 導電膜傳導至薄膜，電子傳遞速度相對較慢，因而降低活性。相較於圖 3-38 (b)的 CMOH-A (0.5 cm x 0.5 cm)薄膜的電子傳遞過程，電子可

以由薄膜的四邊交界處及下方的 FTO 導電膜傳導至薄膜，電子傳遞速度相對較快，因而提高活性。為了要證明是電子傳遞速度提升進而增強 OER 催化活性，我們將 CMOH-A 薄膜面積做得更小，由 0.5 cm x 0.5 cm 縮小為兩個 0.1 cm x 0.35 cm 大小的薄膜，如圖 3-37 (b)之插圖，而由圖 3-37 (b)的 CV 圖顯示了面積越小之薄膜對於 OER 的催化活性越佳，若將此三個不同面積大小的 CMOH 薄膜以 10 mA cm^{-2} 為基準，此為太陽能燃料電池合成之相關指標⁷⁶，1 cm x 1cm 之薄膜需要 1.825 V (過電位為 0.595 V)；0.5 cm x 0.5 cm 之薄膜需要 1.786 V (過電位為 0.556 V)；2 x (0.1 cm x 0.35 cm)之薄膜需要 1.702 V (過電位為 0.472 V)，由此可知，小面積薄膜只需要更低的驅動電位便能達到所需的電流密度大小，經由圖 3-37 (c)的交流阻抗圖也證明了 2 x (0.1 cm x 0.35 cm)大小的薄膜，相較於 0.5 cm x 0.5 cm 大小的薄膜擁有比較低的阻抗，代表有較好的電子傳遞速率，上述的三種不同薄膜面積大小之產氧反應動力學行為(OER kinetics)也由塔弗圖(tafel plot)所估計⁷⁶，如圖 3-37 (d)，面積由 1 cm^2 、 0.25 cm^2 、 0.14 cm^2 分別對應到之塔弗斜率(tafel slope)為 143 mV/dec、114 mV/dec、108 mV/dec，由此斜率可知，可看成在相同的 $\log i$ 區間下， 0.14 cm^2 之薄膜只需要 108 mV 就能夠達成，再一次證明了 0.14 cm^2 薄膜於產氧反應上優異的活性。

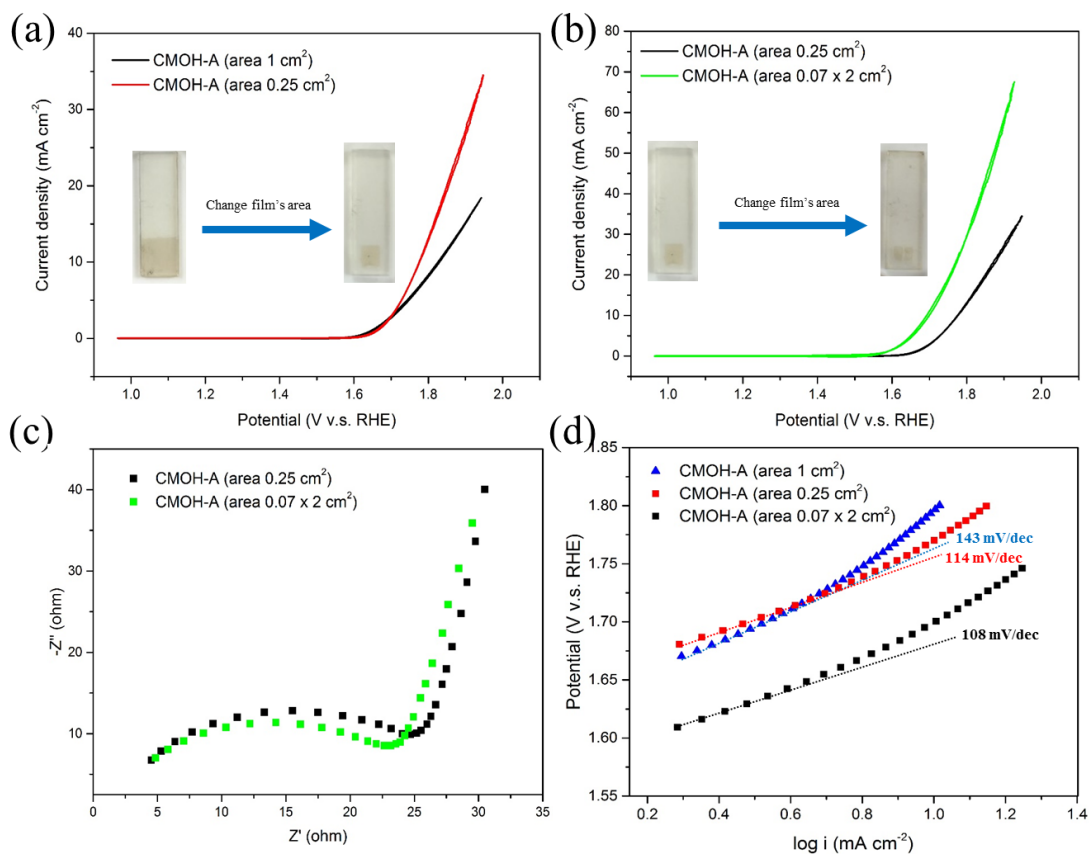


圖 3-37. 不同面積之 CMOH-A 薄膜的 CV 圖 (a) 1 cm^2 與 0.25 cm^2 (b) 0.25 cm^2 與 0.14 cm^2 (c) 0.25 cm^2 與 0.14 cm^2 交流阻抗圖 (d) 1 cm^2 、 0.25 cm^2 、 0.14 cm^2 之塔弗圖

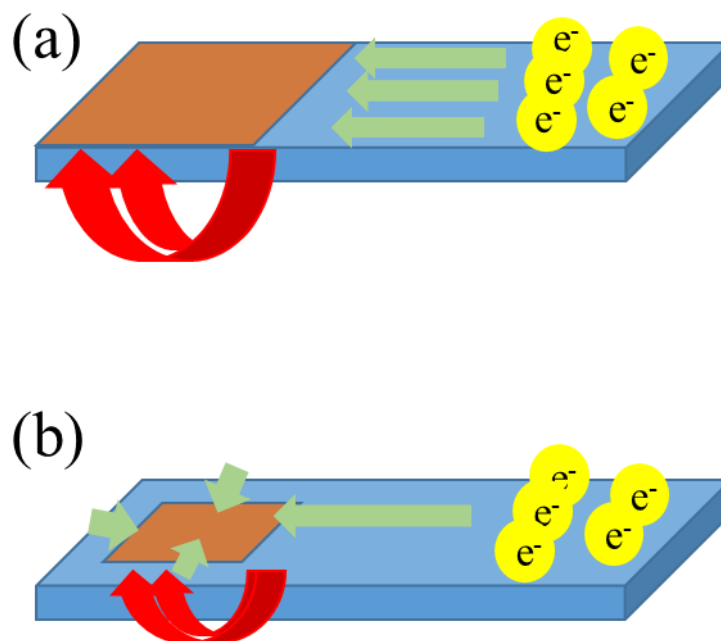


圖 3-38. 不同面積之 CMOH-A 薄膜電子傳遞過程示意圖 (a) $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 之薄膜 (b) $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 之薄膜

3.4.4 增加 OER 的活性點：合成不同面積大小的薄膜

根據 3.4.3 的結果，我們進一步地做了不同面積大小的薄膜於 FTO 導電玻璃上，並比較這些不同面積薄膜的 OER 活性，看是否 OER 的活性點有增加，面積大小分別有 2.25 cm^2 、 1 cm^2 、 0.25 cm^2 、 0.24 cm^2 及 0.09 cm^2 ，圖中結果顯示 0.09 cm^2 面積大小的薄膜 OER 活性最佳。以下將個別探討不同面積之薄膜於 OER 活性的差異性。如圖 3-39，以黑線(2.25 cm^2)與紅線(1 cm^2)相比，紅線所測得的電流密度較大；以紅線(1 cm^2)與深綠色線(1 cm^2 with three edges)相比，深綠色線所測得電流密度較大；以淡綠色線(0.25 cm^2)與藍色線($2 \times 0.12\text{ cm}^2$)相比，藍色線所測得電流密度較大，由以上結果可得知，薄膜與 FTO 導電玻璃的界面越多，測得的電流密度越大。為了驗證界面越多，是提高活性的主因，我們特別將淡綠色線，也就是 0.25 cm^2 大小的薄膜，以麥克筆覆蓋薄膜中心 $0.4\text{ cm} \times 0.4\text{ cm}$ 大小的區域，只留下 0.09 cm^2 薄膜進行 OER 反應，結果為紫色線，可看到電流密度提升許多。除此之外，我們也另外直接製備 0.09 cm^2 的薄膜，結果為橙色線，並同時比較紫色線(0.09 cm^2 , covered by marker)與橙色線(0.09 cm^2)的 OER 活性，在面積相同的情況下，橙色線有較佳的催化效果，再一次證明薄膜與 FTO 導電玻璃要有交界處的必要性。

由 3.4.3 及圖 3-39 的結果可得知，薄膜中心區域有 OER 活性，而薄膜與 FTO 導電玻璃交界處是主要的活性點，因此我們推測薄膜的 OER 催化活性主要與薄膜邊長/面積有關，圖 3-40 是將圖 3-39 的樣品於 1.964 V 的電流密度大小，對樣品的邊長/面積作圖的結果，我們也特別將每個點所對到的樣品的樣貌表示出來，由圖中左至右的邊長/面積值依序為 0.444 、 1 、 3 、 8 、 13.333 、 22.222 、 40 ，對出來的點正好形成一曲線，符合一元二次方程式。

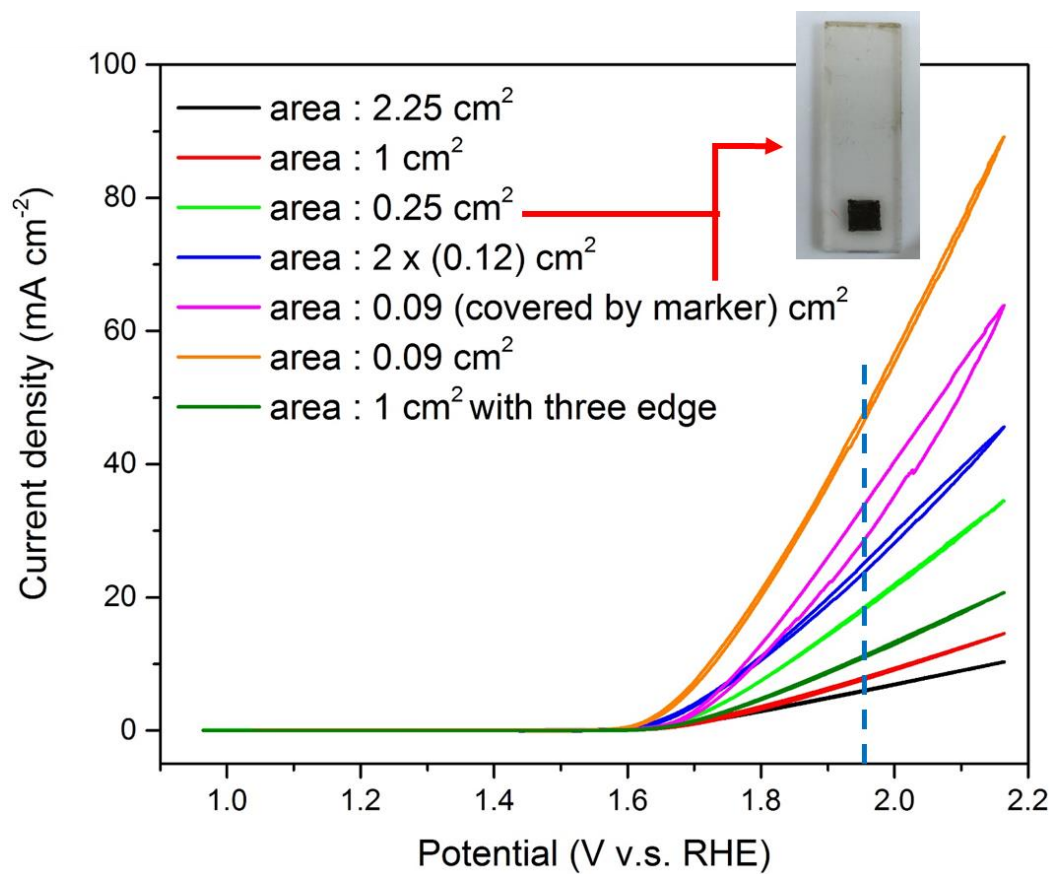


圖 3-39. 不同邊長/面積的薄膜的循環伏安圖

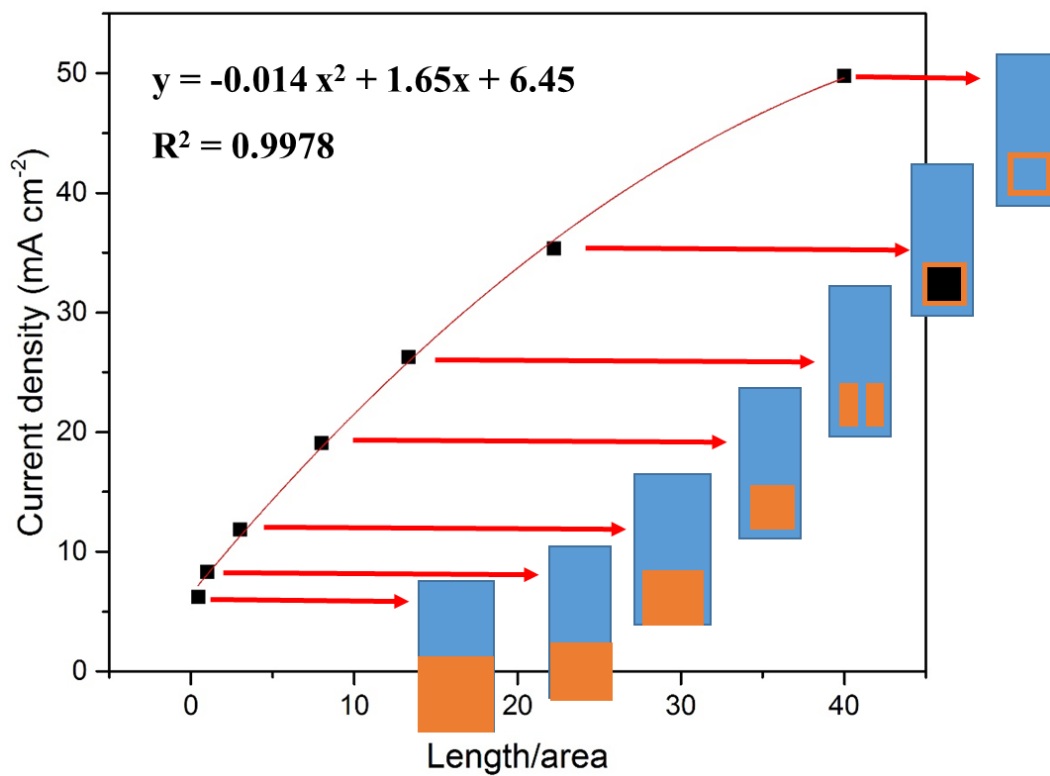


圖 3-40. 於 1.964 V 處不同邊長/面積的薄膜所測得的電流密度趨勢圖

3.4.5 於不同酸鹼環境下合成 CMOH-A 薄膜對於 OER 活性的影響

雖然可以透過增加薄膜與 FTO 導電膜的界面來提升 OER 活性，但目前尚未從合成上尋找出提升 OER 活性的方法，最後我們嘗試在不同酸鹼環境的前驅物混和溶液中來合成 CMOH-A 薄膜，若是在酸性環境下，則加入 1 mL 96%濃硫酸；若是在鹼性環境下，則加入 4 mL 30%氨水，酸鹼值變化如表 3-4，原本的混和溶液 pH 值為 5.28，若加入硫酸後降低為 0.74，若加入氨水升高為 10.33，使彼此間的 pH 值差距約 5 左右。我們認為在不同酸鹼環境下合成之 CMOH-A 薄膜，薄膜的形態及組成會有所改變，圖 3-41 (a)為 FTO 表面之樣貌，主要由不同大小塊狀方塊之二氧化錫(SnO_2)組成的透明導電薄膜，在原始溶液(pH = 5.30)合成之 CMOH-A 薄膜形態如圖 3-41 (b)，可看到在不規則塊狀方塊上覆蓋一層粗糙之薄膜；在酸性環境下(pH = 0)合成之薄膜形態如圖 3-41 (c)，可看到 FTO 導電玻璃表面沒有長出薄膜的痕跡，在極酸的環境下會抑制薄膜的生成；鹼性環境下合成之薄膜形態如圖 3-41 (d)，可以看到方塊表面之薄膜形態明顯與圖 3-41 (b)之薄膜形態有差距，薄膜表面形態變得緻密且多孔洞，推測薄膜的組成在氨水的加入下應也改變了。所以由圖 3-41 的結果可得知薄膜在不同酸鹼環境下改變了表面形態，可以推測其產氧反應之催化活性也有所改變，如圖 3-42 (a)，藍線為鹼性環境；黑線為原始環境；紅線為酸性環境合成之 CMOH-A 薄膜，結果為鹼性環境下合成之薄膜擁有較佳的催化活性，但可以看到在起始電位(onset potential)部分與原始環境下差異不大，這可能是鹼性環境下合成之薄膜催化活性較佳是因為其緻密及擁有孔洞的表面形態使薄膜表面析出氧氣時因為孔洞結構的關係，氧氣較容易脫附，接著再伴隨著下次氧氣的生成，因為氧氣生成速率快，導致電流大小上升，酸性環境下合成之薄膜因為會抑制薄膜生成，使得薄膜分布不均，如圖 3-43，也就是有的地區沒有薄膜生成，有的地區有薄膜生成，而沒有薄膜生成的區域佔大部分，使得產氧反應活性變差許多。同樣地，可藉由塔弗圖觀察產氧反應之動力學行為，如圖 3-42 (b)，酸性環境、原始環境、鹼性環境分別對應的塔弗斜率為 144 mV/dec、117 mV/dec、107 mV/dec，

也證實了鹼性環境下合成之薄膜產氧反應催化活性較佳且塔弗斜率也較低。綜合而言，經由 3.4.4 及此處的實驗結果我們可以預測將薄膜面積做小且在鹼性環境下合成擁有更佳的產氧反應催化活性及較低的塔弗斜率。

表 3-4. 在不同酸鹼溶液下之 pH 值

	Original solution	+ 1 mL H ₂ SO ₄	+ 4 mL NH ₄ OH
pH value	5.20	0.72	10.33

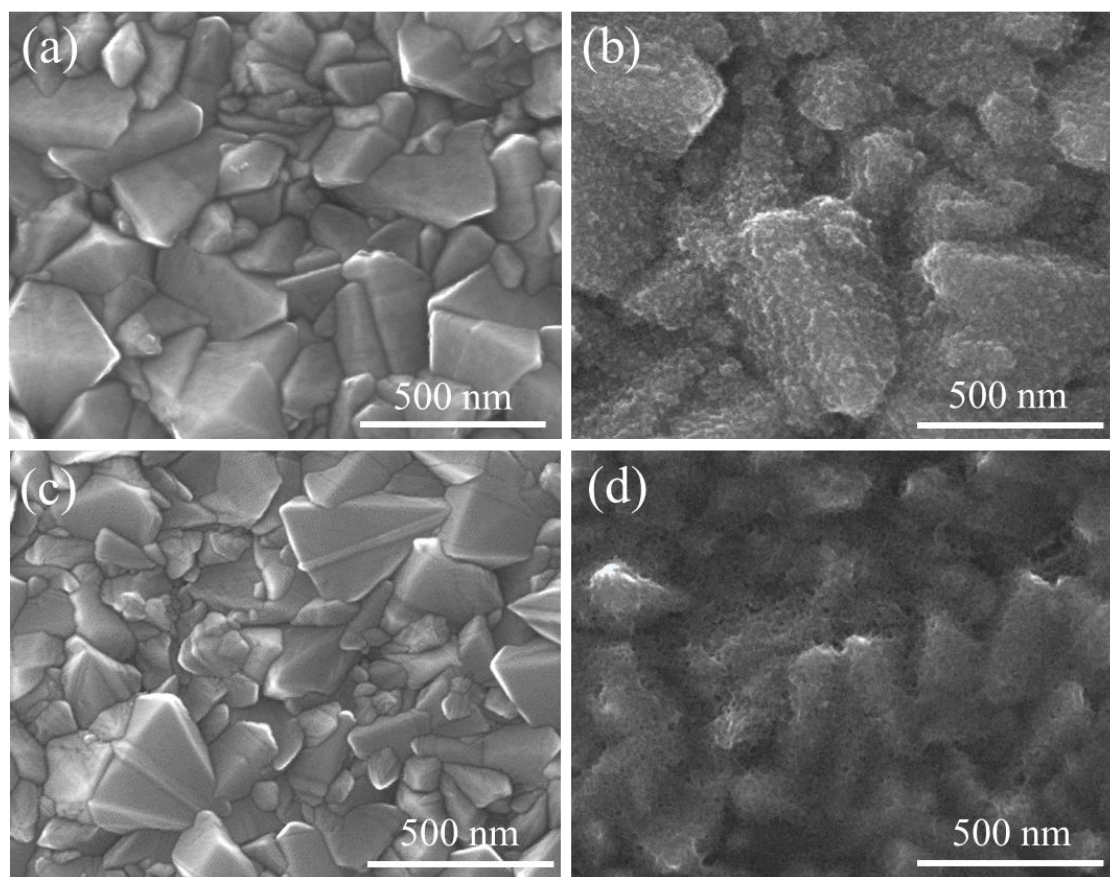


圖 3-41. (a) 原始 FTO 之 SEM 圖，不同酸鹼環境下合成之 CMOH-A 薄膜其 SEM 圖 (b) 在原始環境下(pH = 5) (c) 在酸性環境下(pH = 0) (d) 在鹼性環境下(pH = 10)

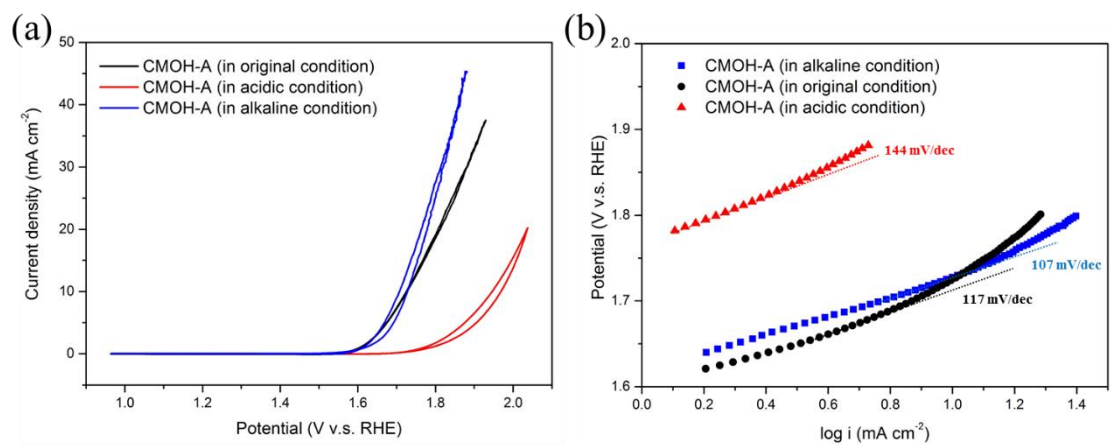


圖 3-42. 不同酸鹼環境下合成之 CMOH-A 薄膜 (a) 對於 OER 催化活性之影響 (b) 塔弗圖

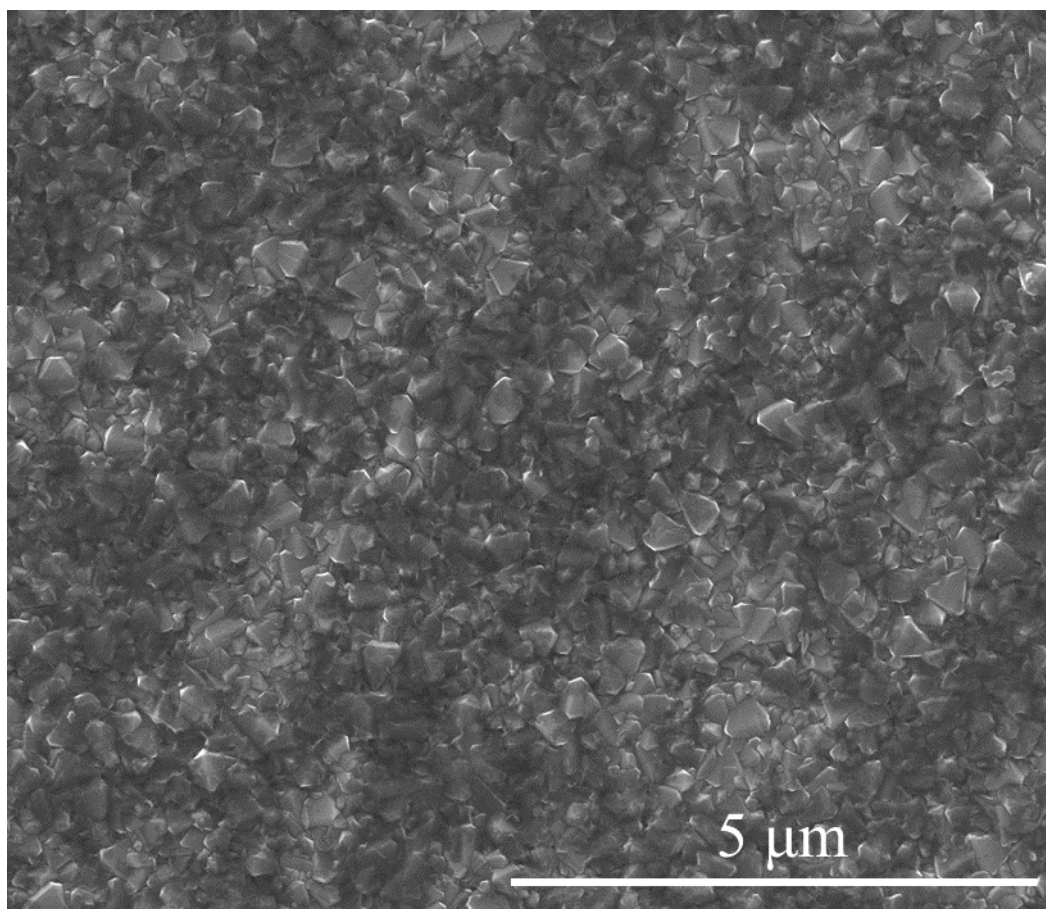


圖 3-43. 於酸性環境下合成之 CMOH-A 薄膜的低倍率 SEM 圖

3.4.6 CMOH-A 與 CMO-A-Ar 薄膜分別覆蓋石墨烯對於 OER 穩定性的影響

將 CMOH-A 薄膜長至 FTO 表面後，再將石墨烯(graphene)覆蓋至 CMOH-A 薄膜表面，形成 FTO-CMOH-A-G 的結構，根據文獻的結果，石墨烯的加入能預防在產生氧氣時造成的催化劑脫落或聚集，因而增強產氧反應的穩定性⁵，因此我們希望利用石墨烯良好的導電性(大量 π 電子)及其保護性質，來增強 CMOH-A 薄膜的催化活性及穩定性。如圖 3-44 (a)，可以觀察到因為單層石墨烯的加入，使得 OER 起始電位稍微提前，以 10 mA cm^{-2} 為基準，CMOH-A 需 1.79 V (vs RHE)才能達到；而 CMOH-A-G 則需 1.765 V (vs RHE)，代表覆蓋單層石墨烯後的 CMOH-A 薄膜可由較低的驅動電位 1.765 V 便能達到 10 mA cm^{-2} 大小的電流量。此外，經由交流阻抗圖進一步地證實加入石墨烯後能降低電荷轉移的阻抗(charge transfer resistance, R_{ct})，如圖 3-44 (b)，所以由圖 3-44 (a)(b)的結果可知石墨烯良好的導電性幫助了產氧反應的催化，但提升 OER 的催化效果並不是非常地顯著。因此，我們還疊加了三層石墨烯於 CMOH-A 薄膜表面，經電化學量測結果如圖 3-45 (a)，可觀察到在第一次循環掃描後的 CV 圖形呈現鋸齒狀，且 OER 活性也降低，而由圖 3-45 (b)的照片可看到薄膜電極表面留著好幾個大顆的氣泡滯留，我們認為這是造成 CV 圖形鋸齒狀的主因，為了要克服這個問題，未來可以朝只覆蓋單層石墨烯或增加多層石墨烯的親水性做研究。除影響 CV 圖形外，氣泡的滯留也導致 OER 無法順利地進行，但隨著第二次、第三次至第四次循環掃描後，OER 活性逐漸提升到與原本 CMOH-A 薄膜(黃線)的活性相同，鋸齒狀的 CV 圖形也逐漸消失了，代表氣泡已經可以順利排出。由以上結果可得知三層石墨烯的覆蓋會影響氧氣的排出，進而影響催化反應的進行。因此在產氧反應的應用上，於薄膜表面覆蓋單層石墨烯主要的用處是在於其保護效果，圖 3-46 (a)為比較 CMOH-A 薄膜在 1000 次循環掃描後與原

本循環伏安圖之差異性；而圖 3-46 (b)比較 CMOH-A-G 薄膜在 1000 次循環掃描後與原本循環伏安圖之差異性，我們以樣品要達到 10 mA cm^{-2} 處所需的電位作為標準，CMOH-A 薄膜由原本的 1.767 V，在經過循環掃描 1000 次後降至 1.836 V，電位衰退了 3.906%；CMOH-A-G 薄膜則由原本的 1.735 V，經 1000 次循環掃描後降至 1.775 V，電位衰退了 2.305%，此結果可得知石墨烯對於 CMOH-A 薄膜起到保護的效用，降低了電位衰退的程度。此外，若看最大電流密度損失的程度，CMOH-A 薄膜在 1000 次循環掃描後電流密度損失 19.68% (由 32.67 mA cm^{-2} 降至 26.24 mA cm^{-2})；而 CMOH-A-G 薄膜在 1000 次循環掃描後電流密度損失 4.122% (由 33.72 mA cm^{-2} 降至 32.33 mA cm^{-2})，如表 3-5。由以上結果可知，單層石墨烯除了幫助稍微提升 OER 催化活性外，也扮演了保護催化劑的角色。

為了要研究鍛燒後 CMO-A-Ar 薄膜以及覆蓋石墨烯後的 CMO-A-Ar-G 薄膜於 OER 反應上的表現，我們先製備出 CMOH-A 與 CMOH-A-G 薄膜電極，並將兩個樣品送入氫氣環境中確保石墨烯不會在高溫下被裂解，並以 500°C 鍛燒 1 小時後即可得到 CMO-A-Ar 及 CMO-A-Ar-G 薄膜電極。其穩定度測量結果如圖 3-47，由圖 3-47 (a)中的黑線(CMOH-A)與紅線(CMO-A-Ar)可得知，薄膜經鍛燒後 OER 催化活性輕微降低，但 CMO-A-Ar 薄膜經 1000 次循環掃描後，於 10 mA cm^{-2} 處所需的電位作為標準，電位僅衰退 0.676% (由 1.781 V 降至 1.793 V)；而最大電流密度損失 4.375% (由 33.14 mA cm^{-2} 降至 31.69 mA cm^{-2})。CMO-A-Ar-G 薄膜經 1000 次循環掃描後，以 10 mA cm^{-2} 處所需的電位作為標準，電位僅衰退 0.169% (由 1.775 V 降至 1.778 V)；而最大電流密度損失 0.741% (由 36.46 mA cm^{-2} 降至 36.19 mA cm^{-2})。此外，由圖 3-47 (b)的結果可得知，CMO-A-Ar-G 在經過 3000 次循環掃描後，仍然很穩定，如表 3-6，以 10 mA cm^{-2} 處所需的電位作為標準，電位衰退了 0.676% (由 1.775 V 降至 1.787 V)，而最大電流密度損失了 7.679% (由 36.46 mA cm^{-2} 降至 33.66 mA cm^{-2})。

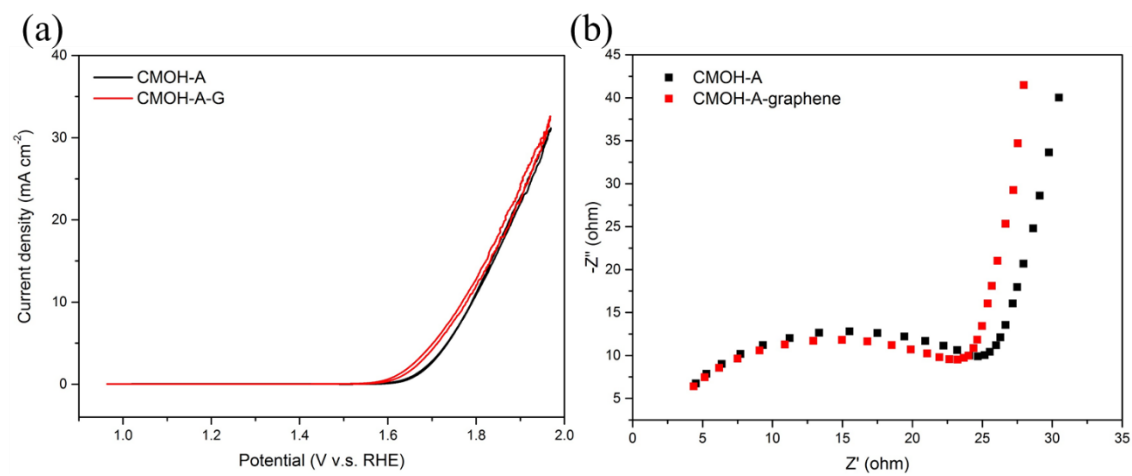


圖 3-44. CMOH-A 薄膜與 CMOH-A-G 薄膜的 (a) CV 圖 (b) 及其交流阻抗圖

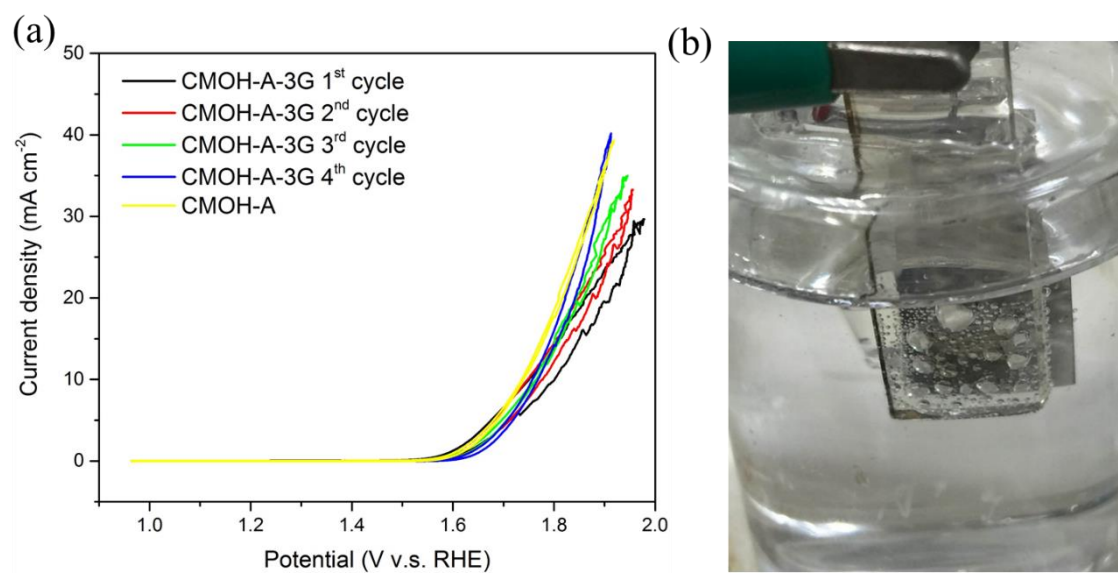


圖 3-45. CMOH-A-3G 薄膜的 (a) CV 圖 (b) 掃完第一次循環掃描後的照片

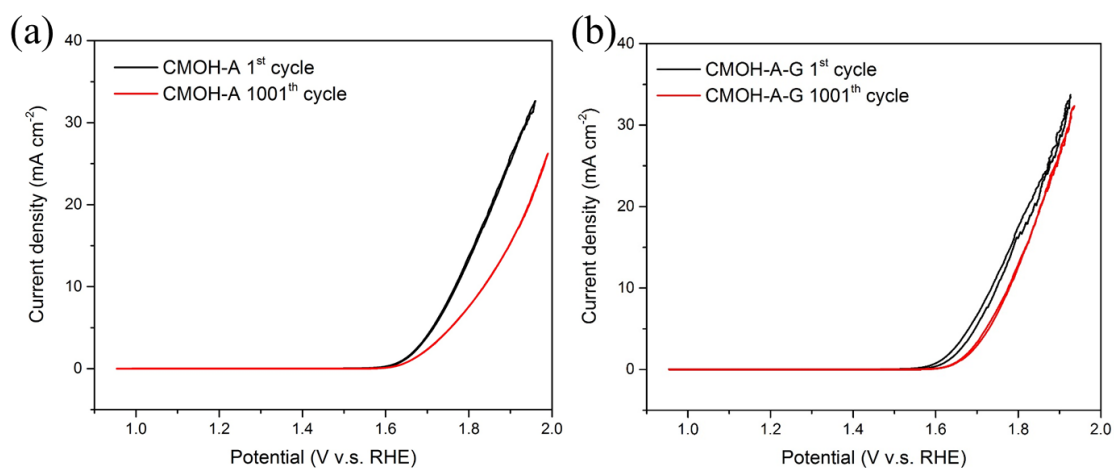


圖 3-46. (a) CMOH-A 薄膜於 1000 次循環掃描後與原本 CV 圖之差異性 (b) CMOH-A-G 薄膜於 1000 次循環掃描後與原本 CV 圖之差異性

表 3-5. CMOH-A 薄膜與 CMOH-A-G 薄膜經過 1000 次循環掃描後，產氧反應電位衰退程度及電流損失程度。電壓掃描範圍由 0.964 V 至 2.164 V

Sample	CMOH-A	CMOH-A-G	CMOH-A	CMOH-A-G
	(potential@10 mA cm ⁻²)		(Max. current density)	
1 st cycle	1.767	1.735	32.67	33.72
1001 th cycle	1.836	1.775	26.24	32.33
	(3.905 %) ^a	(2.305 %) ^a	(19.681 %) ^a	(4.122 %) ^a

a：與 1st cycle 相差的百分比

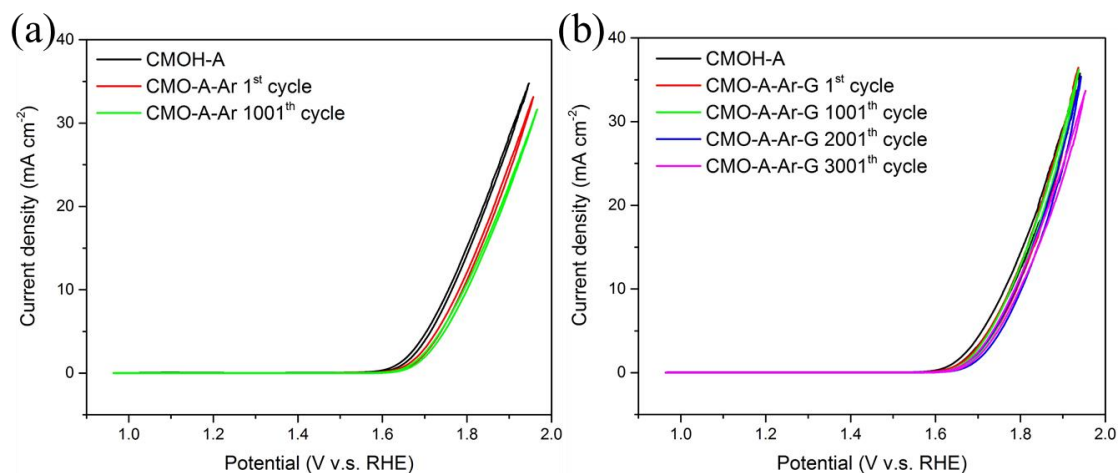


圖 3-47. (a) CMO-A-Ar 薄膜於 1000 次循環掃描後與 CV 圖之差異性 (b) CMO-A-Ar-G 薄膜於 1000、2000、3000 次循環掃描後與原本 CV 圖之差異性

表 3-6. CMO-A-Ar 薄膜經過 1000 次循環掃描後與 CMO-A-G 薄膜經過 3000 次循環掃描後，產氧反應電位衰退程度及電流損失程度。電壓掃描範圍由 0.964 V 至 2.164 V

Sample	CMO-A-Ar	CMO-A-Ar-G	CMO-A-Ar	CMO-A-Ar-G
	(Potential@10 mA cm ⁻²)		(Max. current density)	
1 st cycle	1.781	1.775	33.14	36.46
1001 th cycle	1.793 (0.674 %) ^a	1.778 (0.169 %) ^a	31.69 (4.375 %) ^a	36.19 (0.741 %) ^a
2001 th cycle	/	1.787 (0.676 %) ^a	/	35.37 (2.989 %) ^a
3001 th cycle	/	1.787 (0.676 %) ^a	/	33.66 (7.679 %) ^a

a : 與 1st cycle 相差的百分比

3.4.7 研究大面積 CMOH-A 的 pattern 薄膜合成方法及 OER 活性之測量

3.4.7.1 研究大面積 CMOH-A 的 pattern 薄膜合成方法

製作薄膜的方法有很多種，主要可分為液體成膜及氣體成膜兩種方法，液體成膜可分為電鍍法(electrodeposition)、旋轉塗佈法(spin coating)及 Langmuir-Blodgett 製膜法；氣體成膜可分為化學氣相沉積及物理氣相沉積法，目前於文獻中製備 OER 薄膜催化劑的方法主要是使用電鍍法^{60,77,78}以及旋轉塗佈法^{62,79,80}。若要得到均勻一致的薄膜，以電鍍法製備薄膜則需要良好的條件控制，因為電沉積的過程除了要導電基板外，還會受電極間的距離、酸鹼度、溫度、攪拌、電壓大小、金屬離子濃度及添加劑這些因素的影響，電沉積方法還有鍍膜速率快的特性，因此不易做出很薄的膜。旋轉塗佈法則會受塗佈溶液的流變性及表面張力、旋轉時的加速度、最終轉速、及氣流流向等，進而影響離心力、塗液揮發速率及乾燥速率，有可能導致旋轉塗佈後生成的薄膜厚度不均或薄膜不均勻的結果。由於以上因素影響，這兩種方法均需良好條件的控制才有可能獲得均勻一致的薄膜。在大面積製備薄膜的觀點上，電鍍法需要更大的電化學槽，同樣需要良好條件控制才有可能達成，而旋轉塗佈法則需要更大的旋轉塗佈機，也需要更好的真空幫浦以確保能將更大的基板吸附牢固，因此以這兩種方法大面積製備 OER 薄膜催化劑是難以實現的，大大降低於實際工業上的應用，除此之外，電鍍法以及旋轉塗佈法一次只能製備一片薄膜，量產上是有難度的。

反觀 CMOH-A 薄膜，是使用氧化還原法所製備，只要基板有與水溶液接觸到的地方皆會生成膜。因此，透過此理念，我們認為此方法是能製備出各種形狀的薄膜，而且只要容器夠大，便能大面積、大量製作，於是我們嘗試合成出大面積且是規則排列的 pattern 薄膜，然而，一開始合成是有遇到一些問題的，圖 3-48 為將 10 cm x 10 cm 大小的玻璃放入 80°C 的醋酸鈷與過錳酸鉀的混和溶液中，反應持續 15

min 後取出，可看到生成之 pattern 薄膜非常不均勻。接著我們懷疑薄膜是不是只有在有晶相的 FTO 導電玻璃上才能生成均勻一致的薄膜，結果如圖 3-49，依然沒有得到好的結果，也代表非晶相的玻璃以及有晶相的 FTO 導電玻璃對於薄膜的生成都沒有造成影響。為了要了解原因，我們比較了大面積製程與原本小面積製程之間的差異，主要差在溶液是否有攪拌、容器大小、混和溶液體積的不同以及混和溶液是否有從室溫開始升溫至 80°C。而起初懷疑最有可能的原因是沒有攪拌使得溶液沒有攪動導致生成之薄膜不均勻，因此我們製作了一個三角架的裝置，如圖 3-50 的插圖，使基板可以放在三角架上，而三角架中央放置攪拌子進行攪拌，圖 3-50 為三角架、攪拌子以及使用的容器示意圖，合成結果如圖 3-51，可得知溶液是否有攪拌不是導致薄膜不均勻的主因。因此嘗試用面積較小的基板做合成，看是否能夠成功合成出均勻一致的薄膜，分別有 5 cm x 5 cm、7 cm x 5 cm、2 cm x 2 cm 大小的 FTO 導電玻璃以及載玻片，如圖 3-52，可看到生成之薄膜仍然不均勻，所以由目前結果說明了不論是大面積或是小面積的基板都沒有辦法成功地合成出均勻的薄膜。因此，我們再來推測是反應條件上的問題，也就是混和溶液是否有從室溫開始升溫至 80°C 的這個變因很重要，圖 3-53 為將 10 cm x 10 cm 的玻璃先放在三角架上，浸泡於室溫的混和溶液中，再將容器放入 80°C 的油浴鍋中，讓溶液慢慢升溫至 80°C，攪拌時間 15 分鐘後取出後的結果，使整個反應步驟與製備小面積薄膜的相同，可看到薄膜生成地非常均勻。

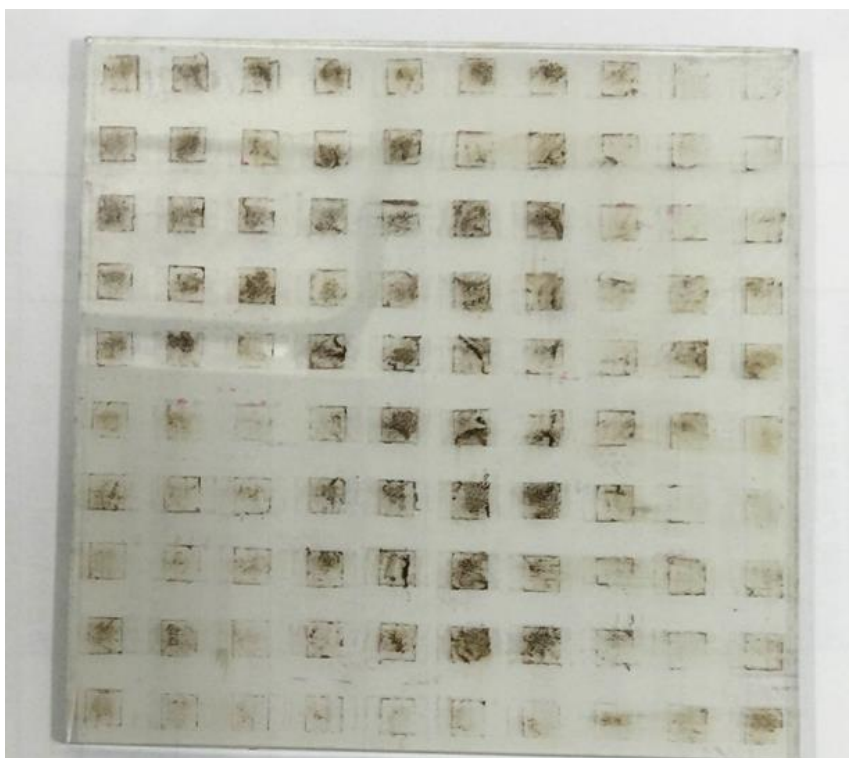


圖 3-48. 將 10 cm x 10 cm 玻璃置入 80°C 醋酸鈷與過錳酸鉀的混和溶液中，反應持續 15 分鐘後取出



圖 3-49. 將 10 cm x 10 cm FTO 導電玻璃置入 80°C 醋酸鈷與過錳酸鉀的混和溶液中，反應持續 15 分鐘後取出

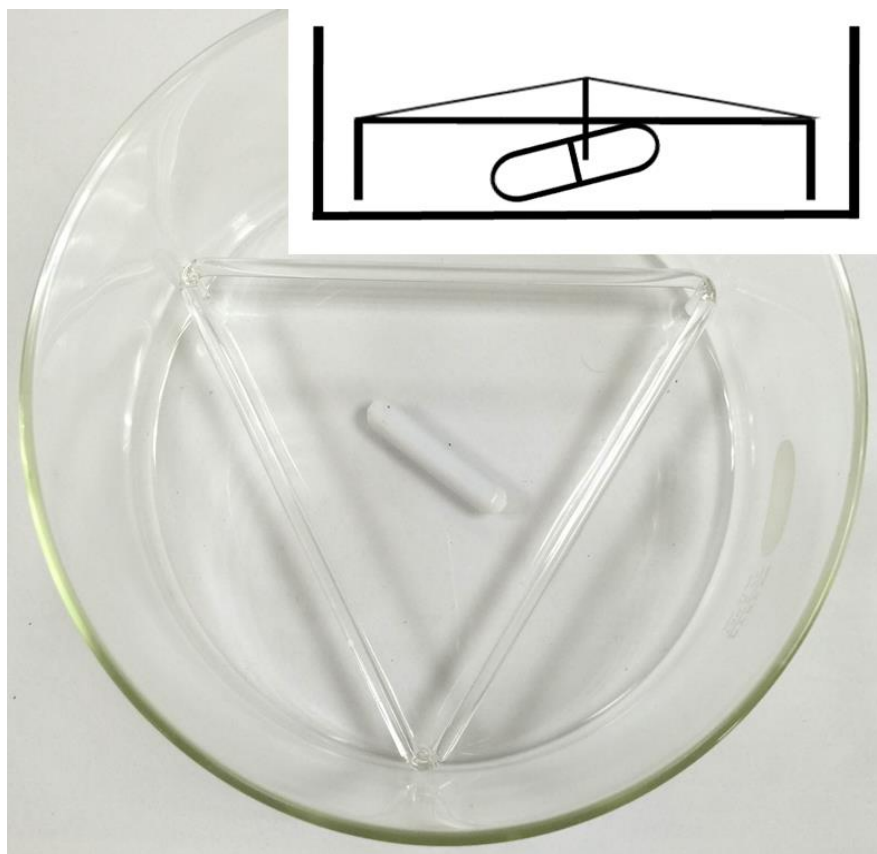


圖 3-50. 三角架、攪拌子以及使用的容器示意圖



圖 3-51. 將 10 cm x 10 cm FTO 導電玻璃放在三角架上，於 80°C 醋酸鈷與過錳酸鉀的混和溶液中，反應持續 15 分鐘後取出

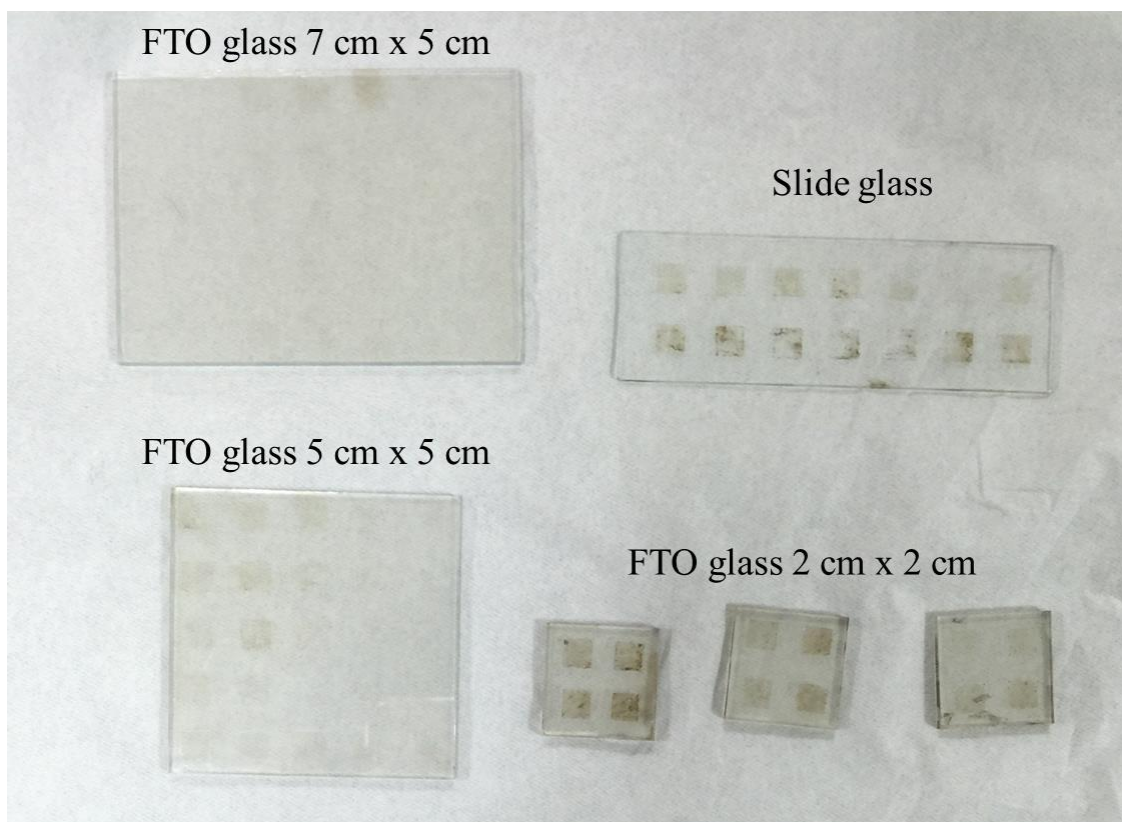


圖 3-52. 裁切各種不同尺寸的 FTO 導電玻璃以及載玻片，放入 80°C 醋酸鈷與過錳酸鉀的混和溶液中，反應持續 15 分鐘後取出

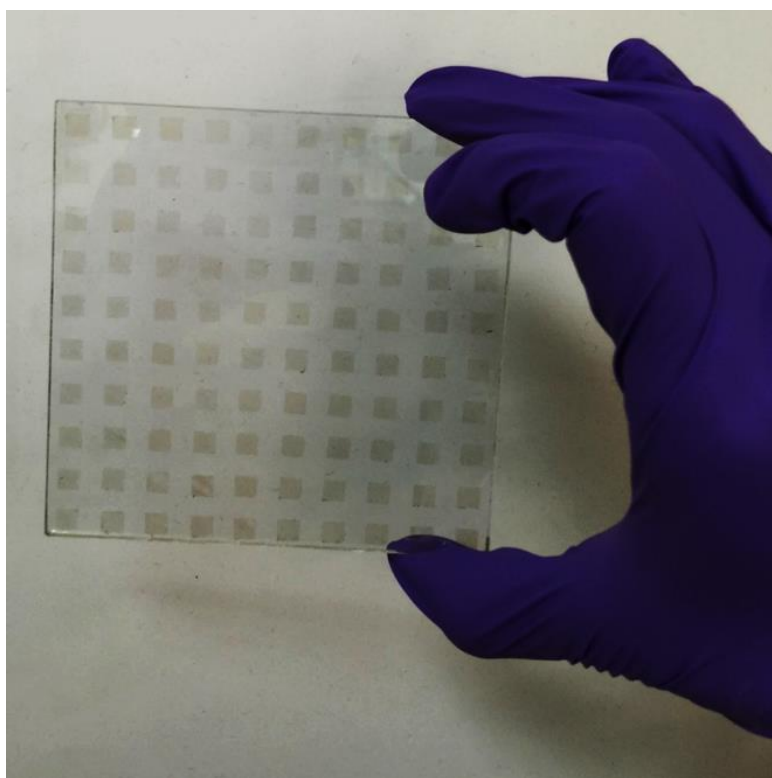


圖 3-53. 將 10 cm x 10 cm 玻璃放在三角架上，浸泡於室溫的醋酸鈷與過錳酸鉀混和溶液中，再將容器放入 80°C 的油浴鍋中，讓溶液慢慢升溫至 80°C，反應持續 15 分鐘後取出

3.4.7.2 大面積 CMOH-A 的 pattern 薄膜 OER 活性之測量

接著我們將 pattern 薄膜測量 OER 活性，為了方便測量，另外裁切了 7 cm x 5 cm 大小的 FTO 導電玻璃，並控制長出的薄膜區塊，於 5 cm x 5 cm 區塊內長出 25 個大小相同的 CMOH-A 薄膜，大小皆為 0.5 cm x 0.5 cm，如圖 3-54。其 OER 活性如圖 3-55 (a)，可看到電流密度大小非常低，目前可能是電極上每個薄膜與對電極的白金片距離遠近不同所導致，因而造成不同的 IR drop，如圖 3-55 (b)，為了確認是距離遠近不同的原因，比較了 pattern 薄膜與 0.25 cm² 薄膜的原始數據，y 軸變為電流大小，如圖 3-56，理論上 pattern 薄膜的電流大小會比 0.25 cm² 薄膜大 25 倍，若於 1.8 V 處做比較，pattern 薄膜與 0.25 cm² 薄膜的電流大小分別為 15.11 mA 及 2.38 mA，只相差 6.34 倍，此結果進一步證實了是白金片距離遠近不同所導致，若白金片的面積大小與泡入的薄膜電極面積相同，想必 pattern 薄膜的 OER 催化活性可以上升許多，經由以上的實驗結果及與其他製備薄膜方法的比較，氧化還原法製備薄膜有快速生成薄膜、大量及大面積製備、做出各種不同的形狀等優點。

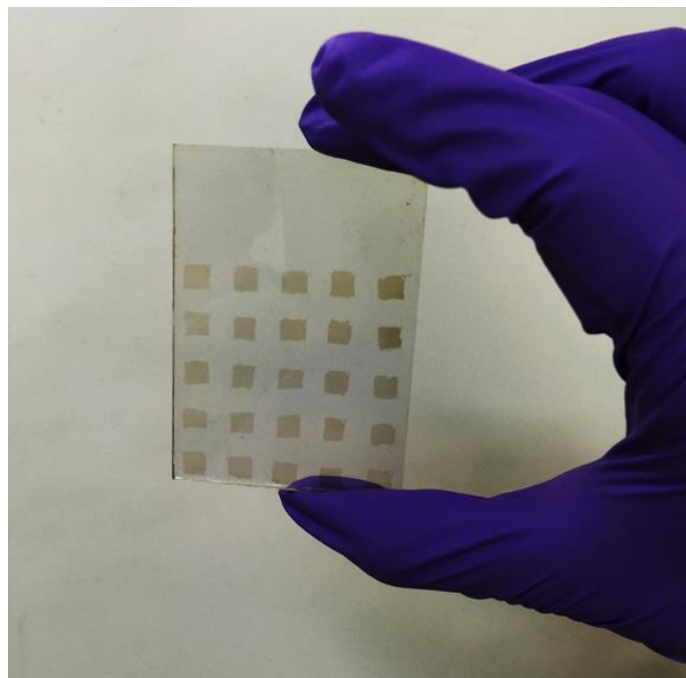


圖 3-54. 將 7 cm x 5 cm FTO 導電玻璃放在三角架上，浸泡於室溫的醋酸鈷與過錳酸鉀混和溶液中，再將容器放入 80°C 的油浴鍋中，讓溶液慢慢升溫至 80°C，反應持續 15 分鐘後取出。

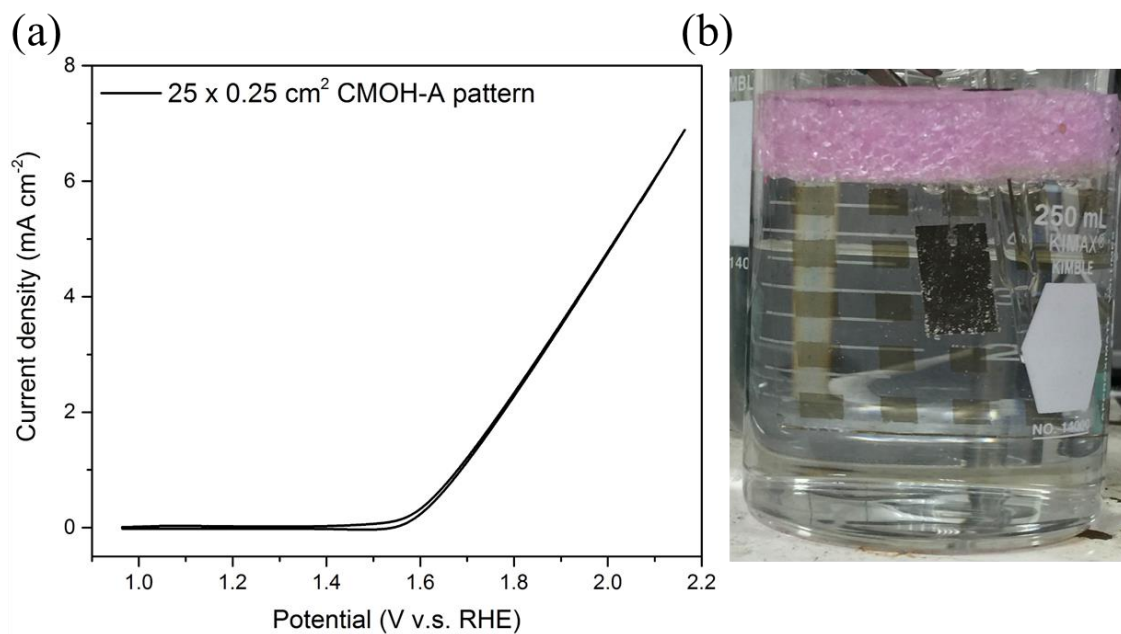


圖 3-55. $25 \times 0.25 \text{ cm}^2$ CMOH-A pattern 薄膜的 (a) CV 圖 (b) 裝置圖

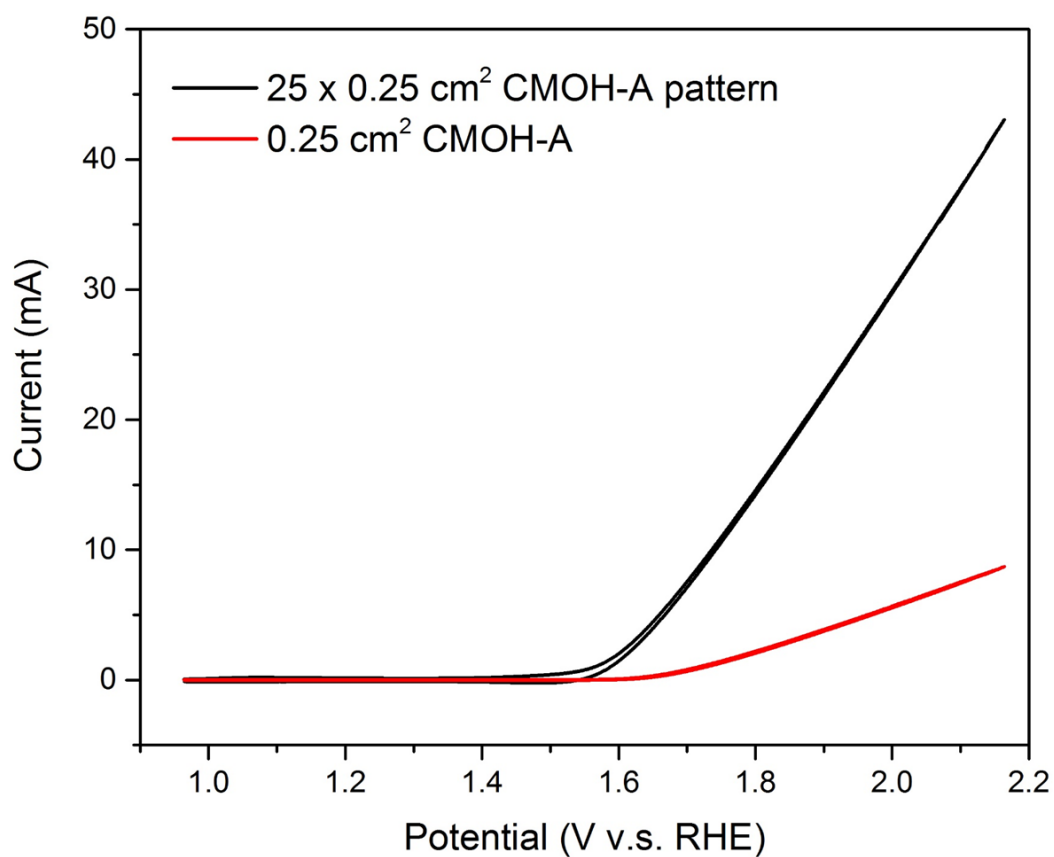


圖 3-56. $25 \times 0.25 \text{ cm}^2$ CMOH-A pattern 薄膜與 0.25 cm^2 CMOH-A 薄膜的 CV 圖

四、討論

4.1 陰離子效應

本研究中發現分別以不同鈷前驅物(硫酸鈷、醋酸鈷)合成出的 CMOH-S 及 CMOH-A 薄膜，在 SEM 圖中有不同的表面形態，而在紫外-可見光吸收光譜的測量中，若以 550 nm 為基準，CMOH-S 薄膜穿透度為 60.39%而 CMOH-A 薄膜為 87.15%。因此可得知這些不同的性質是鈷前驅物的陰離子不同導致，而文獻中的研究結果也顯示不同的陰離子(Cl^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 SO_4^-)所合成出的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 材料會有不同的表面形態⁷³，其中只有以 SO_4^- 合成出 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的表面形態是呈現完美蜂窩狀的奈米團簇(perfect alveolate nanocluster)，其餘的陰離子合成出的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 表面形態則會不完整，有不規則大小的奈米片生成(奈米片數量 $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^-$)，因此文獻作者認為是 SO_4^- 富含 4 個 O 原子，能與 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 夾層內的水形成氫鍵，並防止周圍的水進入形成其他氫鍵而改變結構，因而提供了最高界面的固/液反應區域，所以才能完美地生成奈米團簇的結構。若是以 CH_3COO^- 為陰離子，本身為疏水基，也可以預防周圍的水進入形成其他氫鍵而改變結構，雖然也能生成漂亮的奈米團簇結構，但沒有 SO_4^- 的完整。所以在相同合成條件的薄膜系統內，硫酸鈷前驅物生成的 CMOH-S 薄膜厚度明顯較厚且表面形態明顯較不同可能也是因為 SO_4^- 與水形成氫鍵的性質，提供了最高界面的固/液反應區域，讓反應速率加快，使得我們看到的結果與 CMOH-A 薄膜不同。

4.2 CMOH-A 薄膜與 FTO 界面對於活性點的影響

由 3.4.4 結果得知，薄膜中心區域及薄膜與 FTO 導電玻璃交界處都是有活性的，又以交界處為主要的活性點，因此推測薄膜的 OER 催化活性主要與薄膜邊長/面積有關，並發現定電壓下的電流密度與薄膜邊長/面積符合一元二次方程式，由此可合理推測薄膜邊長/面積越大，電流密度越大。因此，如果合成出許多顆微米等級的薄膜，大幅度增加薄膜的邊長，應可得到非常大的電流密度。為了合成出微米等級的薄膜，我們與光電系洪勇智老師實驗室合作，他們在 FTO 導電玻璃上製作出留有許多微米等級的洞的光阻，此處的光阻與指甲油扮演的角色相同，功用是防止薄膜生成在 FTO 導電玻璃上，圖 4-1 為合成微米等級 CMOH-A 薄膜示意圖，覆蓋的光阻厚度大約是 1 μm 以上，因此我們將這個蓋有光阻的 FTO 導電玻璃上生成 CMOH-A 薄膜後，雖然是整片玻璃上都有生成薄膜，但因為薄膜厚度(5-10 nm)遠小於光阻的厚度，所以能用丙酮將光阻去除。為了確認光阻是否完全去除，我們以光學顯微鏡圖做確認，如圖 4-2，由圖中可看到 CMOH-A 薄膜有成功地生成於所留下的洞上，圖 4-2 (a)為洞周圍光阻有完整去除的區域，圖 4-2 (b)則為洞周圍光阻有殘留的區域，而光阻有殘留的區域佔大多數，可得知洞周圍的光阻不易完全被驅除。圖 4-3 為 CMOH-A-pattern 薄膜與 0.25 cm^2 CMOH-A 薄膜於 OER 活性的比較，若以 10 mA cm^{-2} 為基準，過電位分別 0.448 V 及 0.526 V，可看到過電位減小許多，但此結果比我們預期的過電位大小大了許多。此外，我們也探討 CMOH-A-pattern 薄膜是否有符合薄膜的一元二次方程式，如圖 4-4 的紅點，其邊長/面積大小為 410.29，比其他樣品的邊長/面積(如圖 4-4 黑點)大了 10 倍以上，從圖中可明顯看到 CMOH-A-pattern 的樣品沒有在一元二次方程式中。若光阻有完整去除乾淨，我們認為 CMOH-A-pattern 薄膜的 OER 催化活性能再進一步地提升，未來會持續與光電系合作，以如何完好地去除光阻為目標。

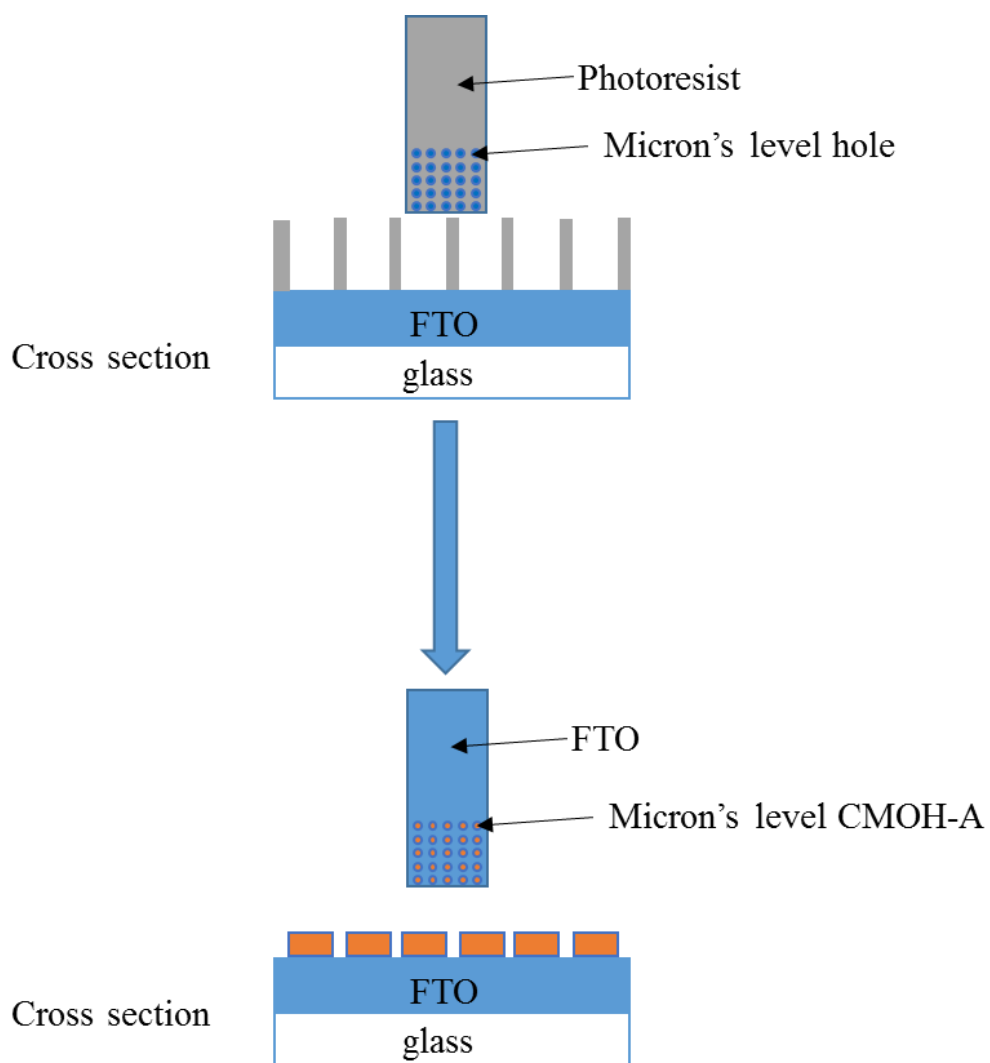


圖 4-1. 微米等級 CMOH-A 薄膜合成示意圖

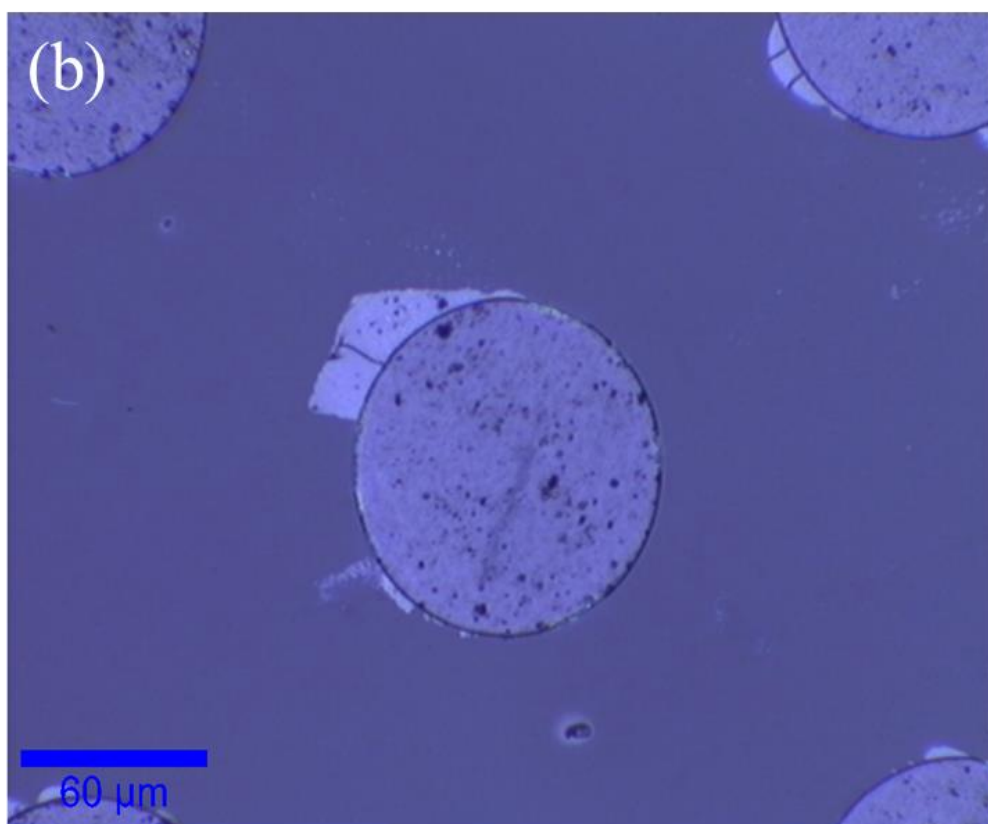
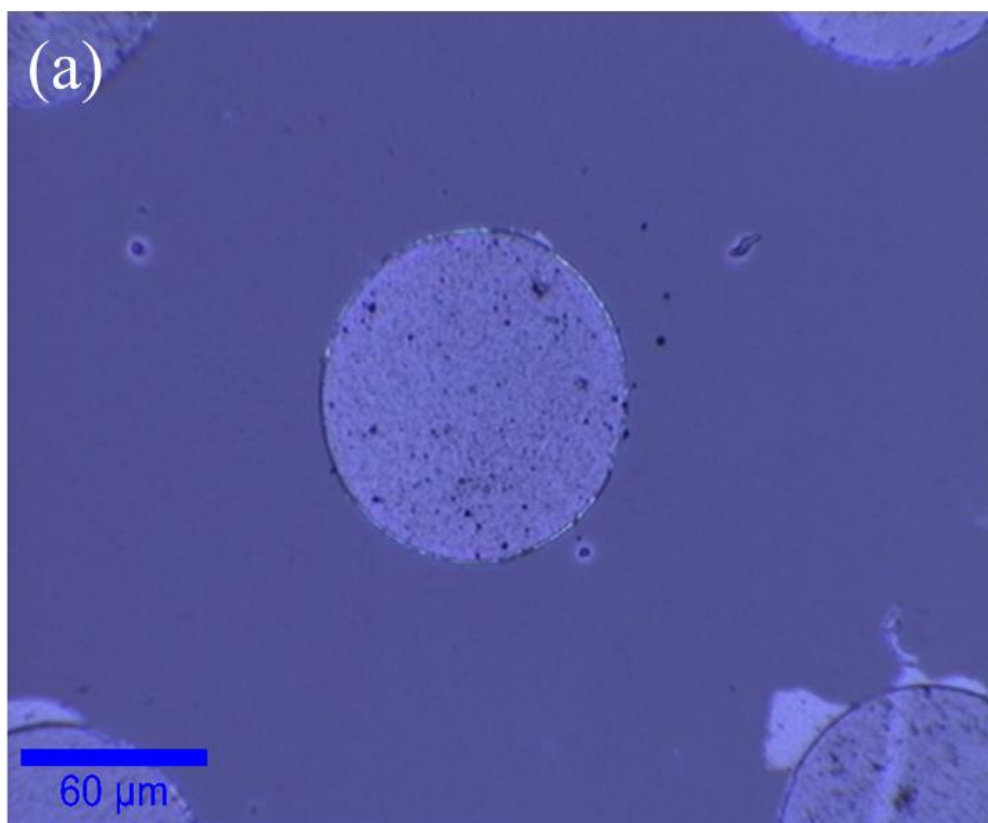


圖 4-2. FTO-CMOH-A-pattern 的光學顯微鏡圖 (a) 完整去除光阻區域 (b) 光阻殘留區域

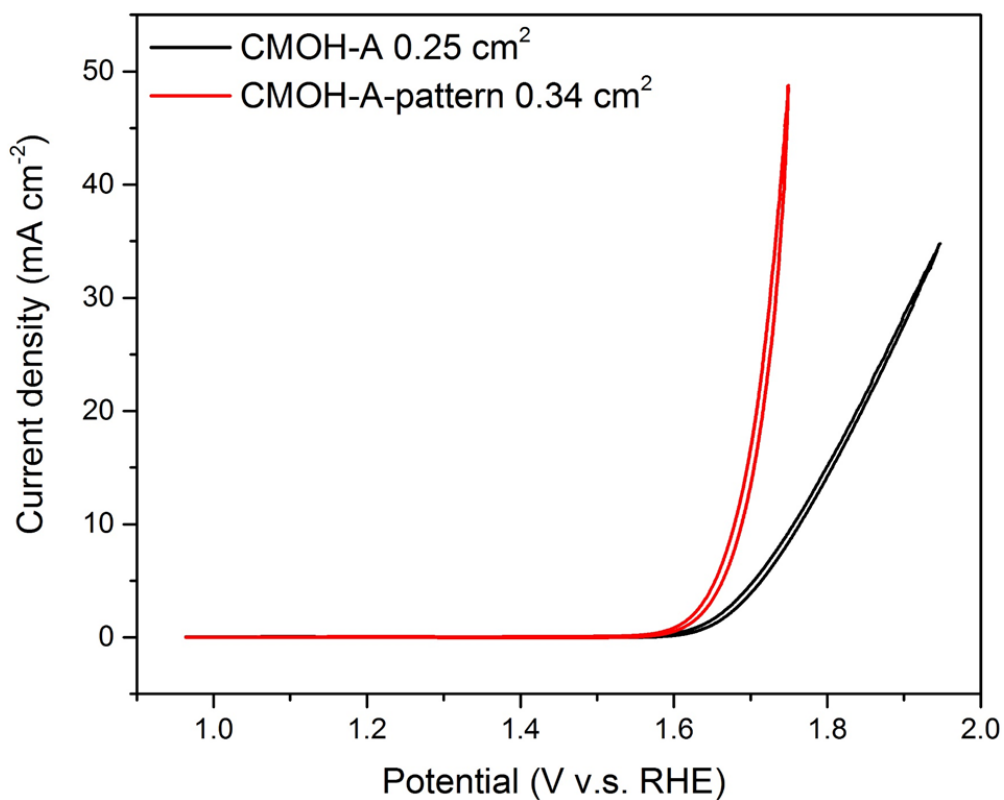


圖 4-3. CMOH-A-pattern 薄膜與 0.25 cm² CMOH-A 薄膜循環伏安圖的比較

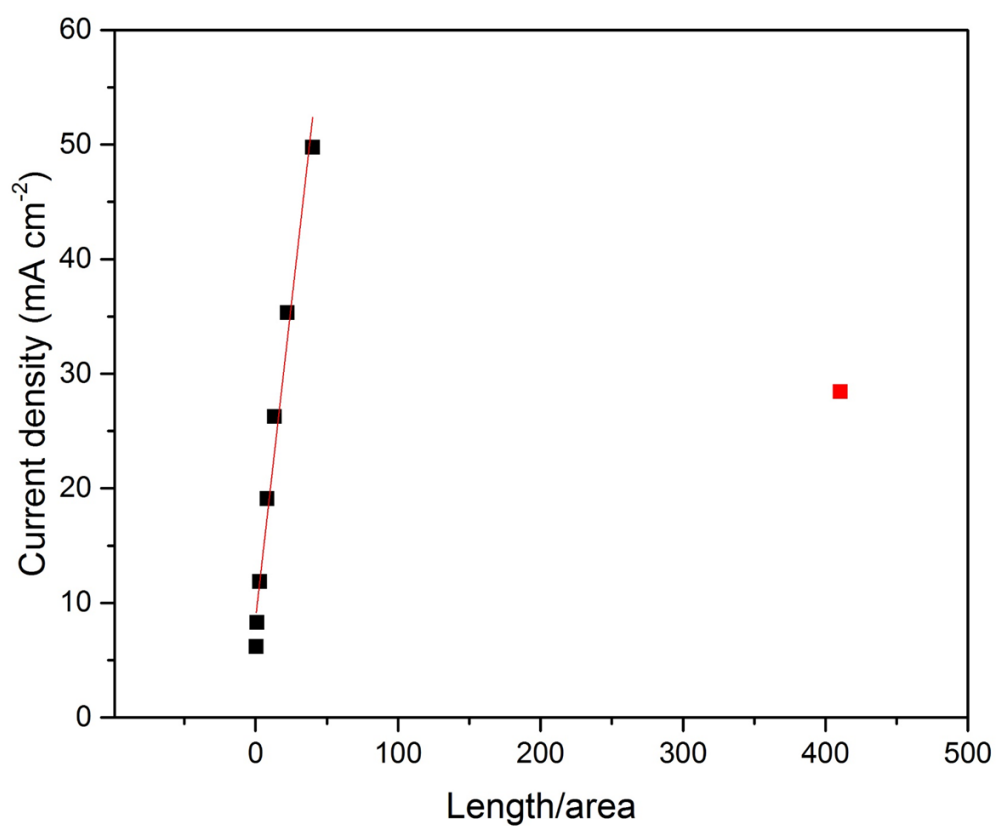


圖 4-4. 加上 CMOH-A-pattern 的樣品後(紅點)，於 1.964 V 處不同邊長/面積的薄膜所測得的電流密度趨勢圖

4.3 於任意複雜物體、軟性基板上鍍膜

以氧化還原法所製備的 CMOH-A 薄膜，只要鍍膜的物體與前驅物水溶液有接觸到的地方皆會生成膜，由 3.4.7 的結果證實了只要從室溫開始升溫至 80°C 並持續 15 min 便可以大面積鍍膜，因此，我們認為此方法能在任意物體、軟性基板、甚至是複雜物體都可能成功鍍膜，並以可撓式的聚對苯二甲酸乙二酯基板(polyethylene terephthalate, PET)、Ni foam、螺絲、長尾夾及迴紋針做嘗試，結果如圖 4-4，由圖 4-4 (a)(b)可觀察到有成功鍍上 CMOH-A 薄膜，且薄膜是均勻一致的，而螺絲、長尾夾及迴紋針經嘗試鍍膜後發現以目前反應時間 15 min 的條件是無法均勻鍍膜的，這可能是金屬會與過錳酸鉀反應或金屬表面有不明塗層導致。為了要使金屬均勻鍍膜，我們將反應時間拉長為 30 min，如圖 4-4 (c)(d)(e)，可觀察到鍍上的薄膜顏色深了許多。由以上結果可得知此技術能於任何基板(含軟性基板)上鍍膜，但有可能會因基板不同而需改變反應條件。



圖 4-5. 以醋酸鈷前驅物於不同物體上鍍膜 (a) PET 軟性基板(b) Ni foam (c) 螺絲 (d) 長尾夾 (e) 迴紋針。備註：(c)(d)(e) 為長時間(約 30 min)放入溶液中後得到的結果

五、結論

我們發展了一個簡易鍍膜的技術，是以氧化還原法並透過簡單的加熱升溫，於短時間內便可成功地合成出薄膜，合成的鈷前驅物中不論是使用硫酸鈷或醋酸鈷皆可成功鍍膜。我們也覆蓋不同層數石墨烯於薄膜上，看此混成界面對於 OER 催化活性的影響。

首先鑑定了以硫酸鈷合成的 CMOH-S 薄膜與以醋酸鈷合成的 CMOH-A 薄膜，並比較兩者有何不同：(1) SEM 結果顯示兩種薄膜有不同的表面形態(奈米粒子及奈米皺褶)，並可明顯看出 CMOH-A 薄膜是較薄的 (2) AFM 結果顯示薄膜厚度為 CMOH-S (120 nm) > CMOH-A (60 nm) (3) 紫外-可見光吸收光譜於 550 nm 處穿透度的結果顯示 CMOH-A (87.15%) > CMOH-S (60.39%) (4) 兩者的薄膜 OER 催化活性皆相同。因為 CMOH-A 有較優異的光學性質且有相同的催化活性，所以最後採用醋酸鈷合成的 CMOH-A 薄膜做後續實驗。

從文獻⁶²得到的靈感，因為是生成在 FTO 導電玻璃上，有 $7\ \Omega/\text{square}$ 的電阻，會降低 OER 活性，為了將這個效應最小化，我們發現透過薄膜面積做小的方式來增加薄膜與 FTO 導電膜的界面，能有效提升 OER 活性，並有低過電位(0.472 V 於 $10\ \text{mA cm}^{-2}$ 處)。後來我們發現薄膜活性點的來源主要是位於此交界處，而未與 FTO 導電膜有交界的中心區域也是有活性。根據此結果可推測 OER 活性與薄膜邊長/面積有一定關係存在，經許多不同邊長/面積的薄膜的電化學測量後，在 1.964 V 處所得到的電流密度與薄膜邊長/面積作圖後發現是一元二次方程式的關係式。

利用此氧化還原法的鍍膜技術，要鍍膜的物體與前驅物水溶液只要有接觸到的地方皆會生成膜並可作出所想要的形狀，因此我們透過較大的容器成功地於 $10\ \text{cm} \times 10\ \text{cm}$ 的基板上大面積鍍均勻一致的 pattern 薄膜，由此可推測只要有更大的容器便可鍍出更大面積的薄膜。除此之外，此技術也能於任何基板(含軟性基板)上鍍膜，但有可能會因基板不同而需改變反應條件。

綜合以上，我們成功地以氧化還原法鍍膜技術合成出高 OER 活性、高透光的

CMOH-A 薄膜，並且能大面積製作，未來於工業上的應用非常有潛力。

參考文獻

- (1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666-668.
- (2) Kuo, C.-C.; Lan, W.-J.; Chen, C.-H. *Nanoscale* **2014**, *6*, 334-341.
- (3) Lan, W.-J.; Kuo, C.-C.; Chen, C.-H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3025-3027.
- (4) Lan, W.-J.; Chen, C.-H. *Electrochim. Acta.* **2015**, *180*, 1014-1022.
- (5) Bian, W.; Yang, Z.; Strasser, P.; Yang, R. *J. Power Sources* **2014**, *250*, 196-203.
- (6) Chen, S.; Duan, J.; Ran, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3693-3699.
- (7) Du, J.; Chen, C.; Cheng, F.; Chen, J. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5467-5474.
- (8) Guo, S. X.; Liu, Y.; Bond, A. M.; Zhang, J.; Esakki Karthik, P.; Maheshwaran, I.; Senthil Kumar, S.; Phani, K. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19035-19045.
- (9) Long, X.; Li, J.; Xiao, S.; Yan, K.; Wang, Z.; Chen, H.; Yang, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7584-7588.
- (10) Mao, S.; Wen, Z.; Huang, T.; Hou, Y.; Chen, J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 609-616.
- (11) Zhao, Y.; Chen, S.; Sun, B.; Su, D.; Huang, X.; Liu, H.; Yan, Y.; Sun, K.; Wang, G. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7629-7635.
- (12) Xiong, S.; Chen, J. S.; Lou, X. W.; Zeng, H. C. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 861-871.
- (13) Zhu, X.; Ning, G.; Ma, X.; Fan, Z.; Xu, C.; Gao, J.; Xu, C.; Wei, F. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14023-14046.
- (14) Zhang, Y.; Ma, M.; Yang, J.; Su, H.; Huang, W.; Dong, X. *Nanoscale* **2014**, *6*, 4303-

4308.

- (15) Hosono, E.; Fujihara, S.; Honma, I.; Ichihara, M.; Zhou, H. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 779-783.
- (16) Wang, J.; Yang, N.; Tang, H.; Dong, Z.; Jin, Q.; Yang, M.; Kisailus, D.; Zhao, H.; Tang, Z.; Wang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6417-6420.
- (17) Liu, D.; Wang, X.; Wang, X.; Tian, W.; Bando, Y.; Golberg, D. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2543-2549.
- (18) Li, W.-Y.; Xu, L.-N.; Chen, J. *Adv. funct. mater.* **2005**, *15*, 851-857.
- (19) Su, C.-Y.; Lan, W.-J.; Chu, C.-Y.; Liu, X.-J.; Kao, W.-Y.; Chen, C.-H. *Electrochim. Acta.* **2016**, *190*, 588-595.
- (20) Hamdani, M.; Singh, R. N.; Chartier, P. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, *5*, 556-577.
- (21) Liang, Y.; Li, Y.; Wang, H.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T.; Dai, H. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780-786.
- (22) Xiao, J.; Kuang, Q.; Yang, S.; Xiao, F.; Wang, S.; Guo, L. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2300-2308.
- (23) Liu, S.; Li, L.; Ahn, H. S.; Manthiram, A. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11615-11623.
- (24) Ma, T. Y.; Dai, S.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13925-13931.
- (25) Jagadeesh, R. V.; Junge, H.; Pohl, M. M.; Radnik, J.; Bruckner, A.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10776-10782.
- (26) wallace, P. R. *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 622-634.
- (27) McClure, J. W. *Phys. Rev.* **1956**, *104*, 666-671.
- (28) Slonczewski, J. C.; Weiss, P. R. *Phys. Rev.* **1958**, *109*, 272-279.
- (29) Fradkin, E. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 3263-3268.
- (30) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183-191.

- (31) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321*, 385-388.
- (32) Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902-907.
- (33) Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M.; Geim, A. K. *Science* **2008**, *320*, 1308.
- (34) Meyer, J. C.; Girit, C. O.; Crommie, M. F.; Zettl, A. *Nature* **2008**, *454*, 319-322.
- (35) Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652-655.
- (36) Bonaccorso, F.; Sun, Z.; Hasan, T.; Ferrari, A. C. *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 611-622.
- (37) Schwierz, F. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 487-496.
- (38) Wu, Y.; Yang, B.; Zong, B.; Sun, H.; Shen, Z.; Feng, Y. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 469-477.
- (39) Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 270-274.
- (40) Wang, X.; Zhi, L.; Mullen, K. *Nano Lett.* **2007**, *8*, 323-327.
- (41) Liang, Q.; Yao, X.; WeiWang; Liu, Y.; Wong, C. P. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2392-2401.
- (42) Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498-3502.
- (43) Chandler, D. L. <http://news.mit.edu/2012/graphene-water-desalination-0702> **2012**.
- (44) Miao, X.; Tongay, S.; Petterson, M. K.; Berke, K.; Rinzler, A. G.; Appleton, B. R.; Hebard, A. F. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2745-2750.
- (45) Nasrollahzadeh, M.; Babaei, F.; Fakhri, P.; Jaleh, B. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 10782-10789.
- (46) Maiti, R.; Manna, S.; Midya, A.; Ray, S. K. *Opt. Express* **2013**, *21*, 26034-26043.
- (47) Ni, Z. H.; Wang, H. M.; Kasim, J.; Fan, H. M.; Yu, T.; Wu, Y. H.; Feng, Y. P.; Shen, Z. X. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2758-2763.
- (48) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *80*, 1339.
- (49) Shin, H.-J.; Kim, K. K.; Benayad, A.; Yoon, S.-M.; Park, H. K.; Jung, I.-S.; Jin, M.

- H.; Jeong, H.-K.; Kim, J. M.; Choi, J.-Y.; Lee, Y. H. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1987-1992.
- (50) Schniepp, H. C.; Li, J.-L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8535-8539.
- (51) Bonaccorso, F.; Lombardo, A.; Hasan, T.; Sun, Z.; Colombo, L.; Ferrari, A. C. *Mater. Today* **2012**, *15*, 564-589.
- (52) Kumar, A.; Lee, C. H. *Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends*, 2013.
- (53) Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Science* **2009**, *324*, 1312-1314.
- (54) 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.
- (55) Kwon, S.-Y.; Ciobanu, C. V.; Petrova, V.; Shenoy, V. B.; Baren˜o, J.; Gambin, V.; Petrov, I.; Kodambaka, S. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3985-3990.
- (56) Sutter, P. W.; Flege, J. I.; Sutter, E. A. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 406-411.
- (57) Coraux, J.; N'Diaye, A. T.; Busse, C.; Michely, T. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 565-570.
- (58) Li, X.; Cai, W.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4268-4272.
- (59) Reece, S. Y.; Hamel, J. A.; Sung, K.; Jarvi, T. D.; Esswein, A. J.; Pijpers, J. J. H.; Nocera, D. G. *Science* **2011**, *334*, 645-648.
- (60) Louie, M. W.; Bell, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12329-12337.
- (61) Song, F.; Hu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16481-16484.
- (62) Trotochaud, L.; Ranney, J. K.; Williams, K. N.; Boettcher, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17253-17261.
- (63) Wu, X.; Li, F.; Zhang, B.; Sun, L. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*

2015, 25, 71-89.

(64) Suntivich, J.; May, K. J.; Gasteiger, H. A.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y. *Science* **2011**, 334, 1383-1385.

(65) Tiwari, S. K.; Singh, S. P.; Singh, R. N. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 1505-1510.

(66) 李尉勤 (2015) • 化學氣相沉積法製備高品質單層石墨烯之研究

(67) Kwon, G. D.; Kim, Y. W.; Moyon, E.; Keum, D. H.; Lee, Y. H.; Baik, S.; Pribat, D. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 307, 731-735.

(68) Fabiane, M.; Khamlich, S.; Bello, A.; Dangbegnon, J.; Momodu, D.; Charlie Johnson, A. T.; Manyala, N. *AIP Adv.* **2013**, 3, 112126.

(69) Wei-Chen Chang, Y.-Y. C., Wan-Chin Yu, Yih-Chun Yao, Chia-Hua Lee and Hung-Han Ko *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, 7:166, 1-7.

(70) Yang, J. K.; Liang, B.; Zhao, M. J.; Gao, Y.; Zhang, F. C.; Zhao, H. L. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 15001-15007.

(71) Tian, Z.-Y.; Tchoua Ngamou, P. H.; Vannier, V.; Kohse-Höinghaus, K.; Bahlawane, N. *Appl. Catal. B* **2012**, 117-118, 125-134.

(72) Liu, X.-S.; Jin, Z.-N.; Lu, J.-Q.; Wang, X.-X.; Luo, M.-F. *Chem. Eng. J.* **2010**, 162, 151-157.

(73) Njagi, E. C.; Chen, C.-H.; Genuino, H.; Galindo, H.; Huang, H.; Suib, S. L. *Appl. Catal. B* **2010**, 99, 103-110.

(74) Zhong-Ai Hu, Y.-L. X., Yao-Xian Wang, Li-Jing Xie, Guo-Rui Fu, Xiao-Qing Jin,; Zi-Yu Zhang, Y.-Y. Y., and Hong-Ying Wu *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 12502-12508.

(75) Gautier, J. L.; Rios, E.; Gracia, M.; Marco, J. F.; Gancedo, J. R. *Thin Solid Films* **1997**, 311, 51-57.

(76) Gao, M.; Sheng, W.; Zhuang, Z.; Fang, Q.; Gu, S.; Jiang, J.; Yan, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7077-7084.

- (77) He, C.; Wu, X.; He, Z. *J. Phy. Chem. C* **2014**, *118*, 4578-4584.
- (78) Lu, X.; Zhao, C. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6616-6623.
- (79) Jeon, H. S.; Jee, M. S.; Kim, H.; Ahn, S. J.; Hwang, Y. J.; Min, B. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 24550-24555.
- (80) Smith, R. D.; Prevot, M. S.; Fagan, R. D.; Trudel, S.; Berlinguette, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11580-11586.