



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

(1) 奈米銀修飾鎳鈷氧化物中空球作為無碳雙功能電催化

劑進行氧還原和析氧反應；

(2) 開發雙金屬氧化物中空球之通用性合成法

(1) Nickel Cobalt Oxide Hollow Spheres Decorated with Silver Nanoparticles as Carbon-free Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction (ORR) and Oxygen Evolution Reaction (OER); (2) Development of Synthetic Methods for Various Bimetallic Oxide Hollow Spheres

研究生：廖柏鈞

Po-Chun Liao

指導教授：陳軍互 博士

Dr.Chun-Hu Chen

中華民國 108 年 7 月

June 2019



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

(1) 奈米銀修飾鎳鈷氧化物中空球作為無碳雙功能電催化劑

進行氧還原和析氧反應；

(2) 開發雙金屬氧化物中空球之通用性合成法

(1) Nickel Cobalt Oxide Hollow Spheres Decorated with Silver Nanoparticles as Carbon-free Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction (ORR) and Oxygen Evolution Reaction (OER); (2) Development of Synthetic Methods for Various Bimetallic Oxide Hollow Spheres

研究生：廖柏鈞

Po-Chun Liao

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 108 年 7 月

June 2019

謝誌

碩班兩年過程中感謝許多人的幫助才能完成今天這份研究論文，剛進實驗室的時候完全不懂材料實驗室的運作，感謝已經畢業的邱煜翔學長教導我一些材料方面的知識，也提供了一些雙金屬氧化物中空球的概念，讓我可以有個起頭。同樣也感謝已經畢業的實驗室柱姐劉曉潔學姐，雖然研究方向不同，但是教會了我許多如何報告文獻以及如何呈現自己的研究，也教會了我許多材料鑑定方面的知識，讓我獲益良多。我也得感謝實驗室的安德魯博班學長，總是在我上台報告前緊張時給我最大的鼓勵，我也感謝實驗室同學們德輔、旻娟、元碩以及仁懷，德輔總能在我的報告不好以及實驗失敗沮喪時給我給力的安慰，旻娟則是能與我討論實驗上的問題及提供很好的想法，元碩則是總能為我解惑實驗理論部分我不懂的地方，仁懷則是可以提供我實驗發生問題時可能的解決方法，有了他們的幫助才得以讓我完成此份論文報告。我也非常感謝實驗室的學弟妹立婷及銘奇還有專題生們敬謙及雅婷總是能在我實驗壓力大時陪我聊天紓壓。

在這兩年碩班生涯我最感謝的就是我的指導教授陳軍互老師。老師總是花大把的寶貴時間教導著我，從基本的知識到每篇論文及實驗部份，還有做人處事以及世界上人才所需具備的能力，每次從老師的言語間都能強烈感受到對學生的呵護，總是希望我們能夠盡量學到更多東西，以期望未來我們進入職場能夠佔有一席之地。

最後也得感謝我的父母，無論我做什麼決定都默默的支持我，包括了這次離開台北來到高雄完成我的碩班學位，然而在每次打電話來關心我時，如果發現我在實驗室做實驗時，總是匆忙把想講的話說完急著要掛斷電話深怕打擾了我做實驗的時間，我也總是請你們不要擔心，我會好好的在高雄做實驗得以完成這個學位的，也很感謝你們願意給我這個念碩士班的機會。

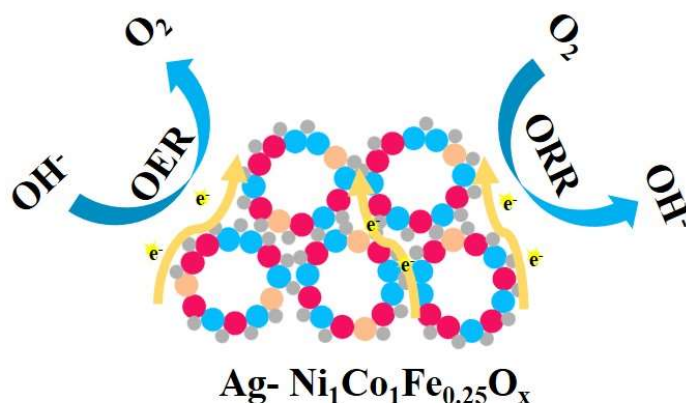
柏鈞 廖

2019 年 7 月

摘要

本文分成兩個部分。第一章中，我們討論鎳鈷氧化物中空球與金屬銀結合做為氧氣還原(ORR)和析氧反應(OER)的無碳雙效催化劑。第二章中，則探討雙金屬氧化物的通用性合成方法，主要專注於錳鐵鈷鎳四個過渡金屬。

首先，現今於充放電裝置金屬-空氣電池中的催化劑，被要求具有氧氣還原(ORR)和析氧反應(OER)雙功能催化活性，過去多以碳材料及金屬氧化物結合做為此催化劑，但碳材料於 OER 不穩定以及本身熱不穩定的性質，所以無法長效使用。為了解決此問題，在此我們利用油胺當做模板製備鎳鈷氧化物的中空球 NiO/CoO-Hollow sphere (NC-HS)，並於球體表面修飾均勻分散的銀奈米粒子，並以 Ag/NC-HS 當作 ORR/OER 雙功能無碳催化劑，其催化劑整體電催化活性 OER 於電流密度 10 mA/cm^2 的電位及 ORR 的半電位顯示電位差異(ΔE)為 0.93 V ，並於 OER 經 60 小時後保留 98%電流密度，比起 RuO_2 經過 24 小時僅保留 23%，更顯示優越的穩定性。我們也嘗試在此合成系統中摻雜少許的鐵，其中以鎳鈷鐵比例為 1:1:0.25 於電位差異(ΔE)的結果得到最小的 0.90 V ，並於 OER 經 12 小時後保留 100%電流密度，因此 Ag/NiO/CoO/FeO_x (Ag/NiCoFe-HS) 強大的無碳催化劑被認為是有希望取代過去以碳材料為基底的雙效催化劑。



第二章的部分將致力於探討雙金屬中空球合成方法應用於鎳鈷以外的其他過渡金屬適用性，研究顯示此套合成系統可應用於鎳鈷、鎳錳、鈷錳、鈷鐵四種組合中，於前三個組合可以得到中空球結構，而第四個組合則是部分中空，在本文我們也針對中空結構的調控進行探討。

我們將球體表面進行修飾 (3-Aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS)，使表面帶正電相互排斥進而達到非常好的懸浮效果於水與 IPA 混合溶液中持續懸浮 24 h 以上，且發現懸浮性能夠幫助催化水分解析氧反應(OER)得到優異的低過電位 0.36 V _{v.s} RHE，並經過 1000 次催化循環後性能降解接近 0 %。

關鍵字:析氧反應、氧氣還原反應、鎳鈷氧化物、中空球、銀奈米粒子、油胺、硝酸鈉、APTMS

Abstract

This thesis is divided into two parts. The first part, we discussed the nickel-cobalt oxide hollow spheres decorated with silver nanoparticles as carbon-free bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER). In the second part, we discussed the synthetic methods for various combinations of bimetallic oxide hollow spheres, focusing of manganese iron, cobalt, and nickel.

Firstly, the catalysts currently used in charge-discharge devices in metal-air batteries are required to have bifunctional catalytic activities for oxygen reduction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER). In the past, many carbon materials and metal oxides were combined as catalysts. However, carbon materials are unstable during OER and thermally unstable, not suitable for durable OER. In order to solve these problems, here we used oleylamine as a template to prepare nickel-cobalt oxide hollow spheres (NC-HS) and decorated with silver nanoparticles. We use Ag/NC-HS as ORR/OER bifunctional carbon-free catalysts. The best electrocatalytic activity of Ag/NC-HS was measured to be 0.93 V defined by the difference in potentials between the OER overpotentials and the ORR half-potential. In particular, the OER retained 98% of its current density after 60 hours, showing superior stability compared to RuO₂ (after 24 hours retained 23%).

We also tried to dope a small amount of iron in this synthesis system, in which the ratio of nickel, cobalt, and iron was characterized to be 1:1:0.25. The minimum potential gap of OER/ORR (ΔE) is 0.90 V and remained 100% of its current density after 12 hours at OER. Therefore the robust carbon-free catalyst of Ag/NiO/CoO/FeOx (Ag/NiCoFe-HS), is considered to be the most promising alternative in this work to carbon-based bifunctional catalysts.

In the second chapter, we will discuss the applicability of the binary metal oxide hollow sphere synthesis. This synthetic system can be successfully applied to four combinations of nickel-cobalt, nickel-manganese, cobalt-manganese, and cobalt-iron. The hollow sphere structure can be obtained in the first three combinations, while the fourth combination is partially hollow. We also discussed the controls of the hollow structure.

We decorated the surface of the spheres with (3-Aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS) to make the surface positively charged and thus to repel each other for excellent suspension (stable in water and IPA more than 24 hours). It was found that homogeneous suspension enables a low overpotential of 0.36 V (v.s RHE) of catalytic oxygen evolution reaction, and 0% degradation after 1000 catalytic cycles.

Keywords: Oxygen evolution reaction, oxygen reduction reaction, nickel-cobalt oxide, hollow spheres, silver nanoparticles, oleylamine, sodium nitrate, APTMS.

目錄

謝誌.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iv
圖目錄.....	x
表目錄.....	xv
..第一章、奈米銀修飾鎳鈷氧化物中空球作為無碳雙功能電催化劑進行氧還原和析氧反應.....	1
一、研究動機.....	1
二、背景介紹及文獻回顧.....	2
2.1 氧氣還原反應 Oxygen Reductive Reaction (ORR).....	2
2.2 析氧反應 Oxygen Evolution Reaction (OER)	3
2.3 ORR 及 OER 催化活性之催化劑應用	4
2.4 經摻雜的碳當作載體的雙功能催化劑及碳材料問題.....	5
2.5 具有 OER 催化性材料探討.....	5
2.6 金屬銀對於 ORR 催化活性及導電性探討	6
2.7 摻雜鐵於具有 OER 活性材料的研究.....	7
三、實驗樣品合成及實驗方法.....	8
3.1 實驗藥品.....	8
3.2 催化劑合成.....	8
3.2.1 合成鎳鈷雙金屬中空球 (NC-HS).....	8
3.2.2 將鎳鈷中空球與金屬銀結合.....	9
3.2.2.1 利用水熱法將銀生長於鎳鈷球體表面 (Ag/NC-HS-M1)	9
3.2.2.2 修飾 APTMS 後經水熱反應再利用迴流法將銀生長於鎳鈷球體表面 (Ag/NC-HS-M2)	9
3.2.2.3 水熱反應結束後再修飾 APTMS 最後利用迴流法將銀生長	

於鎳鈷球體表面 (Ag/NC-HS-M3).....	9
3.3 催化劑鑑定方法.....	10
3.3.1 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy)	10
3.3.2 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy).....	10
3.3.3 X-ray 繞射分析儀(X-ray diffraction)	10
3.3.4 電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy).....	10
3.3.5 ICP-OES/MS(感應耦合電漿原子發射光譜儀/質譜).....	10
3.4 電化學測量.....	11
3.4.1 氧氣還原反應之電化學測量.....	11
3.4.2 析氧反應之電化學測量.....	12
四、實驗結果.....	13
4.1 合成具有 OER 活性的雙金屬中空球.....	13
4.1.1 鑑定.....	13
4.1.2 電化學測量.....	13
4.2 將雙金屬中空球與奈米金屬銀結合.....	16
4.2.1 利用水熱法將銀生長於鎳鈷球體表面 (Ag/NC-HS-M1)的鑑... 16	
4.2.2 修飾 APTMS 後經水熱反應再利用迴流法將銀生長於鎳鈷球體 表面(Ag/NC-HS-M2) 的鑑定	19
4.2.3 水熱反應結束後再修飾 APTMS 最後利用迴流法將銀生長於鎳 鈷球體表面 (Ag/NC-HS-M3) 的鑑定	21
4.2.4 三種鎳鈷雙金屬中空球結合銀的方法於電化學測量比較.....	26
4.2.5 Ag/NC-HS-M3 煅燒實驗.....	29
4.3 鎳鈷鐵三金屬中空球合成.....	31
4.3.1 鑑定.....	31
4.3.2 電化學測量.....	34

4.4 將鎳鈷鐵三金屬中空球與奈米銀粒子結合.....	36
4.4.1 鑑定.....	36
4.4.2 電化學測量.....	42
五、結果與討論.....	45
5.1 金屬氧化物中空球與金屬銀結合.....	45
5.2 APTMS 對於金屬氧化物中空球與金屬銀結合的影響	45
5.3 電化學活性探討.....	45
六、結論.....	47
第二章 開發雙金屬氧化物中空球之通用性合成法.....	48
一、研究動機.....	48
二、背景介紹及文獻回顧.....	49
2.1 合成中空球結構方法.....	49
2.2 中空球應用性.....	49
三、實驗樣品合成及實驗方法.....	50
3.1 實驗藥品.....	50
3.2 合成中空球方法.....	51
四、實驗結果.....	52
4.1 合成不同金屬前驅物雙金屬球結構.....	52
4.1.1 結構鑑定.....	53
4.2 改變前驅物陰離子加入順序不同於雙金屬球形結構之影響性.....	55
4.2.1 結構鑑定.....	56
4.3 雙金屬球結構晶相鑑定.....	58
4.3.1 晶相鑑定.....	58
4.4 單一金屬探討.....	61
4.4.1 結構鑑定.....	61

4.5 利用油胺調控中空球.....	63
4.5.1 結構鑑定.....	63
4.6 利用硝酸鈉調控中空球.....	65
4.6.1 硝酸鈉於 Ni/Co-N 系統的影響-結構鑑定	65
4.6.2 硝酸鈉於 Co/Fe-N 系統的影響-結構鑑定	68
4.6.3 硝酸鈉於 Mn/Ni-C 系統的影響-結構鑑定.....	69
4.7 APTMS 對於雙金屬中空球的影響性	72
4.7.1 結構鑑定.....	72
4.7.2 OER 測量.....	75
4.8 中空球及實心球懸浮度測試.....	77
4.8.1 測試結果.....	77
五、實驗結果與討論	78
5.1 不同金屬前驅物雙金屬球結構探討.....	78
5.2 調控雙金屬球結構探討.....	79
5.3 形成中空球可能的機制.....	79
5.4 APTMS 對於中空球的影響	79
六、結論	81
參考資料	82

圖目錄

圖 1-1 可充電金屬-空氣電池及其工作原理的示意圖，電化學氧氣反應發生在雙功能催化劑上。.....	4
圖 1-2 阻抗示意圖	12
圖 1-3 雙金屬中空球系統的產物 SEM 圖：(a) 原始條件得到的產物 NiO/CoO-hollow spheres (NC-HS)、(b) 未加油胺的產物 NiO/CoO-solid core (NC-SC)、(c) 未加沉澱劑 TBAOH 的產物 NiO/CoO (NC)，(d-f)為個別的 TEM 圖。	14
圖 1-4 原始條件得到的產物 NiO/CoO-hollow spheres (NC-HS)、未加油胺的產物 NiO/CoO-solid spheres (NC-SC)、未加沉澱劑 TBAOH 的產物 NiO/CoO (NC)各別的 XRD 圖。	15
圖 1-5 NC-HS 及 NC-SC 的 OER 測量的 LSV 圖，分別為第 1 次及第 1001 次。	15
圖 1-6 利用 DMF 於水熱反應中將銀離子還原成銀奈米粒子生長於球體表面的 SEM 圖：(a) 0.1 mL、(b) 0.3 mL、(c) 0.5 mL 的 AgNO_3 ，(d)未修飾 APTMS 並且與 0.3 mL AgNO_3 進行水熱反應。	17
圖 1-7 利用 DMF 於水熱反應中將銀離子還原成銀奈米粒子生長於球體表面的 TEM 圖：(a) 0.1 mL、(b) 0.3 mL、(c) 0.5 mL 的 AgNO_3 ，(d)未修飾 APTMS 並且與 0.3 mL AgNO_3 進行水熱反應。	18
圖 1-8 反應加入 0.1 mL、0.3 mL、0.5 mL 的 AgNO_3 及未修飾 APTMS 並且與 0.3 mL AgNO_3 進行水熱反應的 XRD 圖。	19
圖 1-9 在 APTMS 經過完水熱後，再利用迴流法進行修飾銀的反應的 SEM 圖(a)、TEM 圖(b)及 XRD 圖(c)。	20
圖 1-10 鎳鈷中空球先完成水熱反應後再進行 APTMS 修飾，隨後再利用迴流生長金屬銀奈米粒子 Ag/NC-HS-M3 的 SEM 圖(a)、TEM 圖(b)及 XRD 圖(c)。 ...	23
圖 1-11 (a)樣品 Ag/NC-HS-M3 的高角度暗場 STEM (HAADF-STEM)的影像；(b-	

d) 高角度暗場影像對應的 EDS mapping Ni、Co、Ag；(f)將三個元素的 EDS mapping 疊圖。.....	24
圖 1-12 樣品 Ag/NC-HS-M3 的 EDS 圖.....	24
圖 1-13 樣品 NC-HS 和 Ag/NC-HS-M3 的 XPS 圖(a) Ni 2p、(b) Co 2p、(c) Ag 3d。.....	25
圖 1-14 (a)樣品 Ag/NC-HS-M1、Ag/NC-HS-M2、Ag/NC-HS-M3 於 0.1 M KOH，轉速 1600 rpm 條件下測 OER，測量方式以 LSV 進行分別第 1 次及第 1001 次的曲線和商業用 OER 催化劑 RuO ₂ 以及 Ag，(b) 樣品 Ag/NC-HS-M3 及商業用 RuO ₂ 將電位固定在過電位進行計時電位測定 12 小時的穩定性，(c) 樣品 NC-HS、Ag/NC-HS-M1、Ag/NC-HS-M2、Ag/NC-HS-M3 及 Ag 利用旋轉盤電極於 O ₂ 飽和的 0.1 M KOH 水溶液轉速 1600 rpm 中進行 ORR 測試，(d) 曲線顯示樣品 NC-HS、Ag/NC-HS-M2、Ag/NC-HS-M3 及 Ag 於 ORR 進行中過氧化物百分比和電子轉移數，(e) 樣品 Ag/NC-HS-M3 於 0.1 M KOH，轉速 1600 rpm 條件下測 ORR，測量方式以 LSV 進行分別第 1 次及第 1001 次的曲線，(f)樣品 Ag/NC-HS-M3 於 ORR 和 OER 雙功能測試，於 O ₂ 飽和的 0.1 M KOH 水溶液轉速 1600 rpm 中進行測試，掃描速率為 5 mVs ⁻¹ 。.....	28
圖 1-15 Ag/NC-M3 的 TGA 測試圖。.....	30
圖 1-16 樣品 Ag/NC-HS-M3 經過氮氣下煅燒 350 度維持 2 小時後的 SEM 圖(a) 及 TEM 圖(b)，樣品 Ag/NC-HS-M3 經過氮氣下煅燒 350 度維持 2 小時前後的(c) XRD 圖及(d) OER 圖。.....	30
圖 1-17 三金屬中空球 NiO/CoO/FeO _x (NiCoFe-HS)樣品的 SEM 圖(a) Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.5} -HS、(b) Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS、(c) Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.12} -HS、(d) Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.06} -HS。.....	32
圖 1-18 三金屬中空球 NiO/CoO/FeO _x (NiCoFe-HS)樣品的 TEM 圖(a) Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.5} -HS、(b) Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS、(c) Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.12} -HS、(d) Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.06} -HS。.....	33
圖 1-19 三金屬中空球 NiO/CoO/FeO _x (Ni ₁ Co ₁ Fe _x -HS)各比例樣品的 XRD 圖。.....	34

圖 1-20 (a)三金屬中空球 NiO/CoO/FeO _x (Ni ₁ Co ₁ Fe _x -HS)各比例樣品於 0.1 M KOH 及 1600 rpm 的條件下測量 OER 的 LSV 圖。(b) 對 OER 活性最好的樣品 Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS 將電位固定在過電位進行計時電位測定 12 小時的穩定性。(c)比較樣品 Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS 分別為第 1 次及電位固定在過電位進行計時電位測定 12 小時後 OER 的 LSV 圖。.....	35
圖 1-21 鎳鈷鐵中空球與金屬奈米粒子結合的樣品 SEM 圖：(a) Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.5} -HS、(b)Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS、(c) Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.12} -HS、(d) Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.06} -HS。	38
圖 1-22 鎳鈷鐵中空球與金屬奈米粒子結合的樣品 TEM 圖：(a) Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.5} -HS、(b)Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS、(c) Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.12} -HS、(d) Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.06} -HS。	39
圖 1-23 (a)樣品 Ag/ Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS 的高角度暗場 STEM (HAADF-STEM)的影像；(b-e) 高角度暗場影像對應的 EDS mapping Ni、Co、Fe、Ag；(f)將四個元素的 EDS mapping 疊圖。.....	40
圖 1-24 樣品 Ag/ Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS 的 EDS。	40
圖 1-25 樣品 Ag/ Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.5} -HS、Ag/ Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS、Ag/ Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.12} -HS、Ag/ Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.06} -HS 的 XRD 圖。.....	41
圖 1-26 樣品 Ag/ Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS 的 XPS 圖(a)全圖譜、(b) Ni2p、(c) Co2p、(d) Ag3d。	41
圖 1-27 (a) 樣品 Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS、Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS 於 0.1 M KOH，轉速 1600 rpm 條件下測 OER，測量方式以 LSV 進行，(b) 樣品 Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS 將電位固定在過電位進行計時電位測定 12 小時的穩定性，(c) 比較樣品 Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS 分別為第 1 次及電位固定在過電位進行計時電位測定 12 小時後 OER 的 LSV 圖，(d) 樣品 Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS、Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS 利用旋轉盤電極於 O ₂ 飽和的 0.1 M KOH 水溶液轉速 1600 rpm 中進行 ORR 測試，(e) 曲線顯示樣品 Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS 於 ORR 進行中過氧化物百分比和電子轉移數。(f) 樣品 Ag/Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS 於 ORR 和 OER 雙功能測試，於 O ₂ 飽和的 0.1 M KOH 水溶	

液轉速 1600 rpm 中進行測試，掃描速率為 5 mVs^{-1} 。	44
圖 2-1 不同前驅物金屬的 SEM 圖：(a) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， (b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及(d) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ，而(e-h)為各別的 TEM 圖。	54
圖 2-2 優先加入醋酸根陰離子的金屬前驅物金屬其 SEM 圖：(a) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，(b) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， (c) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 (d) $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 配 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，而(e-h)為各別的 TEM 圖。	57
圖 2-3 Ni/Co-N、Co/Ni-C 的 XRD 圖譜。	59
圖 2-4 Ni/Mn-N、Mn/Ni-C 的 XRD 圖譜。	59
圖 2-5 Co/Mn-N、Mn/Co-C 的 XRD 圖譜。	60
圖 2-6 Co/Fe-N、Fe/Co-C 的 XRD 圖譜。	60
圖 2-7 探討單一金屬的 SEM 圖：(a) 條件一前驅物只加硝酸鎳、(b) 條件二前驅 物只加醋酸鈷、(c)條件三前驅物只加醋酸鈷再額外加入硝酸鈉，(d-f)為各別條件 的 TEM 圖。	62
圖 2-8 樣品 Ni/Co-N 不同油胺使用量的 SEM 圖：(a)未加入油胺，(b)加入 0.8 mL 的油胺為原本系統的兩倍量，(c)加入 1.2 mL 的油胺為原本系統的三倍量的 SEM 的，然而(d-f)分別為各別的 TEM 圖譜。	64
圖 2-9 添加不同量油胺的 XRD 圖譜。	65
圖 2-10 樣品 Ni/Co-N 於合成時額外加入不同量的硝酸鈉於加入沉澱劑前，不同 硝酸鈉使用量的 SEM 圖：(a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 3 mL 的硝酸鈉。	66
圖 2-11 樣品 Ni/Co-N 於合成時額外加入不同量的硝酸鈉於加入沉澱劑前，不同 硝酸鈉使用量的 TEM 圖：(a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 3 mL 的硝酸鈉。	

.....	67
圖 2-12 樣品 Co/Fe-N 於合成時額外加入不同量的硝酸鈉於加入沉澱劑前，不同硝酸鈉使用量的 SEM 圖：(a) 0 mL、(b) 1 mL 的硝酸鈉，而(c-d)為個別的 TEM 圖。	68
圖 2-13 樣品 Mn/Ni-N 於合成時額外加入不同量的硝酸鈉於加入沉澱劑前，不同硝酸鈉使用量的 SEM 圖：(a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 4 mL 的硝酸鈉。	70
圖 2-14 樣品 Mn/Ni-N 於合成時額外加入不同量的硝酸鈉於加入沉澱劑前，不同硝酸鈉使用量的 TEM 圖：(a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 4 mL 的硝酸鈉。	71
圖 2-15 樣品 Ni/Co-N 於合成時加入不同量的 APTMS 修飾，不同 APTMS 使用量的 SEM 圖：(a) 0 μ L、(b) 100 μ L、(c) 200 μ L、(d)300 μ L 的 APTMS。	73
圖 2-16 樣品 Ni/Co-N 於合成時加入不同量的 APTMS 修飾，不同 APTMS 使用量的 TEM 圖：(a) 0 μ L、(b) 100 μ L、(c) 200 μ L、(d)300 μ L 的 APTMS。	74
圖 2-17 樣品 Ni/Co-N 於合成時加入不同量的 APTMS 修飾，不同 APTMS 使用量的 OER 圖以 LSV 測量分別為第 1 次及第 1001 次：(a) 0 μ L、(b) 200 μ L、(c) 300 μ L 的 APTMS。	76
圖 2-18 將中空球及實心球樣品分散於混合溶劑(IPA:DI Water = 1:3) 進行懸浮度測試經過 (a) 0h、(b) 6h (c) 10h (d) 24 h 後的照片，分別左邊為中空球溶液右邊為實心球溶液。	77
圖 2-19 中空球形成示意圖。	79

表目錄

表 1-1 樣品 Ag/NC-HS-M3 的元素分析。	24
表 1-2 樣品 NC-HS 和 Ag/NC-HS-M3 的 XPS 表面元素分析(Atomic %)。	25
表 1-3 樣品 Ag/ Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS 的元素分析。	40
表 1-4 樣品 Ag/ Ni ₁ Co ₁ Fe _{0.25} -HS 的 XPS 表面元素分析。	42
表 2-1 將帶有硝酸根的金屬前驅物先加入系統中	52
表 2-2 將帶有醋酸根的金屬前驅物先加入系統中	55

第一章、奈米銀修飾鎳鈷氧化物中空球作為無碳雙功能電催化劑進行氧還原和析氧反應

一、研究動機

現今於充放電裝置金屬-空氣電池中的催化劑中，被要求具氧氣還原(ORR)和析氧反應(OER) 的雙效活性¹。所以催化劑必須具有雙功能催化活性，然而在兩者催化活性上 RuO₂ 和 Pt/C 分別有著 OER 和 ORR 優越的活性，但兩者皆非常昂貴並且在反應過程中無法長期穩定，所以極力需要尋找替代材料²⁻³。

然而在替代材料上，低成本和高穩定性的過渡金屬氧化物引起大家的興趣，於過去研究也顯示過渡金屬氧化物具有 OER 的活性⁴⁻¹⁰。然而在材料結構上，過去文獻顯示中空的结构是 OER 催化劑的理想結構，因為其具有高孔隙度和活性位點¹¹。其中 Deli Wang 提出以碳支撐 NiCo₂O₄ 中空球結構的材料 NiCo₂O₄ / C¹²，而 Ruizhi Yan 用碳球當做硬模板提出 CoFe₂O₄ 空心球¹³。這些研究都證明中空球結構於 OER 催化活性較為優越，但皆依賴碳材料作為支撐或模板。

而在過去也有大量研究是利用碳材料與過渡金屬氧化物相結合得到傑出的雙功能 OER / ORR 的活性¹⁴⁻¹⁶，於這些研究中顯示摻雜（N 摻雜）的碳不僅提供高導電性對於雙功能 OER / ORR 的催化更是不可或缺的¹⁷⁻²¹。但在 OER 的反應過程中激烈的析出氧氣氣泡可能會使碳材料從催化劑上剝落，而另一方面碳材料本身性質也非熱動力學穩定的，所以可能於 OER 過程中會有腐蝕性的問題產生，所以必須使用無碳的催化劑才能得到長效穩定的雙功能電催化劑²²⁻²³。

為了實現無碳且穩定的雙功能電催化劑，我們的目標是利用過去文獻曾報導具有高導電性及 ORR 催化活性的銀奈米粒子²⁴⁻²⁵，並修飾於具有 OER 活性的金屬氧化物中空球結構的表面，希望利用此材料取代過往以碳材料為基底的催化劑，期望得到具有雙功能催化活性又能避免碳材料於 OER 不穩定問題的催化劑。

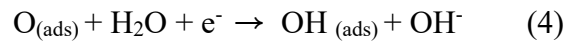
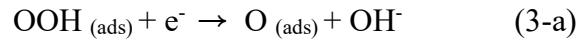
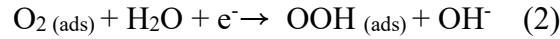
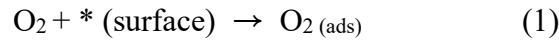
二、背景介紹及文獻回顧

2.1 氧氣還原反應 Oxygen Reductive Reaction (ORR)

氧氣還原反應(ORR)，全反應為四電子轉移，反應途徑分別有經由兩次二電子轉移，也有直接一次四電子轉移使氧氣還原²⁶⁻²⁷，然而四電子轉移的反應在動力學上是遲緩的，所以希望藉以催化劑的幫助降低反應能隙，以利加速 ORR 的進行，並以直接四電子轉移的方式而非以兩步驟二電子轉移形式進行反應。

在目前最佳的 ORR 商用催化劑為 Pt/C，但是因為 Pt 為稀有金屬所以價格昂貴，因此不利於大量商業應用²⁸。因此過去有許多研究致力於以價格便宜的材料取代白金作為 ORR 的催化劑使用，例如：過渡金屬(Fe、Co、Ni、Mn)²⁹⁻³¹、經摻雜的碳材料³²⁻³³、金屬有機骨架材料³⁴。

ORR 於鹼性條件反應途徑如下³⁵:



第(1)步氧氣吸附於催化劑表面並產生 $\text{O}_{2(\text{ads})}$ ，而第(2)步進行第一個電子轉移並產生 $\text{OOH}_{(\text{ads})}$ ，在第(3)步中進行第二個電子的轉移並產生 $\text{O}_{(\text{ads})}$ 或是 HO_2^- ，分別為(3-a)及(3-b)兩種反應途徑，在第(4)步會進行第三個電子轉移，由 $\text{O}_{(\text{ads})}$ 形成 $\text{OH}_{(\text{ads})}$ ，第(5)步則進行最後一個電子轉移並產生 OH^- 。

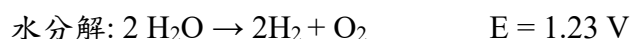
然而在步驟(3)中，反應途徑是經由(3-a)或是(3-b)決定 ORR 是直接進行四電

子轉移還是兩步驟的二電子轉移反應。若是反應經由(3-b)，會生成 HO_2^- 並從表面上脫去，必須再進一步還原成 OH^- 得重新吸附到催化劑表面，造成 ORR 速率降低以及能量損失，因此可以藉由偵測 ORR 中 HO_2^- 的產率來判定是否為一次性的四電子轉移。

2.2 析氧反應 Oxygen Evolution Reaction (OER)

析氧反應(OER)，又稱水分解反應，利用電解水產生氧氣和氫氣，和 ORR 相同是四電子轉移的反應，反應式如下³⁶⁻³⁷:

OER 於鹼性條件的反應途徑:



雖然析氧反應的標準氧化電位是 1.23 V 但實際上進行水分解時需要的電壓通常大於 1.23 V，因為其反應路徑牽涉四個電子轉移，然而每顆電子轉移時都必需要克服一定的能障，所以 OER 在動力學上是遲緩的，因此必須利用催化劑來降低 OER 所需之電壓，使其更接近 1.23 V³⁸⁻³⁹。

然而在判斷催化劑於 OER 活性時，可以利用過電位(overpotential)當作指標，越低的過電位表示能利用越少能量啟動析氧反應發生，也表明催化劑的 OER 活性越好。過電位公式如下³⁷:

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

而目前最傑出的 OER 催化劑為 RuO_2 及 IrO_2 ，但這兩種催化劑與 ORR 的 Pt/C 一樣的問題，都因為稀少所以非常昂貴，所以也有許多研究致力於開發非貴重金屬的 OER 催化劑。然而在反應條件下通常選擇鹼性環境因為對於電極及催化劑的腐蝕性較低，所以在鹼性環境下進行的 OER 在穩定度上通常會比較好。

2.3 ORR 及 OER 催化活性之催化劑應用

在清潔能源及可持續裝置的金屬-空氣電池-Metal-air batteries (MABs)，是利用金屬及空氣來進行充放電，於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^- (即 ORR)；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)⁴⁰。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⁴¹⁻⁴³。而在這種可充電的金屬-空氣電池中，要求具有氧氣還原(ORR)和析氧反應(OER)雙效活性的催化劑，因為 OER 及 ORR 的反應都是緩慢的，使用具有雙效的催化劑才能使電池的充放電時能夠更有效率^{40, 44}。

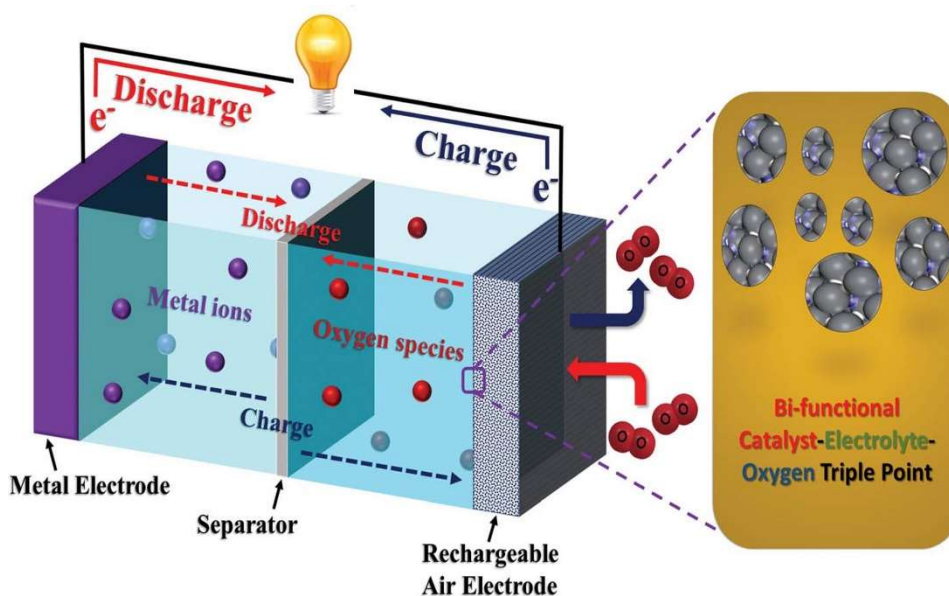


圖 1-1 可充電金屬-空氣電池及其工作原理的示意圖，電化學氧氣反應發生在雙功能催化劑上⁴⁵。

2.4 經摻雜的碳當作載體的雙功能催化劑及碳材料問題

過去有大量研究使用碳材料與低成本金屬氧化物結合得到具有雙功能 OER / ORR 活性的催化劑，因為多種摻雜（N 摻雜）和高導電性的碳於實現高性能雙功能 OER / ORR 活性是必不可少。

Yongye Liang 等人利用熱迴流及水熱的方式，在石墨稀上生長 Co_3O_4 的奈米粒子，合成出 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-rGO}$ 複合材料，並指出 Co_3O_4 與石墨稀的結合具有協同效應，得到良好的雙催化活性，雖然於 ORR 有良好穩定性，但是沒提供 OER 穩定性測試⁴⁶。

Yi Xie 等人利用鈷前驅物與氧化石墨稀及硼氫化鈉於溶液中混合後將沉澱物鍛燒得到 CoO_x 奈米粒子與摻雜 B 及 N 的石墨稀結合得到 $\text{CoO}_x\text{NPs/BNG}$ 當作高效的 OER/ORR 雙效催化劑，但於 OER 經過 3000 次循環後開始有 decay 的現象¹⁶。

Jim Yang Lee 將錳鈷鐵比例 1:1:1 的奈米顆粒結合利用水熱法製備的氮摻雜還原的氧化石墨烯 (N-rGO) 奈米片上得到 MCF-N-rGO 當作雙效催化劑於 OER/ORR 的電位差 (ΔE) 為 0.93 V，但於 OER 穩定性測試經過 200 次循環即有嚴重的衰退⁴⁷。

可以發現許多經摻雜的碳當作載體的材料於 OER 皆顯示無法長效穩定的情形，因為其一 OER 過程激烈產生的氧氣容易使碳材料剝離，其二因為碳本身為熱不穩定，容易於反應過程中可能發生碳氧化(腐蝕)問題影響，所以綜合兩個原因造成碳材料於 OER 過程中無法長效穩定^{1,22}。

2.5 具有 OER 催化性材料探討

對於鹼性電解質環境的 OER，過渡金屬 (Mn, Fe, Co, 和 Ni) 被發現有催化活性的表現，包含氧化物^{10, 48-49} 和氫氧化物⁵⁰⁻⁵²，但是其中單個金屬氧化物的 OER 反應性相對低，順序分別 $\text{NiO}_x > \text{CoO}_x > \text{FeO}_x > \text{MnO}_x$ ⁵³。奈米結構的鎳鈷氧

化物作為催化水氧化反應有希望的候選者已經被深入研究。例如，報導了通過氨蒸發誘導生長合成鎳鈷氧化物奈米線，並觀察到比氧化鈷奈米線更好的析氧活性⁵³；在通過還原途徑製備的中空奈米海綿的情況下也表現出類似的觀察結果，表明雙金屬比起單金屬更為導電所以活性更佳⁵⁴。然而在催化劑的物理性質探討中，於催化劑結構變化往往也會對催化活性造成影響，例如催化劑表面積。過去報導中曾說明中空結構因具有高孔隙度而能形成更多的 OER 活性位點，在中空結構應用於 OER 催化反應中的有 Deli Wang 曾報導了以碳支撐 NiCo_2O_4 空心球結構的材料 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ ¹²，而 Ruizhi Yan 則用碳球當做硬模板合成 CoFe_2O_4 空心球¹³。這些都證明中空結構於 OER 更加活躍。

2.6 金屬銀對於 ORR 催化活性及導電性探討

對於鹼性電解質中的 ORR，高導電性的金屬 Ag 被發現具有傑出的 ORR 活性，可以使 ORR 進行四電子轉移²⁴⁻²⁵，而且銀的高導電性也可確保快速的電子轉移以降低催化劑-電解質和催化劑-電極界面的 Schottky barriers 藉以幫助導電性較差的金屬氧化物⁵⁵改善整體電化學活性。過去文獻也提到銀尺寸會影響 ORR 的活性，若金屬銀奈米粒子尺寸越小則能得到較好的 ORR 活性²⁵。但是金屬銀奈米粒子於過去文獻得知其表面能大容易聚集形成大尺寸的銀顆粒⁵⁶⁻⁵⁷，因此如何有效地將金屬銀奈米粒子選擇性地與金屬氧化物結合是有困難的，使得完美的 Metal/Metal oxide 界面是不容易合成的，若無法有效結合則使得催化活性無法獲得提升。

2.7 摻雜鐵於具有 OER 活性材料的研究

過去文獻提及於鎳鈷金屬氧化物中摻雜鐵能夠提升整體 OER 活性。從結構方面探討因鐵容易吸收電解質中 OH^- 促進 $\text{Ni}(\text{OH})$ 或 $\text{Co}(\text{OH})$ 更容易轉換成 OER 活性物質 NiOOH 或 CoOOH 因此提升 OER 活性。然而在活性方面探討其中文獻計算各別的 TOF 顯示 FeOOH 具有比 CoOOH 和 NiOOH 更高的 OER 活性，但從導電性方面來說 FeOOH 是一種絕緣體，而 CoOOH 在 OER 電位則是導電性佳並測試將兩者結合後的 CV，其中顯示 $\text{Co}^{2+/3+}$ 的電位對 Fe 含量具有強烈依賴性，因此表明 Fe 和 Co 之間存在強電子耦合，並推測 CoOOH 提供導電性給 Fe 並替代 Co 作為 OER 催化中最具有活性的活性位點，而 Fe 摻雜入 NiOOH 也有類似的效果。^{58,59}

三、實驗樣品合成及實驗方法

3.1 實驗藥品

1. Nickel(II) nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 硝酸鎳(II)六水合物, Alfa Aesar
2. Cobalt(II) acetate tetrahydrate, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 醋酸鈷(II)四水合物, Alfa Aesar
3. Oleylamine, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$, 油胺, Acros Organics
4. (3-Aminopropyl)trimethoxysilane(APTMS), $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 3-氨基丙基三甲氧基硅烷, Acros Organics
5. Tetrabutylammonium hydroxide(TBAOH), $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{OH})$, 四丁基氫氧化銨, Acros Organics
6. N,N-dimethylformide(DMF), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 二甲基甲醯胺, ECHO
7. Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 乙醇, ECHO
8. Silver nitrate, AgNO_3 , 硝酸銀 Sigma-Aldrich

3.2 催化劑合成

3.2.1 合成鎳鈷雙金屬中空球 (NC-HS)

取 46 mL N,N-dimethylformide (DMF)於 100 mL 圓底燒瓶中，加入 1 mL 0.2 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ，接著再加入 0.4 mL oleylamine，室溫攪拌 15 分鐘後加入 1 mL 0.2 M $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ，再加入 1 mL Tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH)，將整個反應瓶置入油浴鍋中迴流 90 °C 維持 9 h 後，利用乙醇洗三次後加入 11 mL DMF 並將溶液移至鐵氟龍杯進行水熱 170°C 維持 3 小時，反應結束後用乙醇清洗三次後加入 40 mL 乙醇並加入 200 μL (3-Aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS)，將上述溶液裝入 100 mL 圓底燒瓶中並置入油浴鍋中迴流 80°C 維持 4 h，反應結束利用乙醇洗三次，並於 60°C 烘箱 overnight，即可得到 NiO/CoO-hollow spheres (NC-HS)。若將 oleyl

amine 移除，得到 NiO/CoO-solid core (NC-SC)；若將 TBAOH 移除，得到 NiO/CoO (NC)。

3.2.2 將鎳鈷中空球與金屬銀結合

3.2.2.1 利用水熱法將銀生長於鎳鈷球體表面 (Ag/NC-HS-M1)

前面步驟與合成鎳鈷中空球相同，但不經過水熱反應，直到 APTMS 迴流結束後，利用乙醇洗三次，清洗完畢後加入 11 mL DMF 及 0.1 mL 或 0.3 mL 或 0.5 mL 的 0.1 M AgNO₃ 並將溶液移至鐵氟龍杯進行水熱反應 170°C 維持 3 h，反應結束後利用乙醇洗三次，置入 60°C 烘箱烘乾。

3.2.2.2 修飾 APTMS 後經水熱反應再利用迴流法將銀生長於鎳鈷球體表面 (Ag/NC-HS-M2)

前面步驟與合成鎳鈷中空球相同，但不經過水熱處理，直到修飾完 APTMS 並利用乙醇清洗完，將產物移至 11 mL DMF 再將溶液移至鐵氟龍杯進行水熱反應 170°C 維持 3 h，反應結束利用乙醇洗三次，清洗完畢後加入 30 mL DMF 再加入 0.1 M AgNO₃ 0.3 mL，並將溶液移置 100 mL 圓底燒瓶中並置入油浴鍋中迴流 80°C 維持 1 h，反應結束後利用乙醇洗三次，置入 60°C 烘箱烘乾。

3.2.2.3 水熱反應結束後再修飾 APTMS 最後利用迴流法將銀生長於鎳鈷球體表面 (Ag/NC-HS-M3)

前面步驟與合成鎳鈷中空球相同，直到 APTMS 迴流結束後，利用乙醇洗三次，清洗完畢後加入 30 mL DMF 再加入 0.1 M AgNO₃ 0.3 mL，並將溶液移置 100 mL 圓底燒瓶中並置入油浴鍋中迴流 80°C 維持 1 h，反應結束後利用乙醇洗三次，置入 60°C 烘箱烘乾。

3.3 催化劑鑑定方法

3.3.1 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy)

掃描式電子顯微鏡(SEM)型號為 FEI Inspect F50，加速電壓為 5 kV。試片製備方法為將少許粉末分散在酒精中，再以毛細管吸取滴於矽晶片上。

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

穿透式電子顯微鏡(TEM)型號為 JEOL TEM-3010，加速電壓為 200 kV。試片製備方法為將少許粉末分散在酒精中，再以滴管吸取滴於 400 mesh 的銅網上。

3.3.3 X-ray 繞射分析儀(X-ray diffraction)

X 光繞射儀型號為 Bruker 的 D2 PHASER。D2 PHASER 使用銅 K α 之 X 光燈源，粉末樣品放置於樣品盤，掃描範圍為二倍角(2 Theta)從 5 度到 85 度。

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

電子能譜儀(XPS)型號為 PHI 5000 VersaProbe。試片製備方法為將少許粉末分散在酒精中，再以毛細管吸取滴於矽晶片上。

3.3.5 ICP-OES/MS(感應耦合電漿原子發射光譜儀/質譜)

感應耦合電漿(ICP-MS)型號為 THERMO-ELEMENT XR。樣品製備方法為將 1 mg 粉末溶於 1 mL 濃硫酸及 0.1 mL H₂O₂ 的混合溶液中。

3.4 電化學測量

3.4.1 氧氣還原反應之電化學測量

將 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、Hg/HgO 為參考電極的三電極系統測量⁶⁰。

Hg/HgO 與 RHE (reversible hydrogen electrode) 電位轉換⁶¹:

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

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 5 mm RDE 電極表面，待風乾後，再滴上 10 μL nafion (0.1% 的酒精溶液) 以防催化劑脫落，以 Pt wire 為輔助電極、Hg/HgO 為參考電極，在氧氣飽和的 0.1 M KOH_(aq) 溶液下測量，轉速為 1600 rpm，掃速為 5 mVs⁻¹，掃描電位 0 V ~ -1.0 V⁸。

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 Pt wire 為輔助電極、Hg/HgO 為參考電極，在氧氣飽和的 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 V ~ -1.0 V。藉由公式可求得 HO₂⁻ 百分比及電子轉移數^{10, 62}。

$$\%(\text{HO}_2^-) = \frac{200 \times \frac{I_{\text{Ring}}}{N}}{I_{\text{Disk}} + \frac{I_{\text{Ring}}}{N}}$$
$$n = \frac{4I_{\text{Disk}}}{I_{\text{Disk}} + \frac{I_{\text{Ring}}}{N}}$$

I_{Disk} :盤電流 (Disk current) I_{Ring} :環電流 (Ring current) N :收集效率 (current collection efficiency)

$N = I_{\text{Ring}} / I_{\text{Disk}}$ 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。

3.4.2 析氧反應之電化學測量

將 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，取已配好的催化劑懸浮溶液 (1 mg/ 1 mL) 20 μL 點在直徑 5 mm RDE 電極表面，以 RDE 在 1600 rpm 下測量。催化劑量為 0.2 mg/cm^2 ，電解質為 0.1 M $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 。掃速為 10 mVs^{-1} ，掃描電位 0~1.2 V(v.s Hg/HgO)。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-corrected⁶³⁻⁶⁴:

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

$E_{\text{Hg}/\text{HgO}} + 0.059 \text{ pH} + E^{\circ}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 為 Hg/HgO 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} 為電子從電極表面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} ⁶⁵。

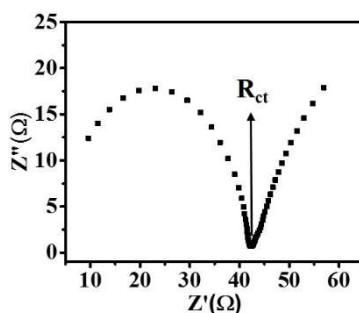


圖 1-2 阻抗示意圖

四、實驗結果

4.1 合成具有 OER 活性的雙金屬中空球

從過去文獻得知過渡金屬鎳及鈷的氧化物具有 OER 催化活性^{5-6,11-12}，所以本文催化劑合成一開始先合成具有 OER 活性的鎳鈷雙金屬中空球 NiO/CoO-hollow spheres (NC-HS)，然而為了證實中空球形成的原因也探討兩個控制條件為未加油胺以及未加沉澱劑 TBAOH 的條件，分別得到 NiO/CoO-solid core (NC-SC) 以及 NiO/CoO (NC)。

4.1.1 鑑定

產物的型態和細節結構利用 SEM 及 TEM 研究，圖 1-3(a) SEM 表明形成單分散且表面平滑的 NiO/CoO 球型結構，球體直徑約 100-200 nm，而圖 1-3(d) 的 TEM 影像顯示為中空球結構，因此顯示我們成功得到鎳鈷中空球產物 NiO/CoO-hollow sphere (NC-HS)。為了證實中空球形成的原因，我們做了兩組控制實驗，其一將界面活性劑油胺從系統中移除，於圖 1-3(b) 顯示為表面粗糙的球型結構，大小約 100-300 nm，圖 1-3(e) 的 TEM 影像可以發現為實心球結構，我們稱此鎳鈷的實心球結構為 NiO/CoO-solid core (NC-SC)，另一個控制條件為將沉澱劑 TBAOH 從系統中移除，從 SEM 圖 1-3(c) 影像顯示為許多小顆粒結構，然而從 TEM 圖 1-3(f) 影像得知為許多實心顆粒結構我們稱此樣品為 NiO/CoO (NC)。

中空、實心、顆粒的晶相結構於圖 1-4 顯示皆為相同晶相的 XRD 圖譜，衍射峰包含 CoO(JCPDS No. 71-1178) 及 NiO(JCPDS No. 89-5881)。在此可以發現需要經由 800 度高溫才能生成的 CoO 結構，在此 170 度合成步驟的系統產生。

4.1.2 電化學測量

比較中空球結構 NC-HS 及實心球結構 NC-SC 的 OER 催化活性的差別，催化劑對於 OER 的表現測量於 0.1 M KOH 水溶液轉速 1600 rpm 中進行，圖 1-5 顯示 NC-HS 中空球結構呈現較低的過電位 0.36 V，比起實心球結構 NC-SC 呈現較

高過電位 0.39 V，然而在穩定度的測試中，經過 1000 次循環後中空球結構的 NC-HS 得到優越的穩定性，然而實心球結構的 NC-SC 電流密度衰退 14%，表明中空球結構 OER 穩定性優於實心球結構。

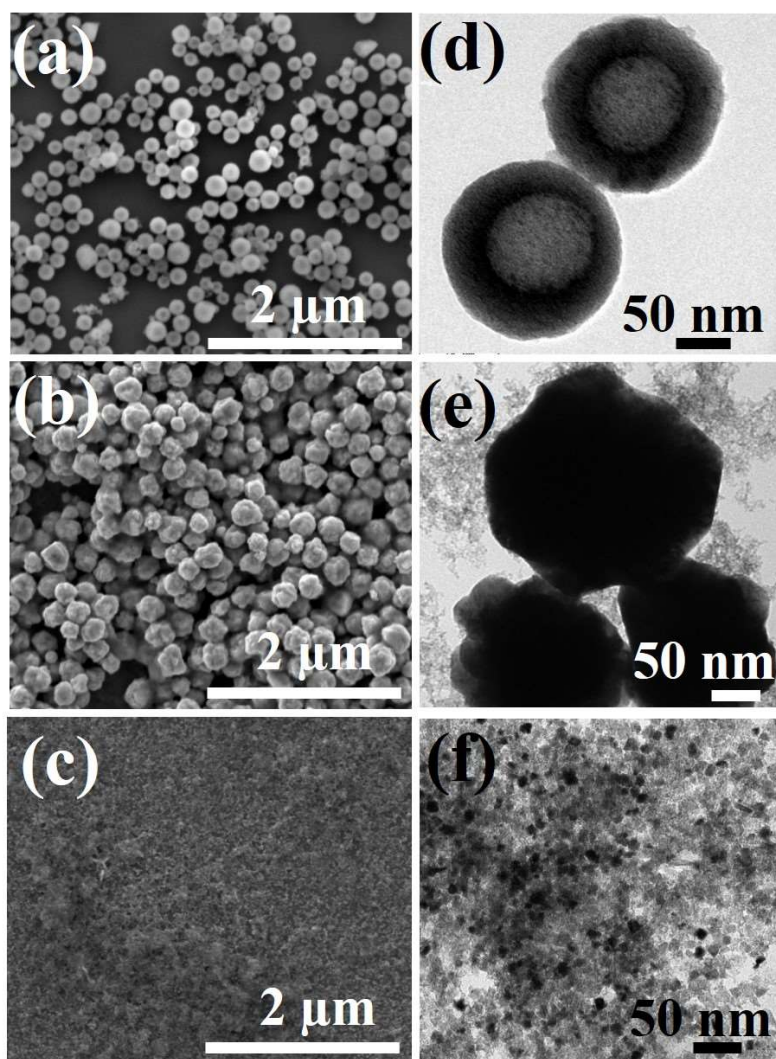


圖 1-3 雙金屬中空球系統的產物 SEM 圖：(a) 原始條件得到的產物 NiO/CoO-hollow spheres (NC-HS)、(b) 未加油胺的產物 NiO/CoO-solid core (NC-SC)、(c) 未加沉澱劑 TBAOH 的產物 NiO/CoO (NC)，(d-f)為個別的 TEM 圖。

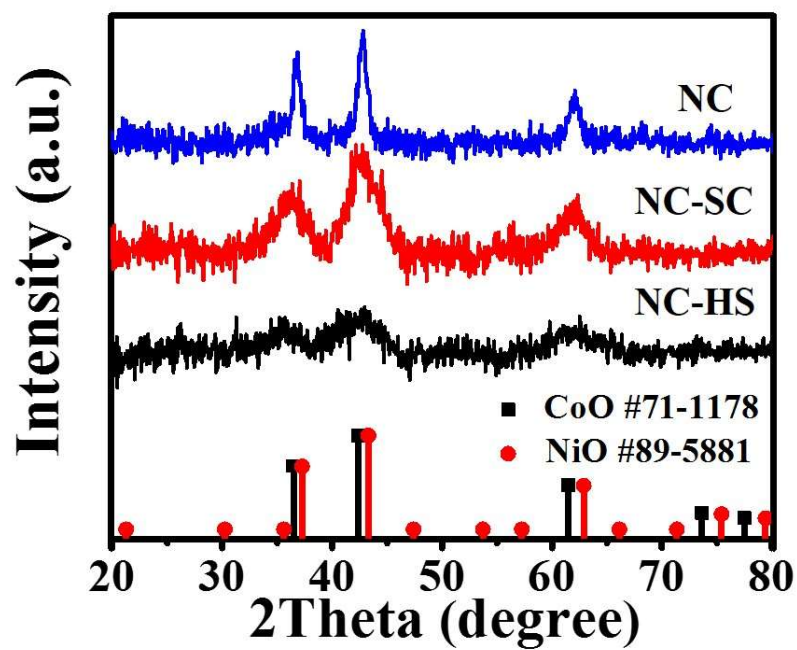


圖 1-4 原始條件得到的產物 NiO/CoO-hollow spheres (NC-HS)、未加油胺的產物 NiO/CoO-solid spheres (NC-SC)、未加沉澱劑 TBAOH 的產物 NiO/CoO (NC)各別的 XRD 圖。

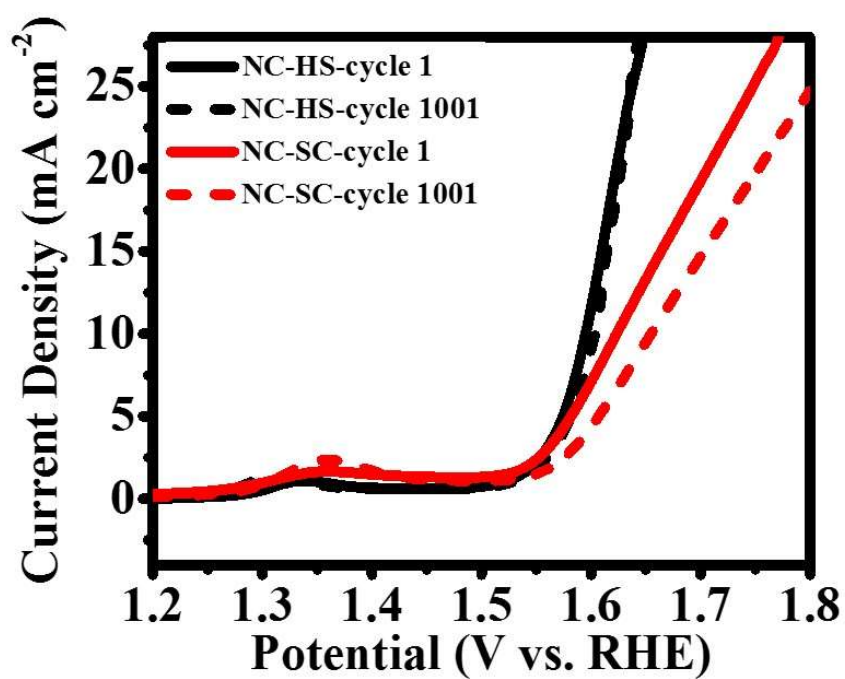


圖 1-5 NC-HS 及 NC-SC 的 OER 測量的 LSV 圖，分別為第 1 次及第 1001 次。

4.2 將雙金屬中空球與奈米金屬銀結合

本文嘗試三種不同方法希望能將具有 OER 活性的鎳鈷中空球表面與具有 ORR 活性的金屬奈米銀粒子完美結合，致力於得到無碳雙效催化劑。

4.2.1 利用水熱法將銀生長於鎳鈷球體表面 (Ag/NC-HS-M1)的鑑定

將未經水熱處理合成鎳鈷中空球修飾完 APTMS 後以 DMF 為溶劑加入三種不同量 AgNO_3 進行 170 度水熱反應，利用 DMF 還原銀離子生成銀奈米粒子於球體表面，在此多做一組控制實驗，將未修飾 APTMS 的鎳鈷中空球加入 0.3 mL AgNO_3 進行相同水熱反應 AgNO_3 。於 SEM 圖 1-6(a) 顯示 加入 0.1 mL AgNO_3 ，觀察到雖然 Ag 有生長在部分球體表面，但是無法均勻生長於每顆中空球表面，從 TEM 圖 1-7(a)則觀察到大小約 25-30 nm 的 Ag 分佈於中空球表面但涵蓋面積小，而 SEM 圖 1-6(b)為加入 0.3 mL AgNO_3 ，觀察到 Ag 可以生長於每一顆中空球表面，從 TEM 圖 1-7(b)觀察到大小約 25-40 nm 的 Ag 分佈於中空球表面且分佈面積較大，最後嘗試硝酸銀的加入量為 0.5 mL，SEM 圖 1-6(c) 發現 Ag 雖能夠生長於中空球表面但出現大塊 Ag 顆粒，從 TEM 圖 1-7(c)觀察到球體表面形成大塊銀大小約 50 nm 且分佈不均勻。然而在此額外進行的控制實驗，將表面未修飾 APTMS 的空中球與 0.3 mL AgNO_3 進行水熱反應，於圖 1-6(d)發現許多顆粒狀的粒子而非原始的球體結構，而 TEM 圖 1-7(d)顯示中空結構明顯被破壞，說明 APTMS 不僅可以讓 Ag 選擇性地生長於球體表面，也可以保護中空球型結構穩定存在。圖 1-8 的 XRD 可以發現 Ag 訊號(JCPDS 87-0720)，表明有成功還原金屬銀陽離子生成金屬銀奈米粒子，然而隨著添加量上升訊號也變得較為尖銳，表示添加量上升，Ag 的尺寸也會上升，此結果與 TEM 結果一致。上述結果中我們認為硝酸銀加入量為 300 μL 最為恰當，能夠將銀奈米粒子均勻生長於球體表面，並以此當做 Ag/NC-HS-M1 的代表，但是我們認為銀的尺寸 25-40 nm 還是太大，我們希望能夠調整實驗條件得到較小尺寸的銀。

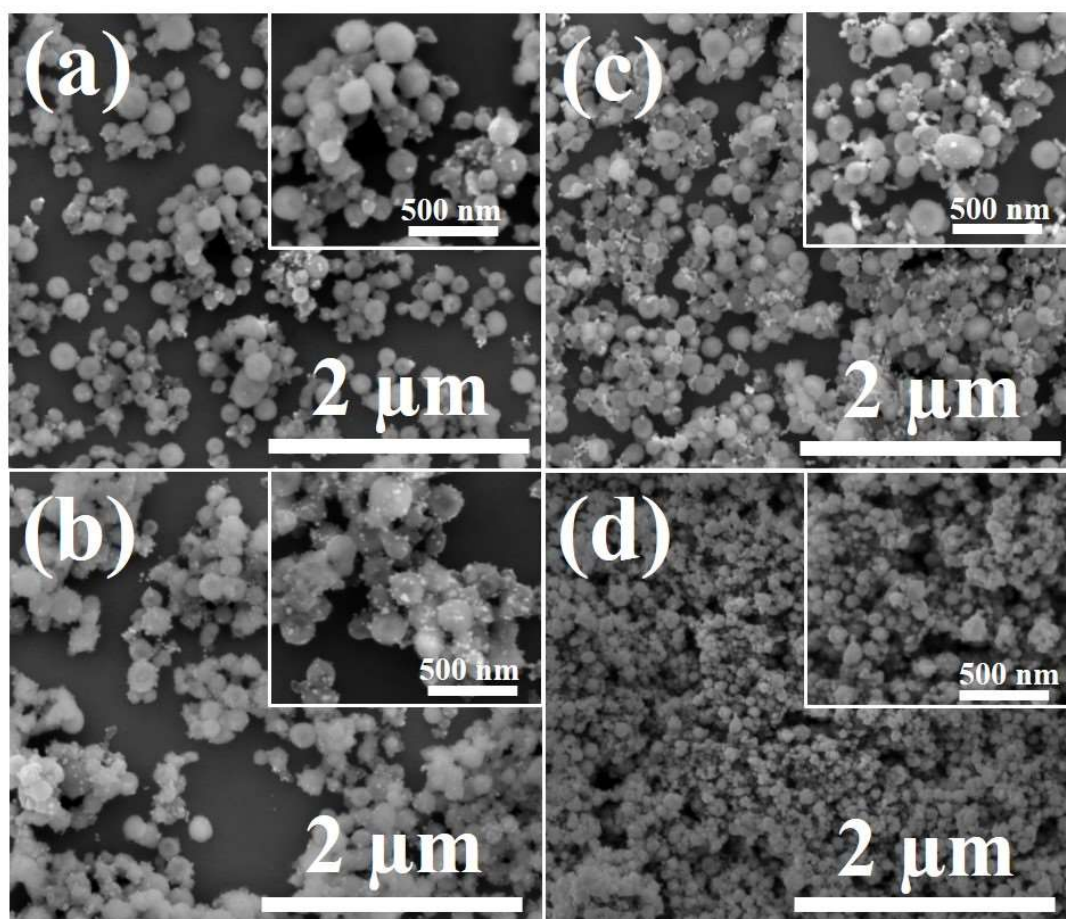


圖 1-6 利用 DMF 於水熱反應中將銀離子還原成銀奈米粒子生長於球體表面的 SEM 圖: (a) 0.1 mL、(b) 0.3 mL、(c) 0.5 mL 的 AgNO_3 ，(d) 未修飾 APTMS 並且與 0.3 mL AgNO_3 進行水熱反應。

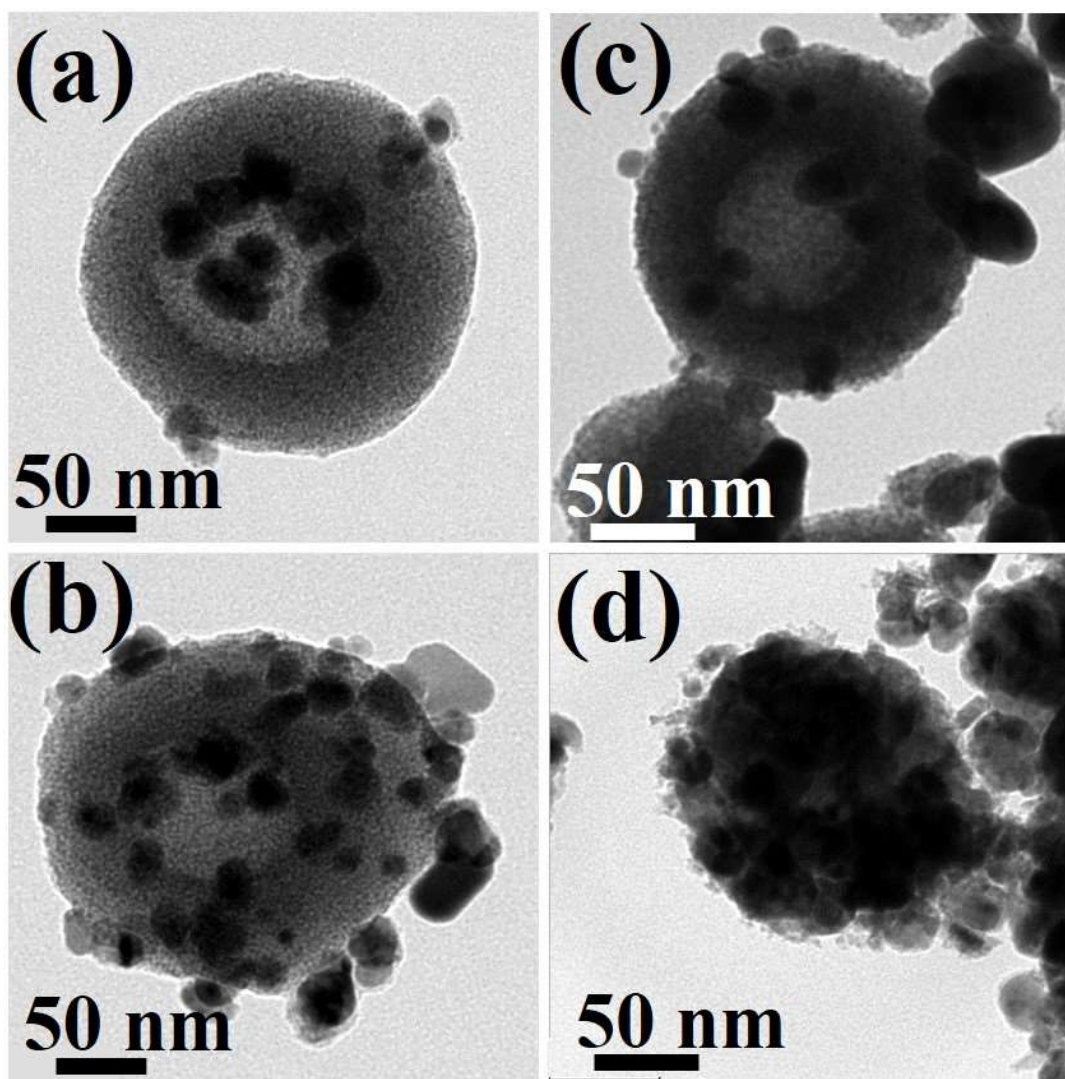


圖 1-7 利用 DMF 於水熱反應中將銀離子還原成銀奈米粒子生長於球體表面的 TEM 圖: (a) 0.1 mL、(b) 0.3 mL、(c) 0.5 mL 的 AgNO_3 ，(d) 未修飾 APTMS 並且與 0.3 mL AgNO_3 進行水熱反應。

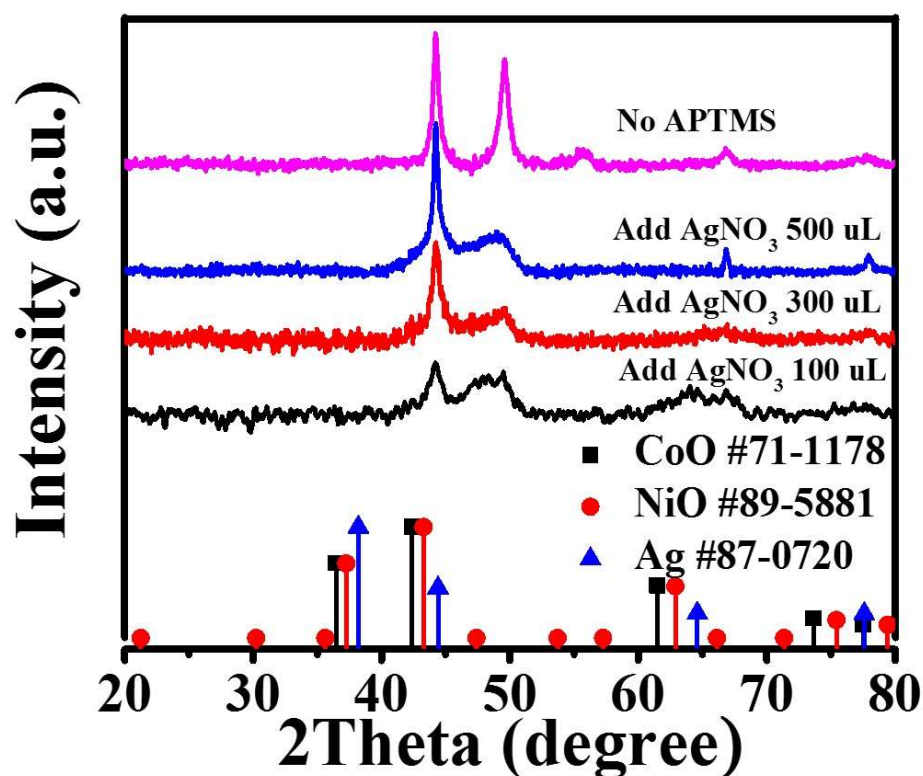


圖 1-8 反應加入 0.1 mL、0.3 mL、0.5 mL 的 AgNO_3 及未修飾 APTMS 並且與 0.3 mL AgNO_3 進行水熱反應的 XRD 圖。

4.2.2 修飾 APTMS 後經水熱反應再利用迴流法將銀生長於鎳鈷球體表面 (Ag/NC-HS-M2) 的鑑定

於先前反應雖然已經能夠使銀奈米粒子均勻生長於球體表面，但是我們希望能夠得到較小尺寸的銀，然而我們推測所使用的水熱法為高溫高壓較容易使銀奈米粒子聚集而生成較大顆的銀奈米粒子，所以在此我們調整實驗條件，修飾完 APTMS 後進行水熱反應完後，我們再利用較為低溫且常壓的 80 度迴流生長銀奈米粒子，於圖 1-9(a)的 SEM 圖顯示球體表面的銀數量非常稀少，圖 1-9(b)的 TEM 也觀察到球體表面只有少量大小約 15-40 nm 的銀，圖 1-9(c)的 XRD 圖依然有 Ag 訊號(JCPDS No. 87-0720)，表明依然有生長少許的銀，在此推測因 APTMS 經過水

熱，令銀的選擇性急遽下降，所以我們必須再調整實驗條件，讓 APTMS 免於遭受水熱的破壞。

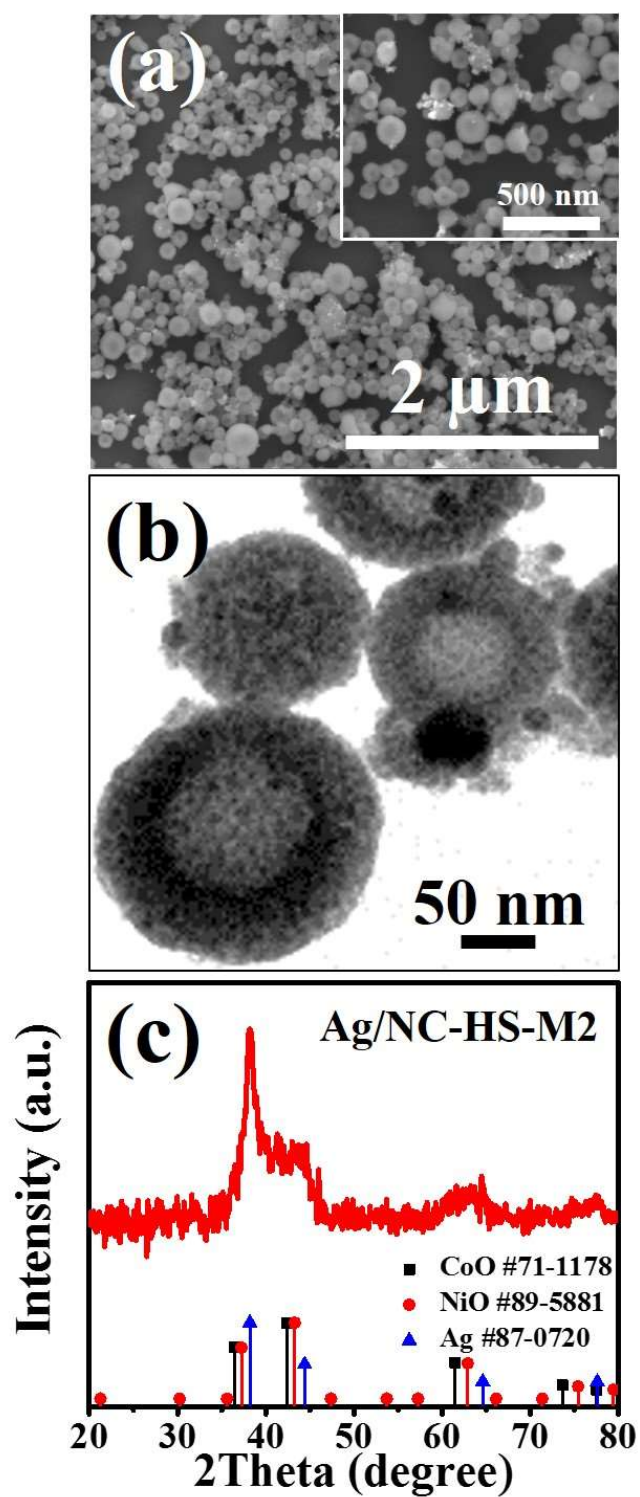


圖 1-9 在 APTMS 經過完水熱後，再利用迴流法進行修飾銀的反應的 SEM 圖(a)、TEM 圖(b)及

XRD 圖(c)。

4.2.3 水熱反應結束後再修飾 APTMS 最後利用迴流法將銀生長於鎳鈷球體表面 (Ag/NC-HS-M3) 的鑑定

為了避免 APTMS 遭受水熱的破壞，所以我們將水熱再移至修飾 APTMS 之前，讓鎳鈷中空球先進行水熱反應後再進行 APTMS 修飾，並在修飾完畢後以較溫和的迴流反應進行生長奈米銀粒子於中空球體表面，於圖 1-10(a)的 SEM 圖可以看到許多非常小顆的銀奈米粒子均勻分散且選擇性良好的生長於各顆球體表面，從圖 1-10(b)的 TEM 圖看到大小約 6-20 nm 的銀佈滿於球體表面上，也達到我們所想要的於具有 OER 活性的中空球體上修飾具有 ORR 活性的銀奈米粒子，圖 1-10(c)的 XRD 圖有明顯 Ag 訊號(JCPDS No. 87-0720)，表明有成功生長 Ag 奈米粒子。然而我們將樣品 Ag/NC-HS-M3 進行高角度暗場 STEM (HAADF-STEM)研究和其對應的 EDS-mapping，於圖 1-11(a)顯示球體表面的銀亮度較強表結晶性較好，而球體本身亮度較低因其結晶性較低，然而圖 1-11(b)顯示其 EDS-mapping 金屬鎳，可以發現鎳均勻生長於整顆球體，而圖 1-11(c)顯示金屬鈷也均勻生長於整顆球體，然而圖 1-11(d)顯示生長於球殼表面的奈米粒子確實是金屬銀，最後圖 1-10(e)將全部元素疊圖顯示。於圖 1-12 EDS 測定元素比例，其各元素比例分析整理於表 1-1 顯示鎳:38.60%、鈷:43.18%、銀:8.74%，其鎳鈷銀比例為 0.89: 1: 0.2，然而鎳鈷比例非常接近理論值 1:1，而銀的理論值應是 0.3，不過 0.2 若考慮其儀器誤差則是已經非常接近理論值了，表明大部分的銀還原生成銀奈米粒子。我們也將此樣品進行 XPS 鑑定，於圖 1-13 比較 NC-HS 和 Ag/NC-HS-M3 的 XPS 圖譜，其中圖 1-13(a) NC-HS 的 Ni 2p 光譜出現四個訊號，訊號位於 ~854.3 eV 和~860.0 eV 被認定為 Ni 2p_{3/2} 及其衛星訊號，然而訊號位於~872.3 eV 和~878.4 eV 為 Ni 2p_{1/2} 及其衛星訊號，指出為 Ni(II)的存在(圖 1-13b)⁶⁶。而圖 1-13(b)為 NC-HS 的 Co 2p 光譜圖其中 Co 2p_{3/2} 訊號鍵結能量 (binding energy)值為~779.6 eV 和衛星訊號~784.4 eV 和較高的 BE 訊號在~795.4 eV 和衛星訊號~801.6 eV 對應到 2 p_{1/2}，然而兩個訊號的鍵結能

量相差 15.8 eV 清楚表示 Co(II)的存在(圖 1-13c)⁶⁷，這也可以與 XRD 所對出的晶相 CoO 相呼應證實 CoO 的存在。然而在此值得注意的是，將各圖譜的 Ag/NC-HS-M3 與 NC-HS 相比發現 Co 的鍵結能量高 1.3eV，而 NiO 的鍵結能量高 1.2 eV。此外圖 1-13(c)顯示 Ag/NC-HS-M3 修飾上球體表面的 Ag 訊號為 367.8 eV ($3d_{5/2}$) 和 374.0 eV ($3d_{3/2}$) 的鍵結能量，低於典型的金屬 Ag。⁶⁸

Ag/NC-HS-M3 與 NC-HS 相比，Ni 和 Co 的鍵結能量較高，而 Ag/NC-HS-M3 本身 Ag 的鍵結能量則低於標準值，表示經過銀修飾後金屬氧化物的電子密度降低而 Ag 的電子密度上升，推測銀從金屬氧化物拉電子密度，如此一來金屬氧化物較低電子密度等於更容易氧化成較高價態，可導致有更多 OER 的活性位點。⁶⁸

然而於表 1-2 顯示 XPS 表面分析元素的含量，其中 NC-HS 的 Ni、Co 比分別為 16.1%、17.8%轉換成 Ni、Co 的比例為 1:1.1 趨近於理論值 1:1 的，而 Ag/NC-HS-M3 的 Ni、Co、Ag 比分別為 10%、7.2%、6.5%，轉換成 Ni、Co、Ag 的比例為 1:0.72:0.65，發現 Ag 的比例比起 EDS 的高出許多表明大部分的 Ag 皆是長在球體表面。

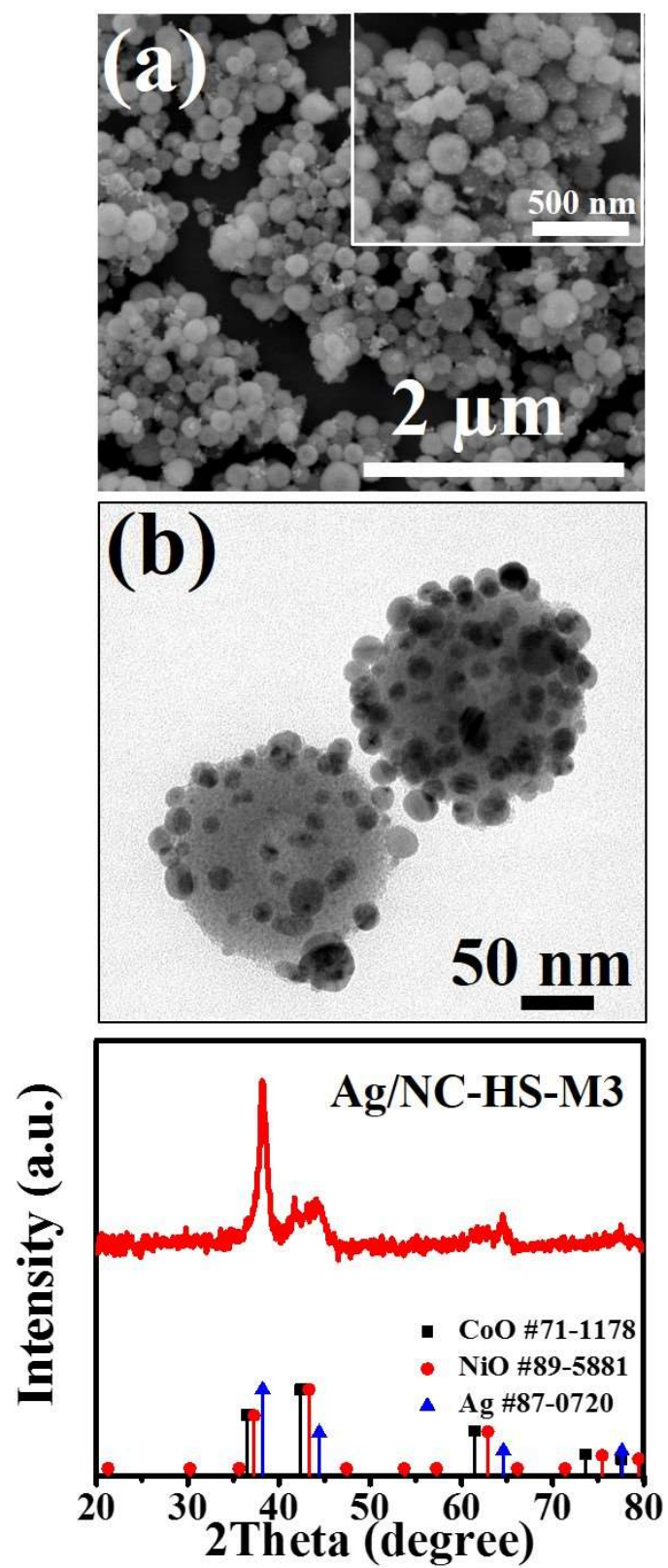


圖 1-10 鎳鈷中空球先完成水熱反應後再進行 APTMS 修飾，隨後再利用迴流生長金屬銀奈米粒子

Ag/NC-HS-M3 的 SEM 圖(a)、TEM 圖(b)及 XRD 圖(c)。

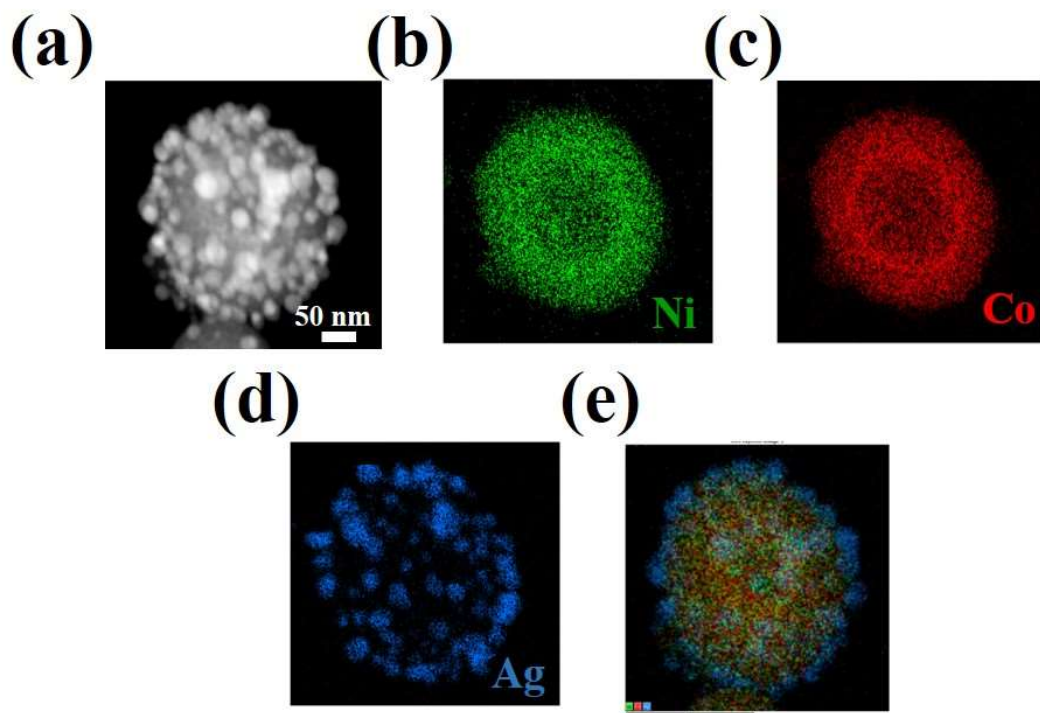


圖 1-11 (a)樣品 Ag/NC-HS-M3 的高角度暗場 STEM (HAADF-STEM)的影像；(b-d) 高角度暗場影像對應的 EDS mapping Ni、Co、Ag；(f)將三個元素的 EDS mapping 疊圖。

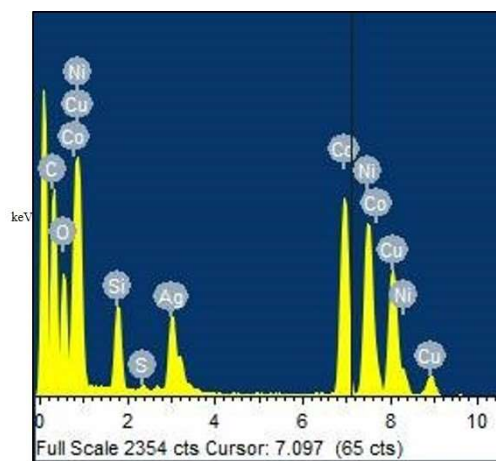


圖 1-12 樣品 Ag/NC-HS-M3 的 EDS 圖

表 1-1 樣品 Ag/NC-HS-M3 的元素分析。

Element	Si	Co	Ni	Ag	Total
Atomic %	9.48	43.18	38.60	8.74	100

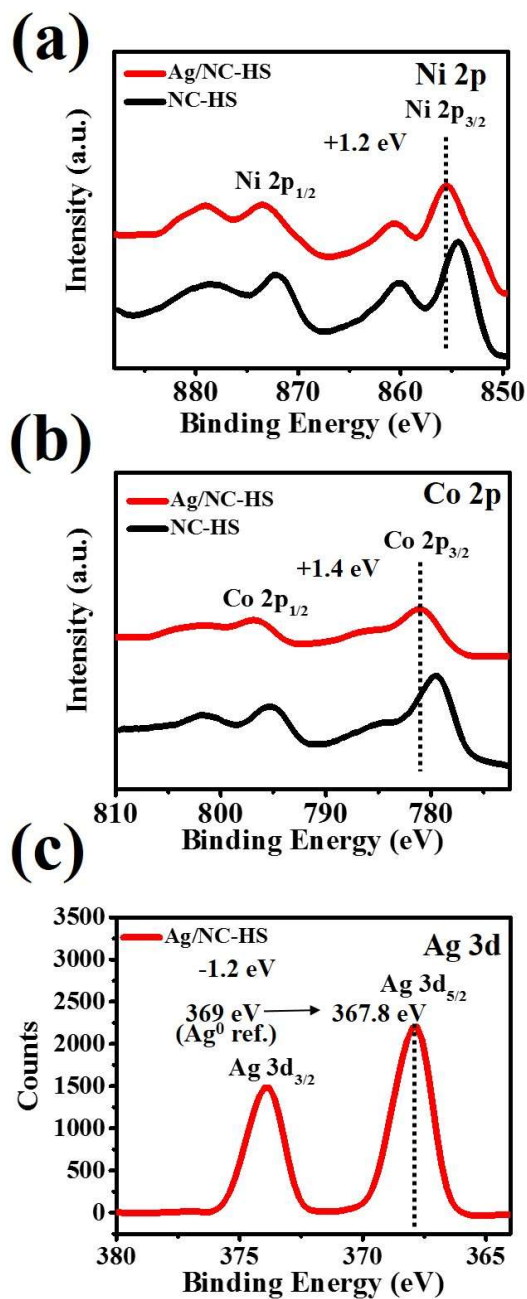


圖 1-13 樣品 NC-HS 和 Ag/NC-HS-M3 的 XPS 圖(a) Ni 2p、(b) Co 2p、(c) Ag 3d。

表 1-2 樣品 NC-HS 和 Ag/NC-HS-M3 的 XPS 表面元素分析(Atomic %)。

Samples	O	Si	Co	Ni	Ag	Total
Ag/NC-HS-M3	59.7	16.3	10	7.2	6.5	100
NC-HS	51.6	14.4	16.8	17.1	--	100

4.2.4 三種鎳鈷雙金屬中空球結合銀的方法於電化學測量比較

對於上述三個方法將鎳鈷金屬中空球與金屬銀奈米粒子結合的樣品 Ag/NC-HS-M1(以加入 0.3 mL AgNO₃ 當做代表)、Ag/NC-HS-M2、Ag/NC-HS-M3 和未修飾金屬銀奈米粒的鎳鈷中空球 NC-HS 及金屬銀，進行電化學活性測試及比較。

圖 1-14(a)比較 OER 活性，Ag/NC-HS-M3 呈現最低的過電位 0.31 V 比起 Ag/NC-HS-M1 的過電位 0.32 V 及 Ag/NC-HS-M2 的過電位 0.35 V，此過電甚至超越商用 RuO₂ 在此系統中得到的過電位 0.33 V，表明此材料將來非常有機會取代商用 RuO₂，其中又以 Ag/NC-HS-M3 的 OER 動力學最為優異。然而從金屬銀的 OER 數據顯示幾乎沒有活性，說明 OER 的活性大部分來自金屬氧化物中空球。

對於 OER 的催化劑而言，穩定性也是重要條件之一，在此也將無碳催化劑進行穩定性測試，圖 1-14(a) 顯示經過 1000 次循環前後的 OER 於第 1001 次性能測試，Ag/NC-HS-M3 在 OER 穩定性測試中過電位沒有任何衰退，比起 Ag/NC-HS-M1 及 Ag/NC-HS-M2 分別損失 9.3%和 2.8%的 OER 活性，而商用催化劑 RuO₂ 損失 6%，顯示 Ag/NC-HS-M3 具有最優越的穩定性。圖 1-14(b)計時電位測定 (chronopotentiometry)也指出 Ag/NC-HS-M3 於恆定電流密度為 10 mAcm⁻² 經過 60 小時後保留了 98%的電流密度，相較於 RuO₂ 經過 24 小時後僅保留 23%的電流密度，表明無碳催化劑 Ag-NC 比起貴重金屬 RuO₂ 更具電位穩定性，因此此穩定性極高的無碳催化劑 Ag/NC-HS-M3 在未來是非常有希望取代現今含碳材料的。

圖 1-14(c)測量催化劑對於 ORR 的表現，利用旋轉盤電極於 O₂ 飽和的 0.1 M KOH 水溶液轉速 1600 rpm 中進行，於未具有銀奈米粒子修飾的 NC-HS 展現二電子轉移的 ORR 動力學趨勢這與過去研究結果是一致的，然而球體表面具有銀奈米粒子的 Ag/NC-HS-M1、Ag/NC-HS-M2 和 Ag/NC-HS-M3 則可以明顯發現 ORR 的動力學活性有顯著的改善，其中 Ag/NC-HS-M3 得到較好的起始電位 0.83 V，相較於 NC-HS : 0.68 V, Ag/NC-HS-M1: 0.72 V, Ag/NC-HS-M2: 0.76 V，表明於以 APTMS 修飾銀時未經過水熱反應的 Ag/NC-HS-M3 是將 NC-HS 與 Ag 奈米銀粒子

結合的最好方法，也證實奈米尺寸的 Ag 粒子均勻分散地生長於表面對於 ORR 是重要的，然而我們也對純金屬銀進行 ORR 測試結果顯示起始電位與 Ag/NC-HS-M3 相同，表明大部分 ORR 催化活性來自於金屬銀奈米粒子，但值得注意的是 Ag/NC-HS-M3 最終飽和的電流密度較純金屬銀大，表明將金屬氧化物中空球與金屬銀結合後比起單純金屬銀有更多的氧氣進行還原反應，因此其兩者異相結合的界面是非常重要的。進一步觀察 ORR 反應路徑及過氧化氫 (HO_2^-) 產率，在旋轉速率為 1600 rpm，圖 1-14(d) 顯示各樣品於 ORR 期間過氧化氫的產率及電子轉移數，樣品 Ag/NC-HS-M3 於電位 0.2-0.7 V 的電子轉移數為 3.92，並且 HO_2^- 產率皆低於 5%，表明於 ORR 過程為直接四電子轉移路徑，Ag/NC-HS-M2 電子轉移數約 3.8 於電位 0.2-0.6 V，而 HO_2^- 產率約 10% 左右，而無 Ag 奈米粒子修飾的 NC-HS，計算出的電子轉移數約 3.6，但是從 HO_2^- 的高產率約 20% 指明 ORR 過程以二電子轉移的路徑比例是相當高的，而金屬銀於電位 0.2-0.5 V 的電子轉移數為 3.92，且 HO_2^- 產率也皆低於 5%，但將 Ag/NC-HS-M3 與金屬銀進行比較可以發現金屬銀與金屬氧化物結合後的 Ag/NC-HS-M3 超過 0.5 V 的高電位依然可以維持高電子轉移數以及低 HO_2^- 產率，顯示將兩者異相結合的界面於 ORR 是有幫助的。然而我們也針對於 ORR 活性較好的 Ag/NC-HS-M3 進行穩定性測試，於圖 1-14(e) 顯示經過 1000 次循環前後的 ORR 於第 1001 次性能測試，沒有任何性能損失，顯示 Ag/NC-HS-M3 於 ORR 也能長效穩定。

為了探討無碳催化劑的整體雙效活性我們也針對 Ag/NC-HS-M3 進行整體電催化活性的探討藉由 OER 於電流密度 10 mAcm^{-2} 的電位及 ORR 的半電位，於圖 1-14(f) 顯示其電位差異 (ΔE) 為 0.93 V。

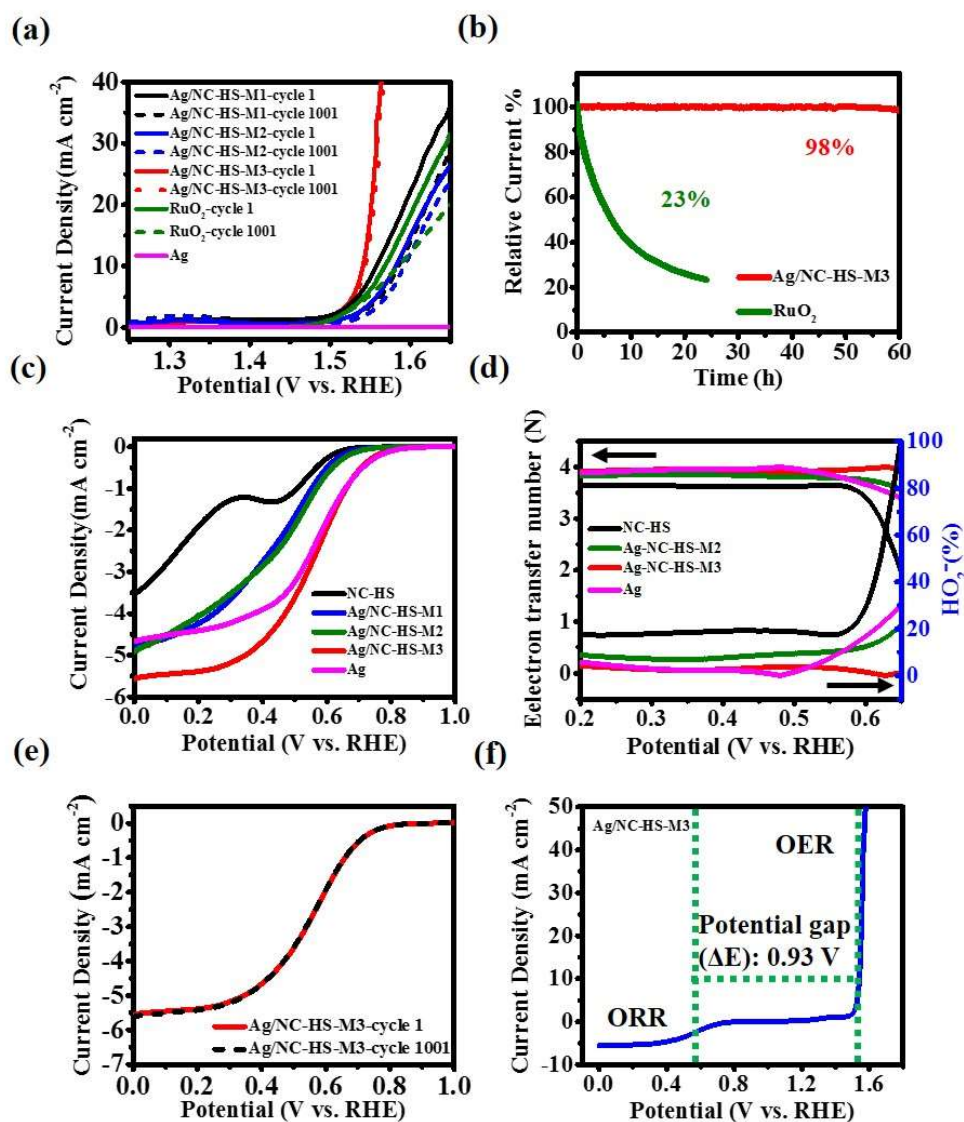


圖 1-14 (a) 樣品 Ag/NC-HS-M1、Ag/NC-HS-M2、Ag/NC-HS-M3 於 0.1 M KOH，轉速 1600 rpm 條件下測 OER，測量方式以 LSV 進行分別第 1 次及第 1001 次的曲線和商業用 OER 催化劑 RuO₂ 以及 Ag，(b) 樣品 Ag/NC-HS-M3 及商業用 RuO₂ 將電位固定在過電位進行計時電位測定 12 小時的穩定性，(c) 樣品 NC-HS、Ag/NC-HS-M1、Ag/NC-HS-M2、Ag/NC-HS-M3 及 Ag 利用旋轉盤電極於 O₂ 飽和的 0.1 M KOH 水溶液轉速 1600 rpm 中進行 ORR 測試，(d) 曲線顯示樣品 NC-HS、Ag/NC-HS-M2、Ag/NC-HS-M3 及 Ag 於 ORR 進行中過氧化物百分比和電子轉移數，(e) 樣品 Ag/NC-HS-M3 於 0.1 M KOH，轉速 1600 rpm 條件下測 ORR，測量方式以 LSV 進行分別第 1 次及第 1001 次的曲線，(f) 樣品 Ag/NC-HS-M3 於 ORR 和 OER 雙功能測試，於 O₂ 飽和的 0.1 M KOH 水溶液轉速 1600 rpm 中進行測試，掃描速率為 5 mVs⁻¹。

4.2.5 Ag/NC-HS-M3 煅燒實驗

將 Ag/NC-HS-M3 於空氣環境下進行煅燒實驗，由圖 1-15 顯示分為兩階段的重量損失，第一階段為 25-200 度，此重量損失為蒸發水，而第二階段為 200-350 度推測為使用的界面活性劑油胺，因此我們嘗試以於氮氣下煅燒 350 度維持 2 小時將油胺去除，圖 1-16(a)為煅燒完的 SEM 圖，顯示球體聚集嚴重且與未經煅燒反應的圖 1-10(a)相比銀奈米粒子聚集生長為較大尺寸的銀(約 20-40 nm)，而圖 1-16(b)與未經煅燒反應的圖 1-10(b)相比從 TEM 圖也顯示銀生長至較大尺寸並且聚集嚴重甚至大面積遮蔽球體表面，而圖 1-16(c)比較煅燒前後的 XRD 顯示煅燒後訊號變尖銳尤其是 44.4 度的訊號，表明銀生長為較大的晶體，然而從圖 16(d)顯示煅燒前後的 OER 數據，煅燒前過電位為 0.31 V 而煅燒完為 0.33 V，推測由於銀大面積覆蓋 OER 主要活性物質金屬氧化物中空球，造成性能下降。在此顯示雖然能利用煅燒將油胺去除，但卻造成銀聚集生長成大顆晶體覆蓋中空球而造成 OER 性能下降，因此未來將極力設計能將油胺完全去除並同時能維持使晶體大小的方法。

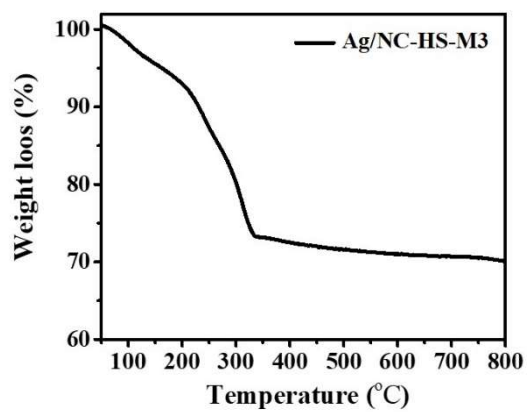


圖 1-15 Ag/NC-M3 的 TGA 測試圖。

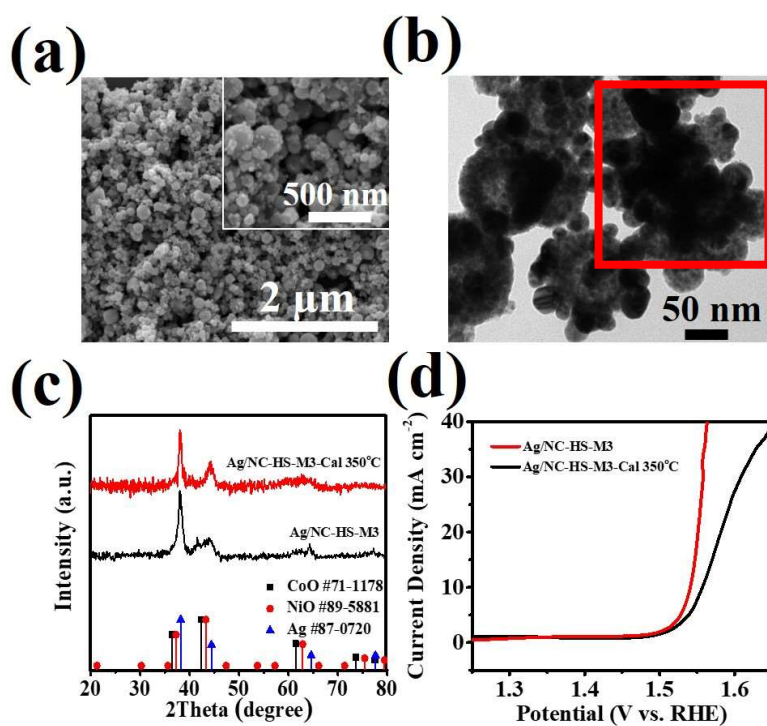


圖 1-16 樣品 Ag/NC-HS-M3 經過氮氣下煅燒 350 度維持 2 小時後的 SEM 圖(a) 及 TEM 圖(b)，樣品 Ag/NC-HS-M3 經過氮氣下煅燒 350 度維持 2 小時前後的(c) XRD 圖及(d) OER 圖。

4.3 鎳鈷鐵三金屬中空球合成

在過去研究中提到於鎳鈷氧化物中摻雜鐵能夠有效提升整體在 OER 的活性，所以我們也嘗試在合成鎳鈷雙金屬中空球的系統中摻雜少許的鐵，我們嘗試於加入沉澱劑 TBAOH 前加入 0.2 M $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 前驅物，本文進行四個條件分別加入 0.5 mL、0.25 mL、0.12 mL、0.06 mL 的 $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 。

4.3.1 鑑定

於圖 1-17(a)顯示加入 0.5 mL $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 得到直徑約 100-250 nm 的球體結構，圖 1-17(b)顯示加入 0.25 mL $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 得到直徑約 100-250 nm 的球體結構，圖 1-17(c)顯示加入 0.12 mL $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 得到直徑約 100-230 nm 的球體結構，圖 1-17(d)則顯示加入 0.06 mL $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 得到直徑約 100-210 nm 的球體結構，從 TEM 圖 1-18(a-d)於各比例皆顯示摻雜不同量的鐵依然保持為中空球結構。於圖 1-19 的 XRD 晶相顯示摻雜不同量的 Fe 不能看到 Fe 的晶相，而原始的 CoO (JCPDS 71-1178)、NiO (JCPDS 89-5881)依然保留表明 Fe 完全摻入氧化鈷及氧化鎳的晶格中。⁵⁹

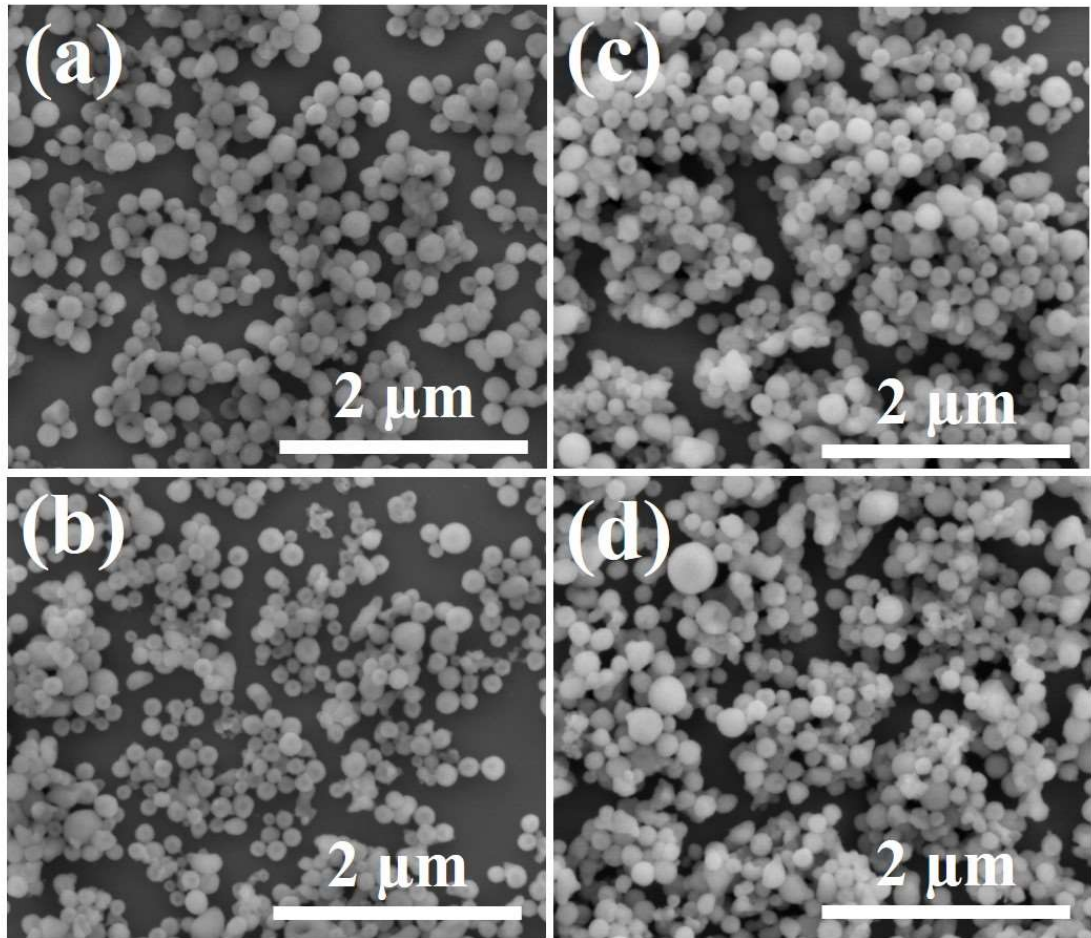


圖 1-17 三金屬中空球 NiO/CoO/FeO_x (NiCoFe-HS) 樣品的 SEM 圖 (a) $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.5}\text{-HS}$ 、(b) $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 、(c) $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.12}\text{-HS}$ 、(d) $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.06}\text{-HS}$ 。

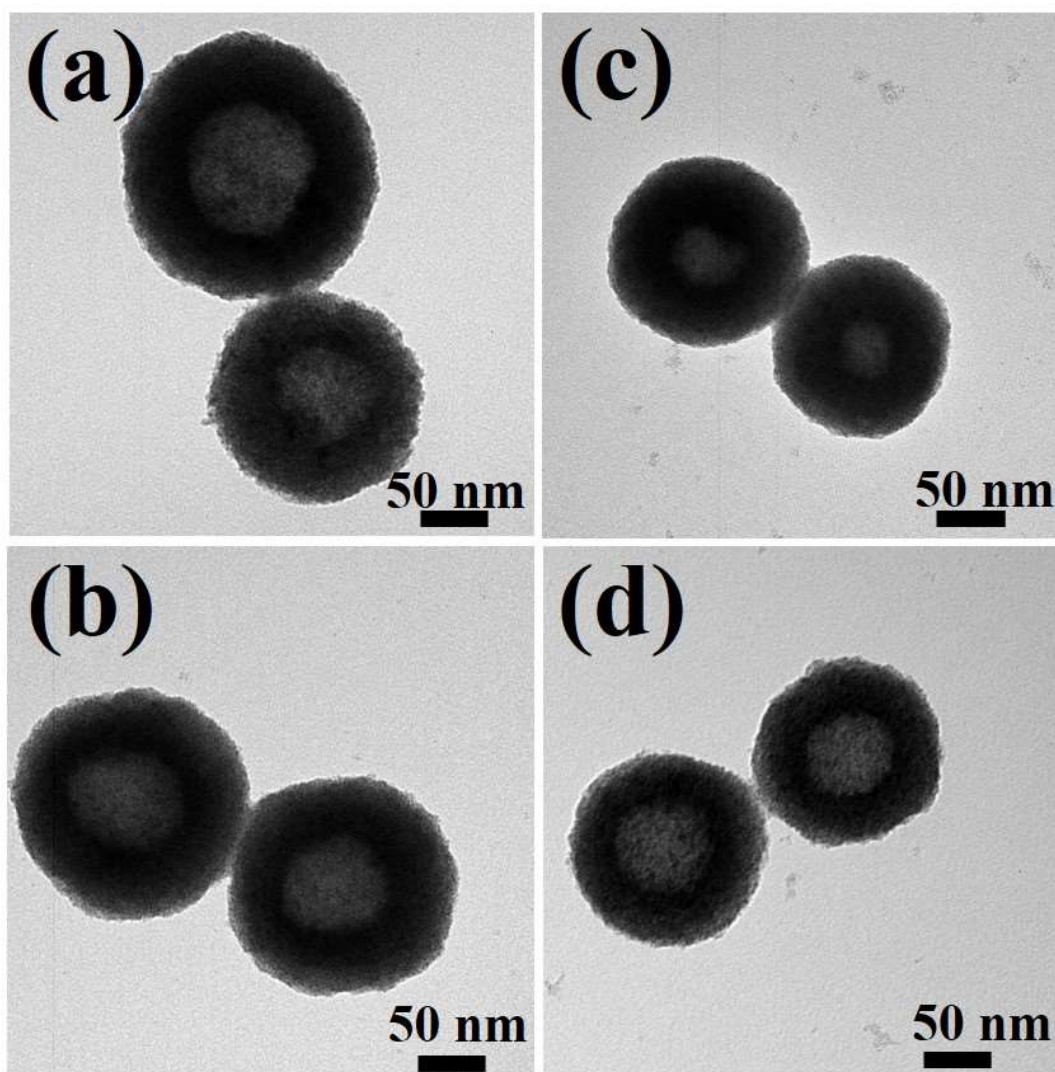


圖 1-18 三金屬中空球 NiO/CoO/FeO_x (NiCoFe-HS) 樣品的 TEM 圖 (a) $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.5}\text{-HS}$ 、(b) $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 、(c) $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.12}\text{-HS}$ 、(d) $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.06}\text{-HS}$ 。

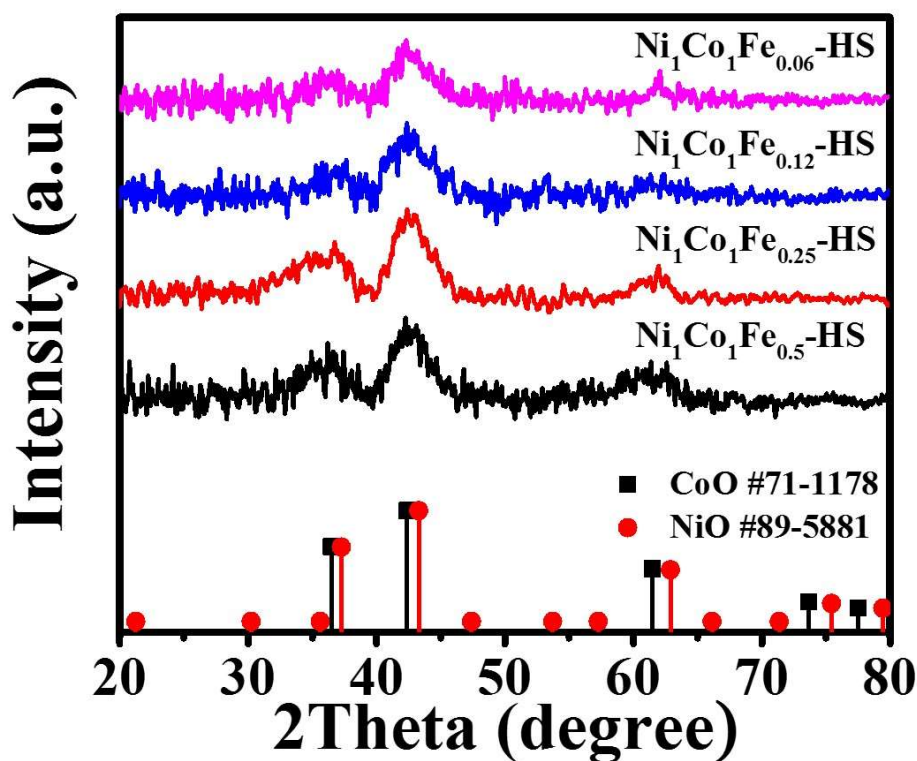


圖 1-19 三金屬中空球 NiO/CoO/FeO_x (Ni₁Co₁Fe_x-HS)各比例樣品的 XRD 圖。

4.3.2 電化學測量

將四個摻雜不同比例鐵的樣品 Ni₁Co₁Fe_{0.5}-HS、Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS、Ni₁Co₁Fe_{0.12}-HS、Ni₁Co₁Fe_{0.06}-HS 進行 OER 活性測量。於圖 1-20(a)顯示各比例三金屬中空球的過電位，Ni₁Co₁Fe_{0.5}-HS: 0.31 V、Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS: 0.29 V、Ni₁Co₁Fe_{0.12}-HS: 0.3 V、Ni₁Co₁Fe_{0.06}-HS: 0.32V，其中最好的為 Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS: 0.29 V，因此將此樣品進行穩定性測試，於圖 1-20(b)顯示將電位固定在過電位進行計時電位測定 12 小時後保留 98%電流密度，表示此樣品能夠長效穩定。而於圖 1-20(c)則顯示為第一次及經過 12 小時計時電位測定後的 LSV 圖，顯示過電位以及電流密度皆與第一次相同，進一步表明此樣品能夠長效穩定。

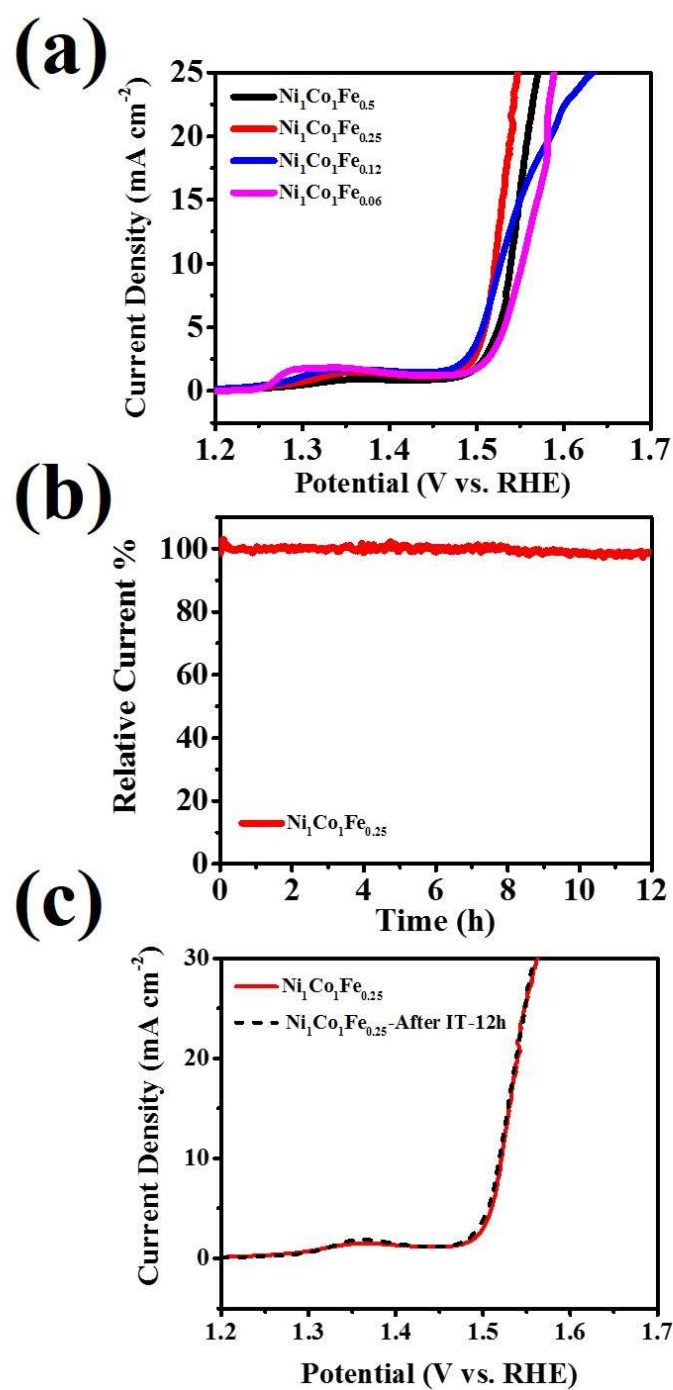


圖 1-20 (a)三金屬中空球 NiO/CoO/FeO_x ($\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_x\text{-HS}$)各比例樣品於 0.1 M KOH 及 1600 rpm 的條件下測量 OER 的 LSV 圖。(b) 對 OER 活性最好的樣品 $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 將電位固定在過電位進行計時電位測定 12 小時的穩定性。(c)比較樣品 $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 分別為第 1 次及電位固定在過電位進行計時電位測定 12 小時 OER 的 LSV 圖。

4.4 將鎳鈷鐵三金屬中空球與奈米銀粒子結合

確立了摻雜鐵不影響中空結構後，將各比例的鎳鈷鐵中空球以 Ag/NC-HS-M3 相同方法結合金屬銀奈米粒子。

4.4.1 鑑定

於 SEM 圖 1-21 顯示各比例鎳鈷鐵中空球與金屬銀奈米粒子結合後的樣品，圖 1-21(a)顯示 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.5}-HS 直徑約 100-250 nm 的球體結構，球體表面看到有小顆的銀奈米粒子生長於各顆球體表面但因為太小不明顯，在圖 1-21(b)顯示 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS，直徑約 100-300 nm 的球體結構，球體表面雖有看到有小顆的銀奈米粒子於球體表面但也一樣因為太小較不明顯，而在圖 1-21(c)顯示樣品 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.12}-HS，直徑約 100-270 nm 的球體結構，於表面也看到許多非常小顆的銀奈米粒子均勻分散於各顆球體表面，然而圖 1-21(d)則顯示樣品 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.06}-HS，直徑約 100-200 nm 的球體結構，表面一樣可以看到許多小顆的銀奈米粒子均勻分散於各顆球體表面。

於 TEM 圖 1-22(a)的可以明顯看到 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.5}-HS 具有大小約 6-12 nm 的銀佈滿於球體表面上，也確認三金屬中空球也適用於此方法和金屬銀奈米粒子進行結合，而從圖 1-22(b)的 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 一樣具有明顯大小約 6-12 nm 的銀佈滿於球體表面，在圖 1-22(c)的 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.12}-HS 於球體表面也發現大小約 9-20 nm 的銀奈米粒子，而在圖 1-22(d)樣品 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.06}-HS 的球體表面銀奈米粒子的大小也約 9-20 nm。然而我們將先前活性最好的一組樣品 Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 對其修飾銀後的樣品 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 進行高角度暗場 STEM (HAADF-STEM)研究和其對應的 EDS-mapping，於圖 1-23(a)顯示球體表面的銀顯示亮度較強表結晶性較好，而球體本身亮度較低因其結晶性較低，然而圖 1-23(b)顯示其 EDS-mapping 金屬鎳，可以發現鎳均勻生長於整顆球體，而圖 1-23(c)顯示金屬鈷也均勻生長於整顆球體，圖 1-23(d)顯示金屬鐵因含量較低所以偵測點較少但依然是均勻生長於

整顆球體，然而圖 1-23(e)顯示生長於球殼表面的奈米粒子確實是金屬銀，最後圖 1-24(f)將全部元素疊圖顯示。圖 1-24 為 Ag/ Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 的 EDS 其各元素比例整理在表 1-3 顯示鎳:11.92%、鈷:14.58%、鐵:1.12%、銀:4.41%，其鎳鈷鐵銀比例為 0.81:1:0.07:0.3，顯示鎳鈷比例與理論值 1:1 相近，而鐵低於理論值 0.25，而銀的比例完全符合加入理論值比例 0.3。

圖 1-25 顯示銀修飾的各比例鎳鈷鐵金屬氧化物中空球的 XRD 晶相除了原始三金屬中空球訊號的 CoO (JCPDS 71-1178)、NiO (JCPDS 89-5881)，以外可以明顯看到修飾於球體表面的金屬銀奈米粒子的訊號 Ag (JCPDS 87-0720)。我們也選擇先前活性最好的一組樣品 Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 對其修飾銀後的樣品 Ag/ Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 進行 XPS 鑑定於 1-26(a)顯示全圖譜具有 Co, Ni, Ag, O 和 C 元素特徵峰的存在，然而在 Ni 2P 光譜出現四個訊號，訊號位於 ~855.5 eV 和~861.1 eV 認定為 Ni 2p_{3/2} 及其衛星訊號，而訊號位於~873.1 eV 和~879.5 eV 為 Ni 2p_{1/2} 及其衛星訊號，指出為 Ni(II)的存在(圖 1-26b)⁶⁶。然而 Co, 2p_{3/2} 訊號鍵結能量 (binding energy)值為~780.8 eV 和衛星訊號~786.0 eV 和較高的 BE 訊號在~796.6 eV 和衛星訊號~802.6 eV 對應到 2p_{1/2}，然而兩個訊號的鍵結能量相差 15.8 eV 清楚表示 Co(II)的存在(圖 1-26c)⁶⁷，這一樣可以與 XRD 所對出的晶相 CoO 相呼應證實 CoO 的存在。除了此兩個金屬氧化物外，也提供金屬 Ag 的 XPS 圖，Ag 3d_{5/2} BE 訊號為 ~368.4 eV，而訊號位於 ~374.4 eV 則被認定為 Ag 3d_{3/2}(圖 1-26d)⁶⁸。在此未提供 Fe 的 XPS 訊號的原因為一方面其含量太低本身訊號較弱，另一方面是金屬 Ni 的歐傑電子(Auger electron)於 712 eV 的訊號很強，因此將 Fe 的訊號覆蓋，所以未能提供此樣品 Fe 的 XPS 訊號。然而於表 1-4 顯示 XPS 表面分析元素的含量，其中 Ni、Co、Ag 分別為 19.1%、14.8%、3.5%，轉換成 Ni、Co、Ag 的比例為 1:0.77:0.18，顯示表面的鎳含量較高。

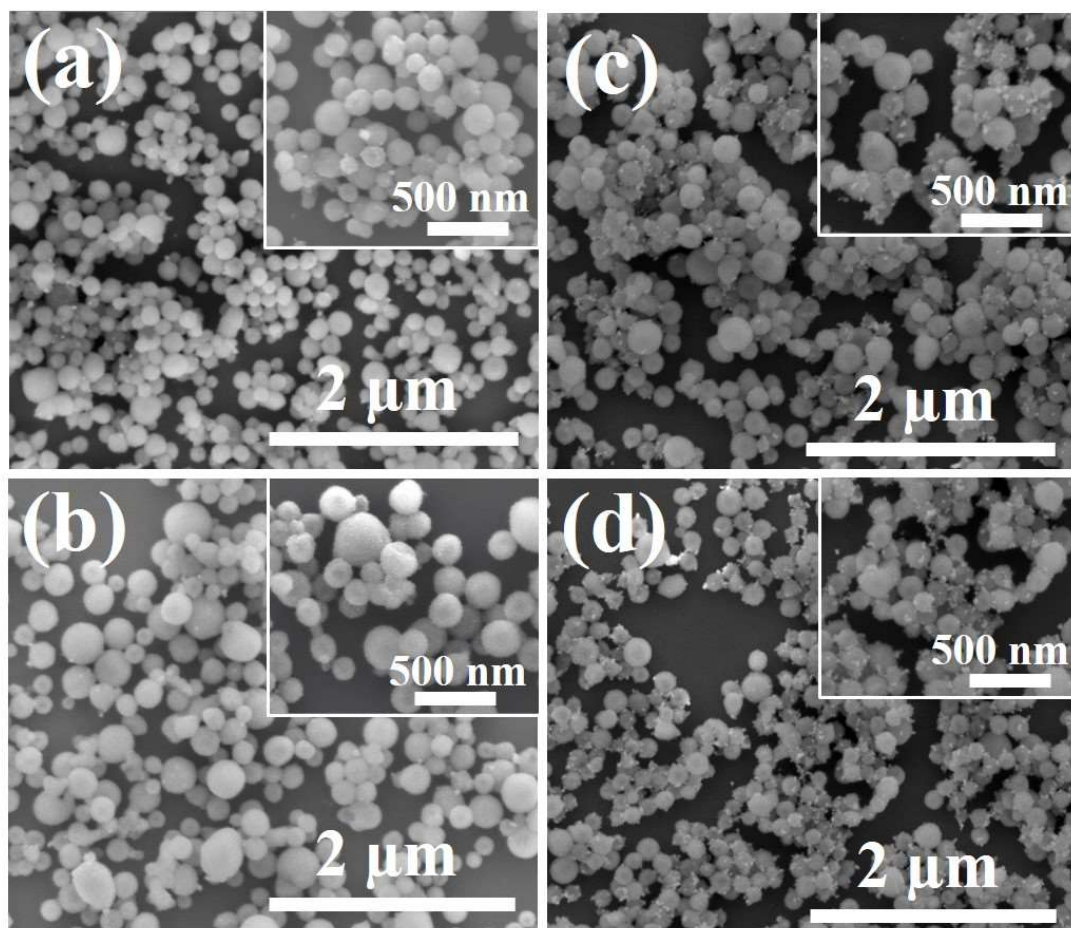


圖 1-21 鎳鈷鐵中空球與金屬奈米粒子結合的樣品 SEM 圖：(a) $\text{Ag/Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.5}\text{-HS}$ 、
(b) $\text{Ag/Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 、(c) $\text{Ag/Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.12}\text{-HS}$ 、(d) $\text{Ag/Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.06}\text{-HS}$ 。

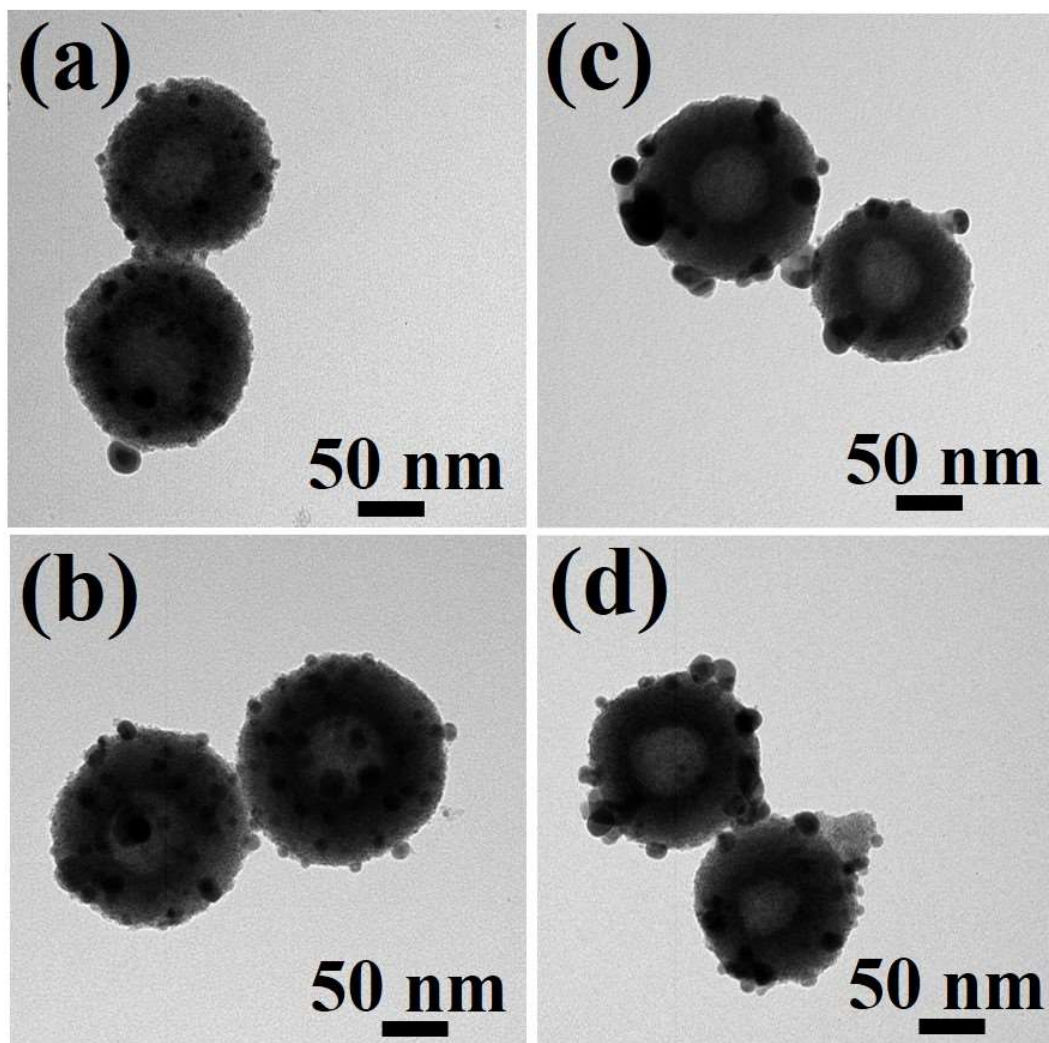


圖 1-22 鎳鈷鐵中空球與金屬奈米粒子結合的樣品 TEM 圖：(a) $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.5}\text{-HS}$ 、
(b) $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 、(c) $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.12}\text{-HS}$ 、(d) $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.06}\text{-HS}$ 。

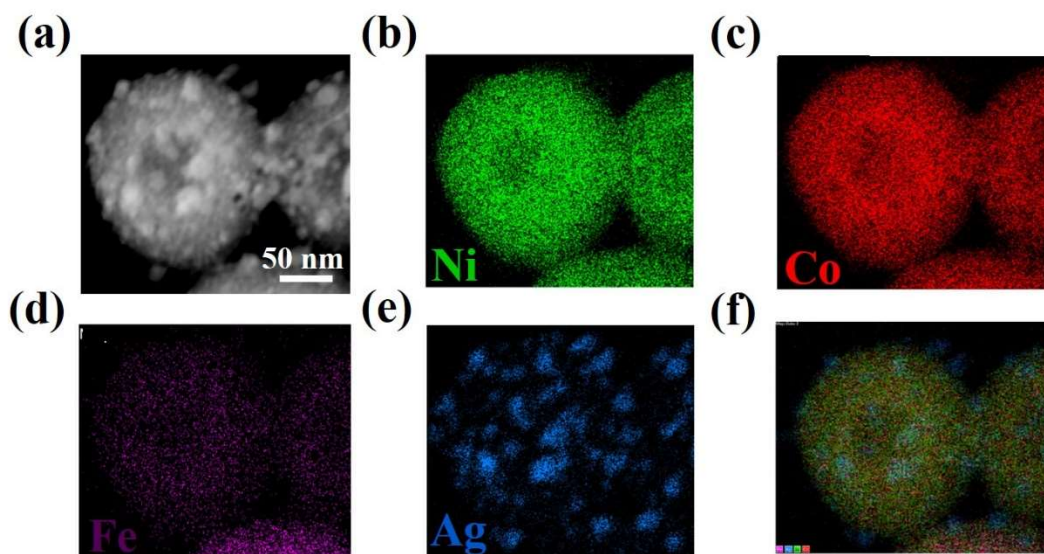


圖 1-23 (a)樣品 Ag/ $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 的高角度暗場 STEM (HAADF-STEM)的影像；(b-e) 高角度暗場影像對應的 EDS mapping Ni、Co、Fe、Ag；(f)將四個元素的 EDS mapping 疊圖。

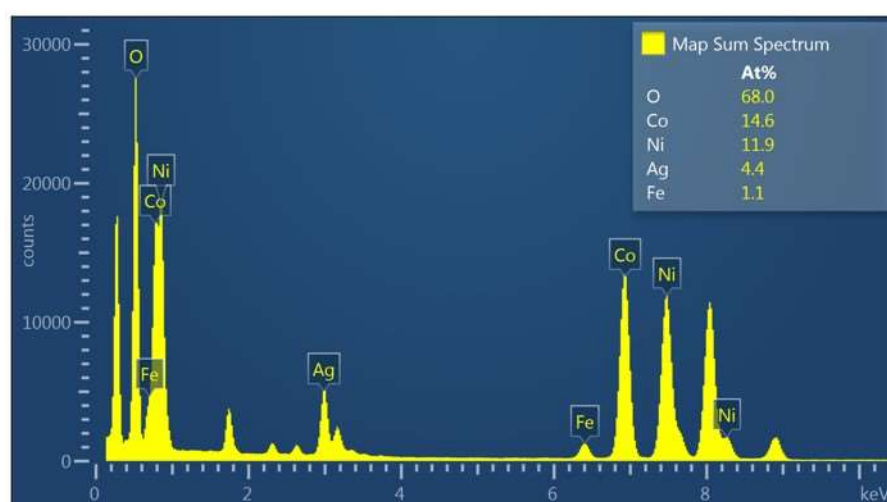


圖 1-24 樣品 Ag/ $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 的 EDS。

表 1-3 樣品 Ag/ $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 的元素分析。

Element	O	Fe	Co	Ni	Ag	Total
Atomic %	67.97	1.12	14.58	11.92	4.41	100

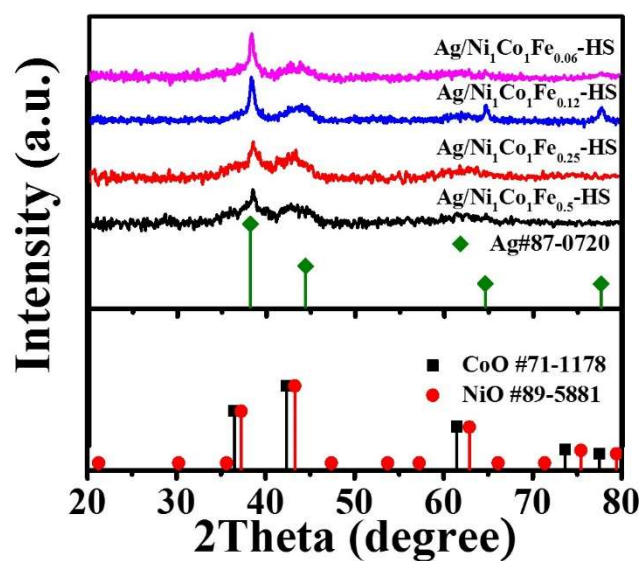


圖 1-25 樣品 $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.5}\text{-HS}$ 、 $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 、 $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.12}\text{-HS}$ 、 $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.06}\text{-HS}$ 的 XRD 圖。

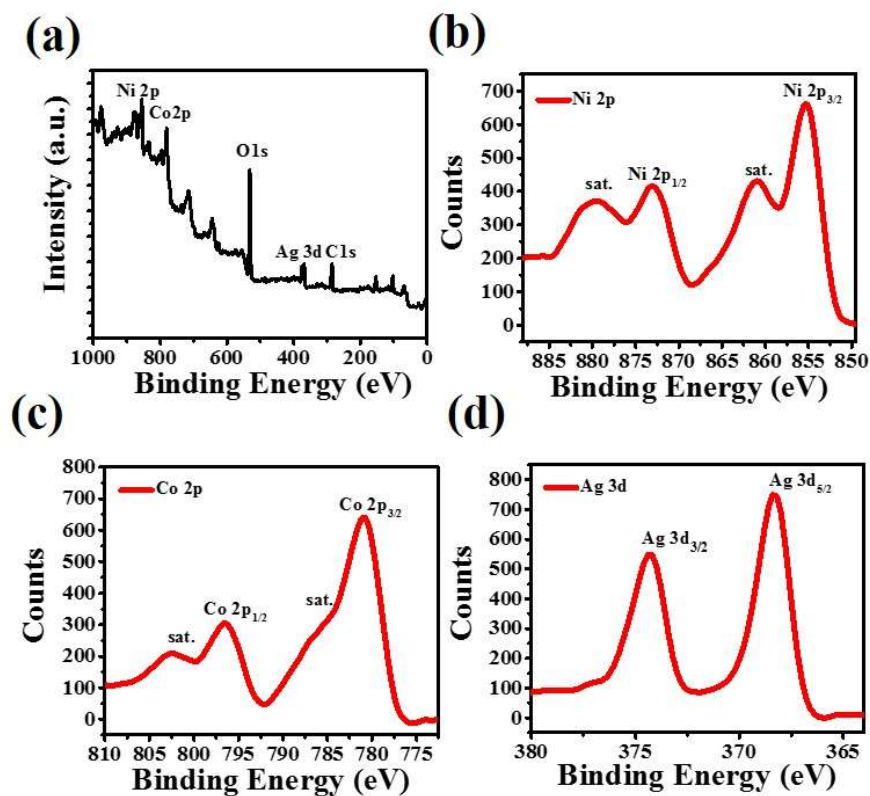


圖 1-26 樣品 $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 的 XPS 圖(a)全圖譜、(b) $\text{Ni}2p$ 、(c) $\text{Co}2p$ 、(d) $\text{Ag}3d$ 。

表 1-4 樣品 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 的 XPS 表面元素分析。

Element	O	Si	Co	Ni	Ag	Total
Atomic %	49.9	12.7	19.1	14.8	3.5	100

4.4.2 電化學測量

由於先前結果顯示未修飾銀的鎳鈷鐵中空球中鎳鈷鐵比例為 1:1:0.25 的 Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 於 OER 活性最佳，因此在此優先量測 Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 及修飾銀後的 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 的雙效活性比較。

圖 1-27(a)比較 OER 活性，Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 和 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 呈現相同的過電位 0.29 V，結果顯示在此修飾金屬銀奈米粒子於 OER 與未修飾時類似，表明整體催化劑 OER 活性主要來自金屬氧化物中空球，此過電位甚至超越圖 1-14(a)的商用 RuO₂(過電位 0.32 V)。我們也將樣品 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 進行穩定性測試，於圖 1-27(b)顯示將電位固定在過電位進行計時電位測定 12 小時後保留 100%電流密度，表示此樣品能夠長效穩定。而於圖 1-27(c)則顯示為第一次及經過 12 小時計時電位測定後的 LSV 圖，顯示過電位以及電流密度皆與第一次相同，進一步確認此樣品能夠長效穩定。

圖 1-27(d)測量催化劑對於 ORR 的表現，利用旋轉盤電極於 O₂ 飽和的 0.1 M KOH 水溶液轉速 1600 rpm 中進行，於未具有銀奈米粒子修飾的 Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 展現二電子轉移的 ORR 動力學趨勢，然而球體表面具有銀奈米粒子的 Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 可以明顯發現於 ORR 的動力學活性有顯著的改善，Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 得到較好的起始電位 0.84 V。進一步觀察 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 的 ORR 反應路徑及過氧化氫 (HO₂⁻)產率，在旋轉速率為 1600 rpm，圖 1-27(e)顯示於 ORR 期間過氧化氫的產率及電子轉移數，於電位 0.2-0.5 V 的電子轉移數為 3.97，並且 HO₂⁻產率低於 2%，表明於 ORR 過程為直接四電子轉移路徑。

在此也探討 Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 的無碳催化劑的整體雙效活性，整體電催化活性的探討藉由 OER 於電流密度 10 mAcm⁻² 的電位及 ORR 的半電位，圖 1-27(f)顯示其電位差異(ΔE)為 0.90 V。Ag/Ni₁Co₁Fe_{0.25}-HS 強大的雙效催化活性，其 ORR/OER 點位差異低於先前的 Ag/NC-HS-M3 電位差異(ΔE)為 0.93 V。

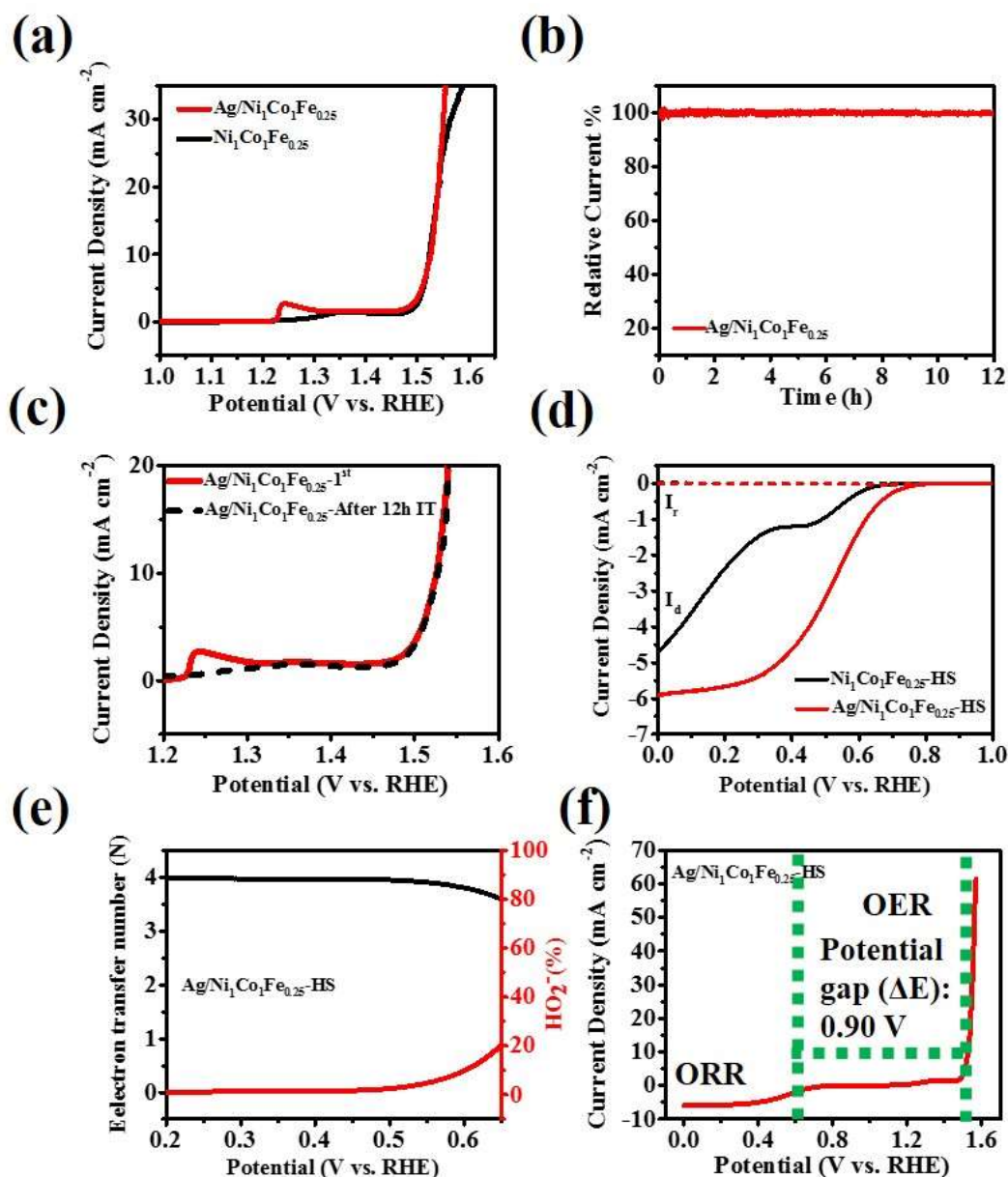


圖 1-27 (a) 樣品 $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 、 $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 於 0.1 M KOH，轉速 1600 rpm 條件下測 OER，測量方式以 LSV 進行，(b) 樣品 $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 將電位固定在過電位進行計時電位測定 12 小時的穩定性，(c) 比較樣品 $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 分別為第 1 次及電位固定在過電位進行計時電位測定 12 小時後 OER 的 LSV 圖，(d) 樣品 $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 、 $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 利用旋轉盤電極於 O_2 飽和的 0.1 M KOH 水溶液轉速 1600 rpm 中進行 ORR 測試，(e) 曲線顯示樣品 $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 於 ORR 進行中過氧化物百分比和電子轉移數。(f) 樣品 $\text{Ag}/\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 於 ORR 和 OER 雙功能測試，於 O_2 飽和的 0.1 M KOH 水溶液轉速 1600 rpm 中進行測試，掃描速率為 5 mVs^{-1} 。

五、結果與討論

5.1 金屬氧化物中空球與金屬銀結合

在生長金屬銀奈米粒子於金屬氧化物中空球表面時嘗試三種方法，第一種於水熱反應時生長銀，因為其高溫高壓使銀生長快速，再加上銀粒子本身表面能大容易聚集的特性而得到較大顆的銀粒子，而第二種方法發現 APTMS 經過水熱高溫高壓反應後銀的生長選擇性下降，所以第三種方法避免銀及 APTMS 經過水熱反應造成不好的影響，將做完水熱反應的金屬氧化物中空球再修飾 APTMS 及利用比起水熱較溫和的迴流反應生長銀能夠得到完美的金屬氧化物中空球表面生長許多小顆金屬銀奈米粒子的理想結構。

5.2 APTMS 對於金屬氧化物中空球與金屬銀結合的影響

於 Ag/NC-HS-M1 的控制實驗將未修飾 APTMS 的 NC-HS 與硝酸銀進行反應，結果顯示銀不只沒有修飾於球體表面甚至還破壞整體中空球結構，因此說明 APTMS 也具有保護中空球的功能，然而在幫助金屬銀奈米粒子選擇性生長於球體表面的方面推測 APTMS 的末端 $-NH_2$ 基團是具有強給予電子能力的，因為具有一個含未成對電子的 N，而 Ag(I) 為外層電子組態 $4d^{10}5s^0$ 的軟金屬離子，具有低能量的電子軌域可以接受電子，表層吸引 Ag(I) 後，利用溶劑 DMF 於迴流中的還原性，將 Ag(I) 還原成金屬 Ag，因此可以將 Ag 選擇性地生長於中空球表面⁶⁹⁻⁷⁰。

5.3 電化學活性探討

實驗結果顯示中空球結構 NC-HS 過電位 0.36 V，比起實心球結構 NC-SC 呈現較高過電位 0.39 V 可以解釋中空球結構的組織由於其中空的特性其一可增加表面積而使更多活性位點暴露進行反應¹³，其二此中空結構組織使殼層內外易於接觸電解質使更多金屬氧化物轉變成 OER 的活性物質 MOOH 進而改善整體活性，其三此核/殼的結構有助於提高電解質滲透性，得以縮短電荷轉移的擴散路徑，所以中空結構於 OER 的活性比起實心球優異許多¹²。然而在穩定度的測試中，經過

1000 次循環後中空球結構的 NC-HS 得到優越的穩定性，然而實心球結構的 NC-SC 電流密度衰退 14%，表明中空球結構 OER 穩定性優於實心球結構。

然而探討金屬銀奈米粒子的導電性是否有效幫助整體催化活性，在此我們將 NC-HS (過電位:0.36 V)與 Ag/NC-HS-M3 (過電位:0.31 V)相互比較 OER 活性，明顯發現經過 Ag 奈米粒子修飾的中空球活性提升 50 mV，得以證實銀的高導電性有效增加電子傳遞速率進而改善催化劑整體活性，也可以合理解釋 Ag/NC-HS-M2 (過電位:0.35 V)因中空球表面僅有少許的 Ag 奈米粒子，所以造成整體活性未得到有效的提升。對於 OER 活性最好的 Ag/NC-HS-M3 進行穩定性測試，經過計時電位測定(chronopotentiometry)恆定電流密度為 10 mAcm^{-2} 經過 60 小時後保留了 98% 的電流密度，相較於 RuO_2 經過 24 小時僅保留 23% 的電流密度，表明無碳催化劑 Ag/NC-HS-M3 比起貴重金屬 RuO_2 更具電位穩定性，因催化劑 Ag/NC-HS-M3 無任何碳材料，可完全避免碳氧化(腐蝕)或剝離造成的性能衰退，然而取代碳材料的銀奈米粒子也扮演著重要角色，推測 Ag 於反應中若進行氧化反應形成 AgO 或 Ag_2O 也可當作 OER 的催化活性物質，這能也使催化劑在長時間催化中確保有傑出的性能⁷¹。然而在最後我們也嘗試在此合成系統中摻雜少許的鐵，其中以鎳鈷鐵比例為 1:1:0.25 的 $\text{Ag/Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 在 OER 活性上的過電位 0.29 V 甚至超越 Ag/NC-HS-M3 的過電位 0.32 V，表明摻雜鐵有效改善整體催化劑活性^{58-59, 72-73}，在電位差異(ΔE)的結果為 0.90 V 也小於 Ag/NC-HS-M3 的 0.93 V，而在 OER 穩定性測試，經過計時電位測定恆定電流密度為 10 mAcm^{-2} 經過 12 小時後保留了 100% 的電流密度，表明無碳催化劑 $\text{Ag/Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 不僅具有非常好的雙效催化活性更能長效穩定，因此 $\text{Ag/Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 被認為是非常有機會取代過往以碳材料為基質的催化劑。

六、結論

我們成功的將鎳鈷氧化物中空球 NC-HS 與金屬銀奈米粒子進行結合於方法三得到最理想的 Ag/NC-HS-M3，最後確認於修飾過程中得避免高溫高壓的水熱反應即可得到理想的於金屬氧化物中空球表面均勻修飾分散的金屬銀奈米粒子，並於電化學活性上於 OER 電流密度 10 mAcm^{-2} 展現非常低的過電位 0.31 V ，並於 60 小時計時電位測定保留 98% 電流密度比起商用 RuO_2 經過 24 小時僅保留 23%，顯示優越的穩定性，於 ORR 過程卓越的電子轉移數 3.92 及非常低的 HO_2^- 產率(5%以下)，然而其催化劑整體電催化活性 OER 於電流密度 10 mAcm^{-2} 的電位及 ORR 的半電位，顯示其電位差異(ΔE)為 0.93 V 。

而後為了進一步優化雙效催化劑效能，我們將鎳鈷中空球摻雜少許鐵，發現可以明顯改善 OER 活性而且不會影響原始擁有較好活性及穩定性的球形結構，其中以鎳鈷鐵比例為 1:1:0.25 的 OER 活性得到過電位 0.29 V 為最好的催化活性，並且於穩定性測試顯示經過 12 小時計時電位測定後仍然保留原始活性表明其非常穩定。在 ORR 活性部分也顯示其傑出的電子轉移數 3.97 及極低的 HO_2^- 產率(2%以下)，表明於 ORR 過程為直接四電子轉移路徑。最後於 ORR/OER 電位差異(ΔE)的結果得到最小的 0.90 V ，因此 $\text{Ag/Ni}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{0.25}\text{-HS}$ 的無碳催化劑被認為是有希望取代過去以碳材料為基底的雙效催化劑。

第二章 開發雙金屬氧化物中空球之通用性合成法

一、研究動機

近年來金屬氧化物於析氧反應表現優異的催化效果而且其成本相較於市售催化劑 RuO_2 低廉許多因而被廣泛研究及討論。但由於金屬氧化物的密度問題，時常有懸浮度不均、聚集沉澱等問題，因而在應用上有所限制。因此本文製備中空球結構，利用中空的特性降低密度達到懸浮的效果。近年於合成具有內部空間的無機奈米結構引起了極大的關注。因其獨特的中空球結構具有較低密度、高表面積的特性，而對於催化反應而言具有增加活性區域的特點。⁷⁴⁻⁷⁶ 而我們使用油胺膠束作為模板⁷⁷，通過水熱處理法於第一章合成鎳鈷金屬氧化物中空奈米球，在此第二章部分我們將致力於探討此方法於鎳鈷以外的其他過渡金屬適用性研究以及調控中空球的方法。

二、背景介紹及文獻回顧

2.1 合成中空球結構方法

目前合成中空球結構主要分為四種方法：硬模板法 (Hard Templates)⁷⁸⁻⁷⁹、軟模板法(Soft Templates)⁸⁰⁻⁸¹、犧牲模板法 (Sacrificial Templates)⁸²、無模板法 (Template-Free Methods)⁸³。基於各種模板的方法，還包括溶膠-凝膠法 (sol-gel)⁸⁴、反膠束法 (reverse micelle technique)⁸⁴ 和水熱處理法 (solvo-hydrothermal treatment)⁸⁵，這些也已被證明可控制形狀和尺寸。而我們使用油胺膠束作為模板，通過水熱處理法合成金屬氧化物中空奈米球。

2.2 中空球應用性

近年來金屬氧化物中空結構由於其低密度、表面積大、中空體積大、控制運輸性能可應用於鋰離子電池或超級電容以及藥物傳遞被廣泛討論⁸⁶。

在鋰離子電池，Jiexi Wang 曾發表以鎳鈷氧化物的中空結構當作鋰離子電池的電極時表現出高可逆容量以及循環穩定性和優異的倍率性能。其中優異的鋰離子儲存和傳輸性能可歸因於特有的中空結構，它為鋰離子插入/脫出引起的巨大體積膨脹提供了緩衝區，並縮短了鋰離子的擴散路徑⁷⁴。

在超級電容方面應用，Wen Lou 曾發表利用陰離子交換法來合成複雜的三元鎳鈷硫化物中空球，將此中空球用作高性能電化學電容器的電極材料時，此超級電容器具有長期的高能量密度⁷⁵。

在藥物傳遞⁸⁷⁻⁸⁸，利用中空球核殼結構官能化後結合藥物，可控制其藥物的傳遞和釋放的功能並利用於癌症的診斷及標靶藥物上⁸⁹。

三、實驗樣品合成及實驗方法

3.1 實驗藥品

1. Iron(II) acetate, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 醋酸鐵(II), Acros Organics
2. Nickel(II) nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 硝酸鎳(II)六水合物, Alfa Aesar
3. Cobalt(II) nitrate hexahydrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 硝酸鈷(II)六水合物, Alfa Aesar
4. Cobalt(II) acetate tetrahydrate, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 醋酸鈷(II)四水合物, Alfa Aesar
5. Manganese(II) acetate tetrahydrate, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 醋酸錳(II)四水合物, SHOWA
6. Oleylamine, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$, 油胺, Acros Organics
7. (3-Aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS), $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 3-氨基丙基三甲氧基硅烷, Acros Organics
8. Tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH), $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{OH})$, 四丁基氫氧化銨, Acros Organics
9. N,N-dimethylformide (DMF), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 二甲基甲醯胺, ECHO
10. Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 乙醇, ECHO
11. Sodium nitrate, NaNO_3 , 硝酸鈉, ACROS

3.2 合成中空球方法

取 46 mL DMF 於 100 mL 圓底燒瓶中，加入 1 mL 前驅物 0.2 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M_1)，接著再加入 0.4 mL oleylamine，室溫攪拌 15 分鐘後加入 1 mL 前驅物 0.2 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M_2)，再加入 1 mL TBAOH，將整個反應瓶置入油浴鍋中迴流 90°C 維持 9 h。將上述反應完溶液裝入 50 mL 離心管中，離心並移去上層澄清液，並利用乙醇洗三次，清洗完畢後加入 40 mL 乙醇並加入 200 μL APTMS，將上述溶液裝入 100 mL 圓底燒瓶中並置入油浴鍋中迴流 80°C 維持 4 h。將上述反應完溶液裝入 50 mL 離心管中，離心並移去上層澄清液，並利用乙醇洗三次，清洗完畢後加入 11 mL DMF 並將溶液移置鐵氟龍杯，水熱 170°C 維持 3 h，反應結束後將上述溶液裝入 50 mL 離心管中，離心並移去上層澄清液，並利用乙醇洗三次，置入 60°C 烘箱烘乾。

四、實驗結果

4.1 合成不同金屬前驅物雙金屬球結構

為了探討此中空球合成系統通用性，嘗試各種金屬前驅物的組合，然而優先加入系統為攜帶硝酸根陰離子的金屬前驅物 M_1 而第二加入系統的為攜帶醋酸根陰離子的金屬前驅物 M_2 ，代號命名方式以 **Ni/Co-N** 為例，優先寫 Ni 表示 Ni 前驅物優先加入系統中，而 Co 為第二加入系統中的金屬前驅物，然而 N 表示帶有硝酸根的金屬前驅物優先加入系統中，而我們將所有可能的組合於表 2-1 中顯示，其中我們完成組合為 (1) **Ni/Co-N**、(2) **Ni/Mn-N**、(5) **Co/Mn-N**、(6) **Co/Fe-N**，主要探討從鎳鈷錳鐵中挑選兩種金屬搭配是否可形成中空球結構。

表 2-1 將帶有硝酸根的金屬前驅物先加入系統中

組合	代號	0.2 M M_1	0.2 M M_2
(1)	Ni/Co-N	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(2)	Ni/Mn-N	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(3)	Ni/Fe-N	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$
(4)	Co/Ni-N	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(5)	Co/Mn-N	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(6)	Co/Fe-N	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$
(7)	Fe/Ni-N	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(8)	Fe/Co-N	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(9)	Fe/Mn-N	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(10)	Mn/Ni-N	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(11)	Mn/Co-N	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(12)	Mn/Fe-N	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$

※目前已實驗完成的組合為 (1) **Ni/Co-N**、(2) **Ni/Mn-N**、(5) **Co/Mn-N**、(6) **Co/Fe-N**。

4.1.1 結構鑑定

將不同的金屬前驅物於中空球合成系統中進行配對組合，圖 2-1(a) (b)的 SEM 顯示為組合(1) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、組合(2) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 顯示為直徑-約 100-200 nm 表面光滑的球形結構。而從圖 2-1(e) (f)的 TEM 影像顯示為中空結構，表明對於此兩組合能夠成功得到中空球結構。而組合(5) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 於圖 2-1 (c)的 SEM 影像顯示為直徑約 100-300 nm 表面粗糙的球形結構，然而從圖 2-1(g)的 TEM 影像顯示一樣為中空球結構，顯示此組合也可以得到中空球結構。然而第四個為組合(6) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ，於圖 2-1(d) SEM 顯示為許多直徑約 100-200 nm 的球聚集在一起，而圖 2-1(h) 顯示為中空球及實心球混合的產物。

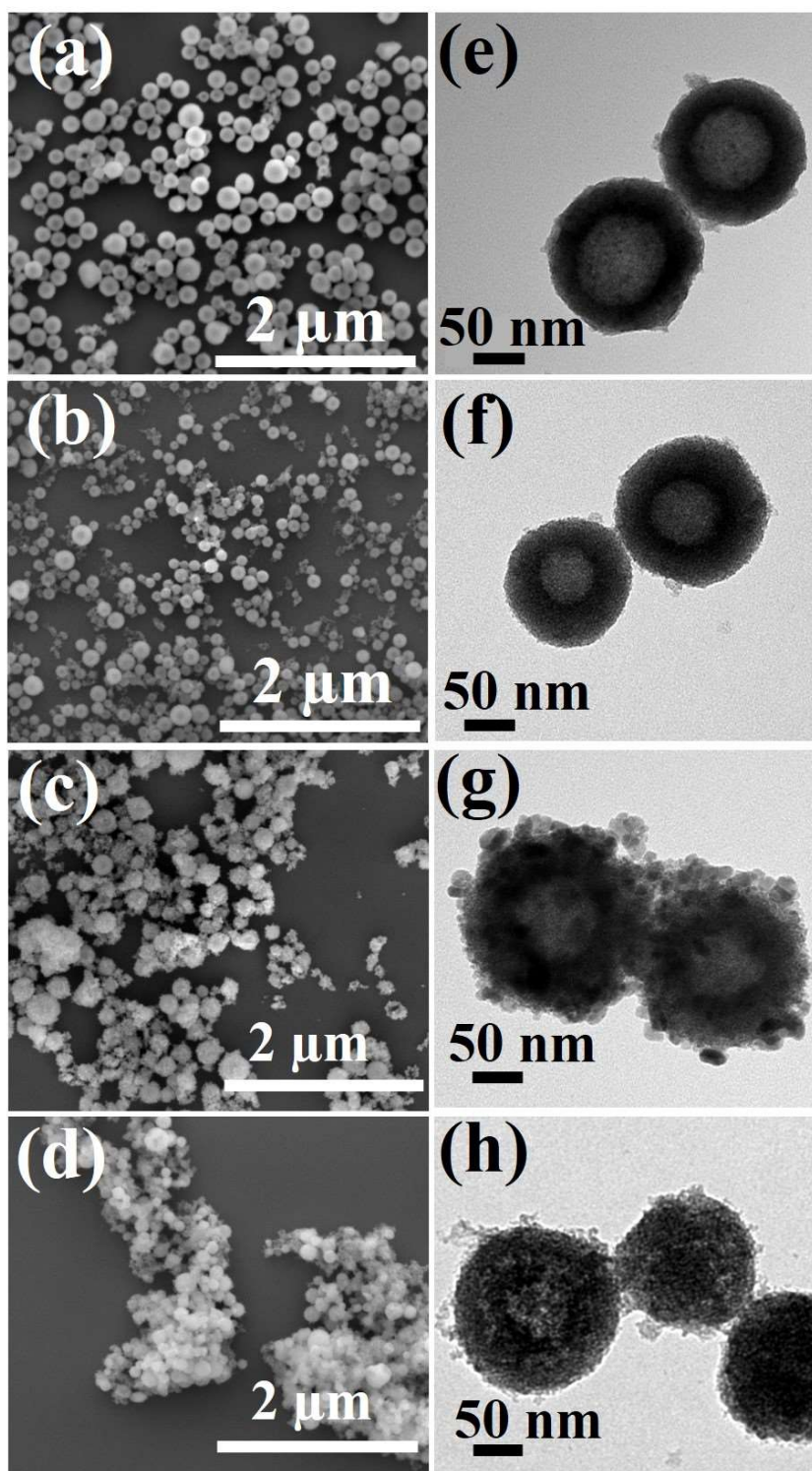


圖 2-1 不同前驅物金屬的 SEM 圖：(a) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，(b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 (d) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ，而 (e-h) 為各別的 TEM 圖。

4.2 改變前驅物陰離子加入順序不同於雙金屬球形結構之影響性

先前皆為將帶有硝酸根陰離子的金屬前驅物先加入系統中，然而為了研究陰離子進入系統的先後順序不同是否影響各雙金屬氧化物中空球整體結構，因此改為將帶有醋酸根陰離子的金屬前驅物優先加入於反應中，在此代號中的金屬順序一樣為加入金屬前驅物的順序，而 C 表示帶有醋酸根的金屬前驅物優先加入系統中，而在表 2-2 顯示所有組合可能，其中我們完成組合為 (4) Co/Ni-C、(8) Fe/Co-C、(10) Mn/Ni-C、(11) Mn/Co-C，主要探討將先前挑選的組合改成以帶有醋酸根的金屬前驅物優先加入，以探討陰離子進入系統的先後順序對於中空球結構的影響性。

表 2-2 將帶有醋酸根的金屬前驅物先加入系統中

組合	代號	0.2 M M_1	0.2 M M_2
(1)	Ni/Co-C	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
(2)	Ni/Mn-C	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Mn(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O
(3)	Ni/Fe-C	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
(4)	Co/Ni-C	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
(5)	Co/Mn-C	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Mn(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O
(6)	Co/Fe-C	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
(7)	Fe/Ni-C	Fe(CH ₃ CO ₂) ₂	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
(8)	Fe/Co-C	Fe(CH ₃ CO ₂) ₂	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
(9)	Fe/Mn-C	Fe(CH ₃ CO ₂) ₂	Mn(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O
(10)	Mn/Ni-C	Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
(11)	Mn/Co-C	Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
(12)	Mn/Fe-C	Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O

※目前已實驗完成的組合為 (4) Co/Ni-C、(8) Fe/Co-C、(10) Mn/Ni-C、(11) Mn/Co-C。

4.2.1 結構鑑定

圖 2-2(a) 的 SEM 顯示優先加入帶有醋酸根離子金屬前驅物的組合(4) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 為直徑約 100-300 nm 表面光滑的球形結構，而從圖 2-2(e) 的 TEM 影像顯示為中空結構，表明陰離子進入系統的優先順序對於鈷鎳組合並未產生影響。圖 2-2(b) SEM 影像顯示組合(10) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 組合顯示為直徑約 100-500 nm 表面光滑的球形結構，而從圖 2-2(f) 的 TEM 影像顯示為實心結構，比較先前 4.1.1 的結果，表明陰離子進入系統的優先順序對於錳鎳組合產生顯著影響。而組合(11) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 的組合於圖 2-2(c) 的 SEM 影像顯示為直徑約 100-500 nm 表面粗糙的球形結構，然而從圖 2-2(g) 的 TEM 影像顯示也是實心球結構，比較先前 4.1.1 的結果顯示錳鈷組合也受陰離子進入系統的優先順序影響。然而組合(8) $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ，於圖 2-2(d) SEM 顯示為許多直徑約 100-300 nm 的球形結構，而圖 2-2(h) 顯示為中空球及實心球混合的產物，表明陰離子進入系統的優先順序對於鐵鈷組合並未產生明顯影響。

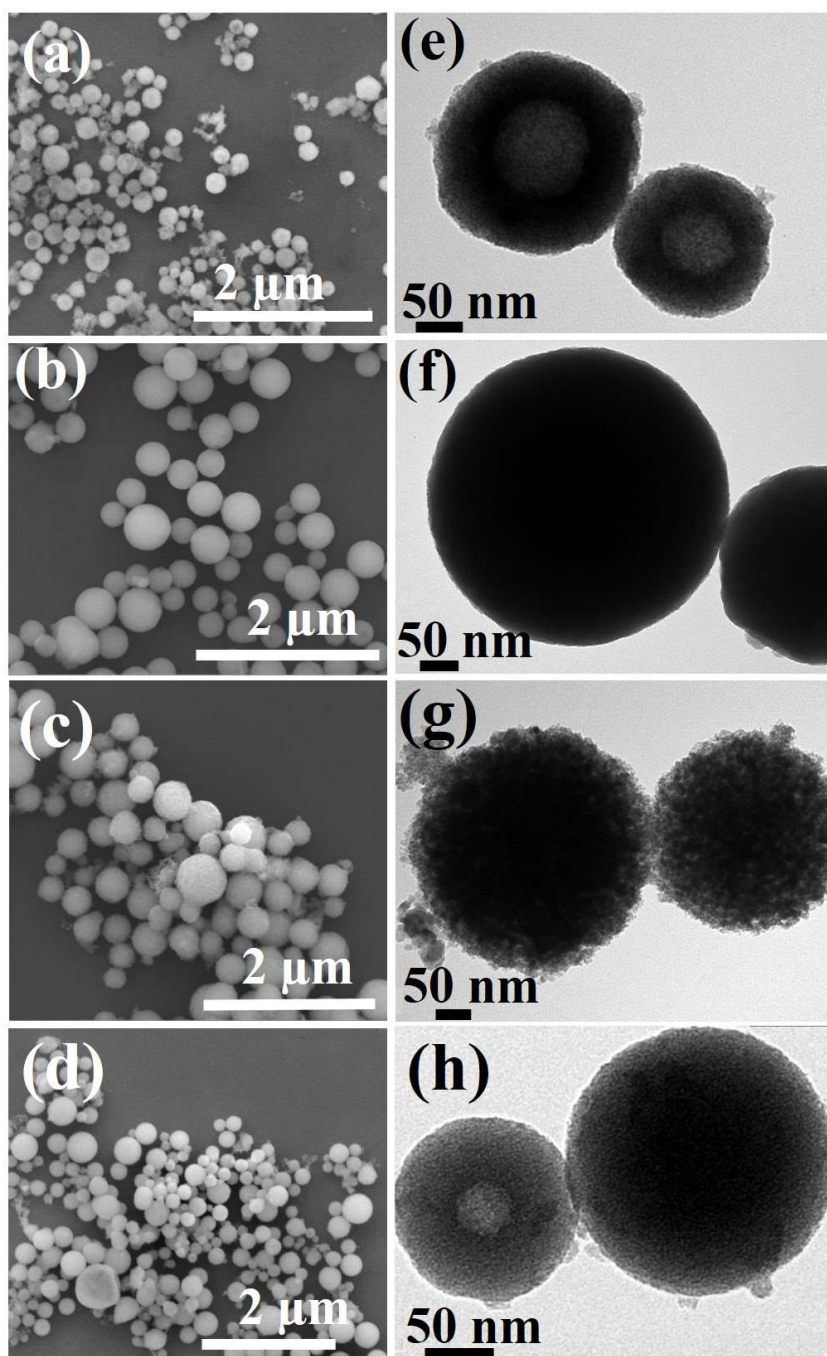


圖 2-2 優先加入醋酸根陰離子的金屬前驅物金屬其 SEM 圖：(a) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，(b) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，(c) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 (d) $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 配 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，而 (e-h) 為各別的 TEM 圖。

4.3 雙金屬球結構晶相鑑定

系統當中雙金屬前驅物皆分別一個攜帶硝酸根陰離子，另一個攜帶醋酸根陰離子，然而我們測試將帶有硝酸根離子的金屬前驅物優先加入或是將帶有醋酸根離子的金屬前驅物優先加入，比較加入順序不同於雙金屬氧化物球形 XRD 晶相之影響性測試，各 M_1M_2 組合的 XRD 在此一起呈現。

4.3.1 晶相鑑定

從 XRD 的圖譜上(圖 2-3)，於 Ni/Co-N 及 Co/Ni-C 對出的晶相為 Cubic 的 CoO (JCPDS 71-1178)及 NiO (JCPDS 89-5881)，而圖譜(圖 2-4)於 Ni/Mn-N 及 Mn/Ni-C 可以對到 Cubic 的 NiO (JCPDS 89-5881)及 MnO (JCPDS 03-1145)，而在圖譜(圖 2-5)顯示 Co/Mn-N 及 Mn/Co-C 對出晶相 $(Co, Mn)(Co, Mn)_2O_4$ (JCPDS 18-0410)，最後(圖 2-6)顯示 Co/Fe-N 及 Fe/Co-N 對到晶相 Fe_2O_3 (JCPDS 24-0081)及 CoO (JCPDS 71-1178)，表明不同陰離子加入順序先後對於晶相沒有影響。

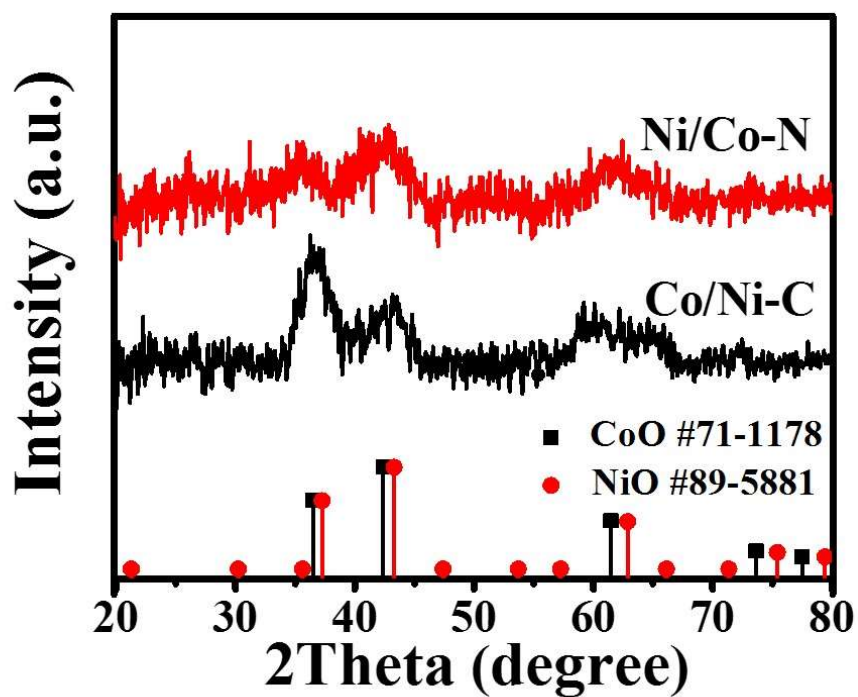


圖 2-3 Ni/Co-N、Co/Ni-C 的 XRD 圖譜。

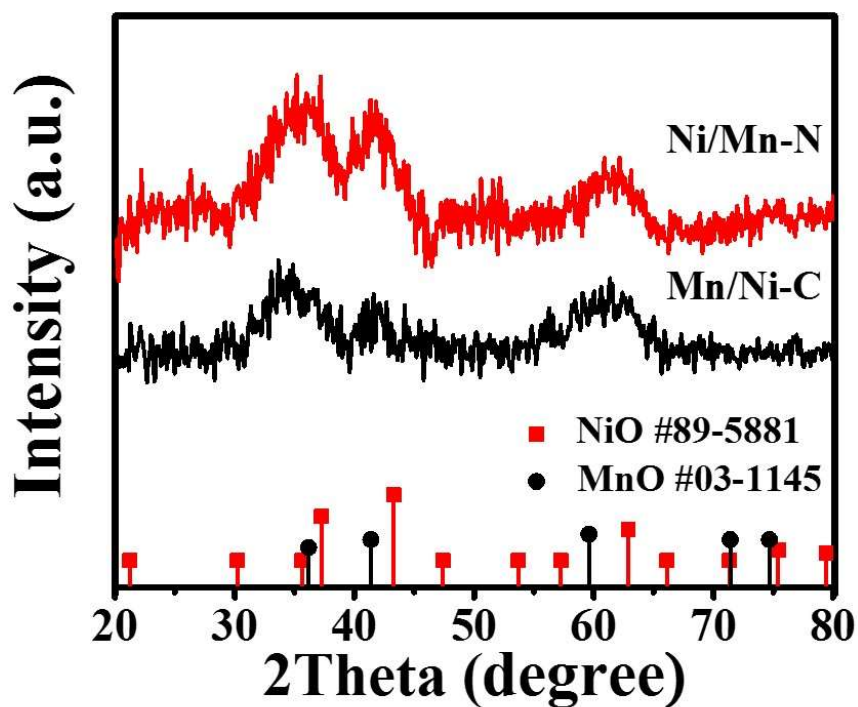


圖 2-4 Ni/Mn-N、Mn/Ni-C 的 XRD 圖譜。

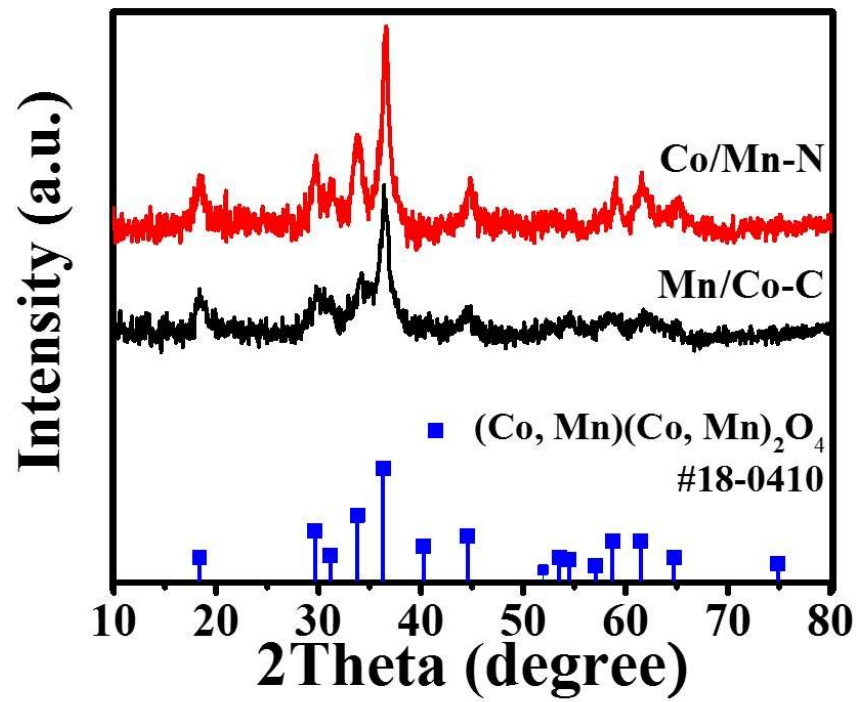


圖 2-5 Co/Mn-N、Mn/Co-C 的 XRD 圖譜。

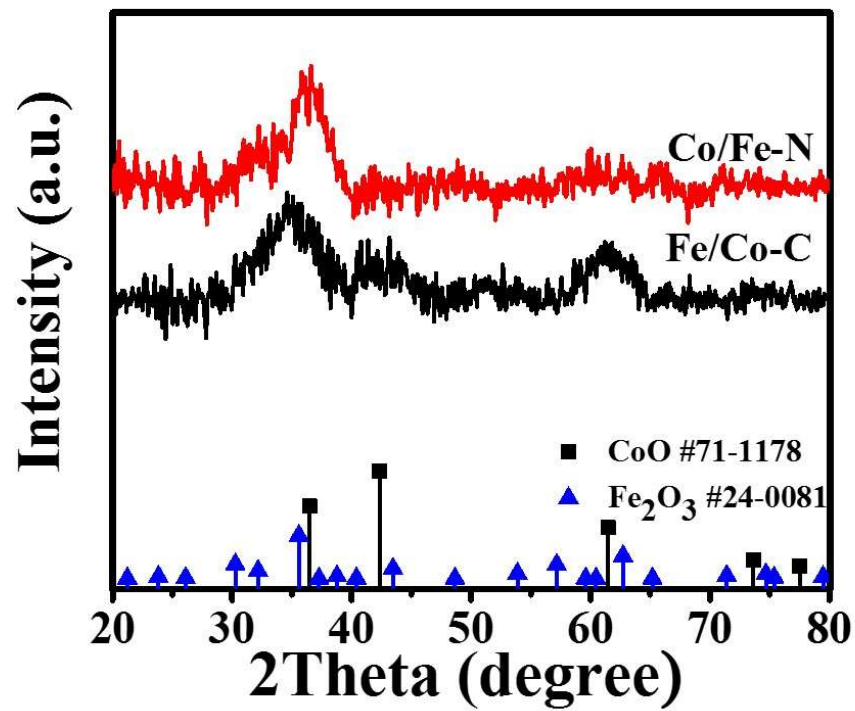


圖 2-6 Co/Fe-N、Fe/Co-C 的 XRD 圖譜。

4.4 單一金屬探討

為了更了解各金屬搭配如何形成中空球結構以 Ni/Co-N 組合的系統為參考，在此系統以單一金屬前驅物探討是否能夠形成中空球結構，在此有三組實驗條件，(1)前驅物只加硝酸鎳、(2)前驅物只加醋酸鈷、(3)前驅物加醋酸鈷，再額外加入 1mL 0.4 M 硝酸鈉。

4.4.1 結構鑑定

第一個條件前驅物只有加硝酸鎳的情況下，沉澱物非常稀少因此得到極少量的產物，其產率不足 5% 表示此系統中加入的沉澱劑量不易使陽離子鎳形成氧化鎳沉澱，在 SEM 圖 2-7(a) 顯示產物形貌為 100-200 nm 的顆粒，而 TEM 圖 2-7(d) 顯示為實心的顆粒結構。第二個條件前驅物只有醋酸鈷的情況下，沉澱物非常多，得產物的產率約 70%，表示此系統中加入的沉澱劑量容易使陽離子鈷形成氧化鈷沉澱，在 SEM 圖 2-7(b) 顯示得到尺寸為 100-250 nm 的球狀結構，而 TEM 圖 2-7(e) 顯示為實心球結構。第三個條件前驅物除了加入醋酸鈷，再額外加入硝酸鈉的情況下，在 SEM 圖 2-7(c) 顯示得到尺寸為 500-250 nm 的球狀結構，而 TEM 圖 2-7(f) 顯示為中空球結構，一方面顯示硝酸鈉可以使原本應為實心球結構轉變為中空球結構，另一方面則顯示金屬鈷在同時存在醋酸根及硝酸根的情況下能夠形成中空球結構。

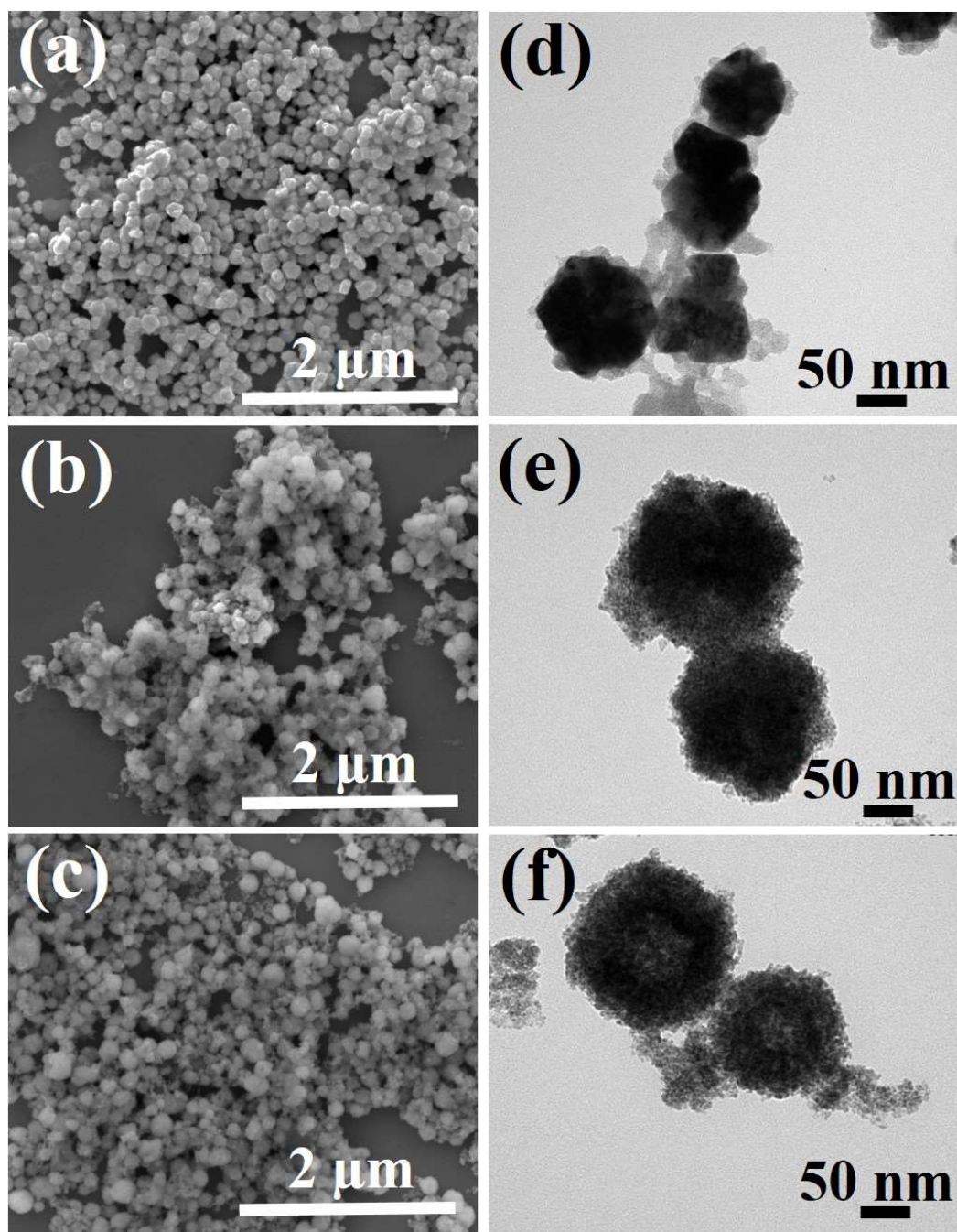


圖 2-7 探討單一金屬的 SEM 圖：(a) 條件一前驅物只加硝酸鎳、(b) 條件二前驅物只加醋酸鈷、
(c)條件三前驅物只加醋酸鈷再額外加入硝酸鈉，(d-f)為各別條件的 TEM 圖。

4.5 利用油胺調控中空球

在製備 Ni/Co-N 中空球過程中，於油胺添加量在先前討論原始量是 0.4 mL，在此嘗試不同的量，各別使用 0、0.8、1.2 mL 進行探討油胺對於中空球的影響。

4.5.1 結構鑑定

將界面活性劑油胺從系統中移除，於 SEM 圖 2-8(a)得到表面粗糙的球形結構，大小約 100-300 nm，圖 2-8(b)顯示加入 0.8 mL 油胺得到之球體直徑約 130-200 nm，而在圖 2-8(c)顯示油胺量增加 1.2 mL 時球體直徑約 100-150 nm，並且出現許多雜質在表面。而從 TEM 圖 2-8(d)影像顯示為實心球結構，發現若要得到中空球關鍵在於油胺，然而圖 2-8(e)顯示在油胺量增加為 0.8 mL 時為中空球結構，其球殼厚度約為 30-40 nm，而圖 2-8(f)顯示在油胺量增加為 1.2 mL 時球依然為中空球結構，球殼厚度約 30-50nm。在此發現隨油胺量增加球直徑下降，而球殼厚度變大的趨勢，指出油胺不只為形成空中球重要的角色，也具有調控球體大小的功能。在 XRD 圖 2-9 顯示皆保持原本的晶相 NiO 及 CoO，不過未添加油胺的實心球訊號強度較強，可能因為實心球結晶性較好所以訊號較強。

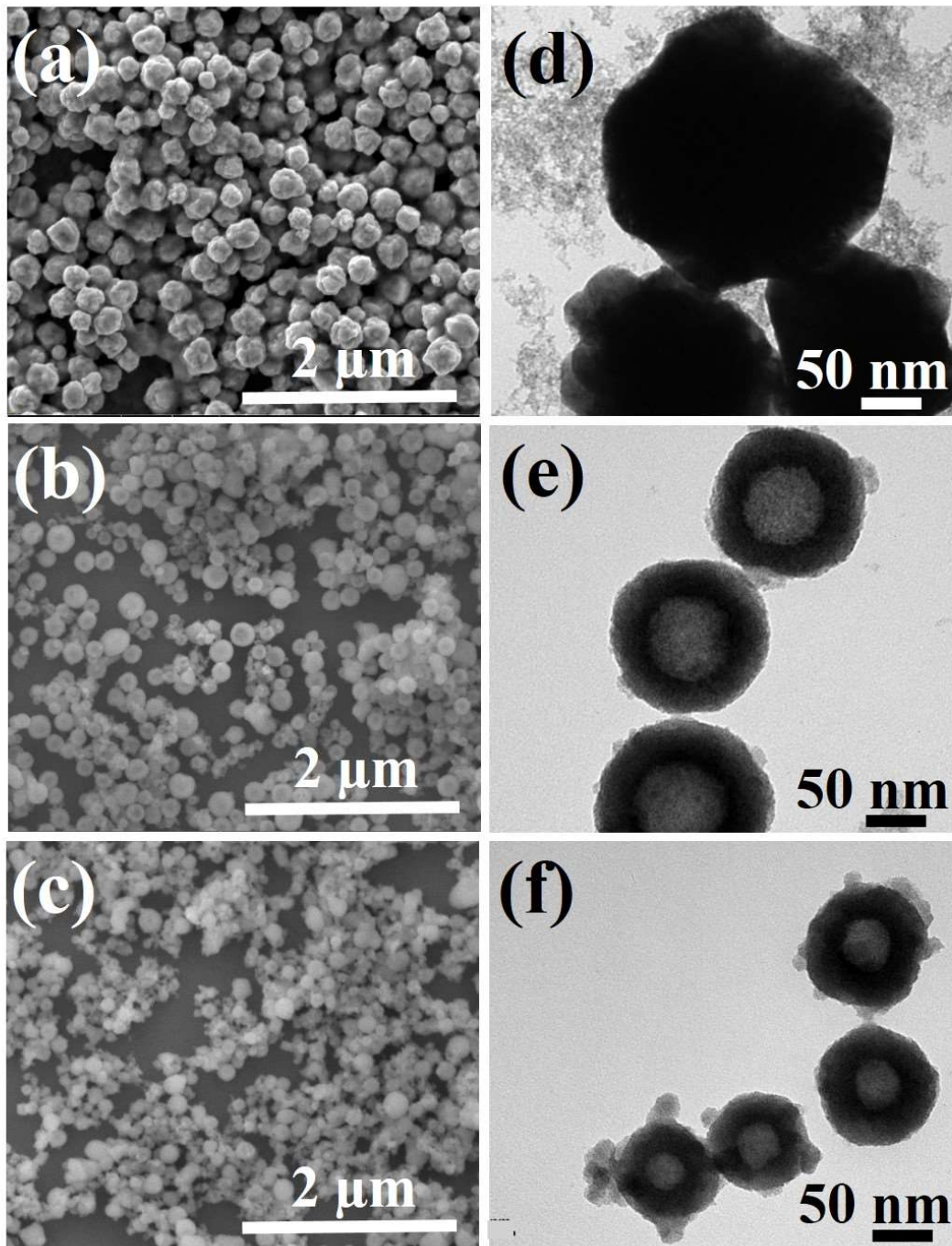


圖 2-8 樣品 Ni/Co-N 不同油胺使用量的 SEM 圖：(a)未加入油胺，(b)加入 0.8 mL 的油胺為原本系統的兩倍量，(c)加入 1.2 mL 的油胺為原本系統的三倍量的 SEM 的，然而(d-f)分別為各別的 TEM 圖譜。

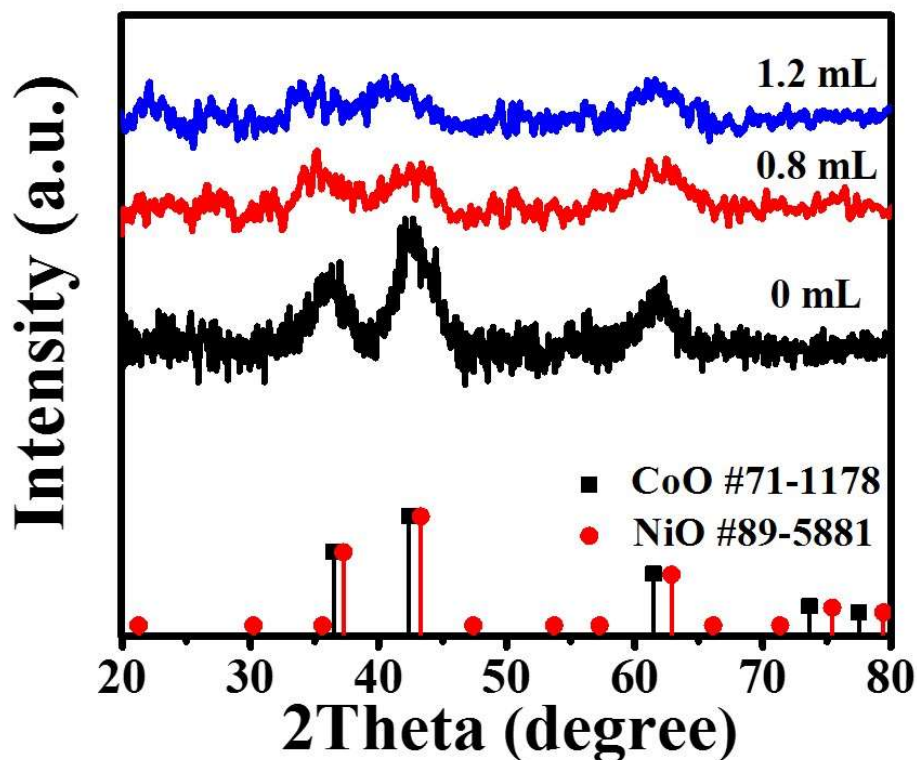


圖 2-9 添加不同量油胺的 XRD 圖譜。

4.6 利用硝酸鈉調控中空球

由於在先前討論發現陰離子對於在製備中空球過程中具有影響性，且在單一金屬實驗時發現能夠使原本為實心球鈷的情況下因額外加入硝酸鈉而得到中空球鈷，於是此處研究於系統中額外加入 0.4 M 硝酸鈉(在加入 TBAOH 沉澱劑前)，藉以探討額外的硝酸根對於中空球的影響性。

4.6.1 硝酸鈉於 Ni/Co-N 系統的影響-結構鑑定

於 Ni/Co-N 系統探討額外加入硝酸鈉於系統中，於 SEM 圖 2-10(a)為原始未加入硝酸鈉的樣品直徑約 100-200 nm 在此當作標準品進行比較使用，圖 2-10(b)顯示額外加入 1 mL 硝酸鈉時得到直徑約 100-200 nm，圖 2-10(c)顯示額外加入 2 mL 硝酸鈉時得到直徑約 100-350 nm，圖 2-10(d)顯示額外加入 3 mL 硝酸鈉時得到直徑

約 100-350 nm。

從 TEM 圖 2-11(a)原始未加入硝酸鈉的標準品球殼厚度約 30-40 nm，圖 2-11(b)顯示額外加入 1 mL 硝酸鈉時其球殼厚度約為 20-40 nm，圖 2-11(c)顯示額外加入 2 mL 硝酸鈉時其球殼厚度約為 15-30 nm，圖 2-11(d)顯示額外加入 3 mL 硝酸鈉時其球殼厚度約為 15-30 nm，有部分可能因為球殼太薄無法支撐而有小部分內凹地傾向，由此結果顯示額外加入硝酸鈉於 Ni/Co-N 系統時，隨著量增加使球體直徑變大，球殼厚度則有下降趨勢。

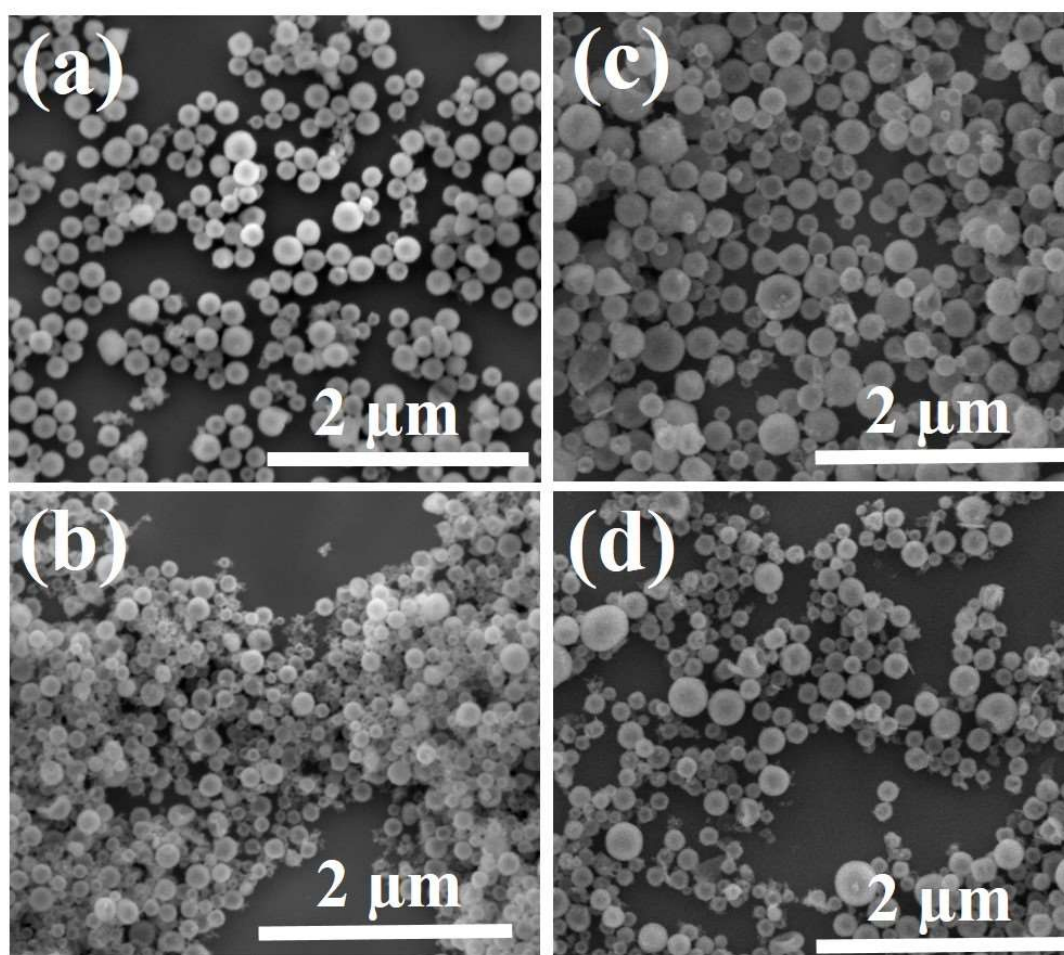


圖 2-10 樣品 Ni/Co-N 於合成時額外加入不同量的硝酸鈉於加入沉澱劑前，不同硝酸鈉使用量的

SEM 圖：(a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 3 mL 的硝酸鈉。

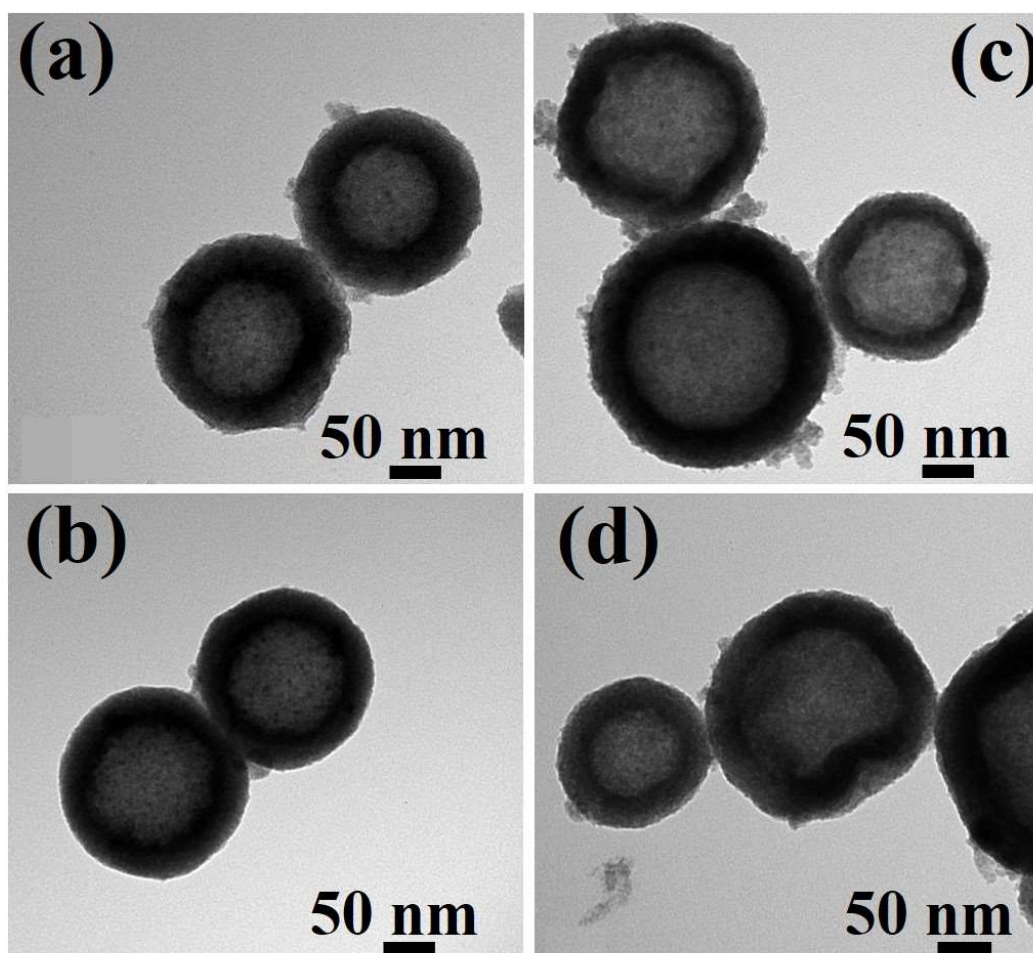


圖 2-11 樣品 Ni/Co-N 於合成時額外加入不同量的硝酸鈉於加入沉澱劑前，不同硝酸鈉使用量的

TEM 圖：(a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 3 mL 的硝酸鈉。

4.6.2 硝酸鈉於 Co/Fe-N 系統的影響-結構鑑定

由於先前 Ni/Co-N 系統發現硝酸鈉可以使球殼變薄，所以在此嘗試以硝酸鈉探討是否能夠將原為表面粗糙的實心/中空混合球體的 Co/Fe-N 系統能否變成完全中空球結構。於 SEM 圖 2-12(a)為原始未加入硝酸鈉的樣品直徑約 100-200 nm 在此當作標準品進行比較使用，圖 2-12(b)顯示額外加入 1 mL 硝酸鈉時得到直徑約 80-400 nm，從 TEM 圖 2-12(c)為原始未加入硝酸鈉的標準品表面粗糙的實心/中空混合球體，中空部分殼厚度約為 60 nm，而圖 2-12(d)顯示額外加入 1 mL 硝酸鈉時其結構仍然實心/中空混合球體的結構，但表面較光滑且球殼較厚，殼厚度約為 100 nm，不過表面變得比較光滑，由此結果顯示額外加入硝酸鈉於 Co/Fe-N 系統時，無法使結構完全變為中空球結構，但能夠將球體表面變光滑。

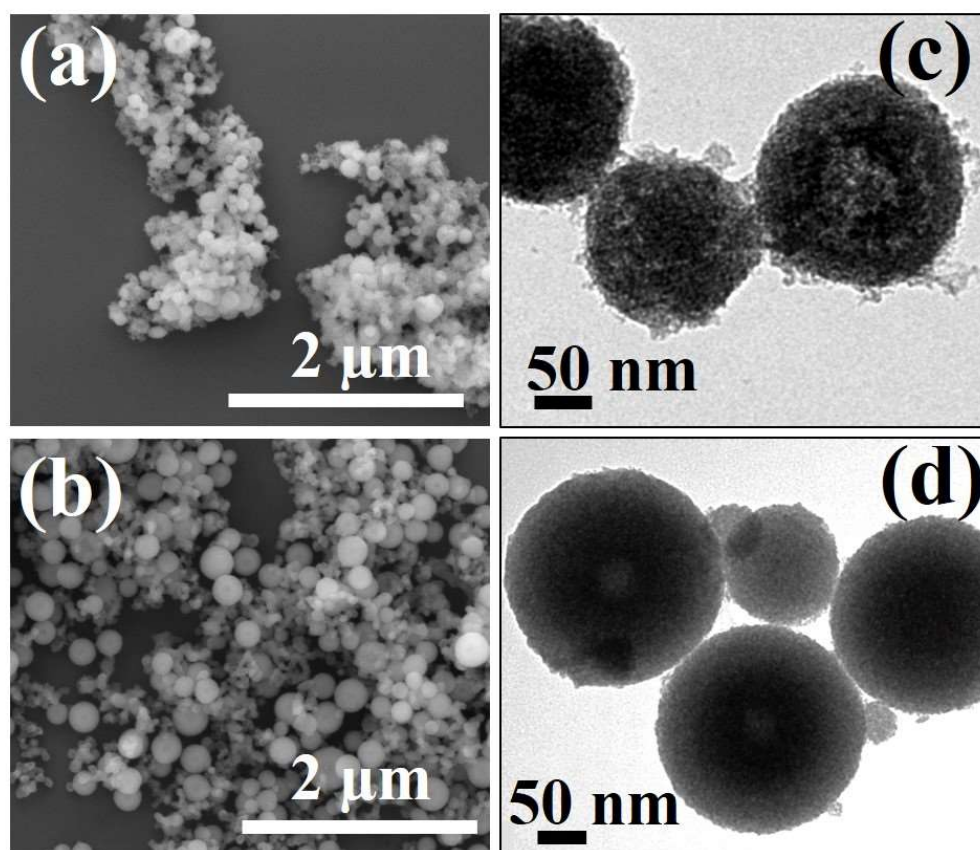


圖 2-12 樣品 Co/Fe-N 於合成時額外加入不同量的硝酸鈉於加入沉澱劑前，不同硝酸鈉使用量的 SEM 圖：(a) 0 mL、(b) 1 mL 的硝酸鈉，而(c-d)為個別的 TEM 圖。

4.6.3 硝酸鈉於 Mn/Ni-C 系統的影響-結構鑑定

然而我們也嘗試以加入額外硝酸鈉探討是否能夠將原為實心球的 Mn/Ni-C 系統轉變為中空球。於 SEM 圖 2-13(a)為原始未加入硝酸鈉的樣品直徑約 100-500 nm 在此當作標準品進行比較使用，圖 2-13(b)顯示額外加入 1 mL 硝酸鈉時得到直徑約 60-500 nm，球體尺寸分佈範圍變寬，並且產生許多中空球的不規則球體，圖 2-13(c)顯示額外加入 2 mL 硝酸鈉時得到直徑約 100-500 nm，而其球體表面變得不光滑，而圖 2-13(d)顯示額外加入 3 mL 硝酸鈉時得到直徑約 100-500 nm。

從 TEM 圖 2-14(a)原始未加入硝酸鈉的標準品完全實心球的結構，圖 2-14(b)顯示額外加入 1 mL 硝酸鈉時其結構轉變為中空球，其殼厚度約為 25-55 nm，圖 2-14(c)顯示額外加入 2 mL 硝酸鈉時其球殼厚度約為 12-28 nm，但是球殼變得與原本不同而是呈現許多棉絮狀的東西，圖 2-14(d)顯示額外加入 4 mL 硝酸鈉時整體雖然仍然可以看出為中空球，但球殼形成棉絮狀，由此結果顯示額外加入硝酸鈉於 Mn/Ni-C 系統時，少量時可以使原本為實心球的結構完全轉變為中空球，但硝酸鈉加入量達 2 毫升時會使結構形貌開始產生改變。

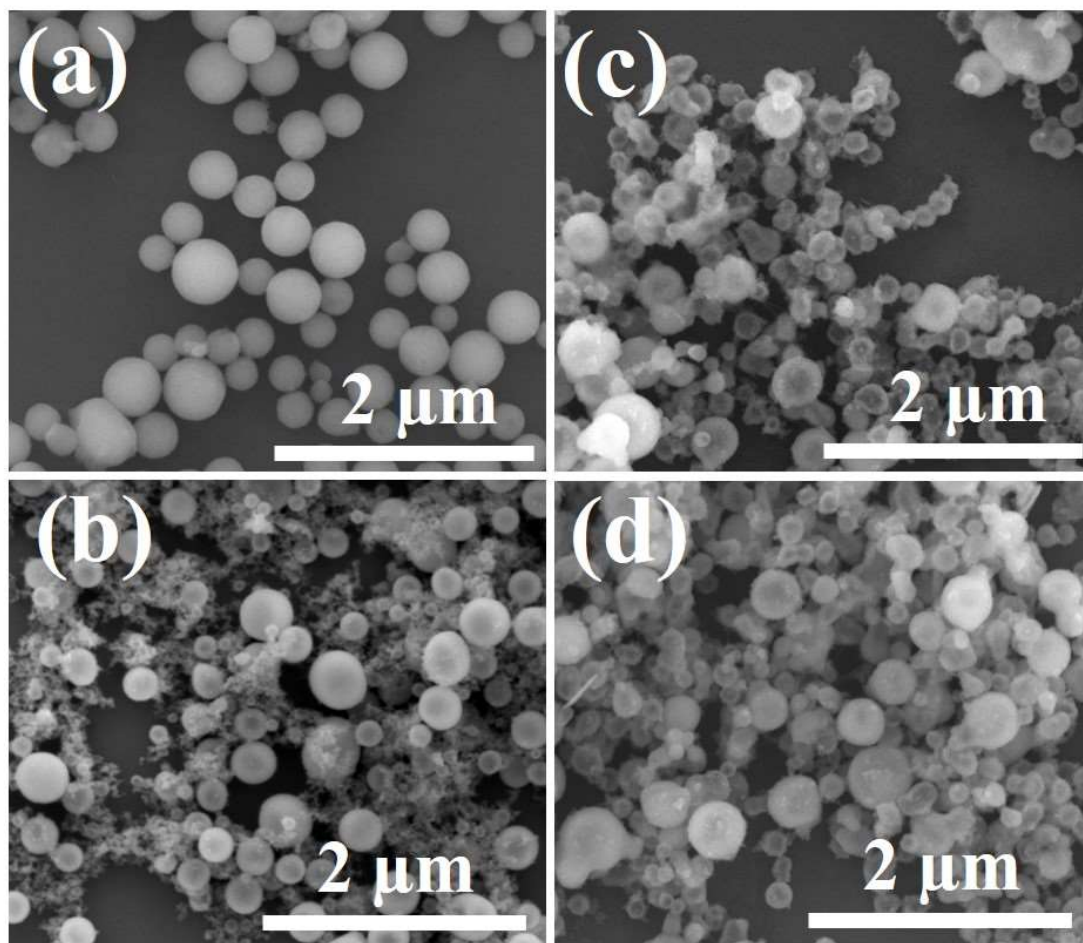


圖 2-13 樣品 Mn/Ni-N 於合成時額外加入不同量的硝酸鈉於加入沉澱劑前，不同硝酸鈉使用量的

SEM 圖：(a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 4 mL 的硝酸鈉。

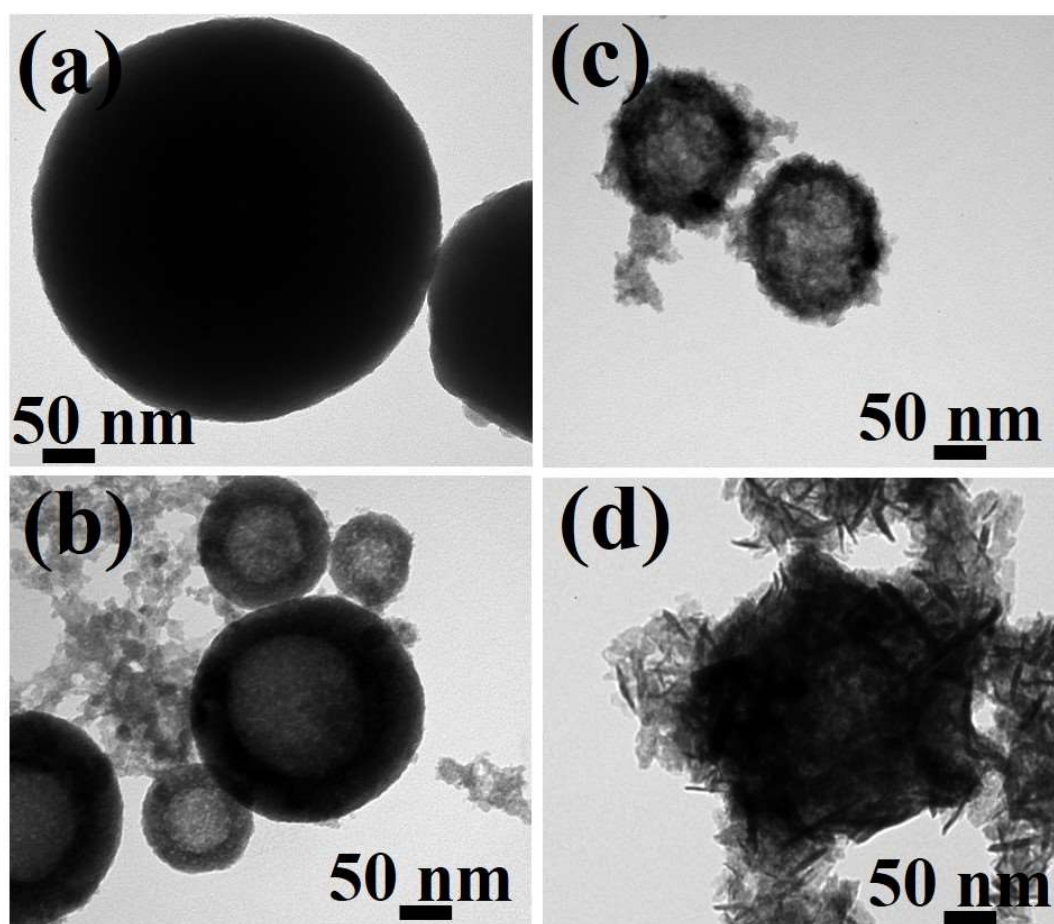


圖 2-14 樣品 Mn/Ni-N 於合成時額外加入不同量的硝酸鈉於加入沉澱劑前，不同硝酸鈉使用量的

TEM 圖：(a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 4 mL 的硝酸鈉。

4.7 APTMS 對於雙金屬中空球的影響性

於系統中加入 APTMS 修飾於球體表面在第一章可幫助修飾銀奈米粒子，然而在此單純中空球的部分可以使表面帶正電增加球體分散性，在此我們以 Ni/Co-N 系列嘗試加入 0 μL 、100 μL 、200 μL 、300 μL ，探討其差別性。

4.7.1 結構鑑定

於 SEM 圖 2-15(a)為原始未加入 APTMS 修飾的樣品直徑約 100-200 nm，且球體聚集以及許多雜質，圖 2-15(b)顯示額外加入 100 μL APTMS 時得到直徑約 70-200 nm，並且球較未加入 APTMS 時分散些且仍然有許多雜質，圖 2-15(c)顯示額外加入 200 μL APTMS 時得到直徑約 70-200 nm 且各球體非常分散幾乎都是獨立球體，且雜質量降低非常多，而圖 2-15(d)顯示額外加入 300 μL APTMS 時得到直徑約 70-150 nm，一樣為幾乎都是獨立球體且雜質量低。

從 TEM 圖 2-16(a)為原始未加入 APTMS 修飾的樣品直徑約 100-200 nm，且球體聚集以及許多雜質，而圖 2-16(b-d)顯示各加入 APTMS 時其結構轉依然為中空球結構，由此結果顯示 APTMS 修飾中空球時，能夠有效分散球體解決聚集的問題，也使原本會和球聚集在一起的雜質分離出來而在離心清洗時能夠被有效去除而得到乾淨且分散的中空球結構。

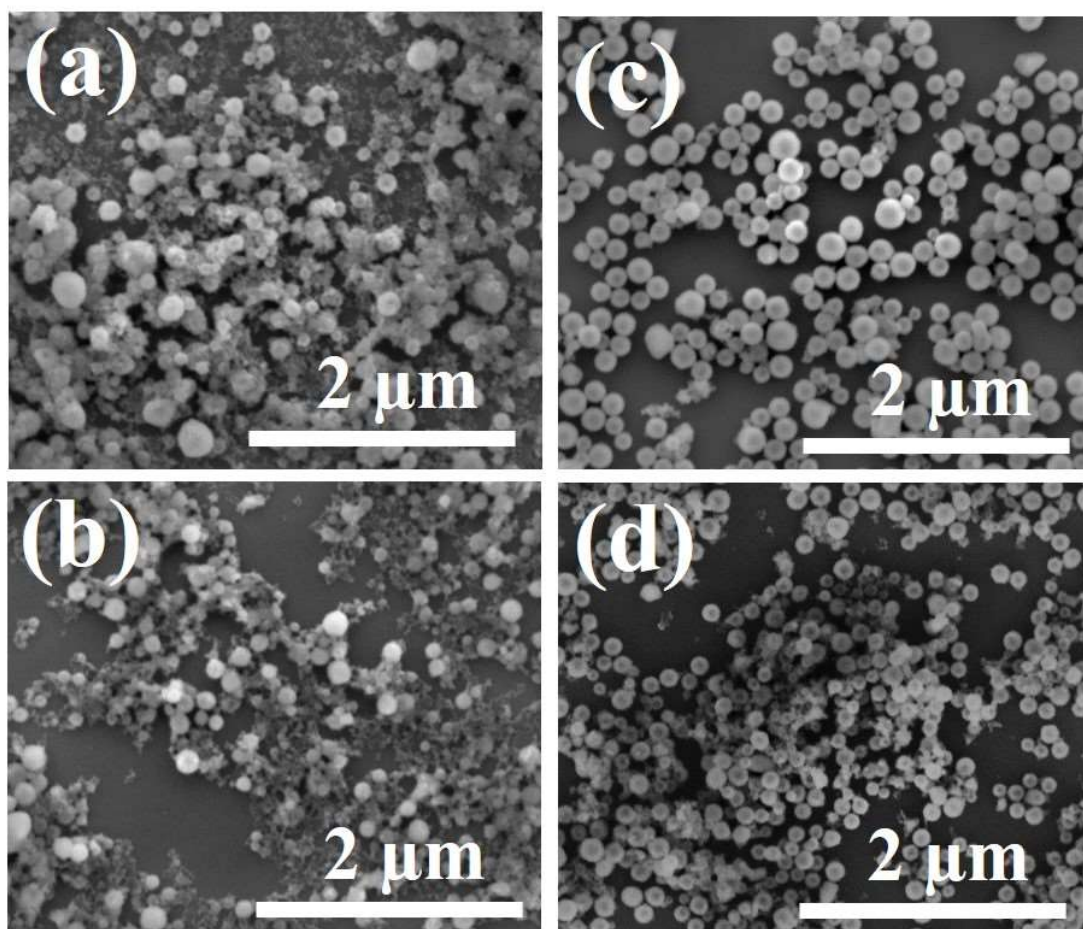


圖 2-15 樣品 Ni/Co-N 於合成時加入不同量的 APTMS 修飾，不同 APTMS 使用量的 SEM 圖：(a) 0 μL 、(b) 100 μL 、(c) 200 μL 、(d)300 μL 的 APTMS。

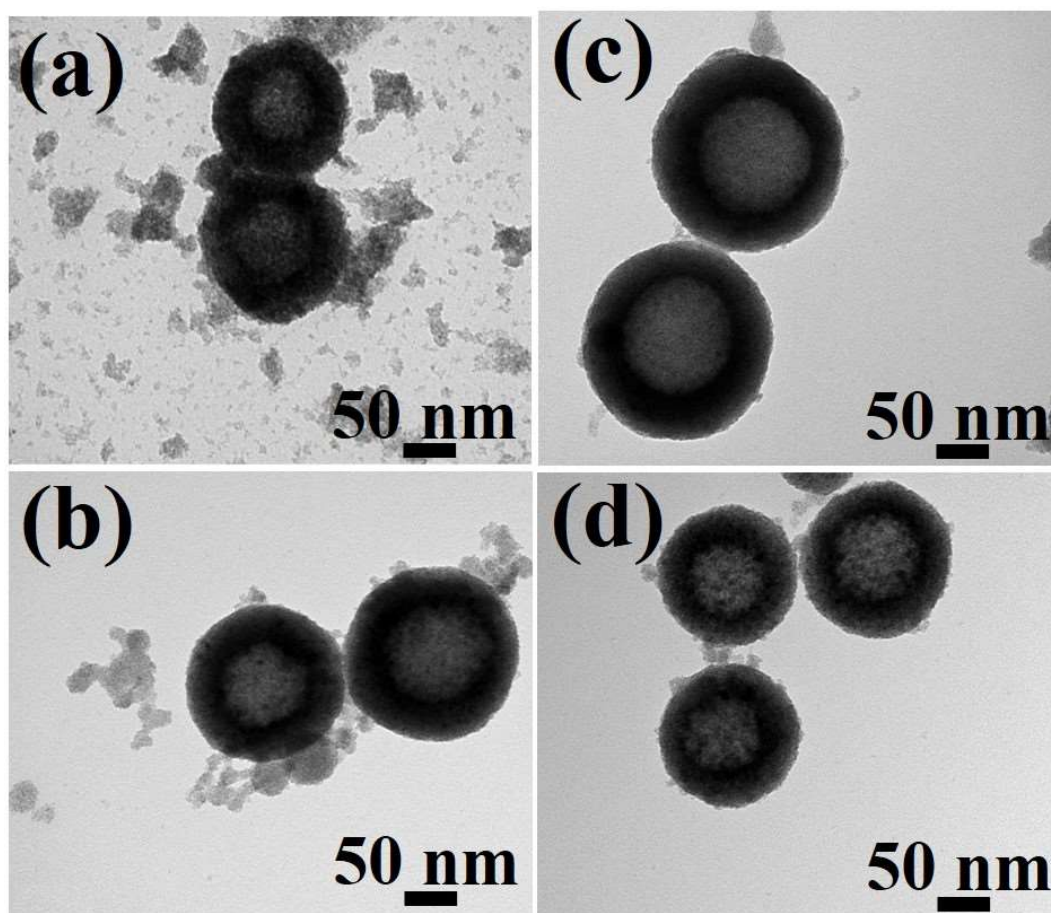


圖 2-16 樣品 Ni/Co-N 於合成時加入不同量的 APTMS 修飾，不同 APTMS 使用量的 TEM 圖：(a) 0 μL 、(b) 100 μL 、(c) 200 μL 、(d)300 μL 的 APTMS。

4.7.2 OER 測量

由於 APTMS 是修飾於球體表面，所以在此也分別探討不同量的 APTMS 對於 OER 催化活性上的影響，在此比較原始未加入 APTMS 球體及雜質聚集的樣品及加入 200 μL 、300 μL 分散球體樣品的 OER 活性。圖 2-17(a)顯示未加入 APTMS 時的過電位為 0.39 V (於 10 mA/cm^2)且經過 1000 次循環後最大電流密度衰退 6%，然而在圖 2-17(b)顯示加入 200 μL APTMS 時的過電位為 0.36 V (於 10 mA/cm^2)且經過 1000 次循環後最大電流密度衰退 0%，而在圖 2-17(c)顯示加入 300 μL APTMS 時的過電位為 0.38 V (於 10 mA/cm^2)且經過 1000 次循環後最大電流密度衰退 10%，顯示加入 200 μL APTMS 修飾的分散低雜質的中空球體得到最佳的過電位以及最佳的穩定度，所以我們實驗系統中於修飾 APTMS 時皆是以 200 μL 的量進行修飾。

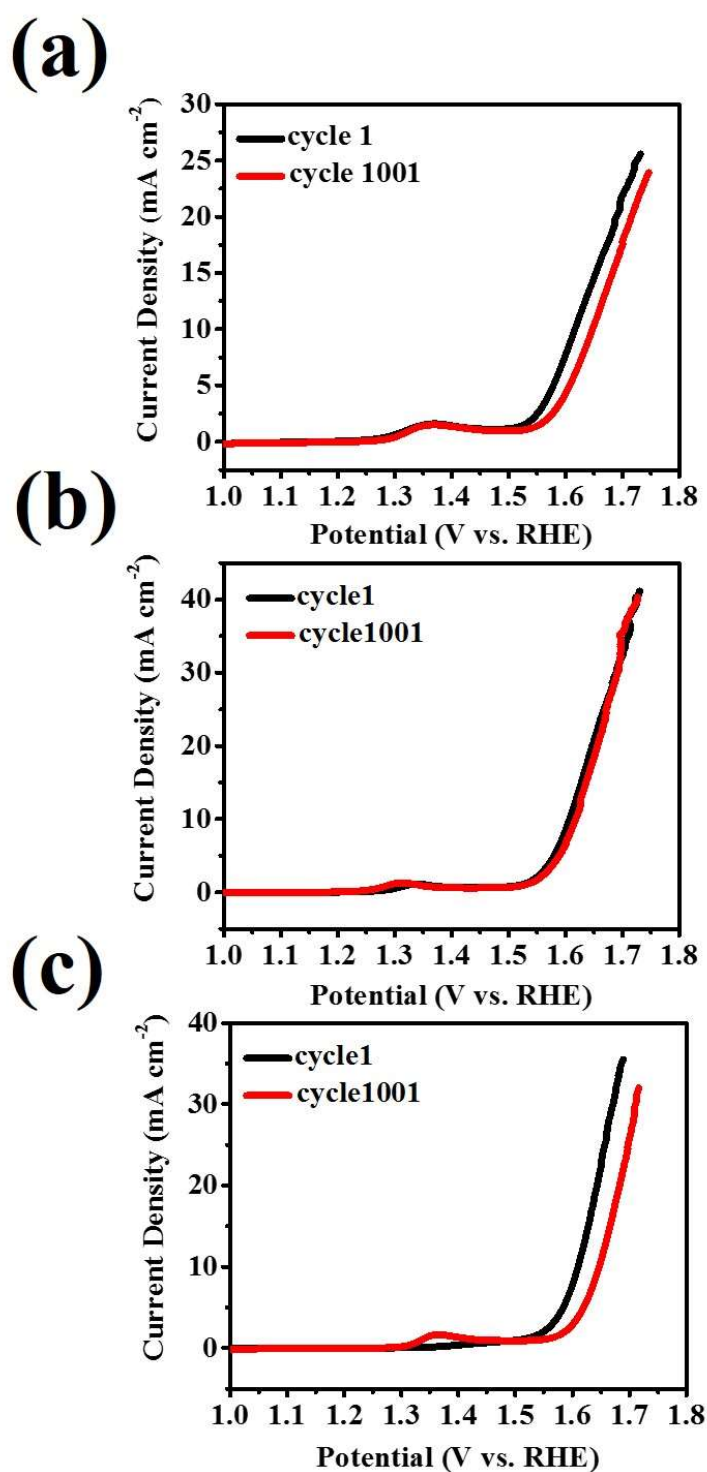


圖 2-17 樣品 Ni/Co-N 於合成時加入不同量的 APTMS 修飾，不同 APTMS 使用量的 OER 圖以 LSV 測量分別為第 1 次及第 1001 次：(a) 0 μL 、(b) 200 μL 、(c) 300 μL 的 APTMS。

4.8 中空球及實心球懸浮度測試

為了確認中空球的懸浮度是否比實心球好，在此分別秤取 2 mg Ni/Co-N 中空球及未加入油胺時的實心球粉體於 7 mL 樣品瓶中，並加入 3 mL 於點電極時所使用的混合溶劑 (IPA:DI Water = 1:3) 進行懸浮度測試，經過 0 h、6 h、10 h、24 h 後拍攝照片，並觀察其沉澱情況。

4.8.1 測試結果

由圖 2-18(a)顯示一開始皆是懸浮的情況，圖 2-18(b)觀察到經過 6 小時後中空球溶液依然為懸浮狀態，而實心球溶液底部有些許沉澱，而圖 2-18(c)顯示經過 10 小時後中空球溶液一樣為懸浮狀態，而實心球溶液已經有明顯沉澱的情況，在圖 2-18(d)經過 24 小時後中空球溶液仍然為懸浮狀態，但實心球溶液已經幾乎都沉澱了，中空球可以均勻懸浮於點電極時使用的混合溶液中至少 24 h 以上，反觀實心球於 6 小時開始部分沉澱於瓶底，到達 24h 時幾乎完全沉澱，此現象歸因於中空球密度相較於實心球低，且因表面修飾 APTMS 使表面皆帶正電而互相排斥，使能在溶液懸浮較長時間。

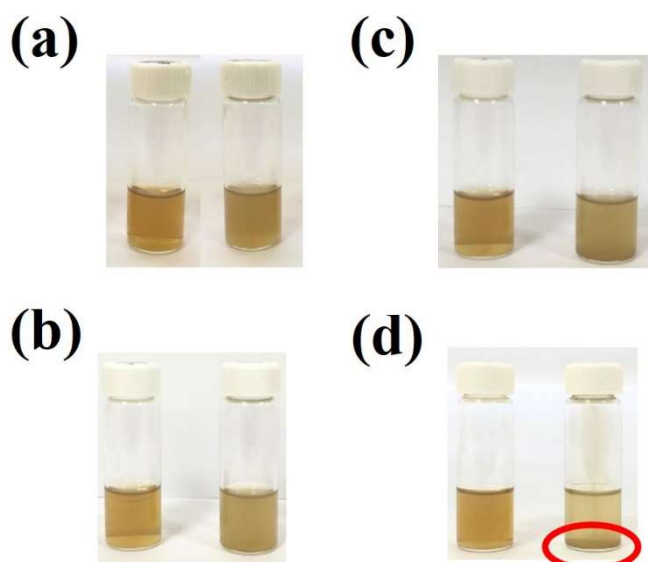


圖 2-18 將中空球及實心球樣品分散於混合溶劑(IPA:DI Water = 1:3) 進行懸浮度測試經過 (a) 0h、

(b) 6h (c) 10h (d) 24 h 後的照片，分別左邊為中空球溶液右邊為實心球溶液。

五、實驗結果與討論

5.1 不同金屬前驅物雙金屬球結構探討

Ni/Co-N 及 Co/Ni-C 分別為帶有硝酸根的金屬鎳優先加入系統及帶有醋酸根的鈷優先加入系統，不過結果顯示此兩個金屬不受加入順序影響依然為中空球結構，然而 Ni/Mn-N、Co/Mn-N 此兩個組合分別將帶有硝酸根的鎳金屬及鈷金屬前驅物優先加入合成系統中皆可以得到中空球結構，但若改成將帶有醋酸根的錳金屬前驅物優先加入系統分別為 Mn/Ni-C 及 Mn/Co-C 則變為實心球結構並且球體尺寸變大許多，然而在 Co/Fe-N 優先加入硝酸鈷及 Fe/Co-C 優先加入醋酸鐵則皆為中空實心混合結構，綜合來說於錳金屬，若先將醋酸錳優先加入系統中皆會出現實心球結構，而對於金屬鐵來說則會影響整體結構使之產物部分形成實心球的結構，而在金屬鈷來說，若不受先前醋酸錳優先加入或加入鐵金屬的影響，於同時存在醋酸根及硝酸根的情況下皆可形成中空球，然而金屬鎳來說，本身無法形成中空球結構，也無法在此系統中沉澱析出，需要金屬鈷的幫忙即可一起形成中空球結構沉澱出來。

鎳鈷組合本身於結構上不受陰離子加入順序不同影響，在 XRD 的晶相也不受影響皆為 NiO 及 CoO，而在鎳錳及鈷錳組合雖然利用帶有硝酸根或醋酸根金屬前驅物加入順序不同，使得結構上形成中空/實心球的差異，但是於 XRD 結果發現晶相也是相同不變的，而在鈷鐵組合中皆為中空/實心混合樣品且晶相也不受陰離子加入順序不同影響。

在此特別討論鈷錳的組合，XRD 的晶相相較其他組合尖銳許多，主要是因為鈷錳相容性較好進而產生較好的結晶性，然而在結構上也造成表面較為粗糙。

5.2 調控雙金屬球結構探討

利用油胺可以調控中空球的尺寸，若不加油胺時為實心球結構，表明油胺為形成中空球重要的關鍵⁷⁷，而隨油胺量增加球直徑有下降趨勢，而球殼厚度則為變大的趨勢，指出油胺不只為形成空中球重要的角色，也具有調控球體大小的功能。

另一個能夠調控中空球的藥劑為硝酸鈉，結果顯示額外加入硝酸鈉於 Ni/Co-N 系統時，隨著量增加使球體直徑變大，但球殼厚度則有下降趨勢。

5.3 形成中空球可能的機制

中空球的形成機制，推測由界面活性劑油胺於親水性極強的極性溶劑 DMF 中形成微胞作為中空球的軟模板，接著由油胺的胺基吸附金屬陽離子使沉積於微胞表面，而沉澱劑 TBAOH 使金屬氧化物再沉澱於微胞表面進而形成中空球結構，然而得到中空球結構後利用熱迴流來穩定球型結構，藉著再於水熱時生長晶相，即成功得到中空球結構的金屬氧化物。⁷⁷

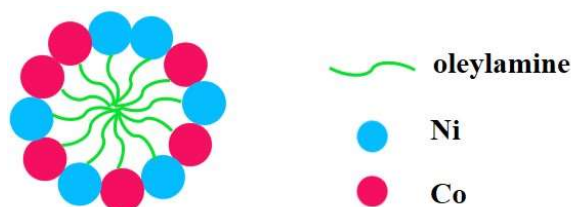


圖 2-19 中空球形成示意圖。

5.4 APTMS 對於中空球的影響

然而在解決中空球聚集的問題上，我們發現於中空球表面修飾 APTMS，使表面帶正電能夠有效分散球體且不影響中空球結構，這也能夠使原本會與中空球聚集在一起的雜質被分離出來並在離心清洗時能夠被有效去除而得到乾淨且分散的中空球結構。而在 OER 的活性上加入 200 μ L APTMS 時的過電位為 0.36 V (於 10

mA/cm^2)比起未修飾 APTMS 時的過電位為 0.39 V (於 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$)來的好，推測利用修飾 APTMS 分散中空球使得在製備電極時能夠使催化劑均勻分散於電極表面進而改善整體催化活性，因為分散比起聚集表面積增加許多進而有更多的活性位點能夠進行反應，並且在穩定性探討上經過 $200\text{ }\mu\text{L}$ APTMS 經過 1000 次 OER 循環後仍然保有原始的活性表明非常穩定，比起未修飾的樣品衰退 6%，所以利用 APTMS 能夠有效分散中空球提升 OER 活性並且也可增加穩定性，但是如果 APTMS 加入的量太多時，則會影響活性及穩定性，於我們加入 $300\text{ }\mu\text{L}$ APTMS 修飾時的過電位下降至 0.38 V (於 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$)且經過 1000 次循環後最大電流密度衰退 10%。

六、結論

在本文我們建立此中空球合成系統能夠通用於鎳鈷、鎳錳、鈷錳此三種組合，在鈷鐵組合則是部分中空球，並發現牽涉金屬錳的組合中若以醋酸錳先加入系統中則會得到實心球的結構。且在此系統中也確立界面活性劑油胺為合成中空結構的關鍵，並且藉由油胺的多寡可以調控中空球大小以及球殼厚度，而另一項確認也可以調控中空球體大小及厚度的是硝酸鈉。

經過界面活性劑油胺的控制實驗，我們也推測中空球的形成機制，推測由界面活性劑油胺形成微胞作為中空球模板，接著油胺末端胺基吸附金屬陽離子使沉積於微胞表面，最後加入沉澱劑 TBAOH 使金屬氧化物沉澱於微胞表面而得到中空球結構。

在金屬氧化物中空球容易聚集的問題上，我們利用於球體表面修飾 APTMS 使球體在溶劑中於表面帶正電相互排斥，解決了此項問題，並且於懸浮度測試顯示能夠於水及 IPA 的混合溶液中持續保持懸浮狀態 24h，並且發現經過 APTMS 適當修飾後利用其分散性使點電極時能夠讓催化劑更均勻分散於電極表面，進而在催化水分解析氧反應(OER)時得到優異的低過電位 $0.36\text{ V}_{\text{vs RHE}}$ ，並且經過 1000 次催化後降解接近 0%由其顯示高穩定性。

參考資料

1. Huang, K. An Active and Robust Bifunctional Oxygen Electrocatalyst through Carbon-Free Hierarchical Functionalization. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 12826-12827.
2. Xia, B. Y.; Ng, W. T.; Wu, H. B.; Wang, X.; Lou, X. W. Self-Supported Interconnected Pt Nanoassemblies as Highly Stable Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7213-7216.
3. Lee, Y.; Suntivich, J.; May, K. J.; Perry, E. E.; Shao-Horn, Y. Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 399-404.
4. Wang, Y.; Xie, C.; Liu, D.; Huang, X.; Huo, J.; Wang, S. Nanoparticle-Stacked Porous Nickel–Iron Nitride Nanosheet: A Highly Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 18652-18657.
5. Deng, X.; Chan, C. K.; Tuysuz, H. Spent Tea Leaf Templating of Cobalt-Based Mixed Oxide Nanocrystals for Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 32488-32495.
6. Huang, L.; Jiang, J.; Ai, L. Interlayer Expansion of Layered Cobalt Hydroxide Nanobelts to Highly Improve Oxygen Evolution Electrocatalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 7059-7067.
7. Indra, A.; Menezes, P. W.; Sahraie, N. R.; Bergmann, A.; Das, C.; Tallarida, M.; Schmeisser, D.; Strasser, P.; Driess, M. Unification of catalytic water oxidation and oxygen reduction reactions: amorphous beat crystalline cobalt iron oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17530-6.
8. Meng, Y.; Song, W.; Huang, H.; Ren, Z.; Chen, S. Y.; Suib, S. L. Structure-property

relationship of bifunctional MnO₂ nanostructures: highly efficient, ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11452-11464.

9. Stern, L. A.; Hu, X. Enhanced oxygen evolution activity by NiOx and Ni(OH)₂ nanoparticles. *Faraday Discuss.* **2014**, *176*, 363-379.

10. Wang, Z.; Peng, S.; Hu, Y.; Li, L.; Yan, T.; Yang, G.; Ji, D.; Srinivasan, M.; Pan, Z.; Ramakrishna, S. Cobalt nanoparticles encapsulated in carbon nanotube-grafted nitrogen and sulfur co-doped multichannel carbon fibers as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 4949-4961.

11. Zhu, C.; Wen, D.; Leubner, S.; Oschatz, M.; Liu, W.; Holzschuh, M.; Simon, F.; Kaskel, S.; Eychmüller, A. Nickel cobalt oxide hollow nanosponges as advanced electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7851-7854.

12. Wang, J.; Wu, Z.; Han, L.; Lin, R.; Xin, H. L.; Wang, D. Hollow-Structured Carbon-Supported Nickel Cobaltite Nanoparticles as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for the Oxygen Reduction and Evolution Reactions. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 736-742.

13. Xu, Y.; Bian, W.; Wu, J.; Tian, J.-H.; Yang, R. Preparation and electrocatalytic activity of 3D hierarchical porous spinel CoFe₂O₄ hollow nanospheres as efficient catalyst for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction. *Electrochim. Acta* **2015**, *151*, 276-283.

14. Aijaz, A.; Masa, J.; Rosler, C.; Xia, W.; Weide, P.; Botz, A. J.; Fischer, R. A.; Schuhmann, W.; Muhler, M. Co@Co₃O₄ Encapsulated in Carbon Nanotube-Grafted Nitrogen-Doped Carbon Polyhedra as an Advanced Bifunctional Oxygen Electrode. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 4087-4091.

15. Hao, Y.; Xu, Y.; Liu, J.; Sun, X. Nickel-cobalt oxides supported on Co/N decorated graphene as an excellent bifunctional oxygen catalyst. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 5594-

5600.

16. Tong, Y.; Chen, P.; Zhou, T.; Xu, K.; Chu, W.; Wu, C.; Xie, Y. A Bifunctional Hybrid Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution: Cobalt Oxide Nanoparticles Strongly Coupled to B,N-Decorated Graphene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 7121-7125.
17. Liang, Y.; Wang, H.; Zhou, J.; Li, Y.; Wang, J.; Regier, T.; Dai, H. Covalent Hybrid of Spinel Manganese–Cobalt Oxide and Graphene as Advanced Oxygen Reduction Electrocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3517-3523.
18. Gupta, S.; Zhao, S.; Wang, X. X.; Hwang, S.; Karakalos, S.; Devaguptapu, S. V.; Mukherjee, S.; Su, D.; Xu, H.; Wu, G. Quaternary FeCoNiMn-Based Nanocarbon Electrocatalysts for Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution: Promotional Role of Mn Doping in Stabilizing Carbon. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8386-8393.
19. Li, S.; Cheng, C.; Zhao, X.; Schmidt, J.; Thomas, A. Active Salt/Silica-Templated 2D Mesoporous FeCo-Nx -Carbon as Bifunctional Oxygen Electrodes for Zinc-Air Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 1856-1862.
20. Masa, J.; Xia, W.; Sinev, I.; Zhao, A.; Sun, Z.; Grutzke, S.; Weide, P.; Muhler, M.; Schuhmann, W. Mn_xO_y/NC and Co_xO_y/NC nanoparticles embedded in a nitrogen-doped carbon matrix for high-performance bifunctional oxygen electrodes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 8508-8012.
21. Xia, B. Y.; Yan, Y.; Li, N.; Wu, H. B.; Lou, X. W.; Wang, X. A metal–organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 15006.
22. Huang, D.; Li, S.; Zhang, X.; Luo, Y.; Xiao, J.; Chen, H. A novel method to significantly boost the electrocatalytic activity of carbon cloth for oxygen evolution reaction. *Carbon* **2018**, *129*, 468-475.
23. Devaguptapu, S. V.; Hwang, S.; Karakalos, S.; Zhao, S.; Gupta, S.; Su, D.; Xu, H.;

- Wu, G. Morphology Control of Carbon-Free Spinel NiCo_2O_4 Catalysts for Enhanced Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution in Alkaline Media. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 44567-44578.
24. Blizanac, B. B.; Ross, P. N.; Marković, N. M. Oxygen Reduction on Silver Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring DiskAg(hkl) Studies. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4735-4741.
25. Chao, Y.-J.; Lyu, Y.-P.; Wu, Z.-W.; Lee, C.-L. Seed-mediated growth of Ag nanocubes and their size-dependent activities toward oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 3896-3903.
26. Guo, S.; Zhang, S.; Sun, S. Tuning nanoparticle catalysis for the oxygen reduction reaction. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8526-44.
27. Yu, D.; Nagelli, E.; Du, F.; Dai, L. Metal-Free Carbon Nanomaterials Become More Active than Metal Catalysts and Last Longer. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2165-2173.
28. Lim, B.; Jiang, M.; Camargo, P. H. C.; Cho, E. C.; Tao, J.; Lu, X.; Zhu, Y.; Xia, Y. Pd-Pt Bimetallic Nanodendrites with High Activity for Oxygen Reduction. *Science* **2009**, *324*, 1302-1305.
29. Kao, W. Y.; Chen, W. Q.; Chiu, Y. H.; Ho, Y. H.; Chen, C. H. General Solvent-dependent Strategy toward Enhanced Oxygen Reduction Reaction in Graphene/Metal Oxide Nanohybrids: Effects of Nitrogen-containing Solvent. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 37174.
30. Sun, M.; Liu, H.; Liu, Y.; Qu, J.; Li, J. Graphene-based transition metal oxide nanocomposites for the oxygen reduction reaction. *Nanoscale* **2015**, *7*, 1250-1269.
31. Wu, Z. S.; Yang, S.; Sun, Y.; Parvez, K.; Feng, X.; Mullen, K. 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe_3O_4 nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9082-9085.
32. Gong, K.; Du, F.; Xia, Z.; Durstock, M.; Dai, L. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube

Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *Science* **2009**, *323*, 760-764.

33. Qu, L.; Liu, Y.; Baek, J.-B.; Dai, L. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321-1326.

34. Jahan, M.; Bao, Q.; Loh, K. P. Electrocatalytically Active Graphene–Porphyrin MOF Composite for Oxygen Reduction Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6707-6713.

35. Yu, L.; Pan, X.; Cao, X.; Hu, P.; Bao, X. Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study. *Catal.* **2011**, *282*, 183-190.

36. Kanan, M. W.; Nocera, D. G. In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co^{2+} . *Science* **2008**, *321*, 1072-1075.

37. Yeo, B. S.; Bell, A. T., Enhanced Activity of Gold-Supported Cobalt Oxide for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5587-5593.

38. Deng, X.; Tüysüz, H. Cobalt-Oxide-Based Materials as Water Oxidation Catalyst: Recent Progress and Challenges. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3701-3714.

39. McCrory, C. C.; Jung, S.; Ferrer, I. M.; Chatman, S. M.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4347-4357.

40. Wang, Z. L.; Xu, D.; Xu, J. J.; Zhang, X. B., Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7746-7786.

41. Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J. M. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nat. Mater.* **2011**, *11*, 19-29.

42. Wang, J.; Li, Y.; Sun, X. Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium–air batteries. *Nano Energy* **2013**, *2*, 443-467.

43. Li, S.; Cheng, C.; Zhao, X.; Schmidt, J.; Thomas, A. Active Salt/Silica-Templated 2D Mesoporous FeCo-N_x-Carbon as Bifunctional Oxygen Electrodes for Zinc–Air

Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *130*, 1874-1880.

44. Cheng, F.; Chen, J. Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2172-2192.

45. Lee, D. U.; Xu, P.; Cano, Z. P.; Kashkooli, A. G.; Park, M. G.; Chen, Z. Recent progress and perspectives on bi-functional oxygen electrocatalysts for advanced rechargeable metal-air batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7107-7134.

46. Liang, Y.; Li, Y.; Wang, H.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T.; Dai, H. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780-786.

47. Zhan, Y.; Xu, C.; Lu, M.; Liu, Z.; Lee, J. Y. Mn and Co co-substituted Fe₃O₄ nanoparticles on nitrogen-doped reduced graphene oxide for oxygen electrocatalysis in alkaline solution. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16217-16223.

48. Zhang, Y.; Gao, T.; Jin, Z.; Chen, X.; Xiao, D. A robust water oxidation electrocatalyst from amorphous cobalt-iron bimetallic phytate nanostructures. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15888-15895.

49. Basharat, F.; Rana, U. A.; Shahid, M.; Serwar, M. Heat treatment of electrodeposited NiO films for improved catalytic water oxidation. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 86713-86722.

50. Song, F.; Hu, X., Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4477.

51. Friebe, D.; Louie, M. W.; Bajdich, M.; Sanwald, K. E.; Cai, Y.; Wise, A. M.; Cheng, M. J.; Sokaras, D.; Weng, T. C.; Alonso-Mori, R.; Davis, R. C.; Bargar, J. R.; Norskov, J. K.; Nilsson, A.; Bell, A. T. Identification of highly active Fe sites in (Ni,Fe)OOH for electrocatalytic water splitting. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1305-1313.

52. Zhu, W.; Lu, Z.; Zhang, G.; Lei, X.; Chang, Z.; Liu, J.; Sun, X. Hierarchical Ni_{0.25}Co_{0.75}(OH)₂ nanoarrays for a high-performance supercapacitor electrode prepared

- by an in situ conversion process. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8327.
53. Jung, S.; McCrory, C. C. L.; Ferrer, I. M.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F. Benchmarking nanoparticulate metal oxide electrocatalysts for the alkaline water oxidation reaction. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3068-3076.
54. Lv, X.; Zhu, Y.; Jiang, H.; Yang, X.; Liu, Y.; Su, Y.; Huang, J.; Yao, Y.; Li, C. Hollow mesoporous NiCo₂O₄ nanocages as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4148-4154.
55. Guo, S.; Zhang, S.; Wu, L.; Sun, S. Co/CoO nanoparticles assembled on graphene for electrochemical reduction of oxygen. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11770-11773.
56. Men, B.; Sun, Y.; Tang, Y.; Zhang, L.; Chen, Y.; Wan, P.; Pan, J. Highly Dispersed Ag-Functionalized Graphene Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Energy-Saving Electrolysis of Sodium Carbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 7415-7422.
57. Lim, E. J.; Choi, S. M.; Seo, M. H.; Kim, Y.; Lee, S.; Kim, W. B. Highly dispersed Ag nanoparticles on nanosheets of reduced graphene oxide for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochem. Commun.* **2013**, *28*, 100-103.
58. Burke, M. S.; Kast, M. G.; Trotochaud, L.; Smith, A. M.; Boettcher, S. W. Cobalt-iron (oxy)hydroxide oxygen evolution electrocatalysts: the role of structure and composition on activity, stability, and mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3638-48.
59. Xiaotong, H.; Chang, Y.; Si, Z.; Changtai, Z.; Huawei, H.; Juan, Y.; Zhibin, L.; Jijun, Z.; Jieshan, Q., Ultrasensitive Iron-Triggered Nanosized Fe–CoOOH Integrated with Graphene for Highly Efficient Oxygen Evolution. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602148.
60. Liu, X.; Liu, W.; Ko, M.; Park, M.; Kim, M. G.; Oh, P.; Chae, S.; Park, S.; Casimir, A.; Wu, G.; Cho, J. Metal (Ni, Co)-Metal Oxides/Graphene Nanocomposites as Multifunctional Electrocatalysts. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 5799-5808.
61. Chen, L.; Yang, J.; Klaus, S.; Lee, L. J.; Woods-Robinson, R.; Ma, J.; Lum, Y.;

- Cooper, J. K.; Toma, F. M.; Wang, L. W.; Sharp, I. D.; Bell, A. T.; Ager, J. W. p-Type Transparent Conducting Oxide/n-Type Semiconductor Heterojunctions for Efficient and Stable Solar Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9595-9603.
62. Tian, G. L.; Zhao, M. Q.; Yu, D.; Kong, X. Y.; Huang, J. Q.; Zhang, Q.; Wei, F. Nitrogen-doped graphene/carbon nanotube hybrids: in situ formation on bifunctional catalysts and their superior electrocatalytic activity for oxygen evolution/reduction reaction. *Small* **2014**, *10*, 2251-2259.
63. Li, Y.; Hasin, P.; Wu, Y. $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1926-1929.
64. Chen, S.; Duan, J.; Ran, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. N-doped graphene film-confined nickel nanoparticles as a highly efficient three-dimensional oxygen evolution electrocatalyst. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3693.
65. Zhao, Y.; Chen, S.; Sun, B.; Su, D.; Huang, X.; Liu, H.; Yan, Y.; Sun, K.; Wang, G. Graphene- Co_3O_4 nanocomposite as electrocatalyst with high performance for oxygen evolution reaction. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7629.
66. Zhang, Z.; Shao, C.; Li, X.; Wang, C.; Zhang, M.; Liu, Y. Electrospun Nanofibers of p-Type NiO/n-Type ZnO Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, *2*, 2915-2923.
67. Guan, X.; Nai, J.; Zhang, Y.; Wang, P.; Yang, J.; Zheng, L.; Zhang, J.; Guo, L. CoO Hollow Cube/Reduced Graphene Oxide Composites with Enhanced Lithium Storage Capability. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5958-5964.
68. Krishna, R.; Fernandes, D. M.; Dias, C.; Ventura, J.; Venkata Ramana, E.; Freire, C.; Titus, E., Novel synthesis of Ag@Co/RGO nanocomposite and its high catalytic activity towards hydrogenation of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 4996-5005.

69. Yi, D. K.; Lee, S. S.; Ying, J. Y. Synthesis and Applications of Magnetic Nanocomposite Catalysts. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2459-2461.
70. Guo, R.; Li, Y.; Lan, J.; Jiang, S.; Liu, T.; Yan, W. Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles on cotton fabric modified with 3-aminopropyltrimethoxysilane. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 3862-3868.
71. Yang, Y.; Fei, H.; Ruan, G.; Li, L.; Wang, G.; Kim, N. D.; Tour, J. M. Carbon-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 20607-20611.
72. Duan, X.; Yang, Y.; Liu, C.; Zhou, M.; Yang, L.; He, H.; Zhang, Y.; Xiao, P. Iron-doped NiCoO₂ nanoplates as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *407*, 177-184.
73. Sayeed, M. A.; O'Mullane, A. P. Electrocatalytic water oxidation at amorphous trimetallic oxides based on FeCoNiO_x. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 43083-43089.
74. Leng, J.; Wang, Z.; Li, X.; Guo, H.; Li, H.; Shih, K.; Yan, G.; Wang, J. Accurate construction of a hierarchical nickel-cobalt oxide multishell yolk-shell structure with large and ultrafast lithium storage capability. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 14996-15001.
75. Shen, L.; Yu, L.; Wu, H. B.; Yu, X. Y.; Zhang, X.; Lou, X. W. Formation of nickel cobalt sulfide ball-in-ball hollow spheres with enhanced electrochemical pseudocapacitive properties. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6694.
76. Han, Y.; Dong, X.; Zhang, C.; Liu, S. Hierarchical porous carbon hollow-spheres as a high performance electrical double-layer capacitor material. *J. Power Sources* **2012**, *211*, 92-96.
77. Mandal Goswami, M. Synthesis of Micelles Guided Magnetite (Fe₃O₄) Hollow Spheres and their application for AC Magnetic Field Responsive Drug Release. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 35721.

78. Liu, C.; Zou, B.; Rondinone, A. J.; Zhang, Z. J. Reverse Micelle Synthesis and Characterization of Superparamagnetic MnFe_2O_4 Spinel Ferrite Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1141-1145.
79. Quickel, T. E.; Le, V. H.; Brezesinski, T.; Tolbert, S. H. On the correlation between nanoscale structure and magnetic properties in ordered mesoporous cobalt ferrite (CoFe_2O_4) thin films. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2982-2988.
80. Lin, C.-R.; Wang, C.-C.; Chen, I. H. Magnetic behavior of core-shell particles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *304*, 34-36.
81. Wang, C.-C.; Chen, I. H.; Lin, C.-R. Preparation and characterization of hollow magnetic silica ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$) microspheres. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *304*, 451-453.
82. Caruso, F.; Shi, X.; Caruso R. A.; Susa A. Hollow Titania Spheres from Layered Precursor Deposition on Sacrificial Colloidal Core Particles. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 740-744.
83. Lou, X. W.; Wang, Y.; Yuan, C.; Lee, J. Y.; Archer A. A. Template-Free Synthesis of SnO_2 Hollow Nanostructures with High Lithium Storage Capacity. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2325-2329.
84. Deng, Z.; Chen, M.; Zhou, S.; You, B.; Wu, L. A Novel Method for the Fabrication of Monodisperse Hollow Silica Spheres. *Langmuir* **2006**, *22*, 6403-6407.
85. Yu, J.; Yu, X. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 4902-4907.
86. Shen, L.; Yu, L.; Yu, X. Y.; Zhang, X.; Lou, X. W. Self-templated formation of uniform NiCo_2O_4 hollow spheres with complex interior structures for lithium-ion batteries and supercapacitors. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 1868-1872.
87. Chang, Y. E.; Youn, D. Y.; Ankonina, G.; Yang, D. J.; Kim, H. G.; Rothschild, A.;

Kim, I. D. Fabrication and gas sensing properties of hollow SnO₂ hemispheres. *Chem. Commun.* **2009**, 27, 4019-4021.

88. Rakshit, R.; Pal, M.; Chaudhuri, A.; Mandal, M.; Mandal, K. Research Update: Facile synthesis of CoFe₂O₄ nano-hollow spheres for efficient bilirubin adsorption. *APL Mater.* **2015**, 3, 110701.

89. Li, Y.; Shi, J. Hollow-structured mesoporous materials: chemical synthesis, functionalization and applications. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3176-3205.