

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

鉑系多元觸媒應用於
直接甲醇與直接乙醇燃料電池電極活性探討

**Applications of Platinum-Based Multi-Element
Electro-catalysts in Direct Methanol
and Alcohol Fuel Cells**



研究生:葉耕余

指導教授: 林 鵬 教授

吳樸偉 教授

中華民國九十七年七月

鉑系多元觸媒應用於直接甲醇和乙醇燃料電池 電極活性探討

研究生：葉耕余

Student : Kung-Yu Yeh

指導教授：林 鵬 教授

Advisor : Dr. Pang Lin

吳樸偉 教授

Dr. Pu-Wei Wu

國立交通大學
材料科學與工程研究所
碩士論文



Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

of

in Material Science and Engineering

July 2008

Hsin-Chu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

鉑系多元觸媒應用於直接甲醇與直接乙醇燃料電池電極活性探討

研究生：葉耕余

指導教授：林 鵬 博士
吳樸偉 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

摘要

本研究採用濺鍍法將鐵、鈷、鎳、銅、銀和鉑濺鍍於碳材顆粒以製備出鉑系多元觸媒層，進一步以去合金製程增進其活性表面積，探討應用於直接甲醇和乙醇燃料電池的催化活性和表現。

由掃描式電子顯微鏡和穿透式電子顯微鏡的結果得知鉑系多元觸媒層之顆粒大小約為 30~80 nm；由能量散佈分析儀和感應式耦合電漿質譜儀得知藉由靶材鉑片放置數量和濺鍍時間可以控制鉑於觸媒層之含量，較多的鉑片數以及較長的濺鍍時間可使鉑的含量增加；藉 X 光繞射分析儀分析出鉑系多元觸媒層主要以鉑的面心立方結構成固溶體，經過去合金化製程後，鉑系多元觸媒依然與鉑面心立方結構形成固溶體，並以不同的去合金電壓區間分別探討去合金電壓對鉑系多元觸媒層之催化活性。經過電化學分析結果，鉑系多元觸媒於陽極反應在高鉑含量以及去合金電壓區間 0~0.5 V(vs Ag/AgCl)有較佳的表現，而在陰極反應則在高鉑含量以及去合金電壓 0~0.7 V 有較好的催化活性。並藉由氫吸脫附實驗證實，經過去合金製程之鉑系多元觸媒確實可以得到提高電化學活化表面的結果以提高催化表現。

Applications of Platinum-Based Multi-Element Electro-catalysts in Direct Methanol and Alcohol Fuel Cells

Student: Kung-Yu Yehi

Advisors: Dr. Pang Lin
Dr. Pu-Wei Wu

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

In this research, Pt-based multi-element catalysts were prepared by sputter-deposition of Fe, Co, Ni, Cu, Ag and Pt onto a carbon support and followed by electrochemical dealloying process to improve active sites of catalysts. Furthermore, the catalytic activity and performances of different catalysts in anodic methanol oxidation reaction (MOR), alcohol oxidation reaction (AOR) and cathodic oxygen reduction reaction (ORR) were also investigated.

It was observed that nano-particles of all Pt-based multi-element catalysts were successfully prepared about 30~80 nm in size from SEM and TEM images. The EDX and ICP-MS results showed that as the sputtering time and Pt metal pieces on the sputtering target were increased, the catalysts had a tendency to become higher Pt composition loading. As the matter of fact, Pt-based multi-element catalysts appeared a solid solution with Pt (fcc) crystalline structure after XRD measurements, and so did the samples after dealloying. Under different applied dealloying voltage regions for dealloying process and analysis by cyclic voltammetry and polarization curve measurements, 0~0.5 V (vs Ag/AgCl) exhibited the better performance in MOR and

AOR; while 0~0.7 V showed obviously high catalytic activity towards ORR. Relied on the results of hydrogen adsorption/desorption experiment, the Pt active sites would be increased after the dealloying process in order to lead the better performance behavior.



致謝

兩年研究所的學程很快就過了，生活是在壓縮的時間裡度過的。即使如此，不可否認碩士兩年真的學習到很多。由於是跨領域的身分，能在交通大學材料科學與工程學系平平安安的畢業真的要感謝很多人的幫助以及支持。我深深體認到，碩士班訓練的邏輯思考以及自我解決問題的過程，對於人格發展是有絕對的必要。人往往會因為功成名就被蒙蔽，以為成功靠的是自己。在兩年研究所的生活中，我發現周遭的人才是我能夠順遂的主因。感謝我的父母給予我在經濟和心理的支持，在我壓力最大的時候給予我正確的方向，讓我能夠調適自己面對更大的困境。感謝我的兄長，給予我過來人的經驗，以寬容的傾聽來指點最有建設性的意見來解決我的瓶頸。感謝林鵬教授、吳樸偉教授和朝春光教授在這兩年中無私的教導，不時給我研究領域中的經驗和準則，更賦予我充分的自由設計實驗和進行實驗。感謝周兆玲學姐在碳布上的提供以及高嘉駿學長、李仁豪學長、謝逸凡學長、張雲閔學長、謝育淇學長、蔡志芳學長、林映眉學姐和賴欣君學姊在我懵懂無知時給我在專業領域的帶領，奠定了我實務上的基礎以及激發了更多思考空間。感謝張滌方學妹、梁茹夢學妹、李佳勳學弟、邱宇凡學妹和吳秉勳學弟給予我實驗的幫忙，徹夜未眠的為了我的求知慾和嚴謹的要求進行一個一個重覆的步驟，得以在碩士論文順利撰寫。感謝林睿涵、洗佑臣、褚湘婷、黃奕婷、陳冠宏、鄭琇丹、張家為、陳星宇和董烈廷幾位同窗好友，不時對我的實驗提出質疑和狂想，讓我學會更加謙遜的找尋足以說明實驗的真理而避免故步自封。感謝交通大學材料系、台北醫學大學共同儀器中心、中科院核能研究所和中山大學化工所的支持以及幫助，得以讓我順利完成本碩士論文。最後要感謝上天安排，讓我選擇交通大學材料所並在此接受磨練，而又讓我可以順利完成這個人生的階段。

要感謝的人太多，能夠完成碩士學程不是我一個人的努力，是大家的幫助和關懷。謝謝大家，給予我這麼多的疼惜，讓我可以面對下一個階段的考驗。

主目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	IV
主目錄.....	V
第一章 前言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究動機及目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1. 燃料電池.....	3
2.1-1 燃料電池簡介.....	3
2.1-2 燃料電池工作原理.....	3
2.1-3 燃料電池分類.....	6
2.1-4 燃料電池發展潛能.....	7
2.2. 直接甲醇燃料電池.....	8
2.2-1 直接甲醇燃料電池簡介.....	8
2.2-2 甲醇氧化反應觸媒文獻回顧.....	9
2.2-3 鉑系合金觸媒催化甲醇機制原理.....	13
2.3. 直接乙醇燃料電池.....	14
2.3-1 直接乙醇燃料電池簡介.....	14
2.3-2 乙醇氧化反應觸媒文獻回顧.....	14
2.3-3 鉑系合金觸媒催化乙醇機制原理.....	15
2.4. 陰極氧還原反應.....	19

2.4-1 氧還原反應機制文獻回顧.....	19
2.4-2 氧還原反應觸媒文獻回顧.....	20
2.5. 濺鍍系統簡介.....	22
2.5-1 射頻磁控濺鍍系統簡介.....	22
2.5-2 濺鍍法合成觸媒層文獻回顧.....	23
2.6. 去合金化製程文獻回顧.....	25
2.6-1 去合金化製程原理簡介.....	25
2.6-2 去合金化製程應用於鉑系觸媒.....	26
第三章 實驗方法與流程.....	27
3.1. 實驗藥品與設備.....	27
3.1-1 金屬靶材.....	27
3.1-2 實驗藥品.....	27
3.1-3 實驗用氣體.....	27
3.1-4 實驗設備.....	28
3.2. 觸媒製備方法.....	28
3.2-1 多元靶材製備流程.....	29
3.2-2 濺鍍法製備觸媒層流程.....	30
3.3. 分析方法.....	31
3.3-1 電化學分析儀.....	31
3.3-2 掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀.....	32
3.3-3 穿透式電子顯微鏡.....	32
3.3-4 X 光繞射分析儀	33
3.3-5 感應偶和電漿質譜儀	33

第四章 結果與討論.....	36
4.1. 鉑系多元合金觸媒層對甲醇氧化行為之影響.....	36
4.1-1 濺鍍時間之探討.....	49
4.1-2 鉑比例不同之探討.....	51
4.1-3 去合金化製程之探討.....	54
4.2. 鉑系多元合金觸媒層對乙醇氧化行為之影響.....	77
4.2-1 濺鍍時間之探討.....	77
4.2-2 鉑比例不同之探討.....	79
4.2-3 去合金化製程之探討.....	81
4.3. 鉑系多元合金觸媒對氧還原反應之影響.....	92
4.3-1 酸性環境之探討.....	92
4.3-1-1 濺鍍時間探討.....	92
4.3-1-2 鉑比例不同之探討.....	92
4.3-1-3 去合金化製程之探討.....	94
4.3-2 鹼性環境之探討.....	96
4.3-2-1 濺鍍時間探討.....	96
4.3-2-2 鉑比例不同之探討.....	96
4.3-2-3 去合金化製程之探討.....	97
第五章 結論.....	100
第六章 未來工作.....	101
第七章 參考文獻.....	102

第一章 前言

1.1.研究背景:

地球暖化現今已是各國關注的議題，包括了海水倒灌、兩極冰川的融化、海平面的上升以及乾旱等等，可以歸因於二氧化碳的過度排放所造成的溫室效應所導致的氣候異常。許多研究指出氣候的異常現象主要來自於石化燃料的過度使用，造成嚴重的二氧化碳的廢氣汙染。在各國於 1997 年簽署京都協議書之後，替代能源的研究更是具有重要性。

替代能源研發的考量點，主要為降低二氧化碳的排放、低汙染、低成本以及高民生便利性。目前的替代能源研發的重點項目不外乎為太陽能電池、生質能源、地熱以及燃料電池。由於燃料電池主要的來源是氫氣，氫氣為乾淨零污染的燃料，藉由陽極氫氣氧化反應和陰極氧氣還原反應以提供電能，而且燃料電池不受卡諾循環的限制，使其為目前極有發展潛力的新世代替代能源。

質子交換膜燃料電池(PEMFC)是可在室溫下進行反應的燃料電池，但由於其陽極的反應物為氫氣，所以具有不方便攜帶以及危險性較高的缺點。直接甲醇燃料電池(DMFC)是目前燃料電池的研究重點，其原理為將甲醇當作陽極氧化的反應物以做質子交換膜燃料電池的改進，而陰極一樣是使用氧氣還原反應以產生電能。直接甲醇燃料電池的優點是可以在較低溫(約 60~80 °C)環境下進行，故較適用於常開關需求的電器用品，且甲醇本身為液態，比氣態較容易存放攜帶的燃料，對於隨身電器用品也具較佳的便利性。但甲醇具有神經毒性、低沸點(65 °C)等缺點，所以並不是目前最理想的燃料。而相較之下乙醇因為可由農作物中提煉而得，以及類似甲醇的氧化的反應，故目前對於直接乙醇燃料電池(DAFC)的研究也是一個新趨勢，而其中電極觸媒是一個很重要的研究項目。

1.2. 研究動機及目的

鉑系觸媒(Platinum-based Catalyst)是目前眾多觸媒研發的主流。以醇類做為燃料電池陽極氧化燃料其氧化反應機制中所產生的中間產物，容易造成鉑的活化位(Active site)阻礙(Block)而減弱鉑的催化能力，進而降低電池的表現。在陰極的觸媒也是以鉑為主，但仍會因為陽極醇類的溢流(Crossover)陰極觸媒層而造成毒化，因此觸媒必須增加抗毒化的能力已是研究的重點目標。

提升抗毒化能力可藉由與其他金屬元素的搭配以達到鉑的晶格與添加金屬之間的交互作用力。目前以鉑-鈦($\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$)合金最具有催化活性及抗毒化能力。但鉑、鈦皆為貴金屬，故較不符合降低成本的需求。本篇研究採用鐵、鈷、鎳、銅、銀做為與鉑搭配之元素，以濺鍍法做為觸媒層製備的方法，以探討其催化活性，並結合電化學去合金化製程(Electrochemical Dealloying)來觀察對於本實驗探討結果是否有直接的影響。



第二章 文獻回顧

2.1.燃料電池

2.1-1.燃料電池簡介

近年來燃料電池的研發非常熱門，由於將來石油所造成的能源危機對人類的衝擊，可靠的能源使用系統便是發展的趨勢。燃料電池具有以下的優點：

- (1)燃料電池為安定的能源供應裝置，只要有燃料的穩定供給便能提供電力。
- (2)燃料電池為低噪音的發電系統。
- (3)燃料電池的能源使用效率相當高，由文獻^[1]得知其能源轉換約為 35%左右，相較於目前的火力發電、核能發電等等一般的發電方式是非常具有發展潛力的發電系統。
- (4)燃料電池的運作理論上採氫氣作為燃料，是為低排放污染之發電裝置。

由以上四大優點，使燃料電池在歐美國家開始投入大量資金開發，可見其未來應用機會將更明顯。

燃料電池為一電化學裝置，可直接將燃料所反應之化學能直接轉換成電能，由於此能源直接轉換的特性促使燃料電池有極高的能源轉換效率。燃料電池是於 1839 年由 Grove 於電解水實驗中所發現，1960 年美國太空總署便應用燃料電池系統執行太空計畫。但早期的燃料電池應用皆用於較昂貴的研究計畫，並不能適用於一般消費市場，故如何發展出具有高效率、安全、低成本的燃料電池系統便是研發重點。

2.1-2.燃料電池工作原理

燃料電池的核心單元是由三個基本組件所構成：一個陽極，一個陰

極，以及兩個電極之間的電解質。通常以氫氣為燃料，氫氣為氧化劑，在陽極氧化燃料，在陰極還原氧氣，燃料電池就是由這樣的核心單元串聯組成較大功率的電池組，或稱電池堆(Stack)。燃料電池的基本構造膜電極組(Membrane Electrode Assembly, MEA)如圖 2-1 和圖 2-2 所示：

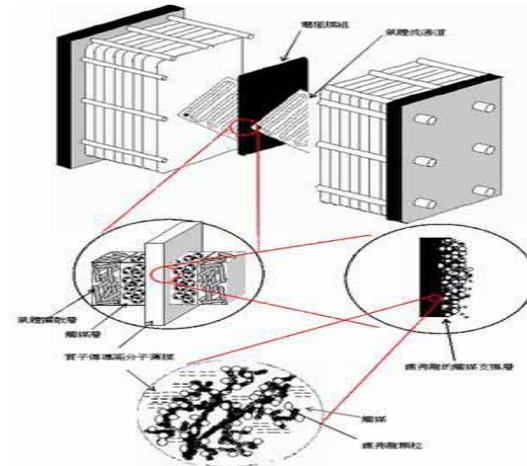


圖 2-1:膜電極組^[2] 各部分示意圖。

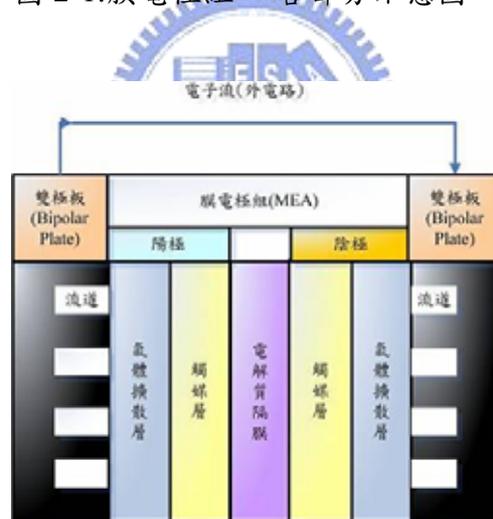


圖 2-2:膜電極組剖面示意圖。^[2]

以質子交換膜燃料電池為例，主要的反應源自於膜電極組。基本上膜電極組有五層結構，中央為傳導氫離子的高分子膜，目前由杜邦公司所生產的氫離子質子交換膜作為固態電解質，為目前業界導電性最佳之產品。質子交換膜兩側分別為陽極觸媒層和陰極觸媒層，接著最外層為分別為陽極燃料氣體擴散層和陰極氧氣擴散層。燃料電池中的燃料之反應速率甚低，故須借助於觸媒層加速反應速率。觸媒層的微結構會因製程的不同

而有改變，而由於電化學反應皆於此處發生，故觸媒層的微結構也會間接改變電化學反應的速率，因此觸媒層的製程設計不良便會造成燃料電池無法產生高電流以及效率較低。

目前較為普遍的觸媒層製作方法，是將觸媒層夾在聚合物膜與氣體擴散層之間，其製造方法是先將適量的觸媒與聚合物膜的溶液均勻混合，此混合液稱為觸媒混漿。觸媒層為燃料電池電極之反應界面，包含氧化/還原反應所產生的電子以及電子的傳導都在此處進行。所以觸媒與電解質接觸不良，將不利反應的進行，若觸媒不與電解質接觸，其功能即消失。反應所需的電子皆經由觸媒進出，但觸媒本身的導電度不良或各個觸媒顆粒間的接觸不佳，也會造成電子的進出阻力。上述因素皆造成電極膜組內電阻的增大，減少電池的功率輸出。

一般構成氣體擴散層的材料是碳布或碳紙，在電場的影響下，碳材容易腐蝕，兩者須經高溫石墨化，使其具有導電性並增加抗蝕性。以熱壓法將塗上陽極觸媒的燃料氣體擴散層，聚合物膜，及塗上陰極觸媒的氧氣擴散層製備形成電極膜組。氣體擴散層的疏水化處理，乃將聚四氟化乙烯（PTFE，又稱鐵弗龍）加在氣體擴散層內，因為鐵弗龍不親水，進出電極膜組的水氣不會凝聚在氣體擴散層內，可以避免凝聚的水滴造成氣體擴散層的阻塞，燃料電池陰極的主要產物是水，故如何將水迅速的移除是一個重要的課題。鐵弗龍同時具有結合劑的功能，因其碳氟結構的穩定性，不會因電位操作下所產生自由基的攻擊而造成結構上的改變。反應氣體經氣體擴散層後到達觸媒層，電化學反應皆在觸媒金屬的表面上產生。氣體擴散層的另一功能是傳導電子，反應所需的電子利用氣體擴散層進出，故氣體擴散層必須能傳導電子，且導電性要高。一般氣體擴散層加入鐵弗龍後，導電性會降低，故鐵弗龍所添加的比例需要謹慎的控制。另一方法是加入導電度高的碳粉，使導電度增加，進而提高電池效率。

鉑為目前燃料電池中最常用的觸媒，但因為是貴金屬，故如何有效的利

用鉑是很重要的議題，增大鉑觸媒的表面積便是一個解決方法。增大鉑的表面積通常使其都附著在碳黑顆粒上，碳黑顆粒比鉑大，可延展鉑的表面，增加鉑的使用率，同時亦提供氣體通路及反應產物脫離的路徑。

在使用燃料電池時，電極觸媒通常須具備高觸媒活性、高導電度、高電化學穩定性、不易被氧化或還原、價格便宜，及來源充裕等條件。鉑價格昂貴，應儘量減少使用，可是太少亦影響反應的進行。替代性觸媒材料也是現今研發的重點之一。電極觸媒是電極膜組結構中最重要的功能性材料，主要的功用是催化電化學反應的進行。在陰極則需要氧還原反應的觸媒，表面吸附氧分子是氧還原電化學反應的催化條件，故通常使用可吸附氧分子的大環金屬錯合物為電極觸媒來替代鉑。

在陽極使氫氣氧化成電子及質子，但以氫氣做為反應物較為危險，若直接以醇類做為陽極反應物則反應更為複雜，必須使用不會被醇類氧化反應後的強吸附生成物占據活化位的觸媒，如合金及氧化物，以持續催化甲醇與水分子產生電子、質子和二氧化碳。以氧氣陰極為例，當反應在觸媒表面上進行時，需要溶於電解質中氧的存在。氫離子也經由電解質到達觸媒表面，電子經由氣體擴散層及觸媒層的接觸而到達觸媒表面。其中溶氧、氫離子及電子三者不可缺一，否則反應即無法進行。

由上述可知，電極製作技術及電極膜組決定了電極膜組的運作功能的好壞。一個燃料電池的功率大小，是由電極膜組的尺寸及電池組中電極膜組的數量來決定的。電極膜組是高分子電解質燃料電池的核心單元，也是燃料電池組功率性能的關鍵元件，加上合適的流場設計、水管理與熱管理的操作條件，以形成不同用途的燃料電池。

2.1-3. 燃料電池分類

燃料電池的應用可依據其操作溫度範圍來決定，區分為高溫型燃料電池、中溫型燃料電池以及低溫型燃料電池。若結合其電解液的選用、操作

溫度的範圍和反應物的選用，可進一步的分類為鹼液燃料電池、磷酸燃料電池、碳酸熔鹽燃料電池、固態氧化物燃料電池、質子交換薄膜燃料電池，及直接甲醇燃料電池等六種。

一般高溫型燃料電池的操作溫度範圍大約在攝氏 500~1000 度之間；中溫型燃料電池的操作溫度範圍約為攝氏 200~500 度；低溫型燃料電池的操作溫度範圍一般低於攝氏 200 度。而燃料電池的操作溫度一般是由電解質離子傳導特性和電極組成材料的耐溫特性來決定。低溫型燃料電池適用於需經常啟動的電器用品，而高溫型燃料電池由於其效率通常較低溫型燃料電池為高，但因較高的操作溫度始啟動較慢，適用於連續使用的供電裝置。下表為常見燃料電池的分類表：

表 2-1:燃料電池分類表。

電池分類	操作溫度(°C)	燃料	氧化劑	理論發電效率(%)
PEMFC	80	氫氣	氧氣	83
AFC	60~90	氫氣	氧氣	83
DMFC	80	甲醇	氧氣	97
PAFC	160~220	天然氣，氫氣	氧氣	80
MCFC	660	天然氣，氫氣	氧氣	78
SOFC	400~1000	天然氣，氫氣	氧氣	73

2.1-4.燃料電池發展潛能

若要將燃料電池普及化和更加便利化，其重點在於如何降低成本售價以及供電效率足以取代電力來源。總括而論，燃料電池目前的瓶頸在於低成本量產技術、替代貴金屬催化劑開發、燃料重組技術以及周邊系統的建立。在目前歐美先進國家已漸漸將燃料電池的研發技術應用在日常生活，甚至商品化。根據統計，目前約有 1000 家研究機關以及私人企業投入燃料電池的整合研發，其應用的產品包括車用系統、可攜帶式的 3C 用品等。燃料電池低污染的優點對目前各國重視的環保問題、替代能源選擇和開發新經濟市場都具有極高的潛力，有絕對必要開發的價值。

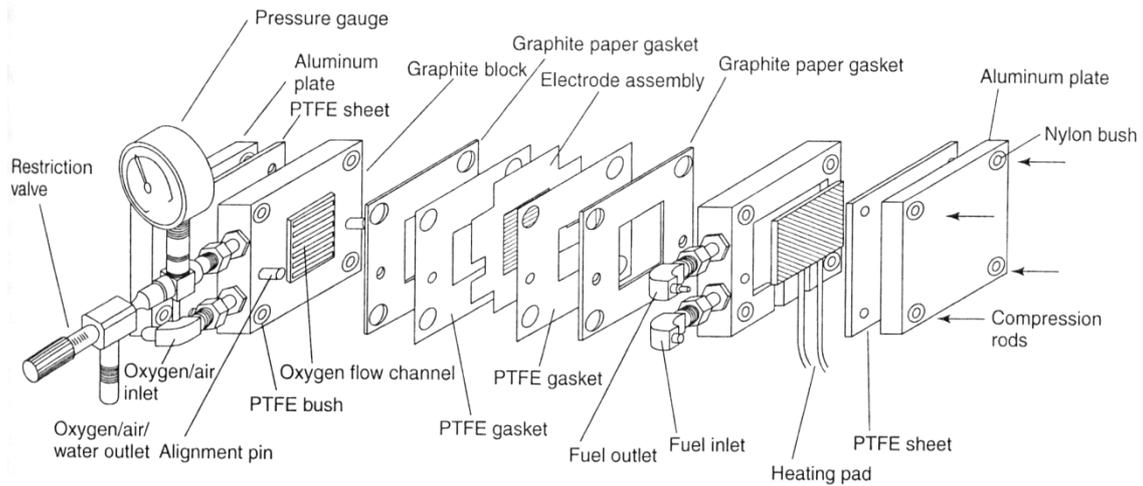
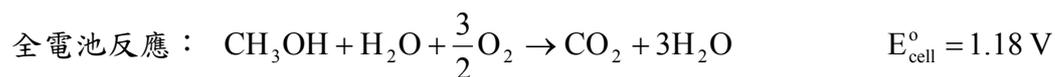


圖 2-3:燃料電池系統概念圖。

2.2.直接甲醇燃料電池

2.2-1 直接甲醇燃料電池簡介

由熱力學之理論得知直接甲醇燃料電池在常溫下可得最大的電位為 1.18 V，其兩極的半反應分別為：



直接甲醇燃料電池比起質子交換膜燃料電池有其優勢，包括：

- (1)不需要複雜的濕潤化及熱管理等硬體系統。
- (2)不需要將液態碳氫化合物轉換成氫之轉化器。
- (3)沒有多餘能量耗損。

然而直接甲醇燃料電池尚存在有以下幾項問題：

- (1)甲醇氧化反應效率較氫氣為低，具有較大之過電壓消耗。
- (2)以甲醇作為陽極反應物在電池作用下會有溢流現象，造成陰極反應受到影響。
- (3)陽極觸媒可能被醇類氧化中間產物毒化。

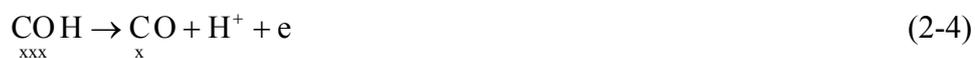
若要改善直接甲醇燃料電池的工作效率，解決方案概念如下：

- (1) 使用觸媒提升甲醇氧化反應的效率。
- (2) 提高陰極觸媒的甲醇耐受性，以減低溢流現象所造成的影響；或使用可減低溢流現象的質子交換膜做替代。
- (3) 觸媒可做多元搭配，以改進鉑系合金觸媒的毒化情形。

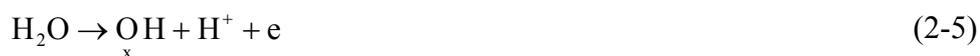
2.2-2 甲醇氧化反應觸媒文獻回顧

由於直接甲醇燃料電池之效能被其低甲醇氧化活性所限制，因此對於在酸性介質中的甲醇氧化，鉑系合金被認為是用來打斷 C-H 及 C-O 鍵結之最佳催化劑。甲醇形成 CO₂ 的熱力學平衡電位約為 0.046 V，然而由於動力學上的限制使其過電壓並非如理論所示。鉑催化甲醇氧化的機制的可分為兩個階段，圖 2-4 為其簡易示意圖：

- (1) 甲醇的脫氫反應：此反應與甲醇的活化位數量有關，甲醇不能取代氫吸附在鉑表面上，因此反應只能在大於約 0.2 V (vs. RHE) 的氫脫附反應後才能進行 (x 表示吸附之鉑位置)：



- (2) 中間產物的氧化：此反應須伴隨著分解 H₂O 以產生含氧物來繼續反應，對於鉑表面此電位需大於 0.4~0.45 V (vs. RHE)：



或

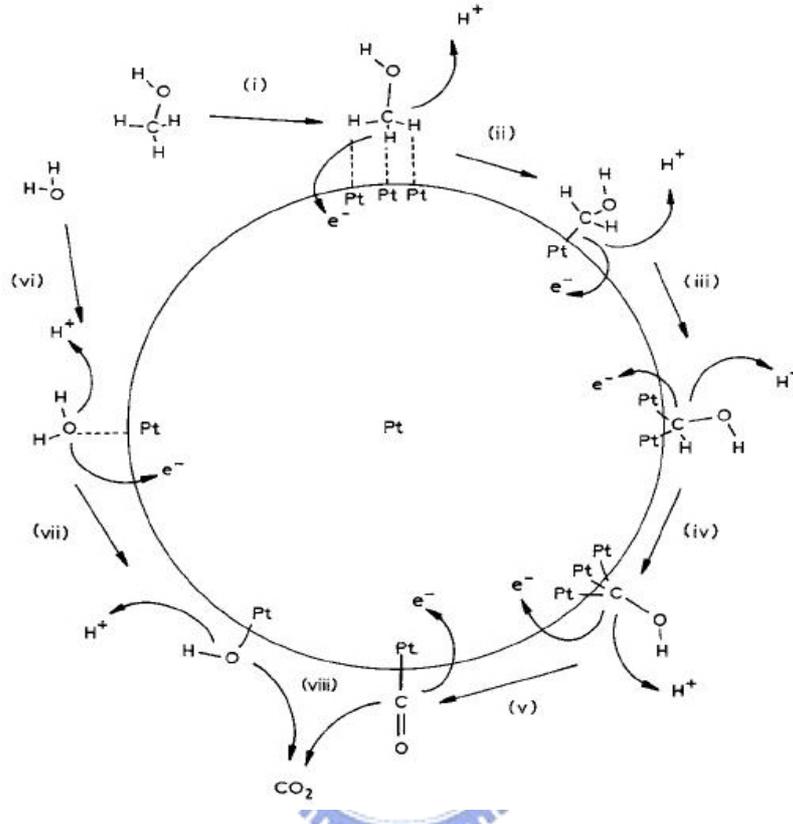


圖 2-4: 甲醇在鉑觸媒上的反應路徑^[3]。

根據 E. Herrero 等人^[4]對鉑的幾個低階面進行甲醇氧化測試之結果發現，鉑的(110)於酸性環境下對甲醇的氧化而言最具催化活性之面，而(111)則相對的較不具有催化性，也因此中毒化的程度而言，鉑(110)的中毒現象較鉑(111)較為明顯。

Y. Zhu 等人^[5]利用原位全反射式傅立葉轉換紅外線光譜儀(In-situ ATR-FTIR)研究甲醇氧化之中間產物，並據此推演出甲醇在鉑上之氧化過程，及其各項中間產物的作用。由其實驗結果可得知，甲醇經過氧化後於鉑活化位的吸附行為，可依外加電壓的不同歸類為以下的狀況：

- (1) 50 mV: 甲醇分解為 CO 中間產物部分以線性吸附和橋狀吸附的方式吸附於鉑之活化位。

(2) 50~200 mV:此電壓區間為氫的脫附行為產生，故造成更多的鉑活化位露出，故以橋狀吸附行為為主。

(3) 大於 200 mV:此電壓區間為 CO 的線性吸附做為主導，故會造成活化位的空出以吸附氫離子，造成水的吸附，CO 進一步氧化成二氧化碳。

其整體反應如圖 2-5 所示。

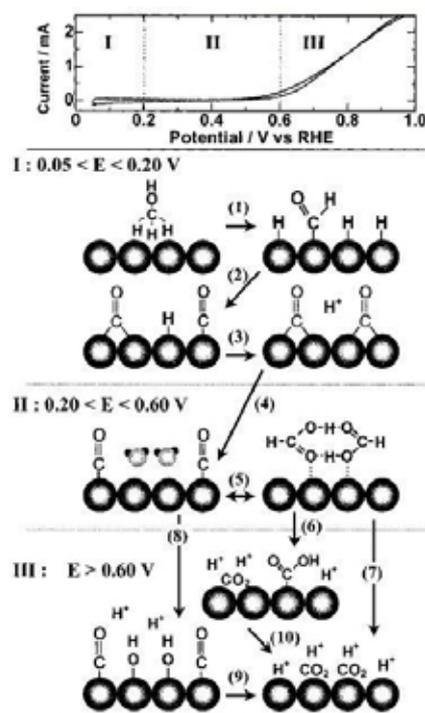


圖 2-5:ATR-FTIR 研究所得甲醇在不同電位下鉑上的反應^[5]。

由研究結果得知，雖然甲醇氧化之中間產物眾多，但其中以線狀吸附具有較強鍵結，故不易在低電位下脫附，此結果會佔據鉑表面之位置並阻止之後的甲醇氧化反應，造成催化劑被毒化之現象。因此目前可藉由添加第二種元素幫助第二階段反應的進行，此類二元合金觸媒一般具有以下三類功能^[6]：

(1) 雙功能效應(Bifunctional Effects)：此二元合金觸媒可提供速率決定步驟中所需原子之吸附位置，使其更易吸附於表面上。在 Pt 中添加 Ru 可促進甲醇之氧化，其中 Pt 扮演著將甲醇分解成化學吸附態的 CO，而 Ru 則負責提供含氧物吸附之位置，並進一步將 CO 氧化成 CO₂。Yajima T. 等人^[7]指出 鉑-鈦合金對於甲醇氧化的催化效果主要應為雙功能效應，其機制如圖 2-6：

其中在低電位(< 400 mV)時，



H₂O 可在同時吸附在 Ru 上，



而在較高電位(> 400 mV)時，



此時 Ru-OH 可迅速將吸附 CO 氧化，

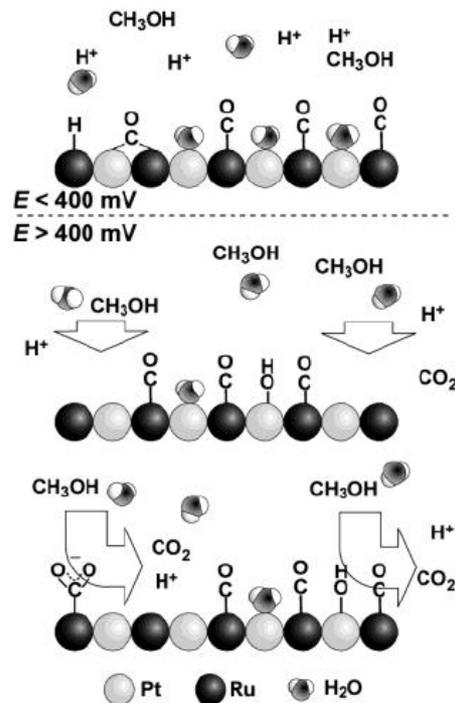
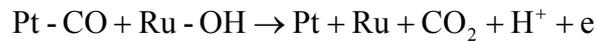


圖 2-6: 甲醇在鉑-鈦合金觸媒上的反應途徑(Bifunctional Effect)^[7]。

(2) 電子效應(Ligand or Electronic Effect)：在此類型中，第二種元素可直接或間接改變主要元素的電子組態，造成毒化物質的吸附能減小，有降低毒化物質覆蓋率且促進反應進行之效果。

(3) 鉑-鉑間距: 藉由不同的觸媒製程製備出具有不同晶格常數之鉑系觸媒，藉此改變鉑與添加元素之間的交互作用，以提升甲醇氧化反應。

2.2-3 鉑系合金觸媒催化甲醇機制原理

現今 DMFC 陽極觸媒選用之研究中，鉑-鈳被認為是最具催化效果之催化劑，然而鉑與鈳之價格昂貴，因此對於減少貴重金屬作為觸媒成分為一重要議題上，鉑在陽極觸媒當中扮演一分解甲醇之重要角色，也是至今研究中效果最好的材料，又依最為廣泛接受之雙功能效應之理論，中間產物之後毒化現象則需第二種金屬協助，因此研究能取代鈳之金屬實為一重要議題。

T. Page 等人^[8]利用 EXAFS 及 XANES，研究過渡金屬與鉑形成合金(Pt-based)後，對甲醇氧化反應之影響，其中包括了鉑-鐵、鉑-鈷、鉑-鎳、鉑-銅等為碳材支撐之陽極觸媒，其 CV 圖解釋了在掃描至高電位時，OH 吸附在表面上的鍵能會增強，最後形成鉑氧化物或第二類添加金屬等氧化物，後經陰極掃描時又被還原成金屬態。另外，對於二元合金之觸媒，除了鉑-鈳為具有最佳穩態活性且被廣泛使用外，其他過渡元素如鐵、鈷、鎳、銅、銀、鋅、鎢、錫^[9-15]等也常被使用來做二元觸媒之比較及應用。

H. Igarashi 等人發現鉑-鈳等一系列二元合金，做 CO 覆蓋率(CO-stripping)的相關實驗中，發現鉑-鐵、鉑-鎳、鉑-鈷、鉑-銀、鉑-鈳等合金上的 CO 毒化情形較其他合金為低，而在對個別合金進行 XPS 測試後，其推測出在進行電化學掃描後，合金表面會只留下鉑表面層，而內部的合金則會對鉑薄層的電子組態有影響，推測鉑的 5d 層空缺也有所增加，另外也結合原位 FTIR 研究結果而得知，鉑的鍵結能(Binding Energy)有正向位移者，大多也具有較低的 CO 覆蓋率，如圖 2-7 所示，推測是加入之金屬原子造成 Pt 的 5d 軌域電子對於 CO 的 $2\pi^*$ 軌域有反饋(back donation)現象，因此減弱 Pt-CO 鍵結能量，如圖 2-8 所示，其定義此一反應機制為解毒機制(Detoxification mechanism)。^[16]

S. Martinez 與 C. F. Zinola^[17]利用在 Pt 表面沉積 Ag 以及 Hg 之方式製作合金催化劑進行研究，其中發現銀-鉑之表面對於甲醇氧化之反應，可有效減少 1/3 之吸附殘餘物，顯示 Ag 的吸附行為對於表面催化特性有正面影響。

2.3. 直接乙醇燃料電池

2.3-1 直接乙醇燃料電池簡介

由於甲醇本身對人體具有神經毒性以及易揮發的缺點，由於乙醇在所有碳氫化合物中較為穩定安全而且可由農作物中提煉而成，故目前各國採用乙醇做為新一代的燃料電池之陽極反應物。由於乙醇含有兩個六個氫，在理論上較甲醇的能量密度為高。但在實際上的表現直接乙醇燃料電池並不如直接甲醇燃料電池的表現來的佳，其原因乃是乙醇在氧化過程所產生 CO 中間產物較甲醇為多，故在毒化以及動力學上的變因較甲醇都要為複雜，故研發如何增進乙醇氧化之觸媒便是一重要的課題。

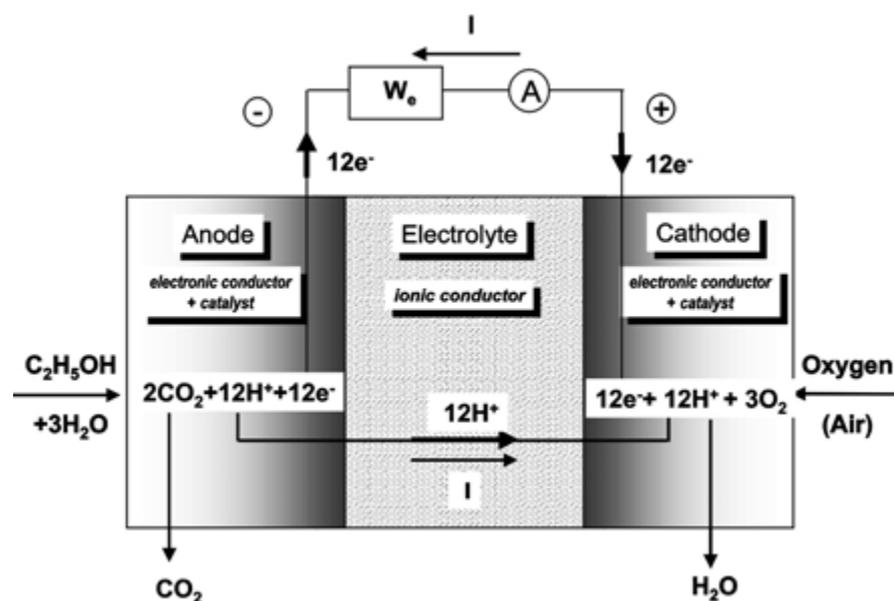


圖 2-7: 為直接乙醇燃料電池的主要工作模式圖。^[34]

2.3-2 乙醇氧化觸媒文獻回顧

目前直接乙醇燃料電池的陽極催化效果依然是以鉑作為基礎並於酸性環境下使用的催化劑。為降低催化劑的成本，利用二元合金譬如鉑-鎢合金(Pt-W)和鉑-錫合金(Pt-Sn)或是二元以上合金的製程為目前催化劑的研究導向。在催化劑的製備方面可大略分為化學還原法和物理沉積法，而物理沉積法最常見的製程即為真空蒸鍍法和濺鍍法。P. Liu et al. 以電化學裝置測試鉑吸附於碳上之觸媒中添

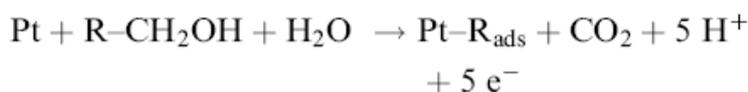
加鈳對氧化CO中間產物的效果^[18]，發現需要0.7 V 的外加電壓才能將吸附在鈳之活化位的CO 氧化，但添加鈳能在較低電位下(~0.5 V)便能氧化CO中間產物。推測添加鈳會先與溶液中的水反應產生Ru-OH^[19]，因Ru-OH 對氧化CO的能力優於Pt-OH，可減少觸媒遭受CO毒化，而增加觸媒對CO容忍度(CO tolerant)，達到提昇活性的效果。L. Jiang et al.測試一系列添加不同金屬的陽極觸媒，發現以鈳-錫合金陽極觸媒表現最佳^[20]，控制適當比例的錫與鈳形成合金觸媒，以XPS測定出錫氧化物的形成，藉由PtSnO_x 提供表面位置上的氧而移除吸附的CO，促進乙醇氧化反應速率的提升^[21]。目前直接乙醇燃料電池的陽極觸媒主要是採用商用鈳觸媒，但是由於成本問題和毒化問題而需改進，目前仍需以提高鈳系合金的鈳含量來彌補效率之不足，而使得直接乙醇燃料電池的競爭力大打折扣，故本研究的目的期望能製備出高效能的陽極觸媒，以較低鈳含量的觸媒達到較高的電池效能。^[22-33]



2.3-3 鈳系合金觸媒氧化乙醇機制原理

C. Lamy et al 和 E.M. Belgsir^[22, 34]利用傅立葉轉換紅外光光譜儀、UV 可見光光譜儀、質譜儀和 HPLC 作醇類反應機制的分析，並指出電極的材料是決定中間產物吸附至催化劑造成毒化的主要原因，以及多元金屬催化劑在乙醇燃料電池中的促使中間產物氧化成二氧化碳的研發必要性。結果推測醇類的電化學催化之氧化機制大致如下：

(1)鈳催化劑催化醇類氧化的全反應：



R_{ads} 代表為醇類的取代基，其吸附於鈳的活化位仍可被氧化成二氧化碳(否則就會造成鈳催化劑的毒化)。以下是研發醇類氧化催化劑的重點：

- a. 從全反應的總式可以發現醇類的氧化必須要有水的參與，故在研發對醇類的氧化催化劑必須同時兼顧醇類和水的化學吸附特性。

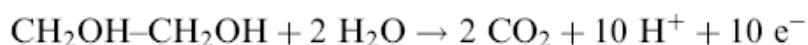
- b. 在醇類的反應過程中，有出現很多中中間產物。故如何減少中間產物的毒化也是重要的考慮因素。

(2)C2 乙醇的氧化機制:

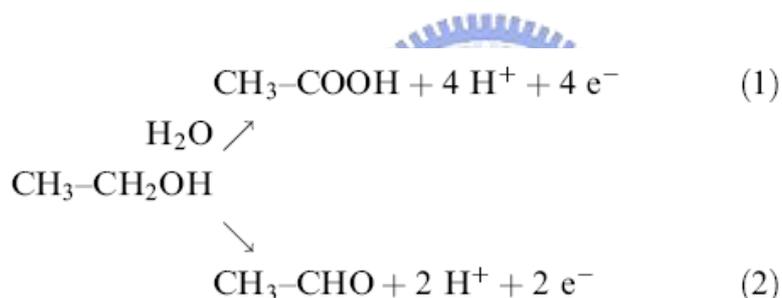
乙醇的氧化反應涉及 12 電子的轉移:



乙二醇的氧化反應涉及 10 電子的轉移:

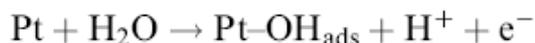


其中造成毒化的中間產物的分析可利用氣相和液相沉析法所分析，機制如下:

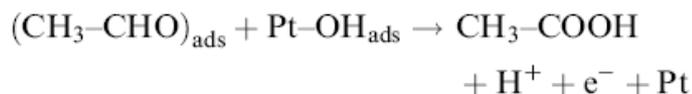


反應式(1)多發生於高電壓($E > 0.8 \text{ V vs RHE}$)，而於此電壓水分子多於 Pt 的表面電解。反應式(2)多發生於較低的電壓($E < 0.6 \text{ V vs RHE}$)。

而當外加電壓接於 $0.6 \text{ V} \sim 0.9 \text{ V vs RHE}$ 時，則會促使以下的反應:



此反應所造成吸附於 Pt 表面上的-OH 基便可將反應式(2)之醛類氧化成酸類:



一般而言 Pt 表面上的中間產物氧化至二氧化碳的行為於常溫下較難發生，但利用紅外線光譜儀和質譜儀或是氣相沉析儀仍可偵測到二氧化碳的存在，另外也有 Methane 的生成(0.4 V vs RHE)。故作者推測以下的機制:

(1) 電極材料的促進:

- a. 電極本身結構對於醇類的氧化和中間產物的吸附有重要的影響。
- b. 電極的幾何結構、電子組態和晶格結構也會影響催化的性質。
- c. 針對觸媒做改良，例如以二元或三元的 Pt 系催化劑的催化能力增進。
- d. 質子交換膜的增進:

(a) 增加質子交換膜的導電性:採導電高分子做材料，如 polyaniline、polypyrrole 等等

(b) 增加質子交換膜的耐熱度，較高的反應溫度可以促使反應加速形成，一般的 Nafion 膜頂多到攝氏 120 度，故以摻雜矽做耐溫處理。另一種做法是以 PBI 摻雜 phosphoric acid 也可提高質子交換膜的抗熱度。

表 2-2:以不同的燃料做燃料電池的熱力學數據。 [34]

Fuel	ΔG^\ominus /kJ mol ⁻¹	E^\ominus /V vs SHE	E_{emf} /V	ΔG /kJ mol ⁻¹	W_c /kWh kg ⁻¹	ΔH /kJ mol ⁻¹	ϵ_r
CH ₃ OH	-9.3	0.016	1.213	-702.7	6.09	-726.7	0.967
C ₂ H ₅ OH	-97.3	0.084	1.145	-1326.7	8.01	-1367.9	0.970
CH ₂ OH-CH ₂ OH	-4.8	0.005	1.224	-1181.5	5.29	-1190.2	0.992
C ₃ H ₇ OH	-168	0.097	1.132	-1965.3	9.10	-2023.2	0.971
C ₄ H ₉ OH	-243	0.105	1.124	-2602.1	9.77	-2676.8	0.972

2.4.陰極氧還原反應

2.4-1 氧還原反應機制文獻回顧

氧的電化學還原屬於多電子反應，基本上在不同的 pH 值下會有不同樣的還原機制，主要為兩種反應路徑^[35, 36]：

(1) 四電子路徑：

a. 於酸性環境下：



b. 於鹼性環境下：

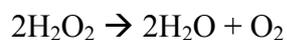


(2) 二電子路徑

a. 於酸性環境下：



過氧化氫再發生還原或是分解：

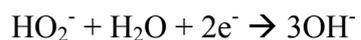


b. 於鹼性環境下：



過氧化氫再發生還原或是分解：





$$E_0 = 0.867 \text{ V vs NHE}$$



氧還原反應會因電極表面的電壓以及結構，甚至選用觸媒種類不同和電解質的 pH 環境相異而有不同的機制。Adzic et al. 提出在鹼性環境下以金作為催化劑時，金(100)的晶面氧還原反應傾向四電子路徑^[37]。N. M. Markovic et al.^[38] 由實驗得知金(110)的晶面對氧還原反應會傾向二電子路徑，是故證明合金觸媒的相也會造成反應機制的差異。

許多文獻指出以不同製程製備合金催化劑而形成不同的型態與組成，其中包括晶面的長成、顆粒大小以及合金化程度等等的變因。濺鍍法為常見的薄膜製程的方法，由於其主要原理是以物理薄膜沉積，因此利用此種方式製程的優點便是可製備出均勻、具奈米尺度的金屬合金催化劑。^[39] 是故本篇論文採用多種元素(鐵、鈷、鎳、銅、銀)搭配鉑以濺鍍法製成合金催化劑，探討在不同元素的組成以及 pH 環境下氧還原反應的催化活性。



2.4-2 氧還原反應觸媒文獻回顧

氧還原反應(Oxygen Reduction Reaction)在應用上扮演很重要的角色，其中包括在腐蝕工程、金屬空氣電池和燃料電池陰極等等。但氧還原反應本身的反應速率慢以及高的過電壓，使催化劑的研發具有絕對的必要性。有許多的研究強調鉑在氧還原反應中的電催化能力^[41-42]，但由於鉑應用於催化劑使成本提高以及其產量限制，造成非鉑催化劑的發展。有文獻指出利用氧化錳、氧化鈷^[45-47]等非貴金屬氧化物作為催化劑的選擇，但其本身的穩定性和生命時間(Lifetime)與鉑相較之下仍需改進。在合金催化劑的設計一般採用貴重金屬和過度金屬作為合金考量，由於貴重金屬(例如:鉑和金^[43-44])本身容易吸附含氧基團，如氧原子或氫氧根離子，;而過度金屬(例如鐵、鈷和鎳^[52-54])本身可以做斷氧雙鍵之用、以及可做雙功能效應的作用元素，此皆為目前合金催化劑的研發趨勢。Y. Gong et

al.以化學還原法製備鉑-鐵合金，並於酸性環境下與鉑比較其氧還原反應之催化能力，發現有較佳的效果^[50, 55]。L. Xiong et al.以微膠囊包附法製備高表面積且具奈米尺寸的鉑-鐵和鉑-鈷合金於 1.0 M 的硫酸水溶液環境下得到較鉑更高的氧還原催化能力^[55]。M. Chatenet et al.以化學還原法製備鉑-銀合金與鉑在鹼性環境下作氧還原反應催化活性的比較，得到銀的添加有助於催化活性的增進^[41]。J.J. Salvador-Pascual et al.探討鉑-鈮合金^[52]、L. G.R.A. Santos et al. 探討鉑-鎳合金^[52]以及 P. Pharkya et al.探討鉑-銅合金等鉑系合金^[51]，都具備有作為氧還原反應之催化劑的潛力。

近年來又有更多的研究學者指出搭配二種以上的過渡金屬與貴重金屬設計合金催化劑，以探討其氧化還原催化活性。E. Antolini et al.探討鉑-鈷-鎳合金用於陰極氧還原反應的催化活性，相較於鉑、鉑-鎳合金和鉑-鈷合金有較佳的催化力^[53]；A.U. Nilekar et al.以 DFT(Density Functional Theory)探討鉑系三元合金可能的催化機制^[56]。合金的製成的優點，乃藉由鉑與其他金屬的交互作用力使鉑之催化氧還原反應之反應速率提升，並降低催化劑成本。當鉑作為直接甲醇燃料電池或直接乙醇燃料電池陰極的催化劑時，會因為陽極溢流(Crossover)的燃料(甲醇或乙醇)因毒化作用(Poison)而影響鉑在陰極的催化能力，因此研發出具有較佳的抗毒化能力的鉑系合金也是研究的重點之一。相關學者分析鉑系催化劑之所以可以達到催化氧還原反應的理由在於：

- (1) 鉑系合金的製成改變了鉑晶格常數，而藉由鉑-鉑距離的改變造成氧還原時吸附機制的差別。
- (2) 合金化程度的改變使鉑系合金中鉑的相鄰含量減少，相對之下與其他金屬產生更多的交互作用例如電子密度的改變，而影響的鉑催化氧還原反應的動力學。
- (3) 合金的形成改變了催化劑表面的型態與組成，也改變了添加不同金屬所造就的鉑系合金對於氧還原反應不同的催化活性。^[43-49]

氧氣的電子轉移步驟為反應速率決定步驟 (Rate-determining Step)，如何找出加速其反應的催化劑，為一直以來大家致力研究的重要目標之一，觸媒材料大致上可分為金屬(如 Pt, Ag)^[57-59]，混合金屬合金(如 Pt-Pd、PtNi 等等)，金屬氧化物(metal oxides，如氧化銻 RuO₂、二氧化錳 MnO₂、氧化鈷 CoO,等等)^[60-64]，鈣鈦礦化合物 perovskites (LaCoO₃、La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃)^[65-66]，尖晶石化合物 (spinel) Ni_xAl_{1-x}Mn₂O₄、Ni₂Co₂O₄、Mn_{3x}Co_{3-3x}O₄)^[67-69]，以及金屬螯合物型催化劑 pyrolyzed N-4 chelate compound(CoTMPP)^[70]。而其中貴重金屬催化劑多半屬於四個電子轉移的直接還原反應，如鉑、鈀、銀等等。而過渡金屬氧化物與一般的碳材多屬於二電子的雙氧水間接反應，如石墨、碳黑、二氧化錳、氧化鈷，另外包括金屬螯合物催化劑。

2.5. 濺鍍系統簡介



2.5-1 射頻磁控濺鍍系統簡介

固體表面受到帶有高能量的粒子(受電場加速的正離子)的衝擊，固體表面的原子、分子等從帶有高能量粒子取得運動能(量)，由固體表面被擊出(落)，這種現象稱濺鍍(Sputtering)。

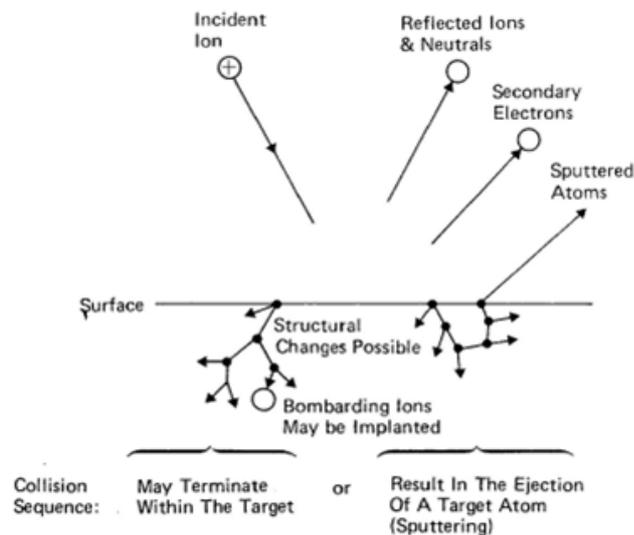


圖 2-8:濺鍍原理示意圖。

濺鍍系統依使用電源可分成直流濺鍍與射頻濺鍍兩種，射頻磁控濺鍍法是目
前濺鍍系統的主流，其結構乃是在靶材的背面具強磁性，使靶材表面至邊緣間產
生平行的洩露磁場，靶材表面擊出二次電子，沿著 Lorentz 力所形成 $E \times B$ 的封閉
軌跡之運動。射頻濺鍍一般應用在絕緣靶材上，其使用頻率約 13.56 MHz 之交流
電場在靶材上來進行濺鍍，且會在靶材上產生一自生偏壓以維持電漿。另外，由
於濺鍍一般為了提升鍍率，會在高真空下進行，然而氣體分子的減少也造成遊離
率降低，若能將二次電子侷限在靶材表面，並且增加電子行近距離使與氣體分子
的作用增加，以產生更多電漿，則鍍率也會因此提升，因此通常會依靶材用途不
同而加上不同型式之磁場即使在低壓力下也可以產生大電流密度的放電，濺鍍速
率被大幅提高。由文獻指出^[71]藉由射頻磁控濺鍍系統，於 10^{-1} Pa，以 500 V 的電
壓可產生約 100 mA/cm^2 的電流密度，其薄膜堆積速率最大可達 $5 \text{ } \mu\text{m/min}$ ，且以
濺鍍法製備薄膜可達極高的均勻度，故此為本篇研究選擇濺鍍法製備觸媒層的原
因。



2.5-2 濺鍍法合成觸媒層文獻回顧

利用濺鍍法製作陽極催化層，可將催化劑僅放置在電池的三相反應區
中^[72]，如圖 2-14 所示，充分利用所有的催化劑，並且可依濺鍍時間將觸媒 的使
用量控制在數十微克(μg)左右^[73]，為一將其中不可或缺的貴金屬合金觸媒使用量
最小化之有效方法。

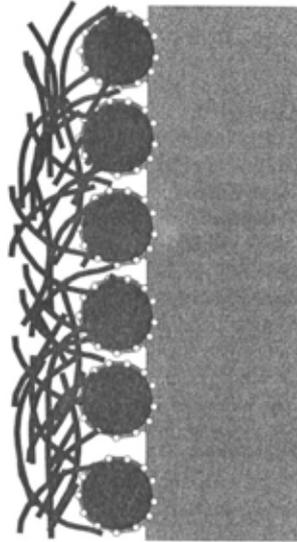


圖 2.9:理想的三相介面與與觸媒示意圖^[72]。

S. Y. Cha et al.^[74]確認了濺鍍法在製作膜電極上的應用，他們利用重複濺鍍約 50 Å 的 Pt、以及在之後塗上混有 Nafion 與 XC-72 之漿料，發現電池的效能有所提升，並且電池的功率密度提昇至用傳統方法所製作之氫-空氣電池的 90%，而僅需使用 10% 的鉑用量，然而此製程由於必須在真空系統下操作，且需要較為繁瑣的製作程序，因此並不適用於大面積的製造。C. K. Witham et al.^[75]使用鉑與鈦的混合粉體作為靶材，在直接甲醇燃料電池的膜電極組上進行濺鍍，因而獲得催化劑用量約為 0.03~1.0 mg/cm² 之觸媒層，當 PtRu 用量約為 0.03 mg/cm² 時，其功率密度約可達 75 mW/cm²，根據此得知，在 260 至 380 mA/cm² 之電流密度下，其單位重量所能獲得之功率密度約為 2300 mW/mg。

T. H. Andrew et al.^[76]利用在不同的基材(固態電解質薄膜、氣體擴散層、以及膜電極組)上沉積鉑作為催化劑以進行比較，其中發現鍍在氣體擴散層上可獲得最佳之催化效能。另外 Y. K. Xiu 等人^[77]對於 Nafion 及碳材支撐的觸媒層的研究，其結果發現，在 Nafion 上進行濺鍍可能會造成其阻抗增加，反而有所不利，此研究也發現，濺鍍法對於厚度的改變量相當敏感，且電極與電解液之間的反應面積為一重要參數。

M. Alvisi et al.^[78]利用濺鍍之方式，將鉑濺鍍在塗佈有 PTFE 與 XC-72 碳粉混合漿料之表面，由 SEM 可知其分布相當均勻，所獲得之鉑顆粒大小約在 3- 4 nm 之間，且獲得遠大於商用觸媒之單位質量活性，在實驗的最後提出利用濺鍍法製作觸媒之優點有：

- (1) 容易製備
- (2) 不需熱處理
- (3) 降低鉑用量
- (4) 容易在工業製程上應用

此結論也與其他研究之結果相互呼應^[79, 80]，故針對以上之優點作為本研究之觸媒層製備方法。

2.6.去合金化製程文獻回顧



2.6-1 去合金化製程原理簡介

在許多奈米材料的運用上，例如觸媒應用、燃料電池和化學感測器等等，多期望有很高的表面積已造就更高的反應效率。依前面所述，鉑在燃料電池的觸媒層應用廣泛，如何有效的將鉑觸媒層的使用量減少以及提高其表面積是一很重要研究重點，其中電化學去合金(Electrochemical Dealloying)製程已被證明可有效提升觸媒表面積。由標準氧化電位表可之貴金屬鉑擁有較高的氧化電位(1.2 V vs SHE)，故若要製作出具有高表面積的鉑系觸媒，一般而言會搭配另一種的金屬元素做選擇性的去合金化，以得到具有高表面積的奈米孔隙鉑系觸媒。H. Liu et al.以電鍍法將鉑-銅合金觸媒製備於玻璃碳基材上，在以電化學去合金的方式將銅選擇性溶出，藉由掃描式電子顯微鏡可觀察出具有高孔隙度的鉑系合金觸媒;H. Liu et al.更以電化學實驗證明電化學去合金化製成可以得到較高的鉑金屬活化位(Active Site)，說明以去合金化製成可得較顯著的催化活性。^[81]

2.6-2 去合金化製程應用於鉑系觸媒

為避免電化學去合金化製程因臨界電位(Critical Potential)而造成少量鉑的去合金化，Z. Liu et al.使用較高的銅比例(75%)以化學還原法製備鉑-銅合金於碳材(XC-72)，藉由外加電壓將銅去合金化製備奈米孔隙之鉑-銅合金觸媒。^[82]由 P. Strasser et al.以化學還原法將鉑-銅合金觸媒製備於碳基材，再經過去合金化的鉑-銅合金觸媒經過不同溫度退火處理的催化活性，並以能量散佈光譜儀(EDX)和 X 光螢光光譜儀(XPS)推測去合金化的製程會造就表面鉑比例較高的鉑-銅合金觸媒，證明銅的選擇性去合金化現象。^[83]由上述可知，製備出二元鉑系觸媒，再利用去合金製成高表面積的奈米孔隙鉑觸媒之可行性。以低溫燃料電池的甲醇燃料電池為例，純鉑在陽極做催化反應容易被 CO 中間產物所毒化，而於陰極也會因為易吸附氫氧基團(-OH)而造成催化活性的下降，故如何有效整合去合金化製成和製備較佳抗毒化功能的觸媒為目前研究焦點。

P. Strasser et al.將去合金化和鉑系觸媒做了更進一步的探討。他製備出鉑-鈷-銅的合金觸媒，再以去合金化製程選擇性將鉑或鈷去合金化(標準還原電位:Co=-0.28 V;Cu=+0.34 V vs SHE)，以得到高表面積之三元鉑系合金並將其^[84]故以不同的金屬元素與鉑搭配，再以去合金化加以提升表面積為新一代鉑系觸媒的製程主流。本實驗以不同的外加電壓區間，將已製備好的多元鉑系觸媒予以去合金化，以求達到高表面積且有優良抗毒化特性之應用。

第三章 實驗方法與流程

3.1. 實驗藥品與設備

3.1-1 金屬靶材

鐵粉(Fe)，CERAC inc.，純度 99.9%，平均粒徑 10.34 μm 。

鈷粉(Co)，Gredmann Ltd.，純度 99.9%，平均粒徑 1.4 μm 。

鎳粉(Ni)，Gredmann Ltd.，純度 99.5%，平均粒徑 2.2-2.8 μm 。

銅粉(Cu)，Gredmann Ltd.，純度 99.9%。

銀粉(Ag)，Gredmann Ltd.，純度 99.8%，平均粒徑 0.6-1.1 μm 。

鈦粉(Ru)，麗山股份有限公司，純度 99.9%。

鉑片(Pt)，麗山股份有限公司，純度 99.9%， $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ，厚度 0.5 mm。

3.1-2 實驗藥品

甲醇 (Methanol)，Fisher Chemical，純度 99.9%。

乙醇 (Ethanoal)，Showa，99.5%。

硫酸 (Sulfuric acid)，Fluka，純度 95-97%。

硝酸 (Nitric acid)，Schaslau，純度 95-97%。

鹽酸 (Hydrichloric acid)，Riedeli de Haen，純度 95-97%。

氫氧化鉀 (Potassium hydroxide)，Showa，純度 95-97%。

3.1-3 實驗用氣體

氮氣(Nitrogen) N_2 ，健仁股份有限公司，99.95%。

氬氣(Argon) Ar，健仁股份有限公司，99.999%。

氧氣(Oxygen) O_2 ，健仁股份有限公司，99.95%。

3.1-4 實驗設備

射頻磁控濺鍍系統，如圖 3-1 所示：

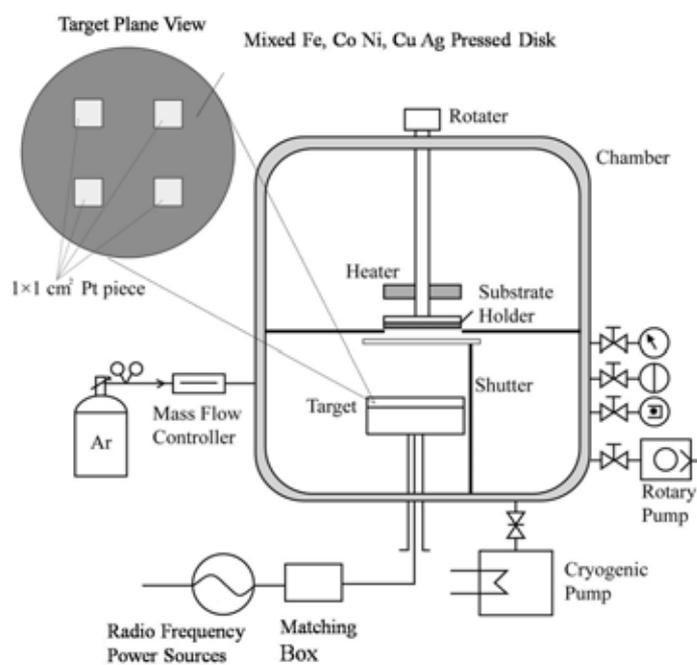


圖 3-1 射頻磁控濺鍍系統示意圖。

油壓機，CARVER Inc.。

超音波洗淨器，TOHAMA ylterasonic cleaner D200H。

天秤，Precisa XS 225A。

雙軸滾輪機，新光精械。

去離子水機，Suntex RM-220。

參考電極，Ag/AgCl(sat. KCl_(aq))。

對應電極，Pt 片(8 cm²)，麗山。

3.2.觸媒製備方法

本實驗採用以鉑系作合金的探討，根據目前文獻研究過的鐵、鈷、鎳、銅和銀做多元合金的製備。製備方式採射頻磁控濺鍍法，將鉑系多元觸媒鍍在氣體擴散層測試其催化活性，並做更進一步的分析。表 3-1 為本實驗所使

用之金屬元素之特性表:

表 3-1:靶材成分金屬元素特性表。

元素	符號	原子量	原子半徑(Å)	密度(g/cm ³)	晶體結構	電負度	熔點()
Iron	Fe	55.85	1.24	7.87	BCC	1.83	1539
Cobalt	Co	58.93	1.25	8.90	FCC	1.88	1495
Nickel	Ni	58.69	1.25	8.90	FCC	1.91	1455
Copper	Cu	63.55	1.28	8.96	FCC	1.90	1083
Silver	Ag	107.87	1.44	10.50	FCC	1.93	960.5
Platinum	Pt	195.08	1.38	21.45	FCC	2.28	1768

3.2-1 多元靶材製備流程

首先於手套箱中以電子天平秤等莫耳比的鐵粉、鈷粉、鎳粉、銅粉和銀粉，接著放置於 250 mL 的 PE 罐，以雙軸滾輪機均勻混合 24 小時。將混合均勻的金屬粉末至於直徑為 3 吋之不銹鋼靶盤，放置於油壓機以模組以 7 噸/cm² 壓製 1 小時製成混合靶材。鉑片以下圖的位置放置於混粉靶材上，同樣放置於油壓機上，用模組以 7 噸/cm² 壓製 1 小時製成鉑、鐵、鈷、鎳、銅和銀之混合靶材。由於各種金屬之濺鍍率的不同，故將濺鍍完成後此五種元素的比例用 EDX 分析進行確認。本實驗改變鉑片放置的片數和濺鍍的時間，進而探討鉑的含量不同對催化活性的影響。圖 3-2 為鉑放片數不同之靶材等比例示意圖:

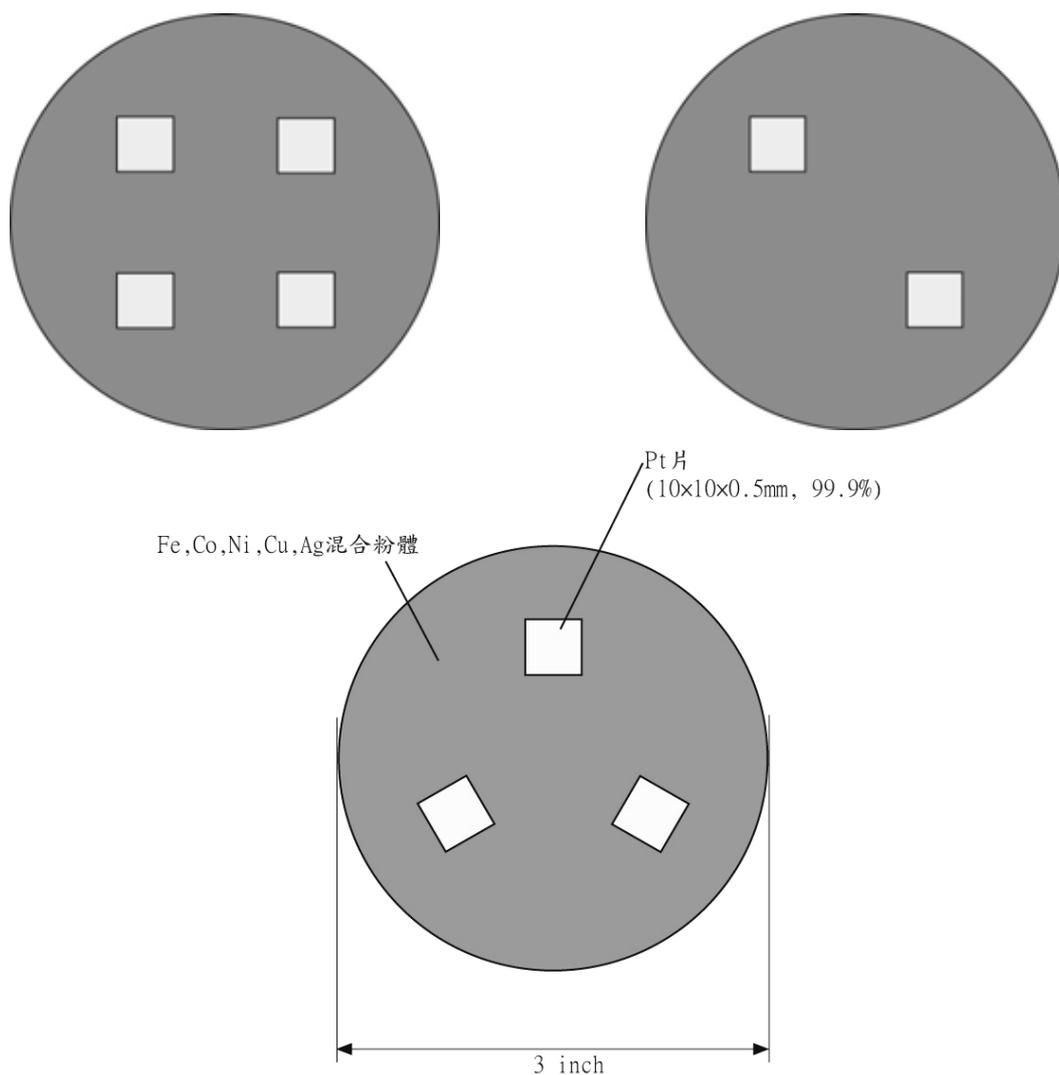


圖 3-2: 多元金屬靶材示意圖。

3.2-2 濺鍍法製備觸媒層流程

本實驗所使用的氣體擴散層(Gas Diffusion Layer)為中科院所提供，其處理步驟是先將 30 % 聚四氟乙烯乳劑(PTFE emulsion, DuPont)與 70%的碳黑(平均粒徑為 40 nm)混合成漿料，再以塗佈法將漿料塗在已經疏水處理過之碳布(E-TEK)上。接著在空氣氣氛以攝氏 350 度進行熱處理，完成具有疏水性的氣體擴散層。為比照多元合金催化層的製備，本實驗同時在濺鍍多元合金催化層的過程中以矽(Si, $1 \times 1 \text{ cm}^2$)和二氧化矽(SiO_2 , $1 \times 1 \text{ cm}^2$)做為基板進行比較，使用前先以丙酮沖洗，接著以乙醇洗淨、再以去離子水於超

音波洗淨機固定清洗十分鐘後以氣槍清潔完成後進行濺鍍。

濺鍍的過程中，首先先將 $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 氣體擴散層、矽片和二氧化矽片以真空膠帶黏貼於濺鍍系統之載具(Holder)上，分別裝置不同鉑比例之多元金屬靶材，再以濺鍍時間作為變因，以表 3-2 的參數進行濺鍍：

表 3-2:濺鍍參數。

預抽壓力(Base pressure)	5×10^{-6} Torr
鍍膜壓力(Working pressure)	50 mTorr
氣體流量(Flow rate)	20 sccm
射頻功率(Power density)	2.26 W/cm^2
鍍膜溫度(Td)	25

3.3.分析方法

3.3-1 電化學分析儀

本實驗使用 Solartron SI1287 作為電化學分析工具，其實驗系統示意圖如圖 3-4 所示。對所鍍好的觸媒層進行循環伏安法分析，藉由電化學分析可得知物質氧化還原機制，以進一步分析反應之起始電位(Onset Potential)、 I_p/I_b 值、氧化還原反應電位值，藉此探討本實驗多元鉑系觸媒的催化活性。在開始進行電化學量測之前會先通入鈍氣(本實驗通入氮氣)15 分鐘以去除溶液中氧氣，並先通已數次電壓區間為 0~0.95 V(vs Ag/AgCl)清理電極表面後開始量測。

在陰極的催化活性探討方面，由於氧還原反應在不同的 pH 值下會有不同的標準還原電位，故本實驗又分別以酸性環境和鹼性環境做多元金屬催化劑的催化活性探討。在電化學量測部分，酸性環境是以 0.25 M 的硫酸水溶液，作以 1.2~0 V(vs Ag/AgCl)的電壓區間之極化曲線，探討其起始電壓和還原電流密度的數值進行催化活性的測量。在鹼性環境的部分是調配 0.25 M 的氫氧化鉀的水溶液，以 0.8~-1.0 V(vs Ag/AgCl)的電壓區間作極化曲線，同樣探討其起始電壓和還原電流密度比較其催化活性。以下表 3-3~3-5 分別為陽極催化活性的電化學實驗參數、酸性環境氧還原反應電

化學實驗參數和鹼性環境氧還原反應電化學實驗參數:

表 3-3:陽極催化活性電化學實驗參數。

電解液(Electrolyte)	1M CH ₃ OH _(aq) /C ₂ H ₅ OH _(aq) + 0.5M H ₂ SO _{4(aq)}
掃描電位範圍(Scan potential range)	0~0.95 (vs. Ag/AgCl, KCl(sat.))
掃描速率(Scan rate)	50 mV/s
電極面積(Electrode area)	1 cm ²
對應電極(Counter electrode)	鉑片(8 cm ²)
掃描圈數(Scan cycle)	100 cycles

表 3-4:酸性氧還原反應催化活性電化學實驗參數。

電解液(Electrolyte)	通 30 min 氧氣 + 0.25M H ₂ SO _{4(aq)}
掃描電位範圍(Scan potential range)	1.2~0 (vs. Ag/AgCl, KCl(sat.))
掃描速率(Scan rate)	20 mV/s
電極面積(Electrode area)	1 cm ²
對應電極(Counter electrode)	鉑片(8 cm ²)
掃描圈數(Scan cycle)	20 cycles

表 3-5:鹼性氧還原反應催化活性電化學實驗參數。

電解液(Electrolyte)	通 30 min 氧氣 + 0.25M KOH _(aq)
掃描電位範圍(Scan potential range)	0.8~-1.0 (vs. Ag/AgCl, KCl(sat.))
掃描速率(Scan rate)	20 mV/s
電極面積(Electrode area)	1 cm ²
對應電極(Counter electrode)	鉑片(8 cm ²)
掃描圈數(Scan cycle)	20 cycles

3.3-2 掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀(SEM & EDX)

實驗中使用之掃描式電子顯微鏡型號為 JEOL JSM-6500，操作加速電壓為 15 kV。成份之定性及定量分析則使用其所附加之 EDX 進行。

3.3-3 穿透式電子顯微鏡(TEM)

由於 SEM 無法辨認出濺鍍後之碳顆粒之立體的結構狀況，故有必要使用 TEM 做進一步的觀察。TEM 的電子束波長相較於可見光和紫外光更要小，且其電子束的波長與發射電子數的電壓成反比，可較為精確的控制，其分便利

可達 0.2 nm。本實驗採用 TEM 的型號為 JEOL 2100OL。利用 TEM 觀察探討經過去合金化後的表面結構形貌的改變，有助於與電化學量測結果做更進一步的佐證。

3.3-4 X 光繞射分析儀(XRD)

X 光繞射分析儀為利用激發金屬靶材後，所得具有特定波長之特性 X 光，經由特定角度入射待測晶體後，最後在電腦上經由比對已知之繞射圖譜 JAPCD 分析晶體之結構，分析粒徑大小並與 TEM 作佐證。本實驗所使用之 X 光繞射分析儀為 Siemens D5000，使用 Cu K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)作為激發源，使用 θ -2 θ 模式掃描 30~100°，掃描速率為 2.4°/min。

3.3-5 偶合式電漿質譜儀(ICP-MS)

在電化學分析之後，本實驗利用型號為 X Series II 之感應耦合電漿質譜分析儀進行定量分析，分析於酸性環境下去合金後各金屬的量。



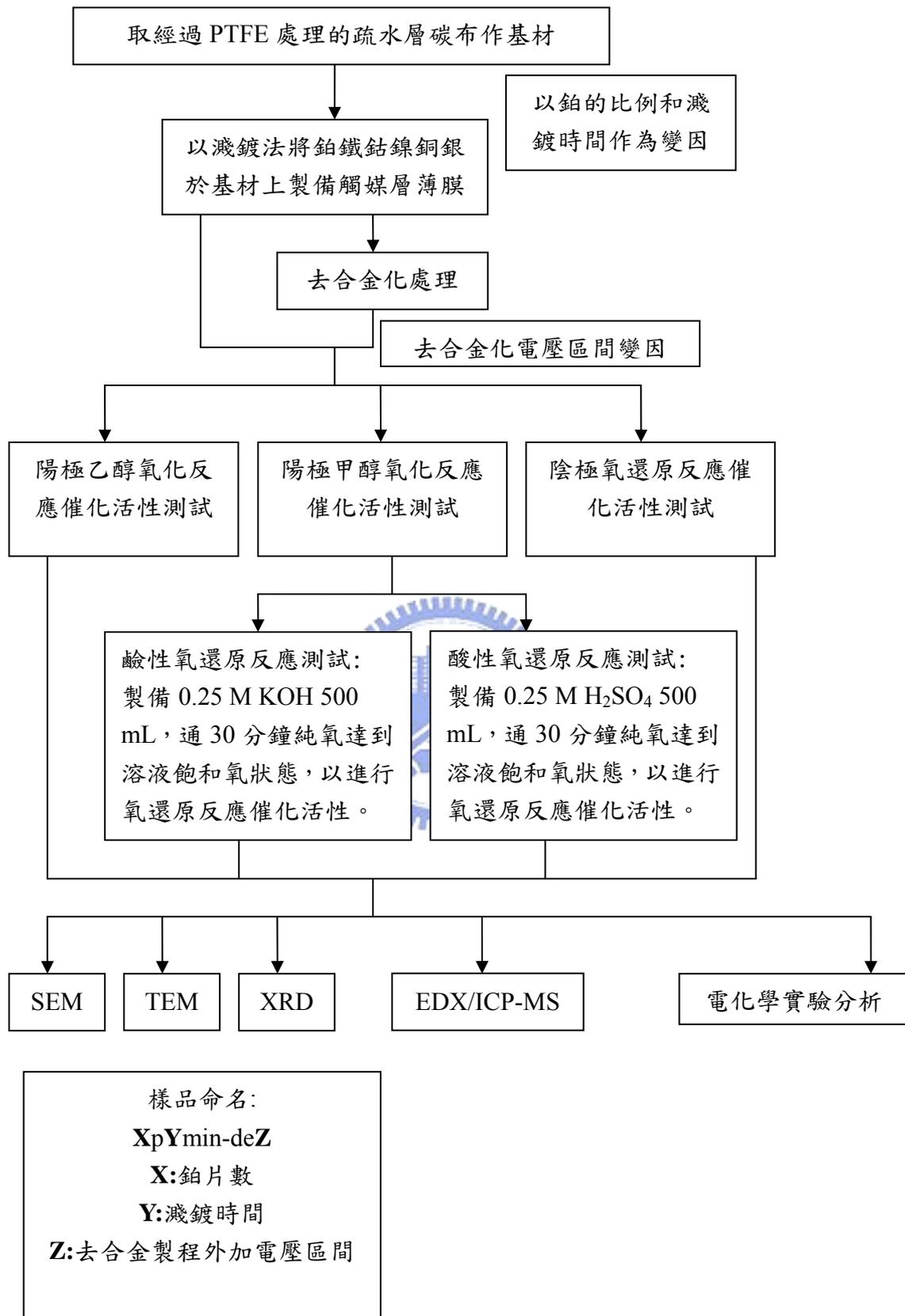


圖 3-3: 實驗步驟示意圖。

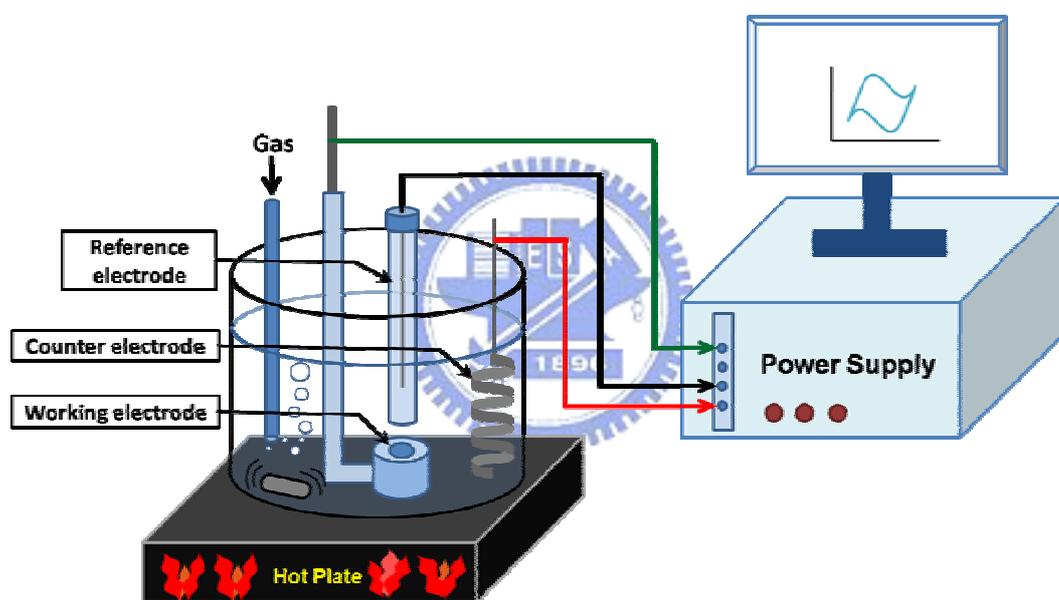


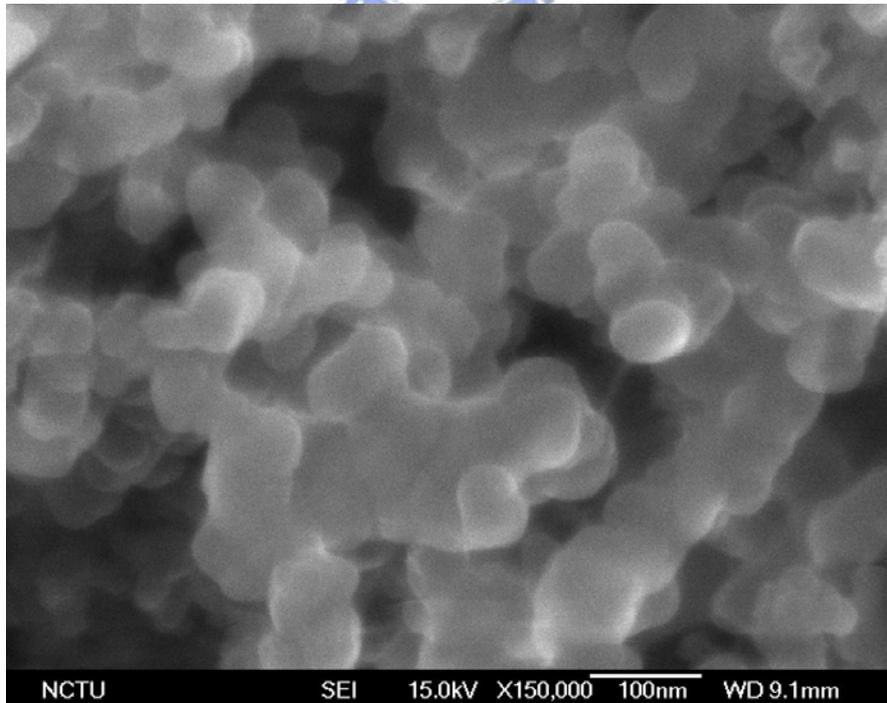
圖 3-4:電化學實驗系統示意圖。

第四章 結果與討論

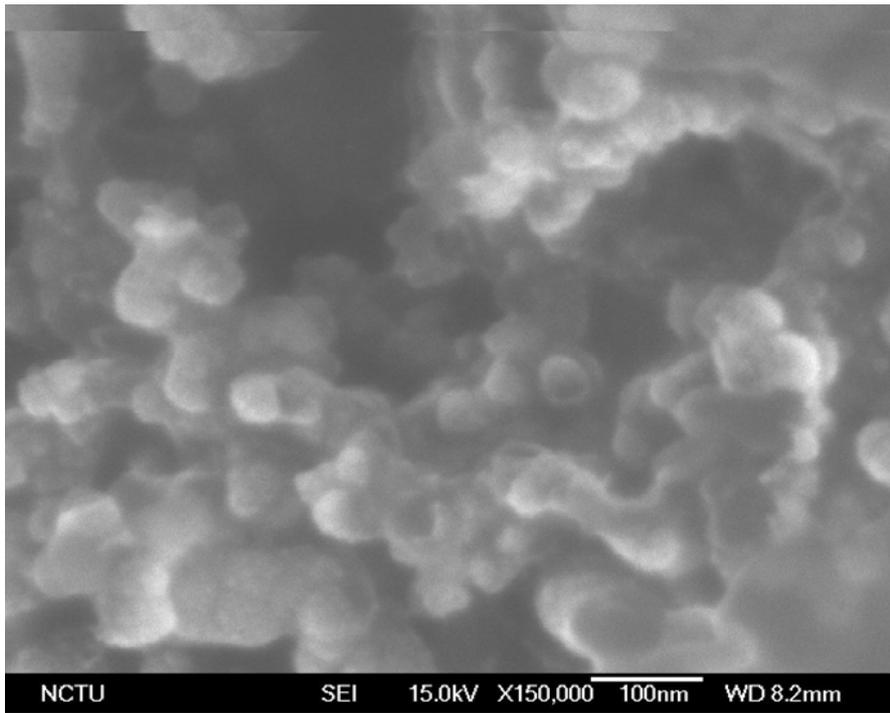
4.1. 鉑系多元合金觸媒層對甲醇氧化行為之影響

本實驗針對不同的濺鍍時間製備觸媒層，目的探討濺鍍時間對於觸媒的催化活性之影響。圖 4-1 為濺鍍時間變因之 SEM 結果，分別為 2p 系列樣品、3p 系列樣品和 4p 系列樣品在 150k 下的倍率之型態學比較。圖 4-2 為碳布基材同樣以掃描式電子顯微鏡之結果比較，由圖可得知，當鉑片數為固定時，鍍膜時間確定影響了碳布顆粒的觸媒包覆之型態。濺鍍法製程可以達到均勻的表面，且製備均一的觸媒表面對於觸媒催化能力也有很大的影響。由 SEM 的結果可得知經過較長時間的濺鍍，粒徑大小會隨濺鍍時間由 2 分鐘至 5 分鐘增加而變大。表 4-1 為由掃描式電子顯微鏡之結果所統整之樣品粒徑大小表，由表得知鉑系觸媒之粒徑約為 30~80 nm。

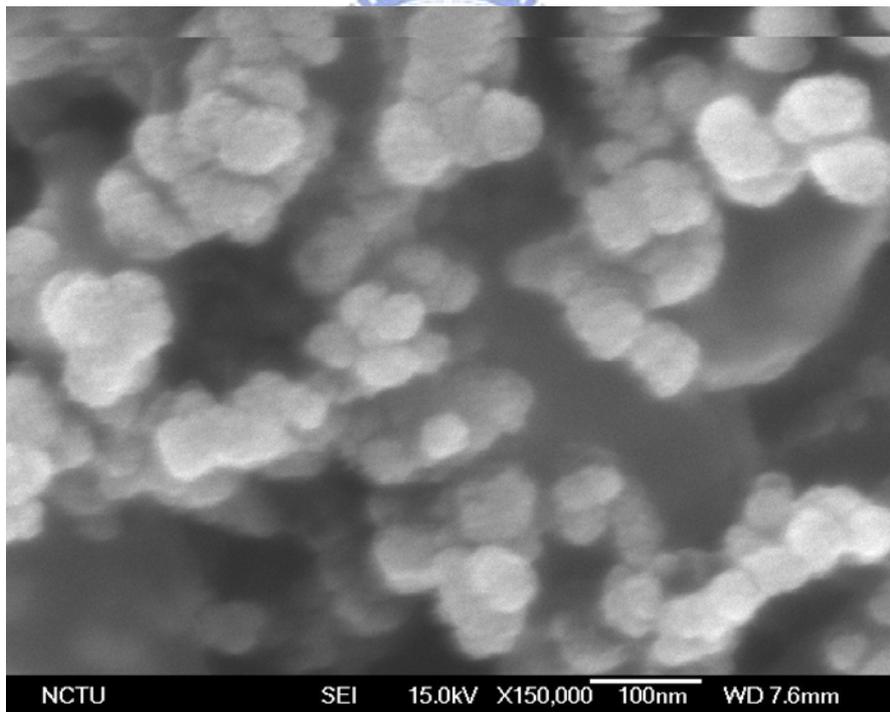
(a)
2p2min 150k



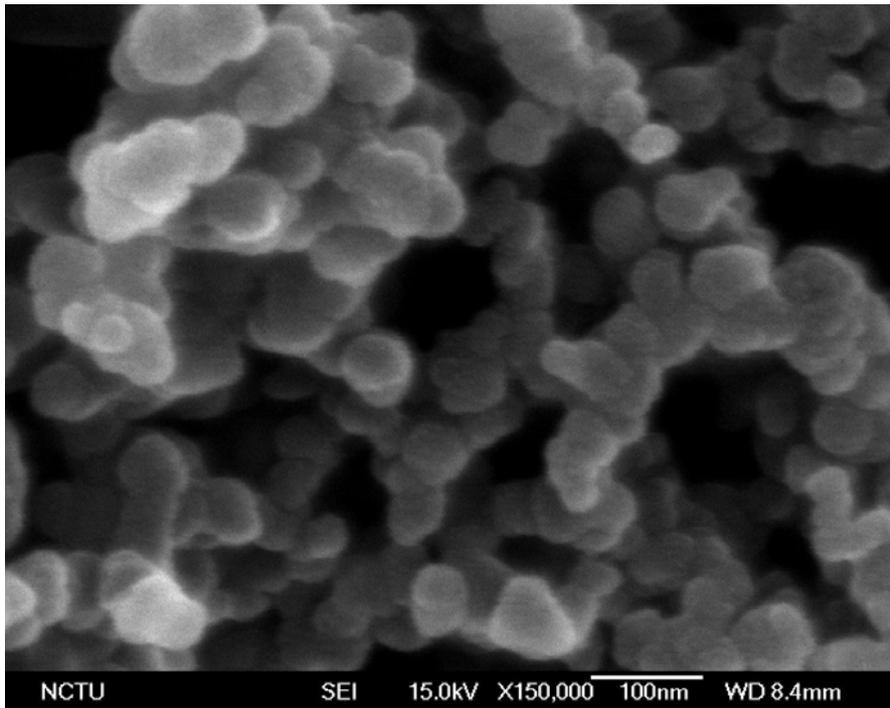
2p3min 150k



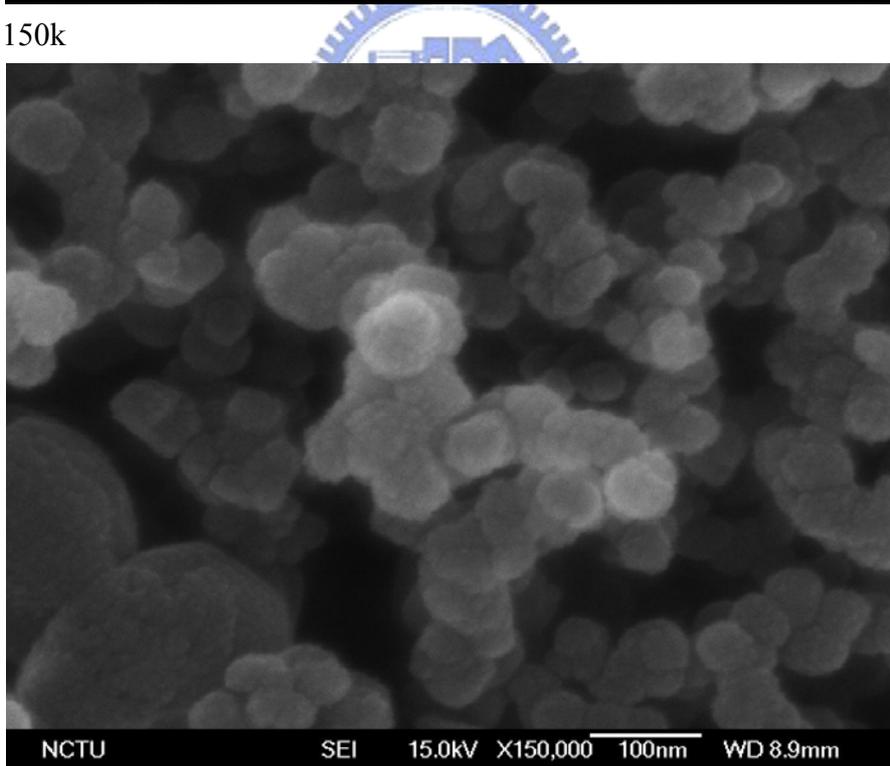
2p5min 100k



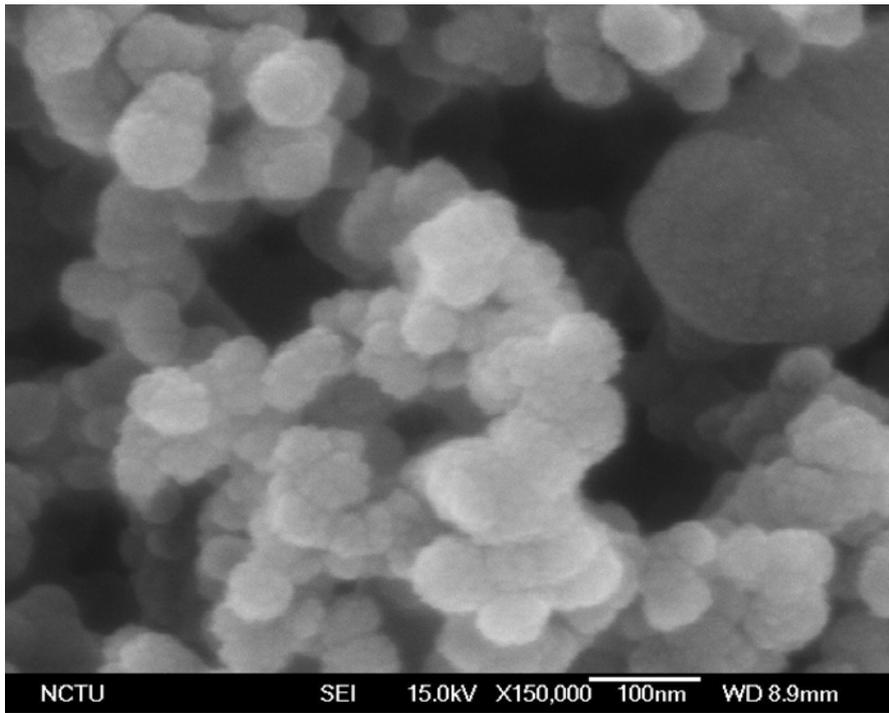
(b)
3p2min 150k



3p3min 150k

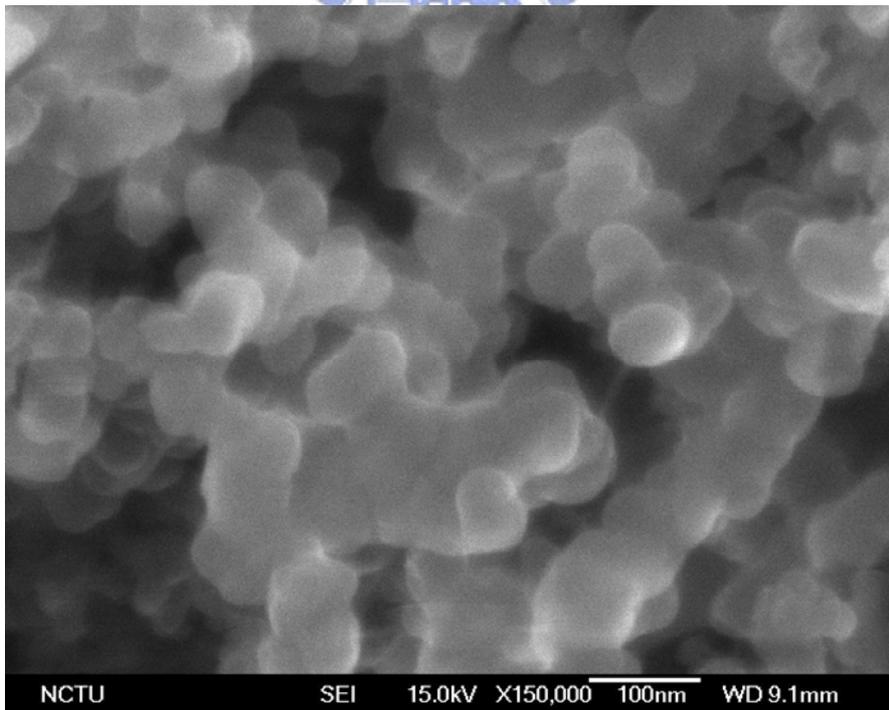


3p5min 100k

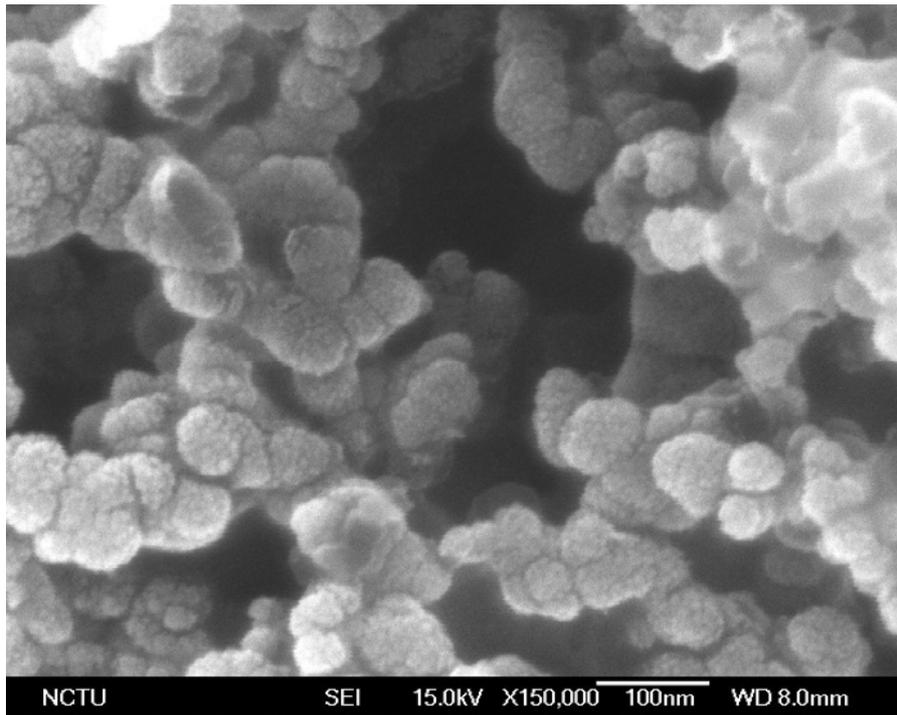


(c)

4p2min 150k



4p3min 150k



4p5min 150k

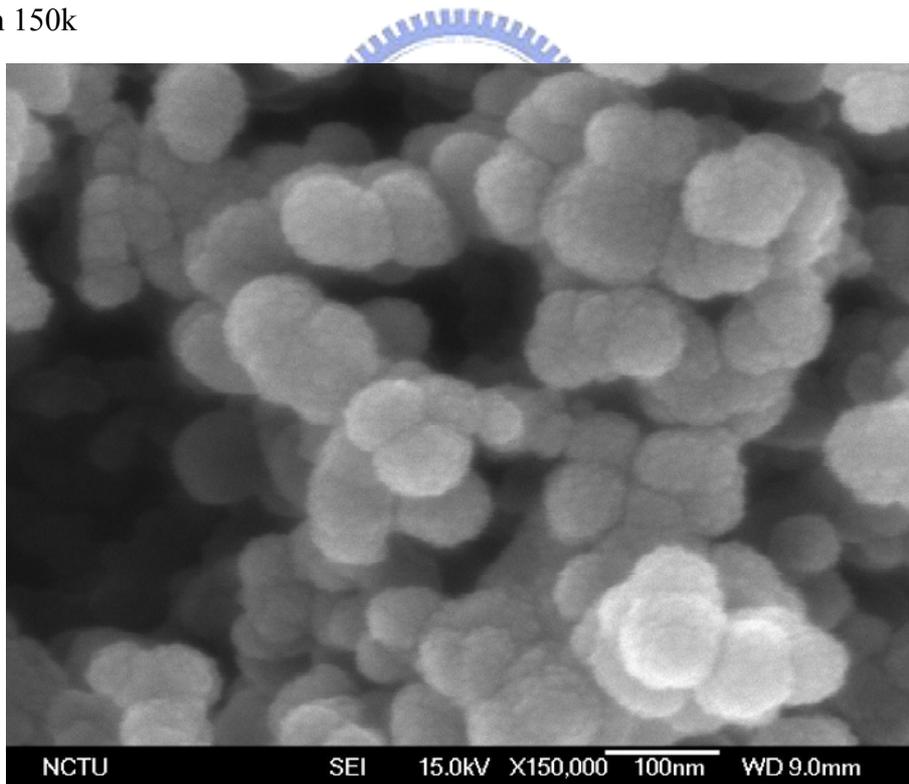
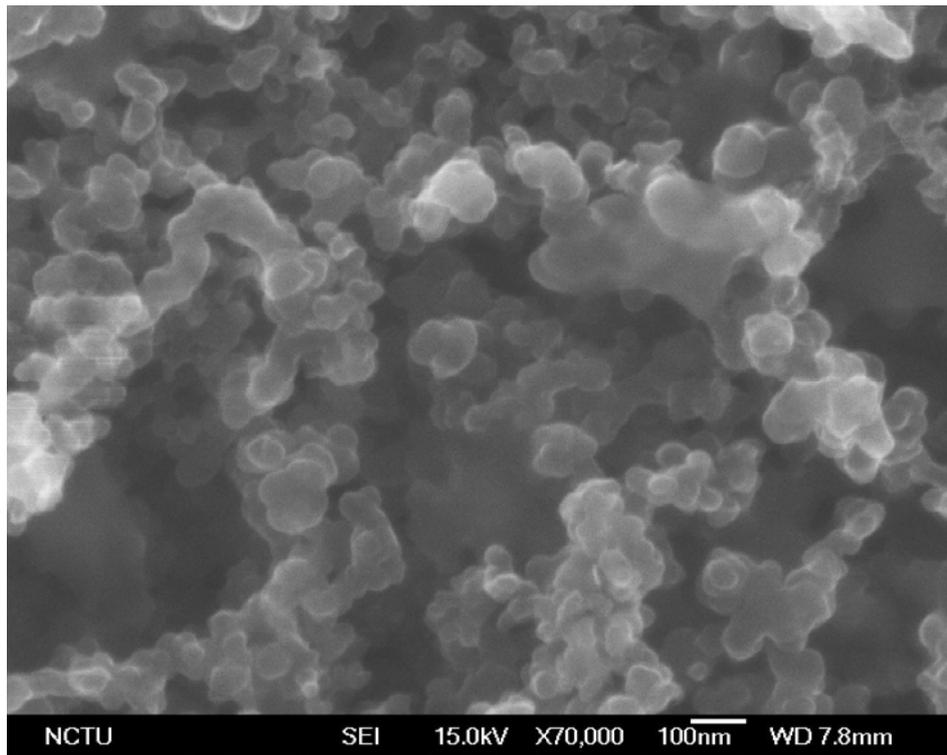


圖 4-1: 濺鍍時間變因之 SEM 結果比較 (a) 2p 系列樣品 (b) 3p 系列樣品 (c) 4p 系列樣品之 150k 比較圖。

(a)



(b)

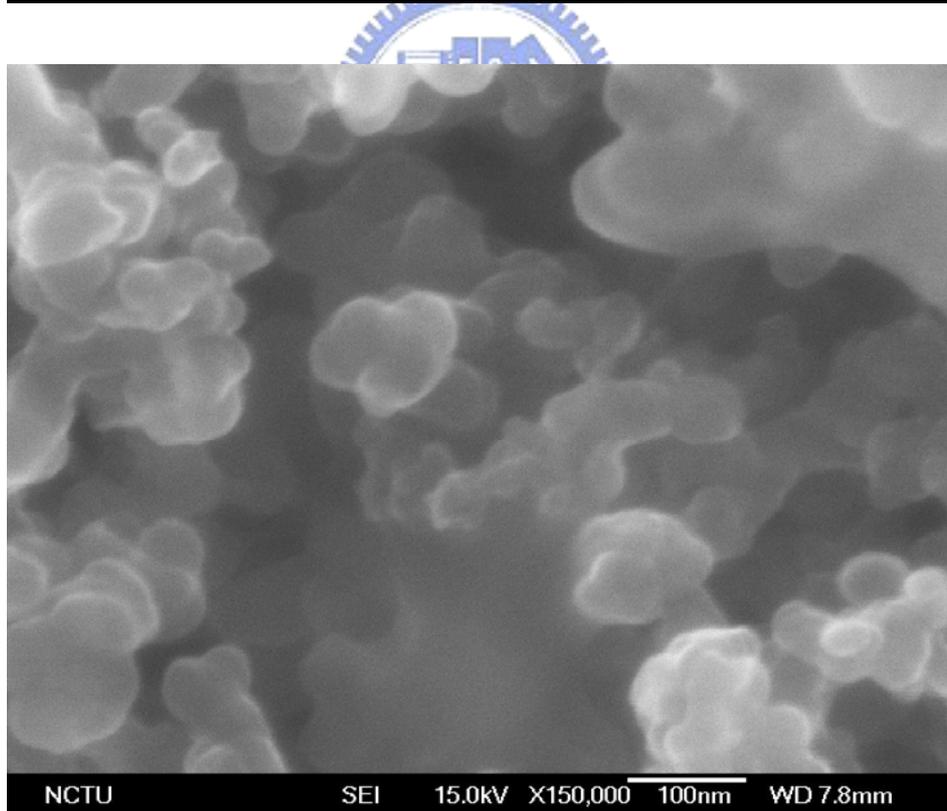


圖 4-2:碳布基材之 SEM 結果，倍率分別為(a)70k 和(b)150k。

表 4-1:SEM 之結果所統整之樣品粒徑大小比較表。

樣品名稱	平均粒徑大小(nm)
碳布顆粒	29.8
2p2min	37.4
2p3min	48.8
2p5min	74.6
3p2min	40.4
3p3min	60.3
3p5min	72.6
4p2min	54.4
4p3min	72.2
4p5min	85.8

圖 4-3 為鉑系多元觸媒 4p5min 樣品之 TEM 結果，明顯地可以觀測出觸媒層顆粒的立體形態以及實際顆粒大小。由結果推估其粒徑約為 83 nm，與 SEM 的結果 85.5 nm 相近，且可觀察到鉑系多元觸媒很均勻的分布在碳顆粒表面。

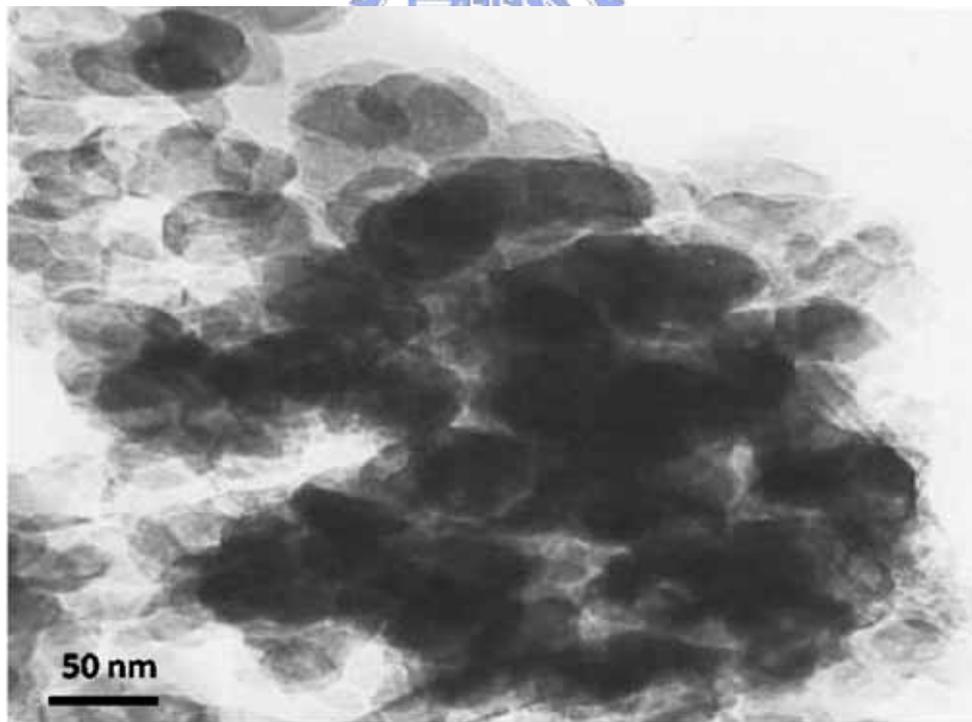
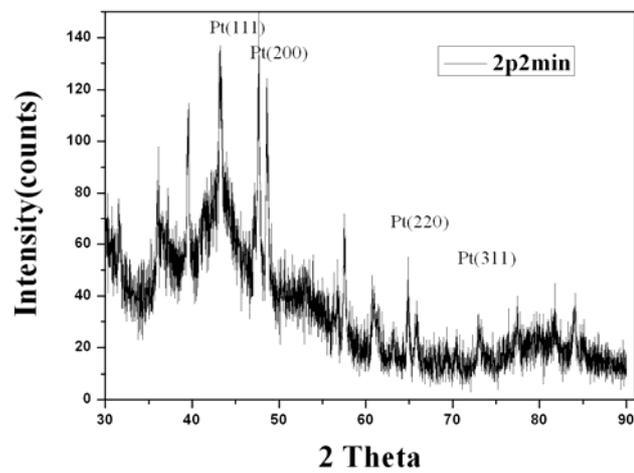


圖 4-3:4p5min 之 TEM 結果。

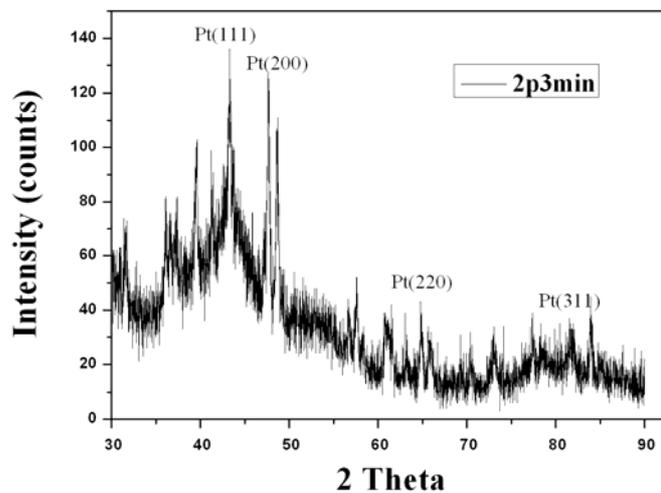
圖 4-4 為濺鍍時間變因之 XRD 的分析結果。XRD 特徵鋒的觀察可以比較出各樣品的相變化，藉此比較濺鍍製程對觸媒形成結晶之關係。由 JAPCD-X 光繞

射分析儀資料處理軟體得知濺鍍 120 分鐘後可形成以鉑面心立方結構為主之固溶體(Solid Solution) (鉑之特徵鋒為(111)39.8 度、(200)46.2 度、(311)81.3 度、(220)67.5 度、(222)85.7 度)，故鉑系多元觸媒在以濺鍍製程下可形成合金。本實驗之電化學催化活性測試以 2 分鐘、3 分鐘和 5 分鐘做為實驗的時間變因，探討鉑系多元靶材所製備之觸媒之催化活性。

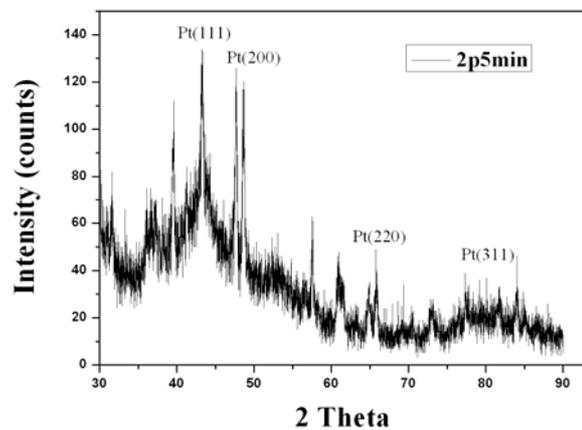
(a)2p2min



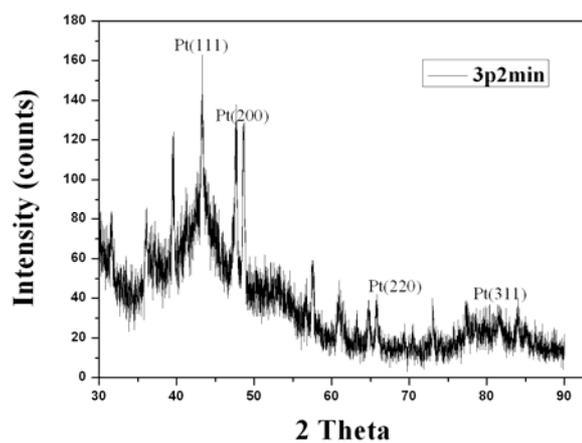
(b)2p3min



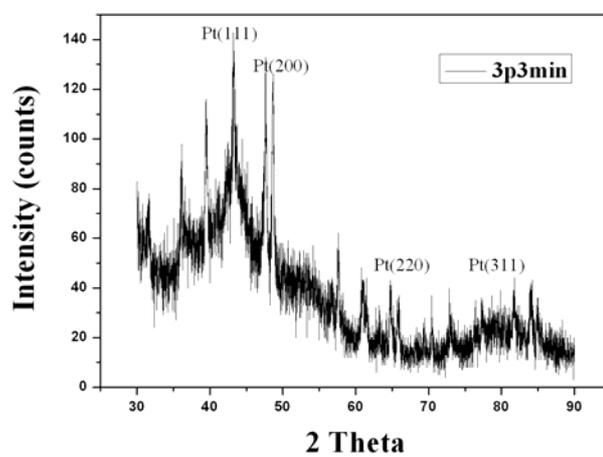
(c)2p5min



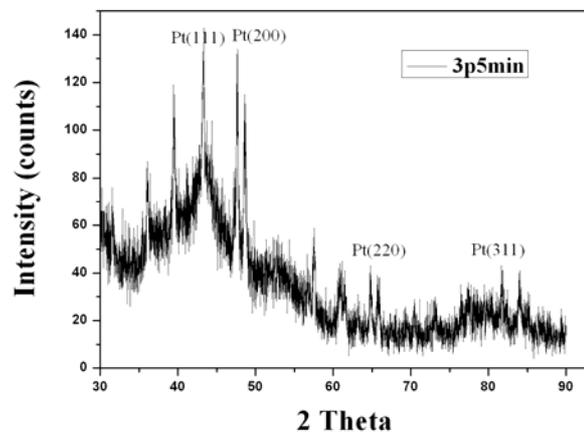
(d)3p2min



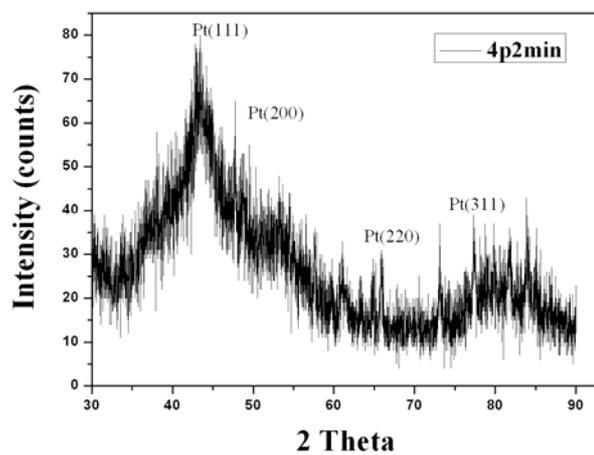
(e)3p3min



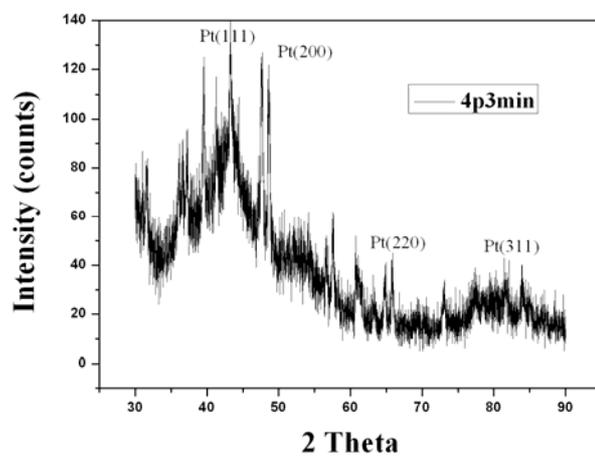
(f)3p5min



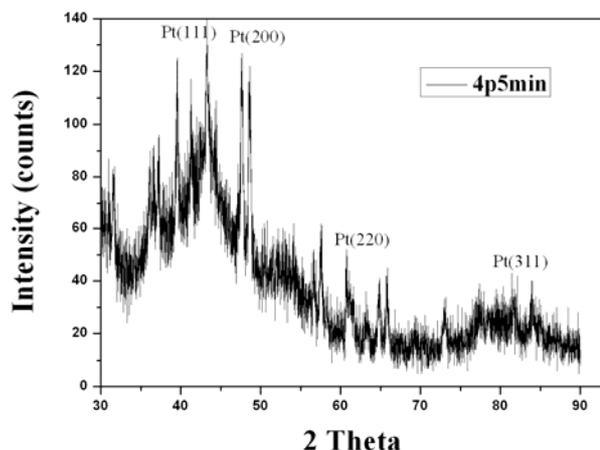
(g)4p2min



(h)4p3min



(i)4p5min



(j)4p120min。

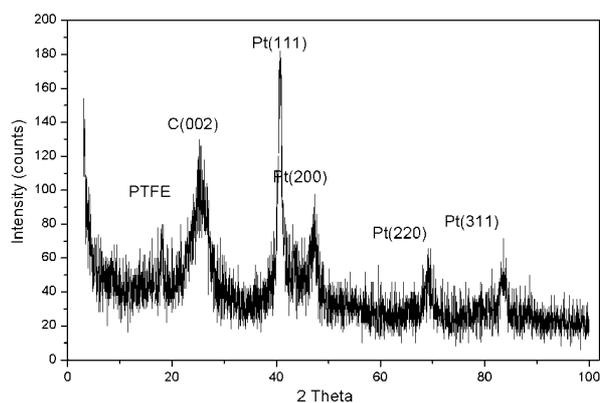


圖 4-4: 濺鍍時間變因之 X 光繞射分析儀的分析結果(a)2p2min、(b)2p3min、(c)2p5min、(d)3p2min、(e)3p3min、(f)3p5min、(g)4p2min、(h)4p3min、(i)4p5min 和(j)4p120min。

本實驗的靶材製備是採用均勻混粉後製備而成，濺鍍時間所影響的包含鉑系多元觸媒的厚度、結晶性以及成分含量比例。由表 4-2 為各個混粉靶材之鍍率表可知，觸媒層的製備會因為每個金屬元素的鍍率(Sputter Yield)不同而造成成分上的變異，此為本實驗雖然以等莫耳數將金屬元素混合製備多元靶材，卻不會形成等莫耳比例之鉑系多元觸媒的主要理由。

表 4-2:各混粉靶材金屬鍍率表。

金屬	鍍率(mg/min)
Pt	0.031
PtRu	0.022
Pt2P6A	0.046
Pt3P6A	0.040
Pt4P6A	0.0376

表 4-3 分別為各樣品之 EDX 以及 ICP-MS 分析結果，由結果可得知，ICP-MS 所探討之鉑系多元觸媒元素間之絕對量之比例與 EDX 之元素莫耳比例結果相符。2p 系列樣品之鉑比例(莫耳比)約在 17~20%之間；3p 系列樣品之鉑比例(莫耳比)約在 20~26%之間；而 4p 系列樣品之鉑比例(莫耳比)約在 33~35%之間。由分析結果得知，鉑含量有隨著濺鍍時間增加而比例增加的趨勢。顯然的，將靶材的鉑片數目以及濺鍍時間是造成觸媒元素比例改變的重要參數。是故本實驗之多元鉑系觸媒以濺鍍時間和鉑片放置於混粉靶材之變因來探討其應用於燃料電池電極之催化活性。



表 4-3:濺鍍時間變因各樣品之能量散佈光譜儀分析組成結果(莫耳比)。

樣品名	Pt(%)	Fe(%)	Co(%)	Ni(%)	Cu(%)	Ag(%)	總百分比(%)
2p2min	17.60	20.42	11.97	23.24	14.09	12.68	100
2p3min	18.33	17.78	13.78	21.67	14.78	13.66	100
2p5min	19.41	16.50	16.18	20.39	15.87	11.65	100
3p2min	19.20	11.20	11.20	24.00	15.20	19.20	100
3p3min	23.52	12.42	12.42	21.57	17.65	12.42	100
3p5min	25.77	15.28	13.43	13.89	19.13	12.50	100
4p2min	33.47	11.02	10.23	27.41	5.71	12.16	100
4p3min	34.81	11.48	10.46	27.03	6.08	10.14	100
4p5min	35.18	11.56	12.46	19.60	12.56	8.54	100

表 4-4: 濺鍍時間變因各樣品之偶合式電漿質譜儀分析結果。

樣品名	總量 (mg)	鉑 (mg)	鐵 (mg)	鈷 (mg)	鎳 (mg)	銅 (mg)	銀 (mg)	鍍率 (mg/min)
2p2min	0.0529	0.0204	0.0068	0.0042	0.0042	0.0053	0.0081	0.0264
2p3min	0.0641	0.0255	0.0071	0.0058	0.0091	0.0067	0.0099	0.0214
2p5min	0.0793	0.0327	0.0084	0.0083	0.0104	0.0087	0.0108	0.0159
3p2min	0.0456	0.0178	0.0031	0.0033	0.0067	0.0049	0.0098	0.0228
3p3min	0.0520	0.0239	0.0041	0.0038	0.0072	0.0059	0.0071	0.0173
3p5min	0.102	0.0518	0.0089	0.0085	0.0084	0.0105	0.0139	0.0204
4p2min	0.0358	0.0213	0.0019	0.0023	0.0052	0.0013	0.0038	0.0179
4p3min	0.0782	0.0469	0.0046	0.0044	0.0114	0.0028	0.0081	0.0261
4p5min	0.1047	0.0635	0.0063	0.0068	0.0121	0.0073	0.0087	0.0209

電化學實驗分析(Electrochemical Characterizations)提供了鉑系多元觸媒的催化活性比較以及反應機制探討。在催化活性部分，本節實驗採用循環伏安法(Cyclic Voltammetry)作為分析的方法。在循環伏安法的數據中，以下幾個分析在文獻中最常被使用：

- (1) 起始電位(Onset Potential): 陽極起始電位越低表示觸媒降低了活化能，使燃料可以在較低電位即可反應。
- (2) 峰電位值(Peak Voltage): 峰電位值與電位掃描速率(Scan Rate)及熱力學反應電位有關，越低表示觸媒活性越佳。
- (3) 峰電流密度值(Peak Current Density): 峰電流密度值與觸媒提供之反應表面積有關。
- (4) 質量活性(Mass Activity): 一般而言電流密度在電極的製程方面可直接代表催化劑的活性，僅適用於以化學還原法製備電極催化劑時的探討。但由於化學還原法無法精確的控制表面催化劑的含量，而濺鍍法可以藉由各個金屬之濺鍍率來推測催化劑重量，故可使用質量活性做比較。而此種的比較方式較峰電流密度值之結果更客觀。
- (5) I_f/I_b 比值: I_f 是表示正向掃描時，吸附在電極表面上分子的氧化情形所產生的峰電流密度值； I_b 表負向掃描之峰電流密度值，越小表示醇類燃料氧化反應

之中間產物越少，越不易被毒化，因此此值越大表示觸媒具有更佳之抗毒化特性。

(6) 氫吸脫附實驗:

由第一章所探討的甲醇於鉑觸媒上的機制得知，氫離子吸附於鉑觸媒的量有助於分析觸媒的催化活性。藉由氫吸脫附實驗數據經軟體積分後得之數據可用來計算鉑觸媒活化位之數量，一般而言此數值與鉑的表面積成有正比的關係。由於氫離子的脫附行為是甲醇氧化機制之速率決定步驟，是故可藉由氫離子脫附實驗得以比較觸媒的催化活性。其實驗法是事先將電極以外加電壓的方式清洗過後，將鉑觸媒置於硫酸水溶液，以循環伏安法測試之。氫的吸附行為於 0~0.2 V(vs SHE)發生，而脫附行為大約於-0.1~0.1 V(vs SHE)發生，此分析技術已是非常普遍被大眾所接受而有效的實驗方法。

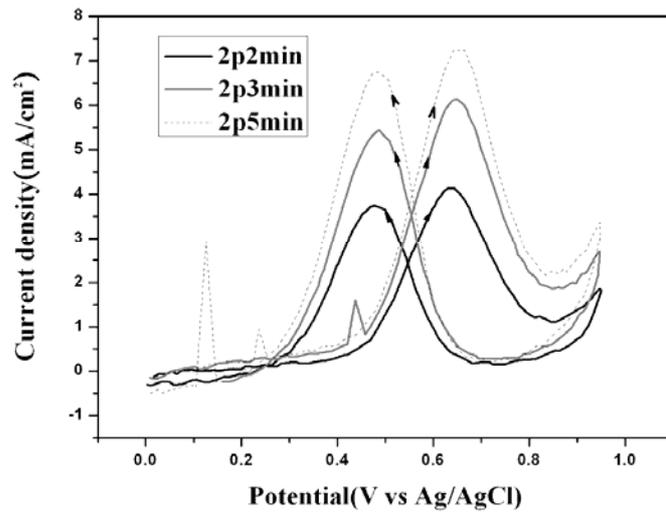
表 4-5 為各樣品於陽極甲醇氧化催化活性實驗之各項電化學實驗分析表，其環境如表 3-3 所示。在做循環伏安法實驗時，為了比較機制發生的行為，一般都會採連續掃描圈數做探討，由於電極活性與表面有關，在較少圈數下電極表面會因存放過程中外界環境而造成表面氧化物的形成以及水氧的吸附，而無法有明顯的正向峰電流值。在約掃描 50 圈後進行循環伏安法實驗發現有較穩定的正向峰電流值產生，原因是因為外加電壓的施加促使表面被清潔，進而將觸媒的活化表面得以露出進行催化反應。然而在後段圈數下進行循環伏安法則會因為系統反應物的不足，或是觸媒活化位被中間產物毒化反而降低其表現則結果較為不客觀。本實驗皆採用第 50 圈做為循環伏安法之結果進行討論。

4.1-1 濺鍍時間之探討

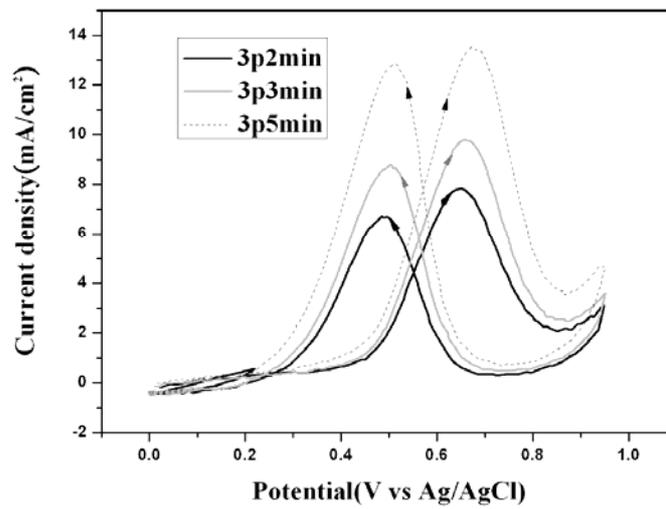
圖 4-5 為固定鉑片放置片數來探討濺鍍時間對陽極甲醇氧化的催化活性，可以從結果發現 2p、3p、4p 系列的樣品皆有隨濺鍍時間變長而有催化活性的提升。根據表 4-3 的 EDX 和表 4-4 的 ICP-MS 結果顯示，此表現是由於濺鍍時間變長造成鉑含量在多元觸媒中的組成含量提升，由於鉑是進行甲醇氧化的主要催化劑，

進而增加觸媒的催化活性。由表 4-5 為各樣品於陽極甲醇氧化循環伏安實驗第 50 圈之各項電化學實驗分析統整表，更可明顯地強化以上的論點。

(a)



(b)



(c)

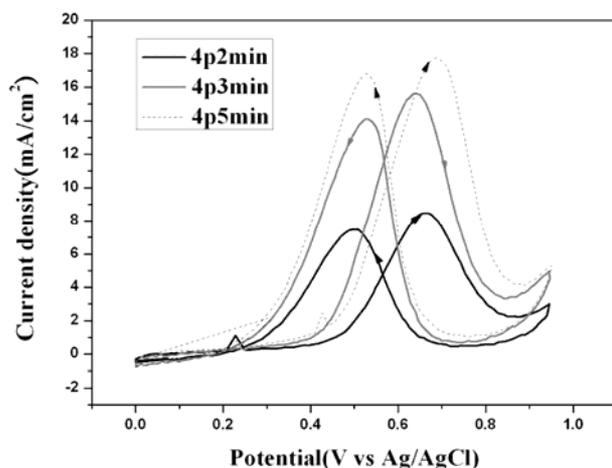
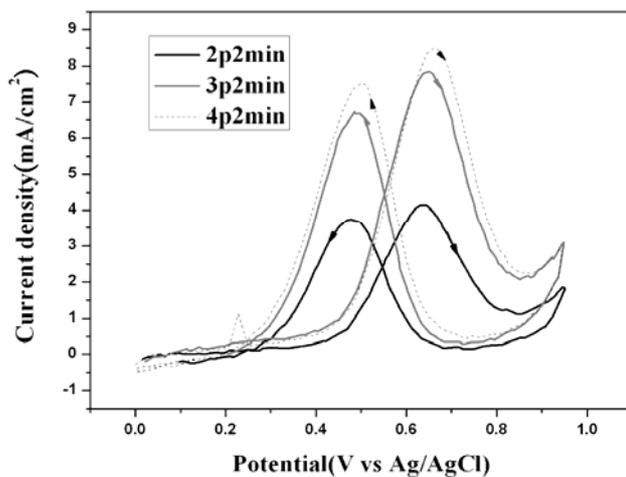


圖 4-5:固定鉑片放置於混粉靶材之片數探討濺鍍時間變因之循環伏安法實驗結果，分別為(a)2 片、(b)3 片和(c)4 片。

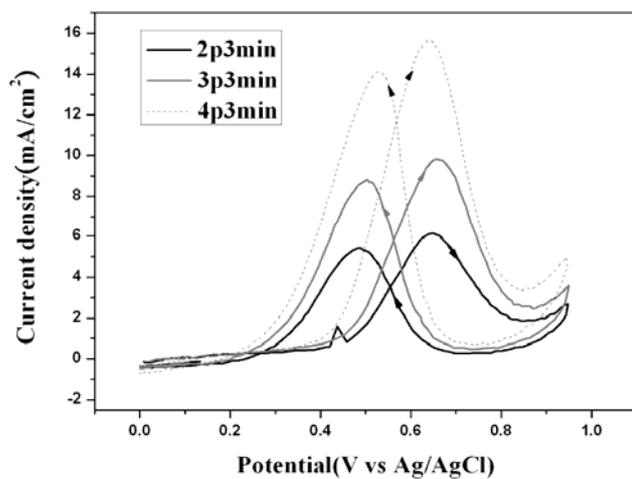
4.1-2 鉑片數不同之探討

圖 4-6 使探討放置於混粉靶材上片數不同製備出多元鉑系觸媒對甲醇氧化反應的催化活性。有 4.1-1 針對濺鍍時間的探討可得知濺鍍時間變長有增加鉑比例的趨勢，是故放置鉑片數的增加可以增加鉑系多元觸媒中鉑的含量，因此在甲醇氧化反應的催化活性，仍有隨放置鉑片數增加而增加的趨勢，根據表 4-5 的各項循環伏安法的分析數據，也符合這個結論。

(a)



(b)



(c)

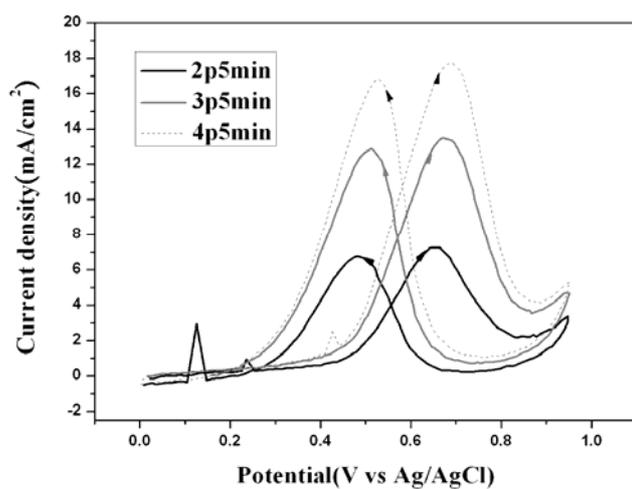


圖 4-6:固定濺鍍時間探討鉑片放置於混粉靶材之片數變因之循環伏安法實驗結果，濺鍍時間分別為(a)2 分鐘、(b)3 分鐘和(c)4 分鐘。

本實驗各樣品與純鉑和鉑-鈦合金之循環伏安法結果比較圖，可以很明顯的比較出鉑系多元觸媒相較於此兩者的優異性。循環伏安法實驗的結果如表 4-5 所示，起始電位大約都位於 0.07~0.11 V (vs Ag/AgCl)，介於純鉑觸媒和鉑鈦合金觸

媒之間。氧化峰電位並沒有很明顯的位移產生，而正向峰電流密度值大小有明顯隨鉑比例增加有明顯的提升，是故鉑比例的增加以及濺鍍的時間變長有助於催化活性的提升與上述符合。3p 和 4p 系列樣品之 I_f/I_b 值在較長濺鍍時間和較多鉑片數下其值會較小。此表示鉑含量的增加有可能會促使更多的活化位產生，已造成更嚴重的毒化現象，由負向峰電流密度值大小可發現的確有因為鉑比例提升，造成較多的中間產物形成，進一步反應在隨鉑比例提升的負向電流密度值。從表 4-5 結果得知在鉑比例上升時 I_f/I_b 值有明顯的下降，但其值仍大於純鉑觸媒的 I_f/I_b 值。本實驗所添加之元素確實有抗毒化的功效，但相較於鉑-鈦合金觸媒則抗毒化效果仍較低。

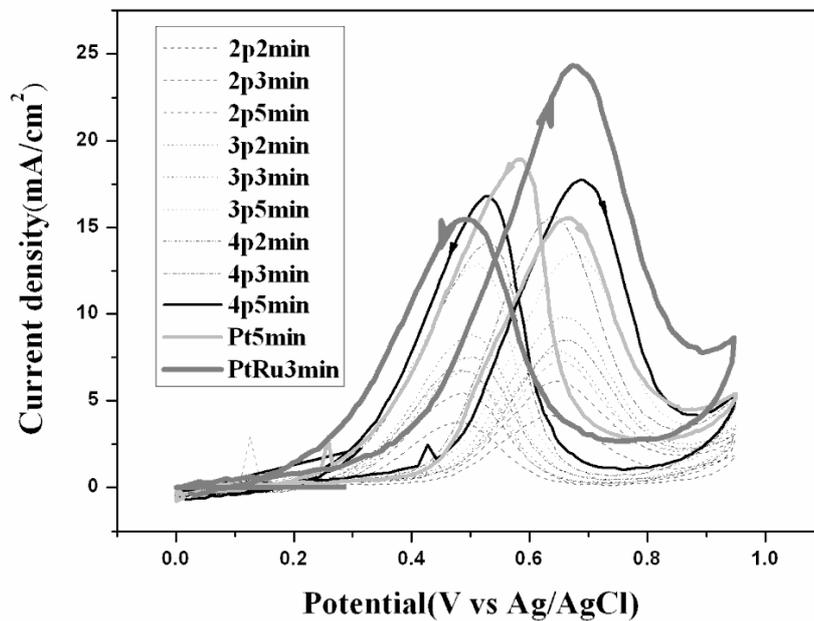


圖 4-7: 鉑系多元觸媒與純鉑觸媒和鉑鈦合金觸媒之循環伏安法結果比較圖。

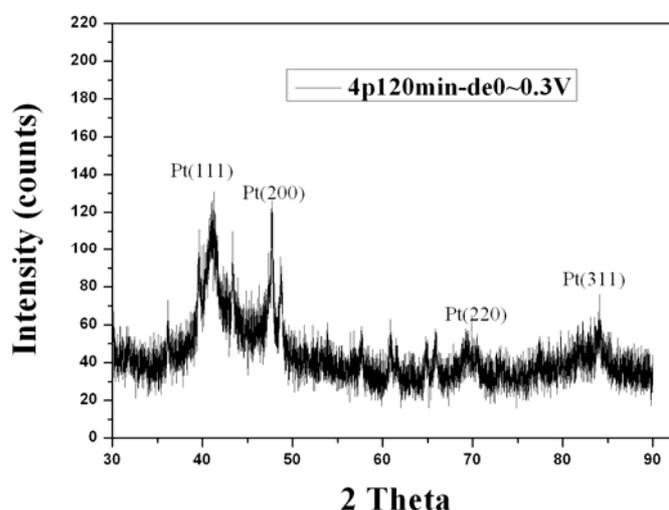
表 4-5:各樣品於陽極甲醇氧化循環伏安實驗第 50 圈之各項電化學實驗分析表 (vs Ag/AgCl)。

樣品名	起始電壓 (V)	正向峰電位值(V)	I_f (mA/cm ²)	負向峰電位值(V)	I_b (mA/cm ²)	I_f/I_b
2p2min	0.0748	0.6316	4.77	0.4801	4.32	1.10
2p3min	0.0563	0.6450	7.77	0.4878	6.29	1.24
2p5min	0.1152	0.6427	8.36	0.4824	7.81	1.07
3p2min	0.0777	0.6522	9.05	0.4851	7.76	1.16
3p3min	0.0833	0.6583	9.81	0.5038	8.81	1.11
3p5min	0.1058	0.6748	13.5	0.5123	12.9	1.05
4p2min	0.0775	0.6683	8.47	0.5064	7.49	1.13
4p3min	0.1069	0.6363	15.6	0.5258	14.1	1.11
4p5min	0.1103	0.6865	17.8	0.5256	16.8	1.06
Pt-5min	0.0532	0.6712	15.5	0.5850	18.9	0.82
PtRu-3min	0.1133	0.6715	24.3	0.4859	15.5	1.57

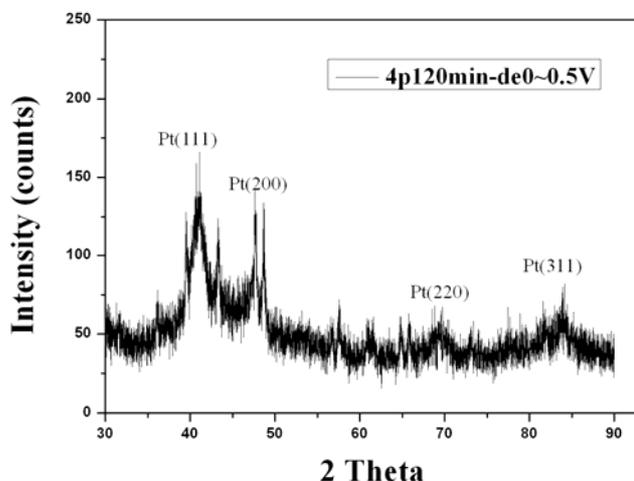
4.1-3 去合金化製程之探討

圖 4-8 為鉑系多元觸媒以放置 4 片鉑片於混粉靶材進行濺鍍 120 分鐘後，接著於 0.5M 的硫酸水溶液中分別以 0~0.3V(vs Ag/AgCl)、0~0.5V(vs Ag/AgCl)和 0~0.7V(vs Ag/AgCl)做為外加去合金電壓區間處理後之 XRD 結果。由結果可得知經過去合金化製程後，鉑系多元觸媒仍以一個鉑面心立方結構之合金相存在。

(a)



(b)



(c)

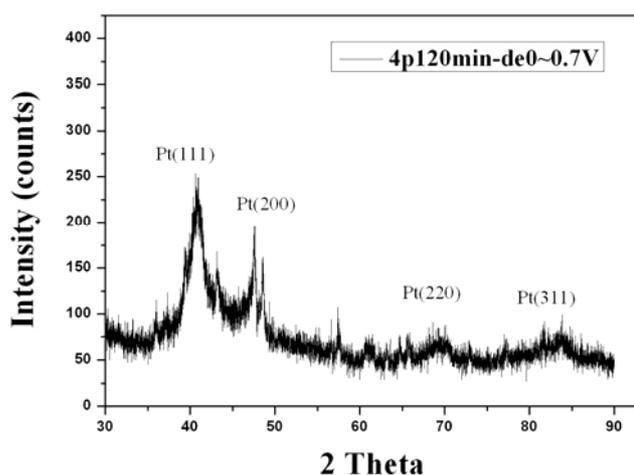
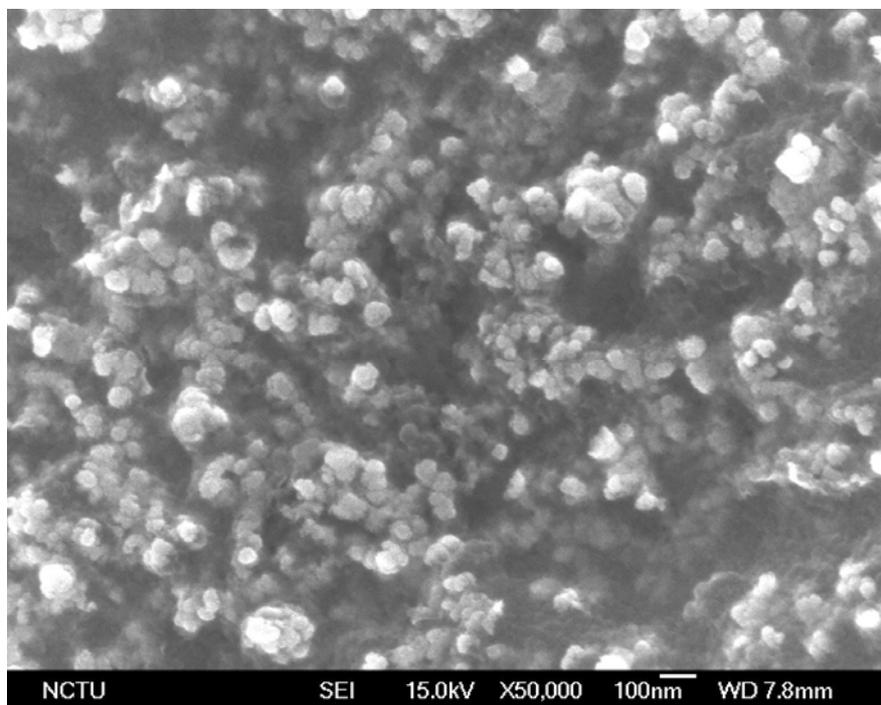


圖 4-8: 鉑系多元觸媒經過去合金化製程後的 X 光繞射分析結果，分別為 (a)4p120min-de0~0.3V、(b)4p120min-de0~0.5V 和 (c)4p120min-de0~0.7V。

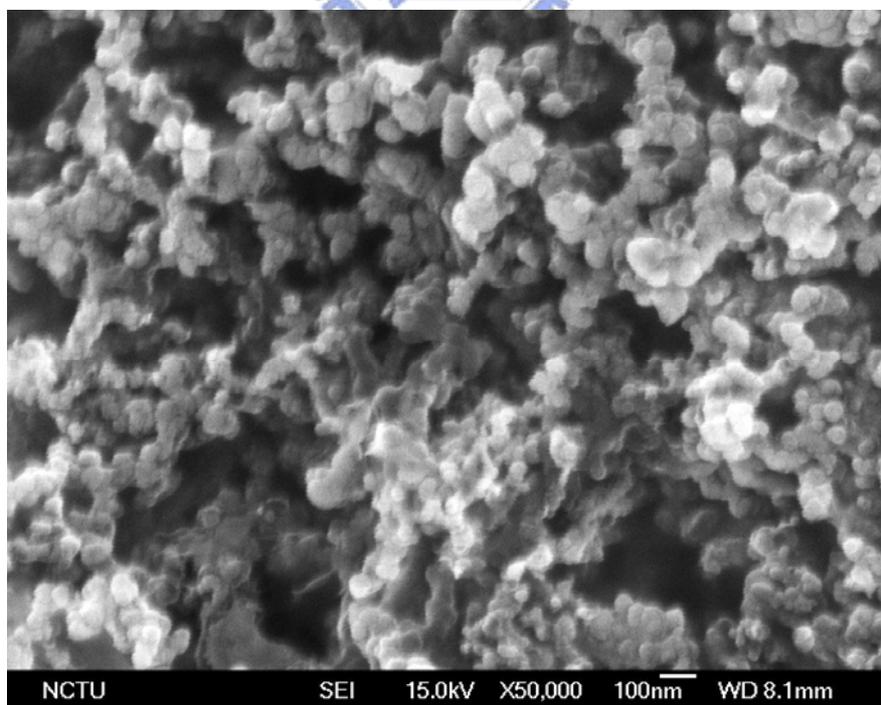
圖 4-9 為鉑系多元觸媒樣品經過去合金處理後之 SEM 結果，分別為 2p5min、3p5min、4p5min 分別經過去合金外加電壓 0~0.3 V(vs Ag/AgCl)、0~0.5 V(vs Ag/AgCl)和 0~0.7 V(vs Ag/AgCl)後之結果，與圖 4-2 未經過去合金處理的樣品比較，其表面的形態有很明顯的改變。未經過去合金樣品可以看見碳顆粒表面會有凸狀物的形貌，但經過去合金處理會只剩下較多空洞的顆粒形貌，由於觸媒的型

態對於催化活性有很大的影響，SEM 的結果提供去合金化製程變因下改善觸媒型態的間接證據。

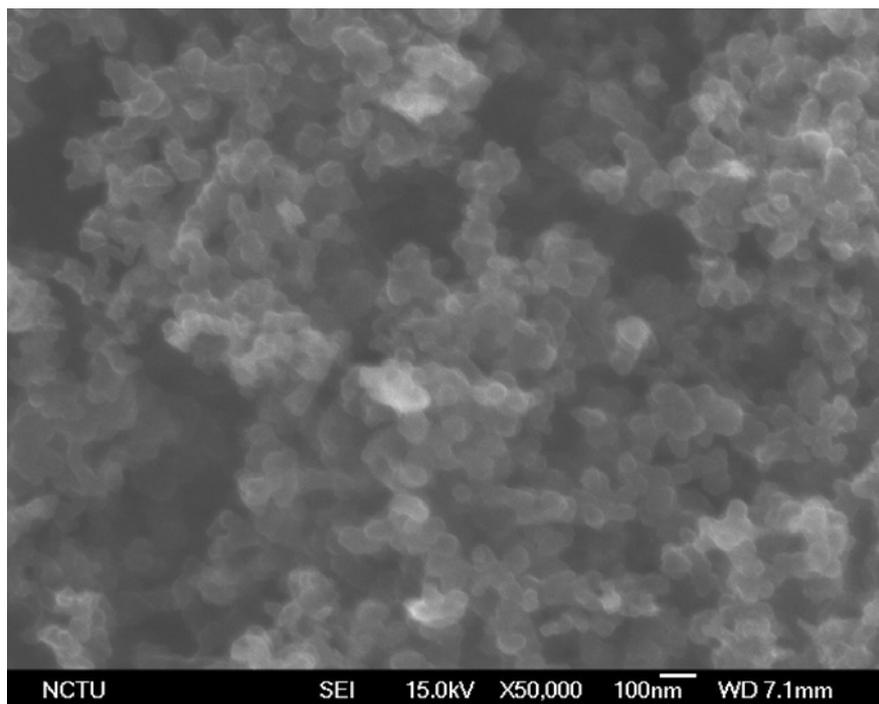
(a) 2p5min-de0~0.3 V 50k



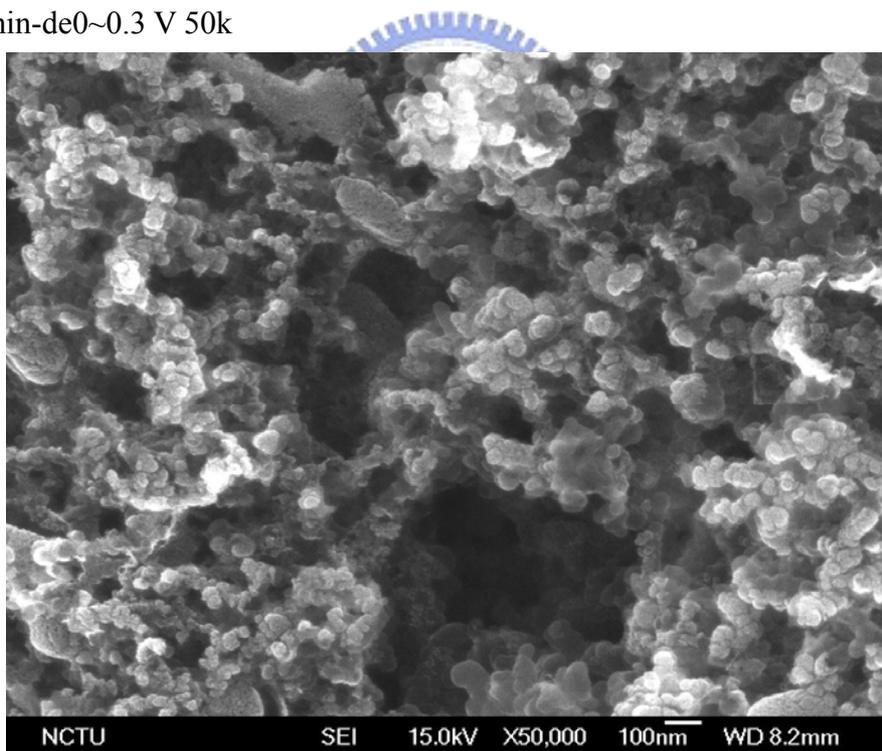
(b) 2p5min-de0~0.5 V 50k



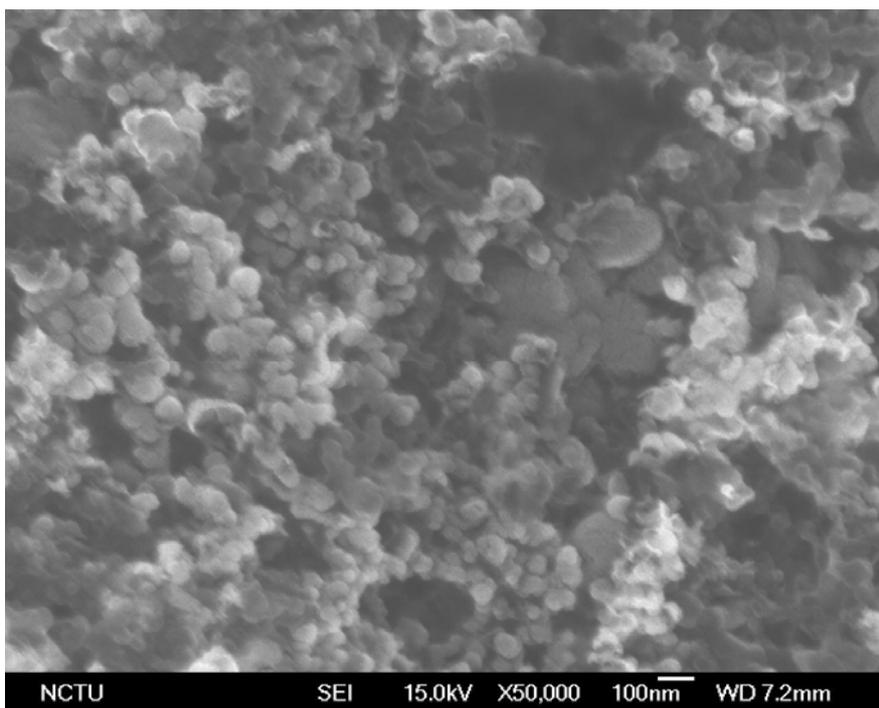
(c) 2p5min-de0~0.7 V 50k



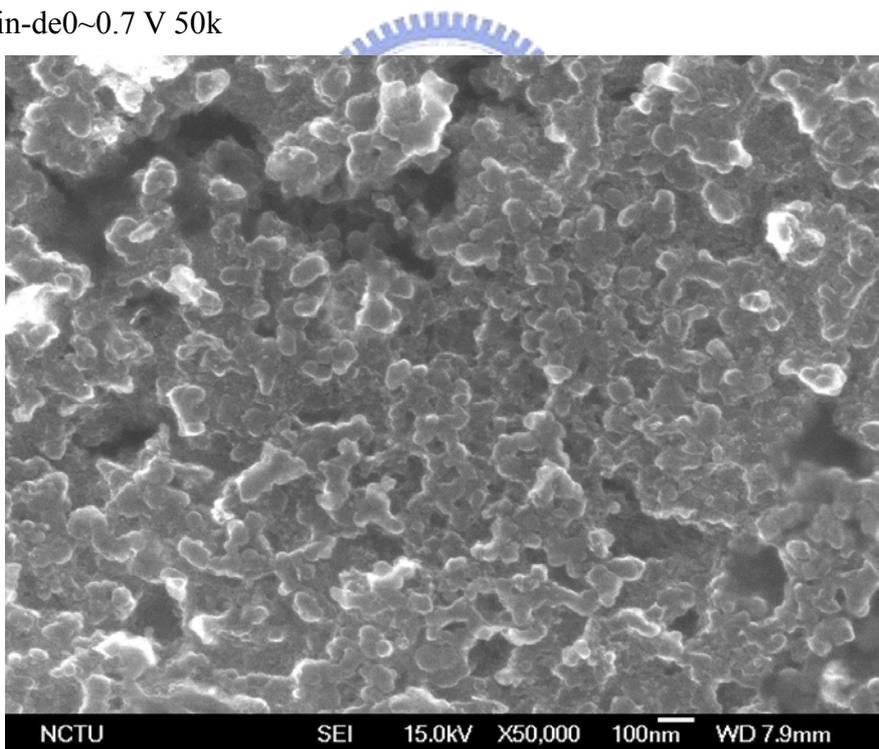
(d) 3p5min-de0~0.3 V 50k



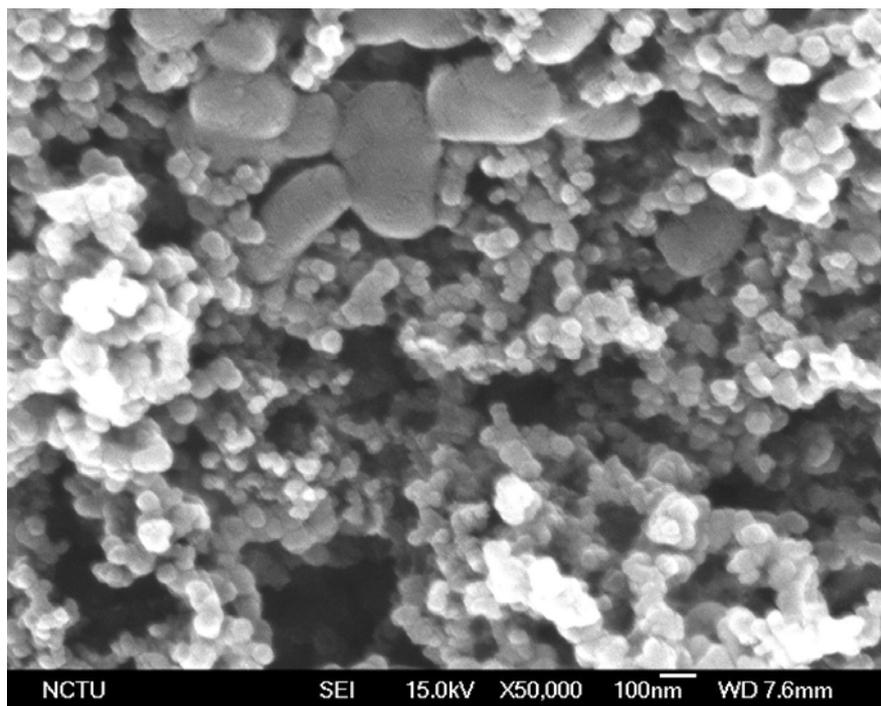
(e) 3p5min-de0~0.5 V 50k



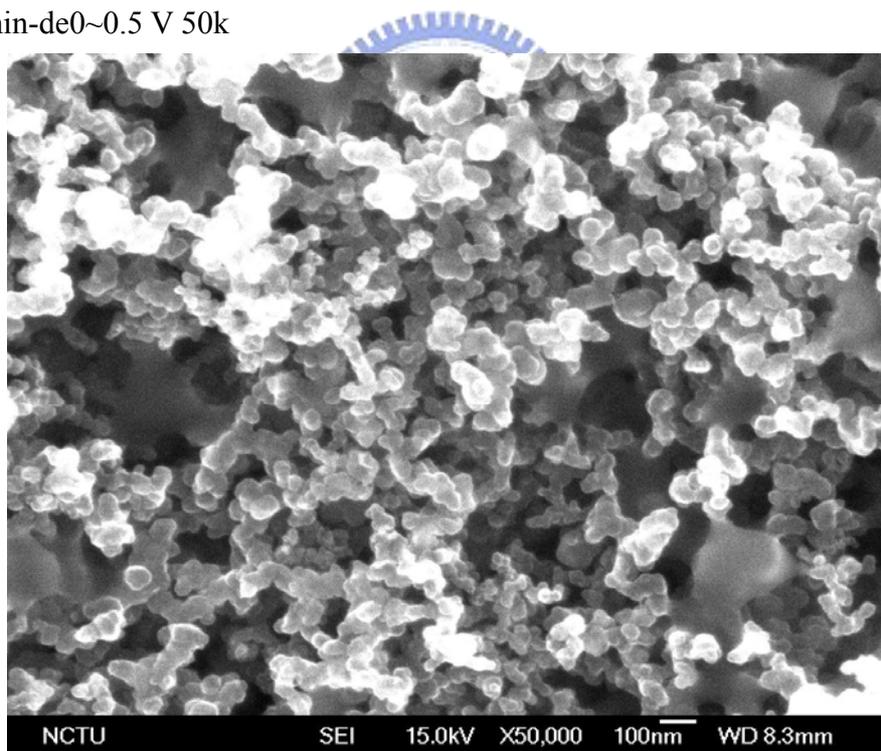
(f) 3p5min-de0~0.7 V 50k



(g)4p5min-de0~0.3 V 50k



(h)4p5min-de0~0.5 V 50k



(i)4p5min-de0~0.7 V 50k

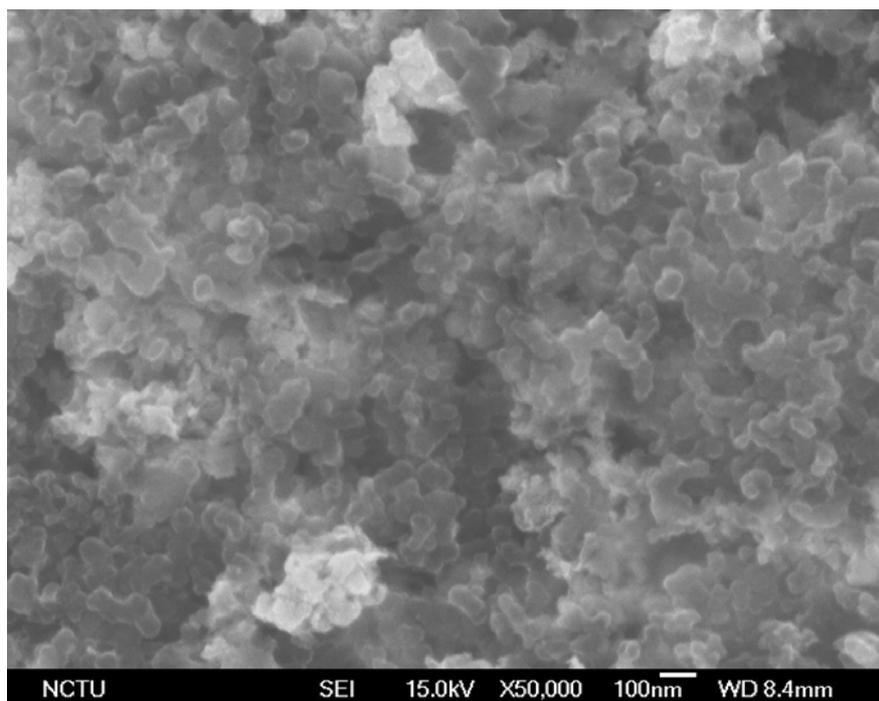
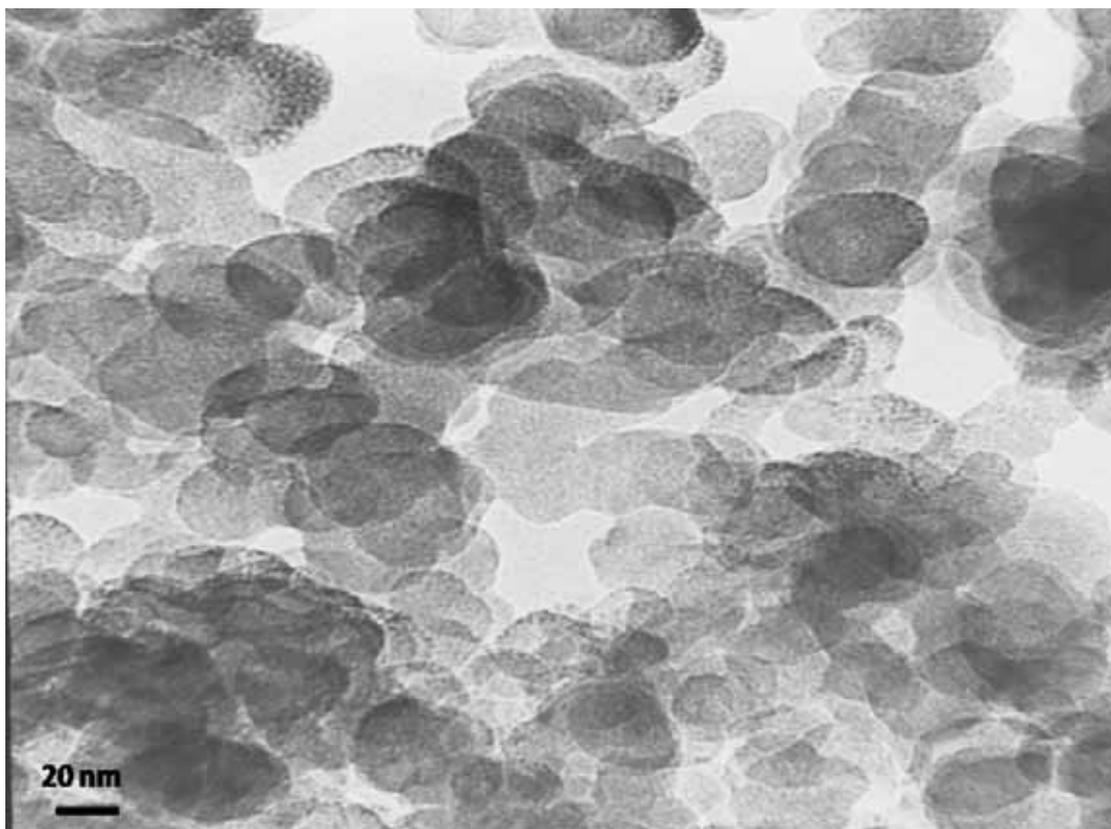


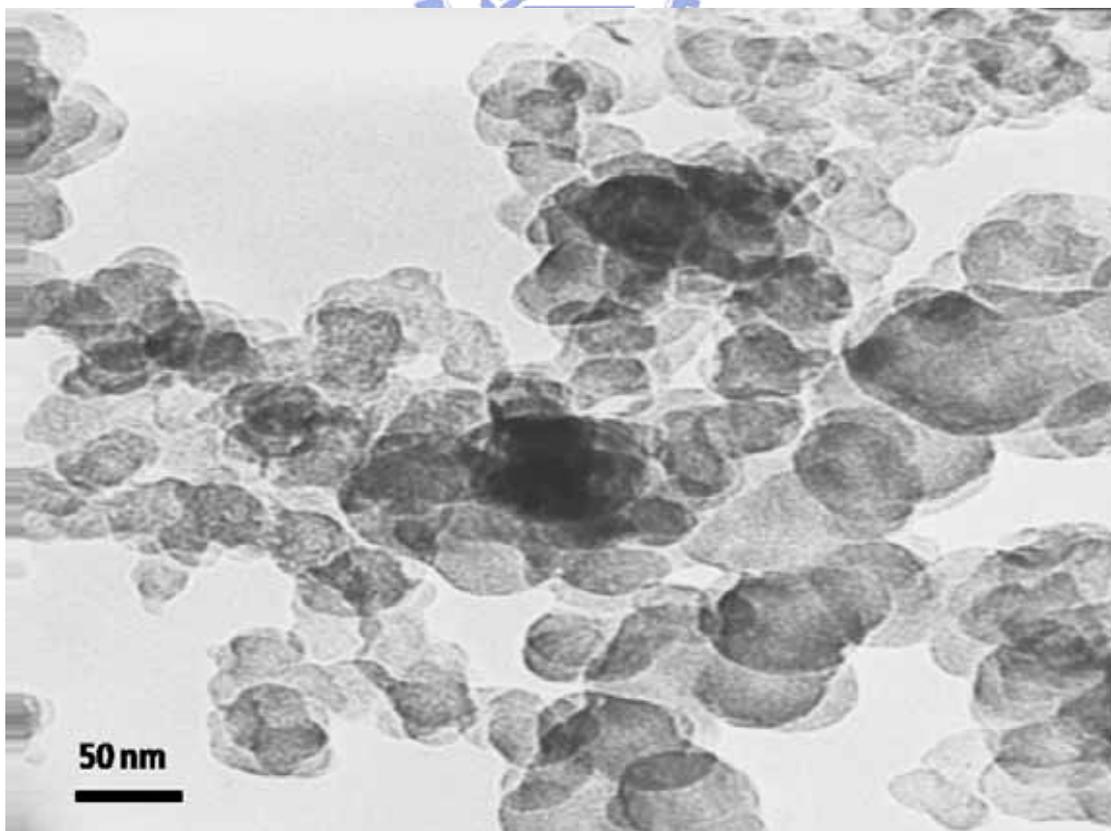
圖 4-9: 鉑系多元觸媒經過去合金化製程後之掃描式電子顯微鏡實驗結果，分別為 (a)2p5min-de0~0.3 V 50k、(b)2p5min-de0~0.5 V 50k、(c)2p5min-de0~0.7 V 50k、(d)3p5min-de0~0.3 V 50k、(e)3p5min-de0~0.5 V 50k、(f)3p5min-de0~0.7 V 50k、(g)4p5min-de0~0.3 V 50k、(h)4p5min-de0~0.5 V 50k 和 (i)4p5min-de0~0.7 V 50k。

圖 4-10 為鉑系多元觸媒 4p5min 經過去合金處理後之 TEM 結果，分別為在去合金外加電壓區間為 0~0.3 V(vs Ag/AgCl)、0~0.5 V(vs Ag/AgCl)和 0~0.7 V(vs Ag/AgCl)下進行 TEM 立體形貌學的比較。其粒徑大小並沒有很明顯的改變，依然維持在原來 4p5min 的粒徑大小。然而較明顯的改變是觸媒層的分散，尤其經過 0~0.7 V 的去合金處理後有很顯著的改變。

(a)



(b)



(c)



圖 4-10: 鉑系多元觸媒 4p 5min 經過去合金處理後之 TEM 結果，分別為 (a) 4p5min-de0~0.3V(vs Ag/AgCl)、(b) 4p5min-de0~0.5V(vs Ag/AgCl) 和 (c) 4p5min-de0~0.7V(vs Ag/AgCl)。

表 4-6 為去合金化製程後之鉑系多元觸媒之能量散佈光譜儀分析結果。相較於未經去合金的樣品，經過去合金的樣品之鉑和鎳的含量有很明顯的提升；鐵和銀的比例並沒有很有趨勢的提升或下降；鈷和銅的含量有明顯的減少，由此得知經過去合金後樣品的成分有顯著的改變。

表 4-6:去合金化製程後之鉑系多元觸媒之能量散佈光譜儀分析結果，去合金電壓區間分別為(a)0~0.3V、(b)0~0.5V 和(c)0~0.7V(vs Ag/AgCl)。

(a)De0.3 EDX

樣品名	Pt(%)	Fe(%)	Co(%)	Ni(%)	Cu(%)	Ag(%)	總百分比(%)
2p2min	36.54	19.23	7.64	11.04	0.55	25.00	100
2p3min	32.22	29.68	7.91	15.37	0.53	14.29	100
2p5min	39.45	18.42	1.83	17.19	0.09	22.02	100
3p2min	31.37	20.63	3.32	24.48	0.68	19.56	100
3p3min	32.86	15.60	4.48	29.39	0.22	17.45	100
3p5min	41.29	12.66	5.62	28.84	0.20	11.29	100
4p2min	23.45	11.03	6.02	49.15	0.01	10.34	100
4p3min	44.72	7.28	7.28	24.39	0.61	15.72	100
4p5min	54.69	2.32	10.1	15.51	0.72	16.75	100

(b)De0.5 EDX

樣品名	Pt(%)	Fe(%)	Co(%)	Ni(%)	Cu(%)	Ag(%)	總百分比(%)
2p2min	30.00	26.67	6.30	33.13	17.23	26.67	100
2p3min	33.00	13.33	6.71	30.64	5.14	11.18	100
2p5min	44.85	9.50	1.98	20.75	1.03	11.88	100
3p2min	35.00	23.60	2.28	18.60	10.05	10.47	100
3p3min	38.68	11.01	6.02	26.22	3.46	16.43	100
3p5min	57.52	5.37	4.63	13.22	2.01	17.25	100
4p2min	36.06	18.63	2.72	18.31	10.13	14.15	100
4p3min	48.72	6.07	5.13	25.62	0.17	24.29	100
4p5min	85.71	0	0	14.29	0	0	100

(c)De0.7 EDX

樣品名	Pt(%)	Fe(%)	Co(%)	Ni(%)	Cu(%)	Ag(%)	總百分比(%)
2p2min	44.68	27.66	2.85	21.28	0.15	3.38	100
2p3min	52.35	10.31	4.97	32.32	0.04	0.01	100
2p5min	57.87	0.44	3.82	31.56	0.13	6.18	100
3p2min	35.04	14.53	2.96	35.43	0.57	11.51	100
3p3min	59.97	1.18	2.44	20.82	2.56	12.73	100
3p5min	72.51	0.29	0.02	27.14	0.03	0.01	100
4p2min	33.93	33.93	3.57	19.58	0.06	8.93	100
4p3min	67.49	0	0	32.51	0	0	100
4p5min	89.37	0	0	10.63	0	0	100

表 4-7: 去合金化製程外加電壓區間 0~0.5V(vs Ag/AgCl)之鉑系多元觸媒之

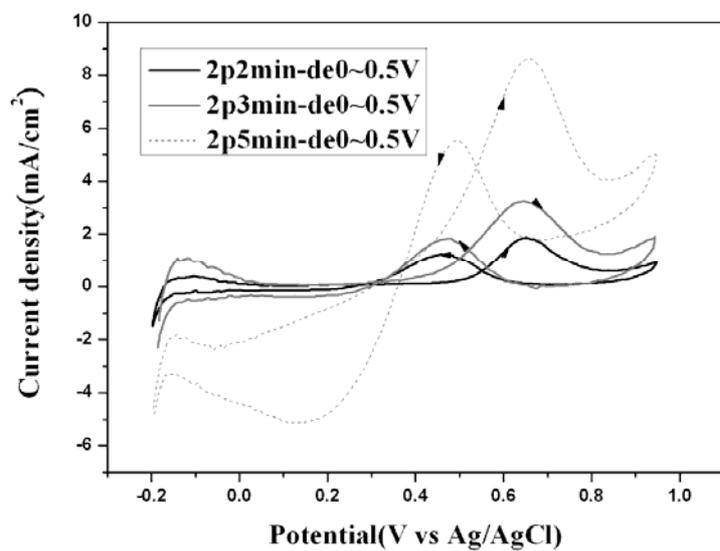
ICP-MS 分析結果。

樣品名	總量 (mg)	鉑 (mg)	鐵 (mg)	鈷 (mg)	鎳 (mg)	銅 (mg)	銀 (mg)
2p2min	0.0219	0.0093	0.0023	0.0006	0.0031	0.0018	0.0048
2p3min	0.0196	0.0116	0.0013	0.0007	0.0032	0.0006	0.0022
2p5min	0.0308	0.0223	0.0014	0.0003	0.0034	0.0002	0.0032
3p2min	0.0181	0.0109	0.0021	0.0004	0.0018	0.0011	0.0018
3p3min	0.0292	0.0183	0.0015	0.0012	0.0034	0.0005	0.0043
3p5min	0.0277	0.0213	0.0006	0.0005	0.0016	0.0002	0.0035
4p2min	0.0243	0.0148	0.0023	0.0003	0.0022	0.0014	0.0033
4p3min	0.0477	0.0297	0.0011	0.0010	0.0047	0	0.0082
4p5min	0.0393	0.0373	0	0	0.0020	0	0

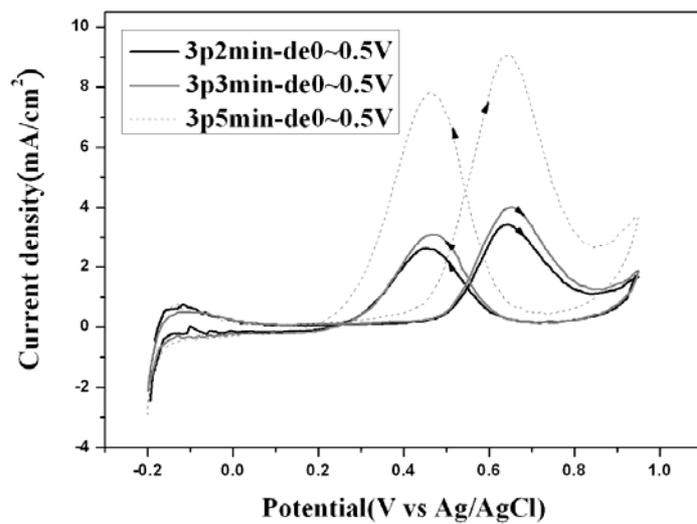
4.1-3-1 濺鍍時間之探討

圖 4-11 為將去合金外加電壓區間固定於 0~0.5 V(vs Ag/AgCl)，並固定鉑片數以探討濺鍍時間之影響。由表 4-7 為經過去合金製程的樣品之循環伏安法分析數據結果可知，濺鍍時間長可提高甲醇氧化的電流密度，可得知經過去合金化製程的鉑系多元觸媒會隨著濺鍍時間變長而有較好的催化能力。

(a)



(b)



(c)

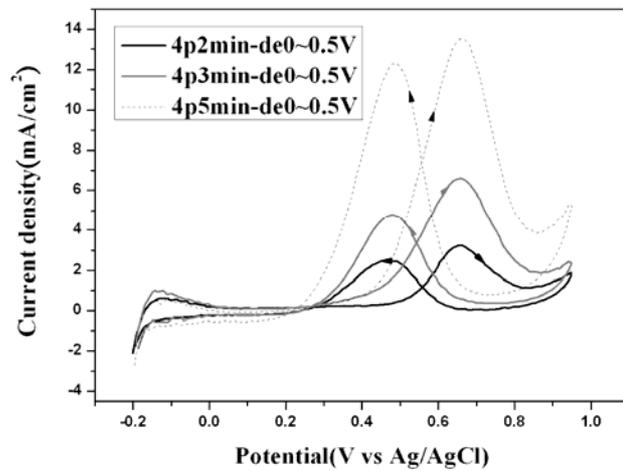
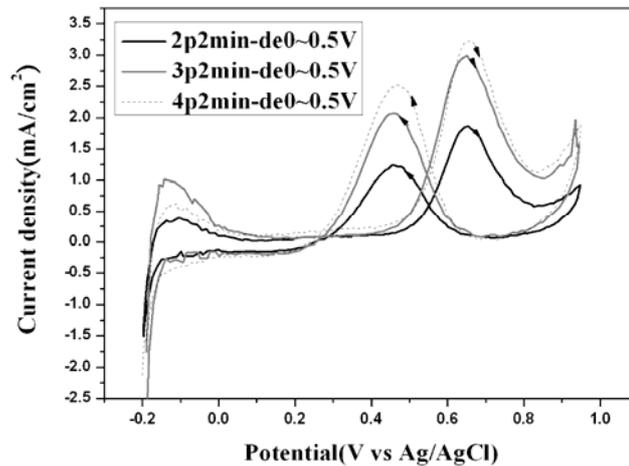


圖 4-11:在去合金外加電壓區間為 0~0.5 V(vs Ag/AgCl)和相同鉑片數下，濺鍍時間不同之循環伏安法結果(a)2p-de0~0.5V、(b)3p-de0~0.5V 和(c)4p-de0~0.5V。

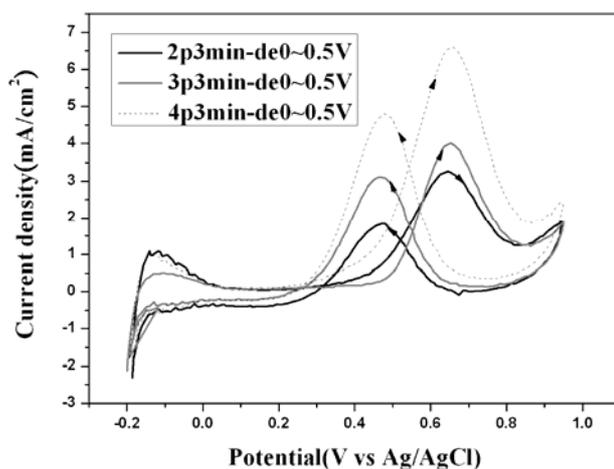
4.1-3-2 鉑片數變因之探討

圖 4-12 為經過去合金化製程後於鉑片數變因比較其催化甲醇氧化的催化活性，去合金外加電壓區間為 0~0.5 V(vs Ag/AgCl)。有結果可得知當鉑片數放置愈多，鉑系多元觸媒樣品在正向峰電流密度上會有較高的表現，同時表示有較好的催化活性。

(a)



(b)



(c)

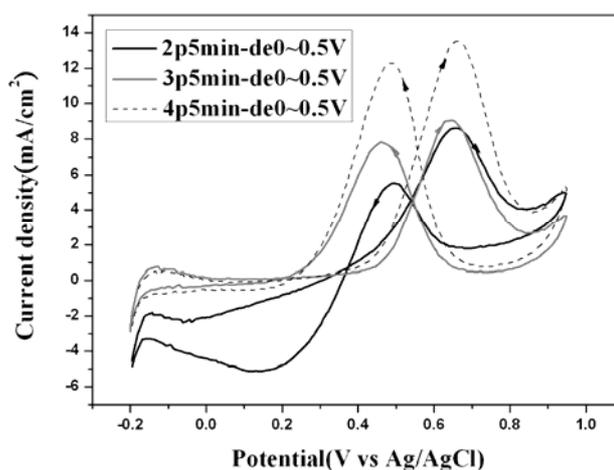


圖 4-12:在去合金電壓區間為 0~0.5 V(vs Ag/AgCl)和相同濺鍍時間下，放置鉑片數不同之循環伏安法結果(a)2min-de0~0.5V(b)3min-de0~0.5V(c)5min-de0~0.5V。

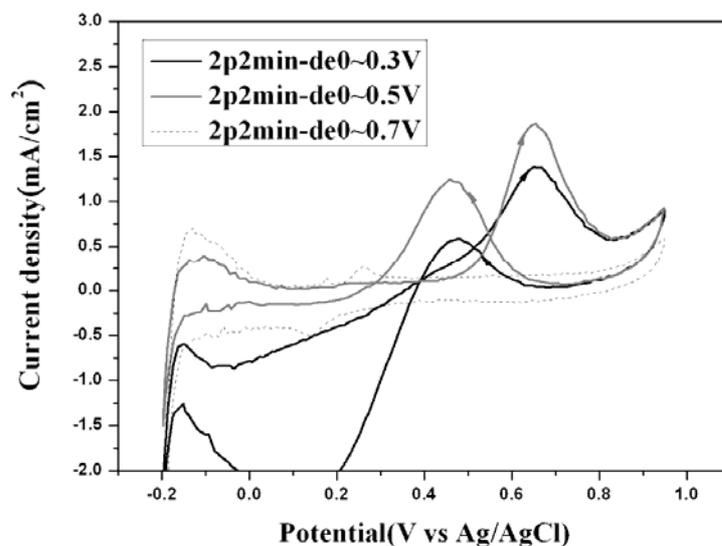
4.1-3-3 去合金外加電壓變因之探討

圖 4-13 為以不同去合金外加電壓探討對鉑系多元觸媒之甲醇催化活性之循環伏安法實驗結果，由實驗結果可知，在不同的外加電壓下，2p 系列樣品在外加電壓區間 0~0.5 V(vs Ag/AgCl)下有最好的催化活性表現；但在外加電壓區間 0~0.7 V(vs Ag/AgCl)下的表現最差，很有可能是因為此電壓區間造成鐵、鈷、鎳、

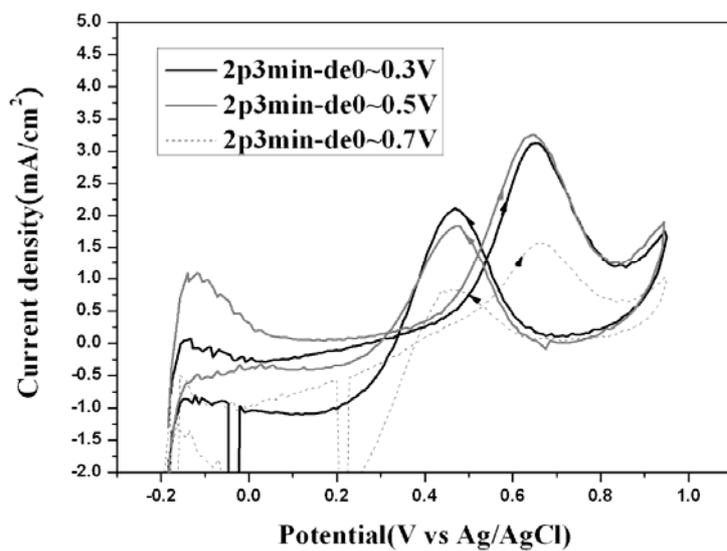
銅和銀的腐蝕，而只留下較少量的鉑，不足以催化反應而導致較差的催化活性。在 3p 系列的樣品中，經過 0~0.5 V(vs Ag/AgCl)的去合金化製程依然可以得到最好的催化活性。3p 系列樣品經過外加電壓區間 0~0.7 V(vs Ag/AgCl)的去合金處理後，依然表現最差，但相較於 2p 系列樣品則有較好的表現，分析數據可以從表 4-7 得知因 3p 系列樣品較 2p 系列樣品有較高的鉑含量，故經過去合金處理後有更多的鉑得以露出活化位以進行催化甲醇氧化的反應。而 4p 系列樣品地 If/Ib 值相較於 2p 系列樣品和 3p 系列樣品有明顯的下降，表示有較明顯的毒化現象產生。毒化現象較為嚴重的原因為 4p 系列樣品有更高含量的鉑，經過去合金化處理得以露出更多的鉑活化位進行催化，同時也造成 CO 中間產物得以毒化，以致表現在 If/Ib 值上。其中樣品 4p5min-de0~0.7V 有較 2p 和 3p 系列的樣品優異的催化活性，更可以證明由於 0~0.7 V(vs Ag/AgCl)的外加電壓促使鐵、鈷、鎳、銅、銀的去合金化，只留下鉑於碳基材的表面進行催化反應，且因 4p5min 擁有所有樣品最高的鉑含量，是去合金外加電壓變因中有最好的催化活性表現的操作條件。



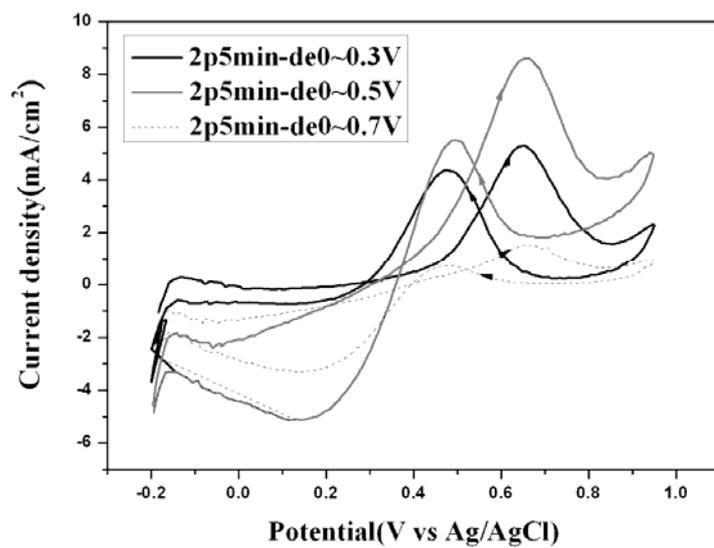
(a)



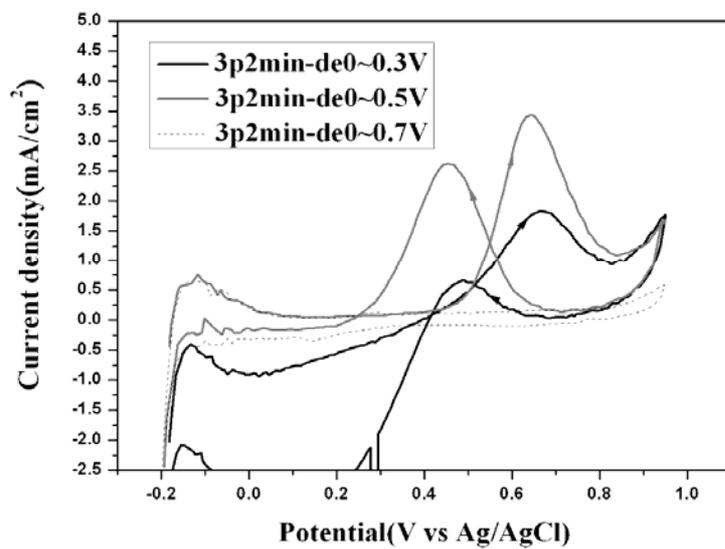
(b)



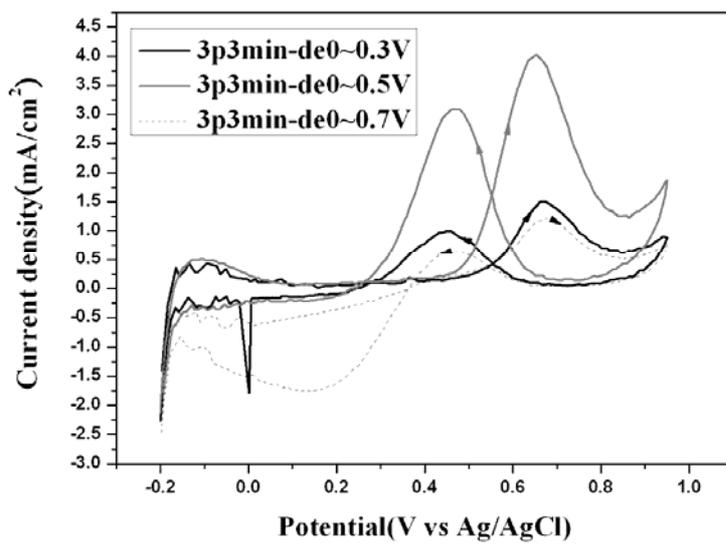
(c)



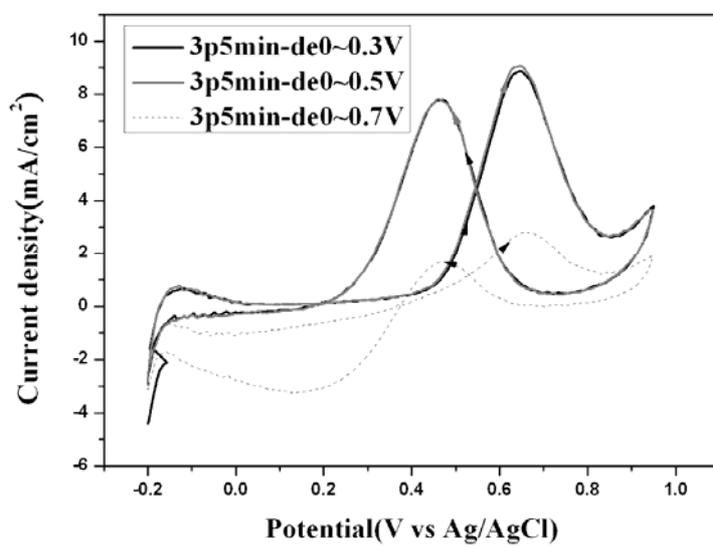
(d)



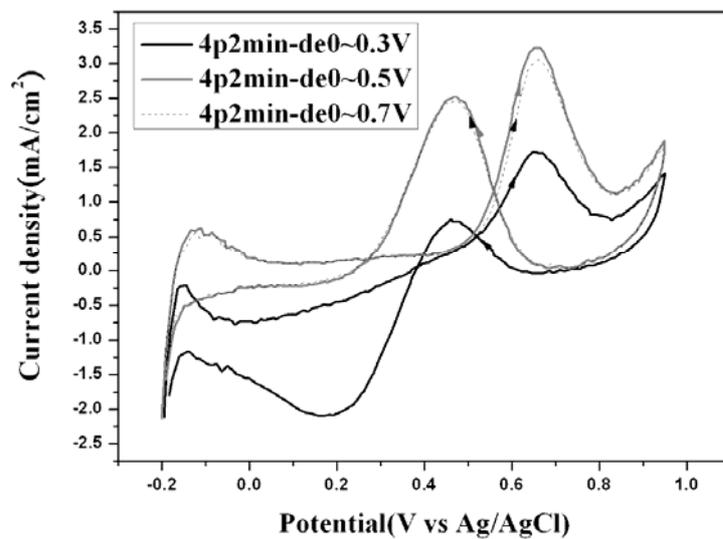
(e)



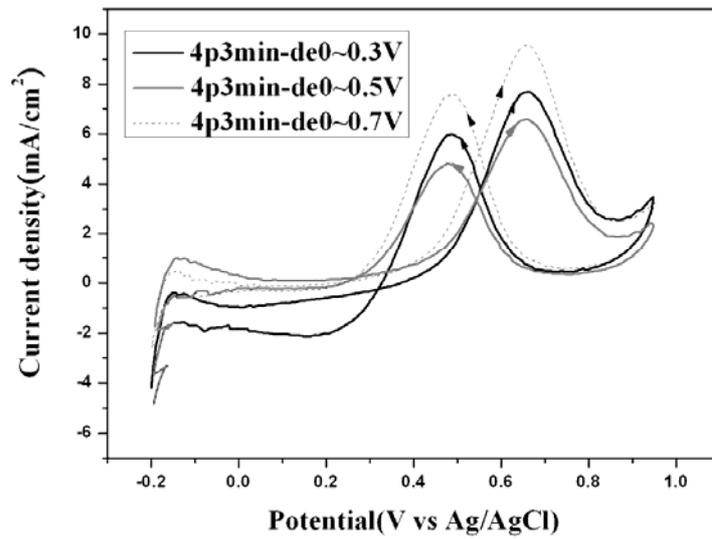
(f)



(g)



(h)



(i)

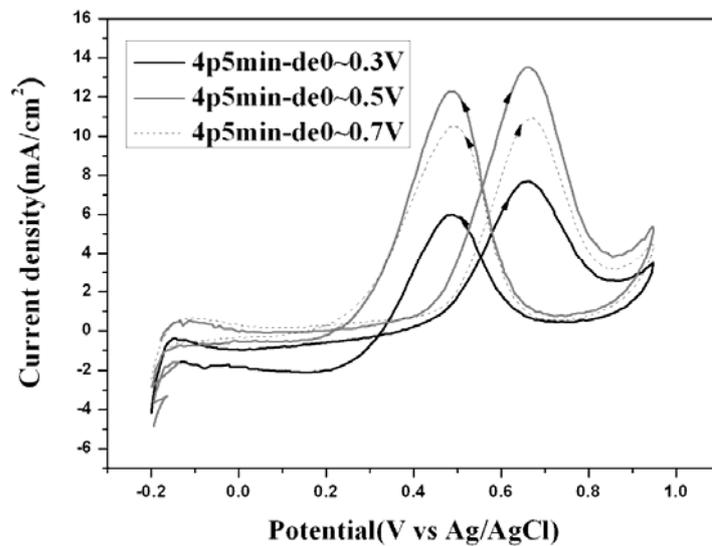


圖 4-13:探討不同去合金外加電壓區間對甲醇氧化之循環伏安法結果(a)2p2min、(b)2p3min、(c)2p5min、(d)3p2min、(e)3p3min、(f)3p5min、(g)4p2min、(h)4p3min、(i)4p5min。

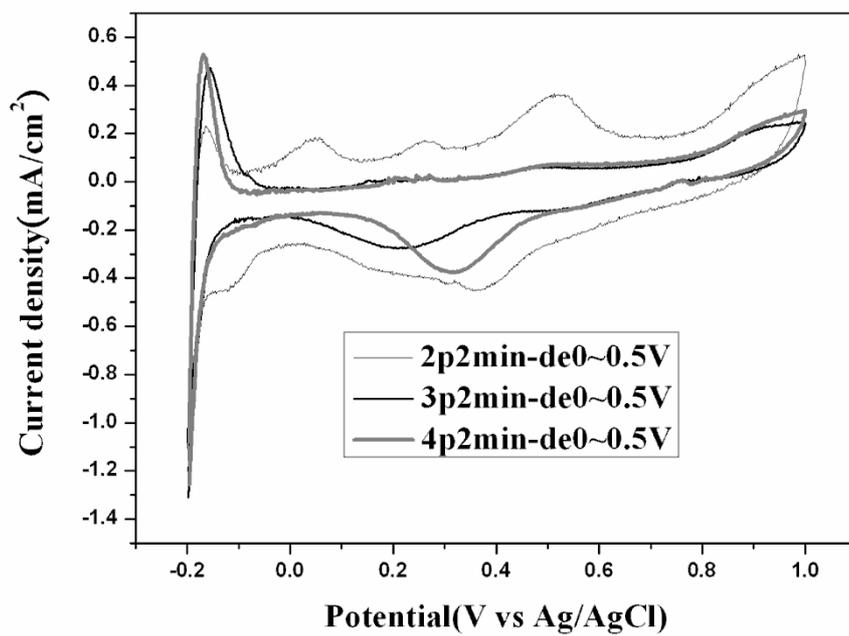
由圖 4-14 的氫吸脫附實驗結果得知，在濺鍍時間較長以及鉑片數較多的狀況下，經過去合金處理會得到較大的鉑活化表面積。由表 4-6 EDX 可知，較大的鉑含量以及鉑活化表面積會增進催化甲醇氧化的表現，與前述結果相符。相較於未經過去合金處理之鉑系多元觸媒催化劑，經過去合金處理過後鉑系多元觸媒的 I_f/I_b 值有明顯的提升，表示其抗毒化能力有明顯提升。其原因有可能是因為多元金屬所帶來的抗毒化效應，使 CO 中間產物吸附於鉑活化位的現象降低而造成較低的抗毒化效果。在起始電壓方面，經過 0~0.3 V(vs Ag/AgCl) 和 0~0.7 V(vs Ag/AgCl) 去合金製程後之鉑系觸媒之起始電壓相較於未去合金樣品有明顯的正向位移，但在 0~0.5 V(vs Ag/AgCl) 的去合金外加電壓區間下仍維持與未去合金樣品類似的起始電壓。

接著以質量活性大小進行討論觸媒本質的催化活性，表 4-9 為以濺鍍法製備出的鉑系觸媒，約為文獻所使用之觸媒承載量的 10%。由圖 4-15 之結果可知，鉑鈦合金觸媒的催化活性依然可達到最大的質量活性，其值為 376 mA/mg。由圖可知經過去合金處理的鉑系多元觸媒相較於純鉑觸媒和未去合金處理樣品有不錯的表現，且其質量活性有達到與鉑鈦合金觸媒相同之數量級，其值為 312 mA/mg。綜合以上所述，可以確定去合金製備高鉑活化位之鉑系觸媒為一有效之方法。

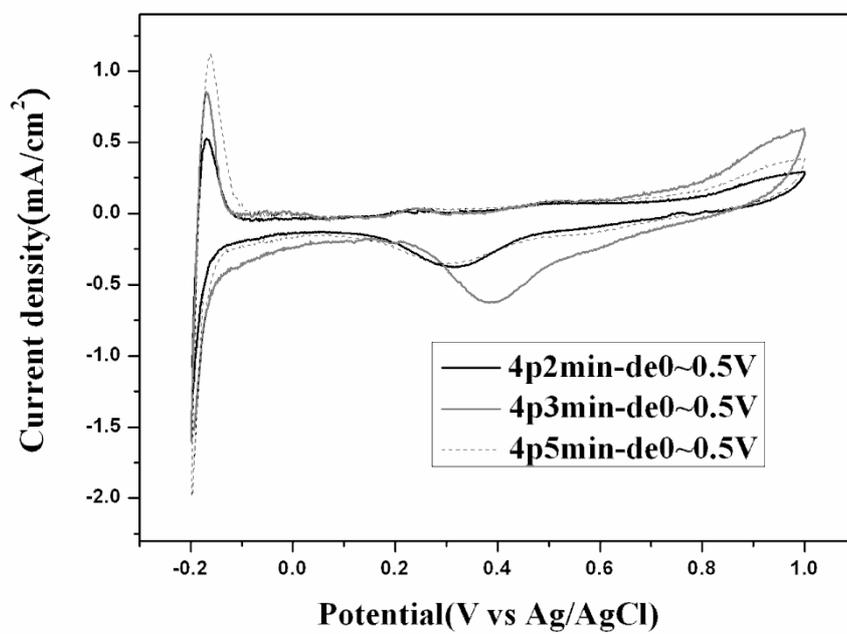
表 4-7: 鉑系多元觸媒經去合金化各樣品對甲醇氧化之循環伏安法結果比較表。

樣品名	起始電壓 (V)	正向峰電 位值(V)	I_f (mA/cm ²)	負向峰電 位值(V)	I_b (mA/cm ²)	I_f/I_b
2p-2min-de0.3	0.3620	0.6567	1.37	0.4773	0.58	2.36
2p-3min-de0.3	0.2674	0.6526	3.13	0.4690	2.11	1.48
2p-5min-de0.3	0.2557	0.6528	5.31	0.4717	4.36	1.22
3p-2min-de0.3	0.3977	0.6679	1.83	0.4853	0.63	2.90
3p-3min-de0.3	0.2010	0.6618	1.50	0.4610	0.99	1.52
3p-5min-de0.3	0.1031	0.6469	8.89	0.4715	7.79	1.14
4p-2min-de0.3	0.3718	0.6475	1.71	0.4610	0.75	2.28
4p-3min-de0.3	0.3680	0.6637	7.69	0.4829	5.97	1.29
4p-5min-de0.3	0.3723	0.6695	7.64	0.4822	5.87	1.30
2p-2min-de0.5	0.0917	0.6545	1.87	0.4609	1.24	1.51
2p-3min-de0.5	0.1051	0.6484	3.26	0.4767	1.84	1.77
2p-5min-de0.5	0.3048	0.6513	8.57	0.4943	5.52	1.55
3p-2min-de0.5	0.0918	0.6453	3.44	0.4529	2.62	1.31
3p-3min-de0.5	0.0926	0.6536	4.02	0.4674	3.10	1.30
3p-5min-de0.5	0.0943	0.6545	9.01	0.4585	7.82	1.15
4p-2min-de0.5	0.0907	0.6512	3.23	0.4696	2.52	1.28
4p-3min-de0.5	0.0928-	0.6643	6.56	0.4771	4.81	1.36
4p-5min-de0.5	0.0930	0.6616	13.58	0.4812	12.32	1.10
2p-2min-de0.7	-	-	-	-	-	-
2p-3min-de0.7	0.3805	0.6645	1.57	0.4578	0.84	1.87
2p-5min-de0.7	0.3917	0.6536	1.52	0.4791	0.74	2.05
3p-2min-de0.7	-	-	-	-	-	-
3p-3min-de0.7	0.3593	0.6779	1.21	0.4616	0.63	1.92
3p-5min-de0.7	0.3620	0.6564	2.81	0.4637	1.68	1.67
4p-2min-de0.7	0.2020	0.6594	3.06	0.4718	2.47	1.24
4p-3min-de0.7	0.2364	0.6618	9.56	0.4935	7.58	1.26
4p-5min-de0.7	0.2431	0.6722	10.93	0.4932	10.52	1.04

(a)



(b)



(c)

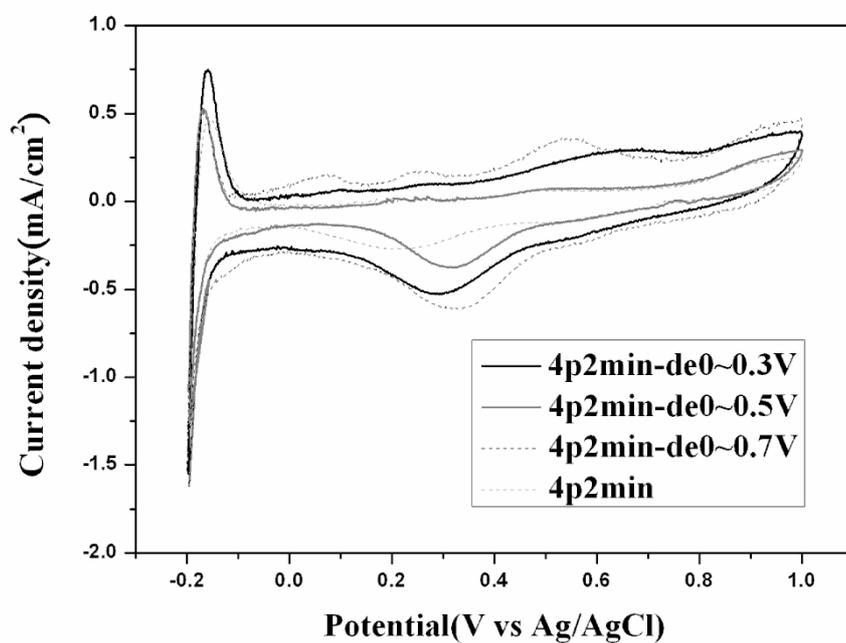


圖 4-14: 濺鍍時間變因下各樣品之氫吸附實驗結果比較圖，(a)去合金後之鉑片數變因、(b)去合金候時間變因和(c)去合金外加電壓變因。

表 4-9: 純鉑觸媒、鉑鈦合金觸媒和鉑系多元觸媒之電極承載量示意表。

樣品	觸媒承載量(mg)
Pt 5min	0.155
PtRu 3min	0.066
4p5min	0.105
4p5min-de0~0.5	0.039

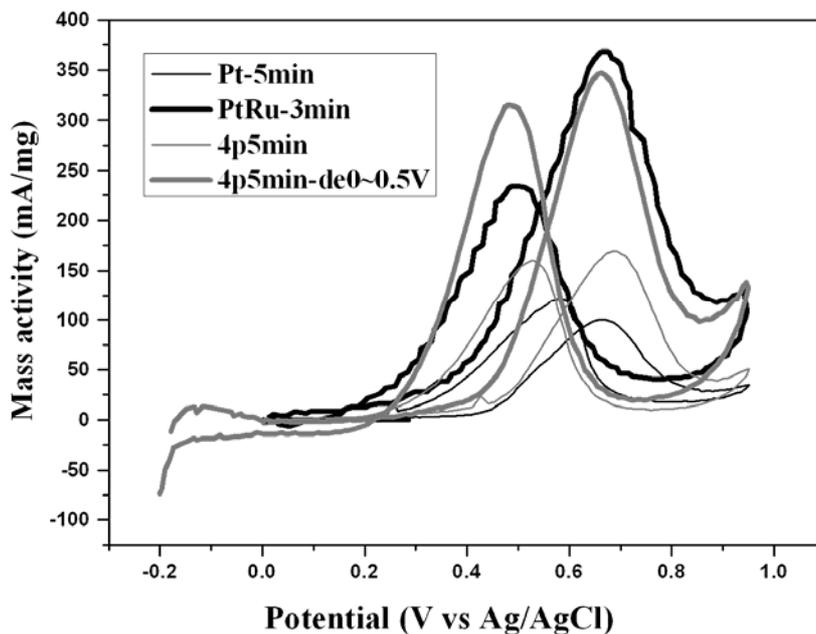


圖 4-15 : 鉑系多元觸媒經過去合金處理後與未經去合金處理於甲醇系統之質量活性比較圖。

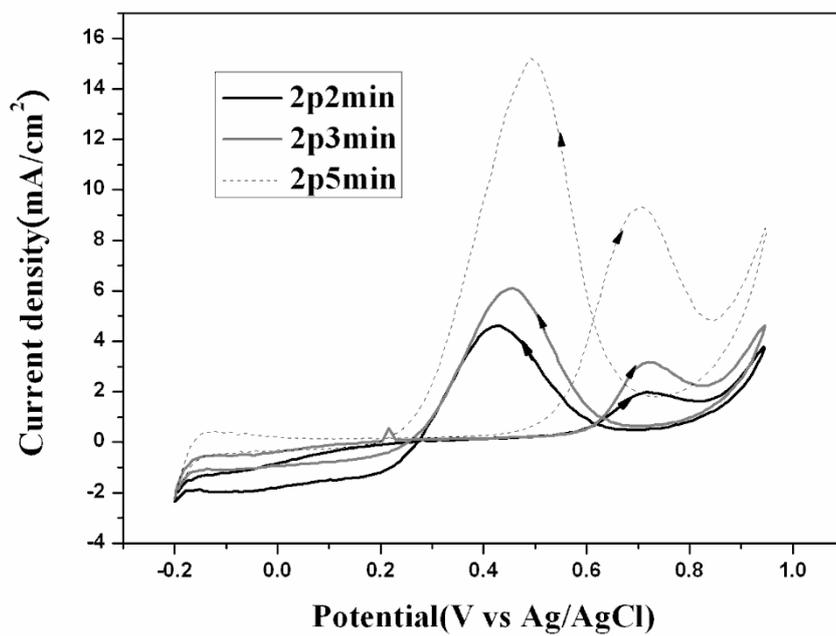


4.2. 鉑系多元合金觸媒層對乙醇氧化行為之影響

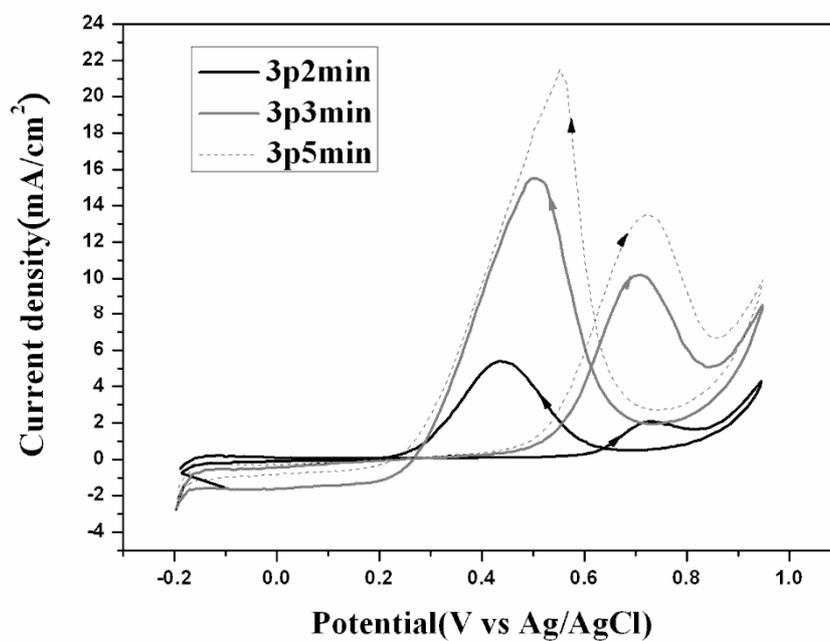
4.2-1 濺鍍時間之探討

圖 4-16 是以不同的濺鍍時間來探討鉑系多元觸媒對乙醇氧化反應的催化活性，從結果可得知以較長的濺鍍時間將鉑系多元觸媒製備於碳布基材，可得到較大的催化活性。相較於 4.1 討論鉑系多元觸媒應用於甲醇氧化反應，鉑系多元觸媒的催化活性會隨濺鍍時間的增長而表現較佳，此為相同的結果。但較 4.1 結果不同的地方在於鉑系觸媒應用在催化乙醇的氧化反應會造成更嚴重的毒化情形，原因是乙醇在氧化過程中的中間產物較甲醇氧化為多，故更容易吸附在鉑的活化位而造成毒化而反應在負向峰電流密度上，是故由表 4-9 之鉑系多元觸媒催化乙醇氧化反應之循環伏安法實驗結果中之 I_f/I_b 值遠比表 4-5 之催化甲醇氧化反應 I_f/I_b 值為小。

(a)



(b)



(c)

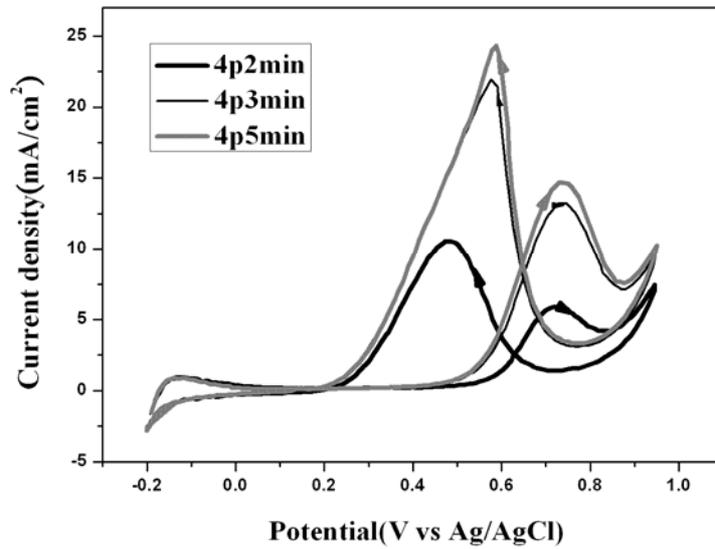


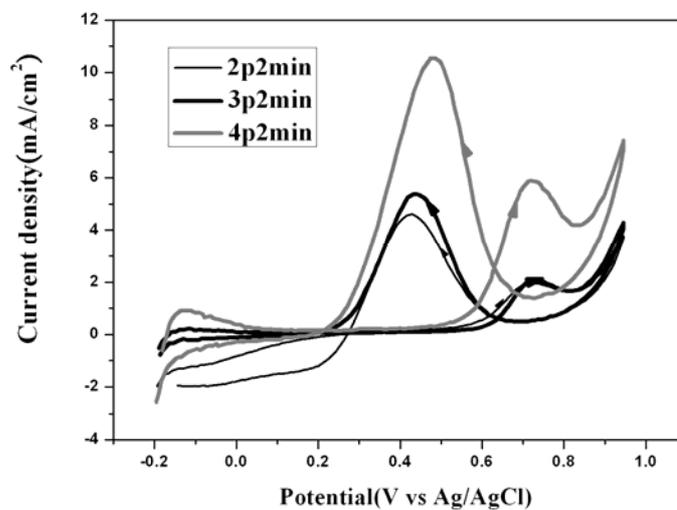
圖 4-16:不同濺鍍時間下鉑系多元觸媒催化乙醇氧化之循環伏安法實驗結果

(a)2p(b)3p 和(c)4p。

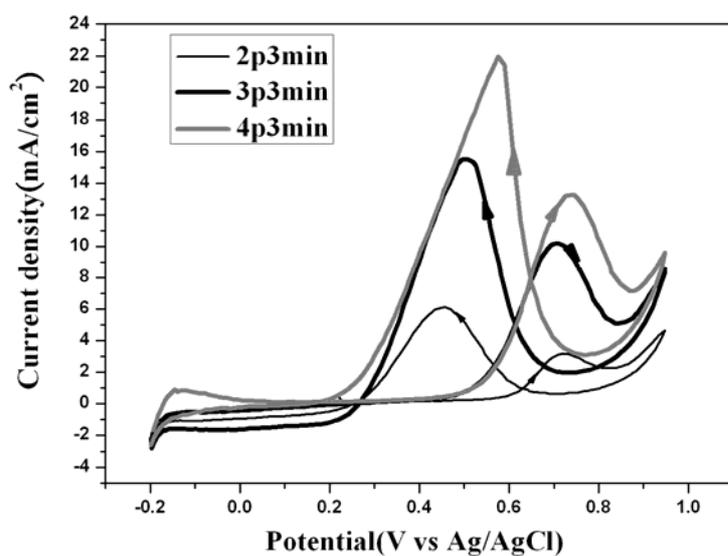
4.2-2 鉑片數不同之探討

由圖 4-16 為鉑系多元觸媒在不同鉑片數做變因催化乙醇氧化反應之循環伏安法的結果知，隨著鉑片放置於混粉靶材的片數增加，會促進鉑系多元觸媒催化乙醇氧化之活性，此與 4.1.所討論的結果一致。

(a)



(b)



(c)

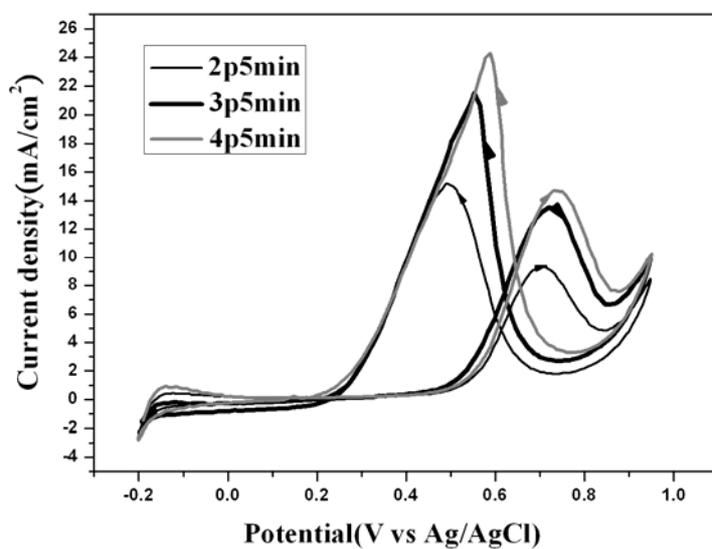


圖 4-17:不同鉑片數放置於混粉靶材製備之鉑系多元觸媒催化乙醇氧化之循環伏安法實驗結果(a)2min、(b)3min 和(c)5min。

圖 4-18 為鉑系多元觸媒與純鉑觸媒和鉑鈦合金觸媒催化乙醇氧化之循環伏安法實驗結果，表 4-10 鉑系多元觸媒催化乙醇氧化反應之循環伏安法各項數據

分析整理總表。由結果得知，鉑系多元觸媒催化甲醇氧化反應之起始電壓大約在 0.15~0.30 V(vs Ag/AgCl)，並且有隨著濺鍍時間增加而有正向位移的趨勢。在 I_f/I_b 值可明顯的觀察到鉑系多元觸媒的值明顯較純鉑觸媒和鉑鈦合金觸媒小，是為較嚴重的毒化現象產生，但在正向峰電流密度上卻仍有很明顯的優異表現。故乙醇系統的毒化情形相較於甲醇較為嚴重，進而影響鉑系多元觸媒催化乙醇氧化反應的表現。

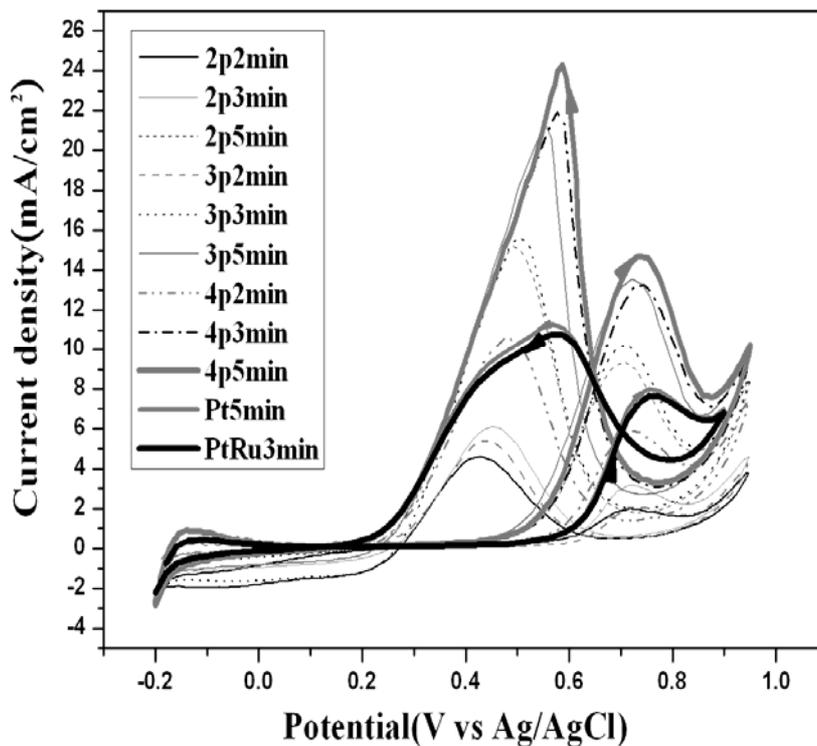


圖 4-18:鉑系多元觸媒與純鉑觸媒和鉑鈦合金觸媒催化以純氧化之循環伏安法實驗結果。

表 4-10: 鉑系多元觸媒催化乙醇氧化反應之循環伏安法實驗數據結果。

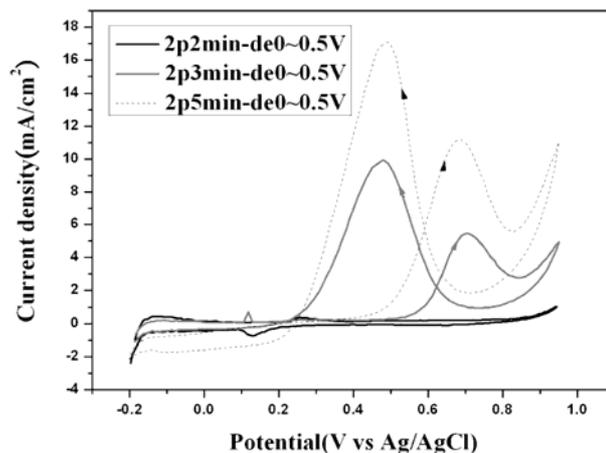
樣品名	起始電壓 (V)	正向峰電位值(V)	I _f (mA/cm ²)	負向峰電位值(V)	I _b (mA/cm ²)	I _f /I _b
2p2min	0.2737	0.7205	1.98	0.4288	4.63	0.43
2p3min	0.1825	0.7204	3.16	0.4530	6.10	0.52
2p5min	0.1542	0.7037	9.33	0.4911	15.21	0.61
3p2min	0.2693	0.7298	2.09	0.4390	5.39	0.38
3p3min	0.2451	0.7096	10.20	0.5093	15.54	0.66
3p5min	0.1988	0.7195	13.51	0.5520	21.49	0.63
4p2min	0.2134	0.7229	5.89	0.4851	10.56	0.56
4p3min	0.2091	0.7446	13.26	0.5763	21.94	0.60
4p5min	0.2231	0.7342	15.69	0.5878	24.29	0.63
Pt-5min	0.1329	0.7755	7.88	0.5670	11.30	0.70
PtRu-3min	0.2073	0.7547	7.64	0.5679	10.80	0.71

4.2-3 去合金化製程之探討

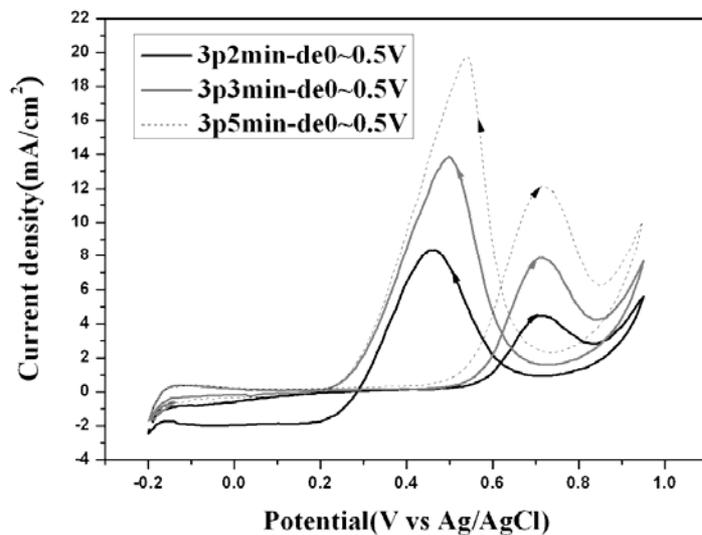
4.2-3-1 濺鍍時間探討

從圖 4-19 為將去合金外加電壓區間固定於 0~0.5 V(vs Ag/AgCl)，並固定鉑片數以探討濺鍍時間之影響；及表 4-11 為經過去合金製程的樣品之循環伏安法分析數據結果可知，濺鍍時間長可提高甲醇氧化的電流密度，所以經過去合金化製程的鉑系多元觸媒會隨著濺鍍時間變長而有較好的催化能力。

(a)



(b)



(c)

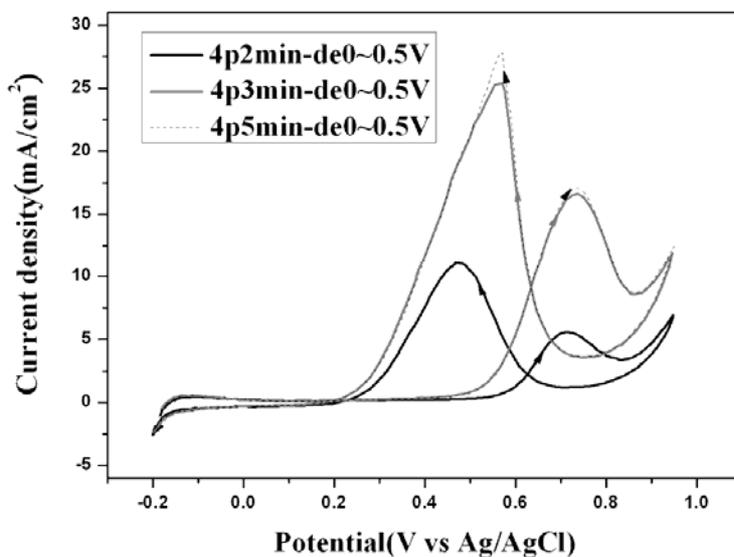


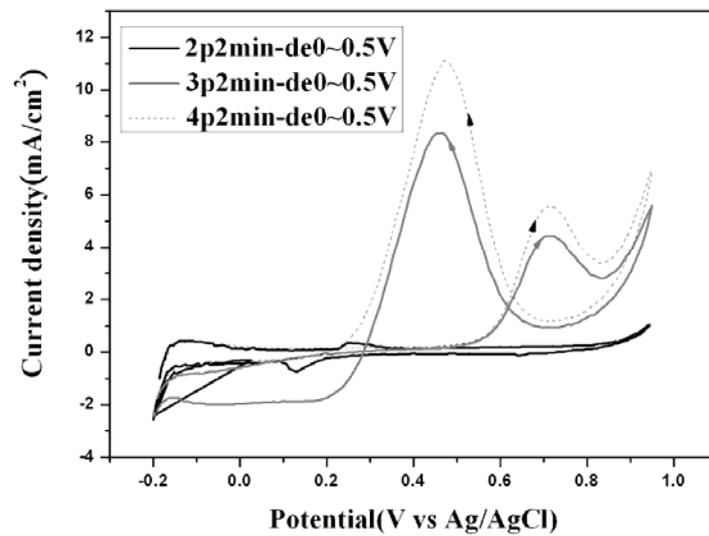
圖 4-19:鉑系多元觸媒經過去合金電壓 0~0.5 V(vs Ag/AgCl)以不同濺鍍時間做變因之循環伏安法結果，分別為(a)2p、(b)3p 和(c)4p。

4.2-3-2 鉑片數不同之探討

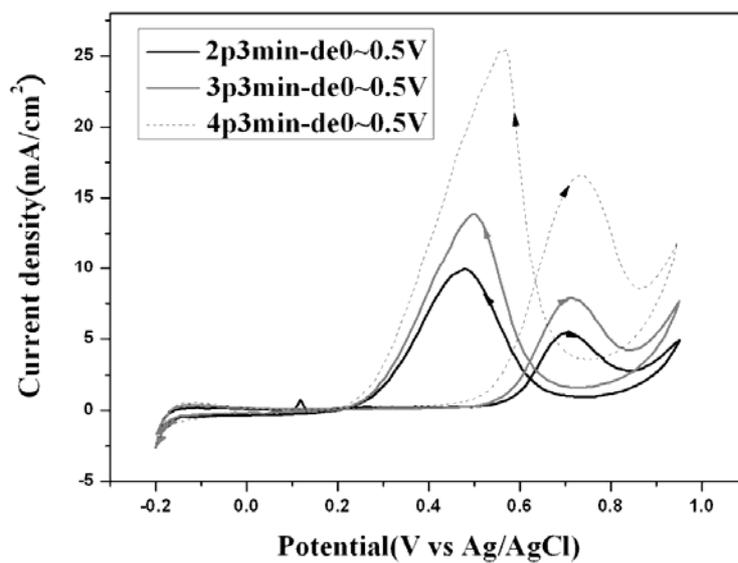
固定去合金外加電壓區間於 0~0.5 V(vs Ag/AgCl)，並以放置於多元靶材之鉑

片數不同當作變因，進行對乙醇氧化反應催化活性之探討，結果如圖 4-20 所示。由結果可得知鉑系多元觸媒可藉由放置鉑片數的增加而提升其對乙醇氧化反應之催化活性，此與 4.1-3-2 所推測的結論同理；在經過去合金處的樣品其 I_f/I_b 直都有明顯的下降，可解釋為毒化行為有較突出的發生。

(a)



(b)



(c)

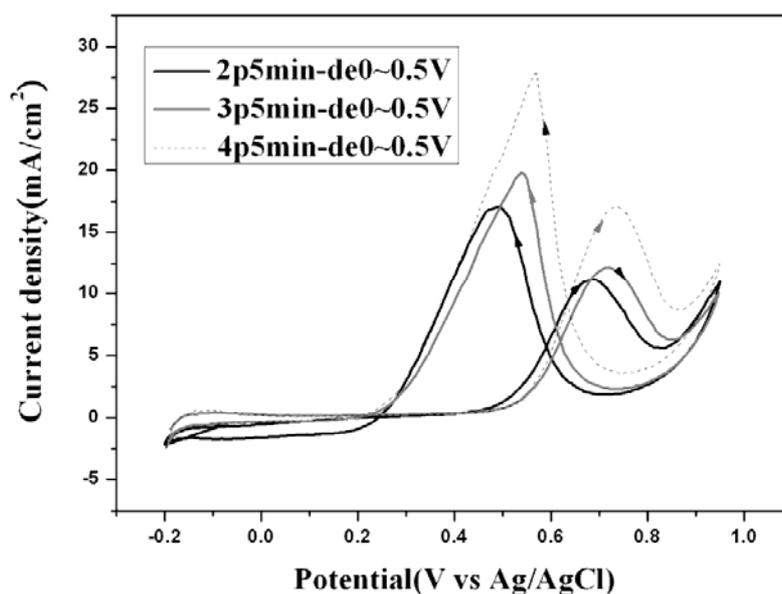


圖 4-20: 鉑系多元觸媒經過去合金電壓 0~0.5V 以不同鉑片數做變因之循環伏安法結果。

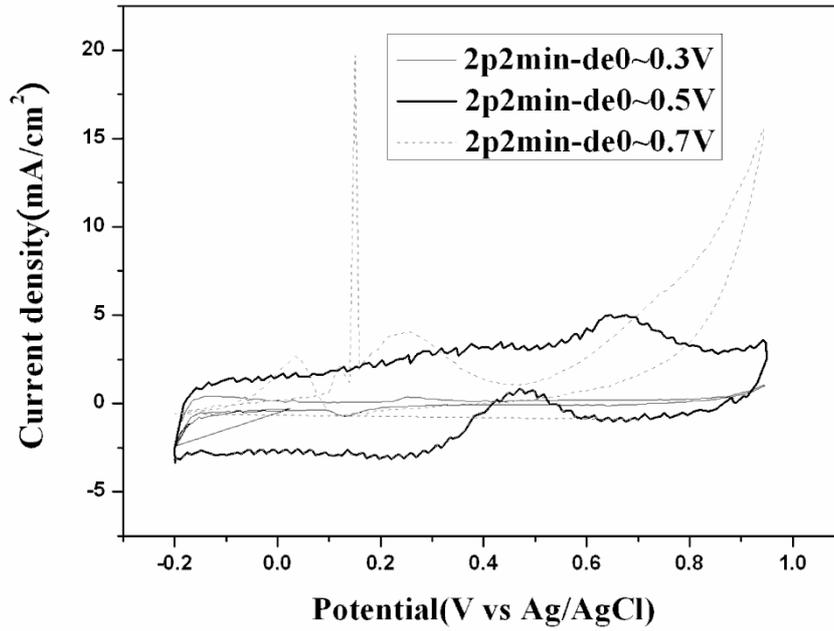


4.2-3-3 去合金外加電壓變因之探討

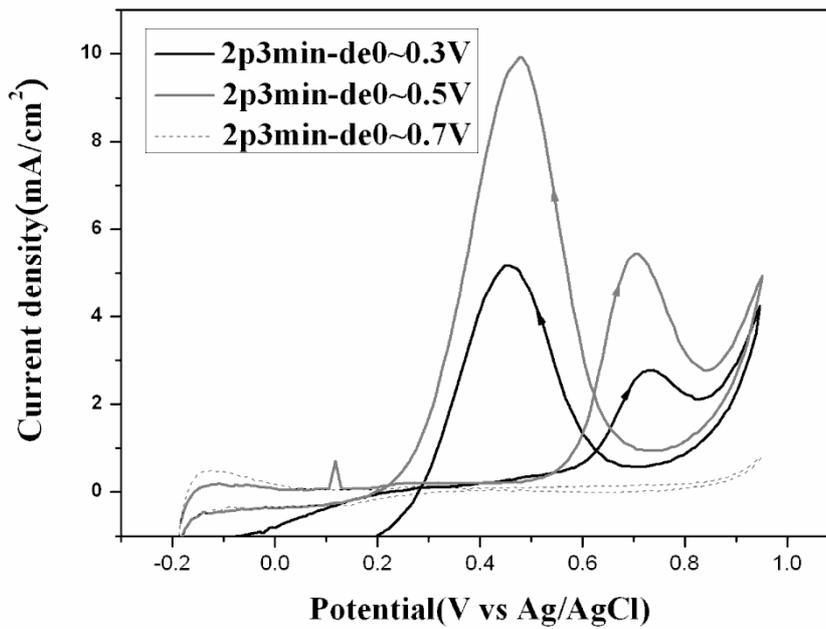
由圖 4-21 為鉑系多元觸媒經過不同去合金電壓之循環伏安法結果可知，在 2p 系列的樣品以去合金電壓區間在 0~0.5 V(vs Ag/AgCl)有最好的的催化乙醇氧化反應表現，若以 0~0.7 V(vs Ag/AgCl)作為去合金外加電壓區間，其對乙醇氧化反應的催化活性效果最差。從表 4-6 之 EDX 的分析結果和表 4-7 之 ICP-MS 分析結果得知，去合金電壓區間在 0~0.7 V(vs Ag/AgCl)將元素大部分腐蝕，只留下鉑於碳布基材上，故對於毒化作用很強的乙醇氧化反應，從濺鍍 2 分鐘的樣品因為其觸媒承載量本來就較少，在經過去合金的處理使得承載量更低，故無法對乙醇氧化反應有任何的催化活性。但隨著鉑比例藉由濺鍍時間增長和鉑片放置數量增加而占有較高的含量，3p 和 4p 系列樣品在 0~0.7 V(vs Ag/AgCl)開始出現較強的活性，4p5min 樣品在外加電壓區間 0~0.7 V(vs Ag/AgCl)表現甚至與 0~0.5 V(vs

Ag/AgCl)有相似的催化表現。

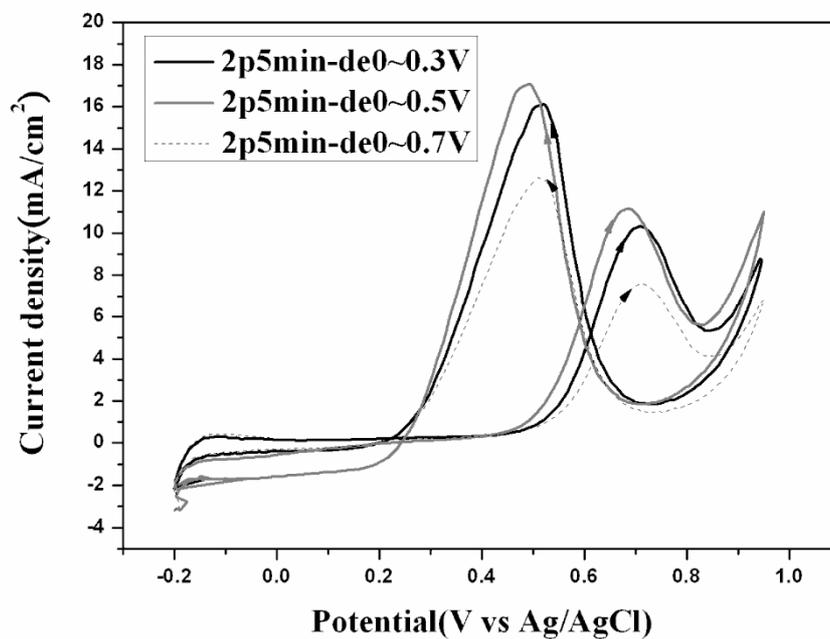
(a)2p2min



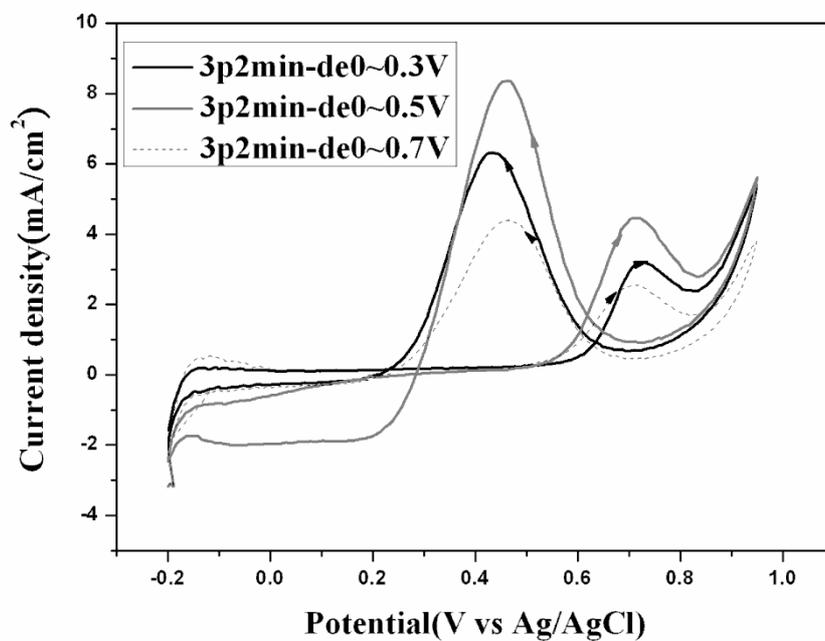
(b)2p3min



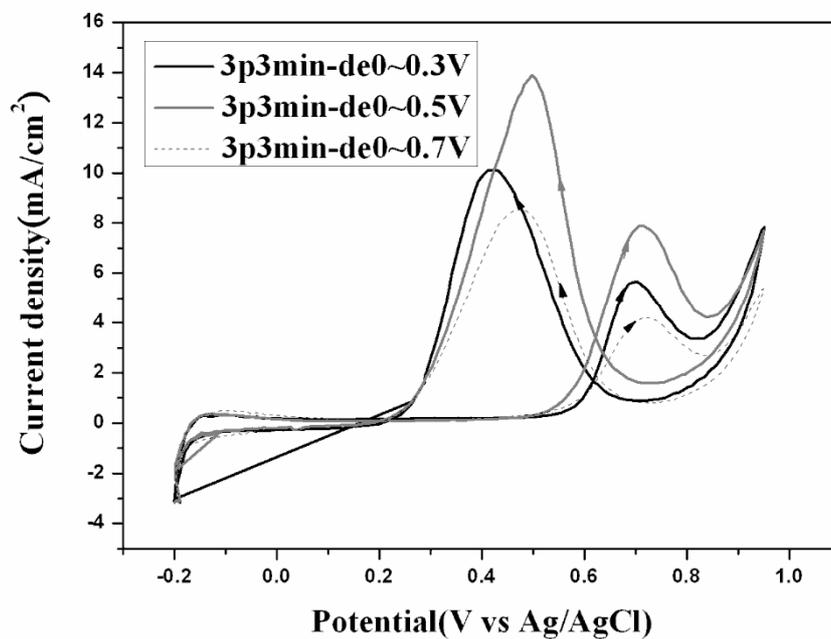
(c)2p5min



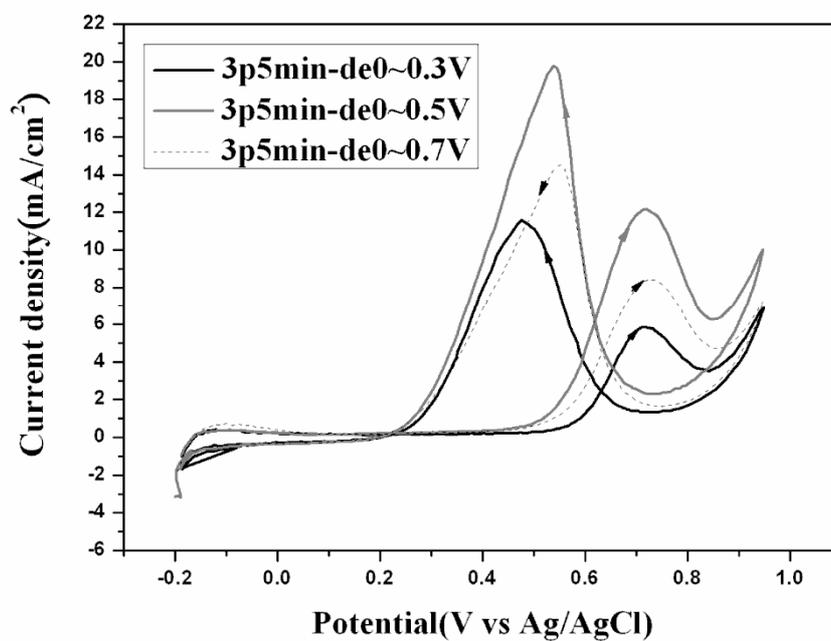
(d)3p2min



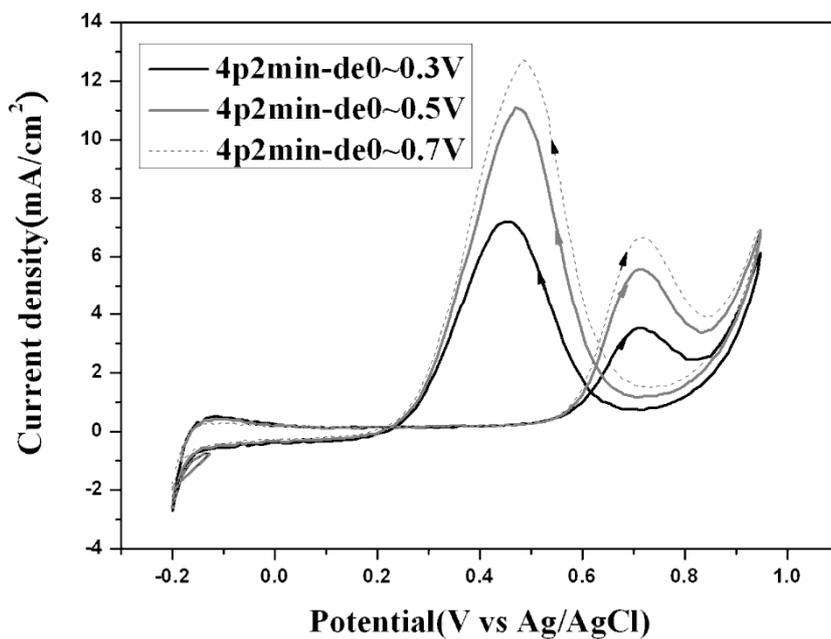
(e)3p3min



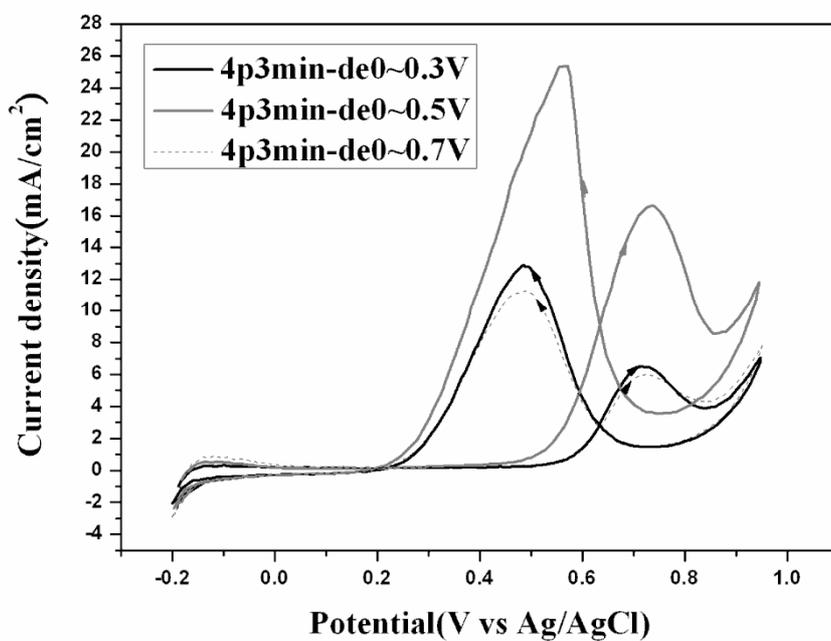
(f)3p5min



(g)4p2min



(h)4p3min



(i)4p5min。

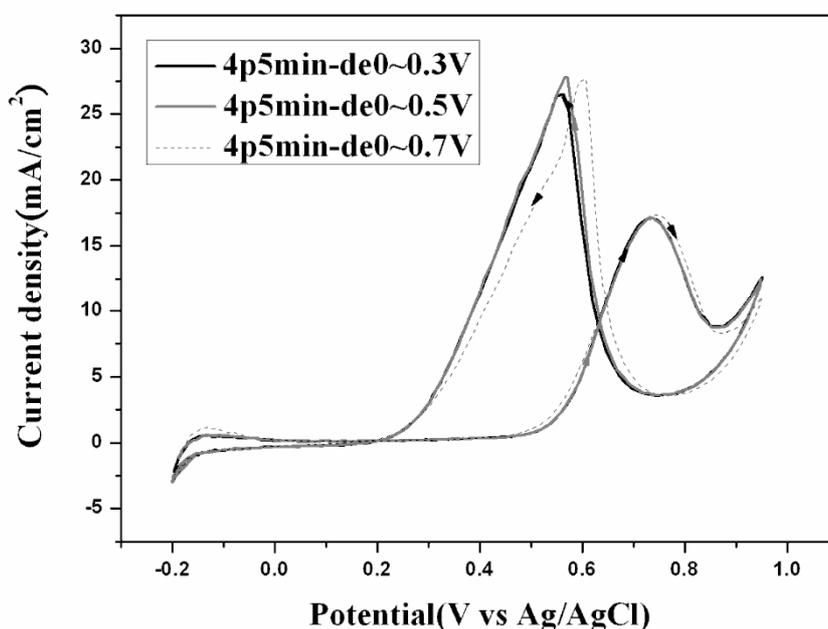


圖 4-21: 鉑系多元觸媒經過不同去合金電壓之循環伏安法結果，(a)2p2min、(b)2p3min、(c)2p5min、(d)3p2min、(e)3p3min、(f)3p5min、(g)4p2min、(h)4p3min、(i)4p5min。

表 4-11 為鉑系多元觸媒樣品經過去合金處理後催化乙醇氧化之循環伏安法各分析數據整理表，起始電壓大約都在 0.2~0.3 V(vs Ag/AgCl)，相較於純鉑觸媒以及鉑鈦合金觸媒並無很大的差異。在 I_f/I_b 值方面，經過去合金處理後的鉑系多元觸媒由隨著濺鍍時間的增加而有較高的 I_f/I_b 值。其原因可能是觸媒之元素組成或是型態結構造成較強的抗毒化效應，但相較於未經去合金製程之樣品並無很大的差異性。而在電流密度的部分，經過去合金處理之樣品在外加去合金電壓區間 0~0.5 V(vs Ag/AgCl) 比未經去合金樣品有很明顯的催化效果的提升。進一步以質量活性做探討催化活性關係，圖 4-22 為鉑系多元觸媒 3p5min 經過去合金 0~0.5 V(vs Ag/AgCl) 處理後與未經去合金處理於乙醇系統之質量活性比較圖，同時與純鉑觸媒和鉑鈦合金觸媒做比較，可明顯觀察到經過去合金處理有很

明顯的催化活性提升，此結果與 4.1-3 相符。故藉由去合金的製程使鉑系多元觸媒的活化位增加，增進甲醇和乙醇氧化反應之催化效果為一有效的方法。

表 4-11:鉑系多元觸媒樣品經過去合金處理後，催化乙醇氧化之循環伏安法數據整理表。

樣品名	起始電壓(V)	正向峰電位值(V)	I_f (mA/cm ²)	負向峰電位值(V)	I_b (mA/cm ²)	I_f/I_b
2p-2min-de0.3	-	-	-	-	-	-
2p-3min-de0.3	0.2231	0.7262	2.77	0.4522	5.18	0.53
2p-5min-de0.3	0.2345	0.7094	10.33	0.5175	16.08	0.64
3p-2min-de0.3	0.2071	0.7286	3.19	0.4326	6.33	0.50
3p-3min-de0.3	0.2098	0.7015	5.66	0.4194	10.13	0.56
3p-5min-de0.3	0.1987	0.7155	5.84	0.4437	11.57	0.50
4p-2min-de0.3	0.2223	0.7007	3.51	0.4487	7.19	0.49
4p-3min-de0.3	0.2101	0.7182	6.51	0.4850	12.91	0.50
4p-5min-de0.3	0.2240	0.7298	17.02	0.5628	26.47	0.64
2p-2min-de0.5	-	-	-	-	-	-
2p-3min-de0.5	0.2121	0.7044	5.46	0.4827	9.92	0.55
2p-5min-de0.5	0.2211	0.6870	11.17	0.4921	17.08	0.65
3p-2min-de0.5	0.2718	0.7047	4.44	0.4642	8.37	0.53
3p-3min-de0.5	0.2678	0.7136	7.91	0.4989	13.84	0.57
3p-5min-de0.5	0.2131	0.7189	12.18	0.5386	19.77	0.62
4p-2min-de0.5	0.2335	0.7197	5.56	0.4696	11.07	0.50
4p-3min-de0.5	0.2789	0.7324	16.58	0.5709	25.36	0.65
4p-5min-de0.5	0.2865	0.7337	17.08	0.5649	27.82	0.61
2p-2min-de0.7	-	-	-	-	-	-
2p-3min-de0.7	-	-	-	-	-	-
2p-5min-de0.7	0.2009	0.7145	7.58	0.5092	12.62	0.60
3p-2min-de0.7	0.2007	0.7144	2.55	0.4648	4.40	0.58
3p-3min-de0.7	0.2197	0.7196	4.20	0.4774	8.57	0.49
3p-5min-de0.7	0.2871	0.7205	8.38	0.5494	14.53	0.58
4p-2min-de0.7	0.2401	0.7224	6.66	0.4824	12.70	0.52
4p-3min-de0.7	0.1785	0.7313	5.98	0.4936	11.26	0.53
4p-5min-de0.7	0.2987	0.7475	17.34	0.6065	27.67	0.63

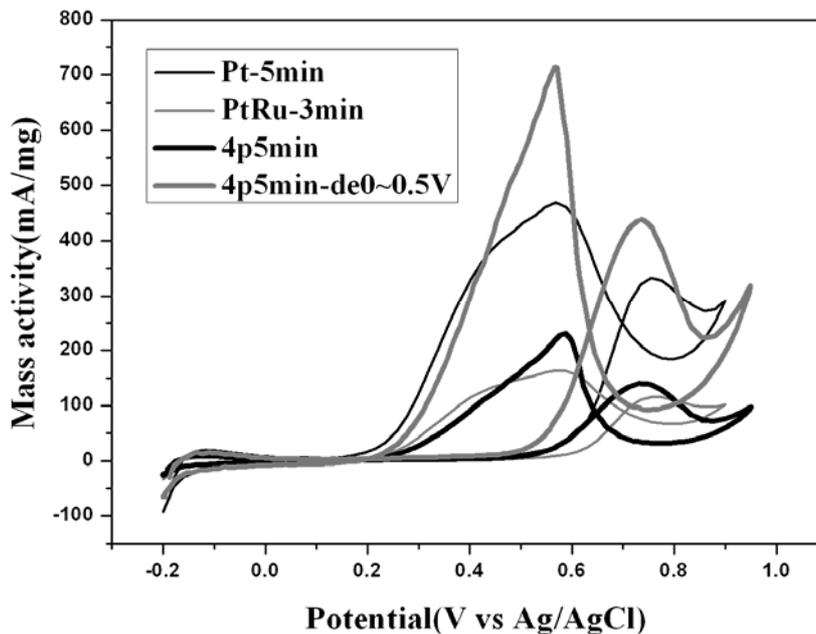


圖 4-22: 鉑系多元觸媒 3p5min 經過去合金處理後與未經去合金處理於乙醇系統之質量活性比較圖。

4.3 鉑系多元觸媒對氧還原反應之影響

4.3-1-1 酸性環境之探討

圖 4-23 是將鉑系多元觸媒以濺鍍時間做為變因，放置於酸性環境下對於氧還原反應之催化活性的探討。從結果可得知鉑系多元觸媒相較於純鉑觸媒都有較好的催化活性，且其催化活性會隨著濺鍍時間的增加而有明顯的提升。

4.3-1-2 鉑比例不同之探討

圖 4-24 是以鉑片數變因之探討鉑系多元觸媒在酸性環境中對氧還原反應之催化活性，由結果可得知在鉑片數放置較多的情況下所製備出的鉑系觸媒有較好的催化活性。故以表 4-3 EDX 之結果來推論，由於鉑是陰極氧還原反應中最主要的反應觸媒，在濺鍍時間增長以及鉑片放置於混粉靶材中的增加都有提高鉑含量的趨勢，所以為催化活性較好的原因。

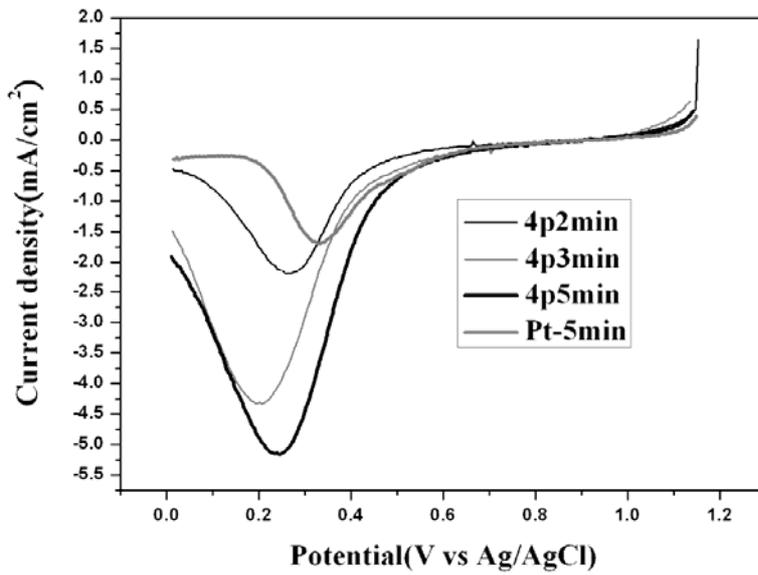


圖 4-23: 鉑系多元觸媒以濺鍍時間做為變因對氧還原反應之催化活性之極化曲線之結果比較圖。

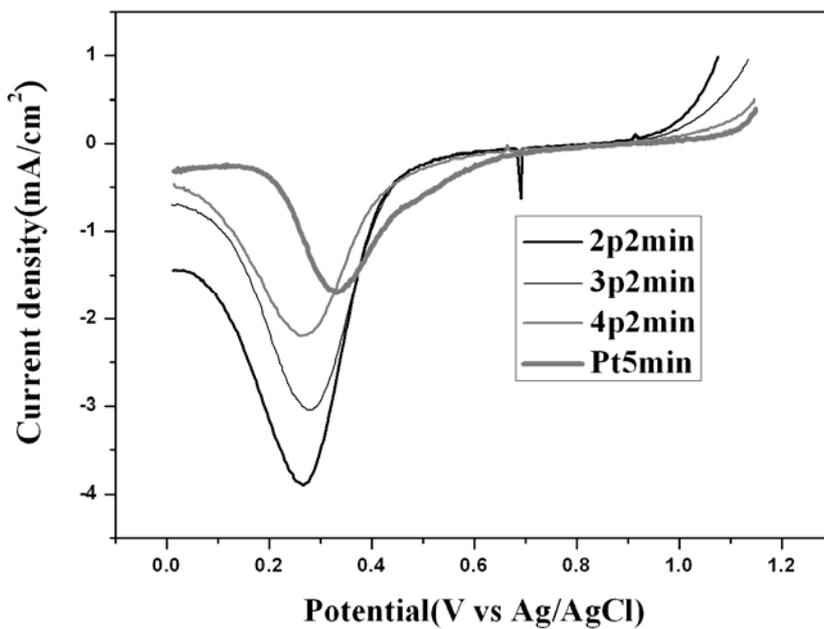


圖 4-24: 以鉑片數變因之探討鉑系多元觸媒在酸性環境中對氧還原反應之極化曲線比較圖。

4.3-1-3 去合金化製程之探討

以下接著對鉑系多元觸媒經過去合金化製程之後，探討於酸性環境中對於氧還原反應之催化活性。在以鉑片數作為變因以探討去合金製程後對於氧還原的催化活性，由圖 4-25 之結果可得知有隨著鉑片數的增加而有更明顯的效果；而在濺鍍時間做為變因下，可發現觸媒的催化活性也有因為製備濺鍍時間的增長而有催化活性的提升，結果如圖 4-26 所示。藉由表 4-6 之經過外加去合金電壓區間 0~0.5 V(vs Ag/AgCl)處理之鉑系多元觸媒之 EDX 實驗結果，可得知經過去合金處理後鉑含量會因其它元素的去合金化而有明顯的增加，故可證明鉑片數的增加以及濺鍍時間增長有助於催化的表現，乃因為鉑含量變多而造成的影響。相較於純鉑觸媒，經過去合金處理之鉑系多元觸媒有更明顯的催化活性之提升，是以更加強地說明去合金化製程為一有效提升催化活性之方法。

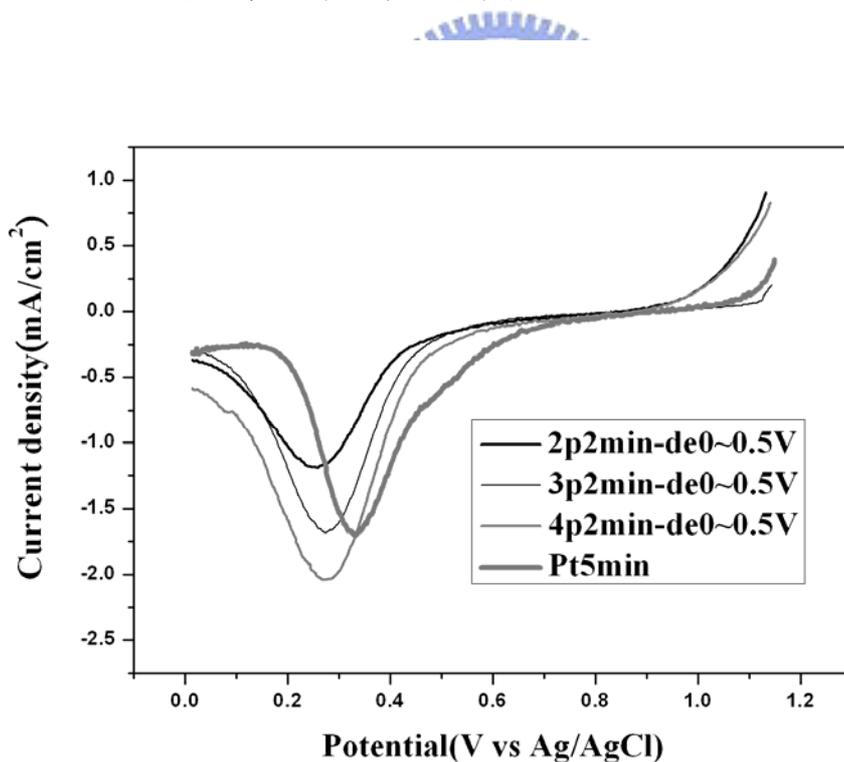


圖 4-25: 鉑系觸媒經過去合金處理後之在鉑片數變因下之極化曲線結果之比較圖。

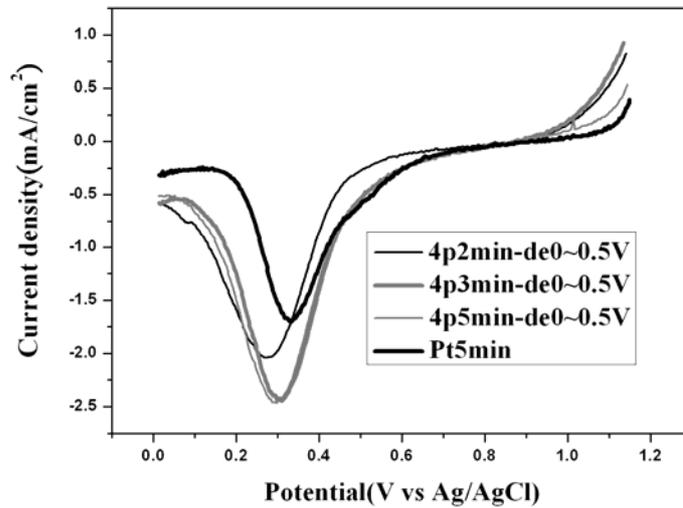


圖 4-26:以濺鍍時間做為變因探討鉑系多元觸媒在酸性環境下對於氧還原反應之極化曲線圖結果之比較圖。

圖 4-27 為在不同之去合金外加電壓區間下，鉑系觸媒在酸性環境下對於氧還原反應之催化活性探討。由結果得知在催化活性的表現以 0~0.7 V(vs Ag/AgCl) 作為外加電壓區間之去合金製備可得到最好的氧還原反應之催化表現。

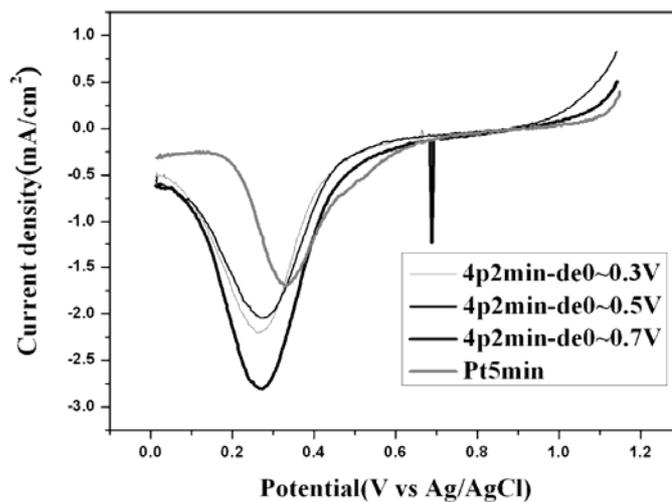


圖 4-27:鉑系多元觸媒於不同的外加電壓區間做去合金製程後，在酸性環境下對於氧還原反應之極化曲線圖之結果比較圖。

4.3-2 鹼性環境之探討

4.3-2-1 濺鍍時間之探討

圖 4-28 是將鉑系多元觸媒以濺鍍時間做為變因，放置於鹼性環境下對於氧還原反應之催化活性的探討。從結果可得知鉑系多元觸媒相較於純鉑觸媒都有較好的催化活性，且其催化活性會隨著濺鍍時間的增加而有明顯的提升。在鉑片數變因下進行探討，

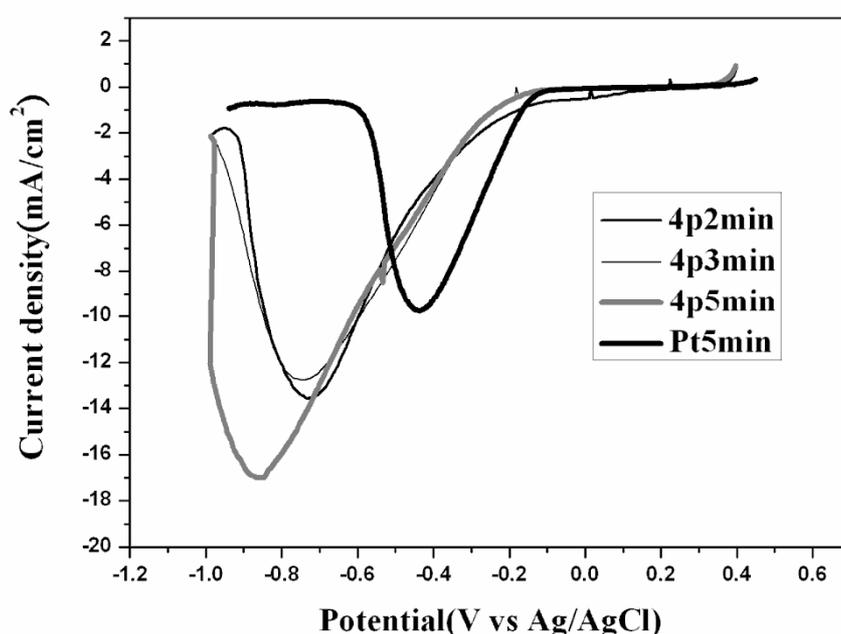


圖 4-28:鉑系多元觸媒在濺鍍時間變因下，於鹼性環境下對於氧氣還原反應之極化曲線比較圖。

4.3-2-2 鉑片數不同之探討

圖 4-29 可以得知在較多鉑片數的放置數量下也可得到較好的催化活性，此實驗結果與 4.3-1 有類似的實驗結果。根據表 4-3 之 EDX 之實驗可得知鉑含量可藉由鉑片放置數量以及濺鍍時間變長而增加，所以推論鉑含量的增加對於催化氧還原反應的提升有很重要的幫助。而相較於文獻對於鉑系觸媒於鹼性環境下催化

氧還原反應之實驗結果，本實驗所製備出鉑系多元觸媒有 7 倍之電流密度產生，故為一非常好的實驗結果。

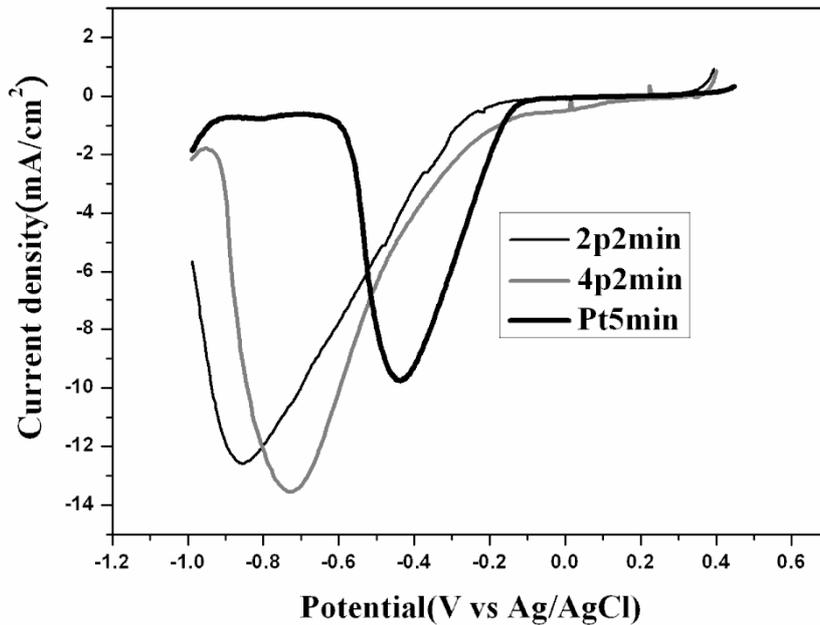


圖 4-29:鉑系多元觸媒在鉑片數變因下，於鹼性環境下對於氧還原反應之極化曲線圖比較圖。

4.3-2-3 去合金化製程之探討

接著對鉑系多元觸媒經過去合金化製程之後，探討於鹼性環境中對於氧還原反應之催化活性。在以鉑片數作為變因以探討去合金製程後對於氧還原的催化活性，由圖 4-30 之結果可得知有隨著鉑片數的增加而有更明顯的效果；而在濺鍍時間做為變因下，可發現觸媒的催化活性也有因為製備濺鍍時間的增長而有催化活性的提升，結果如圖 4-31 所示。藉由表 4-6 之經過去合金處理之鉑系多元觸媒之 EDX 實驗結果，可得知經過去合金處理後鉑含量會因其它元素的去合金化而有明顯的增加，相較於純鉑觸媒，經過去合金處理之鉑系多元觸媒有更明顯的催化活性之提升。

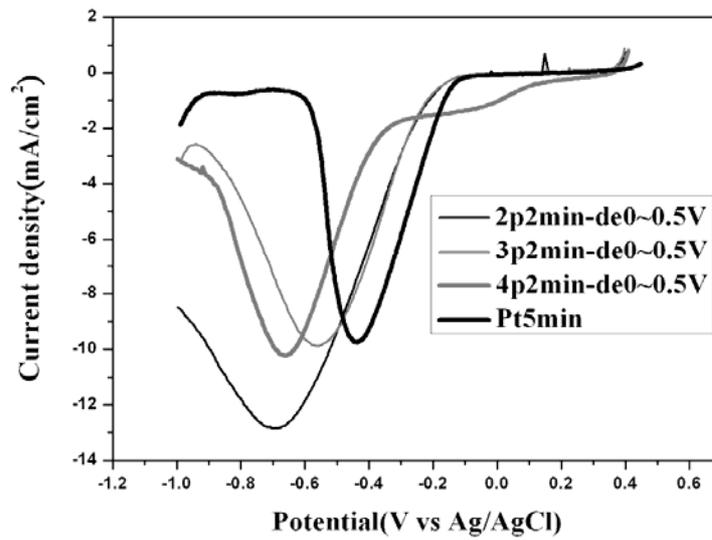


圖 4-30: 鉑系觸媒經過去合金處理後在鉑片數變因下，於鹼性環境下氧還原反應之極化曲線結果之比較圖。

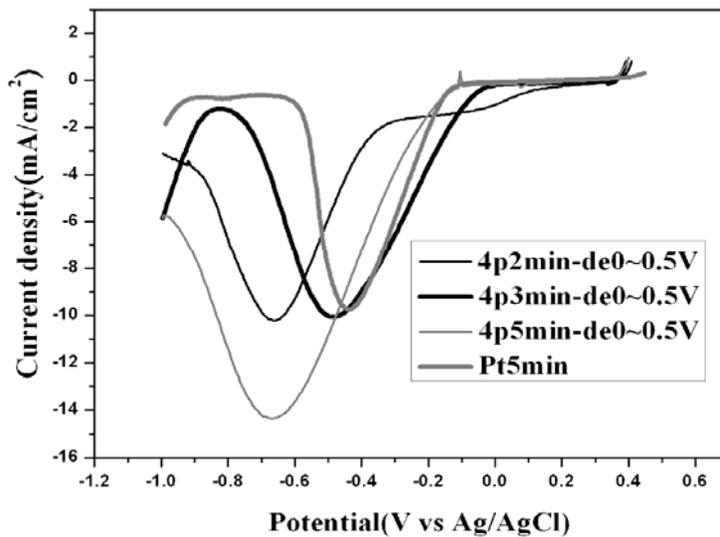


圖 4-31: 以濺鍍時間做為變因探討鉑系多元觸媒在鹼性環境下對於氧還原反應之極化曲線圖結果之比較圖。

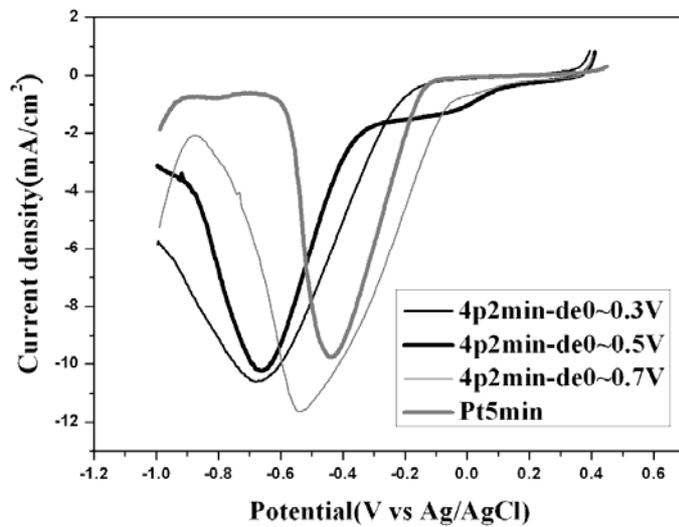


圖 4-32: 鉑系多元觸媒於不同的外加電壓區間做去合金製程後，在鹼性環境下對於氧還原反應之極化曲線圖之結果比較圖。

圖 4-32 為在不同之去合金外加電壓區間下，鉑系觸媒在鹼性環境下對於氧還原反應之催化活性探討。由結果得知在催化活性的表現以 0~0.7 V(vs Ag/AgCl)作為外加電壓區間之去合金製備可得到最好的氧還原反應之催化表現。由此 4.3 的討論可得知，陰極在酸性環境或是鹼性環境下雖然氧還原的機制不同，但卻有十分類似的結果：(1) 濺鍍時間增加，不論對未經過去合金處理或是經過去合金處理的樣品都有提升催化活性的趨勢(2) 鉑片數的增加對於未經過去合金處理或是經過去合金處理的樣品都有提升催化活性的趨勢(3) 去合金處理之外加電壓區間在 0~0.7 V(vs Ag/AgCl)有較好的催化活性表現。相較於 4.1 和 4.2 之討論去合金電壓區間在 0~0.5 V(vs Ag/AgCl)有最好的催化表現，推測鉑系多元觸媒應用在陰極和陽極的催化機制不同，故有此明顯的結果差異。

第五章 結論

1. 本實驗成功的使用磁控濺鍍系統製備出顆粒大小 30~80 nm 之奈米尺度且具有均一表面的鉑系多元觸媒。
2. 鉑系多元觸媒對於甲醇和乙醇氧化反應的催化活性較純鉑觸媒有較佳的表現，且在乙醇氧化的催化表現相較於鉑-鈦合金觸媒有很好的活性。
3. 鉑系多元觸媒會隨著濺鍍時間變長和鉑片數的增加對於甲醇和乙醇氧化反應有較好的催化活性。
4. 鉑系多元觸媒經過去合金製備後，去合金外加電壓區間在 0~0.5 V(vs Ag/AgCl) 對於甲醇和乙醇氧化反應有較好的催化活性表現。推論是由於鉑和鎳的存在導致部分的抗毒化效應和催化效果。
5. 鉑系多元觸媒對於氧還原反應之催化活性較純鉑觸媒有較好的表現，在鹼性環境中有比文獻突出的實驗結果。
6. 鉑系多元觸媒對於氧還原反應之催化活性隨著濺鍍時間變長和鉑片數增加而有提升。
7. 鉑系多元觸媒經過去合金處理後在氧還原反應之催化活性有更明顯的提升，其催化活性在較長的濺鍍時間和鉑片數量較多的狀況下有較好的表現。
8. 鉑系多元觸媒在去合金外加電壓 0~0.7 V(vs Ag/AgCl) 下對於陰極氧還原反應有最好的催化活性。
9. 由 EDX 和氫吸脫附實驗的結果可得知，經過去合金製程後可得到較高的鉑活化表面積以及較高的含量。去合金外加電壓區間在 0~0.5 V(vs Ag/AgCl) 對於甲醇和乙醇氧化反應有較好的催化活性表現。推論是由於鉑和鎳的存在導致部分的抗毒化效應和催化效果。而陰極氧還原反應的主要催化劑為鉑，故 0~0.7 V(vs Ag/AgCl) 的去合金外加電壓可得到最好之催化表現。
10. 去合金製程為一有效提升鉑系多元觸媒之反應表面積之方法。

第六章 未來工作

本研究使用半電池法來探討鉑系多元觸媒在直接甲醇和乙醇燃料電池中陽極和陰極中的半反應催化活性，結果得到很好的效果，所以將來有機會應用在全電池測試中以探討在實際層面上是否有應用的價值。在未來必須進行的工作的包括以下：

- (1) 電極觸媒的生命時間測試(Life Time Test):藉由此實驗來探討鉑系多元觸媒用不同的電壓或電流下是否可以維持一個穩定的表現，藉此評估其商用價值。
- (2) 甲醇耐受度試驗(Methanol Tolerant Experiment):由於在直接甲醇燃料電池中陽極的甲醇和甲醇中間產物會因為溢流至陰極，而陰極的鉑系催化劑會因為溢流過來的反應物而有毒化的現象，是故影響到催化劑在陰極的表現，因此評估陰極觸媒的穩定度必須考量到觸媒對於甲醇的穩定性。
- (3) 全電池測試(Cell Test):陽極醇類的氧化反應和陰極氧氣的還原藉由催化劑的催化作用，依然會過電壓(Overvoltage)的消耗而減弱電池的整體表現，以半電池實驗做為電化學分析乃在一較少的變因系統下下探討觸媒單獨對陽極或陰極的催化活性，並非實際整合成電池的所表現行為。故將本實驗之鉑系多元觸媒製備成一全電池做進一步的測試為一重要的未來工作。

鉑系多元觸媒藉由添加多種的元素，其得到較好的實驗結果其機制尚不得知，但卻表現出運用多種元素以造就出一種新穎材料的領域。奈米孔隙的製備是腐蝕現象在奈米科技下的新生技術，控制奈米材料的腐蝕是一項極為複雜的製程，但如果能有效的將奈米孔隙製備，勢必可以得到更大的反應速率以達到卓越的表現。多元奈米材料的腐蝕將不會是只應用在燃料電池的觸媒，同時可應用在化學感測器、生物晶片、以及機制分析相關試驗中，勢必開創一全新的材料領域。

第七章 參考文獻

- [1] 林昇佃等合著,“燃料電池-新世紀能源”, 滄海書局, **2006**.
- [2] www.nsc.gov.tw
- [3] Hogarth, M. P.; Ralph, T. R. *Platinum Metals Rev.* **2002**, *46*, 146.
- [4] Herrero, E.; Franaszczuk, K.; Wieckowski, A. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 5074.
- [5] Zhu, Y.; Uchida, H.; Yajima, T.; Watanabe, M. *Langmuir* **2001**, *17*, 146.
- [6] Markovic, N. M.; Ross, P. N. *Surface Science Reports* **2002**, *45*, 121.
- [7] Yajima, T.; Uchida, H.; Watanabe, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 2654.
- [8] Page, T.; Johnson, R.; Hormes, J.; Noding, S.; Rambabu, B. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *485*, 34
- [9] Uchida, H.; Ozuka, H.; Watanabe, M. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3629.
- [10] Choi, J. H.; Park, K. W.; Kwon, B. K.; Sung, Y. E. *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, *150*, A973.
- [11] Antolini, E.; Salgado, J. R. C.; dos Santos, A. M.; Gonzalez, E. R. *Electrochemical and Solid State Letters* **2005**, *8*, A226.
- [12] Bagchi, J.; Bhattacharya, S. K. *Journal of Power Sources* **2007**, *163*, 661.
- [13] Reddington, E.; Sapienza, A.; Gurau, B.; Viswanathan, R.; Sarangapani, S.; Smotkin, E. S.; Mallouk, T. E. *Science* **1998**, *280*, 1735.
- [14] Strasser, P.; Fan, Q.; Devenney, M.; Weinberg, W. H.; Liu, P.; Nørskov, J. K. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 11013.
- [15] Whitacre, J. F.; Valdez, T.; Narayanan, S. R. *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, *152*, A1780.

- [16] Igarashi, H.; Fujino, T.; Zhu, Y. M.; Uchida, H.; Watanabe, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3*, 306.
- [17] Martinez, S.; Zinola, C. F. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2007**, *11*, 947.
- [18] Liu, P.; Logadottir A.; Nørskov, J. K., *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 3731.
- [19] Kardash, D.; Korzeniewski, C.; Markovic, N. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *500*, 518.
- [20] Jiang, L.; Sun, G.; Sun, S.; Liu, J.; Tang, S.; Li, H. ;Zhou. B.; Xin, Q., *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 5384.
- [21] Zhao, X.; Li, W.; Jiang, L.; Zhou, W.; Xin, Q.; Yi, B.; Sun. G., *Carbon* **2004**, *42*, 3293.
- [22] Kobayashi, T.; Otomo, J.; Wen, C-J.; Takahashi, H., *Journal of Power Sources* **2003**, *124*, 34.
- [23] Jiang, L.; Sun, G.; Wang, S.; Wang, G.; Xin, Q.; Zhou A.; Zhou, B., *Electrochemistry Communications* **2005**, *7*, 663.
- [24] Zhoua, W.J.; Zhoud, B.; Li, W.Z.; Zhoua, Z.H.; Songa, S.Q.; Suna, G.Q.; Xina, Q.; Douvartzides, S.; Goula, M.; Tsiakaras, P., *Journal of Power Sources* **2004**, *126*, 16.
- [25] Rousseau, S.; Coutanceau, C.; Lamy, C.; L'eger, J.-M., *Journal of Power Sources* **2006**, *158*, 18.
- [26] Vigier, F.; Rousseau, S.; Coutanceau, C.; Leger, J-M.; Lamy, C., *Topics in Catalysis* **2006**, *40*, 1–4.
- [27] Zhao, X.; Li, W.; Jiang, L.; Zhou, W.; Xin, Q.; Yi B.; Sun G., *Carbon* **2004**, *42*, 3251.
- [28] Liu, B.; Chen, J.H.; K.Z. Cui, K.Z.; H.H. Zhou, H.H.; Y.F. Kuang, Y.F., *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *307*, 39.

- [29] Jiang, Y.; Virkar, A.V., *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148*, A706-A709.
- [30] Song, S.; Poulianitis, C.; Tsiakaras, P., *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005 Istanbul, Turkey, 13-15 July* **2005**.
- [31] Simões, F.C.; Dos Anjos, D.M.; Vigier, F.; L'eger, J.-M.; Hahna, F. C.; Gonzalez, E.R.; Tremiliosi-Filho, G.; De Andrade A.R.; Olivi, P.; Kokoh, K.B., *Journal of Power Sources* **2007**, *167*, 1.
- [32] Jiang, L.; Suna, G.; Zhouc, Z.; Zhoua, Xin, Q., *Catalysis Today* **2004**, *93*, 665.
- [33] Park, N.; Shiraishi, T.; Kamisugi, K.; Hayase S., *Chemistry Letters* **2007**, *36*, 7.
- [34] Lamy, C.; Belgsir, E.M.; Leger, J.-M., *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, *31*, 799.
- [35] 賴欣君, "以機械合金法製備多元高熵合金粉末及其在燃料電池之應用", 國立交通大學材料科學與工程研究所碩士論文 **2007**.
- [36] 林映眉, "奈米碳載體與銀系、錳系、鈷系觸媒於鹼性燃料電池陰極之研究", 國立交通大學材料科學與工程研究所碩士論文 **2007**.
- [37] Toda, T.; Igarashi, H.; Watanabe, M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *460*, 258.
- [38] Yeager, E.; Homa, A.; Cahan, B.; Scherson, D., *Journal of Vacuum Science Technology* **1982**, *20*, 628.
- [39] Makino, K.; Furukawa, K.; Okajima, K.; Sudoh, M., *Journal of Power Sources* **2007**, *166*, 30.
- [40] Arico, A.S.; Shukla, A.K.; Kim, H.; Park, S.; Minc, M.; Antonucci, V., *Applied Surface Science* **2001**, *172*, 33.
- [41] Shukla, A.K.; Neergat, M.; Parthasarathi Bera, V.; Jayaram, M.; Hegde, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *504*, 111.
- [42] Min, M.; Cho, J.; Cho, K.; Kim, H., *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 4211.

- [43] Batista, E.A.; Malpass, G.R.P.; Motheo, A.J.; Iwasita, T., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, 571, 273.
- [44] Lima, F. H.-B.; Ticianelli, E. A., *Electrochimica Acta* 2004, 49, 4091.
- [45] Markovic', N.M.; Lucas, C.A.; Climent, V.; Stamenkovic', V.; Ross, P.N., *Surface Science* **2000**, 465,103.
- [46] Lucas, C.A.; Markovic', N.M.; Grgur, B.N.; Ross, P.N., *Surface Science* **2000**, 448, 65.
- [47] Lucas, C.A.; Markovic', N.M.; Grgur, B.N.; Ross, P.N., *Surface Scienc* **1999**, 425, L381.
- [48] Markovid, N.M.; Grgur, B.N.; Lucas, C.A.; Ross, P.N., *Surface Science* **1997**, 384, L805.
- [49] Lucas, C.A.; Markovic', N.M.; Ross, P.N., *Surface Science* **1995**, 340, L949.
- [50] Gong, Y.; Yeboah, Y. D.; Lvov, S. N.; Balashov, v.; Wang, Z., *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154, B560.
- [51] Pharkya, P.; Alfantazi, A.; Farhat, Z., *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **2005**, 2, 171.
- [52] Santos, L.G.R.A.; Oliveira, C.H.F.; Moraes, I.R.; Ticianelli, E.A., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, 596,141.
- [53] Antolini, E.; Salgado, J.R.C.; Gonzalez, E.R., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, 580, 145.
- [54] Namsin, P.; Shiraishi, T.; Kamisugi, K.; Hara, Y.; Iizuka, K.; Kado, T.; Hayase, S., *Journal of the Applied Electrochemistry* **2008**, 38, 371.
- [55] Xiong, L.; Manthiram, A., *Electrochimica Acta* **2005**, 50, 2323.
- [56] Nilekar, A. U.; Xu, Y.; Zhang, J.; Vukmirovic, M. B.; Sasaki, K.; Adzic, R. R.; Mavrikakis, M., *Topic of Catalyst* **2007**, 46, 276.
- [57] Li, X.; Hsing, I.-M., *Electrochimica Acta* **2006**, 51, 5250.

- [58] Lafuente, E.; Muñoz, E.; Benito, A.M.; Maser, W.K.; Martínez, M.T.; Alcaide, F.; Ganborena, L.; Cendoya, I.; Miguel, O.; Rodríguez, J.; Urriolabeitia, E.P.; Navarro, R., *Journal of Materials Research* **2006**, *21*, 2841.
- [59] Ding, J.; Chan, K.Y.; Ren, J.; Xiao, F.S., *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 3131.
- [60] Ardizzone, S.; Falciola, M.; Trasatti, S., *Journal of Electrochemical Society* **1989**, *136*, 1545.
- [61] Bagotzky, V.S.; Shumilova, N.A.; Khrushcheva, E.I., *Electrochimica Acta* **1975**, *21*, 919.
- [62] Wei, Z.D.; Huang, W.Z.; Zhang, S.T.; Tan, J., *Journal of Applied Electrochemistry* **2000**, *30*, 1133.
- [63] Tiwari, S.K.; Chartier, P.; Singh, R.N. *Journal of the Electrochemical Society* **1995**, *142*, 148.
- [64] Müller, S.; Striebel, K.; Haas, O., *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 1661.
- [65] Wu, N.L.; Liu, W.R.; Su, S.J., *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 1567.
- [66] Lee, C.K.; Striebel, K.A.; McLarnon, F.R.; Cairns, E.J., *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144*, 3801.
- [67] Ponce, J.; Rehspringer, J.-L.; Poillerat, G.; Gautier, J.L., *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 3373.
- [68] Sugawara, M.; Ohno, M.; Matsuki, K., *Journal of Material Chemistry* **1997**, *7*, 833.
- [69] Baydi, M.E.; Tiwari, S.K.; Singh, R.N.; Rehspringer, J.-L.; Caritier, P.; Koenig, J.F.; Poillerat, G., *Journal of Solid-State Chemistry* **1995**, *116*, 157.
- [70] Zhao, F.; Harnisch, F.; Schröder, U.; Scholz, F.; Bogdano, P.; Herrmann, I., *Electrochemistry Communication* **2005**, *7*, 1405.
- [71] 白目靖寛; 吉田貞史, "薄膜工程學", 全華科技圖書股份有限公司, **2006**.

- [72] Lariminie, J.; Dicks, A., *“Fuel Cell Systems Explained”*, 2nd edition, John Wiley & Sons Ltd., **2003**.
- [73] O'Hayre, R.; Lee, S. J.; Cha, S. W.; Prinz, F. B. *Journal of Power Sources* **2002**, *109*, 483.
- [74] Cha, S. Y., Lee W. M. *Journal of the Electrochemical Society*. **1999**, *146*, 4055.
- [75] Witham, C. K.; Chun, W.; Valdez, T. I.; Narayanan, S. R. *Electrochemical and Solid State Letters* **2000**, *3*, 497.
- [76] Haug, A. T.; White, R. E.; Weidner, J. W.; Huang, W.; Shi, S.; Stoner, T.; Rana, N. *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, *149*, A280.
- [77] Xiu, Y. K.; Nakagawa, N. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151*, A1483.
- [78] Alvisi, M., Galtieri, G., Giorgi, L., Giorgi, R., Serra, E., Signore, M.A. *Surface & Coatings Technology* **2005**, *200*, 1325.
- [79] Haug, A. T.; White, R. E.; Weidner, J. W.; Huang, W.; Shi, S.; Rana, N.; Grunow, S.; Stoner, T. C.; Kaloyeros, A. E. *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, *149*, A868.
- [80] Caillard, A.; Coutanceau, C.; Brault, P.; Mathias, J.; Leger, J. M. *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 66.
- [81] Liu, H.; He, P.; Li, Z.; Li, J., *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2167.
- [82] Liu, Z.; Koh, S.; Yu, C.; Strasser, P., *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, *154*, B1192.
- [83] Koh, S.; Strasser, P., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12624.

[84] Srivastava, R.; Mani, P.; Hahn, N.; Strasser, P., *Angewandte Chemie International Edition* 2007, 46, 1.

