

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

利用 PdO 奈米片狀結構做為 Pt 觸媒擔體—直接甲醇燃料電池陽極觸媒之應用

**PdO Nanoflakes Supported Pt Nanoparticles as the Anode
Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells**

研究生：王子中

指導教授：潘扶民 教授

中華民國九十七年七月

利用 PdO 奈米片狀結構做為 Pt 觸媒擔體—直接甲醇燃料電

池陽極觸媒之應用

PdO Nanoflakes Supported Pt Nanoparticles as the Anode

Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells

研究生：王子中

Student：Tzu-Chung Wang

指導教授：潘扶民 教授

Advisor：Prof. Fu-Ming Pan



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Materials Science and Engineering

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

利用 PdO 奈米片狀結構做為 Pt 觸媒擔體—直接甲醇燃料電池陽極 觸媒之應用

研究生：王子中

指導教授：潘扶民 博士

國立交通大學

材料科學與工程研究所

摘要



本研究以改良直接甲醇燃料電池(DMFC)電極觸媒為主要的課題，利用 Sputter 濺鍍氧化鈀薄膜，再利用脈衝電鍍電鍍鉑，嘗試以 Pt/PdO/C.C. 觸媒 (Carbon Cloth, C.C.代表碳布)。利用甲醇、CO-stripping 循環伏安法及計時安培法觀察對觸媒電催化性能的效應，探討氧化鈀薄膜能增進鉑對於抗毒化的效果。利用 TEM 觀察在不同電流密度下之脈衝電鍍白金奈米顆粒之微觀結構，研究能提升白金催化的效應，同時探討白金顆粒的大小對於氧化鈀抗毒化之功效之其關連性。

實驗結果顯示，利用 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 及 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 以及不同圈數($T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$) 脈衝電鍍條件，電鍍白金於氧化鈀薄膜上，Pt/PdO 具有提升電化學催化的效果，Pt/PdO/C.C. 相較於 Pt/C.C. 具有抗毒化的功效。由 TEM 分析結果，當

白金觸媒粒徑越小，其氧化鈀薄膜抗毒化的功效越好。其最佳化條件參數以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 850 圈之白金電鍍於氧化鈀薄膜上效果最好。

關鍵詞：直接甲醇燃料電池、陽極觸媒、Pt/PdO。



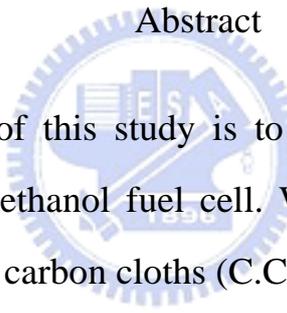
PdO Nanoflakes Supported Pt Nanoparticles as the Anode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells

Student : Tzu-Chung Wang

Advisor : Dr. Fu-Ming Pan

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract



The main object of this study is to improve the performance of the anode catalyst in direct methanol fuel cell. We sputtered deposited palladium oxide (PdO) nanoflakes on carbon cloths (C.C.) as the anode catalyst support for direct methanol fuel cells (DMFC). Well dispersed Pt catalyst nanoparticles were electrodeposited on the PdO nanoflakes using galvanic pulse anodization method. According to microscopy studies, the size of Pt nanoparticles ranged from 3 nm to 5 nm, depending on the pulse anodization parameters, such as the current density and the period of the on-off pulse cycle. Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry were used to study the methanol oxidation reaction of the Pt/PdO/C.C. anode. The use of the PdO nanoflakes and the Pt nanoparticles could greatly increase the electroactive surface area, and thus improved the electrocatalytic performance of the Pt/PdO/C.C. anode. In addition, the hydrophilic nature of the PdO surface under the electrocatalytic condition was likely to enhance the CO tolerance of the nanosized Pt catalyst.

We have found that the CO tolerance increased with decreasing the particle size of the Pt catalysts.

Key word: Direct methanol fuel cell, anode catalyst, Pt/PdO.



誌謝

感謝指導教授潘扶民老師兩年的指導。感謝口試委員吳樸偉老師、陳軍華老師、許鈺宗老師抽空參與學生我的口試。感謝這兩年來實驗上提供許多意見及對我生活上幫助的志豪及建融學長。建立我對燃電基礎的育淇學長。感謝吾愛的碩二美女夥伴靜雯及全雯生活上及談心上的扶持。感謝實驗室奮鬥的夥伴德銘、智傑、重守、宅宅、宜芳、泰權、振洋、秀瑛及怡萱，希望大家都可以順利畢業。感謝交大及逢甲桌球隊，特別感謝嘴砲球友邱仁、文慶及毓謙，跟你們打球很快樂。感謝支持我繼續唸書的家人我爸盈捷、我媽梅英、妹妹子華、小弟志宏，沒有你們也就沒有今天的我。感謝我一生的摯友學齡及阿熊，在我最低潮的時候拉了我好幾把。感謝交大的好伙伴蔚霖、韋達、修誠、俊竹、耕余，碩二下的實驗苦悶有你們陪真是一生難忘。感謝逢甲大學材料系的好伙伴子欽、景荃、銑謙、炯勳、朝文、明信，有你們這四年來的陪伴努力及考研究所，念了研究所後的互相鼓勵及扶持，是我一生的榮幸。感謝六年來對我無私的幫助我舅舅錦紹、我阿姨梅菊，從我逢甲到交大，一路上對我的幫助，我很感謝。感謝碩二下一起努力的慧雅，凌晨是屬於我跟你的工作時間，要會畫框線，也希望兩年後你能當老師，感謝愛偷塞錢給我對我很好的外公南坤，及過世的外婆喜妹，這份學歷的驕傲想跟您們一起分享。感謝 ICP-MS, Instrument Center, TMU 及王淑慧老師最後在我口試火燒屁股時，硬是生出十組數據。感謝亦

師亦友的逢甲蔡健益老師，老師給我的意見及未來，是我這輩子還要多加學習的東西。最後在考研究所的大四未能參加告別式的祖母，在碩一接到上天堂通知的外婆，及在我口試前剛過世的奶奶~~~~~
希望天堂快樂!!!此論文獻給天堂的您們。

謝謝有你們，我才能完成這本論文。才能完成這碩士學位。



目錄

摘要-----	I
Abstract-----	III
誌謝-----	V
目錄-----	V II
圖目錄-----	X I
表目錄-----	X V
第一章、緒論-----	1
1-1 前言-----	1
1-2 研究動機-----	2
1-2-1 燃料電池的種類-----	2
1-2-2 直接甲醇燃料電池現今問題-----	4
1-2-3 使用氧化鈮的動機-----	5
第二章、基本原理與文獻回顧-----	8
2-1 直接甲醇燃料電池工作原理與構造-----	8
2-1-1 流道板-----	10
2-1-2 氣體擴散層-----	10
2-1-3 觸媒層-----	10

2-1-4	質子交換膜-----	11
2-2	陽極觸媒材-----	13
2-2-1	陽極觸媒發展方向-----	15
2-3	陰極觸媒材料-----	18
2-4	電池極化現象與極化曲線-----	19
2-4-1	活性過電位-----	20
2-4-2	質傳過電位-----	20
2-4-3	歐姆過電位-----	21
2-4-4	極化曲線-----	21
2-5	反應性濺鍍-----	22
2-6	脈衝電鍍-----	24
2-7	循環伏安-----	25
	第三章、實驗方法與步驟-----	29
3-1	實驗流程-----	29
3-2	製程儀器及簡介-----	32
3-2-1	磁控電漿濺鍍系統-----	32
3-2-2	脈衝電鍍系統-----	34
3-3	分析儀器及簡介-----	34
3-3-1	掃描式電子顯微鏡-----	34

3-3-2	低略角 X 光繞射儀-----	34
3-3-3	化學分析電子儀-----	35
3-3-4	感應耦合電漿質譜儀-----	36
3-3-5	穿透式電子顯微鏡-----	37
3-3-6	電化學觸媒分析-----	38
	第四章、結果與討論-----	39
4-1	氧化鈀薄膜由 Sputter 沉積之結果與討論-----	39
4-1-1	氧化鈀薄膜之成長條件-----	39
4-1-2	濺鍍氧化鈀在不同基材-----	41
4-2	奈米白金顆粒電鍍於氧化鈀薄膜之結果與討論-----	44
4-2-1	不同表面電流密度及圈數對於 Pt/PdO 形貌及成份分析-----	44
4-2-2	奈米白金對於不同圈數及表面電流密度的電鍍量-----	50
4-3	觸媒電極之電化學活性特性分析-----	56
4-3-1	PdO/C.C. 之 Cyclic Voltammetry 測試結果與討論-----	56
4-3-2	Pt/PdO/C.C. 之 Cyclic Voltammetry 測試結果與討論-----	59
4-3-3	CO-stripping 測試結果與討論-----	65
4-3-4	Chronoamperometry 測試結果與討論-----	67
	第五章、結論-----	70
	附件一-----	72



圖目錄

圖 1-1	國際原油價格趨勢-----	2
圖 1-2	Hydrous PdO 在氧化 CO 過程中，其三種反應-----	6
圖 2-1	DMFC 發電示意圖-----	9
圖 2-2	聚四氟乙烯，結構式-----	11
圖 2-3	Nafion 膜之結構，其中 A.疏水性主幹 B.氣體可穿透之具彈性過氧碳鏈 C.含水的離子群-----	12
圖 2-4	不同Pt/Ru/Ni 比例於Pt 4f _{7/2} 軌域的XPS 圖譜-----	14
圖 2-5	Pt 與不同金屬之二元觸媒的極化曲線比較-----	15
圖 2-6	觸媒分佈 Carbon black 理想狀態-----	16
圖 2-7	SnO ₂ 分布在碳布上SEM圖譜-----	17
圖 2-8	Pt-TiO ₂ /CNTs CO-stripping (Potential vs. SCE) 圖譜-----	18
圖 2-9	Fuel cell 極化曲線圖-----	22
圖 2-10	不同材料對 Ar 離子的濺射率-----	23
圖 3-1	實驗流程圖-----	30
圖 3-2	真空電漿濺鍍系統示意圖-----	33
圖 3-3	電化學機台示意圖(a) 二極式接法 ;(b) 三極式接法-----	33
圖 4-1	濺鍍於 Si wafer 之氧化鈮薄膜(a) Plane view , 5 萬倍 ;(b)	

	Cross section , 5 萬倍-----	40
圖 4-2	濺鍍氧化鈀薄膜於不同基材(a) PdO/SiO ₂ , 5 萬倍 ; (b) PdO/SiO ₂ , 1 萬倍 ; (c) PdO/C.C. , 5 萬倍 ; (d) PdO/C.C. , 1 萬倍-----	41
圖 4-3	XRD 繞射圖形 (a) Carbon Clothes ;(b) PdO/C.C.-----	42
圖 4-4	ESCA 圖譜,此為 PdO/C.C.-----	43
圖 4-5	Pt/PdO/C.C. 十萬倍SEM圖譜(a) 參數A 10mA/cm ² -425 圈 ; (b)參數B 10mA/cm ² - 638 圈 ; (c) 參數C 10mA/cm ² -850 圈 ; (d) 參數D 10mA/cm ² -1275 圈-----	45
圖 4-6	Pt/PdO/C.C. 一萬倍SEM圖譜(a) 參數A 10mA/cm ² -425 圈 ; (b)參數B 10mA/cm ² -638 圈 ; (c) 參數C 10mA/cm ² -850 圈 ; (d)參數D 10mA/cm ² -1275 圈-----	46
圖 4-7	Pt/PdO/C.C. 十萬倍SEM圖譜(a) 參數E 15mA/cm ² -425 圈 ; (b)參數F 15mA/cm ² -638 圈 ; (c) 參數G 15mA/cm ² -850 圈 ; (d)參數H 15mA/cm ² -1275 圈-----	47
圖 4-8	Pt/PdO/C.C. 一萬倍SEM圖譜(a) 參數E 15mA/cm ² -425 圈 ; (b)參數F 15mA/cm ² -638 圈 ; (c) 參數G 15mA/cm ² -850 圈 ; (d)參數H 15mA/cm ² -1275 圈-----	48
圖 4-9	Pt/PdO/C.C. ESCA 圖譜 (a) 電流密度 10 mA/cm ² , Pt ; (b)	

	電流密度 10 mA/cm ² , PdO ; (c) 電流密度 15 mA/cm ² , Pt ;	
	(d) 電流密度 15 mA/cm ² , PdO-----	49
圖 4-10	Pt 電鍍量-----	51
圖 4-11	Pd 濺鍍量-----	51
圖 4-12	不同電流密度及圈數的 Pt/PdO TEM 及 HR-TEM 圖譜(a) 參數C , 10 mA/cm ² -850 圈 ; (b) 參數D , 10 mA/cm ² -1275 圈 ;	
	(c) 參數G , 15 mA/cm ² -850 圈-----	54
圖 4-13	白金粒徑大小分佈直條圖(a)參數 C ; (b)參數 D ; (c)參數 G---	55
圖 4-14	PdO/C.C. CV圖譜 , 0.5M H ₂ SO ₄ 水溶液 , 以及 0.5 M H ₂ SO ₄ 水溶+1 M CH ₃ OH掃描速率 : 50 mV/s , 掃描範圍 : - 0.24 ~ 0.9 V (vs. SCE) , 掃描圈數 : 第十圈-----	58
圖 4-15	0.5 M H ₂ SO ₄ 水溶液 , 掃描速率 : 50 mV/s , 掃描範圍 : - 0.24 ~ 0.9 V (vs. SCE) , 掃描圈數 : 第十圈(a) 電流密度 10 mA/cm ² , Pt/PdO/C.C. ; (b) 電流密度 15 mA/cm ² , Pt/PdO/C.C.-----	61
圖 4-16	1 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄ 水溶液 , 掃描速率 : 50 mV/s , 掃描範圍 : - 0.2 ~ 0.9 V (vs. SCE) , 掃描圈數 : 第十圈 (a) 電流密度 10 mA/cm ² , Pt/PdO/C.C. ; (b) 電流密度 15 mA/cm ² , Pt/PdO/C.C.-----	63

- 圖 4-17 0.5 M H₂SO₄水溶液，掃描速率：10 mV/s，掃描範圍：- 0.2 ~ 0.9 V (vs. SCE) ，掃描圈數：兩圈 (a)參數 C ； (b) 參數 D ； (c) 參數 G ； (d) Pt/C.C.----- 66
- 圖 4-18 1 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄水溶液，掃描時間：60 min，電壓：0.5 V (vs. SCE) ----- 68
- 圖 4-19 Chronoamperometry 2 小時，SEM 圖譜(a) 參數 C ，十萬倍； (b)參數 C ，一萬倍； (c) 參數 D ，十萬倍； (d) 參數 D ，一萬倍----- 69



表目錄

表 1-1	各種燃料電池基本特性的比較表-----	3
表 3-1	分析儀器簡稱及全名-----	30
表 3-2	脈衝電鍍參數-----	31
表 4-1	濺鍍氧化鈮參數-----	40
表 4-2	Pt 電鍍量及 Pd 濺鍍量-----	50
表 4-3	1 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄ CV測試結果-----	63
表 4-4	CO-stripping 測試結果-----	65
表 4-5	Chronoamperometry 測試結果-----	67



第一章 緒論

1-1 前言

人類對能源的大規模開發利用是在工業革命以後，起初主要是煤碳。以蒸汽機、煤炭和鋼鐵為主導因素的技術革命推動了社會生產，從依靠人力、畜力到依靠機器的變革。其實直到 20 世紀中期，煤碳依然是世界上最重要的燃料，但石油的消耗量增長迅速。特別是近半個世紀以來，石油化工和交通業的發展使石油對世界經濟和日常生活的影響越來越大，並開始成為影響國際關係和世界格局的主要因素之一。

近年來，最大的三大危機是能源危機、環境危機及糧食危機。油價過去幾年內漲了 3 倍多，每桶 100 美元的關口說破就破，現在已到 120 美元^[1]水平。煤價亦如是。環境污染亦因人類對能源的發掘及農耕發展而變得奄奄一息。

基於環境生態保護及能源危機，目前各種潔淨能源科技的發展正蓬勃發展中，所謂的「石油替代」，是讓碳系能源退出舞台而以非碳系能源取代之，包括了再生性能源如風力、水力、太陽能及氫能源等等，而「燃料電池」即是一種典型運用氫能源的例子，發展至今，由於其具有高效率、無污染的優勢，燃料電池已被視為是最有潛力的發電系統。



圖 1-1 國際原油價格趨勢^[1]

1-2 研究動機

1-2-1 燃料電池的種類



燃料電池依電解質的不同，可區分為鹼液型(Alkaline fuel cell , AFC)、磷酸型(Phosphoric acid fuel cell , PAFC)、熔融碳酸鹽型(Molten carbonate fuel cell , MCFC)、固態氧化物型(Solid oxide fuel cell , SOFC)、質子交換膜型 (Proton exchange membrane fuel cell , PEMFC)等，而通常又將質子交換膜型中以氫氣為陽極進料的PEMFC 與甲醇為陽極進料的直接甲醇型(DMFC)區分，而成為六種燃料電池。若依操作溫度來區分，也可分為高溫型(>300 °C)、中溫型(150~300 °C)及低溫型(<150 °C)燃料電池。

表1-1為六種主要燃料電池之基本特性比較^[2]。

表1-1 各種燃料電池基本特性的比較表^[2]

電池種類	鹼性 (AFC)	磷酸 (PAFC)	熔融碳酸鹽 (MCFC)	固態氧化物 (SOFC)	質子交換膜 (PEMFC)	直接甲醇 (DMFC)
電解質	KOH	H ₃ PO ₄	LiCO ₃ ³⁻ K ₂ CO ₃	ZrO ₂	高分子	高分子
陽極	Pt/C	Pt/C	Cr, Al/Ni	Ni/ZrO ₂	Pt, Ru/C	Pt, Ru/C
陰極	Metal/C	Pt/C	NiO	Sr/LaMnO ₄	Pt/C	Pt/C
流動離子	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺	H ⁺
操作溫度	室溫~90°C	180~205°C	650°C	800~1000°C	室溫~90°C	室溫~90°C
操作壓力	<60 psia	<120 psia	<120 psia	常壓	<30 psia	<75 psia
反應物	高純度氫氣	混合氫氣	混合氫氣	混合氫氣	混合氫氣	甲醇
可用燃料	精練氫氣、電解副產氫氣	天然氣、甲醇、輕油、沼氣	天然氣、甲醇、石油、煤炭	天然氣、甲醇、石油、煤炭	天然氣、甲醇、輕油	甲醇
氧化劑	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣
陽極反應	H ₂ +2OH ⁻ → 2H ₂ O+2e ⁻	H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻	H ₂ +CO ₃ ²⁻ → H ₂ O+CO ₂ +2e ⁻	H ₂ +O ²⁻ → H ₂ O+2e ⁻	H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻	CH ₃ OH+H ₂ O→ CO ₂ +6e ⁻ +6H ⁺
陰極反應	1/2O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ →2OH ⁻	1/2O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ →H ₂ O	1/2O ₂ +CO ₂ +2e ⁻ →CO ₃ ²⁻	1/2O ₂ +2e ⁻ → O ²⁻	1/2O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ →H ₂ O	3/2O ₂ +6e ⁻ +6H ⁺ →3H ₂ O
全反應	H ₂ +1/2O ₂ →H ₂ O	H ₂ +1/2O ₂ →H ₂ O	H ₂ +1/2O ₂ →H ₂ O	H ₂ +1/2O ₂ → H ₂ O	H ₂ +1/2O ₂ →H ₂ O	CH ₃ OH+3/2O ₂ →CO ₂ +2H ₂ O
池體材料	金屬	石墨	鎳、不鏽鋼	陶瓷	石墨、金屬	石墨、金屬
特性	需使用高純度氫氣做為燃料。低腐蝕性及低溫，較易選擇材料。	進氣中CO會導致觸媒中毒。廢熱可利用。	不受進氣CO影響。反應時間需循環使用CO ₂ ，廢熱可利用	不受進氣CO影響。高溫反應不需依賴觸媒的特殊作用。廢熱可利用。	功率密度高，體積小，重量輕。低腐蝕性及低溫，輕易選擇材料。	不需要使用燃料重組器，系統簡化。發電效率低且甲醇會穿透高分子膜
電池內重組可能性	不可能	可能	非常可能	非常可能	不可能	不需要
起動時間	<0.1 h	1~4 h	5~10 h	5~10 h	<0.1 h	<0.1 h
發電效率	40 %	40 %	50 %	50 %	40 %	30 %
領先廠商	IFC	IFC	ERC	西屋電氣	Ballard	JPL/Giner
技術進展	80 kW	11 MW	2 MW	10 kW	250 kW	1 kW

1-2-2 直接甲醇燃料電池

直接甲醇燃料電池與質子交換膜燃料電池同屬於高分子薄膜型燃料電池，但質子交換膜燃料電池的發展較早也較成熟，效能也較高。雖然DMFC的發電功率較傳統以氫氣為燃料的高分子薄膜型燃料電池來的低，但DMFC卻具有啟動快速、結構簡單、高能量密度等等優點，適用於各種可攜式3C產品。DMFC與PEMFC之最大不同處在於燃料(fuel)的不同，其進料為甲醇，相對於以純氫為燃料的PEMFC，安全性、製造運送的便利性皆以甲醇為較優，且甲醇為碳數最少的醇類，電化學活性大，所以DMFC成為各國致力研究的目標。目前的可攜式電子產品如筆記型電腦、行動電話與個人數位助理(PDA)在功能越來越多的情況之下，電量的需求也與日遽增，目前普遍使用的鋰離子充電電池儘管其能量密度正逐年提高，但很快就會達到極限，而甲醇具有極高的能量密度，美國Manhattan Scientifics公司曾評估DMFC用於行動電話之待機時間及通話時間分別為6個月及14天，較目前的鋰電池約1星期及3小時高出甚多^[3]，因此DMFC效能的提升將是值得期待且極具經濟效益的課題。

但直接甲醇燃料電池有不少缺點及問題極需改進，列舉如下^[4]：

(1) 陽極觸媒的活性不夠高，電極反應動力不佳，容易被反應中間物的一氧化碳(CO)所毒化。為了解決上述的白金毒化的問題，通常會使用PtRu合金抗毒化。近年來，有研究成果發現Ru在酸性環境條件下會於質子交換

膜中不必要的滲透 (Crossover) 至陰極，造成其效益降低。【5·6】

(2) 甲醇於質子交換膜中不必要的滲透 (Crossover) 至陰極，干擾陰極還原反應進行，形成混合電位 (Mixed-Potential) 現象。為防止甲醇滲透過質子交換膜，降低甲醇利用率與反應性，需對質子交換膜進行改良研究；

(3) 甲醇與觸媒反應過程中產生的二氧化碳氣泡排出時會阻礙甲醇的進入降低觸媒轉換效率；

(4) 系統整合技術尚未完全成熟，致使生命週期與系統放電性能等電池的實用性以及電功率與熱管理等安全性亦尚未成熟；

(5) 電池製造成本過高，影響電池商業化推行及電池普及。



1-3 使用氧化鈮的動機

氧化鈮晶體屬於 **Tetragonal** 結構，其應用的範圍很廣泛。對於使用在 DMFC 的使用動機，列舉如下：

(1) 抗毒化

Seung-Hoon Oh 等人提出^[7]，對於(hydrous and anhydrous)的氧化鈮粉末，它可以在低溫下(<100 °C)促使一氧化碳氧化。對於如何促一氧化碳氧

化，提出三個要點：

(a) 藉由PdO的O或是OH⁻，來促使CO氧化成CO₂

(b) 利用可以化學吸附氧氣，促使CO氧化成CO₂

(c) 由PdO接兩個OH⁻，使之組成水，留下PdO的表面

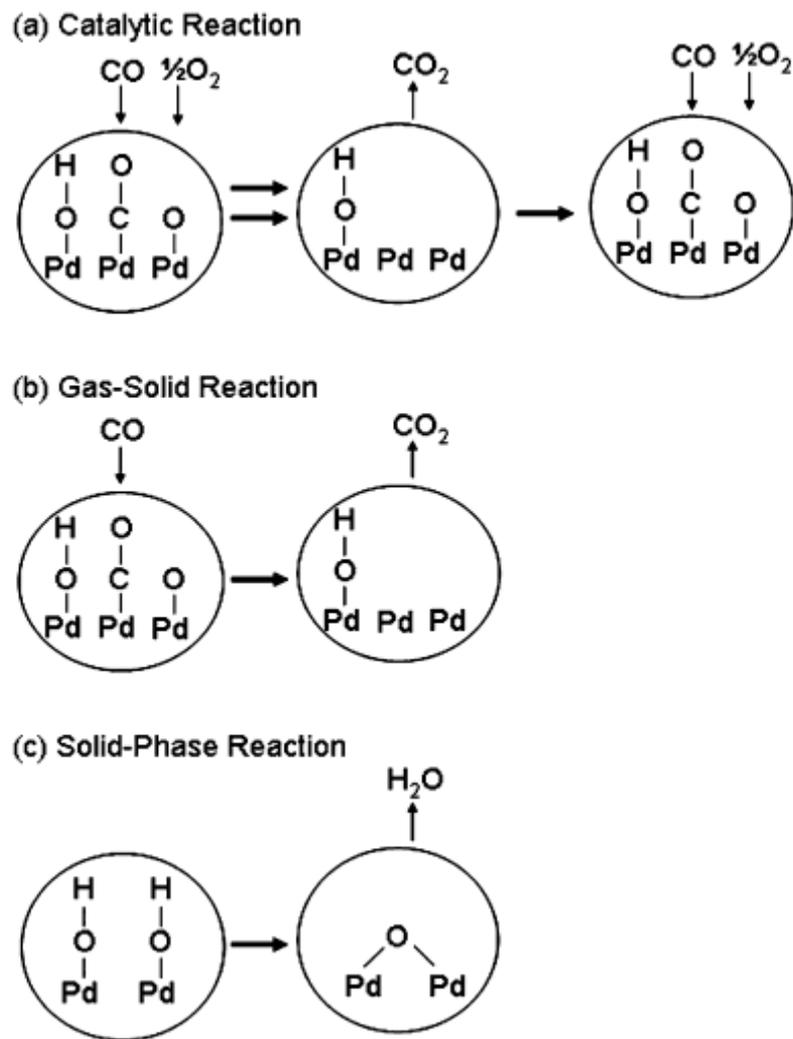


圖 1-2 Hydrus PdO在氧化CO過程中，其三種反應^[7]

(2) 導電性

Key-Taeck ParK等人提到^[8、9、10、11]，氧化鈮因為有強的3d軌域且是非磁性材料的半導體，故能隙(energy gap)很難被定義。量測多晶的氧化鈮薄膜其能隙接近1.5 eV，也有接近於0.8 eV，而單晶的氧化鈮顯示出有強的Lorentz-oscillator-type則是接近2.5 eV。故我們可以知道氧化鈮材料其導電性接近於半導體跟導體之間。

(3) Sputter濺鍍

利用Sputter作反應性濺鍍氧化鈮薄膜，可以製備大面積的氧化鈮薄膜，對於製備貴金屬氧化物可以有效的降低製程成本。



第二章 基本原理及文獻回顧

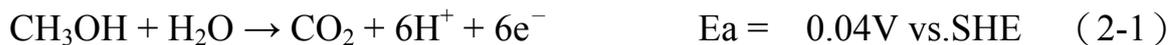
2-1 直接甲醇燃料電池工作原理與構造^[12]

直接甲醇燃料電池 (Direct methanol fuel cell, DMFC) 是以質子交換膜燃料電池 (PEMFC) 為基礎而發展的燃料電池。使用甲醇作為燃料，主要是由流道板、擴散層、陰陽極觸媒、質子交換膜等幾個部件所組成。產生電能過程如下(圖2-1)：

- (1) 將加溫至電池操作範圍 (約 $60^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$)的甲醇水溶液經流道板及分離板傳送至陽極觸媒。
- (2) 甲醇被吸附在陽極觸媒表面，進行連續電催化脫氫反應，生成電子、氫離子與 CO_2 。
- (3) 氫離子通過質子交換膜到達陰極、電子經外電路傳導至陰極。
- (4) 穿越過薄膜的氫離子、外電路所提供的電子在陰極與氧結合成水。

其化學反應式如下：

陽極半反應：



陰極半反應：



總反應：



因此上述步驟中由進料至完成整個電化學反應需經流道板、氣體擴散層、觸媒層、質子交換膜，其中質子交換膜、陽極、陰極之組合又稱為膜電極組(Membrane electrode assembly, MEA)，扮演著整個燃料電池核心的位置，以下簡單介紹各零組件功用：

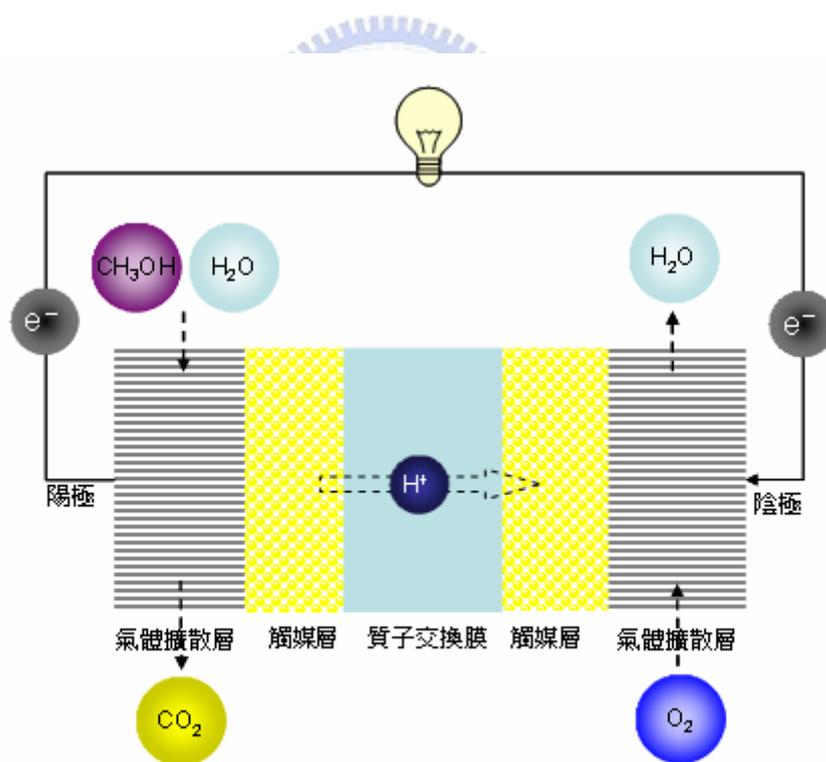


圖 2-1 DMFC 發電示意圖

2-1-1 流道板

位於陰極及陽極兩側之氣體擴散層外部，有許多凹槽(氣、液體流道)的板子，提供反應物(Fuel)進料輸送到氣體擴散層之通道，及產生電子傳導至外部電路。

2-1-2 氣體擴散層

為一多孔性材料使觸媒層固定於高分子電解質薄膜上，觸媒在反應進行中不致脫落，並且讓反應物氣體擴散至電極表面之觸媒層、產生之電子導離陽極進入外電路同時將經外電路來的電子導入陰極。由於DMFC 運轉時陰極產物為水，氣體擴散層同時具有輔助水的管理作用，在其內部保持適當的水蒸氣，使MEA 維持潤濕狀態並讓陰極產生的水排除，避免陰極反應物輸送受阻礙不利反應之進行。綜合上述，氣體擴散層必須是多孔性材料、電的良導體、表面也必須有適當的疏水性質。

2-1-3 觸媒層

為反應發生的地方。其作用為降低反應起始需要的活化能，與加速反應速率。陽極觸媒使甲醇氧化分解成氫質子與電子（詳述於2-2），陰極觸媒使氧氣或空氣之氧分子與氫離子和電子反應生成水（詳述於 2-3）。

2-1-4 質子交換膜

質子交換膜即高分子電解質，為高分子分子鍊上鍵結離子官能基。一般高分子電解質可分成：(1)陰離子型；(2)陽離子型；(3)兩性高分子電解質三種。DMFC中質子交換膜的功能為：

- (1) 傳遞陽極反應產生的質子 (Proton, H^+) 至陰極，與透過外電路的電子結合，讓電池的全反應能持續進行；
- (2) 隔絕甲醇在未反應前自陽極滲透到陰極，故良好的DMFC質子交換膜應具備良好的隔離性、高質子傳導率、高機械強度、化學及熱安定性與成本低廉等特性。

目前最常使用的是美國Du Pont 公司開發的Nafion 膜，是一種聚氟磺酸鹽(Perfluorosulfonic acid)的陽離子交換膜，其主幹為聚四氟乙烯，結構式如下：

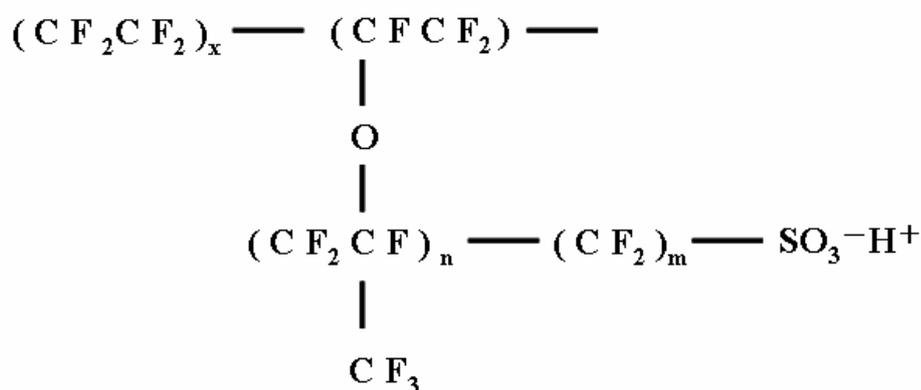


圖2-2 聚四氟乙烯，結構式

結構包括固定的疏水性主幹(Rigid hydrophobic backbone)、氣體可穿透

之具彈性過氟碳鏈 (Flexible perfluorocarbon)及含水的離子叢群(Ion cluster)三部分，如圖2-3 所示^[13]。陽離子是以水合離子的形式在離子叢群的孔道中傳遞，Nafion 因內含適當的含水量、耐酸鹼、耐高溫、重量輕、機械強度高及易於加工等特性，因此被廣為使用。

其中Nafion 117 膜離子傳導性雖好，但其價格昂貴且無法防止甲醇滲透(Crossover)，且隨甲醇濃度提高，滲透的發生更為嚴重。後來逐漸研發出其他如 Nafion 115、Nafion 112 一系列改善此缺點的膜，但是開發防止甲醇穿透的固態高分子電解質，仍為發展DMFC 的關鍵因素之一。

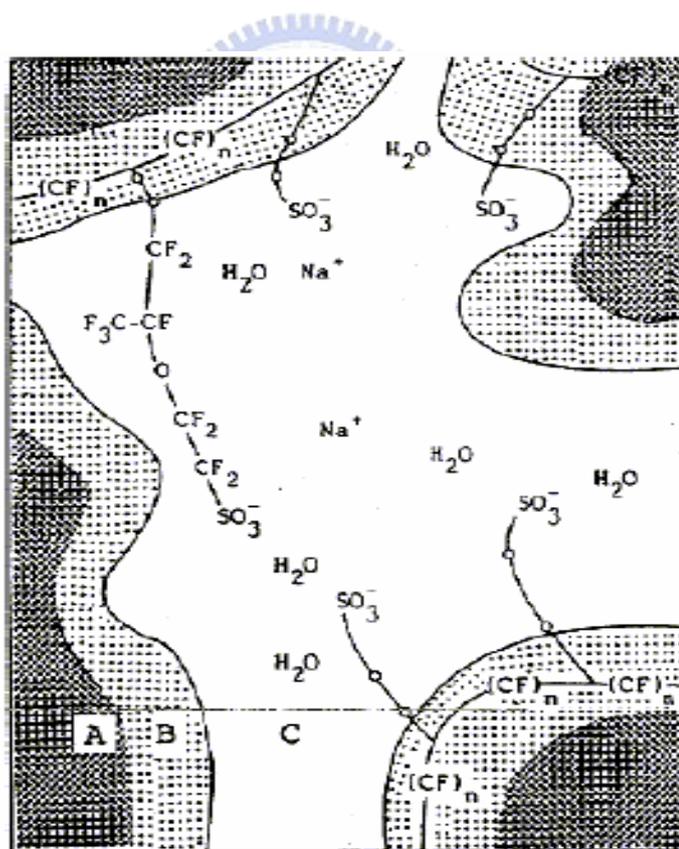


圖 2-3 Nafion 膜之結構，其中A.疏水性主幹 B.氣體可穿透之具彈性過氟碳鏈C.含水的離子群^[13]

2-2 陽極觸媒材料

由於鉑 (Platinum, Pt) 較其他金屬可在較低的電位下使甲醇氧化，現今陽極觸媒材料均以鉑為主。然而甲醇氧化過程伴隨著中間產物一氧化碳 (CO) 產生，容易吸附於Pt 原子上且不易脫附，使觸媒反應面積減少阻礙觸媒繼續催化甲醇氧化，造成所謂的毒化 (Poisoning) 現象。為了解決這個問題，目前主要添加其他金屬於Pt中來改善，利用第二種金屬加速Pt 表面吸附的CO 氧化成二氧化碳，增加Pt 原子表面與甲醇再接觸的機會。通常在Pt 為主的觸媒中，添加第二種元素亦能增強觸媒催化活性^[14]，例如：Pt 添加Ru 成為Pt-Ru 觸媒時，Ru 可於較低電位將H₂O 氧化成氫氧根 (-OH) 使之吸附於 Ru 原子表面，(-OH) 亦為CO 氧化反應所需的中間物，有助於吸附在Pt 表面的CO 氧化成CO₂，而Pt 則吸附甲醇經表面反應 (Surface reaction) 將甲醇氧化，一般人稱之為雙功能作用 (Bifunctional mechanism)^[15]，即兩種金屬在進行催化反應時有互補的作用。

另外第二種元素可以改變Pt 的電子組態與反應路徑。J. H. Choi等人添加 Ni 形成Pt₅₀Ni₅₀/C、Pt₅₀Ru₄₀Ni₁₀/C 觸媒，其催化效果比Pt₅₀Ru₅₀/C 佳，並由XPS 分析發現，Ni 造成Pt 束縛能 (binding energy) 偏移造成電子轉移，使Pt 電子組態改變，如圖 2-4 所示^[16]。常見的 second metal 有Ni^[16]、Au^[18]、W^[19]、Sn^[20]、Mo^[21]、或部分金屬氧化物提高對CO 的容忍性^[22-23]。文獻^[17] 中比較Pt中添加不同金屬，發現Pt-Ru/C 具有最佳的催化活性，

如圖 2-5 所示。多數學者提出Pt₅₀Ru₅₀/C 會有最佳的活性^[24-26]，Pt/Ru 二元觸媒亦可依不同原子比例再添加其他金屬，如：Fe、Co、Ni 等，形成三元或四元觸媒，提升觸媒催化效果，如Pt₄₅Ru₄₅Fe₁₀/C^[58]、Pt-Ru-Os-Ir^[27]、Pt-Ru-Rh-Ni^[28] 等，Park 等人並針對各原子電子組態進行 XPS、XANES 研究^[28]，發現提升活性的原因為第三、四金屬使觸媒表面Pt 原子幾乎以Pt⁰ (價數)的狀態存在，比起單獨的PtRu 中Pt 原子會有Pt⁰、Pt²⁺、Pt⁴⁺，對於甲醇的氧化反應，Pt⁰、Pt²⁺、Pt⁴⁺ 有更好的穩定性與甲醇發生反應。

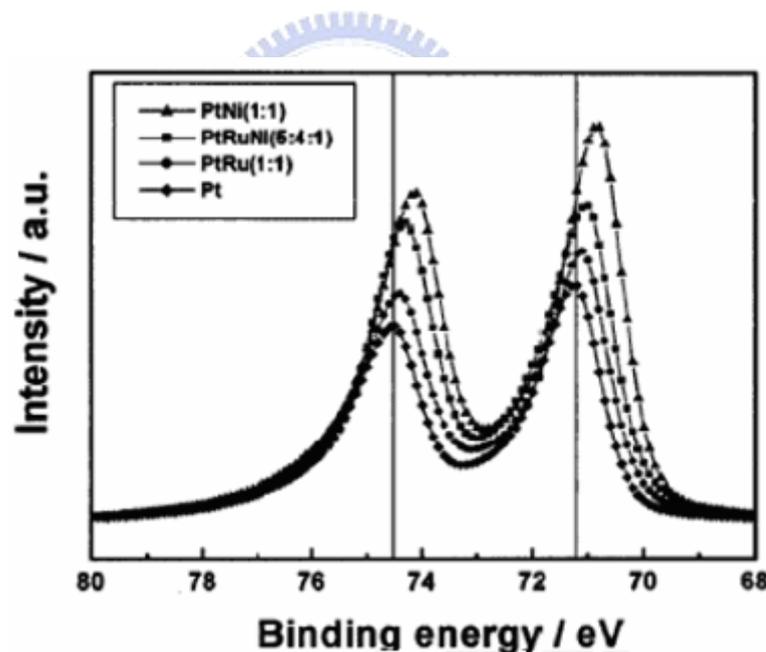


圖2-4 不同Pt/Ru/Ni 比例於Pt 4f_{7/2} 軌域的XPS 圖譜^[16]

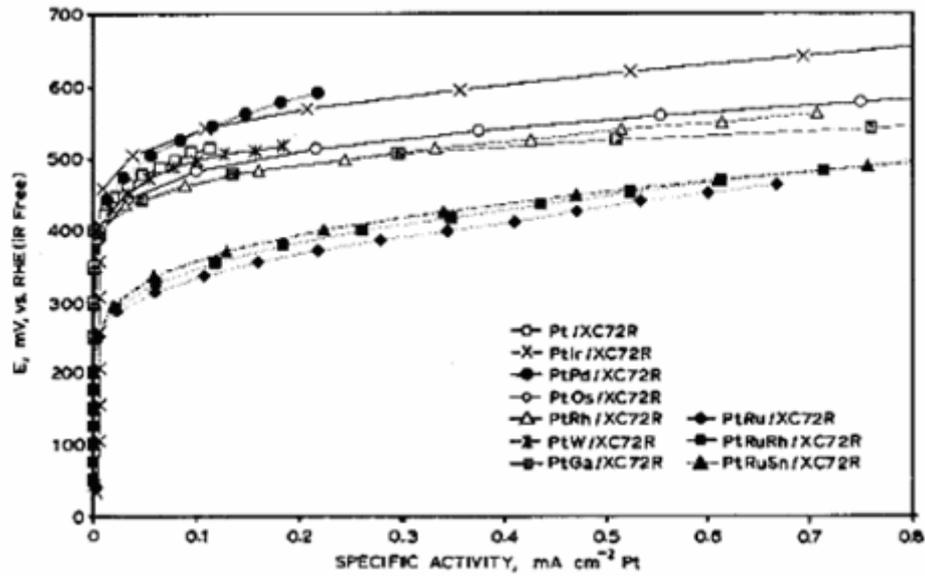


圖2-5 Pt與不同金屬之二元觸媒的極化曲線比較^[17]

2-2-1 陽極觸媒發展方向

目前發展的方向主要有二：

(1) 增加觸媒的反應面積

主要是以不同物理化學的方法製備出奈米級觸媒微粒，並使其均勻分佈在碳載體，提高與反應物甲醇的接觸面積，理想結果如圖2-6 示。但實際上製備過程中，觸媒金屬顆粒自其前驅物之粉體顆粒會在液相中以離子型態存在與碳載體接觸附著到碳材上，或以毛細現象吸附至碳材孔道內部，再經由還原形成觸媒粒子。整個過程中非常複雜且受到前驅物的濃度、還原溫度、與還原劑反應等因素，並不像圖 2-6^[33] 皆能分散非常均勻附著於碳載體上，如何使其分散均勻，成為重要的目標。其解決方法有二：

(a) 使用不同製備方法

金屬奈米粒子的製備常使用如共沈澱法、含浸法、膠體法等。目前皆以製備粒徑小分散度佳之奈米粒子為目標。

(b) 不同類型觸媒擔體的開發

一般DMFC 使用之觸媒載體通常為碳黑或其他碳材。如表面為親水性質之 zeolite、具有較大表面積之孔洞性導電高分子材料可選擇^[35]。近年來，開始對於金屬氧化物當觸媒擔體的研究^[34、54、55、59]，Madhu Sudan Saha^[34、54]等人使用SnO₂ 金屬氧化物當觸媒擔體，除了具備化學穩定性，導電性也較佳以外，對於白金具有強的鍵結，對於某些金屬氧化物，像WO₃^[55]其因為表面易吸附H⁺ 具有抗CO毒化功效。

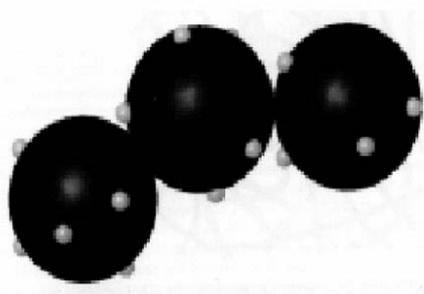


圖2-6 觸媒顆粒分佈Carbon black理想狀態^[33]

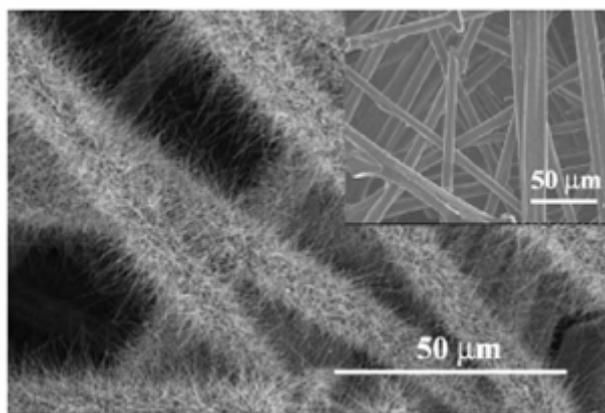


圖 2-7 SnO₂分布在碳布SEM影像^[54]

(2) 減緩陽極觸媒在反應過程中的毒化程度

除了添加第二金屬至Pt 中之外，以部分種類的金屬氧化物亦可增加提供氧原子的速率提高對CO的容忍，Goetz 等人製備Pt-Ru-WO₃^[38]，與E-TEK 於95 °C下進行以蒸汽甲醇進料之單電池放電測試^[40]，結果前者比後者有更好的活性。對於以氫氣進料之PEMFC，在75 °C、150 ppm CO 進料時也都較後者有更好的性能。Chen 等人^[39]則以自製之 RuO₂•xH₂O 做為觸媒載體製備不同Pt/Ru 比例之 Pt/ RuO₂•xH₂O 進行半電池電化學活性測試，發現觸媒中 Pt/Ru = 1/2 時可比含有相同金屬含量之E-TEK (Pt/Ru = 1/1)觸媒有較佳之電流密度，主要由於RuO₂ 中Ru並不是以Ru(0) 存在，因而對甲醇有較大的活性；並且 Pt 在RuO₂ 上的分散度佳，使Pt、Ru 接觸位置多，RuO₂ 可隨時供應氧原子給 Pt 有利Pt將表面吸附的 CO 氧化成CO₂。

Huanqiao Song^[57] 等人製備Pt-TiO₂/CNT亦有不錯的抗毒化功效。如圖2-8

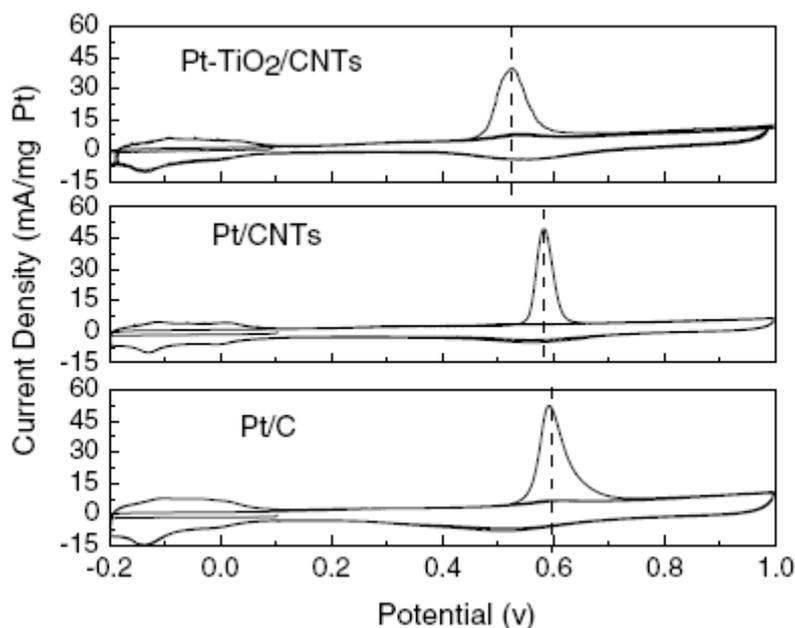


圖 2-8 Pt-TiO₂/CNTs CO-stripping(Potential vs SCE) 圖譜^[57]

2-3 陰極觸媒材料

陰極觸媒材料本身必須具有高氧氣還原活性與活性材料的穩定性。長期以來研究上並無太大突破，現今仍以Pt 為主，和陽極一樣長久以來使用最多的白金電極價格昂貴且礦藏稀少，近年來陰極材料的研究趨勢除了降低白金的負載量；另一方面為發展新的陰極材料取代白金電極。因陽極的甲醇會穿透薄膜到達陰極，若僅提高陽極觸媒活性或控制甲醇進料速率設法降低甲醇的穿透，仍有少量的甲醇會到達陰極，使陰極上的鉑觸媒進行催化反而造成對氧氣催化的效率降低。特別是，當為了提升電池整體電流密度而增加陽極端甲醇進料時，會有更多甲醇穿透到陰極而損失，因此發展對甲醇有化學惰性的陰極觸媒、尋找最適當甲醇進料濃度也是直接甲醇燃料電池另一項待突破的關鍵工作^[36, 37]。Tang 等人以不同Pt/Cr

原子比(1 : 1、1 : 2、1 : 3)之 PtCr/C進行對甲醇催化反應發現比 Pt/C觸媒活性較差，表示對甲醇有高度的容忍性^[36]。在 XRD中發現 PtCr/C 合金粒徑都較 Pt/C大，EDX 下 PtCr合金表面原子分佈均勻，因此活性降低的原因可能是結構、粒徑、表面組成的改變所造成，可用於陰極觸媒。

2-4 電池極化現象與極化曲線^[12]

由前述電池總反應（式 2-3）看來，DMFC 中甲醇與氧氣的轉換效率應該很高，但實際上由於陰陽極的反應並不完全，而且反應物通過電池外部層層組件時，如氣液體傳送、吸附、脫附、擴散等皆存在部分阻力，造成整體效率不如預期，使電極電位出現與可逆電位（電極表面進行之正、逆反應速率相等時之電位）有所偏離，此一現象稱為極化（Polarization）。造成電池在放電時輸出電位比起理論值（1.19V）小的多且隨著電流密度增加而減少，如圖2-9 所示^[42]。在相同電流密度下，理想輸出電位與實際輸出電位的差，便稱之為過電位（Overpotential）。其關係式表示為：

$$E_{\text{cell}} = E_n - \eta_{\text{all}} \quad (2-4)$$

上式中：

E_{cell} ：電池輸出電位

E_n ：電池反應之二極的平衡電位差

η_{all} ：電池反應之過電位

過電位型式可分成下列三種：

2-4-1 活性過電位 (Activation overpotential)

此類過電位位於活性極化區 (圖2-9 I 區)，低電流時電化學系統的阻力主要反映在活性過電位。由於氧氣還原反應的反應活性小於甲醇的氧化活性，所以當此型燃料電池操作在低電流時阻抗主要來自於氧氣的還原反應。一般而言增加電池反應的溫度以及在製備電極時增加觸媒的活性位置 (Active site) 等方法均可有效的降低活性過電壓。

2-4-2 質傳過電位 (Mass transfer overpotential)

圖2-9 III 區，又稱為濃度極化區，造成質傳過電位主要的原因是克服電極表面擴散層內反應物的擴散阻力。當燃料電池電極表面上的反應物反應消耗，進料反應物來不及擴散至電極表面持續進行後續反應時，整個系統電化學反應速率由反應物的擴散速率所控制。如DMFC 中，電池操作在高電流低電位時，由於此時電池反應速率很快，陽極會有許多二氧化碳氣泡生成，二氧化碳若來不及排除，將會聚集在電極表面，阻礙甲醇擴散到電極；而陰極會有許多的水在表面生成，隨著反應不斷進行，陰極表面的水開始累積，當這些水累積到某一程度後便會將陰極上一些用來進行反應的三相點遮蔽，造成氧氣質傳的困難。此二者都會造成質傳阻抗，關於此問題，一般陽極可由改善擴散層及流場板，陰極可增加氧氣壓力或者是增加電極疏水性的方式加以克服。

2-4-3 歐姆過電位 (Ohmic overpotential)

圖2-9 II區，發生原因為電子在電極中傳導及離子在電解液中流動時，電極反應在其表面形成附著之薄膜或電極本身含有雜質，這些因素都會使電極的內電阻增加。歐姆過電壓產生的電阻為一定值，只與質子交換膜的種類、含水量及薄膜厚薄有關，不受電池的放電電壓與電流的影響。故降低電解質歐姆極化損失的方法在於使用具有較高導電度的電極材料或質子交換膜，減少質子交換膜厚度等，均可有效的改善減少電池的歐姆過電位。

2-4-4 極化曲線

電流-電壓(IV)曲線的分析是指當電流漸增時，電極的電壓隨之變化(極化)的情形。當電壓的變化量越少(極化的程度越低)，則代表電極片的工作狀態越穩定，所以我們可用IV 曲線來判斷膜電極組(Membrane Elect-ode Assembly, MEA)的工作效能。若把電化學測試系統中的一個電極以參考電極取代，則可測量觸媒電極反應的效能，此為半電池的分析方法。

圖2-9 為典型的燃料電池極化曲線，橫座標為通過燃料電池之電流密度，縱座標則為燃料電池的輸出電壓。沒有淨電流通過時燃料電池的理想電壓為 E_{0cell} ，一旦燃料電池輸出電流對外作功時，由於陰陽極存在活性極化、濃度極化及歐姆內阻，實際輸出電壓會變成 E_{cell} 。所以燃料電池的實際輸出電壓為理想電壓減去所有極化造成的過電位，也就是：

$$E_{cell} = E_{0cell} - \eta_{act} - \eta_{conc} - \eta_{ohm} \quad (2-5)$$

因此燃料電池設計的重點之一就是要盡量避免極化現象的產生，也就是設法降低電池中的活性過電位(η_{act})、濃度過電位(η_{conc})及歐姆過電位(η_{ohm})。

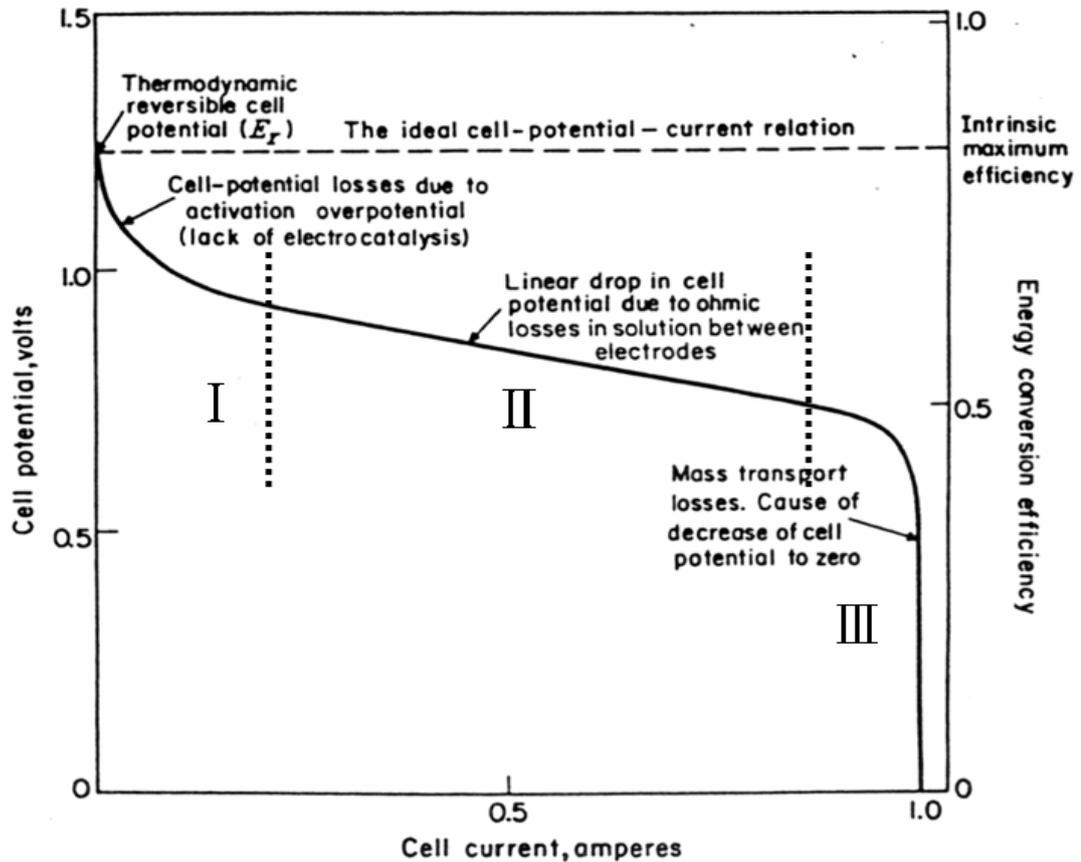


圖 2-9 Fuel cell 極化曲線圖

2-5 反應性濺鍍 ^[29、30、31、32]

氧化物濺鍍可將欲濺鍍化合物製作成靶材，利用射頻濺鍍方式將化合物薄膜沉積於基材上，但此種方式卻容易造成所沉積薄膜中，由於不同物質對於離子濺擊率有所不同，如圖2-10 為Ar 離子對於不同靶材的濺擊率，故所形成薄膜通常會有氧成分不足的情況發生。故氧化物靶材濺鍍時，通

常會通入氧氣與原本濺鍍氣體(氬氣)形成混合電漿，以彌補氧化物薄膜氧原子之不足。另一種方式則是改用金屬靶材並於濺鍍時通入氧氣/氬氣混合氣體，形成混合電漿後，當氬離子將靶材金屬濺擊出金屬表面進入電漿時，其金屬原子會於電漿中與氧化合，形成氧化物沉積於基材上；或是當金屬原子沉積於基材後，與氣體當中之氧離子化合形成氧化物。此種將少量氧氣通入氬氣以形成混合電漿，藉由調控濺鍍電漿瓦數、濺擊氣體流量、反應氣體流量、基板溫度以及工作壓力而將金屬於濺鍍時產生反應以沉積金屬化合物的方式稱為反應性濺鍍。

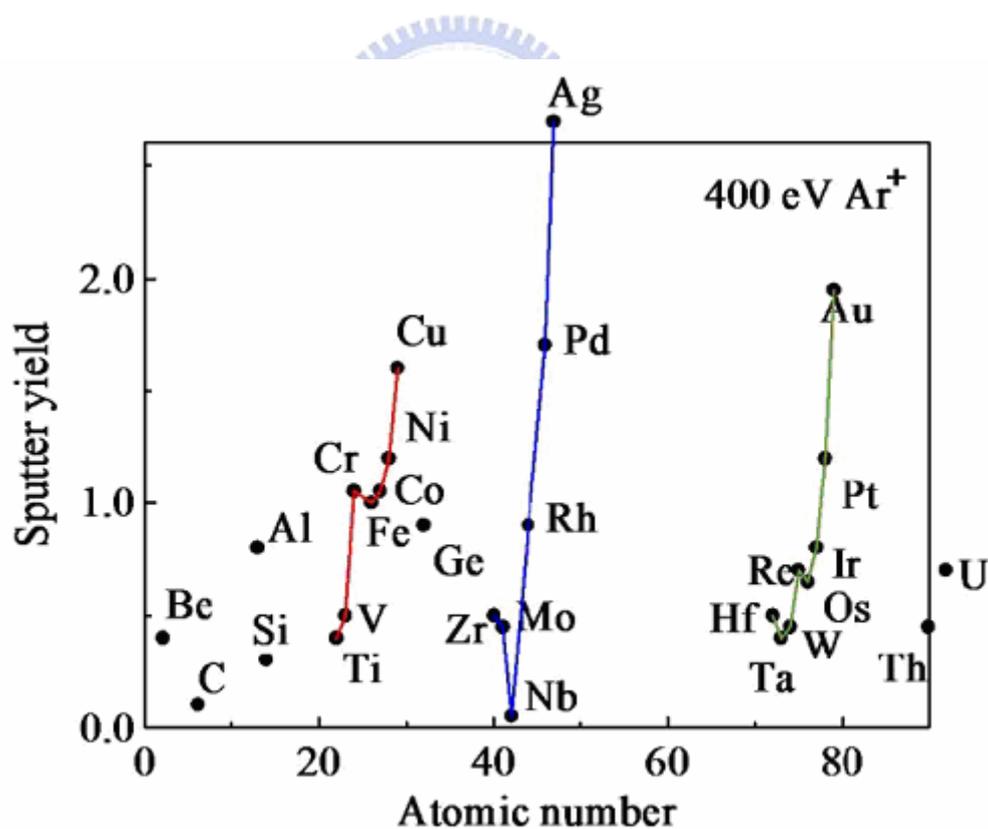


圖2-10 不同材料對Ar 離子的濺射率

2-6 脈衝電鍍^[41]

脈衝式電鍍(pulse plating)係指應用脈衝電流(pulse current)施行電鍍操作，脈衝電流由控制電源之啟閉時間與電流方向，使得電流時有時無，形成脈衝，脈衝電流的操作方式與一般的直流電鍍製程相同，包含各種加成(superimposed)與往復式(reverse)等之波形，但是可大略分為兩種：

- (1) 開一停式脈衝電流(on-off)
- (2) 週期性逆衝電流(periodical reverse)

主要作用：

- (1) 減少尖端與凹處的沉積速率的差異(開一停式脈衝電流)
- (2) 將尖端的沉積物以反向電流溶解(週期性逆衝電流)

脈衝電鍍與直流電鍍最大之不同點在於直流電鍍為連續反應，而脈衝電鍍於斷路時(off-time)反應停止，僅於通路時(on-time)才有析鍍進行，因此脈衝電鍍可利用較大之電流密度而不致使鍍層被燒壞(burned)或形成粉晶，也因為如此，利用脈衝電鍍所獲得之鍍層性質與直流電鍍層有所不同，能得到光亮或平滑的鍍層，使晶粒細化。脈衝電鍍造成鍍層性質與直流電鍍者不同，可能由於脈衝電流改變了擴散層(diffusion layer)之結構以及鍍層之析鍍方式所致。脈衝電鍍過程中，於通電時電極附近之金屬離子在短時間內被還原，造成電極表面與溶液之間出現濃度差。在Pulse-off的週期中，鍍液內之金屬離子藉由擴散作用補充所消耗的金屬離子濃度，使

電鍍在非常高的表面濃度下進行，使具有高的成核速率，而阻礙了晶粒成長。由於一般脈衝電鍍多採用較高之電流密度，其所外加之電位較高，且於off-time 時之擴散作用，使脈衝電鍍時之電極與溶液界面之金屬離子濃度高於直流電鍍，使得吸附離子(ad ion)於鍍層表面擴散速率降低，結晶成核的機率增加，結晶成長緩慢，如此將造成鍍層晶粒細化，但也有可能鍍層有促使表面活化之物質吸附於其上，使得在斷路時產生再結晶(recrystallization)現象，反而造成晶粒粗化

2-7 循環伏安^[41]

循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)是電化學分析最常見的一種量測方法，主要原理是對工作電極施加一三角波，讓電位由一電位掃描至另一電位，再掃描回原來的電位，在轉向發生時的電位稱之為切換電位(switching potential, E_s)，同時記錄測量的電流；通常在測量時不放攪拌石攪拌。循環伏安法主要是探討電極表面反應之動態行為，藉由改變控制參數(如：電位、掃描速率、掃描圈數)來達到分析的結果，其應用於物種之定性、定量分析及電極反應機構的探討與電極電催化活性面積的量測等。正掃描和負掃描的切換電位通常選擇在溶液氫氣和氧氣產生的電位之間，其優點為可利用氧化以及還原反應來除去影響電極作用的雜質。循環伏安法是一個可逆電位掃描方式(reversible potential scan)控制電位的電化學方法，對一靜止溶液固定其工作電極，施予循環電位掃描，觀察其電流變化情形，

繪成電位-電流 (E-i) 變化圖，進一步研究在電極-溶液介面處，形成電子轉移之熱力學及動力學相關資訊。掃描速率對循環安伏法而言是相當重要的參數，因為應用目的的不同，掃描速率大致可分為兩類：

(1) 緩慢掃描 (slow sweep)

當電位掃描速率非常緩慢時，實驗是在近乎穩定狀態 (steady-state) 條件下進行。在此種情況下，電位掃描速率 (v) 除了確保在每一電位均使系統有效達到穩定狀態外，其並不具重要意義。當逆向掃描時，假使掃描速率夠慢，也不會影響電流與電位的關係，然而，這是相當少用的情形，因為電極表面在掃描期間會改變，大多數情況是生成氧化物，這些氧化物會在比生成電位更低之負電位時進行還原反應，並且經常使電極表面失去其活性。

(2) 快速掃描 (fast sweep)

電位掃描速率通常是在每秒0.01 至100 伏特 (V/s) 範圍，若研究母體溶液中物種之氧化或還原反應，低掃描速率限制是由維持實驗全時間小於10 至50 秒來決定，即必須在對流質轉變為重要因素前完成實驗，高掃描速率限制是由二重層充電效應以及 iR 電位降兩者來決定。若研究電極表面物種氧化或還原反應，吸附於電極表面具氧化還原行為之物種，是在受活化控制步驟時並在攪動溶液中執行實驗，但此部份低掃描速率限制是由溶液中殘存雜質之背景電流來決定，而高掃描速率限制是由 iR 電位降以及儀

器來決定。循環伏安法可於數分鐘之內得知氧化還原電位，可逆性氧化還原偶均產生一組波峰，即一陽極與一陰極，且集中於 E° 處。於不導致溶劑電解及電極分解之範圍內，循環式伏安圖可迅速顯示於電極進行氧化反應之各種物質。然而，形式電位需明顯不同才能解決氧化還原偶之波峰。當電壓掃描極速，以致實驗發生電極周圍區域與大部分溶液孤立，故無充分時間以擴散方式將物質轉移於大部分溶液至電極表面周圍區域。對每一波峰而言，自基線經形式電位區域，電流上升之方式與伏安法相同，即藉電解速度，且依電極電位與氧化還原偶之形式電位不同而定，濃度之下降只發生於電極附近之孤立區域，而不發生於大部分溶液。在循環伏安法中，電位是在兩個設定電位數值間反覆做線性掃描。通常在第一循環和第二循環掃描的電流-電位曲線會有明顯的不同。但經過5至10次掃描後，整個系統就會穩定下來，此時電位與電流間的變化便會沿著相同軌跡行進，而不再與循環週期有關。此種狀態稱為穩定狀態電位-電流圖

(steady-state voltammogram)。一般而言，對於只有電荷轉移而無化學反應的系統而言，第二循環以後的掃描無法得到進一步的資訊；然而，對於同時具有電荷轉移及化學反應之系統而言，第二循環以後的掃描卻可得到進一步的資訊。定義解釋循環伏安圖的規則：

- (a) 橫座標為電位座標，右側為負電位，左側為正電位，這種規則是源自於極譜法。

- (b) 越往右電位越負，還原電位往上增加，稱為陰極電流 (cathodic current)，以 i_c 表示，反之，稱為陽極電流 (anodic current)，以 i_a 表示。
- (c) 電壓自零開始掃描，往較正電位之電壓掃描為正掃描 (positive scan)，反之，則稱為負掃描 (negative scan)。
- (d) 以氧化 (陽極) 說明陰極與陽極波峰電位電流。最初掃描朝向較正電位，以致於引起化合物的氧化，而後掃描逆回。陰極波峰因先前掃描之氧化物發生還原所致，原氧化產生陽極波峰。
- (e) 當陰極電流達波峰時之電位稱為陰極波峰電位 (cathodic peak potential)，反之，當陽極電流達波峰時之電位稱為陽極波峰電 (anodic peak potential)。



第三章 實驗方法與步驟

3-1 實驗流程

本實驗利用Sputter 濺鍍氧化鈮薄膜在碳布基材上面，再利用脈衝電流電鍍白金於氧化鈮薄膜上。利用材料分析(SEM 、XPS 、ICP-MS 、TEM)以及電化學分析(CV 、CO-stripping 、CA)等，探討Pt/PdO/C.C. 觸媒對於DMFC 之陽極觸媒做探討。

實驗流程如圖3-1所示：

- (1) 碳布前處理：碳布使用碳能科技公司 (CeTech)，碳布型號 WOS1002 ，先以酒精及去離子水清洗，在浸泡於5 M硝酸24 小時。在80⁰C 烘三小時。
- (2) 磁控電漿濺鍍：前處理好的碳布，置於Sputter 抽真空至 6×10^{-6} torr。預打5 分鐘，其目的要清除靶材表面髒汙及氧化物。利用Ar/O₂比1:1 作反應性濺鍍。其濺鍍條件參照表4-1。
- (3) Galvanic pulse電鍍：磁控電漿濺鍍於碳布的氧化鈮，置於1 mM H₂PtCl₆ + 0.1 M 檸檬酸鈉水溶液裡。使用二極式接法，如圖3-3(a) ，陽極是白金電極(表面積為1.75 cm²)，陰極是利用自製的鐵弗龍夾具以圓圈為直徑，其表面積為0.78 cm²。以鐵弗龍夾具的面積控制其電流密度為10 mA/cm²及15 mA/cm²。其T_{on} (200 ms) + T_{off} (600 ms)為一圈，控制圈數分別為425、638、850及1275圈電鍍白金。(參數見於表3-2)

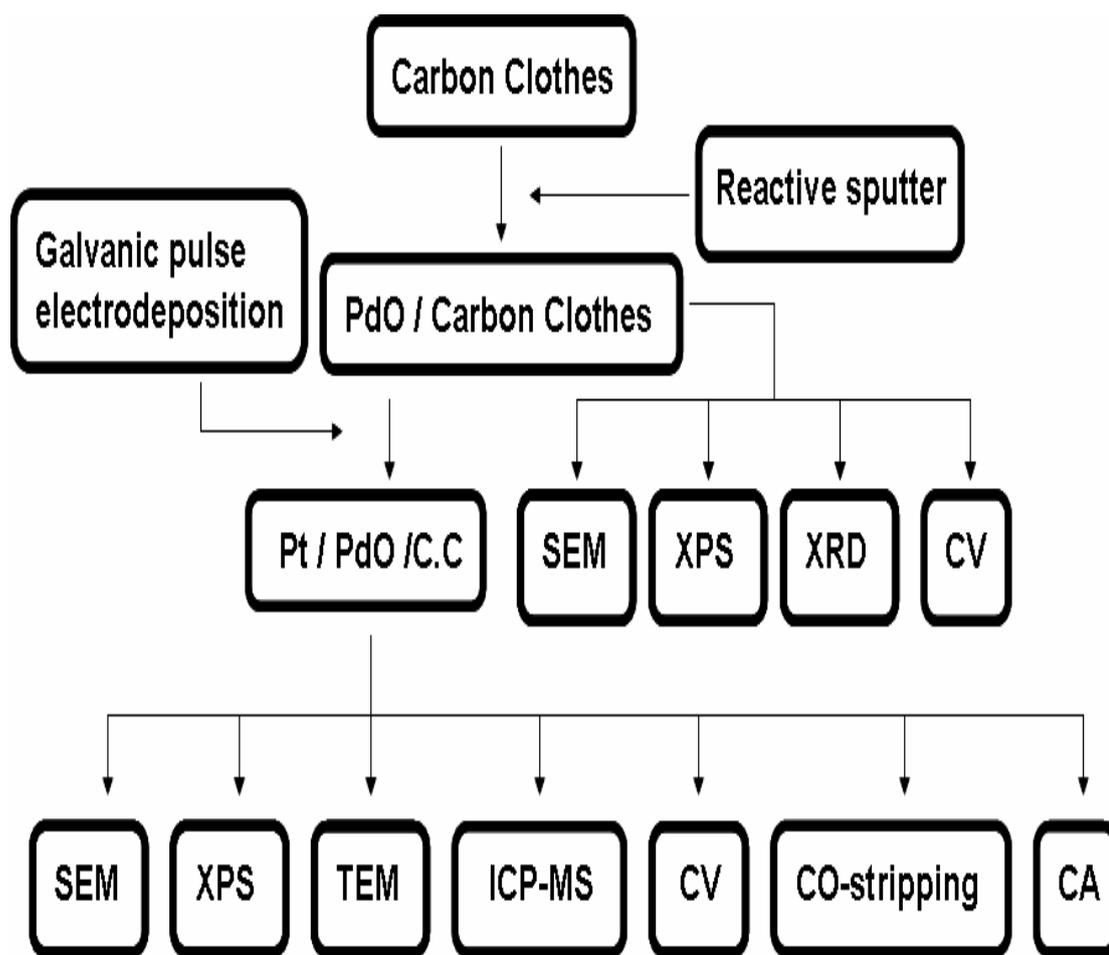


圖 3-1 實驗流程圖

表 3-1 分析儀器簡稱及全名

簡稱	全名
SEM	Scanning Electron Microscope
XRD	Grazing Incident angle X-ray diffraction
XPS (ESCA)	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
TEM	Transmission Electron Microscope
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer
CV	Cyclic Voltammetry
CO-stripping	CO-stripping Cyclic Voltammetry
CA	Chronoamperometry

表3-2 脈衝電鍍參數

	Current density(mA/cm ²)	T _{on} (ms)	T _{off} (ms)	cycles
A	10	200	600	425
B	10	200	600	638
C	10	200	600	850
D	10	200	600	1275
E	15	200	600	425
F	15	200	600	638
G	15	200	600	850
H	15	200	600	1275

3-2 製程儀器及簡介

3-2-1 磁控電漿濺鍍系統

本實驗使用聚昌科技代理型號為Psur-100HC 雙靶材磁控濺鍍系統進行金屬及金屬氧化物電漿濺鍍，其機台簡圖如圖3-2 所示，可分成真空系統及濺鍍系統兩部分。真空系統包括低真空壓力計與熱燈絲高真空壓力計分別測量腔體真空度，腔體真空則是採用機械幫浦將腔體粗抽至 5×10^{-2} Torr 後，利用分子渦輪幫浦將腔體抽至高真空(10^{-6} Torr)，並以此為實驗所定義的初始壓力值。進行濺鍍時主抽氣閥門關閉，而通入純度為99.999 %的氬氣(Ar)及氧氣(O₂)進入腔體內，分別以兩個質量流量控制器(mass flow controller) 控制導入腔體的氣體流量。此時利用較小口徑管路連通腔體及分子渦輪幫浦，並於其中具有手動閥門(HvB)可調控抽氣速率來控制腔體內壓力，通常將壓力調控於 10^{-2} 至 10^{-3} Torr 環境下以進行不同的濺鍍製程。濺鍍系統包括兩個磁控濺鍍源，分別為直流及射頻電壓(13.56 MHz)使氣體解離成電漿態後進行濺鍍製程，並分別於靶材後方放置磁鐵以施加磁場於靶材表面，以增加電漿密度。此時濺鍍槍周圍氣體解離成電漿態，需導入冷卻水避免磁鐵及靶材過熱，以免造成系統的損傷。

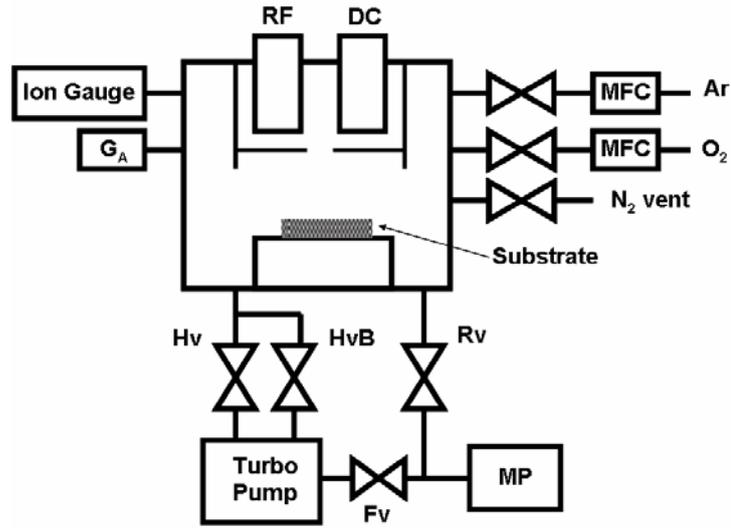


圖 3-2 真空電漿濺鍍系統示意圖

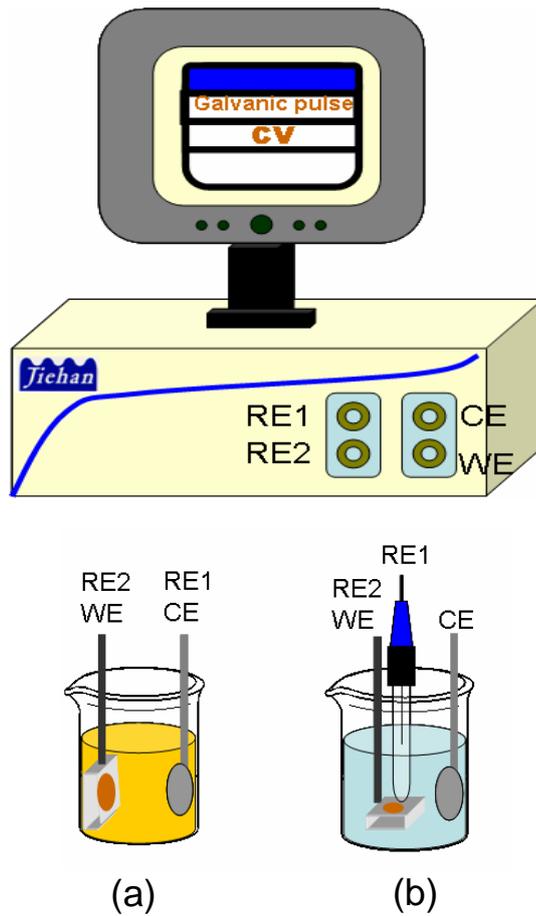


圖 3-3 電化學機台示意圖

(a) 二極式接法 ; (b) 三極式接法

3-2-2 脈衝電鍍系統

本實驗使用捷翰 ECW-5000 電化學測試系統，可作定電流(電壓)電鍍，脈衝電流(電壓)電鍍。電鍍時，採用二極式接法。於 WE 及 RE2 接電鍍的試片，CE 及 RE1 接白金電極，如圖 3-3 (a)

3-3 分析儀器及簡介^[56]

3-3-1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope , SEM)

本實驗使用型號為JOEL JSM 6500-F掃描式電子顯微鏡。掃描式電子顯微鏡是利用電子槍產生電子束，經過電磁透鏡光學系統使電子束聚焦於試片表面而激發二次電子，利用偵測器偵測此二次電子透過訊號處理放大後，即可觀察試片表面形貌。因此，SEM主要用來觀察物體的表面狀態，本機台所使用的電子槍系統是熱場發射式，其操作溫度為1800 K，可避免大部份氣體分子吸附在電子槍表面，所以不需要flashing 的步驟(短暫加熱至2500 K)以去除所吸附的氣體分子。因此其電子槍壽命長、發射電流穩定以及可於較差之真空度下使用。

3-3-2 低略角X 光繞射儀 (Grazing Incident angle X-ray diffraction , XRD)

本實驗使用交通大學奈米科技中心的高解析度X 光繞射儀(Bede , D1) 進行薄膜結晶結構分析，其光源為Cu 靶的K α 輻射線，光波長為1.5418 Å。X 光繞射儀的原理是利用X 光進入晶體後會被原子晶面反射而在某些特

定角度產生繞射行為，利用這個繞射出來的峰值及峰值半高寬可解析出晶體的原子結構以及其成分。採用入射X 光為低角度的優點乃是當沉積薄膜厚度較薄時，由於X 光入射角較小使其穿透薄膜的距離增長可獲得較明顯的X 光繞射訊號。

3-3-3 化學分析電子儀 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis , ESCA)

本實驗使用交通大學貴重儀器中心所屬化學元素分析電子儀進行白金與氧化鈮之鑑定，化學分析電子儀的原理乃是利用Mg 靶所產生的X 光與原子產生反應，假若X 光的能量(1253.6 eV)大於該原子內電子束縛能時，X 光會激發該電子脫離原子而成為自由電子，經由電子能量分析器檢測出具有不同動能電子之數量，則可分析出該試片中元素的成分以及濃度，故可稱為X 光光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy , XPS)。假若試片中元素乃是以化合物方式存在，則該元素對電子束縛能則會有改變，而於ESCA 能譜中則會有束縛能位移的現象發生，稱為化學位移，經由化學位移的能量多寡亦可判斷呈現何種化合物的型態，一般來說具有較強陰電性的原子則具有較強的束縛能，此時化學位移的方向將會朝向高能量的位置產生位移，反之陰電性較弱的原子則會朝向低能量的位置位移。

3-3-4 感應耦合電漿質譜儀 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)^[43]

本實驗使用台北醫學大學感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS, Instrument Center, TMU)偵測白金的荷重。感應耦合電漿質譜分析法是一種分析能力相當強的元素和同位素分析技術，它結合了ICP 將樣品原子化和游離化的絕佳特性，與質譜儀的高靈敏度和分析同位素比的能力。ICP 有相當高的游離效率，但是卻不會有過度激烈的游離，因此只有少數離子會產生兩次游離，這個特性使它成為無機質譜儀相當理想的離子源。ICP-MS有三個相當重要的特性。(1) ICP-MS 所使用的質譜偵測法具有絕佳的靈敏度，因而可以得到相當低的偵測極限，分析複雜的真實樣品時，大部分的元素都可以得到低於 0.1 ng ml^{-1} 的偵測極限，某些元素甚至可以得到 0.01 ng ml^{-1} 的偵測極限，特別是較重的元素（如稀土元素）。(2) ICP-MS 可以迅速地由溶液樣品中測得同位素比，此項功能促進了穩定同位素追蹤研究和利用同位素稀釋法 (Isotope Dilution) 作元素分析的迅速發展。(3) ICP-MS 的背景質譜非常的簡單，由分析物元素所得到的質譜圖也相當簡單（主要是元素的一價離子）。對於本實驗來說，可做定性及定量。

3-3-5 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope , TEM)

本實驗使用交通大學貴重儀器中心所屬穿透式電子顯微鏡其型號為 Philips tecnai 20，判定於氧化鈹上白金的粒徑大小。穿透式電子顯微鏡其原理是利用高能量電子來撞擊材料，偵測繞射的電子，主要用來觀察材料的區域結構、微細結構，其解析度很高，可到個別原子 (2 \AA)，對於界面或閘極氧化層 (gate oxide) 的厚度判定非常有用，也可用 mapping 觀察成份分佈。TEM 尚可附加電子激發 X 射線光譜儀 (EDS) 及電子能量損失能譜儀 (EELS) 鑑定材料的化學組成。前者提供了快速的材料組成光譜，可用來作材料的定性分析，後者是藉由偵測在產生內層電子游離化或其他晶體激發的過程中，喪失了一定能量的電子，來做成份分析。在電子顯微鏡的試片製作方面，由於 TEM 分析的是穿透過試片的電子束，所以試片的厚度必須小於 1000 \AA ，且試片的直徑僅為 3 mm 。

3-3-6 電化學觸媒分析

本實驗使用捷翰 ECW-5000 電化學測試系統，對於所有的電化學量測方式皆採用三極式接法，如圖 3-3 (b)，即 WE 及 RE2 接工作電極，CE 接白金電極，RE1 接標準電極。實驗用標準電極皆使用飽和甘汞電極，簡稱 SCE，相對於標準氫電極(SHE)的標準電位為 0.241 V。

(1) 循環伏安 (Cyclic Voltammetry, CV) :

分別做 0.5 M 硫酸水溶液及 1 M 甲醇加 0.5 M 硫酸(皆 200 ml)。對於 0.5 M 硫酸水溶液其掃描電位範圍為 -0.24 V~0.9 V (vs. SCE)。1 M 甲醇加 0.5 M 硫酸其掃描電位範圍為 -0.2 V~0.9 V (vs. SCE)。掃描速率皆 50 mV/s 於室溫下作。掃描圈數取第十圈，全程皆通氮氣除氧。

(2) 抗 CO 毒化測試 (CO-stripping)

試片置於 500 mL，0.5 M 硫酸水溶液，通氮氣及一氧化碳(比例 9:1)持 0.1 V(vs. SCE)40 分鐘。之後，在通氮氣持 0.1 V (vs. SCE)10 分鐘。接著跑 CV。掃描電位範圍為 -0.2 V~0.9 V (vs. SCE)，掃描速率 10 mV/s，掃描圈數取前兩圈。

(3) 計時安培法 (Chronoamperometry, CA)

試片置於 500 mL，1 M 甲醇加 0.5 M 硫酸通氮氣持 0.5 V (vs. SCE)120 分鐘，觀測其結果。

第四章 結果與討論

4-1 氧化鈮薄膜由 Sputter 沉積之結果與討論

本章節進行氧化鈮膜反應性濺鍍沉積時，濺鍍不同基材之濺鍍氧化鈮，探討基材對所沉積氧化鈮薄膜的形貌及特性影響。

4-1-1 氧化鈮薄膜之成長條件^[56]

利用反應性濺鍍沉積氧化鈮膜時，氧氣流量對於濺鍍速率及所沉積薄膜性質具有決定性的影響。本實驗室之前製備於氧化鈮薄膜做為電子場發射材料有良好之效果。表4-1是由實驗室黃建融學長及曾泰權學長利用反應式濺鍍所製備氧化鈮薄膜參數。圖4-1是反應式濺鍍氧化鈮薄膜於Si wafer上，平面SEM 影像中可見所沉積薄膜並非呈現平坦層狀結構而是呈現不規則片狀結構。截面SEM 影像中發現氧化鈮均呈現片狀結構，可得知氧化鈮乃是以Frank-van der Merwe 片狀成長模式沉積^[47] 文獻發現與實驗中沉積所得氧化鈮薄片狀結構較為相似型貌有T. Qiu^[48]所製作的片狀氧化鎂、R. K.Gupta^[49]成長的氧化鋅膜、W. Ho^[50]所提出之二氧化鈦的nanoflake 與使用化學氣相沉積法製備的奈米級碳薄片結構(carbon nanoflake, CNF)^[51、52、53]。由於本實驗乃是使用物理氣相沉積法搭配氧電漿形成反應性濺鍍，故可以N.G. Shang^[53]所提出的雙軸成長模式來解釋氧化鈮薄片狀結構的成長，文中提到當薄膜沉積的時候，原子以垂直基板方向成長為柱狀結構，

同時水平基板方向成長以形成薄片狀，稱為雙軸成長模式。

表4-1 濺鍍氧化鈮參數

No	功率(W)	溫度(°C)	時間(min)	Ar:O ₂ (sccm)	壓力(torr)	厚度 (nm)
A	50	25	15	20:20	9×10^{-3}	150~180

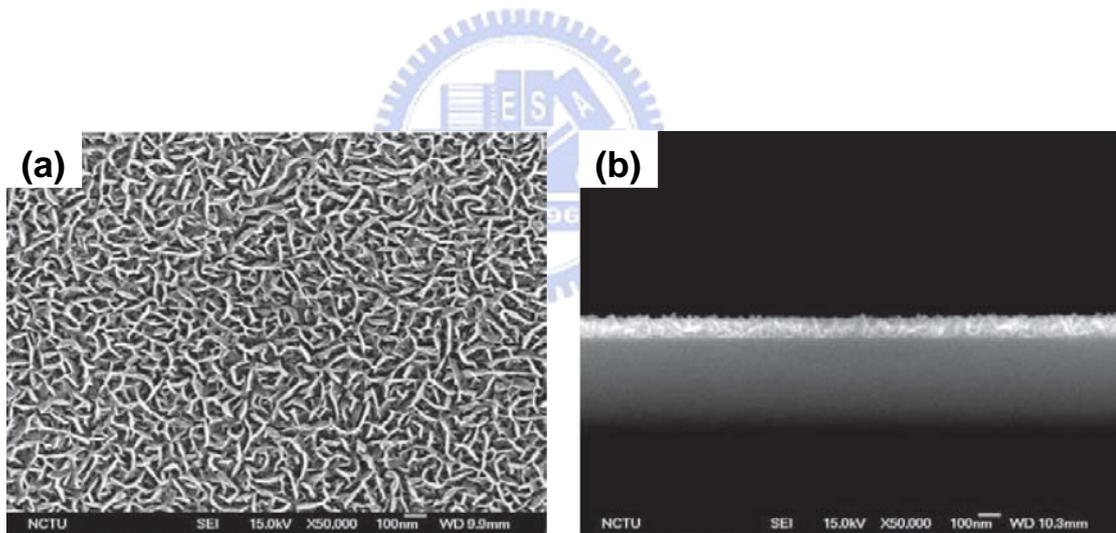


圖 4-1 濺鍍於 Si wafer 之氧化鈮薄膜

(a) Plane view , 5 萬倍 ; (b) Cross section , 5 萬倍

4-1-2 濺鍍氧化鈀在不同基材

圖 4-2 是分別濺鍍氧化鈀於 SiO_2 及碳布上這兩種不同基材上面。由圖 4-2(a)、(b) 可知，其形貌為片狀結構且密度均勻。而圖 4-2(c)、(d)是濺鍍於碳布上，氧化鈀薄膜其形貌不會因為基材的不一而改變形貌，皆是片狀結構。且可以濺鍍表面形貌不一的碳布上。我們可以知道氧化鈀薄膜可以成功的濺鍍於碳布上。

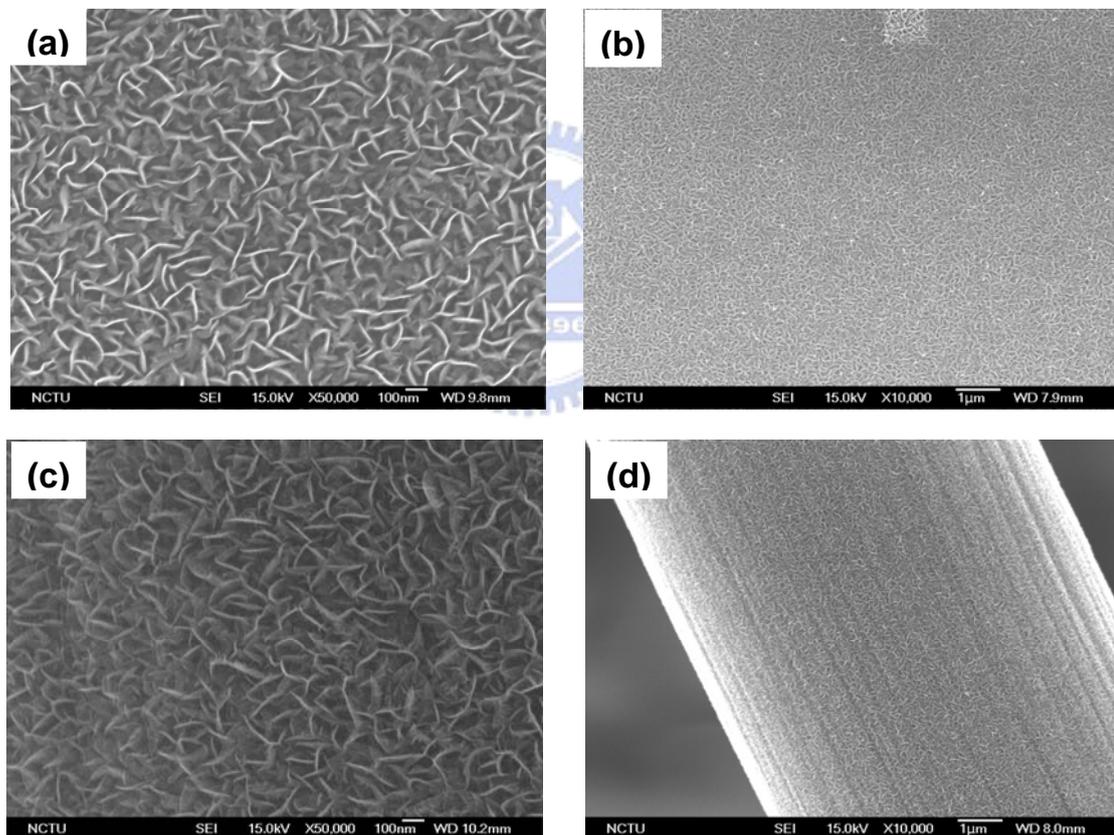


圖 4-2 濺鍍氧化鈀薄膜於不同基材

(a) PdO/SiO_2 , 5 萬倍 ; (b) PdO/SiO_2 , 1 萬倍

(c) $\text{PdO}/\text{C.C.}$, 5 萬倍 ; (d) $\text{PdO}/\text{C.C.}$, 1 萬倍

本實驗是利用反應性濺鍍來沉積氧化鈀薄膜於碳布上，在片狀材料 XRD 的分析中，PdO 峰值出現在 2θ 為 34° 、 42° 、 55° 、 72° 的位置，分別為 $\langle 101 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$ 、 $\langle 211 \rangle$ 晶面而碳布的峰值出現在 2θ 為 26° 、 43° 的位置，分別為 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 晶面。由圖 4-3 可推測：

- (1) 碳布(a)跟PdO/C.C.(b)可以觀察出只有 26° 、 43° 有明顯的訊號存在。可以得知，在室溫下，濺鍍在碳布上面的氧化鈀其可能結晶性不好。故訊號微弱，導致偵測不出來。
- (2) 碳布的訊號過強，導致奈米等級的氧化鈀薄膜訊號相對於比較弱，所以從圖上只看出只有碳布的訊號存在。

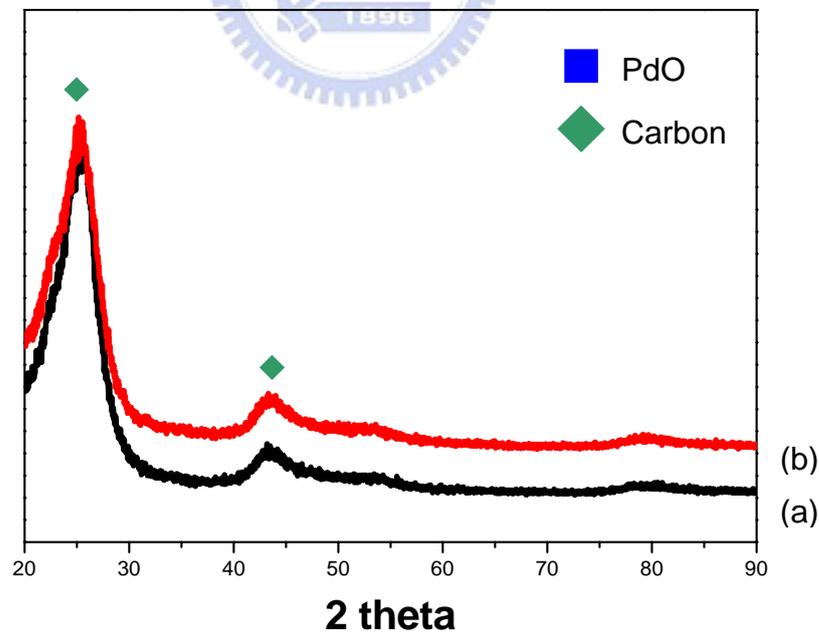


圖 4-3 XRD 繞射圖形 (a) Carbon Clothes ; (b) PdO/C.C.

經由XPS的分析，圖 4-4 可知金屬鈀與氧化鈀的Pd(3d_{5/2})束縛能分別為 335.0 eV及 336.3 eV，在碳布上濺鍍的氧化鈀為 336.9 eV左右，此為化學鍵結所造成約 1.9 eV束縛能位移，可知其反應式濺鍍其膜為氧化鈀結構。

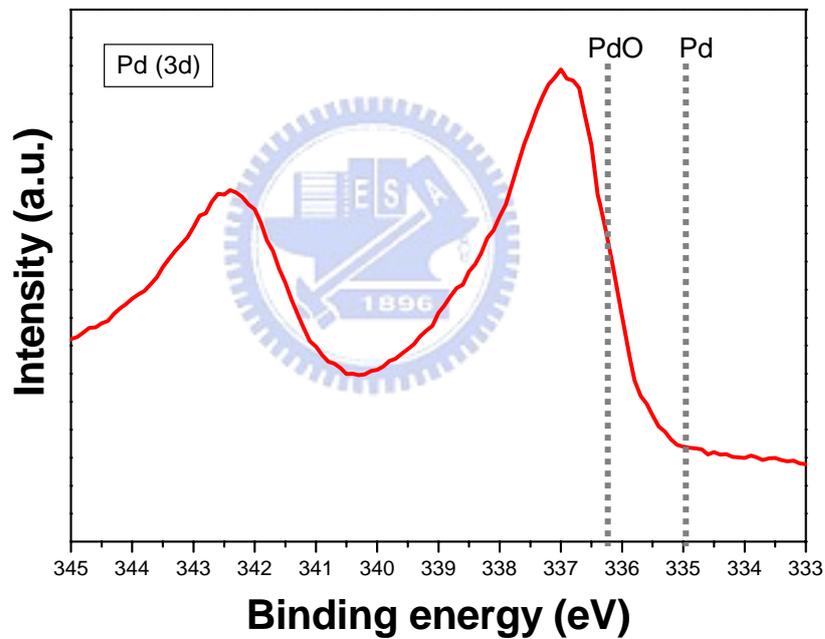


圖 4-4 ESCA 圖譜，此為 PdO/C.C.

4-2 奈米白金顆粒電鍍於氧化鈮薄膜之結果與討論

本章節探討脈衝電流電鍍利用不同的電流密度以及圈數 ($T_{on} + T_{off}$)，白金電鍍於氧化鈮薄膜上其表面形貌以及成分分析的探討。

4-2-1 不同電流密度及圈數($T_{on} + T_{off}$)對於Pt/PdO形貌及成份分析

給予一脈衝電流電鍍白金鍍於氧化鈮表面。控制脈衝電鍍的電流密度，分別是 10 mA/cm^2 及 15 mA/cm^2 。且控制圈數分別為 425、638、850 及 1275 圈。

由圖 4-5 及圖 4-7 SEM 平面圖分別為參數 A 到 H。在 10 萬倍的倍率下可以看出有白金的顆粒隨著圈數的增加而增加。在圖 4-5(c)、(d) 及圖 4-7(c)、(d) 均可看出有白金顆粒的電鍍於氧化鈮上面。由圖 4-6 及圖 4-8 在一萬倍的倍率上。可以知道氧化鈮薄膜不會因為電鍍較大的電流密度或圈數上使得有任何的形貌改變，或是剝離等情況發生。

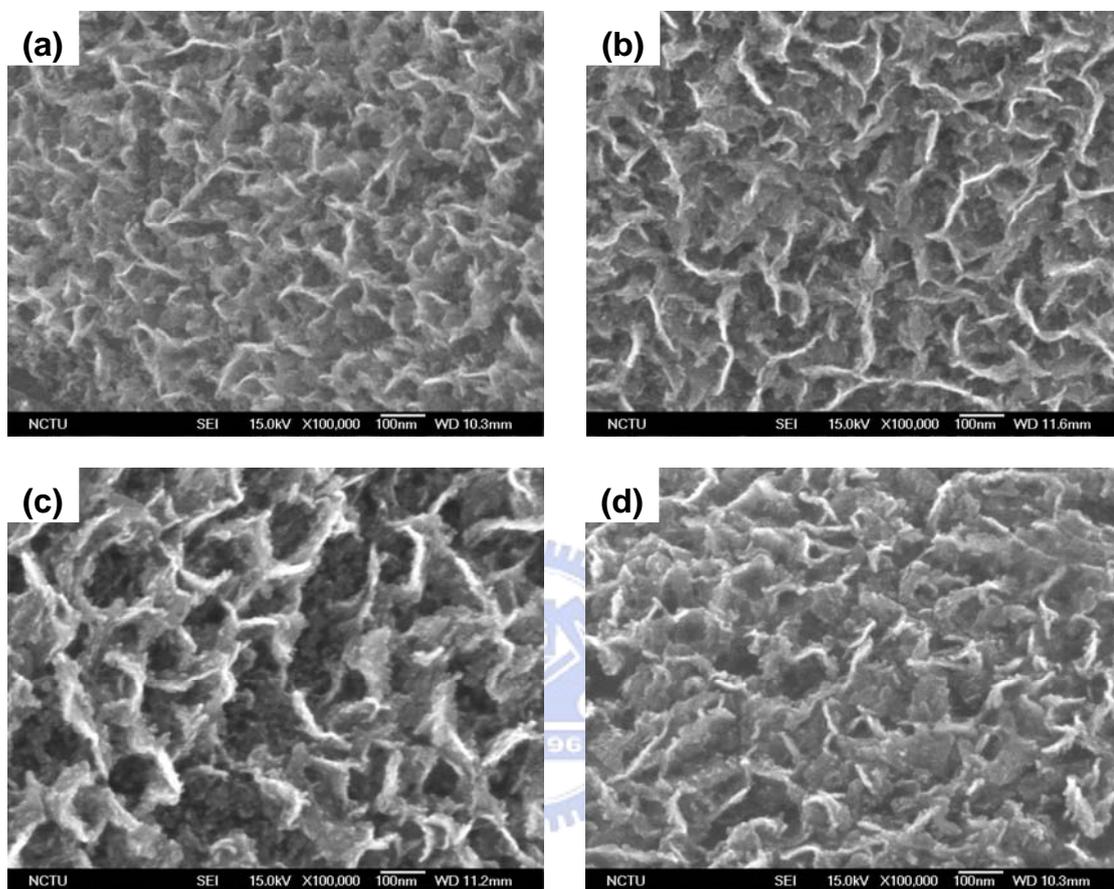


圖 4-5 Pt/PdO/C.C. 十萬倍 SEM 圖譜

(a) 參數A $10\text{mA}/\text{cm}^2$ -425 圈 ; (b) 參數B $10\text{mA}/\text{cm}^2$ - 638 圈

(c) 參數C $10\text{mA}/\text{cm}^2$ -850 圈 ; (d) 參數D $10\text{mA}/\text{cm}^2$ -1275 圈

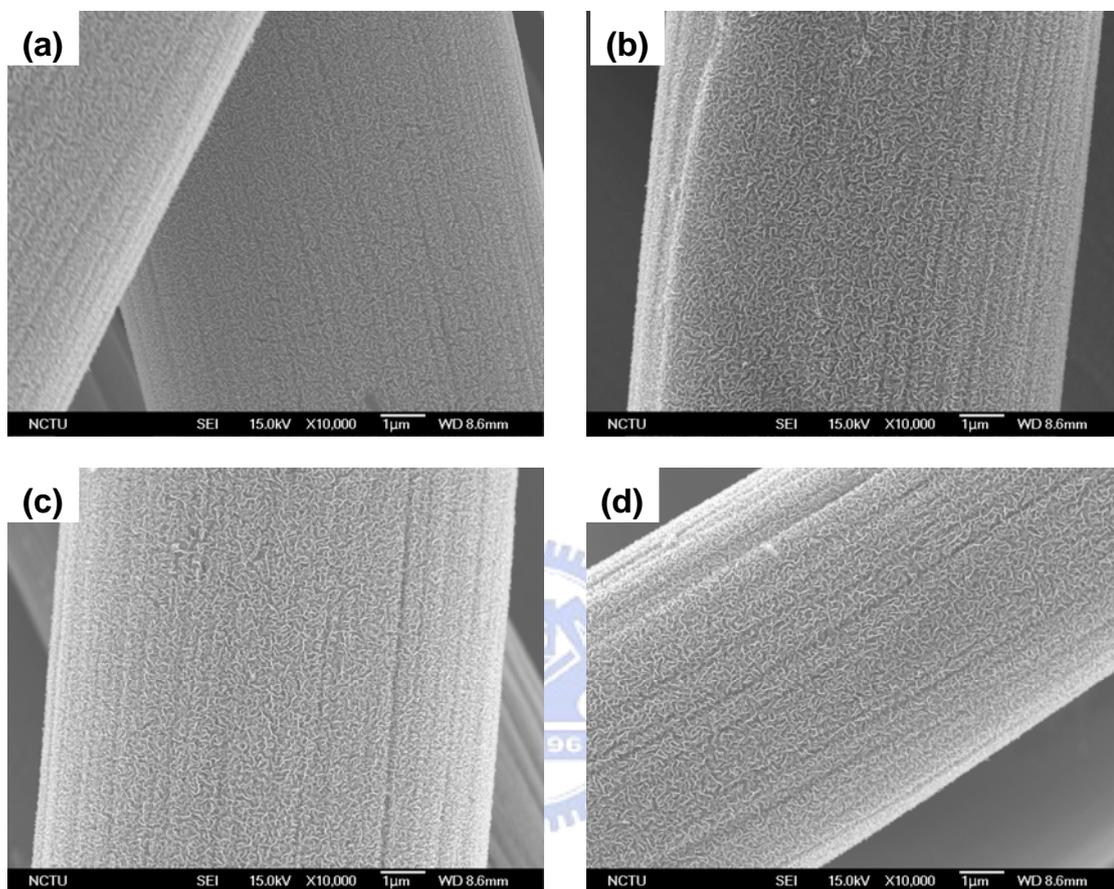


圖 4-6 Pt/PdO/C.C. 一萬倍 SEM 圖譜

(a) 參數A $10\text{mA}/\text{cm}^2$ -425 圈 ; (b) 參數B $10\text{mA}/\text{cm}^2$ -638 圈

(c) 參數C $10\text{mA}/\text{cm}^2$ -850 圈 ; (d) 參數D $10\text{mA}/\text{cm}^2$ -1275 圈

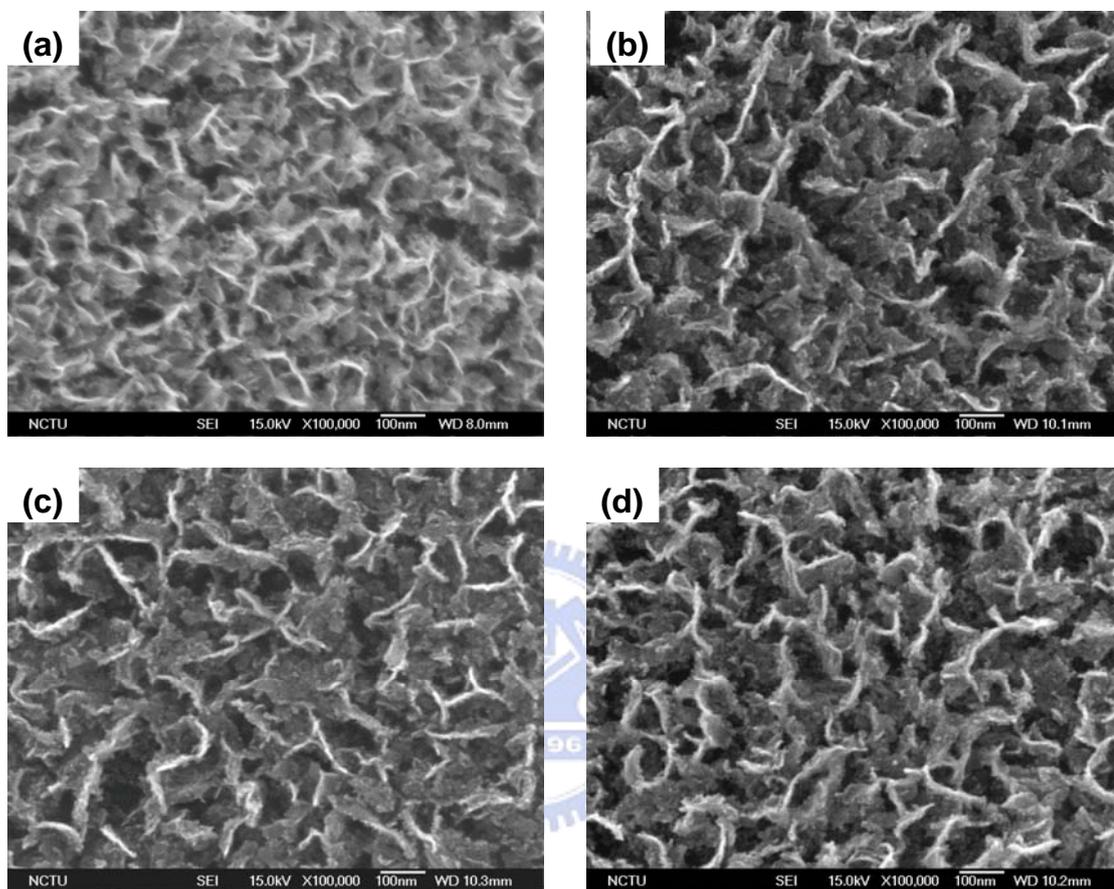


圖 4-7 Pt/PdO/C.C. 十萬倍 SEM 圖譜

(a) 參數E $15\text{mA}/\text{cm}^2$ -425 圈 ; (b) 參數F $15\text{mA}/\text{cm}^2$ -638 圈

(c) 參數G $15\text{mA}/\text{cm}^2$ -850 圈 ; (d) 參數H $15\text{mA}/\text{cm}^2$ -1275 圈

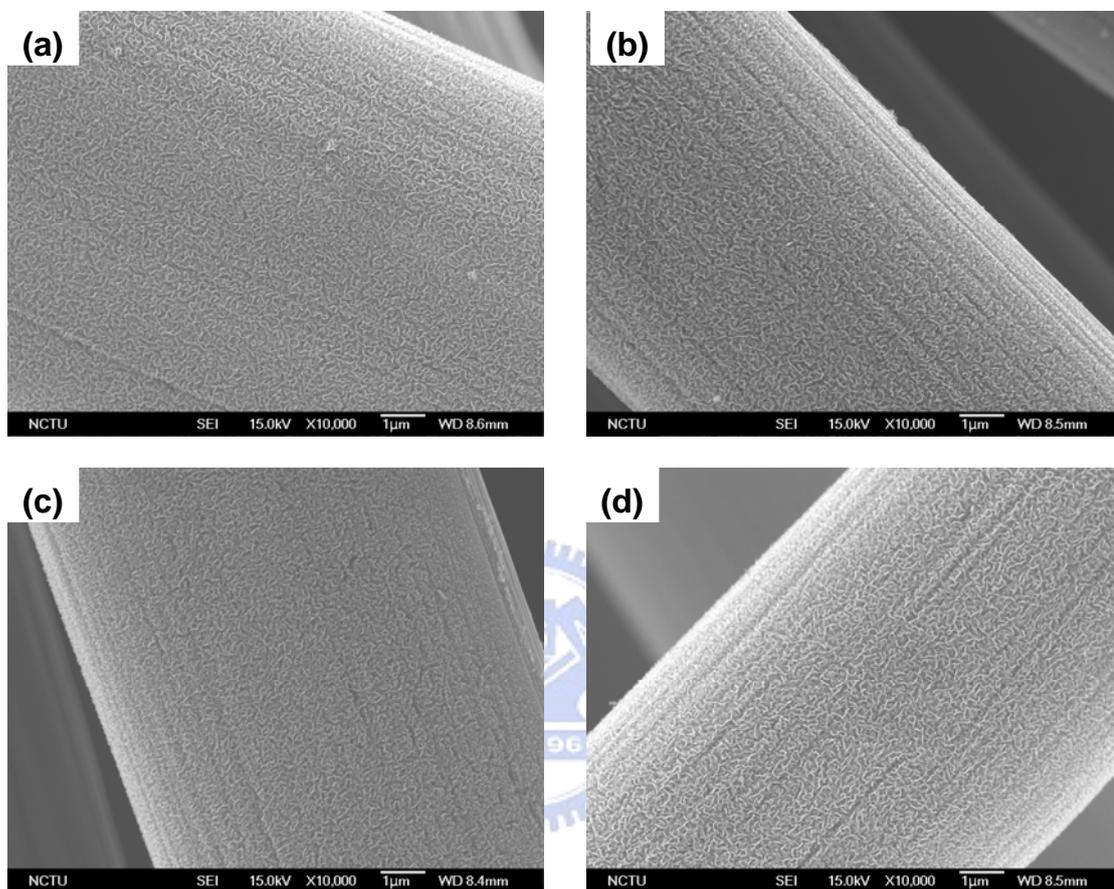


圖 4-8 Pt/PdO/C.C. 一萬倍 SEM 圖譜

(a) 參數E $15\text{mA}/\text{cm}^2$ -425 圈 ; (b) 參數F $15\text{mA}/\text{cm}^2$ -638 圈

(c) 參數G $15\text{mA}/\text{cm}^2$ -850 圈 ; (d) 參數H $15\text{mA}/\text{cm}^2$ -1275 圈

XPS的分析中。白金Pt($4f_{7/2}$ 、 $4f_{5/2}$)束縛能 71 eV及 74 eV。圖 4-9(a)、(c)中可知脈衝電鍍於氧化鈀薄膜的白金，可以知道白金的束縛能在 71 eV左右，且可以知道圈數增加有往右位移一點點，可能電鍍的同時有部分的白金氧化物產生。此外在圖 4-9(b)、(d)可知，氧化鈀薄膜不因為電鍍白金而產生其他的化學變化。其束縛能一樣是在 336.9 eV左右。

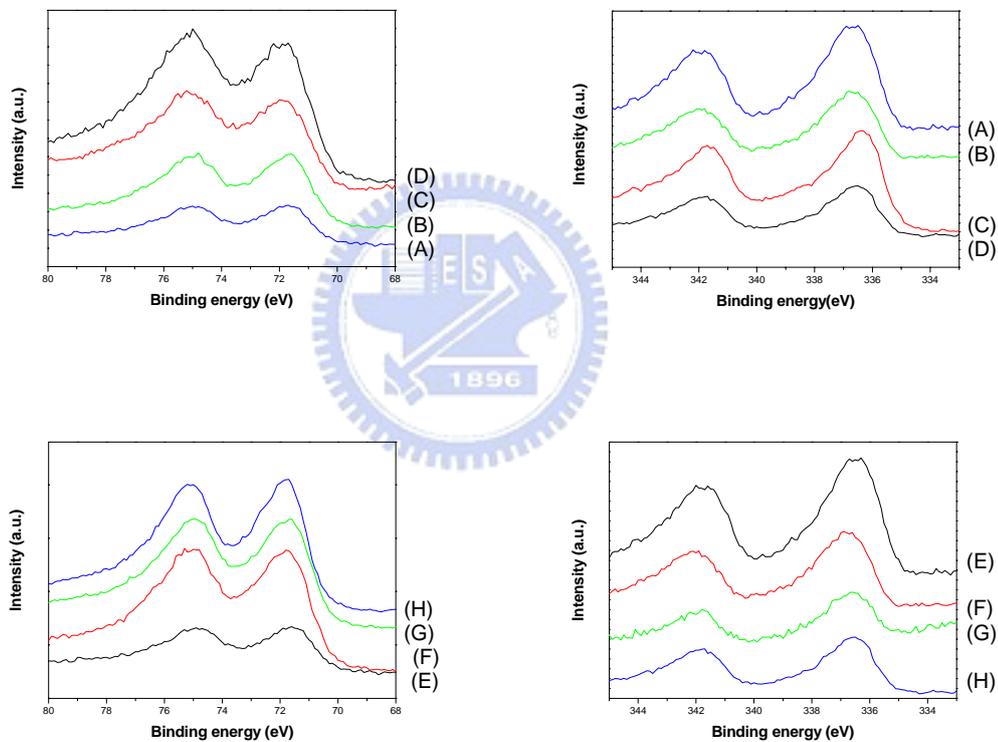


圖 4-9 Pt/PdO/C.C. ESCA 圖譜

- (a) 電流密度 10 mA/cm^2 , Pt ; (b) 電流密度 10 mA/cm^2 , PdO
(c) 電流密度 15 mA/cm^2 , Pt ; (d) 電流密度 15 mA/cm^2 , PdO

4-2-2 奈米白金對於不同圈數($T_{on} + T_{off}$)及電流密度的電鍍量

根據ICP-MS(註)的檢測，所得到的電鍍上白金的含量，在相同的電流密度下圈數越多，相對於白金的含量也越多。在同樣的圈數下，參數A與參數E、參數B與參數F、參數C與參數G、及參數D與參數H。可發現電流密度 15 mA/cm^2 電鍍的白金量比 10 mA/cm^2 來的多。對於氧化鈀薄膜，其貴金屬鈀(Pd)的含量約在 $5.1964 \times 10^{-2} \pm 0.65 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$ ，其濺鍍參數A~H及未鍍白金的氧化鈀薄膜其Pd的含量差異不大。表4-2、圖4-10及圖4-11整理參數A~H如下。



表 4-2 Pt 電鍍量及 Pd 濺鍍量

	A	B	C	D	E	F	G	H
Pt (mg)	0.0107	0.0167	0.0178	0.0222	0.0126	0.0198	0.0213	0.0231
Pd (mg/cm ²)	0.0436	0.0627	0.0563	0.0477	0.0416	0.0559	0.0566	0.0539

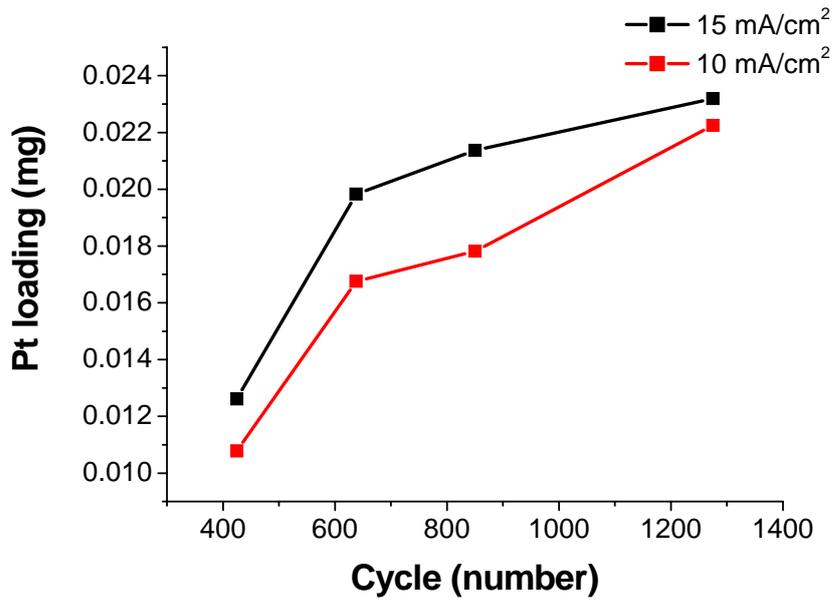


圖 4-10 Pt 電鍍量

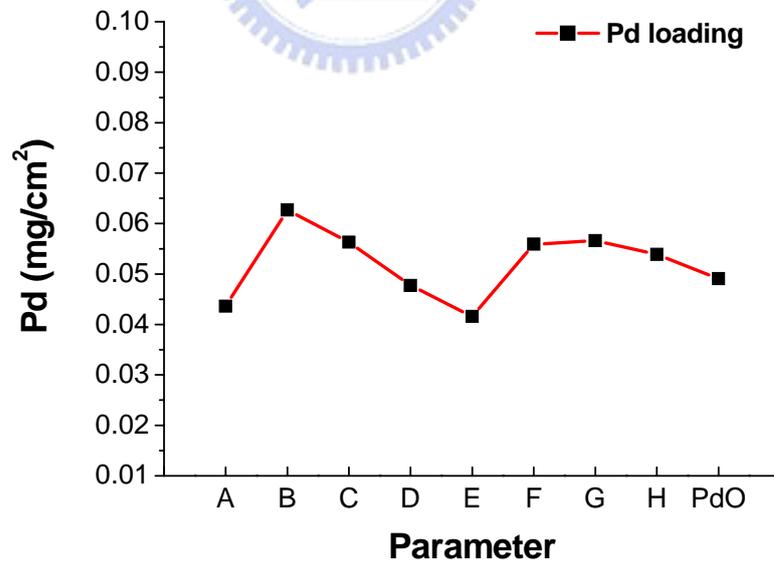


圖 4-11 Pd 濺鍍量

註：ICP-MS 由台北醫學大學共儀中心提供

欲取參數 C、D 及 G 做穿隧電子顯微鏡(TEM)分析。由圖 4-3 XRD 的分析中，可以知道氧化鈮其結晶性不好，故在圖 4-11 可知道其淺灰色為氧化鈮薄膜，而相對於氧化鈮薄膜，白金原子序較氧化鈮大，由 HR-TEM 可知白金的 d-spacing 為 3.9，故在 TEM 影像上，其黑點可知其為白金顆粒，我們可藉由 Image-J 軟體繪出白金顆粒的直條圖：

(1) 參數 C 及參數 D

圖 4-12 (a)、(b) 分別是電流密度 10 mA/cm^2 ，850 圈及 1275 圈，由圖上可以知道，圈數增加，會造成白金有較明顯的團聚在一起的現象，根據圖上白金的大小，繪出圖 4-13 (a)、(b) 白金的粒徑分布。由粒徑分布圖可以看出，參數 C 分散較均勻也較小，其平均粒徑約 3 到 4 nm 之間。而參數 D 散佈也較平均，其平均粒徑約 5 到 7 nm 之間，但可以看到有些許的白金團聚在一起。對於相同電流密度，圈數的增加可以知道其白金的粒徑也會跟著增加。

(2) 參數 C 及參數 G

圖 4-12 (a)、(c) 分別是電流密度 10 mA/cm^2 、 15 mA/cm^2 ，相同圈數 850 圈，由圖上可看出在相同的圈數下，其電流密度變大，很明顯的從圖上可看出白金團聚的現象很明顯，繪出圖 4-13 (a)、(c) 白金的粒徑分布，可知道電流密度 15 mA/cm^2 白金團聚的現象很明顯，有比較多較大(約 20 nm)的白金顆粒，且分散性較差。其白金的粒徑大小約 7 到 9 nm 之間。故

可以知道電流密度增大，其白金的粒徑也會增大，分散性也較差。

由(1)、(2)可知，對於脈衝電流電鍍白金。其電流密度較小，其分散的效果跟均勻度較好。對於圈數的增加，白金粒徑會隨著圈數的增加而增加。



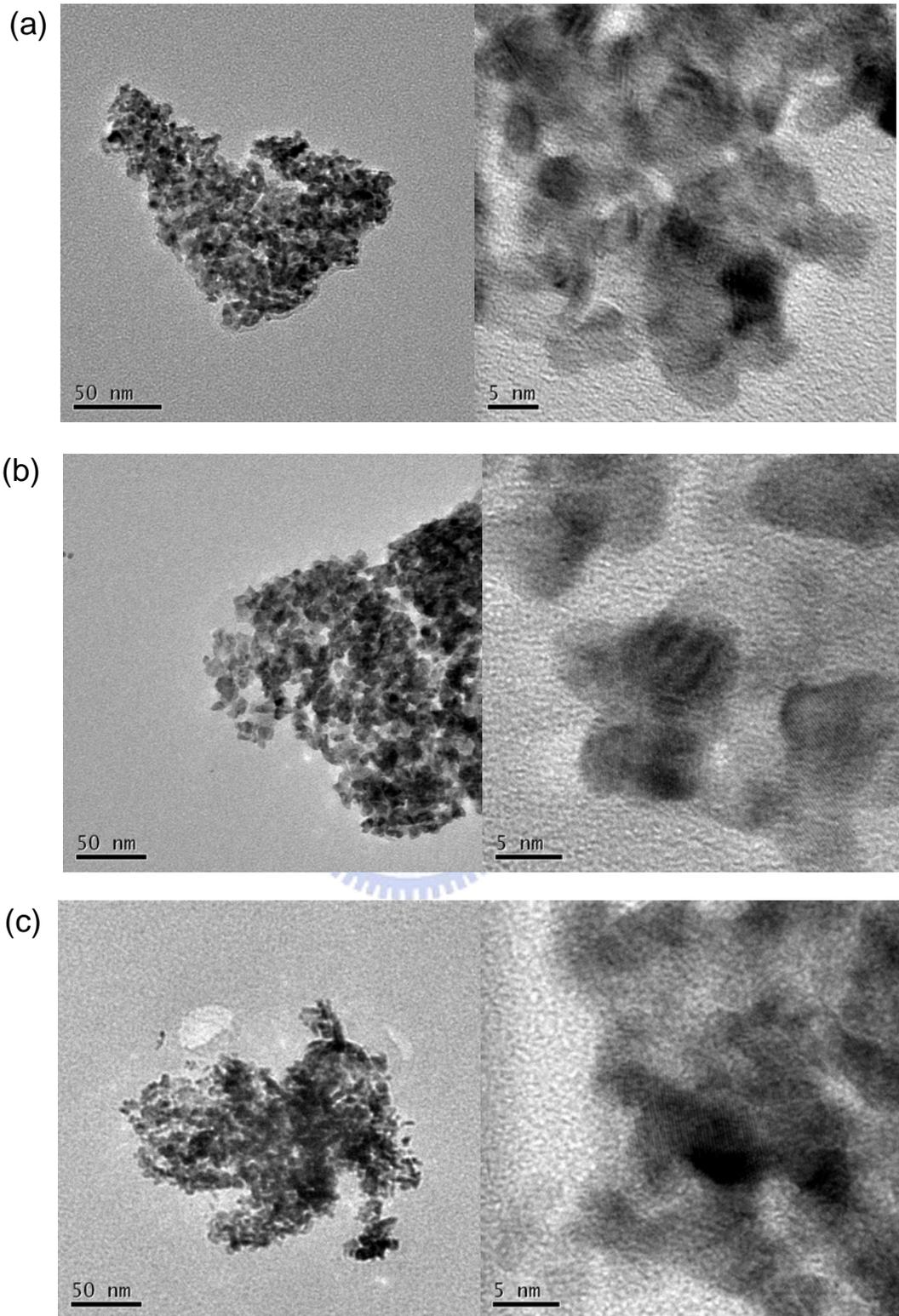


圖 4-12 不同電流密度及圈數的 Pt/PdO TEM 及 HR-TEM 圖譜

(a) 參數C , 10 mA/cm^2 -850 圈 ; (b) 參數D , 10 mA/cm^2 -1275 圈

(c) 參數G , 15 mA/cm^2 -850 圈

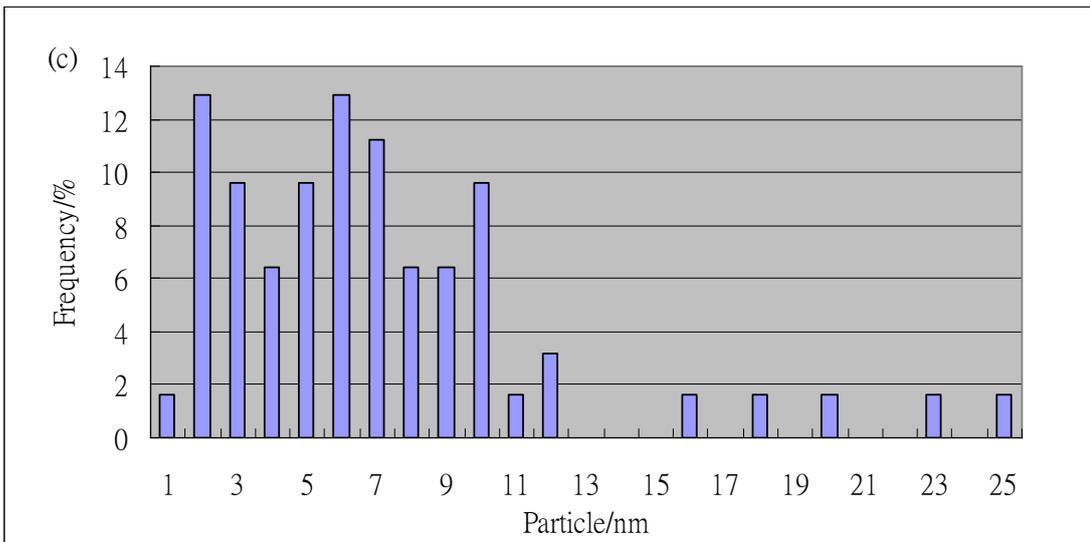
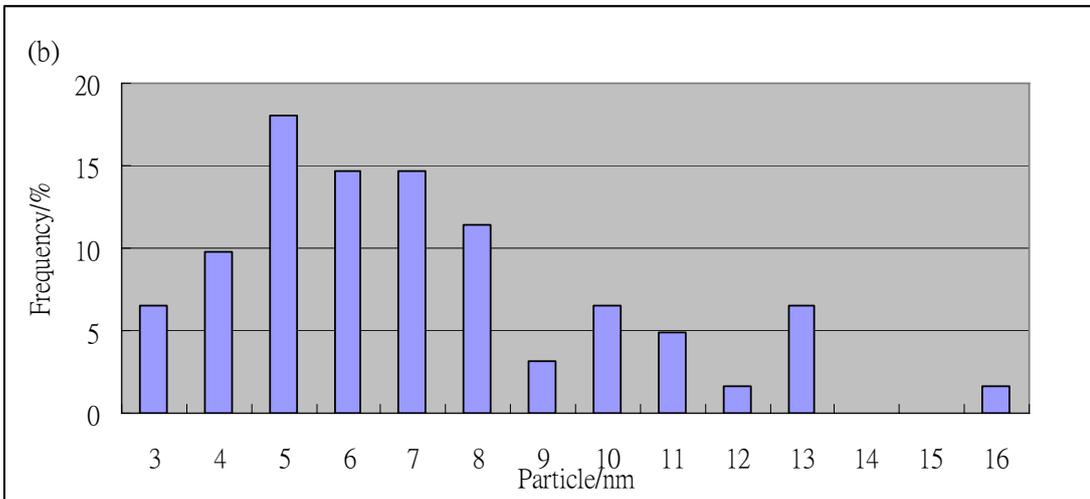
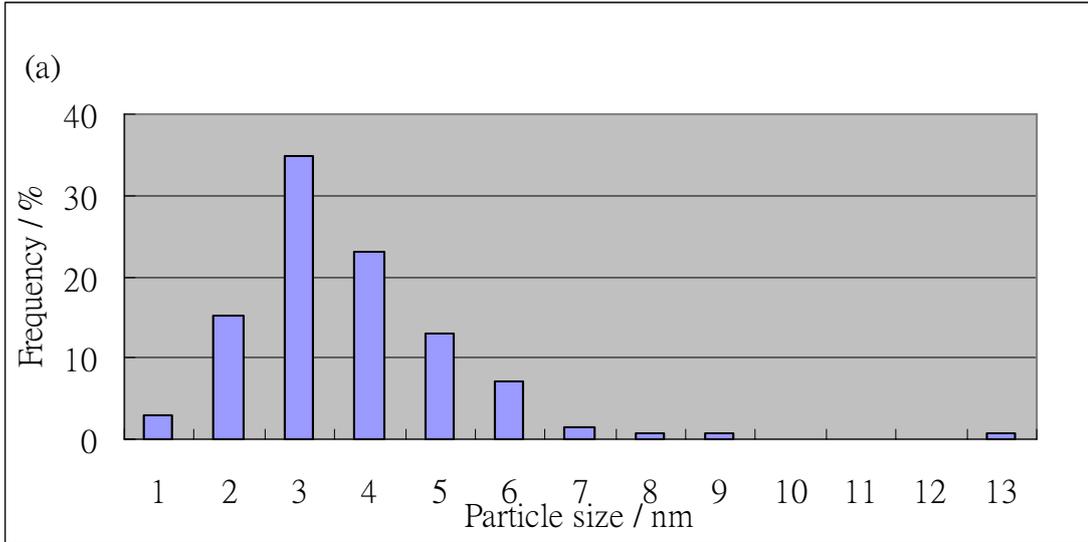


圖 4-13 白金粒徑大小分佈直條圖

(a) 參數 C ; (b) 參數 D ; (c) 參數 G

4-3 觸媒電極之電化學活性特性分析

本章節針對濺鍍於碳布上的氧化鈀及電鍍在氧化鈀上的白金作半電池的測試。探討其電化學的特性。

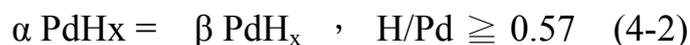
4-3-1 PdO/C.C. 之 Cyclic Voltammetry 測試結果與討論

本實驗室製備的氧化鈀濺鍍於碳布上，分別對於 0.5 M 硫酸、1 M 甲醇 +0.5 M 硫酸作 CV。

(1) 0.5M硫酸^[44]：

在酸性環境條件下，本實驗室製備的氧化鈀薄膜與文獻^[44]上電化學行為一致(圖 4-14)。以下略述氧化鈀電化學行為。

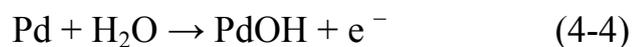
氧化鈀的電化學行為特殊。經由循環伏安會有部份鈀金屬的產生，而金屬鈀對氫是具有吸附能力的材料，因此，氧化鈀 CV 圖中，可以看到在電位 0 V 到 -0.24 V(vs. SCE)有氫的吸附-脫附、 α -PdH 相轉換 β 相等反應行為，其反應機構如下：



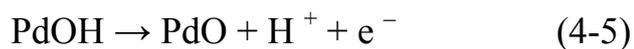
反之為 β - α 相轉換。

當電極往陽極方向掃描時，氧化物的物種主要有 Pd(0)、Pd(I)、Pd(II)

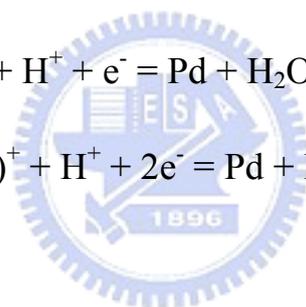
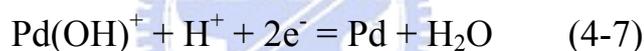
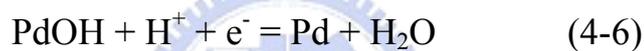
價之轉換，首先還原的鈰金屬，其氧化峰在電位 0.68 V (vs. SCE)區發生氧化形成 PdOH，其反應(4-4)：



當電位一直往正值掃時，不穩定的 PdOH 會進一步形成安定單層 PdO，其反應(4-5)：



對於還原電位來說，在還原電位之峰電位為 0.4 V (vs. SCE)是由 Pd(II)/Pd(I)及 Pd(I)/Pd(0)兩種價態轉換而成的還原峰，其反應式如下(4-6)、(4-7)：



(2) 1M 甲醇+0.5M 硫酸：

由圖 4-15 (a) 、(b)可知，氧化鈀薄膜相同電位範圍下，其一隆起的電流密度下(電位約 0.6V~0.8V vs SCE)，故可大膽推測氧化鈀薄膜並沒有促使甲醇氧化的效果。且在氧化峰約 0.68 V (vs. SCE)電位下可以知道氧化鈀薄膜容易產生PdOH^[45]。對於DMFC白金被毒化，氧化鈀可以提供OH基使得抗CO 毒化是可以預期的。

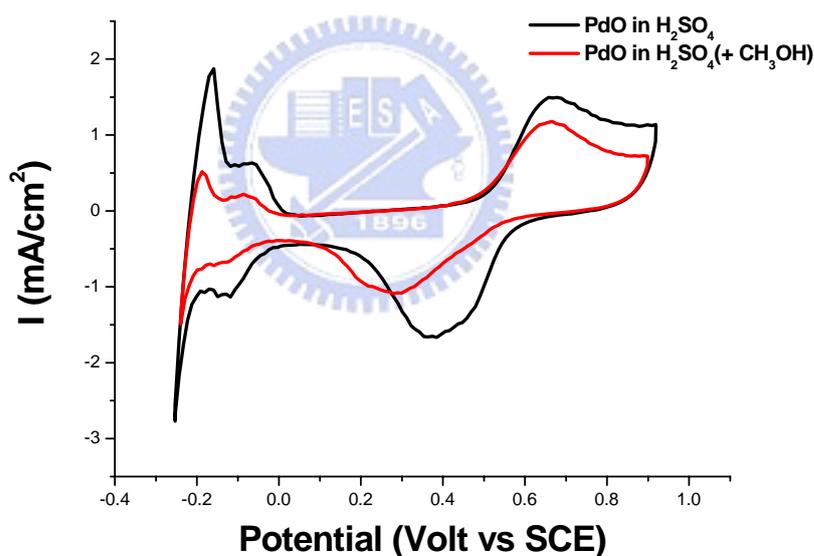


圖 4-14 PdO/CC CV圖譜，0.5 M H₂SO₄水溶液，以及
0.5 M H₂SO₄水溶+1 M CH₃OH，掃描速率：50 mV/s，
掃描範圍：- 0.24 ~ 0.9 V (vs. SCE) ，掃描圈數：第十圈

4-3-2 Pt/PdO/C.C. 之 Cyclic Voltammetry 測試結果與討論

在氧化鈮上面使用 Galvanic pulse 電鍍白金控制電流密度 10 mA/cm^2 及 15 mA/cm^2 ，圈數 ($T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$) 分別為 425、638、850 及 1275 圈。即參數 A~H 分別做 0.5 M 硫酸及 1 M 甲醇+0.5 M 硫酸作 CV：

(1) 0.5 M 硫酸：

對於電化學活性面積的判斷 (EAS)，可由以下的公式：

$$\text{EAS} = \frac{Q_h}{Q_m \text{ Pt}_{\text{loading}}} \quad (4-8)$$

其中 Q_h ：觸媒吸脫附的電荷量

Q_m ：平滑白金表面常數 $210 \mu\text{C/cm}^2$

$\text{Pt}_{\text{loading}}$ ：白金重量

由圖 4-15 可知道氧化鈮薄膜在 $-0.24 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$ (vs. SCE)，扣除電雙層的影響下，本身具有吸附氫及脫附氫。由 4-8 公式可知，對於 EAS 的算法是除以 Q_m ，也就是平滑白金表面的常數。故對於白金電鍍於氧化鈮上是較不客觀的。所以我們比較 Pt/PdO 在約 $-0.24 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$ (vs. SCE) 電位下對於氫離子所吸附及脫附的電荷量 (charge)。由圖 4-14(a)、(b) 可知，對於電流密度 10 mA/cm^2 或是 15 mA/cm^2 其圈數大小所得到氫離子吸附及脫附的電荷量跟白金的電鍍量並不是成正比的關係。其原因是因為氧化鈮在此電位範圍下會有吸附氫及脫附氫，而白金也有此情形，且可以推測氧化鈮上頭的白金其因為附著在氧化鈮表面，所以不能確定氧化鈮表面積的大小。故我們選擇就電荷

量的大小做比較。以下是電荷量大小的關係比：

電流密度 10 mA/cm^2 : $B \doteq C \doteq D > A$

電流密度 15 mA/cm^2 : $E > F > G > H$

(2) 1 M 甲醇+0.5 M 硫酸

對於測試DMFC半電池而言，一般我們通常會以電位(onset potential、peak potential)、電流(peak current density、Mass activity及 I_f/I_b)來判斷觸媒層氧化甲醇的特性。

(A)電位：甲醇氧化為不可逆之反應，當反應電流達到最大時，其對應之電

位為峰電位(ϕ_{peak})，可以下列方程式表示：

$$\phi_{\text{peak}} = \phi_0 + RT/\alpha nF(0.780 + \ln(D_{\text{red}}^{1/2}/k_0) + \ln(\alpha nFv/RT)^{1/2})$$

其中 ϕ_0 ：為標準狀態之電位

k_0 ：為標準狀態反應速率常數

D_{red} ：反應物種擴散係數(cm^2/s)

所以可以知道循環伏安法得到之峰電位值與反應速率成負相關，即電位越小，其觸媒催化活性越大。由圖4-16 (a)、(b)可知參數A及參數E的起始電位(onset potential)及峰電位(peak potential)略大於其他參數(表4-3)。而參數B、C、D、F、G及H其起始電位及峰電位明顯差異不大。

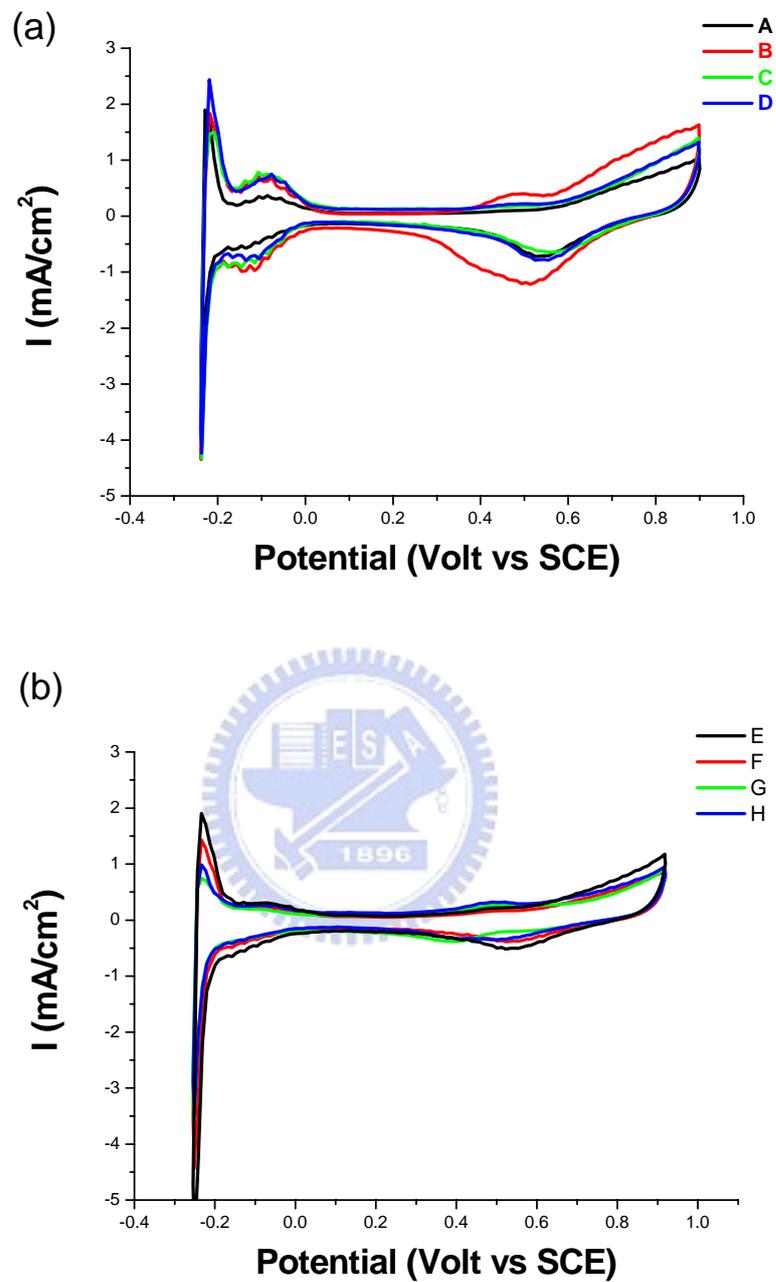


圖 4-15 0.5M H₂SO₄水溶液，掃描速率：50 mV/s，

掃描範圍：- 0.24 ~ 0.9 V (vs. SCE) ，掃描圈數：第十圈

(a) 電流密度 10 mA/cm² , Pt/PdO/C.C.

(b) 電流密度 15 mA/cm² , Pt/PdO/C.C.

(B) 電流：峰電流值(peak current density)可以知道觸媒對於甲醇氧化的效果，越大代表氧化甲醇的效果越好。圖4-16 (a)、(b)(表4-3)可以知道參數H的峰電流值最大。對於電流密度 15 mA/cm^2 (E~H)其脈衝電流電鍍相同的圈數下其峰電流值略大於電流密度 10 mA/cm^2 (A~D)。對於DMFC來說，有效的白金電鍍量促使甲醇氧化，較符合經濟的效益。Mass activity可以知道少量的白金促使甲醇氧化的電流值。其公式：

$$\text{Mass activity} = \frac{I_p (\text{peak current})}{\text{Pt loading}}$$

其中 I_p ：峰電流值

$\text{Pt}_{\text{loading}}$ ：白金重量

由表可知 Mass activity：參數C > F > H > G > D > A > B > E

(C) I_f/I_b ： I_f ，正向掃描峰電流。 I_b ，負向掃描峰電流。對於 I_f 來說，表示可以氧化甲醇最大的電流。對於 I_b 來說， I_b 越大，表示白金表面吸附不完全氧化甲醇的一氧化碳，使得白金活性變小。 I_f/I_b 值越大，代表觸媒抗一氧化碳的毒化越好。由表可知，電流密度 10 mA/cm^2 (參數B~D)其 I_f/I_b 優於電流密度 15 mA/cm^2 (參數F~H)，且參數C的 I_f/I_b 值是 2.65 最好。而參數A及E其 I_f/I_b 值過大，可能是因為圈數在 450 圈時，白金的粒徑過小，導致 I_f/I_b 較大，其對應的峰電流值較其他參數比，也是相對於較小。

由甲醇 CV 結果，可以知道參數 C 的效益是最佳化表現。接下來選擇參數 C、參數 D 及參數 G 做 CO-stripping 及 Chronoamperometry 等測試。

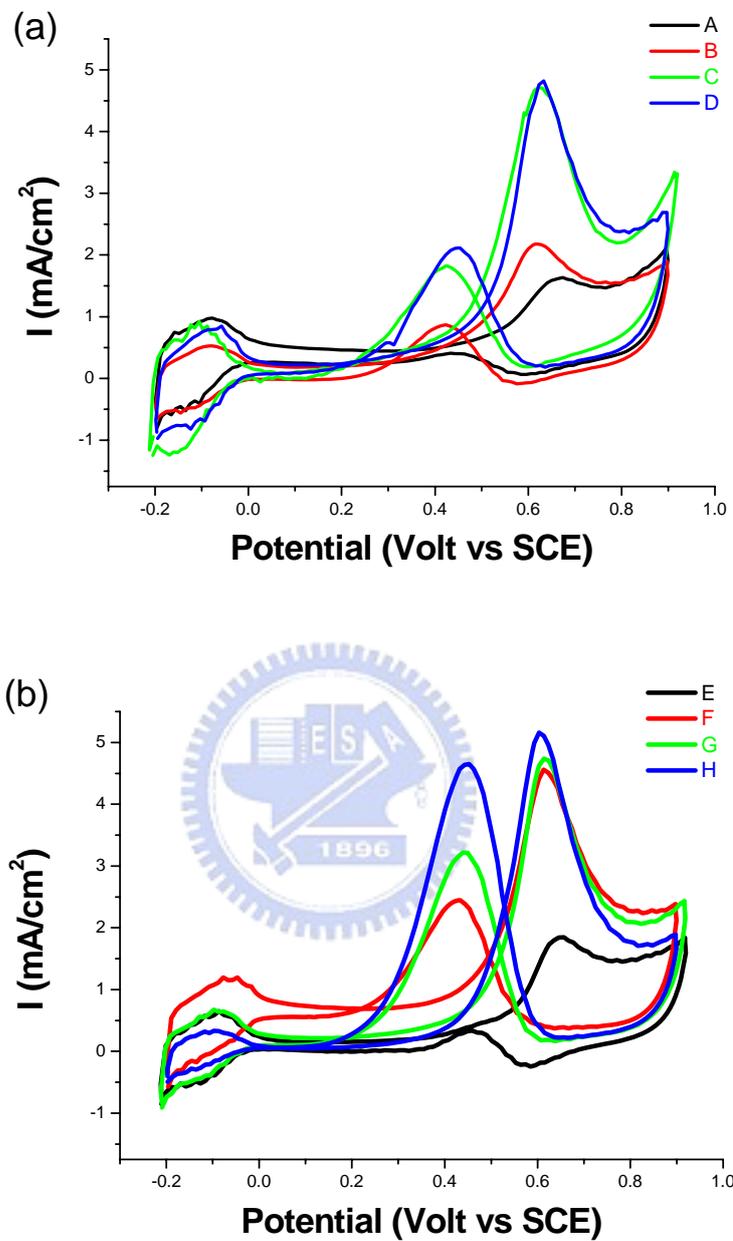


圖 4-16 1 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄水溶液，掃描速率：50 mV/s，

掃描範圍：-0.2 ~ 0.9 V (vs. SCE)，掃描圈數：第十圈

(a) 電流密度 10 mA/cm²，Pt/PdO/C.C.

(b) 電流密度 15 mA/cm²，Pt/PdO/C.C.

表 4-3 1 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄ CV測試結果

Electrode	Onset potential (V)	Forward peak current density (mA/cm ²)	Forward peak potential (V)	Mass activity (mA/mg Pt)	I _f /I _b ratio
A	0.22	1.62	0.65	151.4	4.15
B	0.19	2.18	0.62	130.5	2.56
C	0.18	4.70	0.62	264.0	2.65
D	0.19	4.83	0.63	217.5	2.30
E	0.23	1.82	0.64	144.4	5.68
F	0.21	4.55	0.61	229.7	1.91
G	0.20	4.73	0.61	222.0	1.50
H	0.21	5.13	0.60	222.1	1.10

4-3-3 CO-stripping 測試結果與討論

由於甲醇在陽極觸媒反應的不完全，使得觸媒受到一氧化碳的毒化而失去活性，因此一氧化碳毒化機制及其影響因素，有許多學者提出不同的看法。在1982年Beden^[46]等人曾證實CO 吸附於白金上而造成觸媒失去活性此時CO 吸附於電極上的方式有二種，分為線性鍵結 (Linear Bond) 和橋式鍵結 (Bridge Bond)。此二種不同吸附方式在於線性鍵結為一個CO 吸附於一個Pt 原子上，而橋式鍵結為一個CO 分子吸附於二個Pt 原子上。在本實驗中，我們利用實驗室製備的白金在碳布上 (Pt/C.C.) 做對照組。其白金的粒徑約10 nm，及參數C (白金粒徑約3~4 nm)、參數D (白金粒徑約5~7 nm) 及參數G (白金粒徑約7~9 nm) 作對CO的容忍度進行探討。

由圖 4-17 可以知道，參數C的峰電位最低，在 0.44 V (vs. SCE) 其次是參數D及G。而Pt/CC的峰電位在 0.6 V (vs. SCE)。而峰電流值參數C、D及G也是Pt/CC的三倍之多(表 4-4)。由此可知，我們電鍍於Pt在PdO 薄膜上具有抗毒化的功效。從穿隧電子顯微鏡(TEM)，由圖 4-14(a)、(b)、(c)可以看出對於電鍍白金的粒徑大小可以推測出白金的粒徑越小，其抗毒化的效果越好。其可能解釋的原因是對於PdO材料而言，在酸性條件水溶液的環境下，容易跟H產生鍵結，所以PdOH具有抗毒化的功效。對於白金的粒徑越小，其接觸到氧化鈦薄膜的面積也較多，對於甲醇燃料電池，因CO 而使得白金被毒化，有促使在較低的電位下CO 氧化成CO₂ 的效果。

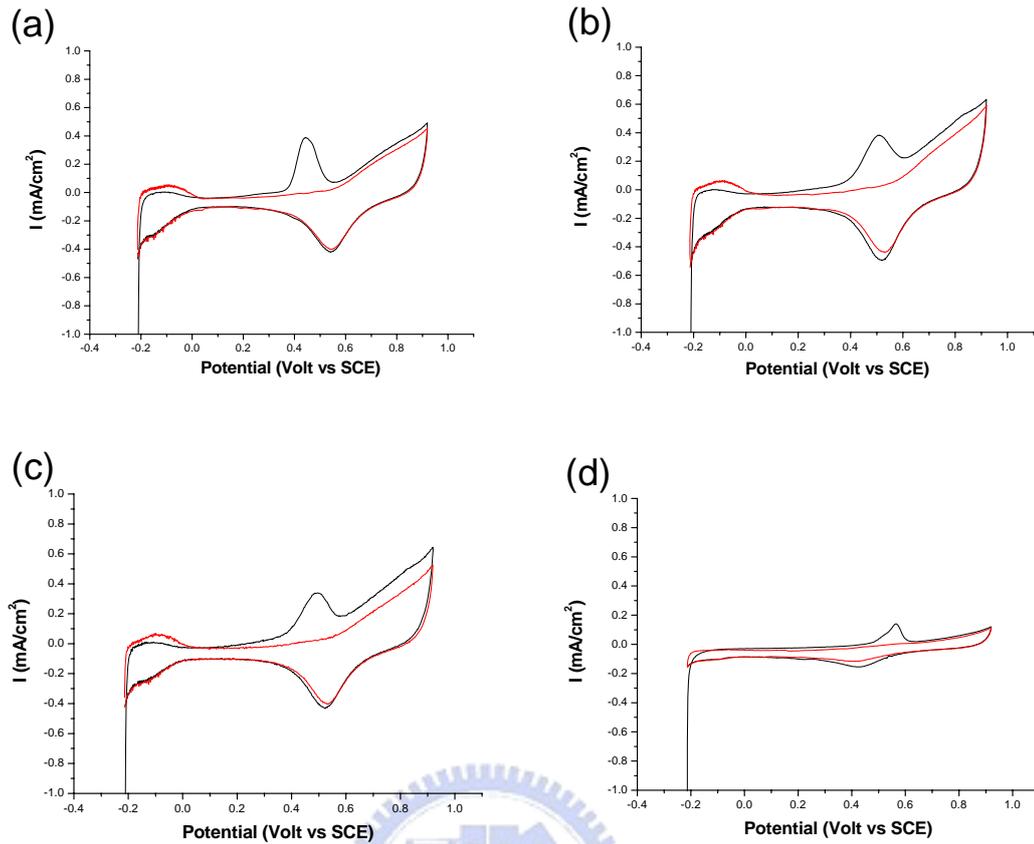


圖 4-17 0.5 M H₂SO₄水溶液，掃描速率：10 mV/s，
 掃描範圍：-0.2 ~ 0.9 V (vs. SCE)，掃描圈數：兩圈
 (a) 參數 C；(b) 參數 D；(c) 參數 G；(d) Pt/C.C.

表 4-4 CO-stripping 測試結果

Electrode	Peak potential (Volt)	Peak current density (mA/cm ²)
C	0.44	0.39
D	0.50	0.33
G	0.51	0.38
Pt/CC	0.60	0.12

4-3-4 Chronoamperometry 測試結果與討論

本研究方法主要是利用計時安培法施加定電壓之情形下(本實驗中是以設定0.5 V vs. SCE)，研究其長時間之後之穩定電流，得到Current vs. Time之 Chronoamperometry (CA)圖譜。對於CA圖譜，其一開始會有電雙層效應的影響，故本實驗設定以定電壓取60 分鐘觀察第30 分鐘及第60 分鐘後之穩定電流圖譜。

由圖 4-18 之結果可知，吾人取第 1800 秒的穩定電流，可以發現，以參數C的電流值最大，且參數C ($I = 0.58 \text{ mA/cm}^2$) > 參數D ($I = 0.42 \text{ mA/cm}^2$) > 參數G ($I = 0.13 \text{ mA/cm}^2$) > Pt/CC ($I = 0.04 \text{ mA/cm}^2$)。此結果與CO-stripping及甲醇氧化 I_p/I_b 相符合。可以知道氧化鈮具有抗毒化的功效。再取第 3600 秒的穩定電流，同樣可以看出穩定電流值，參數C ($I = 0.20 \text{ mA/cm}^2$) > 參數D ($I = 0.19 \text{ mA/cm}^2$) > 參數G ($I = 0.10 \text{ mA/cm}^2$) > Pt/CC ($I = 0.03 \text{ mA/cm}^2$)。

圖 4-19 是參數 C 及參數 D 做 CA 兩小時後的 SEM 圖，跟圖 4-5 及圖 4-6 做比較，僅有小部份的氧化鈮及白金有脫落的現象。但絕大部分都還附著在碳布上，這有可能影響到其 CA 的表現性質上面。對於 DMFC 來說，以 Pt/PdO/C.C.來作為陽極觸媒且具有抗 CO 毒化的功效。具有未來的前瞻性。

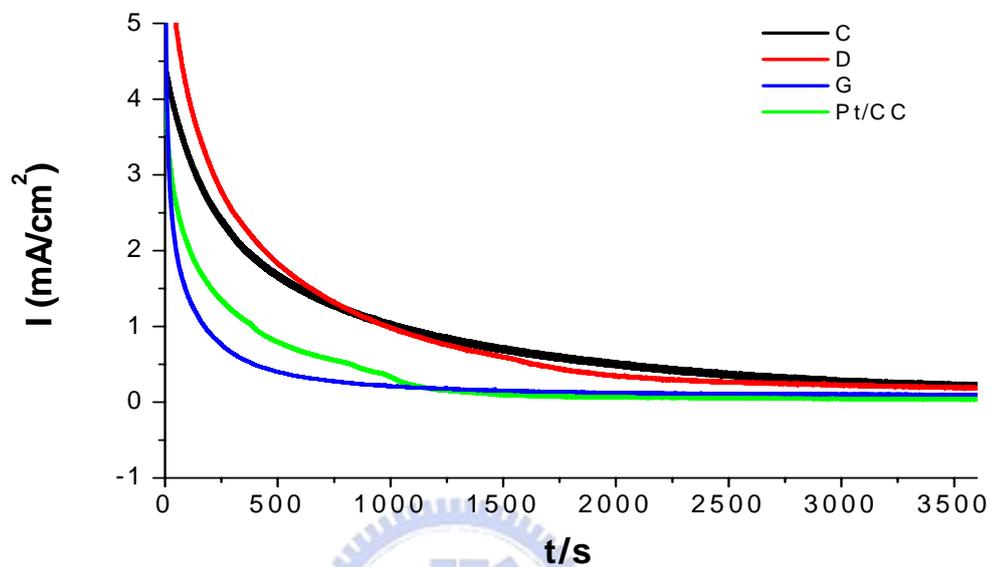


圖 4-18 1 M CH_3OH + 0.5 M H_2SO_4 水溶液，掃描時間：60 min，
電壓：0.5 V (vs. SCE)

表 4-5 Chronoamperometry 測試結果

Electrode	Current density (mA/cm^2)	Current density (mA/cm^2)
	1800s	3600s
C	0.58	0.20
D	0.42	0.19
G	0.13	0.10
Pt/CC	0.04	0.03

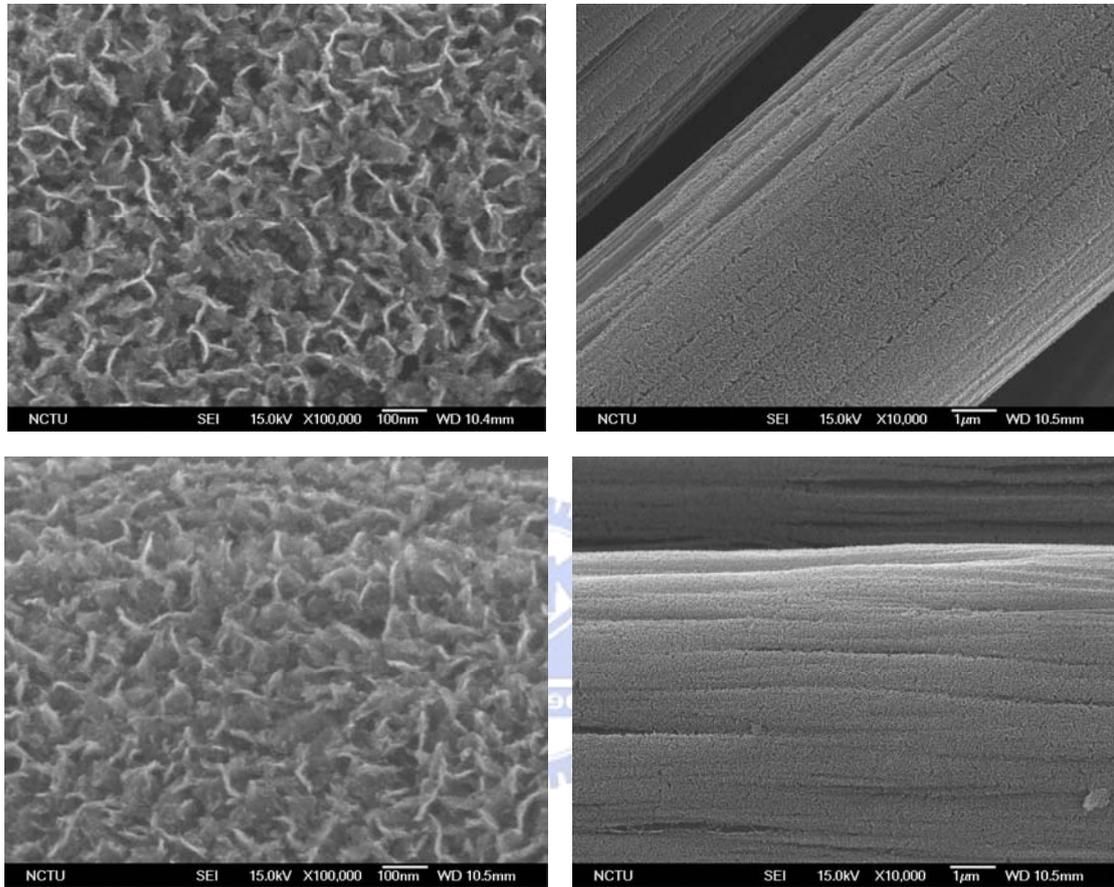


圖 4-19 Chronoamperometry 2 小時，SEM 圖譜

(a) 參數 c ，十萬倍； (b) 參數 c ，一萬倍

(c) 參數 d ，十萬倍； (d) 參數 d ，一萬倍

第五章 結論

以磁控濺鍍法及脈衝電鍍的方式製備金屬/金屬氧化物—Pt/PdO/C.C. 作為直接甲醇燃料電池之奈米陽極觸媒，並經由一系列之電化學研究、SEM、XPS及TEM之分析後，對於所製備樣品之觸媒活性，吾人可以得到下列結論：

- (1) 氧化鈀薄膜其濺鍍於碳布及Si wafer或是SiO₂等基材其性質、形貌不會因為基材不同而有改變。
- (2) 我們已經成功製備 Pt/PdO/C.C.陽極觸媒電極。由 TEM 及電化學分析結果可知電鍍在氧化鈀薄膜上的白金，其白金的粒徑越小，抗毒化的效果越好。
- (3) 控制電流密度 10 mA/cm²及 15 mA/cm²電鍍白金，可以知道在相同的電鍍圈數下，其I_f/I_b值可知，電流密度 10 mA/cm²的抗毒化效果比電流密度 15 mA/cm²來的好。其I_f/I_b值都在 2 以上。
- (4) 從 CO-stripping 圖，Pt/PdO/C.C.比 Pt/C.C.氧化一氧化碳的峰電位低，且吸附的電荷量較多。可以驗證 Pt/PdO/C.C.具有抗毒化的功效。
- (5) 從 CA 圖，在酸性環境條件下，可以知道 Pt/PdO/C.C. 陽極觸媒電極可以耐長時間的甲醇氧化反應。
- (6) 從電化學分析及材料性質分析，我們可以推測電流密度 10

mA/cm^2 -850 圈其效果是最佳化的參數。

- (7) 對於未來工作，將Pt/PdO/C.C.最佳化參數 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ -850 圈作全電池測試。
- (8) 測試不同的燃料(fuel)，像乙醇、甲酸等，做不同燃料，是否 Pt/PdO/C.C. 有其較佳的抗毒化效果，研究最佳化的燃料。



附件一

藥品與材料

名稱	供應商	規格
Sulfuric acid	友和	95~97 %
Nitric acid	友和	65 %
Hydrochloric acid	友和	37 %
Methanol	友和	95 %
$H_2PtCl_6 \times 6 H_2O$	友和	Pt \approx 39 %
Sodium Citrate	友和	99.8 %
Carbon Cloth	碳能科技	型號 W0S1002
Pd target	鈺光	99.99 %
Nitrogen	洽隆	高純度
Argon	洽隆	高純度
Carbon monoxide	洽隆	10 % CO + 90% N ₂
Saturated calomel electrode	捷翰	型號 5771424
Platinum electrode	廣翰	表面積 1.75 cm ²

參考文獻

- 【1】 <http://world.people.com.cn/> ,
<http://world.people.com.cn/BIG5/57507/7203385.html>
- 【2】 鄭耀宗, 徐耀昇, 燃料電池技術進展的現況分析, 節約能源論文發表會論文專輯, pp.409-422, 1999年。
- 【3】 盧敏彥, 黃俊傑, 化工技術, 第十卷, 第六期, 2000年。
- 【4】 李振彬, 直接甲醇燃料電池中陽極觸媒層效能之改良, 國立成功大學化工系碩士論文, 2004年。
- 【5】 P. Piela, C. Eickes, E. Brosha, F. Garzon and P. Zelenay, J. Electrochem. Soc., A2053-A2059, 2004.
- 【6】 G.S. Park, C. Pak, Y.S. Chung, J.R. Kim, W. S. Jeon, Y.H. Lee, K. Kim, H. Chang and D. Seung, J. Power Sources, 484-489, 2008.
- 【7】 S.H. Oh, G. B. Hoflund, J. Catalysis, 35-44, 2007.
- 【8】 K.T. Park, D.L. Novikov, V.A. Gubanov, and A.J. Freeman, Phys. Rev. B, 4425-4431, 1994.
- 【9】 M.R. Norman and A.J. Freeman, Phys. Rev. B, 8896, 1986.
- 【10】 H. Okamoto and T. Aso, J. Appl. Phys. 779, 1967.
- 【11】 W.H. Weber, J.T. Remillard, J.R. McBride, and D.E. Aspnes, Phys. Rev. B, 15085, 1992.
- 【12】 紀景發, 以混合碳材為PtRu/C 觸媒擔體用於改良直接甲醇燃料電池中陽極觸媒層之效能, 國立成功大學化工系碩士論文, 2005年。

- 【13】 Z. Ogumi, T. Kuroe, Z.I. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, 2601, 1985.
- 【14】 N.M. Markovic, P. N. Ross Jr. , *Surface Science Reports*, 117 , 2002.
- 【15】 T. Iwasita., *Electrochimica Acta.*, 3663 , 2002.
- 【16】 J. H. Choi, K. W. Park, B. K. Kwon, Y. E. Sung, *J. Electrochem. Soc.*, A973 , 2003.
- 【17】 Hogarth, M. P. Ralph, T. R., *Platinum Met. Rev.*, 146 , 2002.
- 【18】 J. Luo, M. M. Maye, N. N. Kariuki, L. Wang, P. Njoki, Y. Lin, M. Schadt, H. R. Naslund, C.-J. Zhong , *Catalysis Today.*, **99**, 291, 2005.
- 【19】 M. Gotz, H. Wendt , *Electrochimica Acta*, **43** ,3637 , 1998.
- 【20】 E. M. Crabb, R. Marshall, D. Thompsett , *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4440 , 2000.
- 【21】 P. Gouérec, M. C. Denis, D. Guay, J. P. Dodelet, R. Schulz , *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3989, 2000.
- 【22】 C. Roth, M. Goetz , H. Fuess , *J. Appl. Electrochemistry.*, **31** , 793 , 2003.
- 【23】 Z. Hou, B. Yi, H. Yu, Z. Lin, H. Zhang , *J. Power Sources.* **123**, 116 , 2003.
- 【24】 M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo , *J. Electroanal. Chem.*, **29**, 395, 1987.
- 【25】 Y. Takasu, W. Sugimoto, and Y. Murakami, *Catalysis Surveys*, **7**, 21 , 2003.
- 【26】 Y. Takasu, T. Fujiwara, Y. Murakami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, W. Sugimoto , *J. The Electrochem. Soc.*, **147**, 4421 , 2000.

- 【27】 Bogdan Gurau, Rameshkrishnan Viswanathan, Renxuan Liu, Todd J. Lafrenz, Kevin L. Ley, and E. S. Smotkin, , J. Phys. Chem. B., **102**, 9997 , 1998.
- 【28】 Kyung-Won Park, a Jong-Ho Choi, Seol-Ah Lee, Chanho Pak, Hyuck Chang, and Yung-Eun Sung, , J. Catalysis., **224**, 236 , 2004.
- 【29】 何主亮, 真空技術課程講義。
- 【30】 W. D. Westwood, Reactive Sputter Deposition Handbook of Plasma Processing Technology, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, Chap.9, 1992
- 【31】 F. Shinoki, J. Appl. Phys., Vol. 46 pp.3381. ,1975.
- 【32】 W. D. Sproul, D. J. Christie, D. C. Carter , Thin Solid Films, Vol. 491 pp. 1-17, 2005.
- 【33】 J. Larminie et al., Fuel Cell Systems Explained 2nd, Wiley, 2003.
- 【34】 V. Baglio, A.S. Arico, A. Di Blasi, P. L. Antonucci, F. Nannetti, V. Tricoli and V. Antonucci, , J. Appl. Electrochemistry., **35**, 207 ,2005.
- 【35】 B. Rajesh, K. Ravindranathan Thampi, J.-M. Bonard, A. J. McEvoy, N. Xanthopoulos, H. J. Mathieu, B. Viswanathan, J. Power Sources., **133** 155 , 2004.
- 【36】 H. Yang, N. A. Vante, J.M. Léger, and C. Lamy , J. Phys. Chem. B., **108**, 1938, 2004.
- 【37】 J.G. Liu, T.S. Zhao, R. Chen, C.W. Wong, , Electrochem. Commun., **7**, 288 , 2005.
- 【38】 J. Shim, D. Y. Yoo, J. S. Lee, Electrochim. Acta, 45,1943., 2000.
- 【39】 A. S. Arico, A. Morana, N. Giordano, Z. Poltarzewski, H. Kim, J. A. Electrochem., 959., 1996.
- 【40】 L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, Chemphyschem, 162., 2000.

- 【41】 宋維泰,以電化學製備直接甲醇燃料電池之奈米鉑鈦/碳陽極, 國立臺北科技大學 化學工程系研究所碩士學位論文,2004年。
- 【42】 Y. T. Kho, S. Srinivasan, , J. Electrochem.Soc., **141**, 2089, 1994.
- 【43】 翁瑞麟, 微波輔助產生揮發性基質化合物結合感應耦合電漿質譜儀於硒及鍍粉末和矽及石英中微量不純物分析之應用, 國立中山大學化學研究所碩士論文, 2004年。
- 【44】 徐正曲, 鈇、氧化鈇與修飾氧化鈇薄膜之材料特性及電化學行為研究, 國立台灣科技大學化學工程技術研究所,1995年。
- 【45】 K. Juodkazis, J. Juodkazyte, B. Sebek, G. Stalnionis, and A. Lukinsks, J. Electrochem., Vol.39 No 9 pp. 954-959, 2003.
- 【46】 B. Beden, A. Bewick and C. Lamy, , J. Electroanal. Chem., 150, pp505, 1982.
- 【47】 J. A. Venables, G. D. T. Spillert, M. Hanbucken, Rep. Prog. Phys., Vol. 47 pp. 359-459 , 1978.
- 【48】 T. Qiu, X. L. Wu, F. Y. Jin, A. P. Huang, P. K. Chu, Appl. Surf. Sci., Vol. 253 pp. 3987–3990, 2007.
- 【49】 R. K. Gupta, N. Shridhar, M. Katiyar, Mater. Sci. Semicond. Process., Vol. 5 pp. 11–15 , 2002.
- 【50】 W. Ho, J. C. Yu, J. Yu, Langmuir, Vol. 21 pp. 3486-3492, 2005.
- 【51】 N. G. Shang, F. C. K. Au, X. M. Meng, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee , Chem. Phys. Lett., Vol. 358 pp.187-191 , 2002.
- 【52】 J. Wang, M. Zhu, X. Zhao, R. A. Outlaw, D. M. Manos, C. Park, T.

- Anderson, V. P. Mammana, *Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 22 pp. 1269-1272 , 2004
- 【53】 X. Zhao, R. A. Outlaw, J. J. Wang, M. Y. Zhu, G. D. Smith, B. C. Holloway, *J. Chem. Phys.*, Vol. 124 194704 ,2006.
- 【54】 M. S. Saha, R. Li, M. Cai, and X. Suna, *Electrochem. Solid-State Lett*, 10 8 B130-B133 , 2007.
- 【55】 T. Maiyalagan, B. Viswanathan , *J. Power Sources*, 175 789–793, 2008.
- 【56】 曾泰權, 濺鍍鈮與氧化鈮薄膜應用於奈米裂隙電極製作研究 , 國立交通大學材料研究所碩士論文, 2007年。
- 【57】 H. Song, X. Qiu, F. Li, W. Zhu, L. Chen, *Electrochem. Commun.* 9 1416–1421,2007.
- 【58】 M. K. Jeon , K. R. Lee , H. Daimon, A. Nakahara , S. I. Woo, *Catalysis Today*, 132 123–126, 2008.
- 【58】 M. K. Jeon , K. R. Lee , H. Daimon, A. Nakahara , S. I. Woo, *Catalysis Today*, 132 123–126, 2008.
- 【59】 謝育淇, 雙成分Pt/RuO₂奈米桿之甲酸燃料陽極氧化反應動力學及RuO₂奈米桿之層溫脫附研究, 國立台灣科技大學化學工程研究所,2003年。