

鉑系觸媒與碳載體電極之電化學研究

應用於直接甲醇燃料電池

研究生：謝逸凡

指導教授：吳樸偉 教授

林 鵬 教授

國立交通大學

材料科學與工程學系 博士班

摘要

本論文研究可分為三大部分，第一部份主要是研究如何有效利用碳載體以提升觸媒的效能；第二部分主要是利用電化學去合金製程來對觸媒進行表面改質，以求提升觸媒效能；而第三部份則是利用各種檢測方式，如電化學檢測、X 光吸收光譜 (XAS) ... 等技術，討論去合金製程是如何改變觸媒進而提升觸媒效能。

在第一部分中，主要是比較不同碳載體的性質，包括碳載體 XC-72R、CNCs (Carbon Nanocapsules)、BP2000 以及 CNTs (Carbon Nanotubes)，再以脈衝式電鍍法將 PtRu 雙金屬奈米合金觸媒沉積在碳材上，並進一步比較已合成觸媒在各個碳載體之甲醇催化效能。實驗結果發現無電鍍製程可將奈米碳管均勻分佈在碳布的各碳纖維之間，不同於傳統製程，其碳載體只能分佈在碳布表層，此有助使得觸媒的分佈更為廣泛，大大提升直接甲醇燃料電池的效能。此外，利用此一製程可直接將奈米碳管優越的物理性質或化學特性，能透過碳布而有更具體的 3D 化表現，而以上種種優勢也確實在本實驗中獲得證實。

在第二部分中，主要是利用濺鍍法將鐵、鈷、鎳、銅、銀等元素與 Pt 濺鍍於碳材上，並進一步的利用去合金製程來增進 Pt 多元合金觸媒的活性。實驗結果發現去合金製程能藉由提升觸媒的電化學表面積來增進觸媒氧化甲醇的效能。

在第三部分中，主要是將 Cu_3Pt 觸媒合金進行更進一步的去合金製程研究，研究中發現，在高電位 1.6 V 的去合金製程下， Cu_3Pt 觸媒合金表面可產生新的相，推測可能為 CuPt_3 ，故此 Cu_3Pt 合金觸媒經高電位適當的去合金處理後為一

個 core-shell 結構；另外在 XAS 的研究中，可發現 Cu_3Pt 合金觸媒經去合金處理後，仍舊為金屬態，而非氧化態，且 Pt-Pt 的配位數明顯上升，而 Pt-Cu 的配位數則明顯的下降，但整體而言中心原子 Pt 的配位數仍舊是屬於下降的情況，而 Cu 則是些微的增加。在鍵長部分，不論是 Pt-Pt、Pt-Cu 或是 Cu-Cu，其鍵長都是增加的情況，尤其是以 Pt-Pt 的增加最為明顯，而以上的這一切都與 Cu 從 Cu_3Pt 合金觸媒中解離有關。



Electrochemical Characterization of Pt-based Catalysts on Carbon Supports for Direct Methanol Fuel Cells

Student: Yi-Fan Hsieh

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

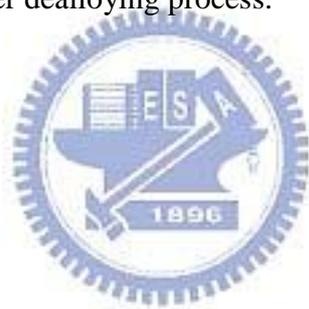
Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University



Abstract

This research concerns the synthesis and characterizations of nanoparticulate alloy electrocatalysts for direct methanol fuel cells. A variety of synthetic techniques were employed to obtain electrocatalysts with desirable surface composition so an enhanced catalytic activity was achieved. In the first part, pulse electrodeposition was adopted to prepare bimetallic PtRu nanoparticles on carbon supports including carbon blacks (XC-72R, BP2000), carbon nanocapsules (CNCs), and carbon nanotubes (CNTs). Comprehensive studies in both material characterizations and electrochemical analysis were carried out to validate their electro-oxidation abilities for methanol. Among these samples, the CNTs derived from the electroless route enabled a uniform distribution of PtRu that rendered a three-dimensional support for improved PtRu usage and enhanced catalytic performance. In the second part, sputter deposition was selected to form multi-component alloy (FeCoNiCuAgPt) on the

carbon support, followed by a dealloying process to selectively dissolve corrosive-prone constituents leaving a Pt-dominant alloyed catalyst. We found that the dealloying process was effective in increasing the electrochemically active surface area that led to a larger methanol oxidation current. In the third part, we chose the Cu_3Pt for detailed investigation on the dealloying process in which at an anodic potential of 1.6 V, the Cu_3Pt was transformed to CuPt_3 . In this way, by appropriate dealloying treatments, the as-prepared Cu_3Pt was able to form a core-shell structure in $\text{Cu}_3\text{Pt}@\text{CuPt}_3$. From X-ray absorption spectroscopy, the Cu_3Pt maintained its metallic state with a notable increase in the Pt-Pt coordination number in conjunction with a reduced Pt-Cu coordination number. In addition, the bond lengths for Pt-Pt, Pt-Cu, and Cu-Cu were increased after dealloying process.



致謝

哇嗚~終於可以畢業了...感動...

嗯...好長久的歲月...細細地在心中默數...咦! ? 竟然也有三千多天了...回首這三千多天的日子以來...一切的一切都彷彿似那昨夜夢, 模糊中帶著那麼一點的清晰, 快樂中帶著那麼一點的懊悔, 欣喜中帶著那麼一點的感嘆...如果時光能夠重來, 那...我又會怎麼做呢?

也許是因為念得比較久, 也可能是自己較廣愛交友, 所以要感謝的人有好多好多...若要認真寫起來, 可能還要再來分個第一章 家人篇、第二章 教授篇、第三章 實驗室篇、第四章 工研院篇、第五章 新竹狐群狗黨篇...等等, 但是我真的實在太懶了, 就只能約略的一一帶過...但感恩之情卻不因此而減少。

首先, 要謝天, 感謝老天的厚愛, 也感謝交大土地公的保佑, 讓我能夠順利畢業; 再來最感恩、最感激的就是我自己的家人, 爸爸、媽媽、老弟、老婆與妹妹, 尤其是我的爸媽, 你們如此辛苦、無私地撫育我一直到現在, 不論從教育面、精神面、物質面, 都給予我最大的支持, 讓我無後顧之憂, 現在我所擁有的一切一切...都是你們所給予的, 這...這讓我感恩到...我真不知道該用怎樣的言語來形容內心的感激, 請容我大聲的告訴你們: 爸! 媽! 謝謝您們! 我真的很愛很愛你們!!! 至於我的小老弟, 哈~真不愧是我的好兄弟~一路走來就是一路力挺, 不管啥風風雨雨的大小事故, 總是會支持我、鼓勵我, 不愧是我的好兄弟啦~謝啦~水氣啦~接下來是我親愛的老婆與妹妹, 這裡也謝謝你們~尤其是老婆, 想當初也是你的鼓勵, 我才會來念交大, 而我待在新竹的八年, 你一直在背後默默地支持, 雖然你不說, 但是我懂, 我懂你的付出, 你的體諒, 你的包容, 最重要的是我在你身上真的學到很多, 就如我所說的, 你是我人生重要的標竿; 至於妹妹, 雖然你目前是屬於『放雞蛋無, 放雞屎有』的狀態, 但是每當回家看到你可愛的笑容, 對我而言就已經足夠了, 謝謝~乖~親一個~啵~另外還要感謝我的岳父、岳母、姨姐以及小舅子, 感謝你們的支持、關懷與幫助, 能讓我在這段求學期間能無後顧之憂的完成學位, 在此藉著這個機會, 讓我對你們表達我內心最誠摯的謝意, 謝謝。

接下來, 這裡要鄭重地感謝我的指導教授, 吳樸偉教授與林鵬教授, 在我修習博士班陷入困頓之時, 就是有你們兩位恩師給予我最及時的幫忙, 真的很感謝! 尤其是吳樸偉教授, 不但給我一個研究方向之外, 最重要的是他給了我一種『態度』, 一種對事物研究的態度, 這除了在未來職場上是一項重要的利器, 也讓我在人生的旅途上, 提供了一個新的思想維度, 真的...真的很感恩...若不是您, 我現在可能還在修習博士班的道路上嗷嗷待哺吧...對了, 還要感謝您給了我一個很

好很好的實驗室環境，那種同學間彼此討論實驗、關心彼此的環境，是很難得的！還有...還有...感謝吳教授在那次夏威夷電化學研討會上，放行那樣多的同學一同前往參加，對我而言，那次的機會除了讓我大大增長見聞、英文會話能力短時間增加之外，還給了我學生生涯尾聲中最後一次『畢業旅行』的驚喜哩！此外，還要感謝我的口試委員，交大朝春光教授、清大葉均蔚教授、長庚林修正教授以及同步輻射中心李志甫組長，感謝你們對我博士論文的指教，尤其在我博班口試那天，你們對我的指導與建言，讓我受惠良多，學生銘記在心；在此要特別感謝李志甫組長，感謝您讓我有機會在同步輻射中心做研究，這不但讓我學了很多重要的知識，更讓我增長了許多見聞，尤其在學生遇到困難瓶頸而多次登門請教時，您總是不厭其煩的給予專業上的指導，真的很感謝，謝謝～

實驗室...說到實驗室...真是汗顏...念了太久了...所以同學不少，學弟妹更是一大堆，那就從最元老級的開始吧...林勝結學長，嗯～我們當同窗的時間還真是久呀...比小學同學還久...很感謝你這些年的幫忙，無論是在實驗方面、研究方面、生活方面...等等，都給予了我很多的有用的建議，尤其當我需要幫忙的時候，我都會第一個找你，而你也都會給與我可靠的援助，嗯！感恩啦！哈！以我們的交情，應該可以大恩不言謝了啦！！接下來是...現在或未來會在國外逍遙的張雲閔與謝育淇，真的很謝謝你們倆在我論文研究上的幫忙，除了有時會麻煩你們幫忙操作實驗機台之外，每當研究上遇到瓶頸我也是第一個找你們討論，而你們也總是很有耐心地與我一同參與，尤其是我對研究很徬徨的那段時光，你們倆七嘴八舌、啦哩啦雜說了一大堆，雖然最後結果不一定會採用，但是你們那種發自內心的認真，讓我很感動，這讓我事後回想起，心中會不自覺地浮出那淺淺的一笑。有氣勢的黃苡叡同學，感謝你時常會主動地關心我的研究進度，並常常會給我打氣，哈！很貼心耶～謝啦～對了...記得精進呀...雖然我們的方法不同，但都是在同一條道路上努力。然後是實驗室的老大陳境好，說到這號人物...真是恐怖...根據不負責任的八卦消息指出，這讓指導教授都會略帶恐懼的學生...ㄟ...是一名認真的好學生...記得每當我跟您請教問題時，我都會畢恭畢敬的先禮敬三鞠躬，再問問您老人家有沒有空，才敢跟您請教問題，不過您也真的很有專業的素養，不論我嘰哩瓜啦的說了一堆與研究相關有的沒的東西，您總是能夠跳脫我所描述架構的論點，給予不同觀點一針見血的看法，這真是令小弟佩服，另外，很多事情我也常麻煩你幫忙，多到我自己都快記不清了，而你也總是情義相挺呀！嗯...總之...謝謝啦！接下來要感謝張玉塵學長與周兆玲學姐，我很感激玉塵學長很熱心，常常會主動的幫助別人，小弟我就是那個受惠者之一，你所了解的知識領域真的是很廣闊，不論啥風馬牛不相干的學問，你都略懂一些，所以有任何事情都可以找你討論，這真的是令小弟我非常受用；我最記得在我博班口試前，玉塵學長你很熱心的幫我查閱有關物理冶金的資料，甚至還主動的幫我影印相圖、幫我看書...真是太感動了！上帝一定會賜福給你，你有福了！我最感激周兆玲學姐的碳布了，尤其每當我厚顏無恥跟你乞求是否有碳布可以給小弟時，兆玲學姐總是

慷慨不吝惜地給予幫忙，真是感動得痛哭流涕，因為沒了這個碳布，我的實驗就通通不用做了，乾脆直接打包回家。接下來要感謝還在博士班嗷嗷待哺的廖晨宏，很感激你在我博士班研究最危急的時刻，給予我如及時雨般的幫忙，造就了我第一篇的研究，記得那時候一起做無電鍍鎳製程、一起長奈米碳管的時光，真的很有趣也很好玩，對了，記得...下次等我體能練回來的時候，我要拿羽球拍電爆你！另外，這裡要特別感謝一下盧曉琪，雖然我們彼此在研究上較無直接的相關，但是我們有那種博士班同袍的革命情感，酷～一起畢業了～恭喜恭喜！

接下來要感謝碩班學弟妹中，對我實驗研究貢獻最多的蔡致芳、葉耕耘、陳佑慈與張立忠，感謝致芳與耕耘在我第二篇的研究中，付出了很多的努力，尤其是耕耘，那時候我雖身為學長，但是我卻是剛踏入那門領域，所以還是有很多事情要跟你請教，能給予你的幫忙其實有限，那時候真是辛苦你了，若有所虧待，請多多包涵啦～佑慈，謝謝你...謝謝你在我第三篇研究上的幫忙，尤其是當假日我回家逍遙時，你還是在學校做實驗...真是對不住你啦！哈哈～^^||| 接下來是感恩立忠...我最記得那段育淇、你與我三人，在同步輻射中心多次挑燈夜戰直至隔日早上的日子，哈...就是因為最痛苦，才有最深刻的記憶呀...還有那後續的資料處理，真的是有很多麻煩你的地方，真的是感謝盡在不言中...加油呀！我們給彼此鼓勵一下吧！其他要感謝的學弟妹實在太多了...還有世儒、柏均、咏錚、庭瑜、俊翰、和成、滌方、茹夢、佳勳、于凡、儷擘、儷尹、致源、詠策、助理華貞、助理喬君與助理建隆，感謝你們的陪伴，記得當時實驗室因為有了你們，才會讓實驗室充滿了歡樂的氣氛，並建立起實驗室良好的傳承，另外和成跟馬特，在此特別預祝你們成功地從國外渡金回來唷！冠傑、陳琪、婉瑩、亮余、筱琳、議文、孟翰、尊偉、意德、哲瑋、清輝、柏翰...等，在我的博班求學過程中，你們都是我的好友，雖然不一定共苦過，但是一定至少都有度過彼此歡樂時光，謝謝...謝謝你們帶來的快樂！願你們平安喜樂。這此特別提及一下意德，我真的很感激你在我博班口試前，那最後危急的關頭，提供我有關量子物理領域等相關知識的幫忙，謝謝～祝福你能在人生的旅途上行大願。另外，還要謝謝一票交大同學，感謝高玉玲學姐與陳世忠學長在我進入交大的指導，還有王寶明、魏伸紘、黃敬任、陳妙琪、廖志偉、林志豪、林昆霖、邱家祥、柯宏達、楊適存、李家弘、游力建、周家政...等，一同在交大度過的快樂時光，說真的，很懷念哩！最後在有關實驗室的部分，一定要感謝一下各式各樣的機台，謝謝電化學機台、高溫爐...等，感謝你們的配合，讓我的實驗得以順利進行。

在工研院方面，我很感謝工研院機械所給我一個這樣的機會能夠在那學習，待在工研院五年的時光中，學了很多專業技術與人際溝通的經驗，首要感謝鄭瑞庭學長帶我進入工研院，再來感謝黃戎巖學長指導我學習電子束微影與半導體製程等相關技術，感謝林建宏、陳建洋、蘇建彰、賴文郎、曾任君、張天立、蘇茂華、謝志瑋與陳佳盟等，所給予的照顧與相互的砥礪，在此也一併感謝 E-beam

機台 CRESTEC 8210，謝謝你這些年來的陪伴與配合，感恩。

還有要感謝在新竹的狐群狗黨，雖然你們對我的論文研究一點貢獻也沒有，而且還會佔用到我認真做研究的時間...但是也因為有了你們的陪伴，讓我度過了這最後的學生生涯...有歡笑、開心、喜悅、痛苦、難過、悲傷...讓我的人生多了很多的色彩，除了讓我有機會打發空閒時刻之餘，也使我見識到各種的不同型態的人生面貌與各種人類寫實情緒的崩潰邊緣，就是因為如此，才讓我認知這個世界真的是什麼樣的人事物都有，更讓我對人生有了更加深刻的體悟，而這種成長體會是一般學生生活中所無法經歷，不論是對我好的或是對我不好的人事物，我真的都很感激，因為你們都是我人生歷練的導師，激勵我向上的機緣。

另外還要感謝交大材料系、系辦小姐與系辦工作人員們，感謝你們盡心盡力的為大家服務，幫師生們解決掉許多行政事務上較為繁瑣的事物，感謝你們這些年來的照顧，謝謝。

最後要特別感謝涂肇嘉教授，雖然學生將您放在最後，但是感謝之情卻絕對不會是最少的，反而是要凸顯您的重要，感謝您在我博士班初期的指導與教誨，尤其是您推薦我到工研院服務，這對我而言是非常非常地重要，若不是因為您讓學生有這樣的機緣，學生不會在這段過程中學習到這樣多事物，非常的感恩，謝謝！對了...下次我有機會到新竹時，我會與勝結一起找您吃飯～

大家所看到的...也許就僅僅只是這樣的一本論文，但是對我而言，這卻是一本屬於我自己個人的回憶錄，它記錄著我在某年某月的某一天，與某人某事某物的某個故事，也許...那故事的畫面會隨著歲月逐漸模糊，但是那留在心裡的感觉卻是恍若當下的深刻，尤其是心中那無限的感恩...

最後...僅將本論文獻給我的家人，感謝你們盡心的栽培、精神的鼓勵與物質的支持，你們的關懷是我的不斷進步的原動力。

總目錄

摘要	i
Abstract.....	iii
致謝	v
總目錄	ix
表目錄	xvi
圖目錄	xvii
第 1 章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究動機.....	2
第 2 章 基本介紹與文獻回顧	3
2.1 直接甲醇燃料電池.....	3
2.1.1 燃料電池的過去發展與未來進程.....	3
2.1.1 直接甲醇燃料電池之構造與工作原理.....	5
2.1.2 陽極觸媒催化甲醇氧化反應機制原理.....	7
2.2 碳載體簡介.....	8
2.2.1 碳載體介紹.....	9
2.2.1.1 碳黑	9
2.2.1.2 多孔碳	9
2.2.1.3 奈米結構碳	10
2.2.1.4 奈米碳管	10
2.3 陽極觸媒簡介.....	11

2.3.1	陽極觸媒分類.....	11
2.3.1.1	Pt 多元合金觸媒.....	11
2.3.1.2	CuPt 合金觸媒.....	12
2.3.2	陽極觸媒製程.....	14
2.3.2.1	陽極觸媒製程簡介.....	14
2.3.2.2	脈衝式電鍍法.....	15
2.3.2.3	濺鍍法.....	16
2.3.2.4	機械合金法.....	16
2.4	電化學檢測.....	16
2.4.1	動電位陽極極化分析.....	16
2.4.2	循環伏安法.....	18
2.4.2.1	循環伏安法基本介紹.....	18
2.4.2.2	循環伏安法應用於甲醇氧化反應.....	20
2.4.2.3	循環伏安法應用於氫吸脫附.....	23
2.5	去合金製程.....	26
2.5.1	去合金製程簡介.....	26
2.5.2	臨界電位.....	28
2.5.3	去合金理論機制與模擬.....	30
2.6	X 光吸收光譜.....	35
2.6.1	同步輻射之歷史進程.....	36
2.6.2	同步輻射之介紹.....	37
2.6.3	XAS 之檢測原理.....	39
2.6.4	XAS 圖之簡介.....	40

2.6.5	XANES	43
2.6.6	EXAFS	44
第 3 章	不同碳載體應用於直接甲醇燃料電池觸媒之研究	48
3.1	前言	48
3.2	實驗材料與設備	48
3.2.1	實驗材料	48
3.2.1.1	實驗材料	48
3.2.1.2	實驗藥品	49
3.2.1.3	實驗用氣體	49
3.2.2	實驗裝置	50
3.3	實驗步驟	50
3.3.1	碳黑型載體製備	50
3.3.2	奈米碳管載體製備	51
3.3.3	觸媒/碳載體製備	51
3.4	實驗分析方法	52
3.4.1	X 光繞射分析儀	52
3.4.2	掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀	52
3.4.3	電化學分析	52
3.4.4	感應耦合電漿質譜分析儀	53
3.5	結果與討論	53
3.5.1	碳載體之材料分析	53
3.5.1.1	碳載體之材料性質分析	53
3.5.1.2	碳載體之顯微結構分析	54

3.5.2	PtRu 觸媒之材料分析.....	56
3.5.2.1	PtRu 觸媒之顯微結構分析	56
3.5.2.2	PtRu 觸媒之晶體結構分析	57
3.5.2.3	PtRu 觸媒之成分組成分析	58
3.5.2.4	脈衝式電鍍製程對 PtRu 觸媒之影響	60
3.5.2.5	PtRu 觸媒在碳載體內之分布狀況分析	61
3.5.3	PtRu 觸媒之電化學分析.....	64
3.5.3.1	PtRu 觸媒之甲醇氧化反應	64
3.6	小結.....	66
第 4 章	Pt 多元合金觸媒應用於直接甲醇燃料電池陽極.....	67
4.1	前言.....	67
4.2	實驗材料與設備.....	67
4.2.1	實驗材料.....	67
4.2.1.1	金屬靶材	67
4.2.1.2	實驗藥品	68
4.2.1.3	實驗用氣體	68
4.2.2	實驗裝置.....	68
4.3	實驗步驟.....	70
4.3.1	多元靶材製備流程.....	70
4.3.2	濺鍍法製備觸媒層流程.....	71
4.3.3	去合金化製程.....	72
4.3.4	電化學檢測參數.....	72
4.3.5	實驗試片樣品命名.....	74

4.4	實驗分析方法.....	74
4.4.1	X 光繞射分析儀.....	74
4.4.2	掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀.....	74
4.4.3	電化學分析.....	74
4.4.4	感應耦合電漿質譜分析儀.....	75
4.5	結果與討論.....	75
4.5.1	去合金化製程前-Pt 多元合金觸媒之實驗結果.....	75
4.5.1.1	晶體結構分析	75
4.5.1.2	顯微結構分析	76
4.5.1.3	靶材濺鍍率	77
4.5.1.4	成分組成分析	78
4.5.1.5	電化學之甲醇氧化反應	78
4.5.2	去合金化製程後-Pt 多元合金觸媒之實驗結果.....	85
4.5.2.1	顯微結構分析	85
4.5.2.2	成分組成分析	86
4.5.2.3	電化學之甲醇氧化反應	87
4.5.2.4	電化學之氫吸脫附反應	88
4.5.2.5	電化學之質量活性	89
4.6	小結.....	91
第 5 章	XAS 與電化學性質研究對陽極觸媒經去合金製程的影響	92
5.1	前言.....	92
5.2	實驗材料與設備.....	92
5.2.1	實驗材料.....	92

5.2.2	實驗裝置.....	93
5.3	實驗步驟.....	94
5.3.1	製備 Cu ₃ Pt 粉末	94
5.3.2	工作電極製作.....	94
5.3.3	去合金化製程.....	94
5.3.4	電化學檢測參數.....	95
5.4	實驗分析方法.....	96
5.4.1	掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀.....	96
5.4.2	X 光繞射分析儀.....	97
5.4.3	感應耦合電漿質譜分析儀.....	97
5.4.4	電化學分析.....	97
5.4.5	X 光吸收光譜.....	97
5.5	結果與討論.....	98
5.5.1	Cu ₃ Pt 之電化學與去合金處理特性分析	98
5.5.1.1	陽極極化曲線分析	98
5.5.1.2	去合金化處理一定電位定電量法	100
5.5.2	Cu ₃ Pt 之材料分析	101
5.5.2.1	顯微結構分析	101
5.5.2.2	成分組成分析	103
5.5.2.3	晶體結構分析	104
5.5.3	Cu ₃ Pt 之電化學特性分析	108
5.5.3.1	甲醇氧化反應	108
5.5.3.2	氫吸脫附反應	110

5.5.4	X 光吸收光譜分析.....	112
5.5.4.1	X 光吸收近邊緣結構.....	112
5.5.4.2	延伸 X 光吸收微細結構分析.....	115
5.6	小結.....	121
第 6 章	總結.....	122
附錄	124
參考文獻	133



表目錄

表 3.1 碳載體之材料性質.....	54
表 3.2 奈米 PtRu 觸媒之尺寸.....	58
表 3.3 PtRu 觸媒在不同碳載體的電化學性能表.....	65
表 4.1 靶材成分金屬元素特性表.....	70
表 4.2 濺鍍參數.....	72
表 4.3 單向電位重複掃描法.....	73
表 4.4 甲醇氧化之循環伏安法.....	73
表 4.5 氫吸脫附之循環伏安法.....	73
表 4.6 各混粉靶材金屬鍍率表.....	77
表 4.7 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).....	78
表 4.8 各樣品於甲醇氧化循環伏安實驗中之各項電化學實驗分析表.....	84
表 4.9 Pt 多元合金觸媒經去合金化製程前後之 EDX 分析結果.....	86
表 4.10 各元素之氧化還原電位.....	87
表 4.11 各 Pt 合金觸媒之 Pt 承載量.....	90
表 5.1 陽極極化曲線.....	95
表 5.2 定電位定電量.....	95
表 5.3 甲醇氧化之循環伏安法.....	96
表 5.4 氫吸脫附之循環伏安法.....	96
表 5.5 觸媒 Cu ₃ Pt 之 EDX 成分分析.....	103
表 5.6 觸媒 Cu ₃ Pt 之 ICP-MS 成分分析.....	104

圖目錄

圖 2.1 直接甲醇燃料電池之工作原理示意圖.....	7
圖 2.2 CuPt 合金結構圖.....	13
圖 2.3 CuPt 合金相圖.....	14
圖 2.4 陽極極化 I-E 圖	17
圖 2.5 陽極極化 E-log I 圖	18
圖 2.6 電位-時間變化示意圖	19
圖 2.7 電流-電位結果之示意圖	20
圖 2.8 甲醇氧化循環伏安曲線示意圖.....	20
圖 2.9 質量活性曲線示意圖.....	23
圖 2.10 電化學表面積曲線示意圖.....	23
圖 2.11 去合金孔狀結構 SEM 圖	28
圖 2.12 臨界電位示意圖.....	29
圖 2.13 滲透理論：連續路徑示意圖.....	34
圖 2.14 蒙地卡羅模擬示意圖.....	35
圖 2.15 電磁波譜圖.....	37
圖 2.16 X 光吸收光譜示意圖 (XANES 與 EXAFS)	42
圖 2.17 平均自由路徑與電子能量關係圖.....	42
圖 2.18 XAS (XANES 與 EXAFS) 原理示意圖.....	43
圖 2.19 原子結構之徑向分佈圖.....	46
圖 2.20 EXAFS 之實驗與模擬 k-space 圖.....	47
圖 2.21 EXAFS 之實驗與模擬 R-space 圖	47

圖 3.1 CNTs 成長於碳布內部之 SEM 圖	55
圖 3.2 CNTs 成長於單根碳纖維之 SEM 圖	56
圖 3.3 PtRu 觸媒電鍍於各種碳載體之 TEM 圖	57
圖 3.4 PtRu 觸媒電鍍於各種碳載體上之 XRD 圖	58
圖 3.5 PtRu 觸媒在各碳載體上之 Pt 含量比與電鍍庫倫效率圖	59
圖 3.6 碳載體 CNTs 在脈衝式電鍍製程之電位差示意圖	60
圖 3.7 電鍍 PtRu 觸媒在不同碳載體之過電位圖.....	61
圖 3.8 PtRu 觸媒在奈米碳管表面分佈之 SEM 圖	62
圖 3.9 碳布、單根碳纖維、碳載體與 PtRu 觸媒分佈之示意圖.....	63
圖 3.10 PtRu 觸媒在不同碳載體上之甲醇氧化循環伏安曲線圖.....	64
圖 3.11 PtRu 觸媒在不同碳載體上之質量活性曲線圖.....	65
圖 4.1 射頻磁控濺鍍系統示意圖.....	69
圖 4.2 多元金屬靶材示意圖.....	71
圖 4.3 Pt 多元合金觸媒濺鍍 120 分鐘之 X 光繞射分析結果	76
圖 4.4 濺鍍時間變因之結果比較 SEM 圖	77
圖 4.5 Pt 片數 2 片之甲醇氧化循環伏安曲線圖（濺鍍時間變因）	79
圖 4.6 Pt 片數 3 片之甲醇氧化循環伏安曲線圖（濺鍍時間變因）	80
圖 4.7 Pt 片數 4 片之甲醇氧化循環伏安曲線圖（濺鍍時間變因）	80
圖 4.8 濺鍍時間 2 分鐘之甲醇氧化循環伏安曲線圖（Pt 片數變因）	81
圖 4.9 濺鍍時間 3 分鐘之甲醇氧化循環伏安曲線圖（Pt 片數變因）	82
圖 4.10 濺鍍時間 5 分鐘之甲醇氧化循環伏安曲線圖（Pt 片數變因）	82
圖 4.11 Pt 多元合金觸媒之甲醇氧化總曲線圖	83
圖 4.12 總 Pt 多元合金觸媒、純 Pt 與 PtRu 合金之甲醇氧化曲線圖	84

圖 4.13 Pt 多元合金觸媒經去合金處理之 SEM 圖	85
圖 4.14 Pt 多元合金觸媒於不同去合金程度下之甲醇氧化曲線圖	87
圖 4.15 Pt 多元合金觸媒於不同去合金程度下之氫脫附曲線圖	89
圖 4.16 Pt 多元合金觸媒去合金處理前後與其他 Pt 觸媒之質量活性比較圖	90
圖 5.1 Cu ₃ Pt 合金之陽極極化曲線 I-E 圖	99
圖 5.2 Cu ₃ Pt 合金之陽極極化曲線 E-log i 圖	99
圖 5.3 去合金處理一定電位定電量圖	100
圖 5.4 觸媒 Cu ₃ Pt 去合金前後之 SEM 圖	102
圖 5.5 觸媒 Cu ₃ Pt 經去合金處理之 XRD 圖	106
圖 5.6 觸媒 Cu ₃ Pt 經去合金處理之局部放大 XRD 圖	107
圖 5.7 觸媒 Cu ₃ Pt 經去合金處理前後在不同掃描範圍之 CV 圖	109
圖 5.8 觸媒 Cu ₃ Pt 經去合金處理前在不同掃描圈數之 CV 圖	110
圖 5.9 觸媒 Cu ₃ Pt 經去合金處理後之氫吸脫附曲線圖	111
圖 5.10 觸媒 Cu ₃ Pt 經去合金處理後之電化學表面積圖	111
圖 5.11 Cu ₃ Pt 在不同去合金程度下，Pt L _{III} edge 之 XANES 圖譜	114
圖 5.12 Cu ₃ Pt 在不同去合金程度下，Cu K edge 之 XANES 圖譜	114
圖 5.13 Cu ₃ Pt 在不同去合金程度下，Pt L _{III} edge 之 R-space 圖	116
圖 5.14 Cu ₃ Pt 在不同去合金程度下，Cu K edge 之 R-space 圖	117
圖 5.15 Cu ₃ Pt 在不同去合金程度下，各別中心原子配位數關係圖	118
圖 5.16 Cu ₃ Pt 在不同去合金程度下，中心原子總配位數關係圖	119
圖 5.17 Cu ₃ Pt 在不同去合金程度下，各原子間距變化關係圖	120
圖 7.1 Cu ₃ Pt (00V-00C) Pt L _{III} edge 之 k-space 圖	125
圖 7.2 Cu ₃ Pt (00V-00C) Pt L _{III} edge 之 R-space 圖	125

圖 7.3 Cu ₃ Pt (00V-00C) Cu K edge 之 k-space 圖	126
圖 7.4 Cu ₃ Pt (00V-00C) Cu K edge 之 R-space 圖	126
圖 7.5 Cu ₃ Pt (1.6V-03C) Pt L _{III} edge 之 k-space 圖	127
圖 7.6 Cu ₃ Pt (1.6V-03C) Pt L _{III} edge 之 R-space 圖	127
圖 7.7 Cu ₃ Pt (1.6V-03C) Cu K edge 之 k-space 圖	128
圖 7.8 Cu ₃ Pt (1.6V-03C) Cu K edge 之 R-space 圖	128
圖 7.9 Cu ₃ Pt (1.6V-06C) Pt L _{III} edge 之 k-space 圖	129
圖 7.10 Cu ₃ Pt (1.6V-06C) Pt L _{III} edge 之 R-space 圖	129
圖 7.11 Cu ₃ Pt (1.6V-06C) Cu K edge 之 k-space 圖	130
圖 7.12 Cu ₃ Pt (1.6V-06C) Cu K edge 之 R-space 圖	130
圖 7.13 Cu ₃ Pt (1.6V-12C) Pt L _{III} edge 之 k-space 圖	131
圖 7.14 Cu ₃ Pt (1.6V-12C) Pt L _{III} edge 之 R-space 圖	131
圖 7.15 Cu ₃ Pt (1.6V-12C) Cu K edge 之 k-space 圖	132
圖 7.16 Cu ₃ Pt (1.6V-12C) Cu K edge 之 R-space 圖	132

第1章 序論

1.1 研究背景

隨著環境污染、資源短缺、石油危機、地球暖化、全球氣候混亂……等世界性的議題備受矚目，新能源的開發不僅是一項重要議題，而是一種箭在弦上、不得不發的全球性共同產業。從 1997 年 12 月的京都協議書，到 2009 年 12 月的哥本哈根氣候會議，有關新能源的議題雖然一直受全球各界的關心，但是受到現實環境以及利益的考量，世界各國皆難以做到一個強而有力的實際作為；雖然如此，2009 年美國眾議院通過的清潔能源安全法案卻是一項重要突破，姑且不論美國在此法案背後的主要目的為何，但是此一法案確實已經直接迫使各主要工業生產國家在新能源技術上要有明確的發展，否則除了被強迫徵收額外的碳關稅之外，更可能導致國家喪失工業競爭力。

對新能源技術的評估，主要考量有降低二氧化碳排放、低污染、低成本、民生便利性……等，而燃料電池正好是一種能符合上述大多數條件的新能源技術；燃料電池主要是利用氫氣與氧氣的結合，使化學能轉變成為電能，此一無污染的電力供應技術，使燃料電池成為極具發展潛力的新能源技術之一。

一般而言，燃料電池的種類頗多，而目前較為廣泛被各界研究的燃料電池種類為：質子交換膜燃料電池（PEMFC）、固體氧化物燃料電池（SOFC），以及直接甲醇燃料電池（DMFC）。因為各種燃料電池特性不同，各類型燃料電池可適用的範圍也就不同。例如：固體氧化物燃料電池的操作溫度較高，適合成為定置型的電力供應站；直接甲醇燃料電池的操作溫度較低，燃料攜帶方便，適合應用於小型可攜帶式的 3C 產品或交通工具。此外，直接甲醇燃料電池在使用上也較為安全，故更有機會能進入一般社會大眾市場，但是對直接甲醇燃料電池而言，目前的市場規模並不明顯，可能的原因包括產品價格偏高，而導致造成價格偏高的主要原因之一不外乎是觸媒的成本較高，因此，如何將減少甲醇燃料電池的陽極觸媒使用量，或是提升觸媒效率……等為重要的研究方向。

1.2 研究動機

直接甲醇燃料電池 (DMFC) 主要是利用甲醇的氧化將化學能轉換為電能，其中扮演將甲醇氧化以得到電能的重要關鍵即為觸媒；然而觸媒在甲醇氧化的過程中會被氧化的中間產物一氧化碳 (CO) 所毒化，造成觸媒的效能降低，甚至失效，因此在降低成本的考量下，如何解決毒化問題？以及如何更進一步的提升觸媒效果？都是目前研究人員主要面對的問題。

目前不論是在學界或業界，直接甲醇燃料電池陽極觸媒的主流材料為 Pt 或是 Pt-M (Pt-Metal)，在其性能方面，仍以 PtRu 觸媒的表現為最佳。一般認為，Pt 的主要功用是將甲醇氧化，而 Ru 則是解決 Pt 被毒化的問題，但由於這兩種金屬元素皆為貴金屬，故造成直接甲醇燃料電池的成本一直難以下降；因此為了降低成本並解決毒化的問題，在本研究中將以其他金屬元素來取代 Ru 以降低成本；此外，為了有效提升整體觸媒的效能，本研究則利用電化學去合金 (Dealloying) 製程來改變觸媒的組成分佈，以提升觸媒效能，並使用 X 光吸收光譜 (XAS; X-ray Absorption Spectroscopy) 技術檢測分析去合金製程對觸媒原子分佈與間距的影響。另外，承載觸媒的碳載體亦很重要，因為碳載體可直接影響觸媒的成長，進而影響觸媒的效能，故亦有一章節特別討論碳載體對觸媒的影響。

總而言之，本論文研究可分為三大部分，第一部份主要是研究如何有效利用碳載體以提升觸媒的效能；第二部分主要是利用電化學去合金製程來對觸媒進行改質，以提升觸媒效能；而第三部份則是利用各種檢測方式，如電化學檢測、X 光吸收光譜.....等技術，討論去合金製程是如何改變觸媒並提升觸媒效能。

第2章 基本介紹與文獻回顧

2.1 直接甲醇燃料電池

2.1.1 燃料電池的過去發展與未來進程

近年來由於環境污染、氣候混亂、石油危機...等全球性議題對人類造成莫大的影響，有關新能源的研究發展有較為明顯的趨勢，其中燃料電池是眾所矚目的可能選項之一。

燃料電池的發展其實已有 170 年的歷史，William Robert Grove 爵士 (1811-1896, 英國人) 在 1839 年發現，若將水的電解反應逆向操作可產生電能，因此發明了第一個燃料電池。其主要是利用 Pt 做為電極，並使其置入二個密封的試管中，此兩個試管中分別充滿了氫氣與氧氣，最後將此裝置放入稀硫酸中，此時電流便可在兩個電極間傳遞並產生最終產物「水」[1]；可惜的是，他的發明沒有產生足夠的電流可供實際應用。到了 1889 年，Ludwig Mond 及其助手 Charles Langer，考量到自然界中並沒有豐富的氫氣，試圖開發利用空氣和工業煤氣做為工作電池的氣體。同時，另一位研究人員 William White Jaques 也試圖開發以磷酸取代過去電解液的燃料電池，雖然此兩組研究團隊並未獲得真正的成功，但燃料電池「Fuel Cell」的名稱至此已正式定名。

燃料電池在 1932 年有重要性的突破，歸功於 Francis T. Bacon 博士(英國人)，他利用較廉價的鎳取代了當時昂貴的鉑當作電極，再以腐蝕性較弱的鹼性電解液取代硫酸。到了 1959 年 Bacon 博士更完善的開發出具有 5000 瓦特的燃料電池，並且可提供電鋸機、電鋸甚至堆高機等實際應用，並將其命名為「Bacon Cell」，此即為鹼性燃料電池 (AFC, Alkaline Fuel Cell) 的前身，後來亦被 NASA 應用於太空科技中。

到了 1990 年，美國南加大洛克碳氫化合物研究所 (University of Southern California's Loker Hydrocarbon Research Institute) 的兩位著名學者，George A. Olah 博士 (1994 年諾貝爾化學獎得主) 與 Surya Prakash 博士 (超強酸專家) 合作開發可利用甲醇來轉化成電力的燃料電池，最後終於與噴氣推進實驗室 (Jet Propulsion Laboratory) 共同研發出直接將液態碳氫化合物氧化的技術，並將此正式命名為直接甲醇燃料電池「DMFC; Direct Methanol Fuel Cell」。

時至今日，燃料電池已具有一定程度的發展，若依電解質做為分類可分為鹼性燃料電池（AFC；Alkaline Fuel Cell）、磷酸燃料電池（PAFC；Phosphoric Acid Fuel Cell）、熔融碳酸鹽燃料電池（MCFC；Molten Carbonate Fuel Cell）、固態氧化物燃料電池（SOFC；Solid Oxide Fuel Cell）與質子交換膜燃料電池（PEMFC；Proton Exchange Membrane Fuel Cell）；而先前所提及的直接甲醇燃料電池則是屬於質子交換膜燃料電池的一種。其中，鹼性燃料電池、磷酸燃料電池與質子交換膜燃料電池（包括直接甲醇燃料電池）屬於低溫型，其操作溫度約在 80~200 °C 之間，而熔融碳酸鹽燃料電池與固態氧化物燃料電池則為中高溫型，其操作溫度約在 500~1,000 °C 之間。

目前燃料電池的未來市場發展主流可分為三大類：車用系統、定置型發電系統與可攜式電源。首先在車用系統部分[2]，目前各世界級車廠大多自行負擔車用燃料電池的研發費用，各大廠所研發的燃料電池車包括 Toyota FCHV（Hybrid Hydrogen Fuel Cell Vehicle）、Honda FCX（Fuel Cell Electric Vehicle）、Nissan FCV（X-TRAIL Fuel Cell Vehicle）、Daimler F-Cell 和 Suzuki MR wagon -FCV（Fuel Cell Vehicle）……等。而 Honda 與 Toyota 於 2008 年分別在南加州與日本，以開放租賃的方式，使燃料電池車進入試營運階段。在美國，加州燃料電池夥伴聯盟（CaFCP，California Fuel Cell Partnership）自 1999 年起至今，已經興建了 25 個加氫站，參與測試車輛達 250 輛，所累計的里程數已超過 300 萬公里，此重要道路測試計畫是燃料電池車發展的重要里程碑。在歐洲，則有 HyLights、HyFLEET，CUTE 及 Hychain mini-trans 等重要計畫。整體而言，雖然車用燃料電池自 2000 年起被各大車廠所重視並成為研發的主流，但相較過去數年所投入的大筆經費，此方面的研究發展進度仍不如預期，而且近年隨著車用鋰電池的快速發展，也對車用燃料電池發展產生重大威脅。因此國際間對於短期內是否要發展燃料電池仍有爭議，不過長期而言，車用燃料電池仍然是全球減碳措施的重要一環，因此目前各國將其視為長期發展選項，會持續技術研發。目前車用燃料電池發展的困難包括成本偏高，壽命與可靠度不足。雖然如此，將車用燃料電池應用在備用電力與堆高機的市場部份，則很有機會取代傳統的鉛酸電池。

燃料電池在車用系統的發展雖然不如預期，但是在定置型系統方面卻有較為明顯的進展，其應用的範圍包括醫院、行動電話基地台、公共場所、大樓等緊急備用電力或不斷電系統，未來更可拓展至一般家庭、社區、學校、住宅或辦公大樓、工廠等。目前定置型發電系統以「質子交換膜燃料電池」與「固態氧化物燃料電池」為開發主流，已有多家公司在市場上公開販售質子交換膜燃料電池製作的定置型發電系統，多以小型分散式定置型發電系統（<10kW）為主[2]。其中包括美國的 Plug Power、IdaTech、Alteryg；加拿大的 Ballard、Hydrogenics；歐洲 Nuvera、Electro Power、Intelligent Energy……等；日本的 Matsushita、Toshiba FCP、Toyota、Panasonic、Eneos celltech、Ebara Ballard 等。以日本著名的『定

置用燃料電池大規模實證事業』為例，其利用過去在磷酸燃料電池汽車共生的運轉經驗，開發具有天然氣重組器的家用型質子交換膜燃料電池發電機(約1 kW)，自2005年到2008年，大規模設置了3,307座家用定置型電熱共生系統，其實驗結果證實平均節能16%且可減碳超過28%以上，效益十分顯著[3]。整體而言，燃料電池應用在定置型發電系統比車用系統來得更有機會，主要需克服的瓶頸為降低產品價格與提升運行的耐久性。

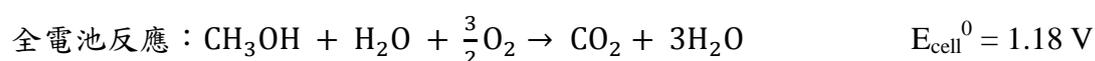
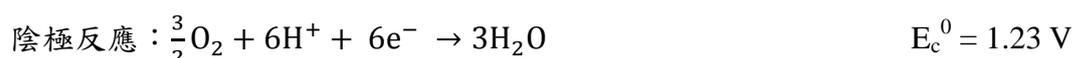
在可攜式電源部分，由於智慧手機、掌上型影音娛樂……等各種多媒體隨身電子產品的蓬勃發展，預估未來供電電容量需求將逐漸上升，以目前鋰電池電容量的成長速度，勢必將越來越難達到電子產品長時間操作的需求，因此燃料電池是未來取代鋰電池的選項之一，尤其是「直接甲醇燃料電池」。一般而言，為了保持電子產品維持長時間的穩定工作，未來電子產品的電容量需求將會超過600 Wh/L以上，而直接甲醇燃料電池具有高達4,800 Wh/L的輸出功率[2]，且具有安全、方便、即時補充燃料等優點，使得直接甲醇燃料電池具有成為可攜式電源系統開發的最佳選擇，因此受到Intel、Nokia、Motorola、Dell、Intel、Dokomo、Samsung、Toshiba、Sony、Hitachi、Fujitsu、NEC、LG等知名國際大廠的關注，其中Toshiba在直接甲醇燃料電池的市場，以高達90%的銷售額遙遙領先其他公司，亦是主要的技術領先者之一。目前直接甲醇燃料電池在全球的主要應用範圍是以軍事用途為主，如歐美各國，但是未來市場將是以民生用途為主，如行動電話、筆記型電腦、數位相機用燃料電池。在研發商品化部分，大多是以亞洲的中、日、韓為主，而台灣則由於電子產品技術亦相當成熟，亦有部分廠商投入此研究領域。

簡言之，燃料電池應用在定置型系統已逐漸成熟，其中以日本領先全球進行大規模試驗並正式商業化；在車用系統部分，美、日、歐正在研發中，目前技術皆已達示範運行標準，為求可導入市場，勢必將在價格、效率以及壽命方面，有所突破；在可攜式電源部分，以直接甲醇燃料電池為主，以日、韓兩國最為積極研發。

2.1.1 直接甲醇燃料電池之構造與工作原理

直接甲醇燃料電池屬於質子交換膜燃料電池的一種，所使用的電解質皆是以高分子材料作為質子交換用，主要的差異在於使用的燃料不同，質子交換膜燃料電池是以氫氣做為燃料，而直接甲醇燃料電池是以甲醇和水的混合物做為燃料；圖2.1為直接甲醇燃料電池的工作原理示意圖，圖中的Membrane即為質子交換膜，其主要的功用為傳導質子(Proton, H^+)，並隔絕陽極與陰極兩端的燃料，

質子交換膜的左側為陽極 (Anode)，所通入的主要燃料為甲醇 (甲醇與水的混合物)，陽極的主要功用是將甲醇氧化分解，並將電子傳導至外部電路，質子則藉由電解質傳導至陰極 (Cathode)。右側為陰極 (Cathode)，所通入的主要燃料為氧氣 (或是一般空氣)，主要功用是將氧氣還原為水；陽極、陰極的半反應式與電池全反應式分別如下所示：



當甲醇進入陽極時，甲醇會被陽極內部的觸媒所催化，甲醇會被氧化成為二氧化碳、氫質子與電子，此時二氧化碳為最終產物，而電子會經由外部電路而到達陰極，氫質子經由質子交換膜而到達陰極；而在陰極的氧氣會進一步的與從外部電路而來的電子以及經由質子交換膜而來的氫質子進行還原反應，最終產物為水；由熱力學所得的最大理論電位為 1.18 V (25°C)。

直接甲醇燃料電池的主要優點很多，包括低污染、結構簡單、操作溫度低、噪音小、燃料容易儲存與運送、攜帶方便……等，因此直接甲醇燃料電池未來在可攜式電子產品電源方面，其發展前景被各界看好，但是甲醇穿透現象、陽極白金觸媒易被 CO 毒化、質子交換膜與白金觸媒成本較高，此三項缺點則是造成直接甲醇燃料電池一直無法市場化的主因。

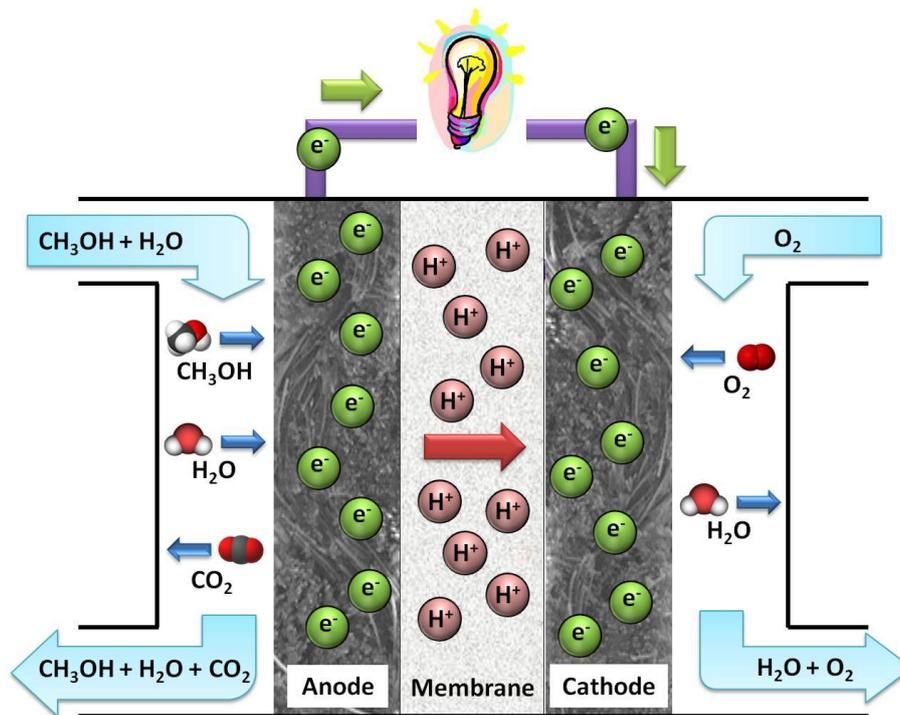
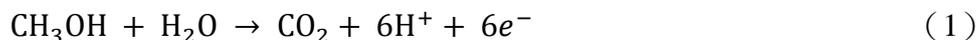


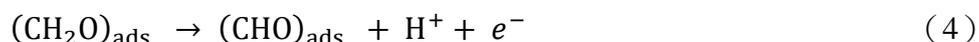
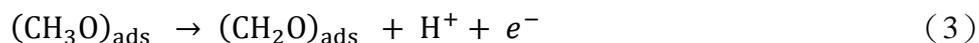
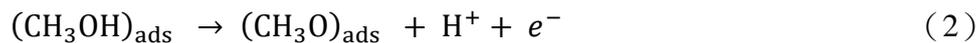
圖 2.1 直接甲醇燃料電池之工作原理示意圖

2.1.2 陽極觸媒催化甲醇氧化反應機制原理

直接甲醇燃料電池效能較低，主要是因為受到甲醇氧化活性較低，因此在酸性介質中的甲醇氧化行為，一般認為白金是用來打斷 C-H 及 C-O 鍵結的最佳催化劑。甲醇氧化形成二氧化碳的熱力學平衡電位約為 0.046 V，但是因為動力學的限制，使得其電位偏離了數百毫伏[4]。一般而言，甲醇氧化有數種反應路徑[5]，而水是將甲醇轉換為二氧化碳的必要條件之一，如反應式 (1)：



雖然甲醇可藉由吸附在 Pt 電極表面進行脫氫反應 (Dehydrogenation)，但是會產生其他中間產物包括一氧化碳(CO_{ads})，如反應式 (2) ~ (5)。



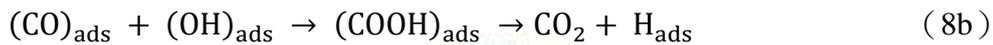
根據學者 Kua[5]的估計，這些特定的異構物(Isomer)皆具有吸附性；此外，水也可進行脫氫反應，如反應式(6)、(7)所示。



此時需要新的第二個 C-O 鍵，將原本吸附在 Pt 電極表面的一氧化碳反應為二氧化碳，如(8a)。



以上的整個反應式中，是假設甲醇與水進行了完整的脫氫反應而形成了吸附的一氧化碳與氧(CO_{ads} 與 O_{ads})，且更進一步形成二氧化碳而離開 Pt 電極表面；但是這整個反應過程中，部分中間吸附物也可能彼此間反應而產生其他生成物，最後再經過脫氫反應形成二氧化碳，如(8b)。



這些彼此間再反應的中間吸附物可能會形成 HCOOH ， HCOOCH_3 與 $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ ，這些生成物均已被證實確實會存在[6]。



2.2 碳載體簡介

將觸媒合成在碳載體上的主要目的是希望使觸媒達到高分散、高使用效率，並進一步穩定控制觸媒奈米顆粒大小，以達到減少觸媒的使用量；此外，為了增進觸媒的性能，近年來多篇文獻也都將研究重點著重在如何提升碳載體的表面積比、電子傳導性與耐腐蝕的特性[7]，目前較為廣泛使用碳載體可分為三大類。

1. 碳黑 (Carbon Black)

例如：Acetylene Black，Vulcan XC-72，Cabot BP2000 以及 Ketjen Black... 等。

2. 多孔碳 (Mesoporous Carbon)

例如：HCMS (Hollow Core and Mesoporous Shell Structure) 以及 MCMB (Mesocarbon Microbead)。

3. 奈米結構碳 (Nanostructured Carbon)

例如：奈米碳纖 (GCNFs；Graphitic Carbon Nanofibers)、奈米碳囊 (CNCs；Carbon Nanocoils)、奈米碳管 (CNTs；Carbon Nanotubes)。

以下則針對三大類碳載體做一簡單比較。

2.2.1 碳載體介紹

2.2.1.1 碳黑

不同種類的碳黑 (Carbon Black) 有不同的物性與化性，如尺寸大小、表面積、多孔性、電子傳導性與表面形貌；若將觸媒合成在碳黑表面時，觸媒整體表面積的大小會受到碳黑種類的不同與觸媒合成沉積方式的不同而有顯著的差異。[8, 9]。一般而言，若將觸媒合成在較低表面積的碳黑上，觸媒的分散性較差(如，Acetylene Black)；若將觸媒合成在高表面積的碳黑上(如，Ketjen Black)，其分散性則會較佳，但是此類碳黑的歐姆阻抗較高，電子傳導表現較差，在後續燃料電池操作過程中，容易受到質傳極限的限制而降低燃料電池的整體效能[8]。目前較被廣泛使用的 Vulcan XC-72，其表面積約 $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，因為其表面的孔隙較小 ($< 2 \text{ nm}$)，導致部分催化劑掉入其微小孔隙中，使得觸媒不易與反應物反應(如甲醇)，造成催化性能下降；這也是在一般常用的含浸法中，有時碳載體雖有高觸媒含量，但是卻無法表現出應有的催化效果的原因之一。BP2000 是一種顆粒相當小，導電性佳，且表面積比相當高的一種碳黑，目前有許多學者亦投入其相關研究；另外，碳材性能的表現與製程處理有相當大的關係，因此不適合的製程無法充分表現各種碳材的特性。

2.2.1.2 多孔碳

由於 Vulcan XC-72 的表面有許多微小孔隙 ($< 2 \text{ nm}$)，造成部分催化劑掉入孔隙中而無法實際參與催化反應，使觸媒實際應用效能降低，因此部分研究人員開始使用表面微小孔洞較大的碳載體，希望藉由較大的微孔能較多的觸媒能夠實際參與催化反應，但是當碳載體表面的微孔隙大於 50 nm 時，反而會使碳載體表面積會下降，電阻值亦會升高[10]，因此有部分多孔碳的研究人員認為，多孔碳載體的表面微孔隙在 $2\text{-}50 \text{ nm}$ 之間為最理想的範圍，一來可提升觸媒的分散性以及觸媒實際應用效率，二來也不致使碳載體表面積下降或電阻值升高，故此一研

究領域在近年來逐漸開始被重視，目前常見的多孔碳載體為 HCMS (Hollow Core and Mesoporous Shell Structure) [11] 與 MCMB (Mesocarbon Microbead) [12, 13]。

2.2.1.3 奈米結構碳

近十多年來，由於奈米材料的相關研究非常熱門，因此有相當多研究學者將奈米材料應用在能源材料的燃料電池中，包括奈米碳纖、奈米碳囊以及奈米碳管。其中，奈米碳纖是指具有奈米尺度的石墨化碳纖，奈米碳纖基本上可分為三種類型，板形 (Platelet)、條形 (Ribbon) 以及魚脊形 (Herring-Bone)。在 Bessel 的研究中指出 [12]，將 5 wt% 的 Pt 觸媒合成在板型或條型的奈米碳纖上，其催化性能效果與含有 25 wt% Pt 觸媒的 XC-72 碳黑型載體相當，但若將觸媒合成在魚脊形奈米碳纖載體上，其觸媒催化性能較差。

奈米碳囊 (CNCs; Carbon Nanocoils) 是近年來新興的奈米材料之一，可作為直接甲醇燃料電池的觸媒碳載體，其所得的催化性能比一般碳黑 (E-TEK) 來得優越 [13, 14]。這是因為奈米碳囊具有優越的導電性且獨特的孔隙結構，除了有助甲醇的擴散並可進一步移除會對 Pt 觸媒產生毒化反應的一氧化碳，甚至，有研究學者提議將觸媒沈積在 C₆₀ 上，以作為甲醇催化的載體 [15]。

奈米碳管 (CNTs; Carbon Nanotubes) 方面，由於在本論文中，奈米碳管為重要實驗材料，故在底下另闢一新章節討論。

2.2.1.4 奈米碳管

奈米碳管 (CNTs; Carbon Nanotubes) 是近十年來最為熱門的奈米材料，其研究應用範圍跨足各項領域，可謂為奈米材料之首。奈米碳管具有優越的電子傳導性與特殊的結構性，故在燃料電池界有眾多學者認為奈米碳管非常適合做為觸媒的載體，因此有相當多篇奈米碳管應用在燃料電池的研究文獻。在 [16-18] 文獻中，將多壁奈米碳管 (MWNTs; Multi-Wall Carbon Nanotubes) 作為碳載體，應用於直接甲醇燃料電池中，其性能表現比碳黑 XC-72 來得優越。一般而言，大多數研究學者認為，首先奈米碳管具有相當優越的電子傳導特性，可減少電子傳輸的損耗，有助於提升觸媒的催化效能；再者，由於奈米碳管的特殊結構，可提升表面積，有助催化劑的分散，可顯著提升觸媒的可利用性。

近年來有些研究學者為了更有效地應用奈米碳管，嘗試了各種方式，以期增進觸媒的催化效能。目前一般製程是將觸媒直接合成在奈米碳管表面，再直接塗佈在碳布上，一般預估大約只有 20-30% 的觸媒具有實際可利用性，這是由於有

相當多的觸媒被自身堆疊在內，被堆疊的觸媒無法直接接觸反應物實際參與催化反應，因此在實際上有甚多觸媒並不具催化效果[19]。因此，有研究學者[20, 21]首先開始將奈米碳管直接成長在碳紙上，由於直接成長使得奈米碳管呈現 3D 結構，非一般塗佈法所得的平鋪奈米碳管，再將觸媒合成在含奈米碳管的碳紙上，可使觸媒直接與反應物進行催化反應，此作法則大大地提升催化劑的可利用性。簡言之，奈米碳管因為具有相當優越的電子傳導特性，提升觸媒的催化效能，減少電子傳輸的能量損耗之外，更因為充分的利用奈米碳管特殊結構，使表面積提升，有助觸媒的分散，再加上奈米碳管彼此糾纏不規則的立體 3D 成長，非一般平鋪的碳載體，因此有助於提升催化劑的實際可利用性。

2.3 陽極觸媒簡介

2.3.1 陽極觸媒分類

目前在直接甲醇燃料電池陽極觸媒的研究中，PtRu 公認為最具催化效果的觸媒，但由於此兩種皆屬價格昂貴的貴金屬，因此如何降低觸媒使用量以及成本為目前重要的議題。由於 Pt 是效果最好的觸媒，因此目前大多數的研究方向為尋找其他材料來取代貴金屬 Ru，例如過渡金屬 Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Cr、Zr、W、Sn...等[22-29]，或是氧化物 RuO₂、SnO₂、WO₃ 以及 CeO₂[30-34]。

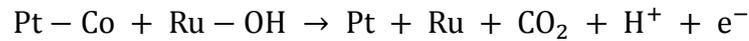
2.3.1.1 Pt 多元合金觸媒

為了提升 Pt 觸媒的催化能力以及增進其抗毒化能力，目前的研究主流是在 Pt 觸媒中添加其他金屬元素，使其成為二元合金，其中被研究過的金屬如 Ru、Os、Ir、Mo、Sn、W、Rh、Ni...等等，幾乎常見的金屬元素皆已包括在內，因此有研究學者開始嘗試搭配使用三元、四元甚至多元的組合，以期找出能取代 Ru 的金屬元素[35-37]。添加其他金屬元素可提升 Pt 觸媒效能甚至增進抗毒化能力的主要原理，可歸類為三大原因[38]：

1. 雙功能效應：

雙功能效應 (Bifunctional Effect) 主要是利用 Pt 觸媒之外的金屬元素，如 Ru 來提供其他有助整體催化反應的原子或分子之吸附位置。以

二元合金 PtRu 觸媒氧化甲醇為例，Pt 的主要目的是將甲醇氧化分解，但是在其化學反應過程中會產生佔據 Pt 活化位置的 CO，因此 Ru 的功能是提供含氧物吸附之位置，並利用此含氧物進一步的將 CO 氧化成 CO₂[39]。



2. 電子效應

電子效應 (Ligand or Electronic Effect) 主要是利用 Pt 觸媒之外的金屬元素直接或間接改變 Pt 觸媒的電子組態，造成毒化物質 CO 的吸附能減小，當 CO 的吸附能減小即可降低毒化物質的覆蓋率，進而促進整體的化學反應的效果[40]。

3. Pt-Pt 間距

Pt-Pt 間距主要是利用不同金屬組成所搭配出來的 Pt 觸媒合金，間接改變原本 Pt-Pt 的間距，以改變甲醇氧化中間產物 CO 佔據 Pt 位置的形態，或是增加 Pt-O 的吸附形式以促進 CO 的氧化，藉此提升甲醇氧化反應[41]。

2.3.1.2 CuPt 合金觸媒

CuPt 合金為面心立方體結構 (FCC)，主要可分為 CuPt₃、CuPt 以及 Cu₃Pt 等三大類有序結構相[42, 43]，其中 CuPt₃ 則為 L1₂ 型準穩態有序結構相 (面心立方結構)，CuPt 則包含 L1₀ 型準穩態 (面心正方結構) 與 L1₁ 型穩態有序結構相，而 Cu₃Pt 則為 L1₂ 型穩態有序結構相，其結構如圖 2.2 所示。

在高 Cu 含量範圍內，即約 Pt 莫耳比約只占 30% 左右，可得 Cu₃Pt 長程有序排列，而 CuPt 在此二元合金中是為較特殊的相，分別由 Cu 層原子與 Pt 層原子沿著 (111) 面逐層堆疊而成，至於在高 Pt 含量範圍部分，Miida[44] 認為可再細分為有序的單位晶格包括立方體 (Cubic-CuPt₃)、菱形六面體 (Rhomohedral-Cu₃Pt₅) 與斜方晶體 (Orthorhombic-CuPt₃)。CuPt 二元合金的相圖如圖 2.3 所示[43]，在相圖中可得知 CuPt 二元系統包括了高溫液相、連續固溶體以及低溫有序排列相。

Pt 的熔點相當高，約 1772°C (Cu 約為 1083°C 左右)，而且其表面擴散係數相當低，在室溫下約只有 10⁻²³ cm²/s，若與 Au 相較，Au 的熔點為 1065°C，表面擴散係數約為 10^{-13~16} cm²/s[45-47]，因此在去合金製程的處理下，CuAu 合金系

統遠比 CuPt 合金系統容易得到多孔狀的微米結構，而 CuPt 合金系統則須再經過熱處理才能得到多孔狀結構。此外，CuPt 合金的金屬解離電位為 0.8 V。

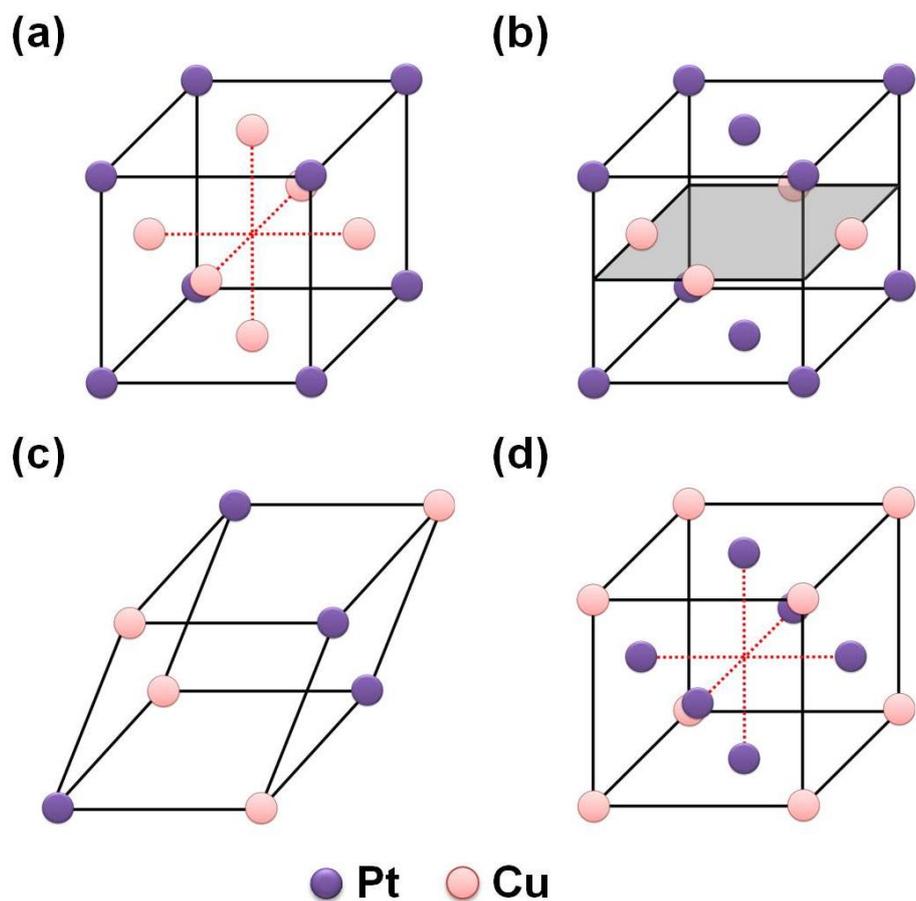


圖 2.2 CuPt 合金結構圖

- (a) CuPt_3 合金之 $L1_2$ 結構 (b) CuPt 合金之 $L1_0$ 結構
 (c) CuPt 合金之 $L1_1$ 結構 (d) Cu_3Pt 合金之 $L1_2$ 結構

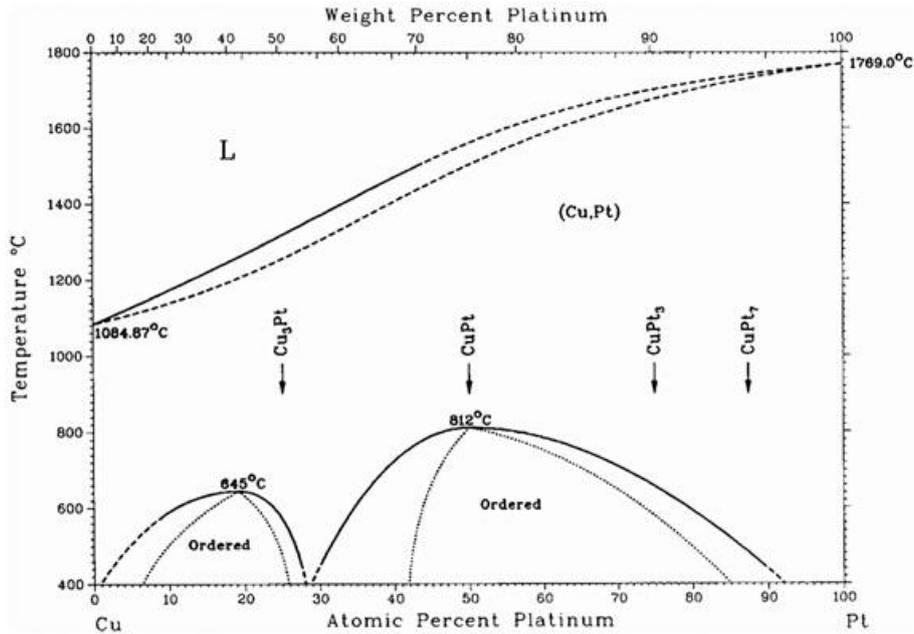


圖 2.3 CuPt 合金相圖

2.3.2 陽極觸媒製程

2.3.2.1 陽極觸媒製程簡介

近年來，隨著直接甲醇燃料電池的發展，已經發展出相當多樣的觸媒合成技術，以觸媒 PtRu 為例，其主要目的是希望 PtRu 觸媒可以合成在高表面積的載體上，如：碳黑，然後再將已經與觸媒合成的碳黑，塗佈於碳布、碳紙上或直接與 Nafion 等膜電極組搭配使用，而如何使 PtRu/C 達到高分散性以及高應用效率則是非常重要的技術環節[7]。合成的方式大致上可分為「濕式化學還原合成法」與「物理沈積製程法」，濕式化學合成法則包括：含浸法 (Impregnation Method) [48-50]、溶膠法 (Colloidal Method) [51-54]、微乳法 (Microemulsion Method) [55-57]、離子交換法 (Ion-Exchange Method) [58, 59]...等；而物理沈積製程法如蒸鍍 (Evaporation) 與濺鍍 (Sputtering) [60-62]等，此外尚有其他製程方式，如電鍍法 (Electrodeposition Method)、球磨法 (Ball Milling Method) ...等各種不同方法。每種製程方式都各有其優缺點，例如：含浸法雖可大量製作，但是在後續的高溫氫氣還原過程中，則難免會使得觸媒顆粒變大造成催化效能降低的問題。而離子交換法只能適用於部分具有離子交換位置的碳載體。溶膠法則在催化劑合成在碳載體上之後，則需將穩定劑 (Surfactant or Polymer) 完全清洗並清除，否則會阻礙催化劑的效能甚至對催化劑造成損害。而物理沈積法雖然使用上相當

方便，其各種操作條件自由度相當高，如靶材、觸媒沈積量、觸媒沈積位置...等，但是其陰影效應（Shadowing Effect）卻是相當大的致命傷，此會造成觸媒大多只能沈積在基材（如碳布）的表面，基材的次表面以及其基材之間則會完全沒有觸媒的存在。

2.3.2.2 脈衝式電鍍法

電鍍法是一種相當廣泛利用的電化學技術，其製程、設備簡單且成本低廉，可得到高純度的奈米金屬觸媒，亦可選擇性的將不同金屬材料電鍍在各種導電電極表面。在電鍍觸媒應用於燃料電池的研究中，目前以電鍍單一金屬鉑（Pt）的發展技術最為成熟，在文獻中[63]，研究學者以脈衝式電鍍法技術，電鍍出 Pt 觸媒與碳載體比重高達 75 wt% 的 6 μm 觸媒層，由於單位體積下觸媒含量提高，使得總體效能亦隨之提升，與傳統化學合成法含量 80 wt% 相近。而 Wei[64] 等研究學者則是利用脈衝電鍍的方式將觸媒 Pt 合成沈積在含有 Nafion 的碳材上，並利用不同的電鍍參數，製得粒徑約 5-14 nm 的 Pt 觸媒均勻分佈在碳材上，其效果與 Johnson-Matthey 的商用催化劑效果接近。故由此可知，脈衝式電鍍具有相當的機會來取代傳統粉狀顆粒的化學還原合成法，並可大大降低製作成本與製程步驟。

在電鍍 PtRu 雙合金奈米顆粒文獻中[65-71]，大多以定電壓[67]或是定電流[69-71]的方式製得 PtRu 的奈米雙合金觸媒；一般電鍍所使用的前驅物為氯鉑酸（ H_2PtCl_6 ）與氯化鈦（ RuCl_3 ），由於氯鉑酸與氯化鈦兩者的金屬離子還原電位相差約 0.12 V，且 Ru^{+3} 離子的還原電位會隨著 Cl⁻ 的濃度變化而有所改變[65]，因此造成不易同時電鍍出 Pt、Ru 的理想合金型態，故不論在定電流或定電位電鍍法中，皆須添加表面活性劑或是還原劑，迫使 Pt、Ru 兩金屬離子的還原電位相近，以期成功電鍍出 PtRu 雙合金奈米觸媒。而研究學者 Coutanceau[66] 在 2004 年成功的利用脈衝式電流法取代一般定電位或是定電流電鍍法電鍍出 10 nm 以下的 PtRu 雙合金奈米觸媒；而 Wei[67] 在 2004 年亦成功的使用脈衝式電壓法電鍍出 PtRu 合金。

綜觀化學還原合成法與電鍍法，化學合成法其製程步驟較為繁雜，且需使用較多的實驗設備，故其實驗也就耗時較長，而且在化學還原合成法製程中其化學鍍液需逐批製作且無法回收，更需額外使用大量去離子水清洗，因此對環境的污染程度也就較大。反觀電鍍製程，其電化學設備簡單、快速，且鍍液成分單純更可重複利用；就工業觀點而言，電鍍製程更具有方便大量製作且成本低廉等優點，因此若能找出適當的電鍍製程參數，使其觸媒催化效果比化學合成製程優越，是目前較為重要的研究方向。

2.3.2.3 濺鍍法

濺鍍製程基本上可分為「直流濺鍍」(DC Sputtering)與「射頻濺鍍」(RF Sputtering)兩種，而本實驗中所使用的是射頻磁控濺鍍法。濺鍍法主要是在真空腔體中，利用輝光放電將惰性氣體離子化，一般而言都使用氬氣，而帶有正電荷的氬離子經由暗區電場的加速撞擊到靶材表面，靶材表面的原子或分子經由這些高能粒子的動能轉移，即會從靶材表面飛出，進而濺射在基板上形成薄膜。一般而言，射頻磁控濺鍍系統，在 10^{-1} Pa, 500 V 電壓的操作條件下，約可產生 100 mA/cm^2 的電流密度，其薄膜最大堆積速度可達 $5 \text{ }\mu\text{m/min}$ ，而且經由濺鍍法所製備的薄膜具有極高的均勻度，因此選用此製程做為觸媒層的製備方式之一。

2.3.2.4 機械合金法

本實驗所使用的方法是球磨法，屬於機械合金法的一種，主要是將粉末與研磨球依適當比例放入球磨罐中，利用高能量球磨機的運行，使得研磨球和粉末不斷撞擊，而粉末經過反覆的冷焊 (Welding)、破裂 (Fracture) 作用，進而使得粉末合金化；在粉末合金化的過程中，為了防止粉末氧化，通常會預先填充鈍態氣體，此外在球磨的碰撞過程中會容易產生熱，通常會採用冷卻水循環系統或是間歇性球磨方式來操作。而球磨法最大的好處是此為一種方便、便宜且適合大量生產的一種製程方式，因此選用此製程做為觸媒層的製備方式之一。

2.4 電化學檢測

2.4.1 動電位陽極極化分析

「動電位陽極極化分析」是在電化學領域中最基本的材料檢測方式，其檢測方式是以一定變化速率的外加電位，來測定陽極材料在電解液中相應變化的電流值，即可從電位-電流變化過程繪製得出此陽極極化曲線。極化曲線常用的標示方法有兩種，一種為 I-V 圖，另一種為 E-log I 圖，分別為圖 2.4 與圖 2.5。在圖 2.4 中為一般的 I-V 圖，此圖與圖 2.12 (臨界電位) 相似，皆是直接表達出電位-電流的相對應變化。而在圖 2.5 中，是為 E-log I 圖，此圖即為電化學檢測技術中

常用的陽極極化曲線，以 CuPt 合金為例，CuPt 合金的陽極極化曲線有明顯的活化區(Active Region)、鈍態區(Passivation Region)以及過鈍態區(Oxygen Region)等三種區段型態。[72]在圖 2.5 的活化區範圍中，電流隨電位的上升而增加，表示 Cu 開始解離，當電位上升到達主鈍態電位 E_{pp} (Primary Passive Potential) 時，開始進入鈍態區，此時電流值已經開始瞬間下降，表示在此段區間內，CuPt 合金表面開始從活化狀態逐漸轉變為鈍態，合金表面開始逐漸鋪滿 Pt，而此鈍態層 Pt 會保護 CuPt 合金不被解離，既然沒有明顯的 Cu 解離現象，也就沒有明顯的電流表現，直到進入完全鈍態區，電流值更會到達一個穩定的極小值，足以表示 CuPt 合金完全進入鈍化狀態，直至電位到達過鈍態區，約在氧的平衡電位，合金表面的鈍態層開始被破壞，開始有孔蝕 (Pitting Corrosion) 現象[73]，鈍態層 Pt 遭受解離或氧化，而氧氣也開始從 CuPt 合金表面開始析出，此為電解水之氧氣生成，因此電流值也就有明顯的上升趨勢。

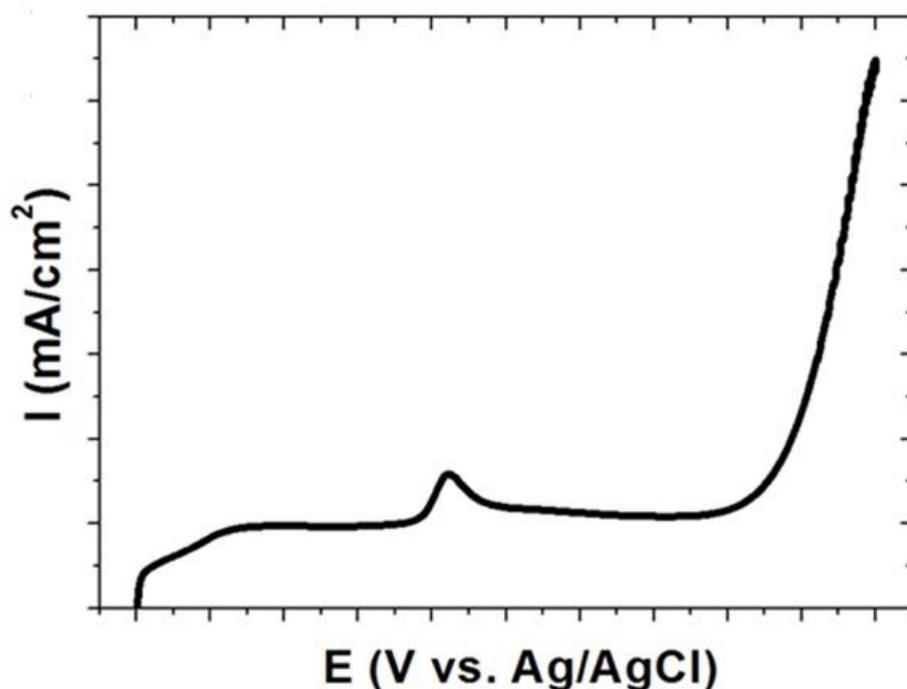


圖 2.4 陽極極化 I-E 圖

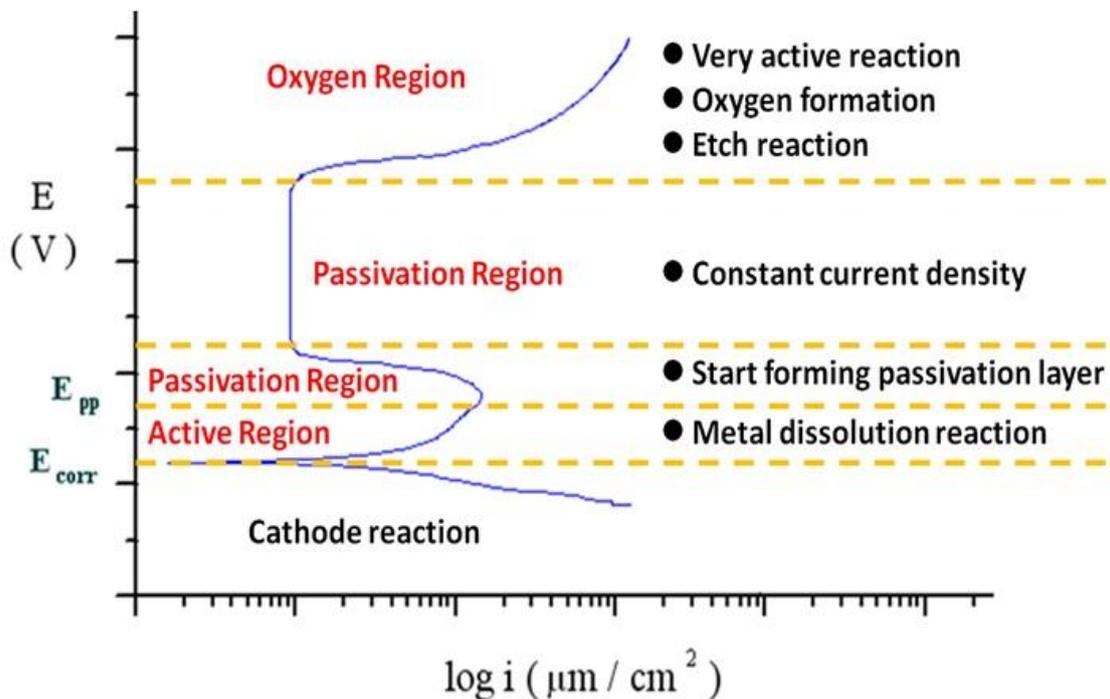


圖 2.5 陽極極化 E-log I 圖



2.4.2 循環伏安法

2.4.2.1 循環伏安法基本介紹

循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) 是一種常見的電化學檢測技術，主要是對工作電極施加一具線性且周期性的電位變化，進而量測其電流值結果，以了解此電化學系統中之反應，其中單位時間內的電位變化(掃描頻率, Scan Rate) 為重要的工作參數之一，圖 2.6 與 2.7 分別為簡單的「電位-時間變化」與「電流-電位」示意圖。一般而言，電流的產生，主要是由電子的轉移所造成，而波峰電位位置的變化則是表示不同的電化學反應，因此可藉由發生的電位位置來做為電極反應的定性分析，而電流的大小則做為電極反應的定量分析。

在圖 2.6 的「電位-時間變化」圖中，前半部為正向掃描或稱陽極掃描，表示電位隨著時間的增加而逐漸變大，其反應的電流結果則為圖 2.7「電流-電位圖」中的上半部；在圖 2.7 中，當有「往上的」波峰產生時，此為氧化峰，表示電極正在進行氧化反應(失去電子)或表示有電子從電極處往外部電路移動；反之，在圖 2.6 的後半部稱為反向掃描或陰極掃描，表示電位隨著時間的增加而逐漸變小，甚至電位為負值，當有「往下的」波峰產生時，此為還原峰，表示電極正在

進行還原反應（得到電子）或表示有電子從外部電路往電極處移動。因此一次完整的正向與反向掃描，表示一個完整的氧化反應與還原反應的循環，因此稱為循環伏安法。此外，在循環伏安曲線圖中，如圖 2.7，通常可觀察到氧化峰與還原峰，如果氧化峰與還原峰的對稱性佳（電流大小的對稱性），則表示此反應的可逆性亦佳，如果兩峰的對稱性差，即表示此反應的可逆性也就較差。循環伏安法除了可研究氧化還原反應外，亦可研究電極吸附現象、電化學反應產物...等，對金屬、金屬氧化物、有機物、金屬有機化合物以及生物化學物質...等研究都相當實用。

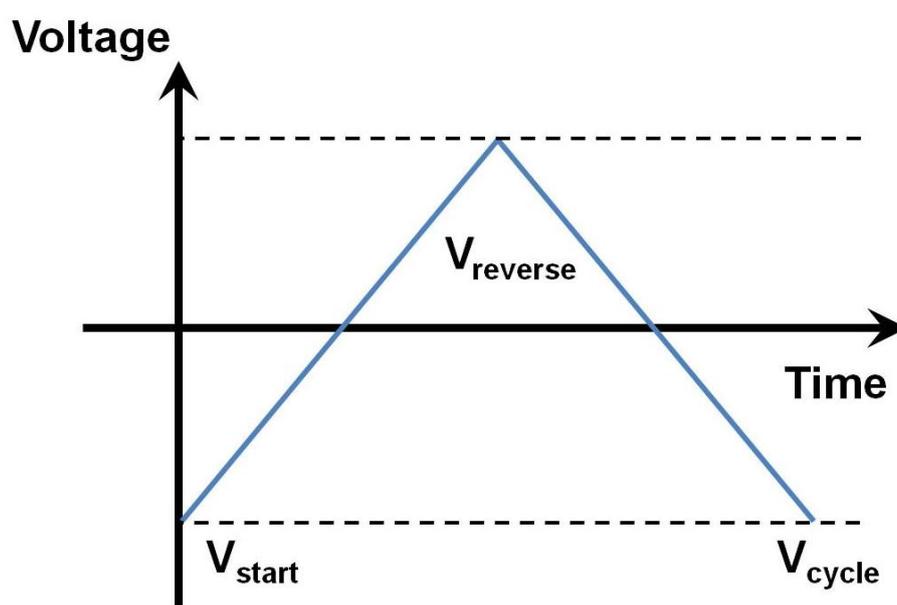


圖 2.6 電位-時間變化示意圖

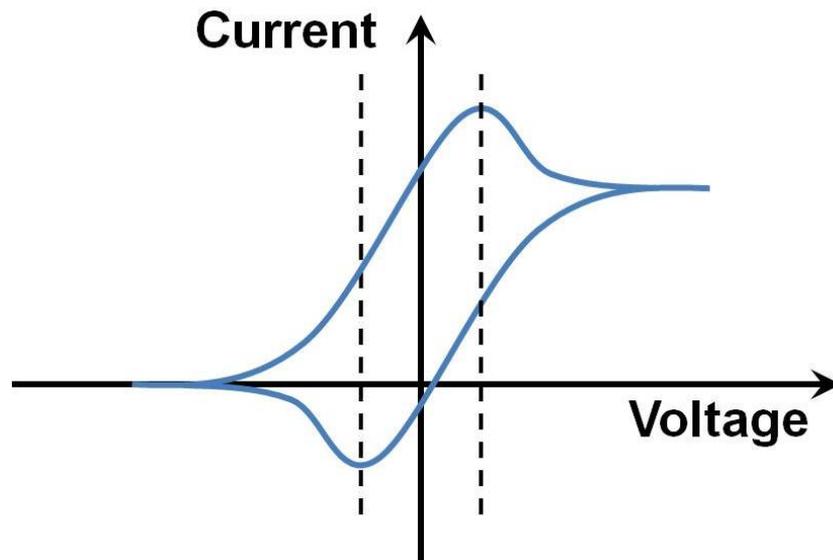


圖 2.7 電流-電位結果之示意圖

2.4.2.2 循環伏安法應用於甲醇氧化反應

若將循環伏安法應用於觸媒對甲醇進行氧化反應中，其電化學結果反映出了觸媒對甲醇催化的活性大小以及提供對其反應機制的探討。圖 2.8 為一般甲醇氧化循環伏安曲線示意圖。

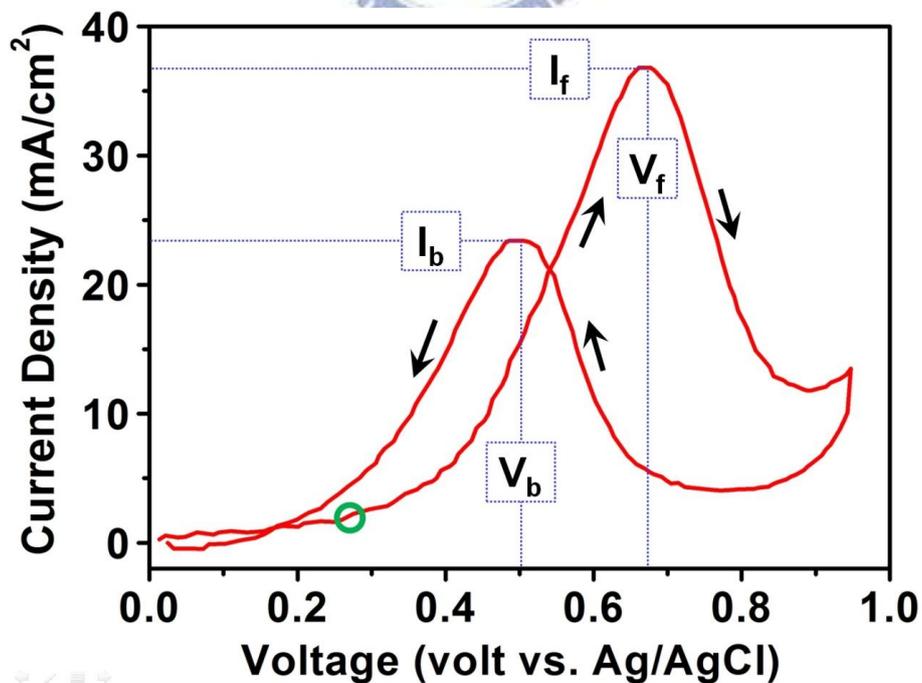


圖 2.8 甲醇氧化循環伏安曲線示意圖

以圖 2.8 的甲醇氧化循環伏安曲線示意圖為例，其電位掃描起始點為 0V，開始往正向電位掃描（或陽極電位掃描），當電流開始明顯增加時，定義此時電位為起始電位（Onset Potential）；在正向電位掃描過程中，通常會有一個最大的電流波峰值，在此定義此電位為正向掃描電位峰值，簡稱為 V_f (V_f 或 V_a , Peak Potential in Forward / Anodic Scan)，而電流值為正向掃描電流峰值，簡稱為 I_f (I_f 或 I_a , Peak Current in Forward / Anodic Scan)；同樣地，在負向電位掃描峰值（或陰極電位掃描）過程中，亦可得到一個最大的電流波峰值，在此定義此電位為負向掃描電位峰值，簡稱為 V_b (V_b 或 V_c , Peak Potential in Backward / Cathodic Scan)，而電流值為負向掃描電流峰值，簡稱為 I_b (I_b 或 I_c , Peak Current in Backward / Cathodic Scan)，而以下為幾種較常在文獻中廣泛使用的名詞解釋或其電化學現象：

1. 起始電位（Onset Potential）：

正向電位掃描的電流起始值。當起始電位越低表示觸媒在較低的電位即可開始對甲醇產生甲醇氧化反應。

2. V_f ，正向掃描電位峰值
(V_f 或 V_a , Peak Potential in Forward / Anodic Scan)：

V_f 值的大小與電位掃描速度 (Scan Rate) 及熱力學反應電位有關，此一電位越低表示其觸媒活性越好，因為只需要越小的電位即可使觸媒產生作用。

3. I_f ，正向掃描電流峰值 (I_f 或 I_a , Peak Current in Forward / Anodic Scan)：

I_f 值表示觸媒對甲醇進行氧化反應時，有多少甲醇被觸媒所氧化，此電流值越高表示有越多的甲醇被觸媒所氧化，如此才能提供更多的電流。

4. V_b ，負向掃描電位峰值
(V_b 或 V_c , Peak Potential in Backward / Cathodic Scan)：

在甲醇被觸媒氧化的過程中，通常希望甲醇能一次性的直接反應，形成為最終產物 (CO_2 、氫質子與電子)，但是在實際操作上常常會夾帶部分的中間產物，如甲醛、甲酸...等（可詳見**章節 2.1.3 陽極觸媒催化甲醇氧化反應機制原理**），一般認為此波峰的產生來自中間產物被觸媒所氧化，通常希望此峰值越小越好，這是因為中間產物亦會佔據觸媒的活化位置，使得觸媒可用於作用甲醇的活化位置變少，故通常都希望

觸媒可一次直接將甲醇氧化。

5. I_b ，負向掃描電流峰值

(I_b 或 I_c ，Peak Current in Backward / Cathodic Scan)：

I_b 值的產生表示有中間產物（甲醛、甲酸等）被觸媒所氧化，由於中間產物尚包括 CO，此 CO 更會進一步的毒化 Pt 觸媒，即佔據 Pt 觸媒的活化位置，且不易移除；因此，通常希望在甲醇氧化的過程中，甲醇能夠盡可能的一次性直接反應為最終產物，故一般而言，此 I_b 值越低越好，表示中間產物越少。此外，在 PtRu 觸媒對甲醇進行氧化反應的實驗中，通常可觀察到其 I_b 值皆相當低，這也是為何 PtRu 公認為最佳甲醇氧化觸媒的原因之一。

6. I_f / I_b 比值：

由於 I_f 表示觸媒氧化甲醇所產生的電流密度，而 I_b 表示中間產物的多寡，一般而言認為此 I_f / I_b 值越大表示觸媒具有較佳的抗毒化效果。

7. 質量活性 (Mass Activity)：

在一般的甲醇氧化循環伏安曲線圖中，通常會直接比較 I_f 值的大小，以判斷觸媒的催化活性，但是 Pt 觸媒的含量亦會直接影響 I_f 值的大小，Pt 觸媒含量越多，其表現出來的 I_f 值自然會比較高，為了有效的評斷觸媒性能，且不受到 Pt 觸媒含量多寡的影響，故將電流值統一除上 Pt 觸媒含量以做為判斷標準，即每單位 Pt 質量所能提供的電流，如圖 2.9 所示。但是如果 Pt 觸媒含量如果非常低，一旦以質量活性做為判斷標準，其每單位 Pt 質量所能提供的電流就會變得相當高，而影響其準確性，故此為在使用上需較注意之處。

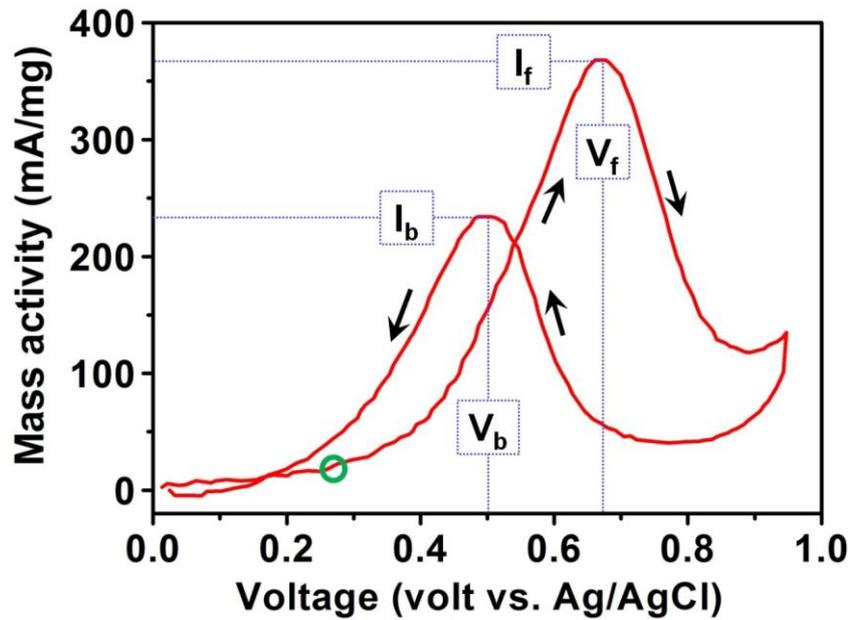


圖 2.9 質量活性曲線示意圖

2.4.2.3 循環伏安法應用於氫吸脫附

若將循環伏安法應用 Pt/C 觸媒在酸性環境之中，可藉由計算 Pt 的氫吸脫附 (Hydrogen Adsorption / Desorption) 面積大小來推測 Pt 觸媒可作用的面積，即所謂的電化學表面積 (ESA 或 ECSA, Electrochemically Active Surface Area)，其示意結果如圖 2.10 所示。

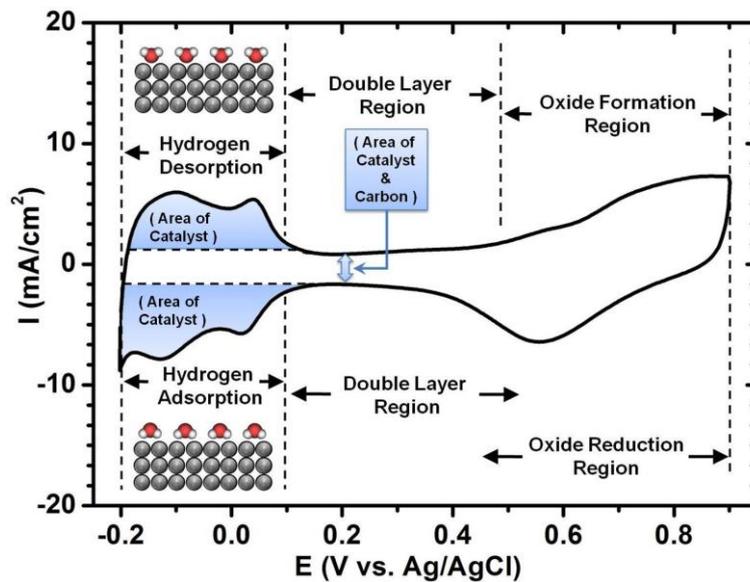
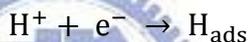


圖 2.10 電化學表面積曲線示意圖

首先在圖示中可約略分為四大區域，分別為 1. 氫吸附區 (Hydrogen Adsorption)；2. 氫脫附區 (Hydrogen Desorption)；3. 電雙層區 (Double Layer Region)；4. 氧化物形成區 (Oxide Formation Region) 與氧化物還原區 (Oxide Reduction Region)。其歸納結果如下。

1. 氫吸附區 (Hydrogen Adsorption)：

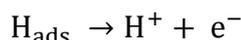
氫吸附區是指反向電位掃描時所產生的陰極電流區，為氫質子的還原反應表現，電位範圍約在-0.2~0.1V (V vs. Ag / AgCl) 附近 (隨電解液種類、濃度、掃描範圍、掃描速率...等而有所變化)，此表示 Pt 電極表面處會吸附電解液中的氫質子，並且與外部電路傳遞而來的電子結合，進一步地形成吸附態的氫原子 (H_{ads})，其反應式如下所示[74]，若越往負電位掃描則可進一步的在電極表面產生氫氣；此外，可觀察到不同的波峰位置，不同的波峰表示需要不同的反應電位才能進行氫吸附反應，此通常與 Pt 的結晶面向有關[75]。



因此，如果 Pt 原子表面處可進行氫吸附反應，即表示此處的 Pt 具有活性，亦可進行其他的化學反應，因此可藉由計算此處的面積大小來推估 Pt 可實際作用的面積大小，此方式可避免計算到已經不具活性的 Pt 或是被包覆在內而無法確實使用的 Pt 原子，而計算方法會隨後解釋。

2. 氫脫附區 (Hydrogen Desorption)：

氫脫附區是指正向電位掃描時所產生的陽極電流區，為吸附氫的氧化反應表現，電位範圍與氫吸附區相近，此表示 Pt 電極表面處會將原本為吸附態的氫原子分解為氫質子與電子，氫質子會進入電解液中，而電子會傳遞至外部電路，反應式如下所示[74]，同樣的，不同的波峰表示需要不同的反應電位才能進行氫脫附反應，此通常與 Pt 的結晶面向有關[75]。



一般而言，理論上氫吸附區與氫脫附區所圍成的面積大小幾乎相同，只有極為微小的差異；在 Zhan[76]的研究中發現，兩者間的電化學表面積大小約有 5% 的差異，這微小的差異由於有一小部分的氫脫附反應發生在較高電位的電雙層區，故在一般計算電化學表面積的方法中，會忽略掉此處而造成些微的低估氫脫附面積。另外在 Lin[77]的研究中則認

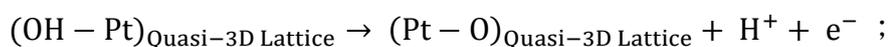
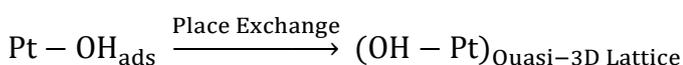
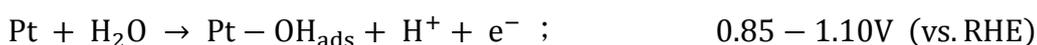
為，在較快的電位掃描速度下，由於會造成氫的不完全吸附，使得所計算的 Pt 電化學表面機會被低估。

3. 電雙層區 (Double Layer Region) :

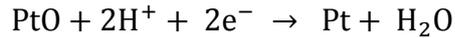
一般而言，電雙層區的效果如同電容，其電流值主要來源有兩種 [78]，分別是電化學電雙層 (Electrochemical Double-Layer) 與氧化還原反應所形成的超電容 (Redox Supercapacitor)；電化學電雙層是指在電極與電解液的界面處形成電子與離子對，基本上是以靜電的方式來儲存電力，而氧化還原超電容是指電極材料在特定電位下產生氧化還原反應或法拉第反應，進而將電子存在電極材料中，又稱為偽電容 (Pseudo-Capacitor)。在本實驗中，電極材料為 Pt 與 C，由於 Pt 在此區段呈現鈍化，較無明顯的電流貢獻，但是對 C 而言，則有明顯的電化學電雙層效應，常見於碳材電容的檢測，因此可合理假設此電雙層區主要為 C 所貢獻，屬於電化學電雙層所構成的電容電流。電雙層區的寬度與電壓掃描速率有關，速度越快，所得的電雙層寬度越大，一般的做法則會採用較低的電壓掃描速度。

4. 氧化物形成區 (Oxide Formation Region) 與氧化物還原區 (Oxide Reduction Region) :

有關 Pt 與 Pt 氧化物方面的研究文獻相當的多，故對於 Pt 形成氧化物的機制亦相當完善，一般大多利用動電位循環或是定電位極化的方式來氧化 Pt，以電解液 H_2SO_4 為例，Pt 氧化物的生成電位約是在 0.85V (vs. RHE) 左右，而其氧化物的形成機制如下所示 [79]：



如上方程式所示，首先約在 0.85V (vs. RHE) 左右，水分子會在 Pt 原子表面氧化並形成 OH 的吸附，而此吸附的 OH 會逐漸與表面的 Pt 原子形成準 3D 晶格 (Quasi-3D Lattice)，例如 Pt_4OH 、 Pt_3OH 與 Pt_2OH ，此後再隨著準 3D 晶格上 OH 的氧化，產生新的氫質子並離開，而準 3D 晶格的 Pt-O 也至此形成。至於在氧化物還原區 (右下部) 部分則如下所示：



由上式即可知，此為一個氧原子的脫附反應。另外可明顯的觀察到 Pt 的氧化 / 還原區並不如其氫吸附 / 脫附區的曲線對稱且其反應電位也差異較大，一般而言，曲線對稱度高通常表示其反應速度較快，通常為吸附反應，如氫吸脫附、電雙層區；若而反應電位的差異較大則表示其反應速度較慢，通常為氧化還原反應。

在氫吸脫附的 CV 曲線中，常常利用 Pt 電極表面的氫吸附量或是氫脫附量來計算可實際利用的 Pt 觸媒面積，又稱之為電化學表面積 (ESA 或 ECSA, Electrochemically Active Surface Area)。首先，選擇預計算的電化學面積為氫吸附面積或是氫脫附面積 (擇一即可)，並以其右側的電雙層做為基本線，以防止計算到電雙層面積，如圖 2.10 所示。此計算 (即積分) 得到的面積單位為「電流·電位」，將此值除以掃描速度「電位 / 時間」，即可得到電量 Q「電流·時間」，又經由文獻[80, 81]得知每單位 Pt 表面積的氫脫附電量為 $210 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ ，因此將電量 Q 除以 $210 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ 即可換算求得 Pt 之電化學活性面積。若欲計算 Pt 吸附 CO 之面積，則可參考[82]之研究結果，其計算方式與電化學表面積方式相似，只是其每單位 Pt 表面積的 CO 吸附電量為 $410 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ 。



2.5 去合金製程

2.5.1 去合金製程簡介

去合金 (Dealloying) 即所謂的選擇性解離 (Selective Dissolution)，主要是指合金在受到腐蝕的環境下，特定某一種或多種元素 (或是相) 遭受解離作用影響，進而得到一個與原本不同的新合金結構或組成。通常可藉由浸泡化學溶液或電化學的方式來達到。以二元合金 CuAu 為例，由於 Cu 具有較低的氧化還原電位，故 Cu 明顯的比 Au 更容易遭受腐蝕，如果在適當的腐蝕環境底下 (如酸性環境、施加外加電壓...)，即可選擇性的迫使 Cu 自 CuAu 合金中解離，並使得原本的 Au 繼續的留在合金中，此使所得到的新合金，將保有大量的 Au，甚至如果環境參數控制得宜，會得到明顯的多孔狀結構，此新合金與原本合金不論是在成分組成或是結構形貌上皆有明顯的不同。

去合金的相關研究相當多，如 AgAu、CuAu、MgCd、ZnCu、MnCu、CuPt、雙相不銹鋼、鋁合金…等，甚至最早可追溯至西元前十四、十五世紀[83]，當時是以浸泡化學溶液的方式來做金幣或藝術品的表面改質，日後學者將此現象歸類為一種腐蝕行為[84]，且去合金處理通常會伴隨著應力腐蝕（SCC；Stress-Corrosion Cracking）現象[85-88]。此外，在防蝕處理上亦可發現此去合金現象，因此各界學者也才有針對此去合金行為有了更進一步的研究。

一般而言，由於經去合金處理可得到較高的表面積，甚至在適當條件下可得到的類似海綿體的多孔狀結構，如圖 2.11，故有學者將此結構應用在其他方向。例如在生醫材料方面，可利用此 Pt 多孔結構做為心跳調節器的金屬導線，此導線除了可在心臟與心跳調節器間發送或接收電流訊號外，其微米級多孔狀結構亦可讓心肌細胞可以在其內部結構中生長，進而使心跳調節器與心臟連結，此外，多孔狀結構亦有助於降低電極阻抗與減少接收訊號的衰弱，並進一步提升脈衝訊號的發射強度[89-93]。有其他學者是以 Au 所製作的多孔結構，並利用其高比表面積與 Au 具有親硫酸根的特性，來製作生醫感測器[94-98]。此外，亦有學者利用海綿狀結構的 Pt 或 Au 來製作致動器（Actuator）[88, 99, 100]，主要原理是利用在同樣金屬材質在通電壓或電流的狀況下，海綿狀結構比一般塊材實心結構具有更大的膨脹或收縮係數。另外也有學者將此結構應用在光學系統（Plasmonic）中，主要是利用具有微孔結構的金屬薄膜來過濾特定波長的可見光[101-103]。此外，亦有學者將此結構應用在超級電容器（Super-Capacitors, Ultra-Capacitors or Electrolytic Double-Layer Capacitors）[104-106]。而在近幾年來最多去合金製程的應用則是受到環保與能源意識抬頭的影響，大多集中在觸媒，主要是利用去合金的方式來提升觸媒的表面積以增進其的效能[107-111]。

去合金現象一般而言可歸納出以下幾點結論：

1. 以電化學系統量測去合金行為時，通常以選擇性解離發生的起始電位定義為臨界電位，而且合金表面會形成一種雙連續結構（Bicontinuous Morphologies），如圖 2.11 所示[112]。
2. 適當的去合金製程可產生一種雙連續結構，具有結構清楚且尺寸平均的連結韌帶部，此結構較相似於相分離結構（Spinodally Decomposed system）[112-114]，而較不似因聚合反應（Aggregation Process）而產生的樹突狀結構（Dendrite-Like Morphology）[115]。
3. 經去合金化所產生的孔洞會隨著時間的增加而逐漸粗大化，即擴孔，亦與表面擴散有關[116]。
4. 當合金的非貴金屬成分其原子含量比低到某一定程度時，去合金製程是不會發生的，而此臨界值通常稱之為”去合金極限值”（Parting Limit

for Dealloying)。

5. 由於去合金是一種選擇性解離行為，因此二元合金中的個別金屬元素的氧化還原電位需要有較為明顯的差異，否則去合金現象不會發生。

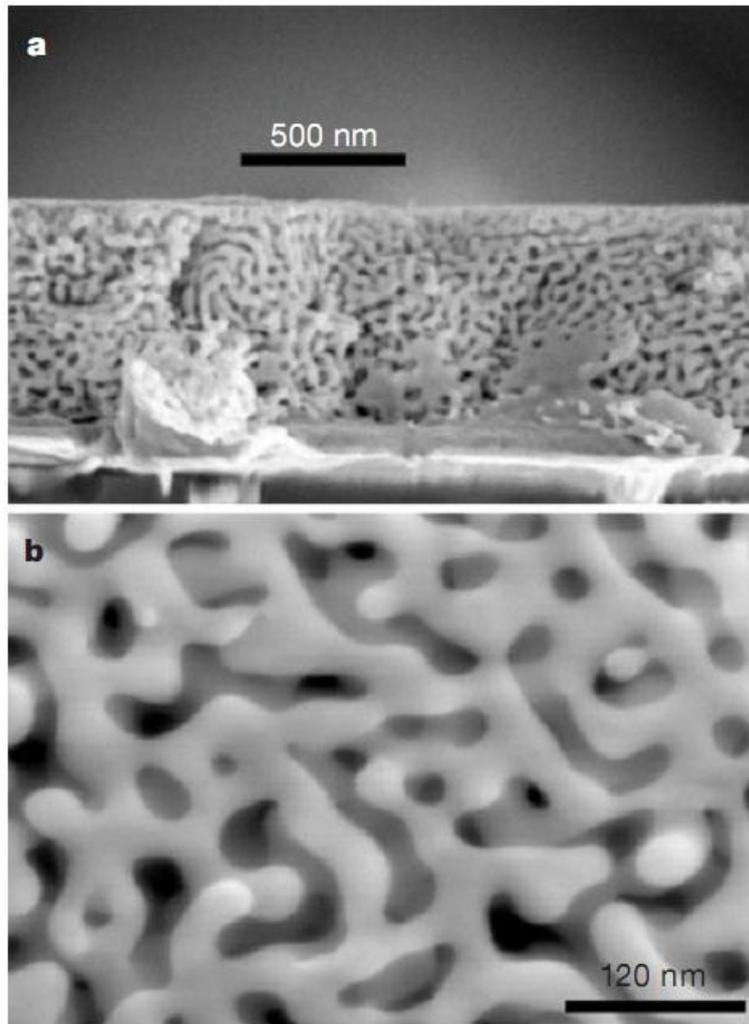


圖 2.11 去合金孔狀結構 SEM 圖

2.5.2 臨界電位

臨界電位 (Critical Potential) 是決定去合金製程與否的重要參數，當施加電壓大於某特定電位時，合金開始產生選擇性腐蝕現象，即發生去合金現象，將此電位定義為臨界電位，因此臨界電位的判定，通常利用電化學的動電位陽極極化

掃描法來測試，當極化曲線圖的電流瞬間大量上升的起始電位，則稱為臨界電位，如圖 2.12[117-120]所示。圖 2.12 為單相合金的極化曲線圖，圖中表示出合金的準鈍態耐腐蝕區（Passivation-Like）與選擇性解離區（Selective Dissolution），以及在此兩區間的臨界電位；在臨界電位以下的準鈍態耐腐蝕區，其電流值並不隨電位的遞增而增加，表示合金表面呈現一個準鈍化狀態，一般而言，此時的合金表面顯微結構呈現平坦狀，當電位逐漸增加至臨界電位區，電流值開始明顯的逐漸增加，表示合金表面有一種乃至多種元素開始被腐蝕解離或是氧化，並且隨著電位的增加，合金腐蝕的情況則愈加明顯，此即為選擇性解離。雖然臨界電位的判定來自電流值的急遽增加，但在圖 2.12 中可明顯觀察到，如何正確的判斷電流值增加的位置並不是十分容易，而且從準鈍態到選擇性解離的此段過渡區域屬於一種動力學控制現象，就如同材料科學中的玻璃轉化現象（Glass Transition）一般，受到熱動力學參數的影響，玻璃轉化溫度與升溫速度具有一定程度的關聯。因此，在電化學極化掃描中，臨界電位會受到動力學的影響，臨界電位值會隨著掃描速度的增加而減小，此外，會影響臨界電位的因素還包括電解液成分[121]、溫度、合金成分[47, 117, 118]以及鹵化物的存在與否[47]。

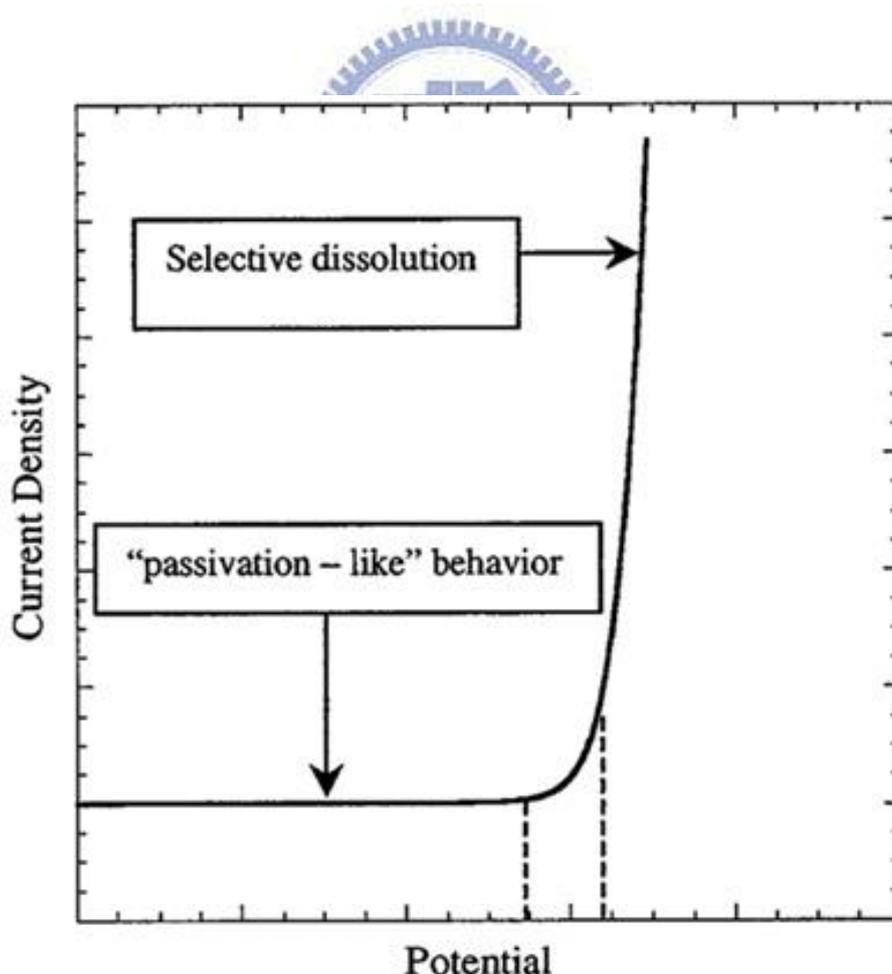


圖 2.12 臨界電位示意圖

2.5.3 去合金理論機制與模擬

各界學者針對去合金現象提出了多種可能的產生機制，以解釋為何合金在經過選擇性解離後會產生 3D 分佈的多孔狀結構，主要有以下五種主要可能方式：

- I. 解離再沉積機制
(Dissolution Redeposition or Ionization Redeposition Mechanism)
- II. 表面擴散機制
(Surface Diffusion or Surface Disordering-Reordering Mechanism)
- III. 體積擴散機制
(Volume Diffusion Mechanism)
- IV. 滲透理論
(Percolation Model)
- V. 蒙地卡羅模擬法
(Monte Carlo Model)

以下則針對個理論作一簡單描述：

- I. 解離再沉積機制
(Dissolution Redeposition or Ionization Redeposition Mechanism)

解離再沉積機制最早是提出來解釋黃銅在海水中的脫鋅行為；當黃銅在適當的溶液環境底下，黃銅的第一個反應是在溶液中會逐漸解離，雖然金屬銅或者是金屬鋅的解離速度不一，但皆會在溶液中遭受解離作用影響成為離子態，而第二個反應就是銅的再沉積，而銅的再沉積只能發生在黃銅表面，銅離子主要會沉積在較具陰極還原電位的區域或是含有飽和銅離子的位置[122]。一般而言，此機制能完善的解釋為何去合金作用所影響的區域能深達好幾微米處，但是此一機制卻不適用在其他含有貴金屬的合金，如 AuPt、AgAu...，這是由於這些合金只發生選擇性解離，即只有部分金屬會被溶解至溶液中，並非如同黃銅一般，金屬銅與金屬鋅在溶液中皆會解離。

- II. 表面擴散機制
(Surface Diffusion or Surface Disordering-Reordering Mechanism)

首先假設合金中有兩種金屬元素，分別為 MN (More Noble) 金屬元素與 LN (Less Noble) 金屬元素，其表示合金中金屬元素偏向貴金屬的程度，MN 金屬元素即表示在合金中具有較高腐蝕電位的金屬元素，通常為貴金屬亦較為耐蝕，而 LN 金屬元素則表示在合金中具有較低腐蝕電位的金屬元素，通常為一般金屬亦較容易被腐蝕。

提出表面擴散機制的學者認為[123, 124]，LN 金屬元素首先會因解離作用而被解離溶入溶液中，僅剩下無序排列的 MN 金屬原子吸附在合金表面，而表面殘留無序排列的 MN 金屬原子則逐漸以表面擴散的方式逐漸重新開始凝核，並且在具有較低表面能的位置逐漸成長，如結構缺陷處、雙晶或晶界處；其中 MN 金屬雖然並未被解離，但是仍可能以部分離子化或溶劑化的方式存在，此方式也就能說明為何 Au 原子有相當高的表面擴散係數 $10^{-13\sim-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ [45-47]。

表面擴散機制理論一開始提出時，即假設 LN 金屬自合金的表面解離，只剩下在合金表面殘留的 MN 金屬原子，而在表面以吸附方式存在的殘留 MN 金屬原子則藉由表面擴散的方式開始逐漸移動，彼此相互鄰近的 MN 金屬原子也就藉此方式開始聚集，並在合金表面形成島狀分布的有序原子團，而被此 MN 金屬覆蓋的合金部分也就呈現鈍化狀態，保護底下的合金不被解離，而未被 MN 金屬原子團覆蓋的合金表面也就繼續遭受解離。彼此鄰近的島狀原子團之間會有通道相互連結，島狀原子團則藉由此通道而聚集成長，因此通道會隨時間而逐漸縮小，而孔隙也在各島狀原子團接合不完全時會產生，但此孔隙會隨著時間的增加而逐漸縮小。

但是此理論卻常被提出質疑與反駁，首先此理論一開始即認定 LN 金屬自合金的表面解離，而這就忽略了 LN 金屬會自底層的原子層擴散到表面進而促使表面解離的可能，這會一連串的影響後續 MN 金屬原子在表面的擴散與成核行為。其次，根據其理論公式，LN 金屬解離的電流密度與時間的倒數次方呈正比關係，即表示在去合金過程中，隨著時間的增加，LN 金屬逐漸遭受解離，但實際上合金表面逐漸被 MN 金屬覆蓋進而鈍化被保護，其電流值會逐漸下降，而此一現象與實驗所得結果相當不符合。最後此表面擴散理論最為其他研究學者所詬病的原因，即是在解釋因去合金所造成的 3D 孔狀結構的形成理論並無法解釋的十分清楚。

III. 體積擴散機制 (Volume Diffusion Mechanism)

體積擴散常簡稱為體擴散，最早是由 Pickering 與 Wagner 兩人[125]所提出，其論點認為 LN 金屬的解離以及合金內所有原子移動的方式都是藉由體擴散所達成。在合金表面的 LN 金屬原子會首先逐漸解離，再成離子態進入溶液中，這使得原本完整被排列在晶格中的 LN 金屬原子處變為新的表面空缺 (Surface Vacancy)，而這些表面空缺有可能被兩種在周遭附近類型的原子所填滿，一種是在表面以吸附形式存在的 MN 金屬原子，另一種為在次表面晶格中的原子；如果空缺是由在次表面晶格中的原子所填滿，這使得合金次表面附近的金屬逐漸的往最表面移動，當 LN 金屬原子藉由此的方式逐漸移動到合金的最表面然後解離至溶液中時，會造成合金次表面附近的空缺逐漸增加，若以濃度梯度的觀念表達，在合金表面附近的高空缺濃度會逐漸擴散至合金內部的低空缺濃度，而在合金內部的高 LN 金屬濃度也會逐漸擴散至合金表面的低 LN 金屬濃度，然而對 MN 金屬而言，其內外的濃度梯度差異並不如上述兩者高，故以較慢的擴散速度移動。

Wagner[126]也認為如果整個去合金過程是由體擴散機制來控制，此能說明為何在去合金過程中，隨著時間的增加可得到一個似海綿狀的結構。Forty 等[124, 127-129]則認為一開始在合金表面的 LN 金屬確實會優先解離，在表面以吸附方式移動的 MN 金屬則會逐漸開始聚集，並由零星的原子團逐漸合併為較大的島狀結構，由 MN 金屬所組成的島狀結構會保護底層的合金不被腐蝕，未被保護且裸露的合金則會逐漸被解離，而去合金過程也就如此展開。Pickering 與 Forty 兩位學者理論最主要的不同是前者認為 MN 金屬原子移動較慢的原因，來自藉由體擴散移動的 LN 金屬原子也會佔據或回填位在合金表面的空缺。但是將體擴散理論與實驗結果相互驗證時[117]，理論計算在室溫下的電流密度卻遠小於實驗所得的電流值，並且其他相關計算模擬中亦有所不符。此外，體擴散機制亦無法針對去合金的電流密度、臨界成分比例 (Critical Compositions) 與臨界電位等，做基準的合理預測或解釋。

IV. 滲透理論 (Percolation Model)

滲透理論是由 Sieradzki 等[130]所提出，用以解釋選擇性解離過程。在[131]文獻中曾提及臨界成分比例 (Critical Compositions) 一事，指出在部分雙元合金中，如 Zn (18±2 at%) Zn-Cu 與 Al (14±2 at%) Al-Cu 合金中，當其含量比低於臨界成分比例時，去合金過程則不會發生。雖然此現象結果並非適用在所有合金，但是這些實驗所得的臨界成分比例卻相當接近文獻[132]中 FCC 結構的滲透標準門檻 (19.8%)。因此 Sieradzki 根據上述現象，提出滲透理論以解釋選擇性解離過程，其理論

架構中延伸了表面擴散機制此一重要論點，至於體擴散機制則不納入考量。

在滲透理論中認為，選擇性解離只能發生在由 LN 金屬所組成的連續路徑 (Percolating Cluster)，且溶液藉由此路徑滲入合金的內部繼續腐蝕，其基本概念如圖 2.13 所示。在圖 2.13 中可明顯得知合金表面有部分 LN 金屬被解離，並殘留部分 MN 金屬元素，而為了確保去合金過程持續的發生，所以 LN 金屬必須保持持續暴露在溶液中，因此 LN 金屬原子從表面到合金內部必須要保持一定程度的相互連結成串，即連續路徑 (Percolating Cluster)，而此 LN 金屬所形成的連續路徑由於會逐漸受到解離作用影響而逐漸解離消失，因此溶液可隨此路徑逐漸滲入合金內部，繼續對合金內部做更深層的選擇性解離。溶液在對合金滲透過程中，隨著 LN 金屬逐漸的解離，合金內部的表面積會越來越大，而殘留的 MN 金屬會藉由表面擴散的方式，繼續使得合金內部的微孔逐漸增大，這也讓更多的溶液進入合金內部而加速解離；直到合金內部可被解離的 LN 金屬消失之後，由殘留 MN 金屬所組成的空孔網狀結構才會逐漸連結並形成內部奈米級或微米級的孔洞。

Sieradzki[130, 133]認為此空孔網狀結構形貌主要是由兩種機制所控制，分別為 LN 金屬被解離後所留下的粗糙曲率孔洞以及藉由表面擴散填補微孔隙的 MN 金屬。關於滲透理論的計算值與實驗值雖然仍有尚多改進空間[117, 134, 135]，但是相較於前面三種理論，已經是較為接近的理論結果。

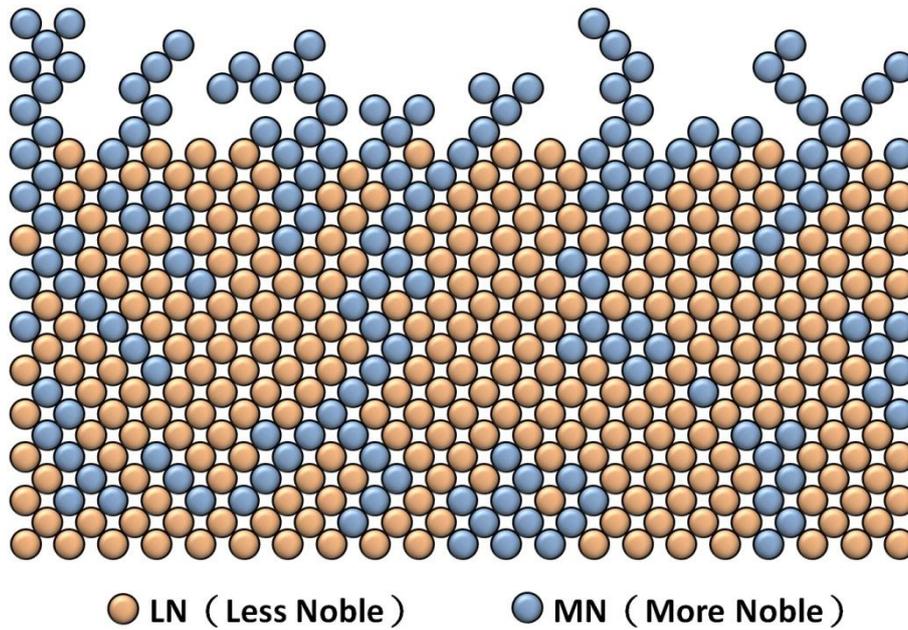


圖 2.13 滲透理論：連續路徑示意圖

V. 蒙地卡羅模擬法 (Monte Carlo Model)

近年來學者 Erlebacher 等[112, 136, 137]為去合金機制做出了極具參考價值的研究，他們主要是利用電腦來模擬計算原子的移動過程以描述去合金產生空孔的經過，除了電腦計算模擬之外亦以實際實驗結果來做相互比較。在其研究中選擇以 AuAg 合金進行選擇性解離處理以產生奈米級微孔 Au (np-Au；Nano Porous-Au)，其中 Au 為 MN 金屬而 Ag 則為 LN 金屬，其去合金過程如圖 2.14[136]所示。

當合金表面第一層的單一 Ag 原子解離至溶液中時，由於其周圍原子的解離敏感度會增加，所以與此相鄰的 Ag 原子也會隨後解離，留下在最頂層的 Au 原子，而彼此鄰近的 Au 也會開始聚集，成為最早形成的 Au 叢聚；當合金表面第二層的原子暴露在溶液中，同樣的，Ag 原子被解離至溶液中，留下的第二層 Au 原子則會開始往之前形成的 Au 叢聚移動，但受到 Au 原子可移動的最長距離有所限制，使得 Au 叢聚之間會有一定程度的距離；隨著第三、四…層開始逐層暴露至溶液中，最後會在表面各處形成一座座各自獨立的丘陵，根據作者 Erlebacher 描述，這些丘陵頂部含有高含量的 Au。丘陵底部的 Ag 逐漸地解離，且 Au 持續的往頂部聚集，使得丘陵底部會逐漸被削減(Undercutting)，這也就形成最早孔狀結構的雛形；再度受到 Au 原子可移動距離有限，

在丘陵底部的 Au 原子已經不一定能夠往頂部移動，而這些無法往丘陵頂部移動的 Au 原子則會開始形成新的 Au 叢聚，再度形成新的空孔，最後會在合金內部產生似海綿狀的多孔結構。此外作者在往後的計算模擬尚會增加其他參數，例如：原子在溶液界面處的移動模式、合金的晶體結構缺陷以及外加電位對表面擴散的影響。

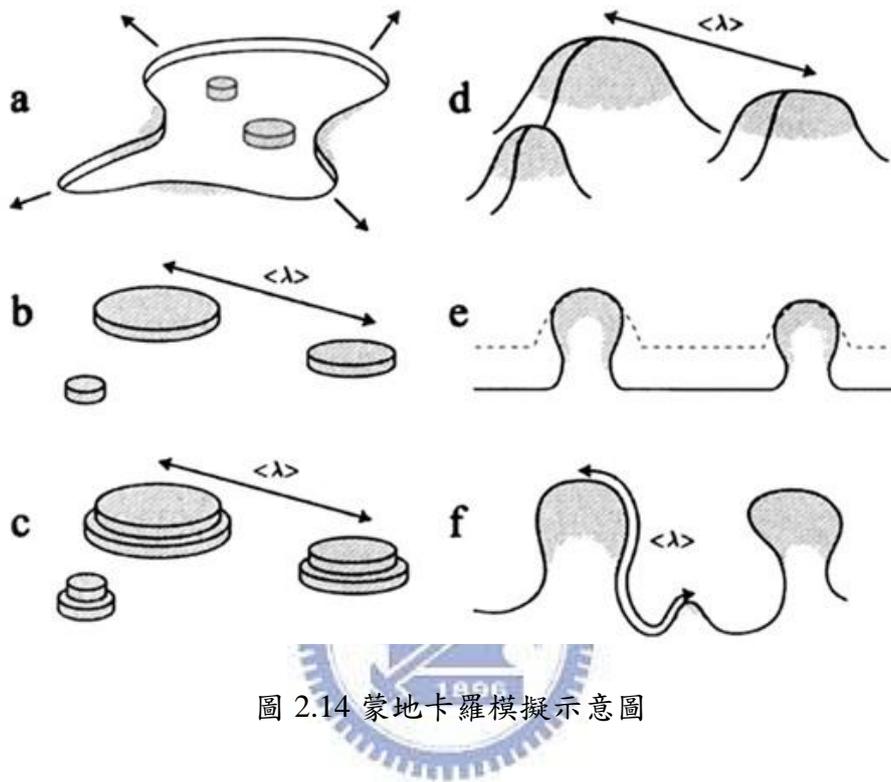


圖 2.14 蒙地卡羅模擬示意圖

2.6 X 光吸收光譜

X 光吸收光譜 (XAS; X-Ray Absorption Spectroscopy) 是以同步輻射 (Synchrotron Radiation) 做為 X-ray 光源，可用來檢測樣品中，其原子尺度結構以及電子狀態的一種技術，而其衍生的主要技術包括 XANES (XANES; X-ray Absorption Near-Edge Structure) 與 EXAFS (EXAFS; Extended X-ray Absorption Structure); 因此在本章節中首先會簡單介紹同步輻射的歷史進程，再解釋何謂同步輻射，然後介紹 XAS、XANES 與 EXAFS 的基本原理與分析方法。

2.6.1 同步輻射之歷史進程

同步輻射 (Synchrotron Radiation) 的歷史[138]可以追溯到 1873 年，當年英國物理學家 James Clerk Maxwell 發表了他的電磁理論並改變了人類對光的理解；到了 1895 年，德國物理學家 Wilhelm Röntgen 首先發現 X 光，並因此在 1901 年獲頒第一屆的諾貝爾物理學獎；到了 1906 年，英國物理學家 Charles Barklaz 發現，X 光可用來偵測氣體中的元素，並且在 1917 年因發現 X 光的散射現象而獲得諾貝爾物理學獎；1912 年德國物理學家 Max von Laue 發現晶體繞射現象，此證明了 X 光的波動特性，亦證明了晶體的晶格結構，此使得他在 1914 年獲得諾貝爾物理學獎；1913 年英國物理學家 Bragg 父子倆則用 X 光分析晶體結構，在 1915 年獲得諾貝爾物理學獎 (William Lawrence Bragg 以 25 歲之姿成為史上最年輕的諾貝爾獎得主)。

到了 1929 年，美國物理學家 Ernest Orlando Lawrence 發明了第一座粒子加速器 (迴旋加速器, Cyclotron)，並以此在 1939 年獲得諾貝爾物理學獎；在 1930 年代，當時粒子加速器的發明主要是用來加速帶電粒子以增加其能量來轟擊原子，但此時同步輻射仍尚未被發現 (但已有學理預測此一現象)，直到 1946 年美國通用同步加速器建立完成後，在 1947 年的某一次實驗中，原本實驗目的是要以加速帶電粒子來轟擊原子，但是發現了一個意外的附產物，一種明亮的光，就是當帶電粒子的加速至接近光速時，沿著其運動的切線方向會發出一種電磁輻射，由於此種 X 光是在電子同步加速器上發現，故將此稱為「同步輻射」或「同步加速器光源」，至此同步輻射一詞才正式確立。

到了 1956 年，美國康乃爾大學物理系的 Tombulian 與 Hartman 是第一個以同步輻射做為實驗[139]，之後有關同步輻射的研究隨即增加，但都是所使用的設備皆是原本應用於高能粒子物理方面，故有關同步輻射的研究皆是為高能物理的附屬設施，此稱為第一代同步輻射光源；隨後的科學家則開始建立專門用來產生同步輻射的同步加速器以進行實驗，此稱為第二代同步輻射光源；隨後又利用大量的插入件而開發出亮度更高的第三代同步輻射光源，甚至已有國家如英國、日本已開發出高同調且亮度更高的第四代同步輻射光源。

至今全球世界各地大約有 70 多座同步加速器光源，已廣泛的應用在生物、材料、醫藥、物理、化學、化工、地質、考古、環保、能源、電子、微機械、奈米元件...等基礎與應用科學研究，而台灣同步輻射研究中心位於新竹科學工業園區內，其中的同步加速器由國人設計建造完成，於 1993 年 10 月正式啟用，為亞洲第一座完成的第三代同步輻射設施，並透過 2009 年的「台灣光子源同步加速器興建計畫」，將原本的同步輻射設施加以升級，預計於 2014 年可成為提供世界上亮度最高之一的同步加速器光源[140]。

2.6.2 同步輻射之介紹

同步輻射是電磁波（或稱電磁輻射）的一種，廣義來說電磁波是屬於光的一種，而電磁波的特色就是其電場與磁場以同相震盪且互相垂直的方式在空間中移動，可有效的傳遞能量與動量。若以波長由長至短做為分類，電磁波可分為無線電波、微波、紅外線、可見光、紫外線、軟 X 射線、硬 X 射線和伽瑪射線...等，而同步輻射的波長範圍則可從紅外線涵蓋至硬 X 射線($10^{-1} \sim 10^5$ eV)，如圖 2.15。當波長大於 30 cm 以上，稱為無線電波，其波長最長，甚至可長達 10 km 以上，因此適合用來觀察宇宙恆星等巨大世界；微波波長範圍約為 30 cm 至 1.0 mm，則可用於觀測飛機、船艦和颱風；紅外線波長範圍約為 1 mm 至 700 nm，可應用於通訊、探測、醫療甚至軍事；可見光波長範圍約為 700 nm 至 400 nm，此為人類肉眼主要可辨別的光波長範圍；紫外線波長範圍約為 400 nm 至 40 nm，可用於觀察氣體分子以及凝態物理電子結構；X 光波長範圍約為 10 nm 至 0.01 nm，若 X 射線波長略大於 0.5 nm 則稱為軟 X 射線，若波長短於 0.1 nm 則稱為硬 X 射線，X 光則是研究晶體結構極佳的工具；至於波長最短的伽瑪射線，其波長短於 0.1 nm，伽瑪射線和 X 射線極為類似，但是具有比 X 射線還要強的穿透力，可用來探索原子核內的世界。同步輻射光源可藉由 X 光分光儀的調變，改變同步輻射光源的波長，故其波長範圍則可從紅外線涵蓋至硬 X 射線。

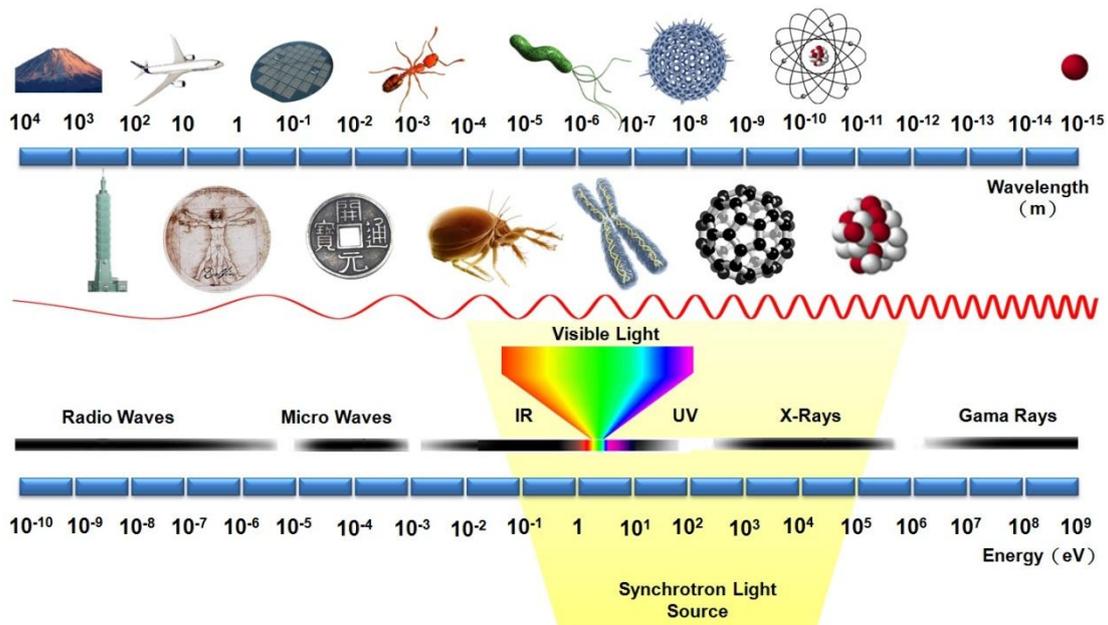


圖 2.15 電磁波譜圖

若以簡易的說明，同步輻射可歸類為 X 光，但是同步輻射在光的特點上遠比 X 光來得優越，大致上可歸類為六項特點[124]：

1. 亮度極高：

同步輻射光源是由電子束受到磁場偏轉所產生，經過光束線的引導後，可以將高亮度的光筆直地集中在實驗樣品上，其強度遠比一般 X 光強百倍甚至百萬倍以上，許多物質內部的細微結構都可藉此觀察的一清二楚。

2. 穩定性佳：

同步輻射光源位在高真空的儲存環中，使得電子束不易被其他分子散射而耗損，故同步輻射光源的光相當純淨且具穩定性。

3. 波長連續且可調：

同步輻射光源是唯一能提供可調整波長範圍、波長範圍連續且範圍極廣的光源裝置，藉由 X 光分光儀的調變，同步輻射的波長範圍涵蓋紅外線、可見光、紫外線以及 X 光，所以可在同一地點完成各種不同類型的實驗。

4. 光束截面積小且準直性佳：

同步輻射光源是沿著軌道的切線方向形成且展開角度極小的光束，其截面積小於 0.02 mm^2 ，且光度集中鑑別率佳，即使光源行進數公尺至實驗區內，光能量仍集中於一束，可與雷射相媲美，故連小面積實驗樣品亦可研究。

5. 具時間脈波性：

時間脈波性又稱為脈衝波性，其脈衝的時間間隔寬度可至幾十奈米秒至幾微秒的等級，並且具可調變性，此特性對於“變化過程”的研究非常有用，如材料結構變化過程、化學反應過程、生命過程...等動態生命期過程研究。

6. 具偏振性：

一般光源在前進時，其電磁振動方向四面八方都有，但是同步輻射光源的電場振動與磁場振動方向固定，屬於偏振光具偏振性，甚至可藉由特殊設計的插入件，得到不同偏振狀態的光，如線性、橢圓或圓偏振，此對電子能階的對稱性及表面幾何結構的研究甚有助益。

2.6.3 XAS 之檢測原理

自 1895 年，德國物理學家 Wilhelm Röntgen 發現 X 光以來，經由各界學者研究的努力，有關 X 光吸收光譜 (XAS; X-ray Absorption Spectroscopy) 的相關理論逐漸完善，再加上世界約有七十多座的同步輻射光源設施興建，使得 X 光吸收光譜的相關研究發展更加蓬勃的發展。由於 X 光吸收光譜是一種有效的結構分析工具，而且對試片樣品的限制較少，所以可廣泛的使用在各種基礎或應用科學方面，並藉由其前瞻性的學術研究得以在各方面有著深遠的影響，也由於同步輻射設施如此重要，因此這些設施的建立甚至成為世界各國高科技能力的指標之一[124]。

X 光吸收光譜的原理簡言之，即是將 X 光打入樣品中，並量測入射 X 光與穿透樣品 X 光兩者間的強度差異，即可得知此樣品對 X 光的吸收度，再藉由訊號的分析，可研究樣品中吸收原子的電子特性、原子間距、周圍原子種類、個數、排列雜亂度等[124]等原子或電子結構訊息。

一般而言，X 光吸收光譜圖主要是藉由穿透法 (Transmission Mode) 來獲得，即藉由較高能量的硬 X 射線 (Hard X-ray) 作為入射 X 光，再量測此入射 X 光與穿透物質 X 光兩者間的強度差異，其入射 X 光強度與物質的吸收係數關係式為：

$$\mu_t \cdot x = \ln (I_0 / I_t)$$

(μ_t 為吸收係數； x 為樣品厚度； I_0 為入射 X 光強度； I_t 為穿透 X 光強度)

穿透法亦有其使用限制，除了入射 X 光以硬 X 射線較為適用之外，當樣品濃度過高或過低會分別產生自吸收效應或雜訊過大等問題，此皆會影響穿透法的實驗結果。

螢光法 (Fluorescence Mode or Fluorescence Yield) 為另一個最常使用的方法，主要以較低能量的軟 X 射線 (Soft X-ray) 作為入射 X 光；螢光是指當電子被 X 光激發到某一特定能階，同時會在原本電子所在的位置形成一空軌域，當另一個電子掉到此空軌域即會釋放出螢光，簡單說螢光即是原子在吸收入射 X 光能量後躍遷回基態所放出的光，因此螢光法就是利用偵測螢光的強度來判定該樣品對入射 X 光的吸收度，如果螢光強度越高，也就表示樣品對入射 X 光的吸收度也越高，反之亦然；而螢光法其 X 光強度與物質的螢光強度 (或吸收係數) 關係式為：

$$\mu_f \cdot x = I_f / I_0$$

(μ_f 為吸收係數； x 為樣品厚度； I_f 為螢光強度； I_0 為入射 X 光強度)

螢光法的優點在於其訊號深度較深 (約 1000 Å)，所偵察到的訊號較不受樣品表面氧化物的影響，且其背景訊號較低，以及較不易受到電場或是磁場的干擾 [141]，而螢光法的主要限制是較適用於低濃度樣品，因為高濃度樣品會容易造成自吸收效應。

而另一個較常見的方法為全電子產率法 (Total Electron Yield)，主要亦是以低能量的軟 X 射線作為入射 X 光，由於樣品在收到入射 X 光的激發後，樣品會產生電子流，包括歐傑電子 (Auger Electron)、光電子，以及非彈性散射電子 (Inelastic Scattering Electron；包括二次效應與多次效應電子) [142]；全電子產率法是利用量測此電子流大小來判定該樣品對入射 X 光的吸收度，由於電子被激發後會往表面移動，而樣品內部較深的電子會因為碰撞耗損而無法偵測，因此所能偵測到的訊號只有樣品的表面 (訊號深度約 50 Å)，因此很適合做表面量測，其主要缺點是訊號較弱且樣品要導電度不能太差 [143]。

2.6.4 XAS 圖之簡介



圖 2.16 為一個典型的 X 光吸收光譜圖，X 軸表示入射 X 光的能量，Y 軸表示樣品的吸收度，由圖中可明顯觀察到，隨著入射 X 光能量逐漸的增加，樣品的吸收度在起始處附近並無明顯的增加，隨後不久會有一個非常明顯的的吸收度增加訊號峰，此吸收度訊號峰即為吸收邊緣 (Absorption Edge)，而過了吸收邊緣區之後樣品的吸收度訊號則會開始產生一連串的震盪。以下為 X 光吸收光譜圖的分區說明，在此先定義相關名詞： E ，表示入射 X 光的能量； E_b (Binding Energy)，表示電子從內層軌域 (Core Level) 激發到外層軌域所需的能量，或稱結合能、束縛能。

1. $E < E_b$:

當 E 小於 E_b 時，樣品對入射 X 光並沒有明顯的吸收現象，通常稱之為 Pre-Edge 區，如圖 2.16，其區域範圍約在比吸收邊緣峰略小 2~40 eV 處。

2. $E \approx E_b$:

當 E 幾乎與 E_b 相等時，樣品對入射 X 光有非常明顯的吸收現象，表示有非常大概率的電子會由內層軌域躍遷到費米能階 (Fermi Level) 以上的外層空電子軌域，此時吸收係數會有明顯的躍昇，即為之前所提及的吸收邊緣，其區域範圍約在吸收邊緣峰上下 ~ 2 eV 左右，通常稱之為 Edge 區，如圖 2.16。如果吸收邊緣的產生是由最內層 1s 電子的躍遷所提供 (K 層電子)，即稱之為 K-edge 光譜；若是吸收邊緣的產生是由 2s、 $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ 電子的躍遷所提供 (L 層電子)，即稱之為 L_1 -edge、 L_2 -edge、 L_3 -edge 光譜[144]。

3. $E \geq E_b$:

當 E 等於或大於 E_b 時，由於 E 只比 E_b 略大一點，因此當樣品受到激發而產生光電子時，其光電子的能量較小、動能較低、波長也比原子間距長，即表示其平均自由路徑較長，如圖 2.17[142]，故影響至周圍的原子範圍也就較廣，使得周圍附近的原子所產生的背向散射 (Back Scattering) 振幅也就非常大；在此能量範圍內除了散射較強外，尤其是多重散射效應非常的顯著，如圖 2.18，表現在 X 光吸收光譜圖中的結果就是吸收度較為明顯，故通常稱此區為 Near-Edge 區，如圖 2.16，通常是指比吸收邊緣高 $2 \sim 40$ eV 的範圍。在此區域內，除了原本樣品中吸收原子的種類、電子軌域會影響吸收特性外，由於多重散射的影響，吸收原子周圍附近的原子幾何排列、氧化數、鍵結原子種類等也會影響其吸收特性。由於此區的相關計算複雜且理論欠缺完整，因為目前大多應用於定性的研究。此外，一般 X 光吸收近邊緣結構 (XANES, X-ray Absorption Near-Edge Structure) 所指的區域範圍即是指 Edge 區與 Near-Edge 區。

4. $E > E_b$:

當 E 大於 E_b 時，由於 E 明顯的比 E_b 大，因此當樣品受到激發而產生光電子時，其光電子的能量較大、動能較高、波長也就較短，約與原子間距相近，即表示其平均自由路徑也就較短，如圖 2.17[142]，影響至周圍的原子範圍也就較小，故周圍附近的原子所產生的背向散射振幅也就較小，因此可忽略多重散射效應，僅需考慮單一散射效應，如圖 2.18；在此能量範圍中，產生的波可簡單的分為兩種，第一種是吸收原子向外傳遞的光電子，第二種是光電子被鄰近原子散射而回傳形成的背向散射，此兩種波會產生建設性干涉與破壞性干涉，此干涉會改變受收激發電子的末態波函數，進而造成樣品吸收係數的變化；建設性干涉會造成吸收係數增加，形成波峰，而破壞性干涉會造成吸收係數減少，形成波谷，如圖 2.18。此能量範圍通常稱為 EXAFS 區，如圖 2.16，即一般所指的延伸 X 光吸收細微結構 (EXAFS; Extended X-ray Absorption Structure)，

其範圍約在比吸收邊緣高 ~ 40 eV 至 ~ 1000 eV 的範圍。

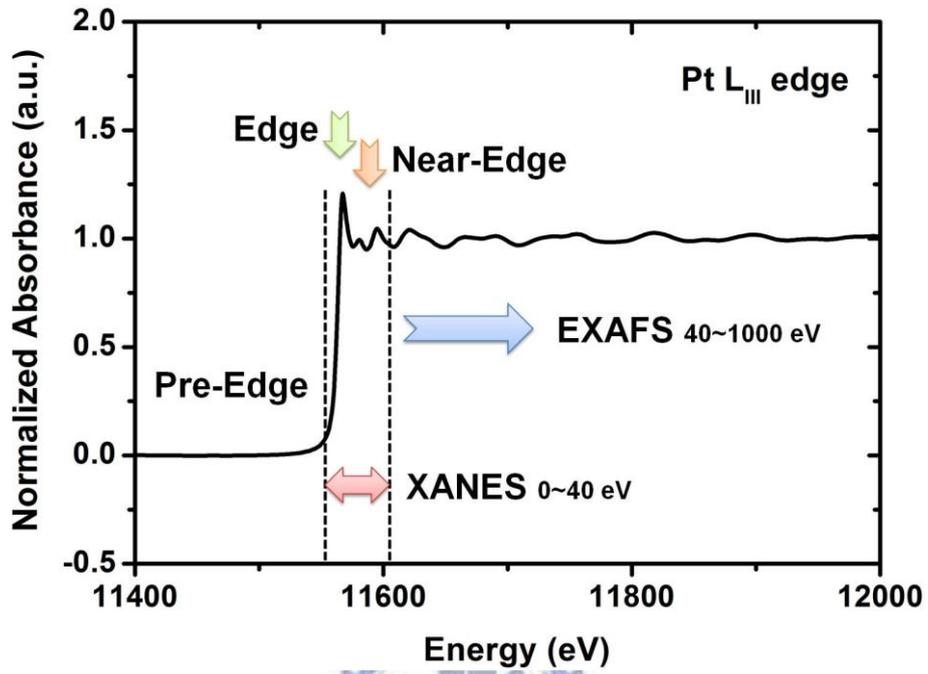


圖 2.16 X 光吸收光譜示意圖 (XANES 與 EXAFS)

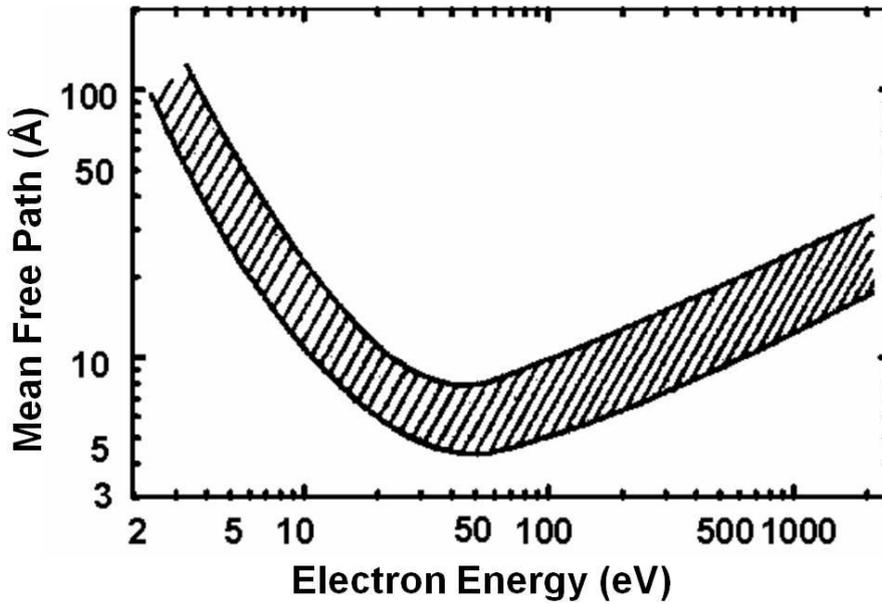


圖 2.17 平均自由路徑與電子能量關係圖

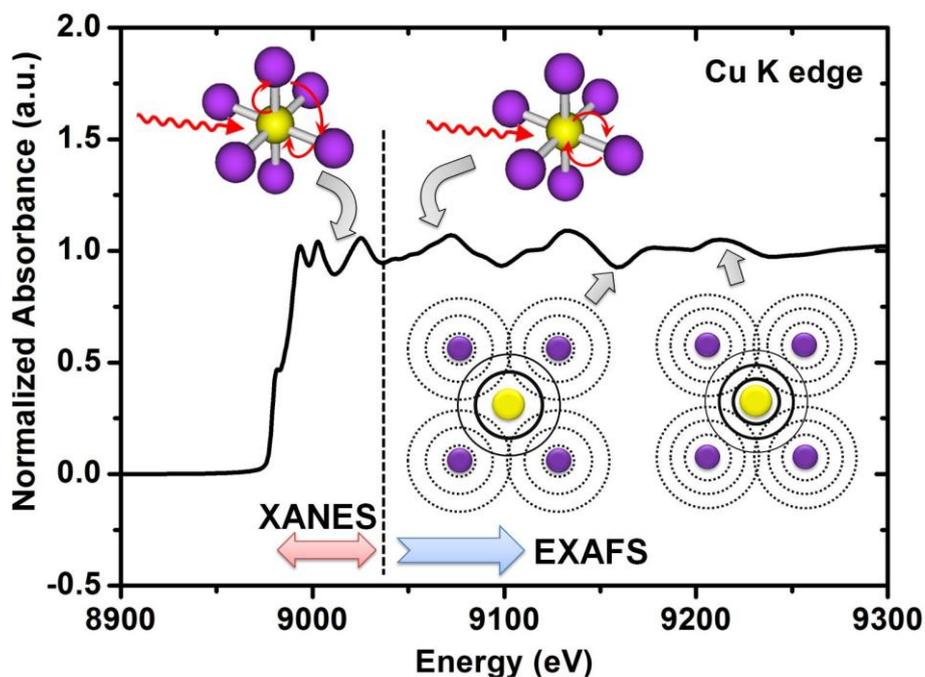


圖 2.18 XAS (XANES 與 EXAFS) 原理示意圖

2.6.5 XANES

X 光吸收近邊緣結構 (XANES; X-ray Absorption Near-Edge Structure)，常被稱為近邊緣 X 光吸收細微結構 (NEXAFS; Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure)，兩者在使用上的能量差異不大，NEXAFS 一般應用於表面科學或是分子科學領域，且依慣例通常是以軟 X 射線做為入射光源 (<1000 eV)，而 XANES 應用的領域則較為廣泛也較為通用。

XANES 在 X 光吸收光譜圖中的能量範圍如圖 2.16 所示，其範圍約在吸收邊緣以上至 40 eV 之間，其可判讀的圖譜特徵包括吸收邊緣前端的變形、吸收邊緣主峰的高度、吸收邊緣的肩部以及吸收邊緣的位置。由於 XANES 涉及多重散射且計算複雜，大多做為定性使用，目前最常應用於氧化數與配位層 (Coordination Sphere) 對稱性的判斷。藉由標準試片與實驗樣品之間的吸收邊緣作比較，可看出待測原子的氧化價數變化，一般而言，樣品中原子的氧化價數越增加，表示原子外層失去電子，當外層電子的屏蔽作用降低，內層電子與原子的結合能也就增加，使得吸收邊緣峰的位置會往高能量偏移。而在吸收邊緣峰的前端 Pre-Edge 處，有時可觀測到一些明顯的吸收峰，這是由於電子從原子內層軌域躍遷至較高軌域，但尚未游離仍屬於束縛態所造成，此部分可反應圍繞原子中心以外第一層配位層 (Coordination Sphere) 的對稱性。

2.6.6 EXAFS

延伸 X 光吸收細微結構 (EXAFS; Extended X-ray Absorption Structure) 在 X 光吸收光譜圖中, 指自吸收邊緣以上約 40 eV 至 1000 eV 的能量範圍, 其曲線為一連串的震盪訊號, 表示樣品的吸收度趨勢並非如 Pre-Edge 區那樣的平滑, 樣品的吸收度呈現震盪性的變化, 在此區間吸收度變化的成因來自於光電子與背向散射間產生建設性干涉或破壞性干涉所造成, 建設性干涉會改變受激發電子的末態波函數而造成吸收光譜圖中的吸收度上升 (即波峰), 而干涉性干涉會造成吸收度下降 (即波谷), 如圖 2.16、2.18 所示。

雖然 EXAFS 的訊息分析並不如 XANES 那樣複雜, 但是由於 EXAFS 所需考量的物理因素也很多, 因此其數據分析計算卻依舊相當繁複, 在此並不作數學公式的演算, 只單純描述其物理意義, 如有需要可參考[142]或台灣同步輻射中心之講義。首先以最簡單的設定做為物理條件的考量, 包括: 入射 X 光 (E) 與束縛能 (E_b) 之間的能量差異大小、樣品原子的吸收係數, 但實際條件並非如此單純, 尚需考量以下的物理條件, 如受到激發的光電子能量大小、光電子的平均自由路徑、吸收原子周圍附近的原子數目 (配位數)、吸收原子到附近原子的距離、吸收原子排列的雜亂度 (Debye-Waller Factor)、附近原子造成光電子背向散射的振幅大小、附近原子位能所引起的光電子相位移... 等等; 在考量完畢一切邊界條件參數之後即可開始進行數據分析與模擬。

事實上 EXAFS 的整個分析技術複雜、模擬技術亦有很多種, 乃至可調整的參數亦很多, 但是整個數據分析的流程仍可分為幾個簡單步驟:

1. 實驗所得的 X 光吸收光譜圖的基本能量校正。
2. 將已校正的 X 光吸收光譜圖轉為 k -space 圖, 並選擇想要模擬的區段。
3. 透過傅立葉轉換 (Fourier Transform), 再將 k -space 圖轉為 R -space 圖, 並選擇想要模擬的區段。
4. 將所有已經考量過的物理條件或參數設定, 代入至數學公式中加以計算, 並得到所需的計算結果。
5. 比較數學公式所繪得的 k -space 圖、 R -space 圖與實驗所得的 k -space 圖、 R -space 圖之曲線符合程度, 如果吻合度越高, 表示之前考量過的物理條件以及計算結果的可信度越高。

經由上述的描述，似乎對這一整個的分析技術有部分的懷疑，畢竟其參數的不確定性較高，而事實上整各 XAS 的分析技術（包括 XANES 與 EXAFS）的理論、可靠度的確仍受到部分學者的質疑，XAS 分析技術或許在數據上數字的準確度確實有待商榷，並有其進步空間，但是 XAS 所得之實驗結果的“整體趨勢”，其可信度卻是相當高，足以供為其他研究的參考。

接下來解釋 EXAFS 分析中，經常使用的 k-space 與 R-space 其物理意義。由於 EXAFS 分析的目的是為了解析樣品中的原子結構，而一般科學上對原子結構的分析，最常使用的是徑向分佈函數（RDF；Radial Distribution Function）以及角度關係函數（ACF，Angular Correlation Function），這兩種方式都是以機率的方式來描述原子周圍的結構，在 EXAFS 中大多都使用徑向分佈函數來描述，以方便描述原子間的距離。所謂的徑向分佈函數以局部密度與總密度的比值來描述任一原子搜尋到另一原子距離的機率，簡單的說就是中心原子在圓周半徑出現其他原子的機率，而徑向分佈圖如圖 2.19 所示[145]。

由於 X 光吸收光譜圖與其基本理論的數學公式皆是以“能量”為單位，故需要一連串的數學公式轉換，以使得“能量單位”轉為“徑向分佈圖”。首先將一連串複雜的物理條件以數學公式來做為表達，而 X 光吸收光譜圖是以“能量-吸收度”為單位，將其轉換為“頻率-相位”單位的波向量空間，即一般所稱的 k-space，如圖 2.20 所示（k-space），再將 k-space 的數學方程式透過傅立葉轉換轉成“徑向分佈圖”，即為一般所指的 R-space 圖，其 X 軸為距離中心原子的半徑，Y 軸為出現其他原子的機率，如圖 2.21 所示（R-space）。在圖 2.20 的 k-space 圖與圖 2.21 的 R-space 圖中，實線為實驗所得之 EXAFS 曲線，而帶有圓點的實線為模擬曲線，當兩曲線的重合度越高，表示其相關的數據結果可信度越高（若以此兩張 k-space 圖與 R-space 圖為標準，其重合度屬優良）。

EXAFS 主要是表示中心原子周圍不同距離各層原子的貢獻，藉此來分析中心原子周圍的結構，因此在 EXAFS 光譜圖中主要觀察的包括波峰震盪的震盪頻率、振幅大小、相位移以及振幅...等，如圖 2.16 或圖 2.18；震盪頻率可以表達出原子間的距離，當原子間的距離越遠，在 k-space 中的震盪頻率就越大；振幅大小則可以表達出中心原子周圍配位數的大小，兩者呈現正比關係；而相位移以及振幅主要可表達出配位數原子的種類。

其實就物理意義而言，XANES 與 EXAFS 都是藉由光電子的波動來分析一系列與吸收原子（即中心原子）相關的訊息，而兩者間的差異簡單的說，主要是受到入射 X 光能量不同程度的激發，使得受到激發的光電子能量大小的不同，使得其波長也不同，故在光電子（來自中心原子）與背向散射（來自周圍原子）之間的散射影響也就不同，XANES 以多重散射為主，而 EXAFS 是以單一散射為主，由於多重散射效應的訊號分析相當複雜，較不易量化，使得 XANES 的數

據分析遠比 EXAFS 困難，因此目前 EXAFS 的理論架構較完整且分析應用較為廣泛。

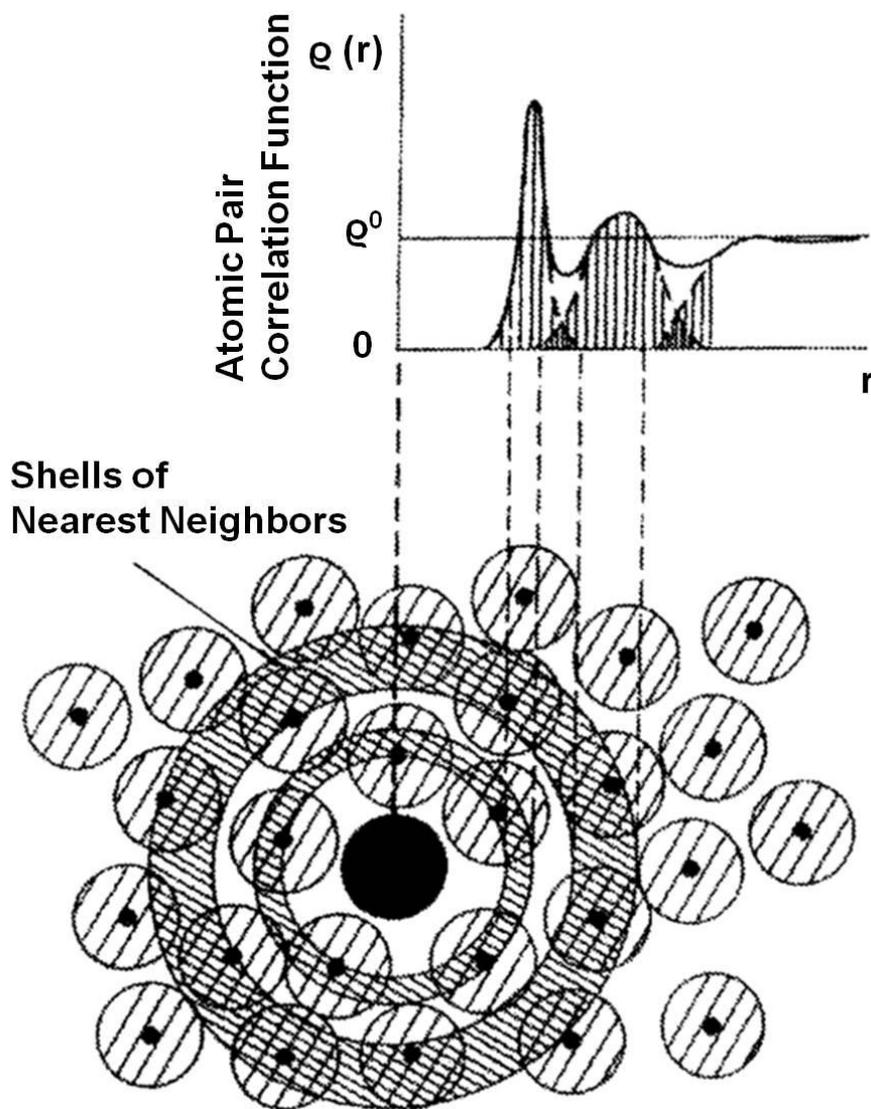


圖 2.19 原子結構之徑向分佈圖

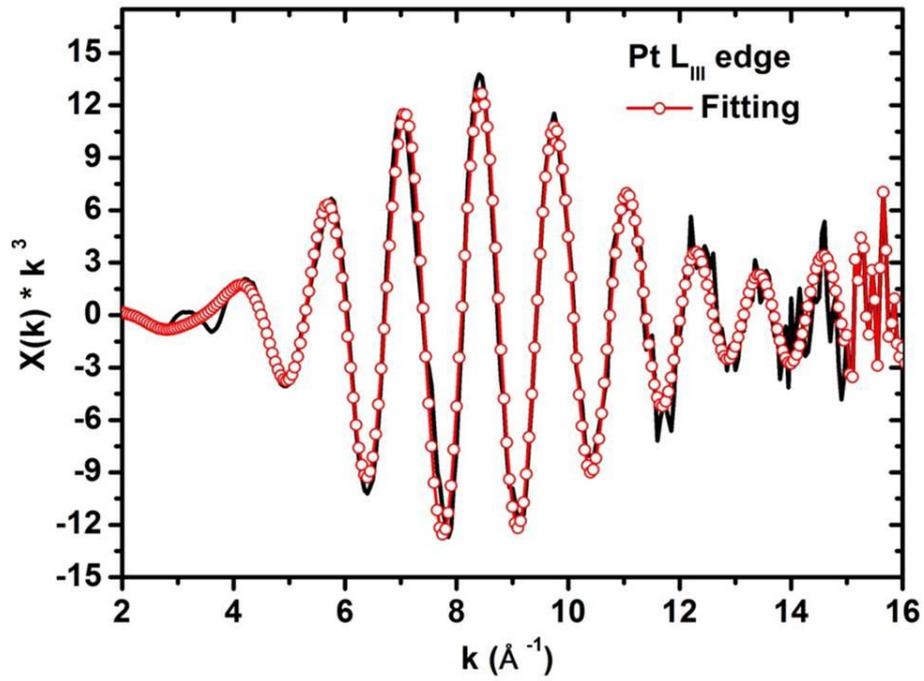


圖 2.20 EXAFS 之實驗與模擬 k-space 圖

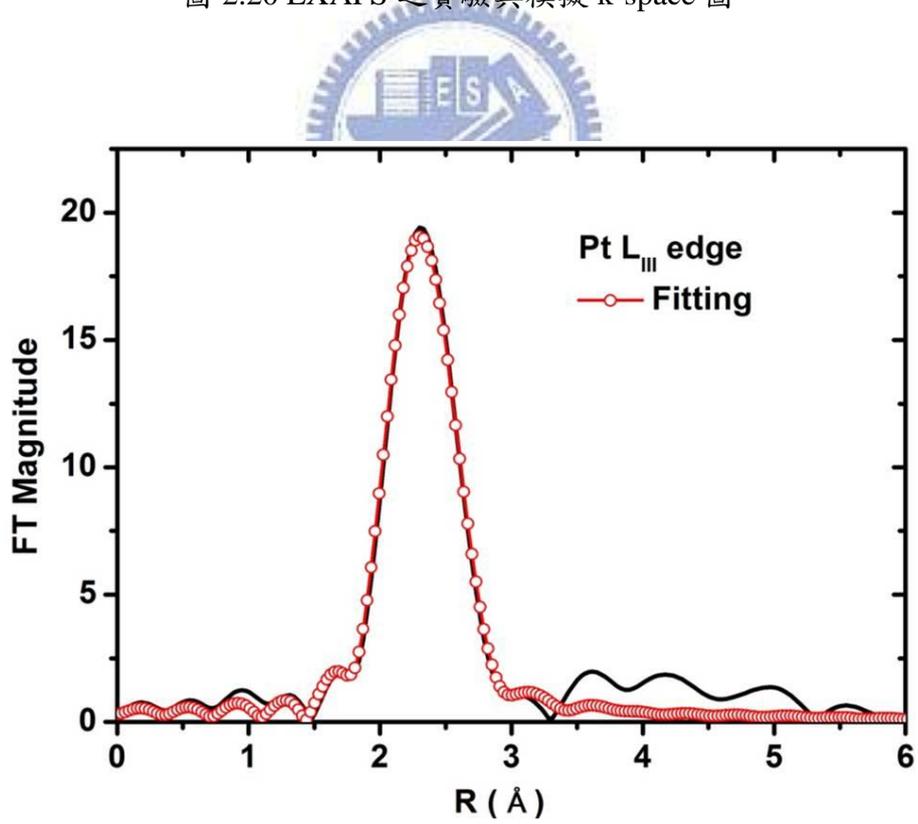


圖 2.21 EXAFS 之實驗與模擬 R-space 圖

第3章 不同碳載體應用於直接甲醇燃料電池觸媒之研究

3.1 前言

直接甲醇燃料電池近年來在各種新興的能源供應產業中日漸備受關注，尤其是可攜式電子產品的應用。直接甲醇燃料電池除了提供可攜式電子產品所需的高電流密度以及長時間提供電源之外，其電池本身亦攜帶方便，並可隨時補充燃料，此一特點更加大大提升使用者的方便性[8, 146, 147]。縱使燃料電池目前在商業市場的推廣上仍有一段距離，但依舊有電子產品設備商持續展示原型可攜式燃料電池[148]。眾多相關文獻均指出，PtRu 合金應用在直接甲醇燃料電池的陽極仍舊是目前具最高催化活性且最實用的觸媒[7, 149]。而 PtRu 觸媒的催化效能則取決於材料成分、結構、形貌、顆粒大小、分佈情況以及合金化的程度[150]。

本研究為比較不同碳載體的性質，包括碳載體 XC-72R、CNCs、BP2000 以及 CNTs，再以脈衝式電鍍法將 PtRu 雙金屬合金觸媒沈積在碳材上，並進一步比較各合成觸媒之甲醇催化效能。實驗結果發現以無電鍍製程可將奈米碳管均勻分佈在碳布的各碳纖維之間，而非一般碳載體只能分佈在碳布表層，此有助使得觸媒的分佈更為廣泛，大大提升直接甲醇燃料電池的效能。此外，利用此一製程可直接將奈米碳管優越的物理性質或是化學特性，能透過碳布而有更具體的 3D 化表現，而以上種種優勢也確實在本實驗中獲得證實。

3.2 實驗材料與設備

3.2.1 實驗材料

3.2.1.1 實驗材料

Nafion 溶液：DuPont Ltd.，5 wt%

碳材 (Carbon Support) : Cabot Ltd. : Vulcan XC-72R、CNCs、BP2000

碳布 (Carbon Cloth) :

A. E-TEK, Type-A 碳布 (Teflon-free)

B. 中科院提供, 70 : 30 的碳黑與 PTFE (wt%), 總重為 22 mg/cm^2

3.2.1.2 實驗藥品

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

乙醇 (Ethanol), Showa, 99.5 wt%

硫酸 (Sulfuric acid), Fluka, 純度 95-97 wt%

硝酸 (Nitric acid), Schaslau, 純度 95-97 wt%

氯化亞錫 (SnCl_2), 昭和化學

氫氯酸 (HCl), 昭和化學

氯化鈀 (PdCl_2), 昭和化學

硫酸鎳 (NiSO_4), 昭和化學

次磷酸鈉 (NaH_2PO_2), 昭和化學

氯鉑酸 (H_2PtCl_6), 昭和化學

氯化鈦 (RuCl_3), 昭和化學

PTFE : Poly-tetrafluoroethylene (Dupont)

3.2.1.3 實驗用氣體

氮氣 (N_2), 健仁股份有限公司, 99.95%

氬氣 (Ar), 健仁股份有限公司, 99.999%

氫氣 (H_2), 健仁股份有限公司

乙烯 (C₂H₄)，健仁股份有限公司，99%

3.2.2 實驗裝置

加熱攪拌器：COFNING

電子天平：Precisa XS 225A

超音波震盪機：TOHAMA，D200H

高溫爐管：Linderg/Blue M，Asheville NC USA (1500°C 加熱爐)

電源供應器：BaSyTec

電化學系統：Solartron，SIC 1287

參考電極，Ag/AgCl (sat. KCl (aq))

對應電極，Pt 片 (8 cm²)，麗山



3.3 實驗步驟

3.3.1 碳黑型載體製備

首先將 Nafion 與酒精混合裝入玻璃瓶，並以超音波震盪使之充分互溶，再將混合溶液倒入已分裝的不同碳載體，同樣以超音波震盪使碳載體均勻分散。將已分散的碳載體溶液滴在事先裁好的碳布上，使碳載體均勻滴定在碳布上，如此碳材則完成製備。

3.3.2 奈米碳管載體製備

無電鍍鎳製程：首先以熱硝酸清洗碳布，然後以去離子水清洗，以清潔其表面並使碳布表面具親水性，再將碳布置入敏化劑（ $\text{SnCl}_2\text{-HCl}$ Solution）中，並以超音波震盪，以敏化碳布表面。然後再將經敏化處理過後的碳布浸泡在活化劑（ $\text{PdCl}_2\text{-HCl}$ Solution）中，務使無電鍍鎳製程所需的前驅物 Pd 均勻的附著在碳布表面，此為無電鍍鎳的前處理。將經前處理完畢的碳布以去離子水清理完畢後，置入已事先配製完畢的硫酸鎳溶液中，取出碳布後以去離子水及酒精洗淨並烘乾，即可將無電鍍鎳沈積於碳布製程，即奈米碳管前驅物鎳的製備，最後送進爐管以成長奈米碳管。

奈米碳管製程：首先將無電鍍所製備的碳布放入爐管中，以氫氣置換管內空氣三次，使試片在純氫氣的氣氛下在 1 小時 10 分鐘後升溫至 600°C 以防空氣中的氧氣將鎳氧化影響奈米碳管的成長；接著在 600°C 的氫氣氣氛下加入氫氣 10 分鐘迫使碳布上少數被氧化的鎳得以還原；然後加入碳源—乙烯，混合氫氣、氫氣在 600°C 下成長 12 分鐘（流量分別為 25、50 與 425 mL/min ），最後關掉爐管加熱器使試片空冷至室溫，得到奈米碳管的碳載體。

3.3.3 觸媒/碳載體製備

配製 PtRu 原子數比為 7:1 的電鍍液（以氯鉑酸（ H_2PtCl_6 ）為主），並調整電鍍參數：電鍍時間（ T_{on} ）為 50 ms、電流密度（ mAcm^{-2} ）為 50 mA、釋放時間（ T_{off} ）為 100 ms、共 3200 個循環，即電鍍總庫倫數（ Q ）為 8 庫倫。設定完電鍍參數後，將 XC-72R、CNCs、BP2000 以及 CNTs 分別置入脈衝電鍍專用鍍浴中，以碳載體為工作電極，相對電極為白金片，參考電極則為 Ag/AgCl , $\text{KCl}_{(\text{Sat'd})}$ ，裝配完成後開啟脈衝式電鍍電源，總電鍍時間為八分鐘，即可完成碳載體上觸媒之製備。

3.4 實驗分析方法

3.4.1 X 光繞射分析儀

X 光繞射分析儀 (XRD; X-ray Diffractometer) 是利用經過激發金屬靶材所發出具有特定波長的特徵 X 光, 使此 X 光射入試片且被試片內部的晶體散射時, 其散射光就會發生干涉現象, 進而產生繞射, 再將此繞射圖譜與電腦內的資料庫進行分析比對, 即可判定試片的晶體結構與可能成分。本實驗使用的儀器型號為 Siemens D5000, 利用 Cu 的 K_{α} ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) 做為分析粉末之激發光源, 以 θ - 2θ 模式掃描 $30^{\circ} \sim 100^{\circ}$, 掃描速率為 $2.4^{\circ}/\text{min}$ 。

3.4.2 掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀

掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀 (SEM; Scanning Electron Microscope 與 EDX; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy): 電子槍所發出的電子束經過電磁透鏡組的聚焦與控制, 可使電子束在試片表面來回掃描; 當電子束與試片表面撞擊時會產生二次電子、背向散射電子、歐傑電子... 等多種訊號, 再透過偵測器將這些訊號收集、過濾、轉換與放大, 則可對試片做更進一步的分析, 其中利用試片產生的二次電子訊號, 則可得到試片的表面形貌 (SEM); 而分析試片產生的 X 光散射訊號則可得到定性半定量的元素成分分析 (EDX)。本實驗採用的機台型號為 Hitachi JSM-6500F 掃描式電子顯微鏡, 主要用來觀測 Cu_3Pt 合金粉末的粒徑大小與表面形貌分析, 並以其所附加之 EDX 做粉末成分的成分分析。

3.4.3 電化學分析

本實驗所使用電化學分析 (Electrochemical Analysis) 是以 Solartron SI1287 做為分析儀器, 並利用三極法做為電化學電池, 其中 Ag/AgCl , KCl (sat.) 做為參考電極 (Reference Electrode), 白金片為輔助電極 (Counter Electrode), 而試片即為工作電極 (Working Electrode)。所使用的電化學分析技術主要為循環伏安法 (CV; Cyclic Voltammetry), 其實驗參數如表 4.4 所示 (請參考章節 4.3.4 電

化學檢測參數)。進行所有的電化學實驗之前，皆會進行氮氣趕氧15分鐘的步驟，以減少溶液中氧對實驗的影響。

3.4.4 感應耦合電漿質譜分析儀

感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer) 基本原理是利用感應耦合電漿 (ICP) 所產生的 6000 K 高溫來破壞已經過離子化處理的試片，再將此經過破壞的離子物質 (通常為原子態之離子，或與基質結合之離子) 送入質譜儀進行測定，適合用來量測微量金屬，其偵測濃度可達十億分之一 (ppb) 的等級。本實驗所使用的機台為 Perkin Elmer, SCIEX ELAN 5000, 主要是用來檢測 PtRu 觸媒在經去合金化處理前、後的 Pt、Ru 含量。

3.5 結果與討論



3.5.1 碳載體之材料分析

3.5.1.1 碳載體之材料性質分析

表 3.1 為各碳載體的材料性質表現，首先在比表面積 (BET; Surface Area, m^2/g) 部份，CNTs 的比表面積為 $508 \text{ m}^2/\text{g}$ ，雖然比 BP2000 的 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 來得小，但是都比 XC72R 的 $254 \text{ m}^2/\text{g}$ 與 CNCs 的 $333 \text{ m}^2/\text{g}$ 都來的大。一般而言，具有高表面積比的碳載體 BP2000，除了在單位克重下，具有極高 1500 平方公尺的表面積，亦表示其具有相當高的吸附能力，有助於電鍍過程中吸附 PtRu 觸媒沈積。

在電阻率 (Electrical Resistivity; $\text{m}\Omega\text{-cm}$) 的表現部份，當各碳載體塗佈 (或成長) 在碳布上時，則可觀察到電阻率都有一定程度的下降，表示碳載體的塗佈有助於碳布電阻率的下降，可改善其導電性質，其中以 BP2000 所量測所得的導電度最佳，表示 BP2000 具有較為優越的電子傳導效能。

表 3.1 碳載體之材料性質

	Carbon Cloth	XC72R	CNCs	BP2000	CNTs
比表面積 ^{a)}	N/A	254 ^{c)}	333	1500 ^{d)}	508
電阻率 ^{b)}	60	56	40	35	46

a) 以 BET 法量測粉狀碳載體之比表面積 (Surface Area ; m²/g)

b) 此為量測碳布之電阻率 (Electrical Resistivity ; mΩ-cm)

c) 美商 Cabot 之產品目錄規格

d) 美商 Cabot 之產品目錄規格

3.5.1.2 碳載體之顯微結構分析

圖 3.1 為 CNTs 成長於碳布之中的 SEM 圖，圖 3.1 (a) 為碳布全斷面 SEM 圖，圖 3.1 (b) 為碳布斷面頂部 SEM 圖，圖 3.1 (c) 為碳布斷面內部 SEM 圖。首先在圖 3.1 (a) 中可觀察到碳布厚度約為 500 μm，並可觀察到碳布由許許多多碳纖維交織而成；若將此碳布頂部放大觀察，即圖 3.1 (b)，可清楚看到奈米碳管佈滿在各碳纖維與碳纖維之間，並可觀察到若干赤裸並無成長 (或掉落) CNTs 的碳纖維表面，其碳纖維直徑約 9 μm。若將此碳布斷面中心放大觀察，即圖 3.1 (c)，可清楚觀察到 CNTs 遍佈在碳纖維之間。在圖 3.1 中可清楚觀察到 CNTs 在碳布中呈現 3D 方向的分佈，即表示除了平面方向 (X-Y) 分佈外，更在碳布的縱軸 (Z) 方向亦分佈 CNTs，並且在 CNTs 與 CNTs 之間彼此保有相當多的孔隙 (如果使用一般塗佈法，CNTs 間會緊密堆積)，如此亦大量增加整體 CNTs 的表面積，因此可預估未來在承載 PtRu 觸媒時，能得到更加均勻分散的 PtRu 觸媒。

圖 3.2 為 CNTs 成長於單根碳纖維之 SEM 圖，其左下角圖則為裸露的碳纖維 (尚未成長 CNTs 前)。由 SEM 圖可知未經處理的碳纖維其直徑約 9 μm，但是經 CNTs 在碳纖維表面成長之後，其整體直徑可高達 33 μm 以上，表示碳纖維表面成長約 12 μm 厚的 CNTs，此大大增加碳纖維的表面積，即表示碳布的表面積亦大大的增加。

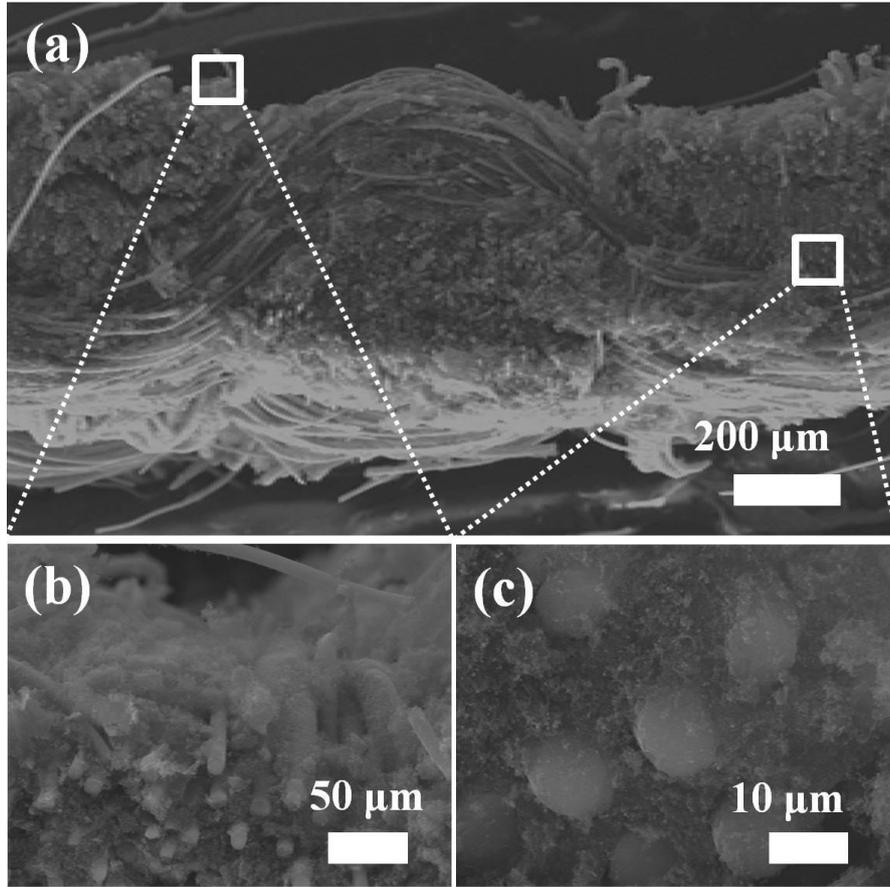


圖 3.1 CNTs 成長於碳布內部之 SEM 圖

(a) 碳布全斷面

(b) 碳布斷面頂部放大圖

(c) 碳布斷面內部放大圖

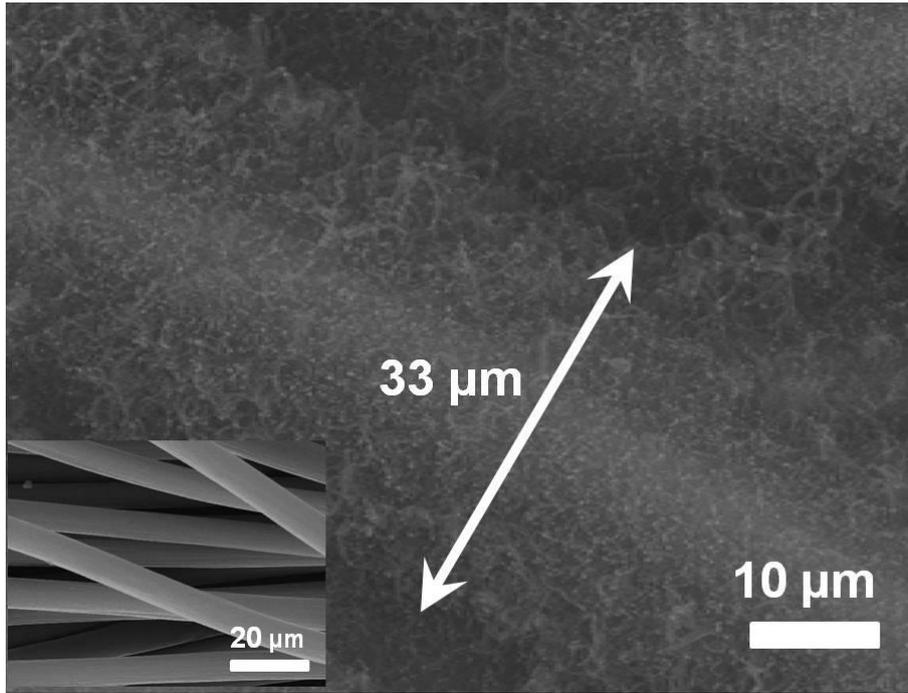


圖 3.2 CNTs 成長於單根碳纖維之 SEM 圖

3.5.2 PtRu 觸媒之材料分析

3.5.2.1 PtRu 觸媒之顯微結構分析

圖 3.3 為 PtRu 觸媒電鍍於各種碳載體之 TEM 圖，從 TEM 結果可得知，由圖中可觀察到 PtRu 觸媒粒徑尺寸皆在 10 nm 以下，但有部分 PtRu 觸媒有明顯的聚集狀況，如 BP2000，而以 CNTs 的觸媒分散性為最佳。而 CNTs 的觸媒分散性佳，這是由於 CNT 與 CNT 之間距離較為鬆散，有助電鍍液之離子濃度能均勻分散並迅速補充，且 CNTs 表面因具有較多的石墨缺陷處，更有助於分散 PtRu 觸媒分散沈積，所以可以合理預估其單位觸媒所進行甲醇催化反應的效能應該相當高。反觀 BP2000 的 PtRu 觸媒分佈，雖然 BP2000 的比表面積大，但是亦因為如此，使得 BP2000 本身較容易聚集，導致電解液不易滲入碳顆粒之間，使得 PtRu 觸媒也就不易分散，故觸媒聚集情況較為嚴重。

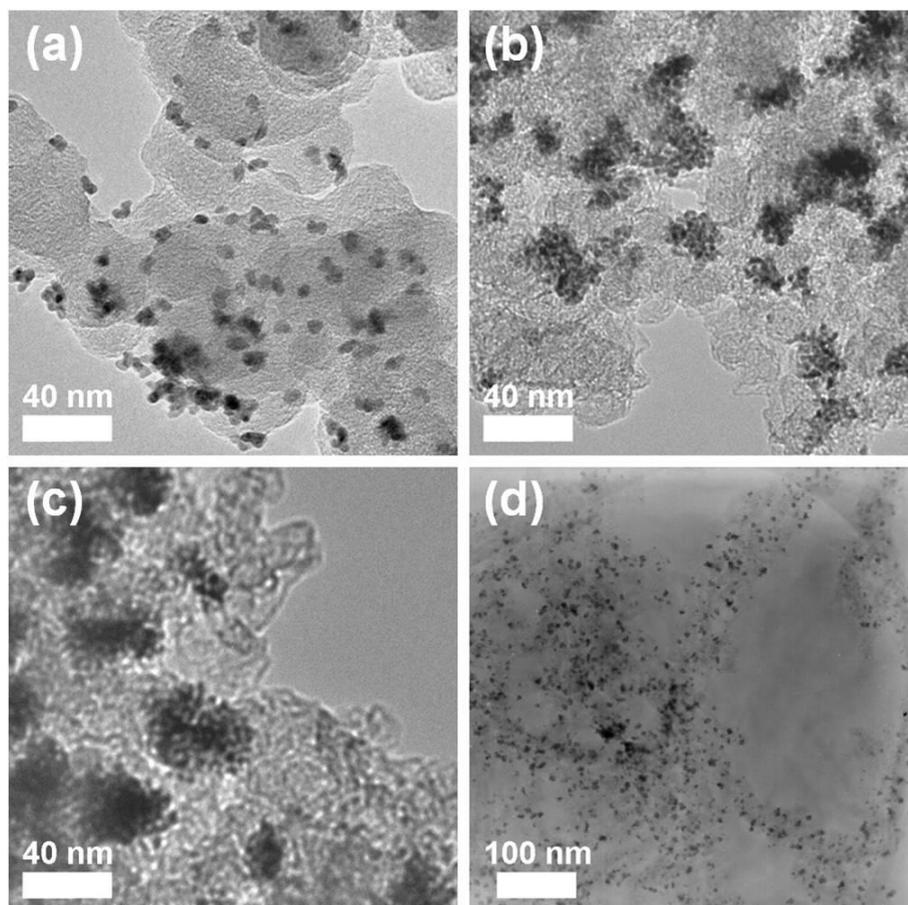


圖 3.3 PtRu 觸媒電鍍於各種碳載體之 TEM 圖

- (a) PtRu / XC72R (b) PtRu / CNCs
(c) PtRu / BP2000 (d) PtRu / CNTs

3.5.2.2 PtRu 觸媒之晶體結構分析

圖 3.4 為 PtRu 觸媒電鍍於各種碳載體上之 XRD 圖。圖中主要有觸媒與碳材特徵峰訊號，其中觸媒特徵峰顯示是以 Pt 為主的面心立方結構 (FCC)，其特徵峰分為 (111) 39.8 度、(200) 46.2 度以及 (220) 67.5 度，但卻無明顯的 Ru 特徵峰值，再觀察 Pt (111) 主要特徵峰訊號位置，可發現 Pt 訊號明顯的往右偏移，故可知 Ru 固溶於 Pt 晶格內。由於 Pt 其他特徵峰值訊號微弱，因此以 Pt (111) 為基準，利用 Scherrer's Equation 計算出 PtRu 晶粒大小，經計算過後所得之 PtRu 觸媒粒徑如表 3.2 所示。

從表 3.2 中可以得知，經由脈衝式電鍍所得之 PtRu 觸媒粒徑尺寸約在 7 nm 以下，其中以 BP2000 所得之粒徑為最小約 4.33 nm，然後為 CNTs、CNCs 以及 XC72R，一般研究學者皆認為越小的粒徑，可擁有更多的比表面積，可得到更高

的催化效能。

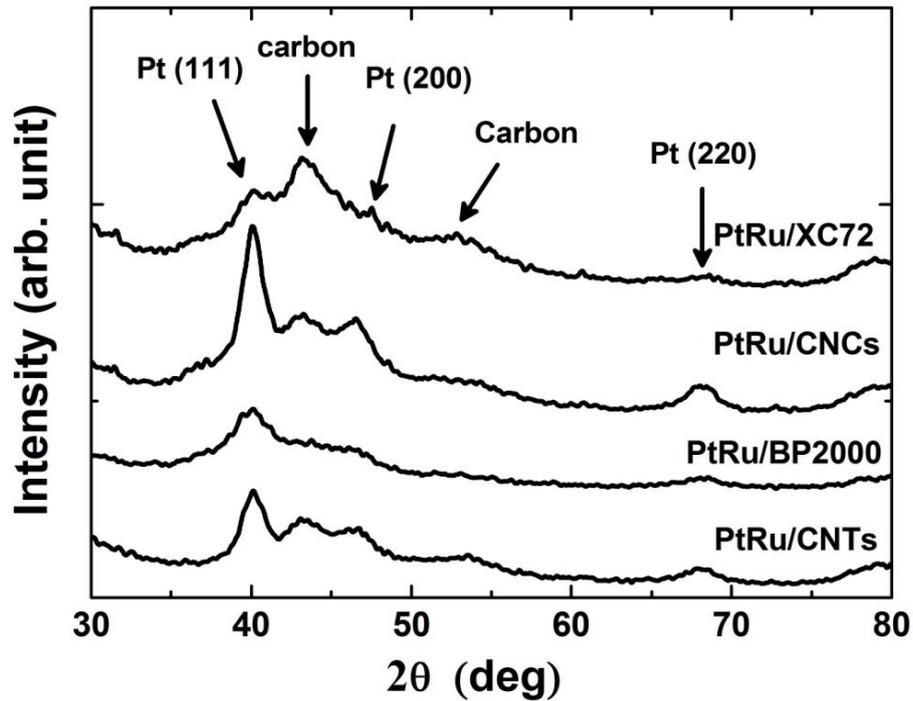


圖 3.4 PtRu 觸媒電鍍於各種碳載體上之 XRD 圖

表 3.2 奈米 PtRu 觸媒之尺寸

	XC72R	CNCs	BP2000	CNTs
PtRu size ^{a)}	6.08	4.80	4.33	4.54
PtRu size ^{b)}	6.75	5.92	5.32	5.33

a) 經由 XRD 之 Scherrer's Equation 計算所得 (nm)

b) 經由 TEM 圖之量測所得 (nm)

3.5.2.3 PtRu 觸媒之成分組成分析

圖 3.5 為 PtRu 觸媒電鍍在各碳載體上之 Pt 原子含量比與電鍍庫倫效率圖，由於本實驗是以脈衝式電鍍法將 PtRu 合金觸媒合成在各種碳材表面，並控制其電鍍液成分以及電鍍參數條件（電鍍時間、電鍍釋放時間、電流密度）皆相同，

其總電鍍量為 8 庫侖，換成理想沈積量為 3.89 毫克。因此在圖 3.5 中可以明顯觀察到，在相同的電鍍條件下，不同碳載體所得到 Pt 的原子含量比皆約為 80% 左右，但是在庫倫轉換效率上，即電鍍後實際的 PtRu 觸媒總質量上，卻以 CNTs 所沈積的 PtRu 觸媒總質量為最高，依次為 BP2000 與 CNCs，而 XC72R 之總觸媒量為最少。

本實驗中的庫倫效率計算方式為「實際觸媒總質量」在「理想觸媒電鍍沉積量」中所占的百分比。在相同電鍍條件下，不同的碳載體有著明顯的電鍍庫倫效率差異，XC72R 與 CNCs 此兩種碳載體的庫倫效率分別只有 2.62% 與 3.69% 左右，而 BP2000 以及 CNTs 系列碳載體皆有 10% 以上的電鍍效率，甚至 CNTs 的電鍍效率相近 30%。而造成如此的結果，推估其原因可能是因為 a. CNTs 與 BP2000 具有較高的比表面積與較低的電阻率，所以有助電鍍過程中 PtRu 觸媒的吸附。b. 奈米碳管與 BP2000 表面具有較多的石墨缺陷，可供 PtRu 觸媒合成並沈積。

此外，在此值得一提的是，本實驗所使用的 CNTs 與一般製程所得 CNTs 並不相同，一般製程所得到的 CNTs 皆只能分佈在碳布的頂部表面，甚至由於製程關係，CNTs 很可能是以平鋪的方式在碳布的表面，但是在本實驗製程所得的 CNTs 卻是遍佈在碳布的每一處，且 CNTs 是以直立成長的方式，成長在碳布的每一處，故與一般製程所得的 CNTs 有著很大的不同。

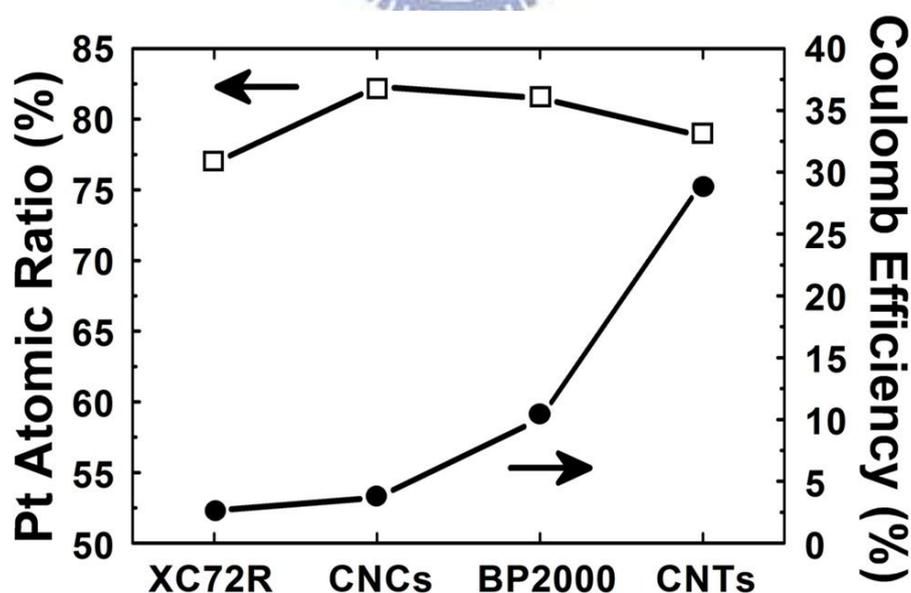


圖 3.5 PtRu 觸媒在各碳載體上之 Pt 含量比與電鍍庫倫效率圖

3.5.2.4 脈衝式電鍍製程對 PtRu 觸媒之影響

圖 3.6 為碳載體 CNTs 在脈衝式電鍍製程之電位差示意圖，而圖 3.7 為電鍍 PtRu 觸媒在不同碳載體之過電位圖。由於在本實驗的製程中，採用定電流且定庫倫的脈衝式電鍍的方式 (50 mA/cm^2 , 8 C)，因此有所謂的 T_{on} (電鍍時間) 與 T_{off} (非電鍍時間)，而圖 3.6 即為碳載體 CNTs 在電鍍 T_{on} 與 T_{off} 過程中的電位變化曲線，首先，可明顯觀察到電位會開始慢慢下降，並且約在 160 秒過後，電位的變化開始穩定，一般而言，電鍍時 T_{on} 所得到的電位表示 PtRu 觸媒在凝核或是成長， T_{off} 所得到的電位則表示試片表面所引起的 OCV (Open-Circuit Voltage，或稱開路電位)，而 T_{on} 與 T_{off} 兩者的電位差 ($\Delta\eta$) 即為電鍍 PtRu 過程中所需的過電位 (Overpotential)，因此理想的碳載體應具備有較小的過電位以及較佳的電鍍效率，故在圖 3.7 中可明顯觀察到各碳載體的電位差 ($\Delta\eta$) 變化，其中 CNTs 具有最小的過電位，然後依次為 BP2000 與 CNCs，而 XC72R 的過電位為最大，因此可合理推測觸媒 PtRu 較容易電鍍在碳載體 CNTs 上。

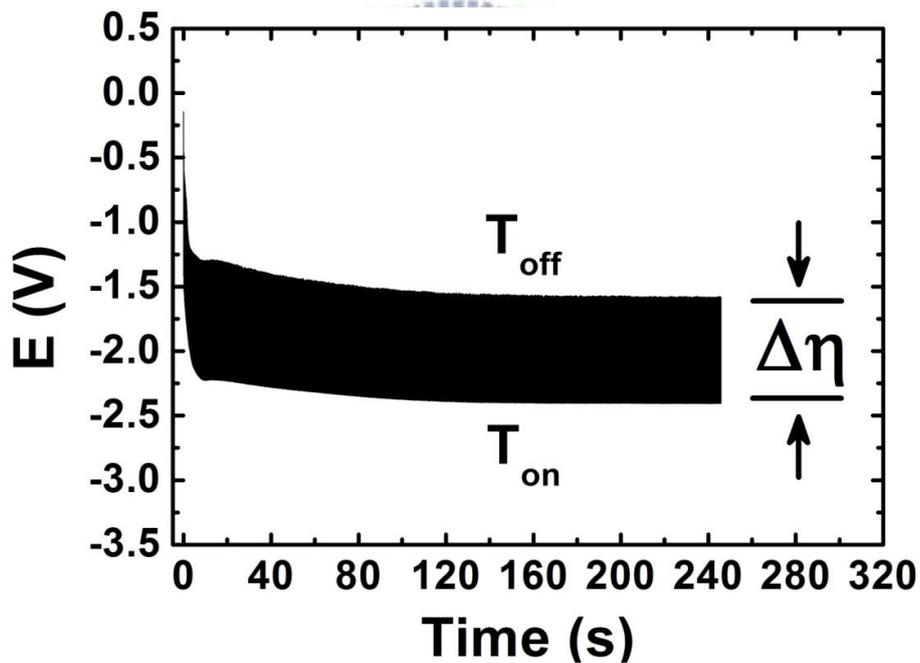


圖 3.6 碳載體 CNTs 在脈衝式電鍍製程之電位差示意圖

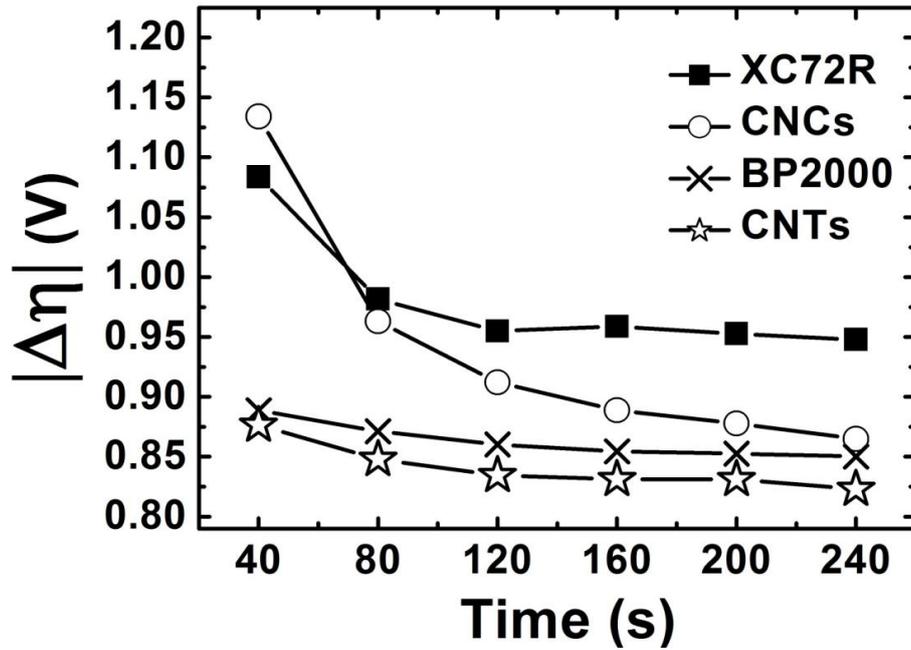


圖 3.7 電鍍 PtRu 觸媒在不同碳載體之過電位圖

3.5.2.5 PtRu 觸媒在碳載體內之分布狀況分析

圖 3.8 為 PtRu 觸媒在 CNTs 表面分佈之 SEM 圖；在圖中可以明顯的發現，利用脈衝式電鍍製程將 PtRu 觸媒沉積碳布上，由於此碳布裡的碳纖維間佈滿 CNTs，故當 PtRu 觸媒會自然而然的沉積在 CNTs 的表面，也由於 CNTs 間有著較大的空隙，所以 PtRu 觸媒在沉積成長的過程中，其分散性也來得較佳，故可明顯的在 SEM 圖中發現 PtRu 觸媒均勻且顆粒細小的均勻分佈在 CNTs 表面。

圖 3.9 為碳布、單根碳纖維、碳載體與 PtRu 觸媒分佈之示意圖，圖 3.9 (a) 為碳布之 3D 結構圖，表示碳布是由很多束碳纖維群彼此交織而成，而 I、II 分別表示碳布表面處與碳布中間處的局部放大。由於一般製程是將碳載體，如 XC72R、CNCs 與 BP2000 等，將其直接塗佈或滴在碳布表面上，因此 PtRu 觸媒在沉積時亦只能成長在碳布表面的碳纖維，其示意圖如圖 3.9 (b) 所示，此時只有碳纖維的單邊有承載碳載體並成長 PtRu 觸媒，且 PtRu 觸媒亦只能分佈在碳布的表面處，如圖 3.9 (a) 中的 I 處，故使用效率有限，因此有部分學者則是以 CNTs 來取代一般的碳載體，雖然 CNTs 所能提供給 PtRu 觸媒沉積成長的位置較多，故使得觸媒的應用效率有所提升，但是畢竟其 CNTs 是以塗佈類型的方式滴在碳布表面，使得較多的 CNTs 是以平鋪平躺的方式堆積在碳布表面，而非成長或直立式的方式分佈在碳布表面上，且其 PtRu 觸媒依舊只能分佈在圖 3.9 (a) 中的 I 處，即碳布表面處，所以 CNTs 在如此的使用上會大大降低其真正效果。但是在本實驗中，由於 CNTs 是以成長的方式成長在碳纖維的表面，使得後續

PtRu 觸媒在沉積時，得以隨著 CNTs 散佈在碳纖維表面的周圍，即如圖 3.9 (c) 所示，再加上 CNTs 成長在碳布的裡裡外外，即表示不只在 I 處有 CNTs 的分佈，即便在碳布的內部，即 II 處，亦有 CNTs 分佈在其中，這使得後續 PtRu 觸媒在沉積時，亦可散佈進入碳布內部，這不只單單只有提高觸媒的使用效率，也使得碳布與碳載體在單位空間中發揮出最大的效用。

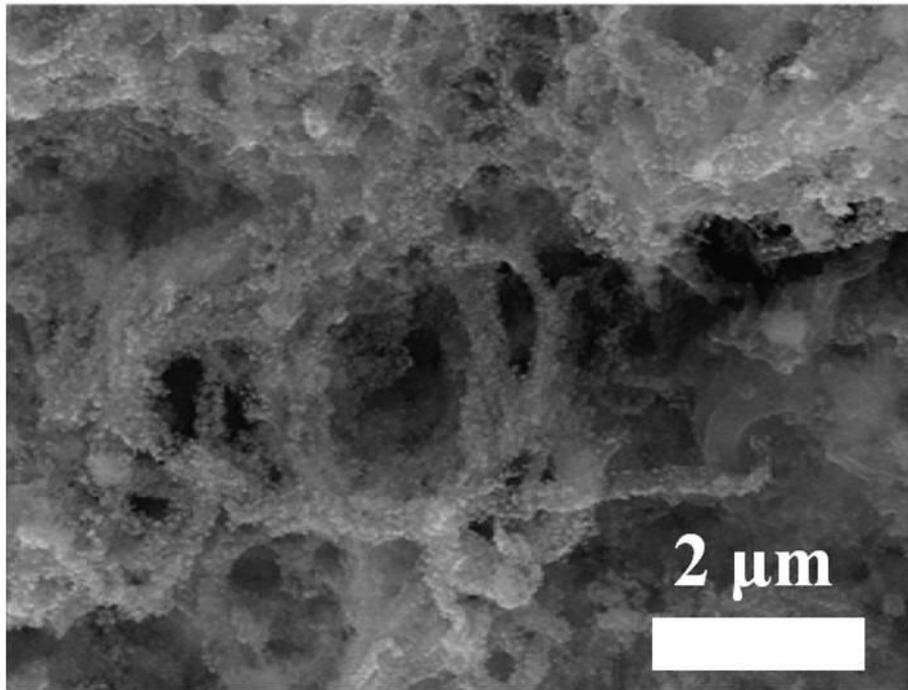


圖 3.8 PtRu 觸媒在奈米碳管表面分佈之 SEM 圖

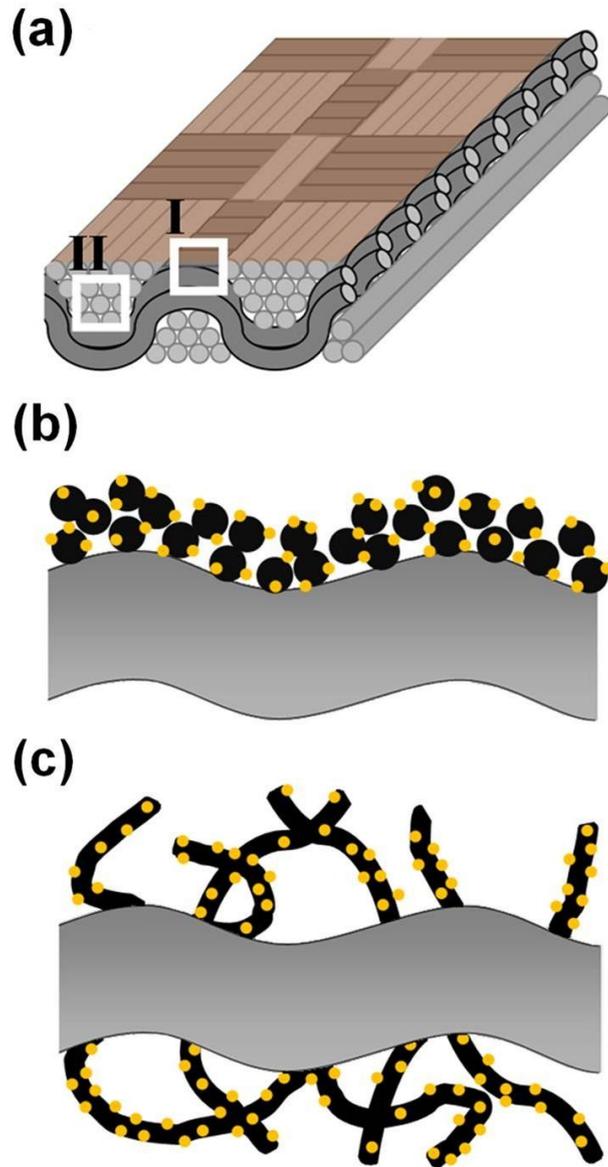


圖 3.9 碳布、單根碳纖維、碳載體與 PtRu 觸媒分佈之示意圖

(a) 碳布之 3D 示意圖

(b) 一般碳載體在單根碳纖維上之放大示意圖

(c) CNTs 在單根碳纖維上之放大示意圖

3.5.3 PtRu 觸媒之電化學分析

3.5.3.1 PtRu 觸媒之甲醇氧化反應

圖 3.10 為 PtRu 觸媒電鍍於各種碳載體上，以循環伏安法所得之甲醇催化實驗結果，在此實驗中是以 1.0 M 甲醇與 0.5 M 硫酸為電解液並控制在氮氣環境下。如圖 3.10 所示，各曲線分別為 XC72R、CNCs、BP2000 以及 CNTs 之甲醇氧化結果，圖中可明顯的發現 PtRu 觸媒電鍍於 CNTs 時擁有最高的甲醇氧化數值(I_f)，而以 BP2000 為次之，其他相關結果則列於表 3.3。

為了進一步了解 PtRu 觸媒的實際使用效率，因此比較其質量活性 (Mass Activity) 結果，即單位觸媒 Pt 含量下的甲醇氧化數值表現，其所得結果圖 3.11 與表 3.3 所示。從表 3.3 中可得知 PtRu 觸媒電鍍於 CNTs 上，擁有最高的觸媒實際使用效率，但 PtRu 觸媒電鍍於 BP2000 所得的結果卻不甚理想，甚至低於 PtRu 觸媒電鍍於 XC72R 與 CNCs 上，推估其原因是由於 BP2000 碳載體雖然擁有較高的比表面積以及電化學活性表面積，但是由於碳載體粒徑較小約只有 15 nm，電鍍液不易進入其中，而大多數的觸媒只能在表面沈積，造成被堆疊其中的觸媒較不易與甲醇接觸，也就無法直接對甲醇進行催化反應 (可與圖 3.3 之 TEM 結果相較)，即表示觸媒的實際可利用效率不佳，因此直接造成 BP2000 的質量活性下降，如表 3.3 所示。

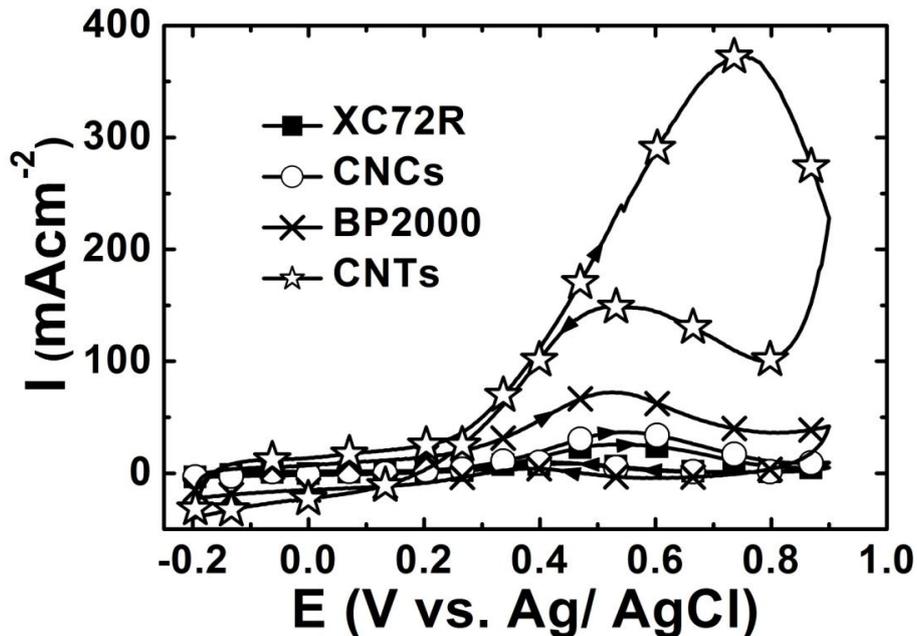


圖 3.10 PtRu 觸媒在不同碳載體上之甲醇氧化循環伏安曲線圖

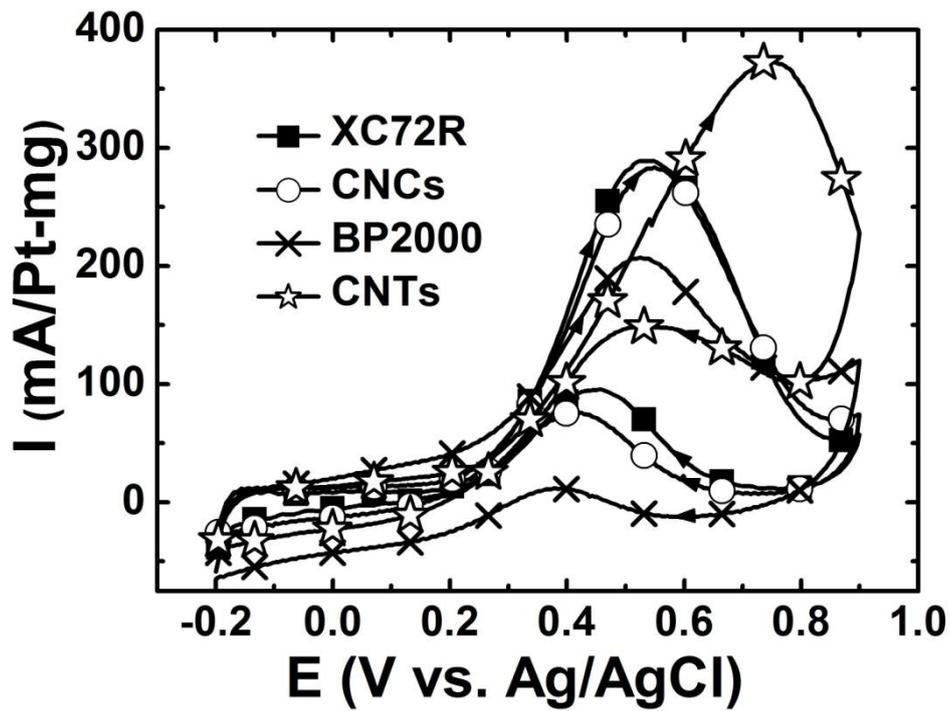


圖 3.11 PtRu 觸媒在不同碳載體上之質量活性曲線圖

表 3.3 PtRu 觸媒在不同碳載體的電化學性能表

	Anodic scan			Cathodic scan			ESA
	V_a (mV)	i_a mA/cm^2	I_a $\text{mA}/(\text{Pt}\cdot\text{mg})$	V_c (mV)	i_c mA/cm^2	I_c $\text{mA}/(\text{Pt}\cdot\text{mg})$	
XC72R	0.54	26.3	295.1	0.46	8.9	99.9	8.6
CNCs	0.55	37.1	286.6	0.41	10.2	78.9	23.4
BP2000	0.52	73.3	209.8	0.38	5.0	14.3	176.5
CNTs	0.74	380.5	380.5	0.52	148.8	148.8	316.8

*：相關基本名詞請參考章節 2.4.2.2 循環伏安法應用於甲醇氧化反應與章節 2.4.2.3 循環伏安法應用於氫吸脫附。

3.6 小結

1. 本研究成功的利用無電鍍鎳製程將鎳電鍍在碳布中，以做為 CNTs 成長用的觸媒，且成功地成長具 3D 結構的 CNT 在碳布中的碳纖維表面。
2. 利用脈衝式電鍍法可成功地將觸媒 PtRu 分別電鍍在 XC72R、CNCs、BP2000 與 CNTs 等碳載體表面上，並藉由 XRD 與 ICP-MS 結果得知此觸媒 PtRu 為一個合金觸媒且其 Pt 的原子含量比皆約為 80% 左右。
3. 藉由 SEM 與 TEM 圖可知觸媒 PtRu 確實分佈在各碳載體表面，但是觸媒 PtRu 在 CNCs 與 BP2000 上有明顯的聚集現象，此造成觸媒的使用效率下降。
4. 藉由計算觸媒 PtRu 理論電鍍量與實際電鍍量間的差異，得知 CNTs 的電鍍效率最佳，BP2000 次之，XC72R 與 CNCs 的電鍍效率較差；換言之，CNTs 的電鍍沉積量最多，BP2000 次之，XC72R 與 CNCs 最少。
5. 在觸媒 PtRu 氧化甲醇的表現方面，其效能順序為 CNTs > BP2000 > CNCs \approx XC72R，但是在質量活性表現方面，其效能順序為 CNTs > XC72R \approx CNCs > BP2000。可明顯的看出碳載體 CNTs 的效能非常優越，遠超越其他不同的碳載體外，其 PtRu 觸媒的實際可利用性亦相當高。
6. 其中值得一提的是 BP2000，其電鍍效率與甲醇氧化效果雖然不差，但在質量活性的表現上卻是最差，表示其觸媒實際作用效率較不理想，這是因為 BP2000 雖然由於其碳顆粒粒徑最小，可得到較高的比表面積，但是亦因為顆粒較小，使得碳粒與碳粒間過度緻密，導致電鍍液無法進入其中，有甚多 PtRu 觸媒大多堆積在碳材表面，故內部觸媒無法直接對甲醇進行催化反應，導致其觸媒實際可應用效率下降。
7. 利用無電鍍鎳製程在碳布沉積 CNTs 成長所需的鎳觸媒，可製得具有 3D 結構的 CNTs，此結構的 CNTs 除了具有相當大的表面積，並且 CNTs 間的分散度與空隙度極佳，故使得觸媒 PtRu 沉積在此 CNTs 時，分散度極佳，且觸媒 PtRu 在氧化甲醇的過程中，可迅速交換未反應的甲醇溶液。

第4章 Pt 多元合金觸媒應用於直接甲醇燃料電池陽極

4.1 前言

Pt 多元合金觸媒 (Pt-based Catalyst) 是目前甲醇燃料電池觸媒研發的主流，在 Pt 觸媒氧化甲醇的反應過程中所產生的中間產物，如 CO，容易造成 Pt 的活性區域遭到阻擋或覆蓋，進而減弱 Pt 的催化甲醇能力，連帶的也使得降低電池的表現，即一般所說的 CO 毒化 Pt，故在目前有關 Pt 觸媒研究中，除了提升觸媒的催化能力之外，如何增進觸媒抗毒化的能力亦是一大重點目標。

目前提升觸媒抗毒化能力的研究主流是利用其他金屬元素與 Pt 進行搭配，以提升 Pt 觸媒的效能；目前在所有已知的觸媒中，公認以 PtRu 合金 (Pt₅₀Ru₅₀) 最具有催化活性及抗毒化能力，但由於 Pt、Ru 皆為貴金屬，造成成本需求增加，故為了降低成本，本篇研究採用過去所研究過，對 Pt 觸媒有所修飾的元素，包括鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、銅 (Cu)、銀 (Ag) 等元素[151-157]，以成為多元的 Pt 觸媒，其中以濺鍍法來製備陽極觸媒層，探討 Pt 多元合金觸媒的催化活性，並結合電化學去合金製程，以期增進 Pt 觸媒效能。

4.2 實驗材料與設備

4.2.1 實驗材料

4.2.1.1 金屬靶材

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

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

鎳粉 (Ni)：Gredmann Ltd.，純度 99.5 wt%，平均粒徑 2.2~2.8 μm

銅粉 (Cu) : Gredmann Ltd. , 純度 99.9 wt% , 325 mesh ($\approx 45 \mu\text{m}$) ,

銀粉 (Ag) : Gredmann Ltd. , 純度 99.8 wt% , 平均粒徑 0.6~1.1 μm

鈦粉 (Ru) : 麗山股份有限公司 , 純度 99.9 wt%

Pt 片 : 麗山股份有限公司 , 純度 99.9 wt% , $1 \times 1 \text{ cm}^2$, 厚度 0.5 mm

4.2.1.2 實驗藥品

甲醇 (Methanol) : Fisher Chemical , 純度 99.9 wt%

乙醇 (Ethanol) : Showa , 99.5 wt%

硫酸 (Sulfuric Acid) : Fluka , 純度 95-97 wt%

硝酸 (Nitric Acid) : Schaslau , 純度 95-97 wt%

鹽酸 (Hydrochloric Acid) : Riedel-de Haën , 純度 95-97 wt%

氫氧化鉀 (Potassium Hydroxide) : Showa , 純度 95-97 wt%



4.2.1.3 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 %

4.2.2 實驗裝置

射頻磁控濺鍍系統 :

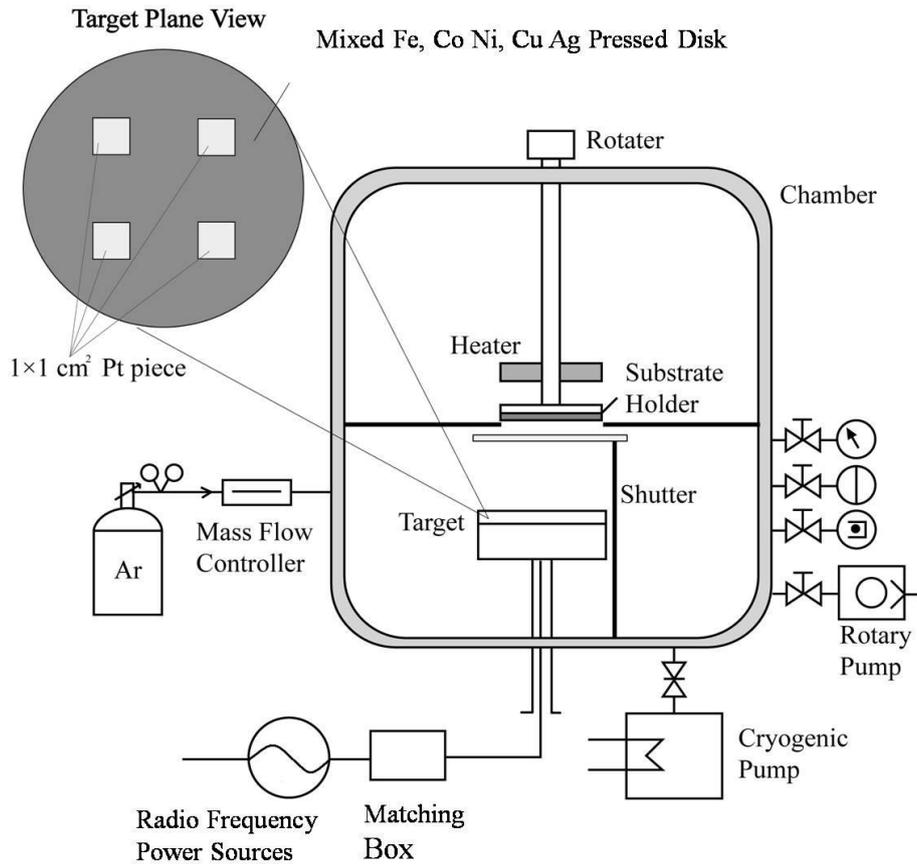


圖 4.1 射頻磁控濺鍍系統示意圖

油壓機：CARVER Inc.

超音波洗淨器：TOHAMA ylterasonic cleaner D200H

電子天平：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 (vs. KCl_(sat.))

對應電極：Pt 片 (8 cm²)，麗山

4.3 實驗步驟

本實驗根據目前研究過的鐵、鈷、鎳、銅和銀做 Pt 多元合金觸媒的製備，而觸媒的製備方式是採用射頻磁控濺鍍法，將 Pt 多元合金觸媒製成靶材，再以頻磁控濺鍍的方式將觸媒濺鍍在甲醇燃料電池的陽極氣體擴散層，並做進一步的分析以測試其催化活性。表 4.1 為本實驗所使用之金屬元素特性表：

表 4.1 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 (陰電性)	熔點 (°C)
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

4.3.1 多元靶材製備流程

首先於手套箱中以電子天平秤得等莫耳比之鐵粉、鈷粉、鎳粉、銅粉和銀粉，並放入 250 mL 的 PE 罐，以雙軸滾輪機均勻混合 24 小時，使各粉末得以充分均勻混合。當粉末混合完畢之後，將混合均勻的金屬粉末倒出並置於不銹鋼靶盤(直徑為 3 吋)，一同放置於油壓機中，模組以 7 噸/cm² 壓製 1 小時製成混合靶材。

取 1cm² 見方的 Pt 片 2~4 個，以固定特定的位置放置於混粉靶材上，同樣在一同放置於油壓機上，模組以 7 噸/cm² 壓製 1 小時製成 Pt、鐵、鈷、鎳、銅和銀之混合靶材，其最後靶材示意圖如圖 4.2 所示。由於各種金屬之濺鍍鍍率的不同，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 Pt

片放置的片數和濺鍍的時間，進而探討 Pt 的含量不同對催化活性的影響。

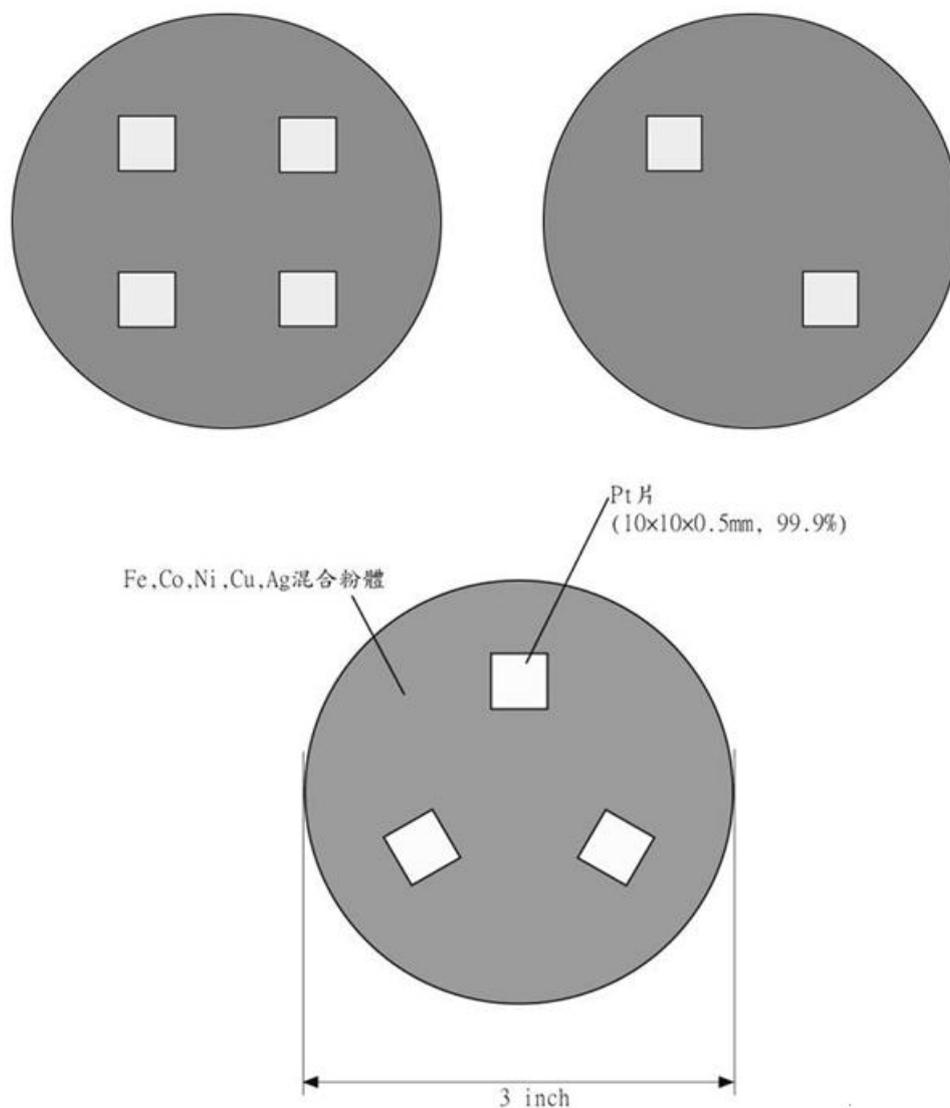


圖 4.2 多元金屬靶材示意圖

4.3.2 濺鍍法製備觸媒層流程

本實驗是將 Pt 多元合金觸媒濺鍍在甲醇燃料電池的陽極氣體擴散層上，而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 350°C 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, 1×1 cm²) 和二氧化矽 (SiO₂, 1×1 cm²) 做為基板進行比較，使用前先以丙酮沖洗，接著以乙醇洗淨，再以太離子水於超音波洗淨機固定清洗十分鐘後以氮氣槍清潔完成後進行濺鍍。

濺鍍的過程中，首先先將 4×4 cm² 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 Pt 比例之多元金屬靶材，再以濺鍍時間做為變因，表 4.2 為濺鍍前之參數：

表 4.2 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 (T _d)	25°C

4.3.3 去合金化製程

本實驗所使用的去合金化製程為電化學法，以單向電位重複掃描的方式，而所選用的電解液為 1.0M 的硫酸。以 0~0.3 V 為例，以單向電位重複掃描方式，在 1 M 硫酸溶液中，電位從 0 V 開始掃描到 0.3 V，並重複如此的單向電位掃描 100 圈，其掃描速率為 20 mV/s，而其他參數 0~0.5 V 以及 0~0.7 V 亦是以此類推。詳細參數請參見章節 4.3.4 電化學檢測參數。

4.3.4 電化學檢測參數

以下為各電化學實驗實驗參數列表：

表 4.3 單向電位重複掃描法

電解液 (Electrolyte)	1 M H ₂ SO ₄ (aq.)
掃描電位範圍 (Scan Potential Range)	0~0.3 V、0~0.5 V、0~0.7 V、 (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)	Pt foil (8 cm ²)
掃描圈數 (Scan Cycle)	100 cycles

表 4.4 甲醇氧化之循環伏安法

電解液 (Electrolyte)	0.5 M H ₂ SO ₄ (aq.) + 1 M CH ₃ OH (aq.) + N ₂
掃描電位範圍 (Scan Potential Range)	0~0.95 V (vs. Ag/AgCl, KCl _(sat.))
掃描速度 (Scan Rate)	50 mV/s
電極面積 (Electrode Area)	1 cm ²
對應電極 (Counter Electrode)	Pt foil (8 cm ²)
所取掃描圈數 (Scan Cycle)	50 th cycle

表 4.5 氫吸脫附之循環伏安法

電解液 (Electrolyte)	0.5M H ₂ SO ₄ (aq.) + N ₂
掃描電位範圍 (Scan Potential Range)	-0.2~1.0 V (vs. Ag/AgCl, KCl _(sat.))
掃描速度 (Scan Rate)	10 mV/s
電極面積 (Electrode Area)	1 cm ²
對應電極 (Counter Electrode)	Pt foil (8 cm ²)
所取掃描圈數 (Scan Cycle)	10th cycle

4.3.5 實驗試片樣品命名

為了方便後續實驗結果討論，此將實驗試片樣品命名做統一定義解釋，試片標準命名：

XpYmin-deZ

X：表示靶材 Pt 片數（2、3 或 4 片）

Y：濺鍍時間（2、3 或 5 分鐘）

Z：去合金製程之外加電壓區間（0.3、0.5 或 0.7V）

4.4 實驗分析方法

4.4.1 X 光繞射分析儀

請參考章節 3.4.1 X 光繞射分析儀。

4.4.2 掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀

請參考章節 3.4.2 掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀。

4.4.3 電化學分析

請參考章節 3.4.3 電化學分析，實驗參數如前表所示（請參考章節 4.3.3 去合金化製程 以及 4.3.4 電化學檢測參數）。進行所有的電化學實驗之前，皆會進行氮氣趕氧 15 分鐘的步驟，以減少溶液中氧對實驗的影響。

4.4.4 感應耦合電漿質譜分析儀

請參考章節 3.4.4 感應耦合電漿質譜分析儀。本實驗所使用的機台為 Perkin Elmer，SCIEX ELAN5000，主要是用來檢測 Pt 合金觸媒在經去合金化處理前、後的 Pt 含量。

4.5 結果與討論

4.5.1 去合金化製程前-Pt 多元合金觸媒之實驗結果

4.5.1.1 晶體結構分析

XRD 特徵峰的觀察可得知材料的晶體結構與觸媒形成之結晶關係。由 JAPCD-X 光繞射分析儀資料處理軟體得知經濺鍍 120 分鐘後可形成以 Pt 面心立方 (FCC) 結構為主之固溶體 (Solid Solution)，如圖 4.3 所示，而 Pt 之特徵峰分別為 (111) 39.8° 、(200) 46.2° 、(311) 81.3° 、(220) 67.5° 以及 (222) 85.7° ，故可知 Pt 多元合金觸媒在濺鍍製程下可形成合金。

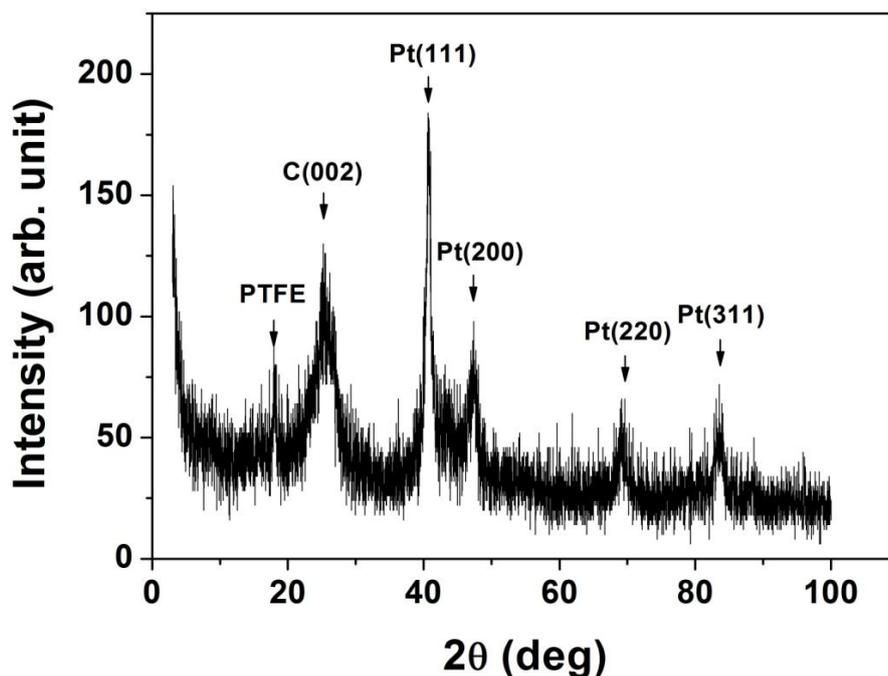


圖 4.3 Pt 多元合金觸媒濺鍍 120 分鐘之 X 光繞射分析結果

4.5.1.2 顯微結構分析

圖 4.4 為試片經過不同濺鍍時間的表面形貌 SEM 圖。圖 4.4 (a) 為未經過濺鍍的碳布表面形貌，由於未經濺鍍製程，所以可以直接觀察到碳布表面的碳黑，以 SEM 的比例尺量測得知碳黑粒徑約為 40 nm。而圖 4.4 (b)、(c) 與 (d) 分別為 4p2min、4p3min 與 4p5min，即靶材 Pt 片數選用 4 片，且試片分別經過 2 分鐘、3 分鐘以及 5 分鐘濺鍍製程過後的觸媒表面形貌 SEM 圖，由圖可知隨著濺鍍時間的增加，觸媒隨著濺鍍時間的增加逐漸在碳黑表面沈積，並且逐層的將碳黑包覆其中，故其粒徑大小會隨著濺鍍時間由 2 分鐘、3 分鐘至 5 分鐘增加而變大，其整體粒徑大小約由 50 nm 逐漸增長至 80 nm。此外藉由 SEM 亦可得知濺鍍法製程可得到均勻的觸媒鍍層表面，因為製備均一的觸媒表面對觸媒催化能力也有很大的影響。

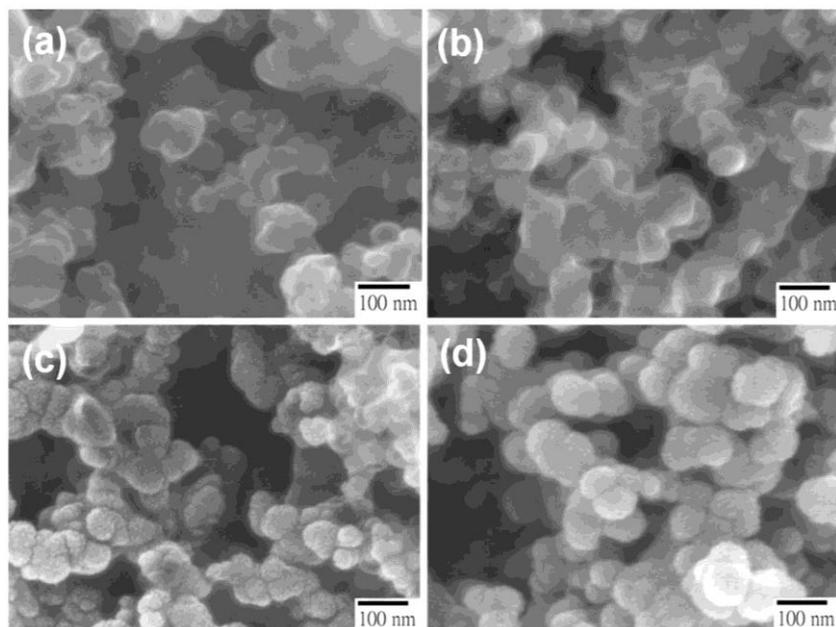


圖 4.4 濺鍍時間變因之結果比較 SEM 圖

- (a) 碳黑未經濺鍍前 (b) 濺鍍時間 2min(4p2min)
 (c) 濺鍍時間 3min(4p3min) (d) 濺鍍時間 5min(4p5min)

4.5.1.3 靶材濺鍍率

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 Pt 多元合金觸媒的厚度、結晶性以及成分含量比例。而表 4.6 為本實驗中所曾使用的金屬混粉靶材經由 ICP-MS 量測過後所整理的靶材鍍率表。由於每個金屬元素的鍍率 (Sputtering Yield) 不同，因而造成觸媒層在製備上所造成的成分比例差異，此即為本實驗中雖以等莫耳數比來製備金屬元素混合多元靶材，但是經由濺鍍所得的觸媒層卻不會形成等莫耳比例之 Pt 多元合金觸媒的主要原因。

表 4.6 各混粉靶材金屬鍍率表

靶材成分	鍍率 (mg/min)
Pt	0.031
PtRu	0.022
2 piece Pt + Mix. Pdr *	0.046
3 piece Pt + Mix. Pdr *	0.040
4 piece Pt + Mix. Pdr *	0.0376

* : Mix. Pdr 表示 Fe、Co、Ni、Cu 與 Ag 等莫耳數比混合金屬粉

4.5.1.4 成分組成分析

表 4.7 為各樣品之 EDX 分析結果，由結果可得知，2p 系列樣品之 Pt 比例(莫耳比)約在 17~20%之間；3p 系列樣品之 Pt 比例(莫耳比)約在 20~26%之間；而 4p 系列樣品之 Pt 比例(莫耳比)約在 33~35%之間。由分析結果得知，各組試片含量隨著濺鍍時間與 Pt 片數目的增加，其 Pt 含量比例亦會增加的趨勢。雖然其他元素如 Fe, Co, Ni, Cu 以及 Ag 其含量比例並不一致，但是各試片之間的差異並不會相差太多，均在一定範圍之內，而各元素的鍍率不一，主要是因為濺鍍率會有在濺鍍過程中有所變化；至於 EDX 分析本身雖然具有一定的誤差值，此誤差值約在±5%以下，而 EDX 影響深度約為 1 μm，但是經濺鍍過後的 Pt 合金觸媒尺寸大小為奈米級，故 EDX 結果的準確度應該尚屬可信。此外，所有觸媒試片的成分含量，Ni 的含量有較為偏高的趨勢 (Pt 除外)。由於靶材的 Pt 片數目以及濺鍍時間為觸媒元素比例改變的重要參數。因此在本實驗中，Pt 多元合金觸媒以濺鍍時間和 Pt 片放置片數此兩項變因為混粉靶材之變因而來探討其應用於燃料電池電極之催化活性。

表 4.7 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

4.5.1.5 電化學之甲醇氧化反應

電化學實驗分析 (Electrochemical Characterizations) 可用來分析觸媒對甲醇的催化活性以及對其反應機制的探討，在本章節中以電化學技術中的循環伏安法應用於甲醇氧化反應，相關基本名詞請參考章節 2.4.2.2 循環伏安法應用於甲醇氧化反應，而實驗參數則請參考章節 4.3.4 電化學檢測參數。

圖 4.5~4.7 為固定 Pt 片放置片數以探討濺鍍時間變化的甲醇氧化的循環伏安曲線圖，分別為固定 Pt 片數兩片、三片與四片的甲醇氧化結果。從圖中可以發現 2p、3p、4p 系列的樣品，其觸媒氧化甲醇的效果隨濺鍍時間增加而有所提升。在此可以合理的推測隨著濺鍍時間的增加，Pt 觸媒的沉積量亦會逐漸增加，因此可提升甲醇氧化的效能，而表 4.8 為各試片在甲醇氧化循環伏安結果中各項電化學實驗分析統整表，更可明顯觀察出此一趨勢。

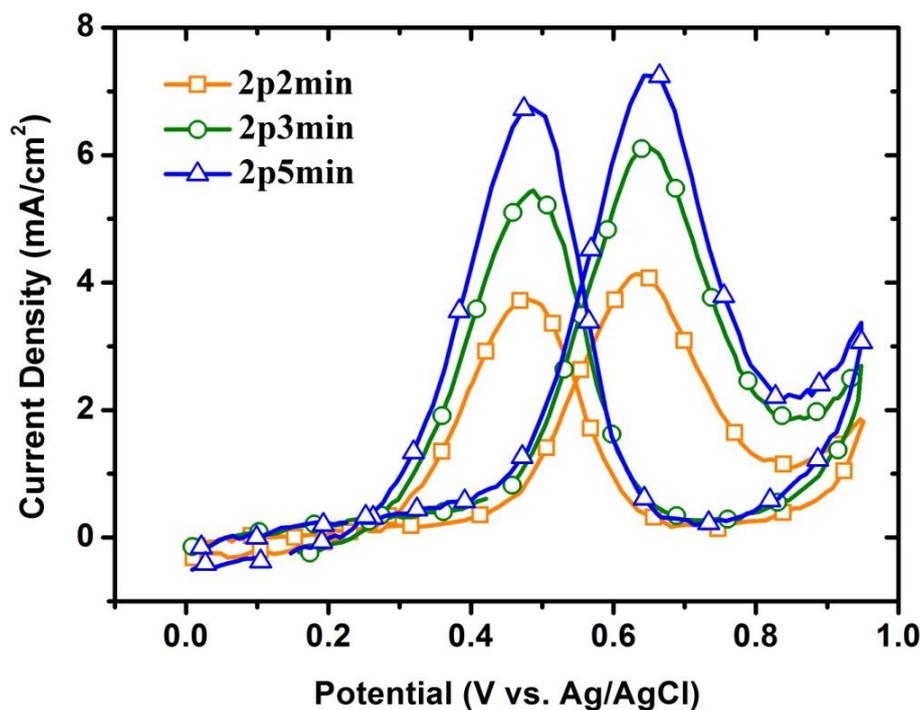


圖 4.5 Pt 片數 2 片之甲醇氧化循環伏安曲線圖 (濺鍍時間變因)

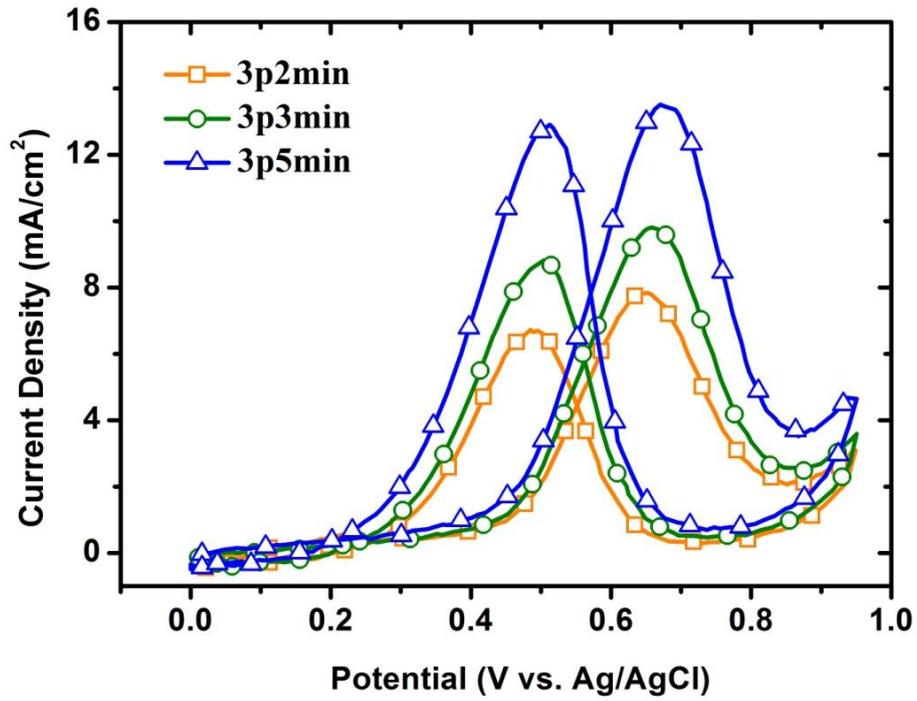


圖 4.6 Pt 片數 3 片之甲醇氧化循環伏安曲線圖 (濺鍍時間變因)

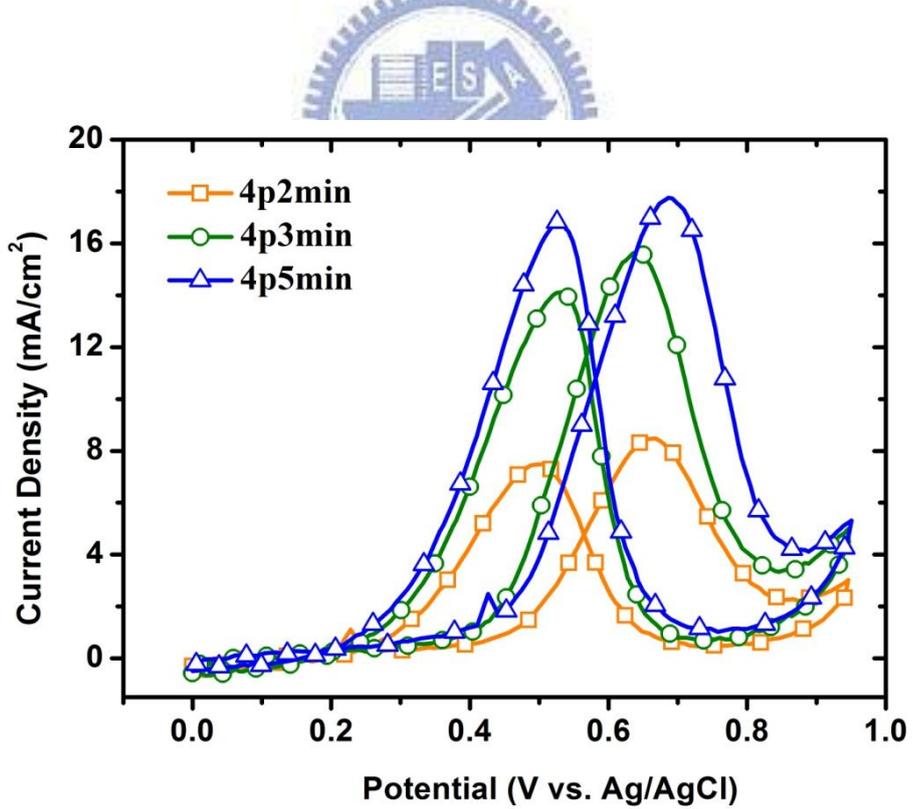


圖 4.7 Pt 片數 4 片之甲醇氧化循環伏安曲線圖 (濺鍍時間變因)

圖 4.8~10 為固定濺鍍時間以探討 Pt 片放置片數變化的甲醇氧化的循環伏安曲線圖，分別為固定濺鍍時間 2 分鐘、3 分鐘與 5 分鐘的甲醇氧化結果。從圖中可以發現 2 min、3 min、4 min 系列的樣品，其觸媒氧化甲醇的效果隨 Pt 片放置片數的增加而有所提升。在此可以合理的推測隨著 Pt 片數的增加，觸媒中的 Pt 含量比亦會逐漸增加，因此可提升甲醇氧化的效能，此一現象可從表 4.7 的 EDX 結果中得到證明。表 4.8 為各試片在甲醇氧化循環伏安結果中各項電化學實驗分析統整表，亦可明顯觀察出此一趨勢。

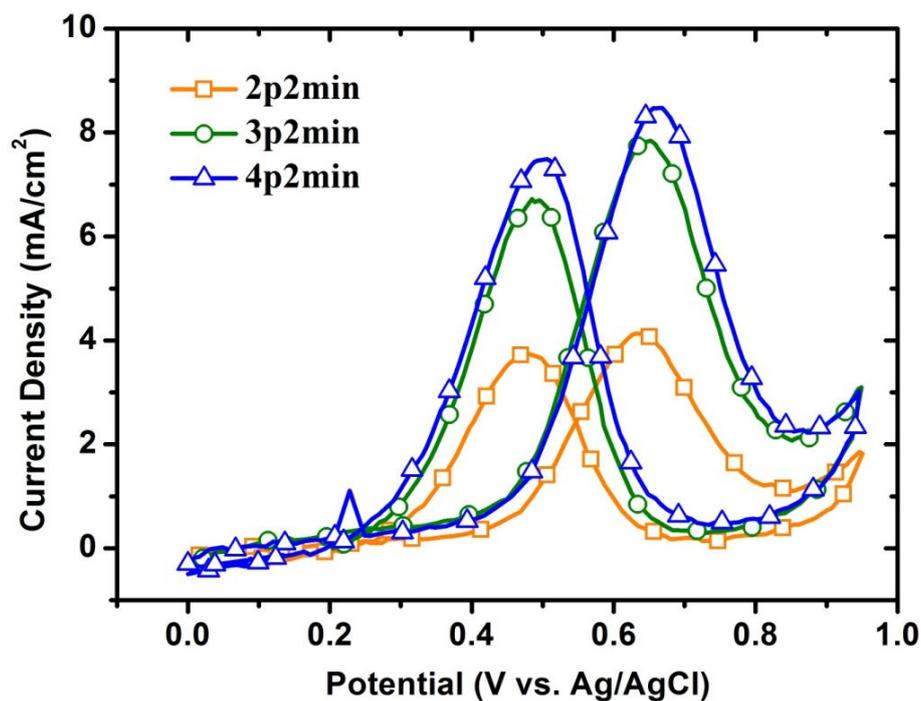


圖 4.8 濺鍍時間 2 分鐘之甲醇氧化循環伏安曲線圖 (Pt 片數變因)

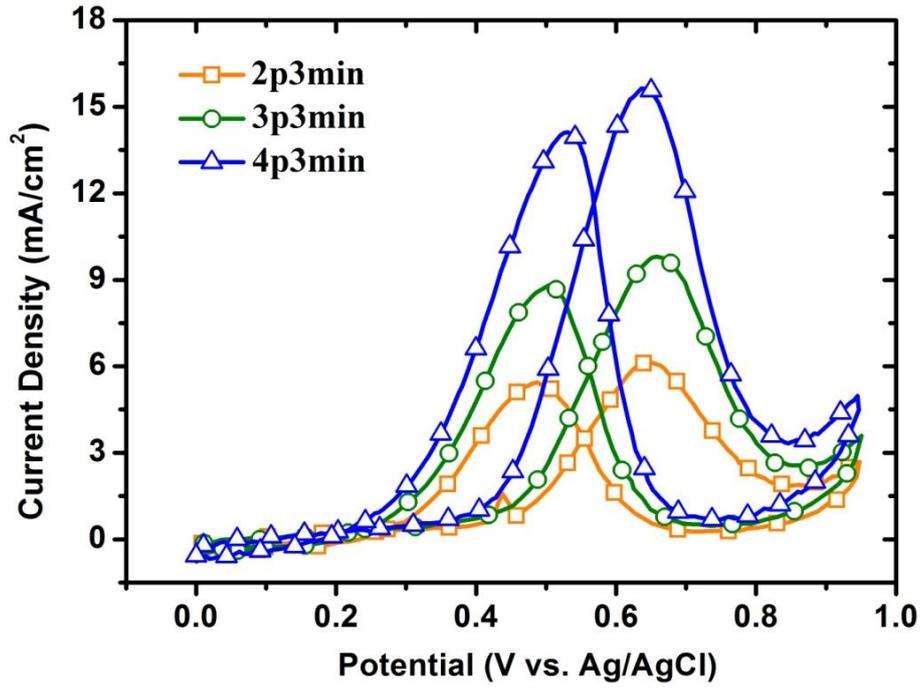


圖 4.9 濺鍍時間 3 分鐘之甲醇氧化循環伏安曲線圖 (Pt 片數變因)

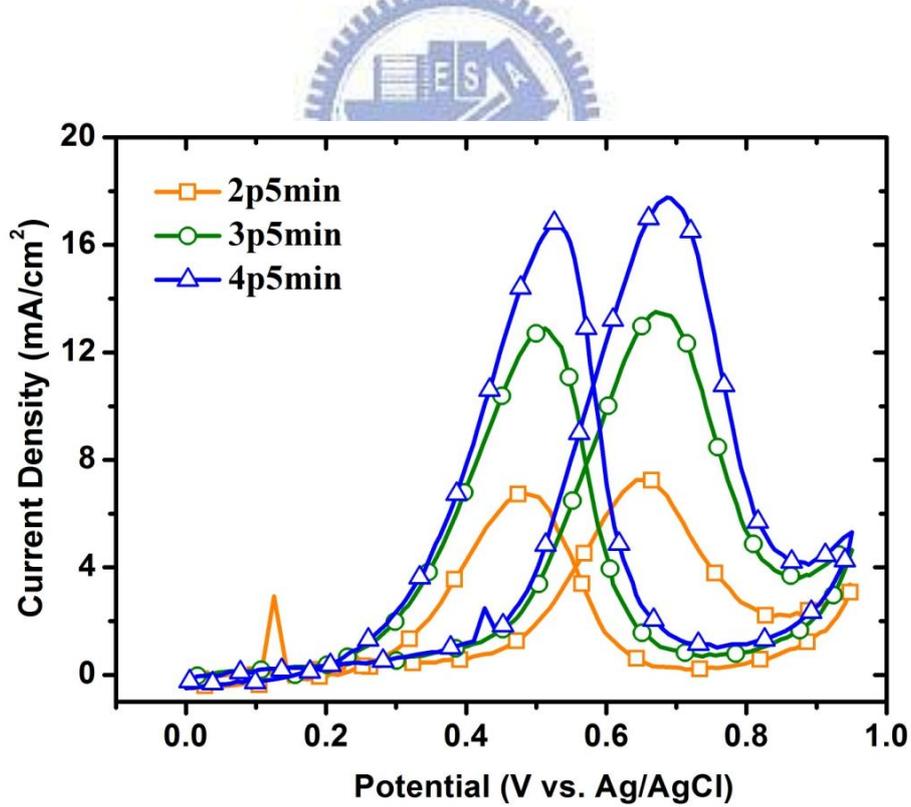


圖 4.10 濺鍍時間 5 分鐘之甲醇氧化循環伏安曲線圖 (Pt 片數變因)

圖 4.11、4.12 分別為本實驗 Pt 多元合金觸媒的甲醇氧化總曲線圖以及總曲線圖與純 Pt 和 PtRu 合金之甲醇氧化曲線圖。從圖 4.11 中可明顯的觀察到試片 4p5min 具有最佳的甲醇氧化效果,主要可歸因於其觸媒中含有較多的 Pt 含量(減鍍時間)以及 Pt 含量比 (Pt 片數);而從圖 4.12 的總樣品與純 Pt 和 PtRu 合金的甲醇氧化結果中,可明顯觀察出 Pt 多元合金觸媒相較於此兩者的差異性,以全部 Pt 多元合金觸媒、Pt-5min 與 PtRu-3min 做為比較,在起始電位方面,PtRu 合金觸媒具有最小的起始電位,故比試片 4p5min 與純 Pt 觸媒略為優越,在 $*V_f$ 方面則是沒有很明顯的位移產生,但是在 $*I_f$ 方面,全部 Pt 多元合金觸媒明顯隨 Pt 比例增加有具體的提升,甚至比 Pt-5min 來得高,但是亦明顯的低於 PtRu-3min,至於在 $*I_f/I_b$ 比值方面,可明顯的觀察到 Pt-5min 的 I_f/I_b 比值明顯小於 1,表示純 Pt 有較多的中間產物產生,而 Pt 多元合金觸媒系列的 I_f/I_b 比值約在 1 左右,表示其中間產物比純 Pt 來得少,而 PtRu-3min 的 I_f/I_b 比值明顯大於 1,表示 PtRu 合金產生的中間產物較少,因此較為優越。綜觀以上資料,約略可知 Pt 多元合金觸媒在甲醇氧化性能方面雖比不上 PtRu 合金,但是仍舊比純 Pt 擁有較為優秀的甲醇氧化效果,表示本實驗所添加之元素確實有增加 Pt 抗毒化的效果,只是相較於 PtRu 合金觸媒,其抗毒化效果仍較低,而其相關結果可參照表 4.8。

*：相關基本名詞請參考章節 2.4.2.2 循環伏安法應用於甲醇氧化反應。

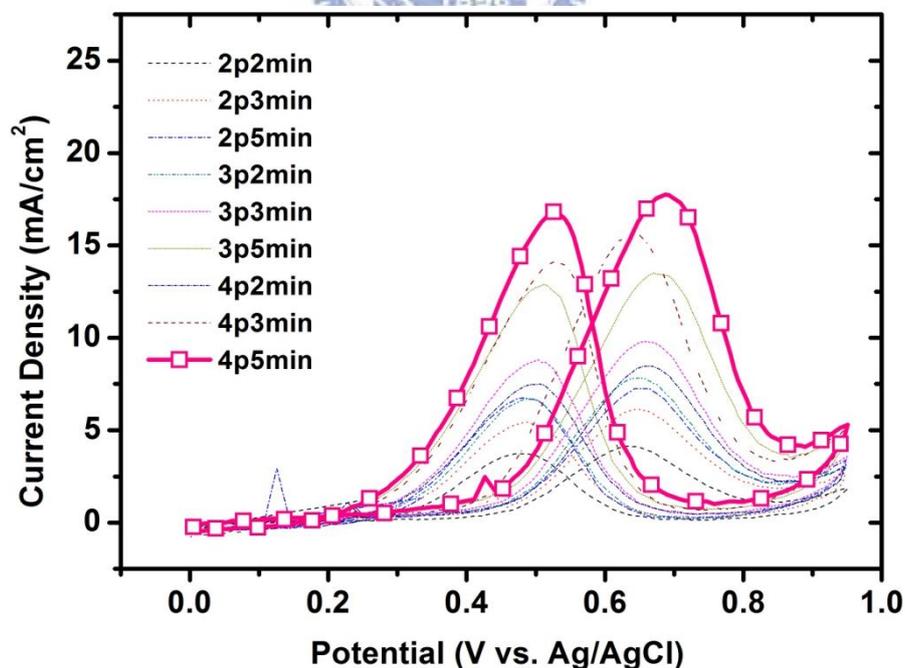


圖 4.11 Pt 多元合金觸媒之甲醇氧化總曲線圖

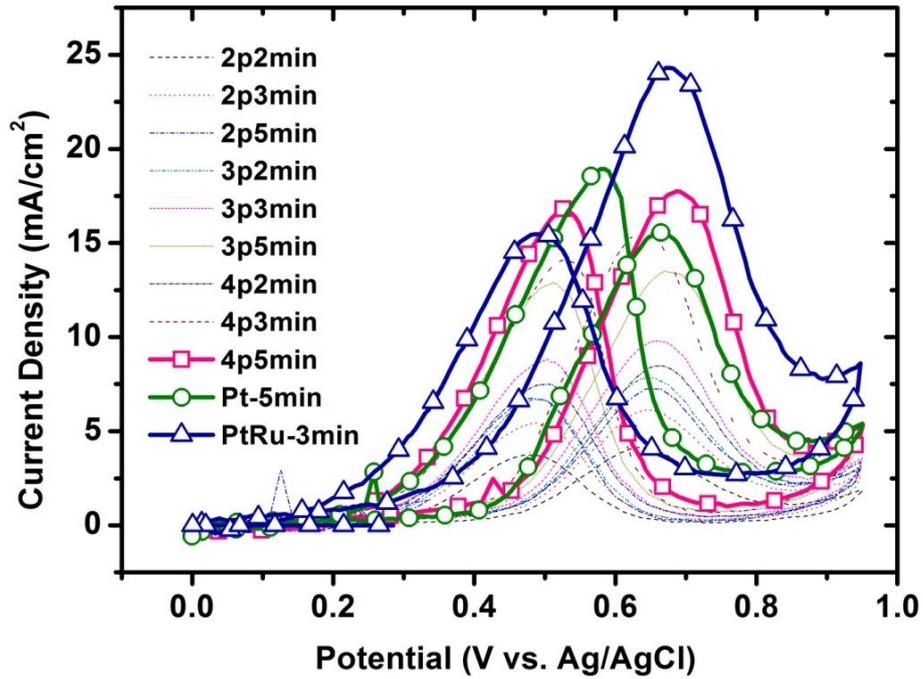


圖 4.12 總 Pt 多元合金觸媒、純 Pt 與 PtRu 合金之甲醇氧化曲線圖

表 4.8 各樣品於甲醇氧化循環伏安實驗中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	0.462	0.6316	4.77	0.4801	4.32	1.10
2p3min	0.453	0.6450	7.77	0.4878	6.29	1.24
2p5min	0.453	0.6427	8.36	0.4824	7.81	1.07
3p2min	0.469	0.6522	9.05	0.4851	7.76	1.16
3p3min	0.464	0.6583	9.81	0.5038	8.81	1.11
3p5min	0.458	0.6748	13.5	0.5123	12.9	1.05
4p2min	0.465	0.6683	8.47	0.5064	7.49	1.13
4p3min	0.434	0.6363	15.6	0.5258	14.1	1.11
4p5min	0.464	0.6865	17.8	0.5256	16.8	1.06
Pt-5min	0.448	0.6712	15.5	0.5850	18.9	0.82
PtRu-3min	0.403	0.6715	24.3	0.4859	15.5	1.57

4.5.2 去合金化製程後-Pt 多元合金觸媒之實驗結果

4.5.2.1 顯微結構分析

圖 4.13 為 Pt 多元合金觸媒試片 (4p5min) 經過去合金處理前後之 SEM 比較圖，圖 4.13 (a)、(b)、(c) 與 (d) 分別為試片 4p5min 經過去合金前、經去合金處理之後其外加電壓 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，經由圖 4.13 (a) (b) (c) 與 (d) 的比較，由未經去合金處理逐漸施加外加電位至更高的外加電位，可發現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，即經過去合金處理後可得到更多的表面積，以增進觸媒的效能。

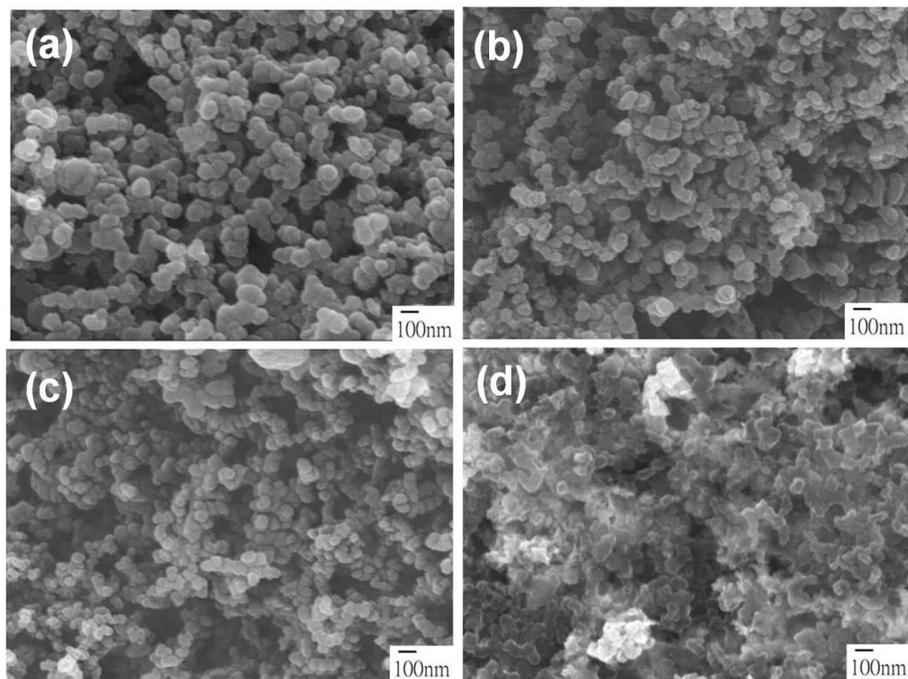


圖 4.13 Pt 多元合金觸媒經去合金處理之 SEM 圖

- (a) 未經去合金處理前 (4p5min)
- (b) 經去合金處理 0~0.3V (4p5min-de0.3V)
- (c) 經去合金處理 0~0.5V (4p5min-de0.5V)
- (d) 經去合金處理 0~0.7V (4p5min-de0.7V)

4.5.2.2 成分組成分析

表 4.9 為 Pt 多元合金觸媒經去合金化製程前後之能量散佈光譜儀分析結果。相較於未經去合金的試片 4p5min，經過去合金試片的 Pt 含量比有明顯的提升，並且隨著去合金程度的增加，其含量比有更加提升的趨勢，此是因為 Pt 有著較低的氧化電位 (-1.2V，見表 4.10)，所以 Pt 較不易遭受去合金製程的氧化作用而解離。但此處有一點需值得注意，雖然 Pt 有著較低的氧化電位，較不容易被解離，但並不表示 Pt 不受電解作用的影響，在後續的 ICP-mass 結果中可得知，Pt 的總含量還是會下降。

而在其他非 Pt 元素的 EDX 結果部分，可以明顯的觀察到絕大多數的元素含量莫耳百分比逐漸隨著去合金程度的提升而逐漸下降，甚至下降至 0，這是由於 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 等金屬其氧化電位較高（見表 4.10），所以容易遭受到去合金處理的電解作用而逐漸被解離。此外，可以觀察到 Ni 在經過去合金處後，仍有部分殘留，在此推測其原因是其 Ni 在原本未經去合金處理前的含量就較高，所以在去合金處理後仍有部分殘留。



表 4.9 Pt 多元合金觸媒經去合金化製程前後之 EDX 分析結果
(4p5min、4p5min-de0.3V、4p5min-de0.5V 與 4p5min-de0.7V)

Sample	Pt (%)	Fe (%)	Co (%)	Ni (%)	Cu (%)	Ag (%)	Molar Ratio (%) ($\pm 5\%$)
4p5min	35.18	11.56	12.46	19.6	12.56	8.54	100
4p5min-de0.3V	48.69	0	0	17.81	16.75	16.75	100
4p5min-de0.5V	85.71	0	0	14.29	0	0	100
4p5min-de0.7V	89.37	0	0	10.63	0	0	100

表 4.10 各元素之氧化還原電位

(vs. 標準氫電極)

Reaction	E^0 (V)
$\text{Pt}_{(s)} \rightarrow \text{Pt}^{2+}_{(aq)} + 2e$	1.20
$\text{Ag}_{(s)} \rightarrow \text{Ag}^{+}_{(aq)} + e$	0.80
$\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e$	0.34
$\text{H}_{2(g)} \rightarrow 2\text{H}^{+}_{(aq)} + 2e$	0.00
$\text{Ni}_{(s)} \rightarrow \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2e$	-0.25
$\text{Co}_{(s)} \rightarrow \text{Co}^{2+}_{(aq)} + 2e$	-0.28
$\text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e$	-0.44

4.5.2.3 電化學之甲醇氧化反應

圖 4.14 是 Pt 多元合金觸媒經去合金化處理後對甲醇氧化反應的 CV 實驗結果，由實驗結果可知，經去合金化處理 0.5 V 具有最高的 I_f 值，比經去合金 0.3 V 與 0.7 V 來得優越，表示經去合金處理 0.5 V 具有較佳的甲醇氧化效果。推估其原因，與氫吸脫附實驗、Pt 含量結果 (ICP-mass) 有關，將後續一併討論。

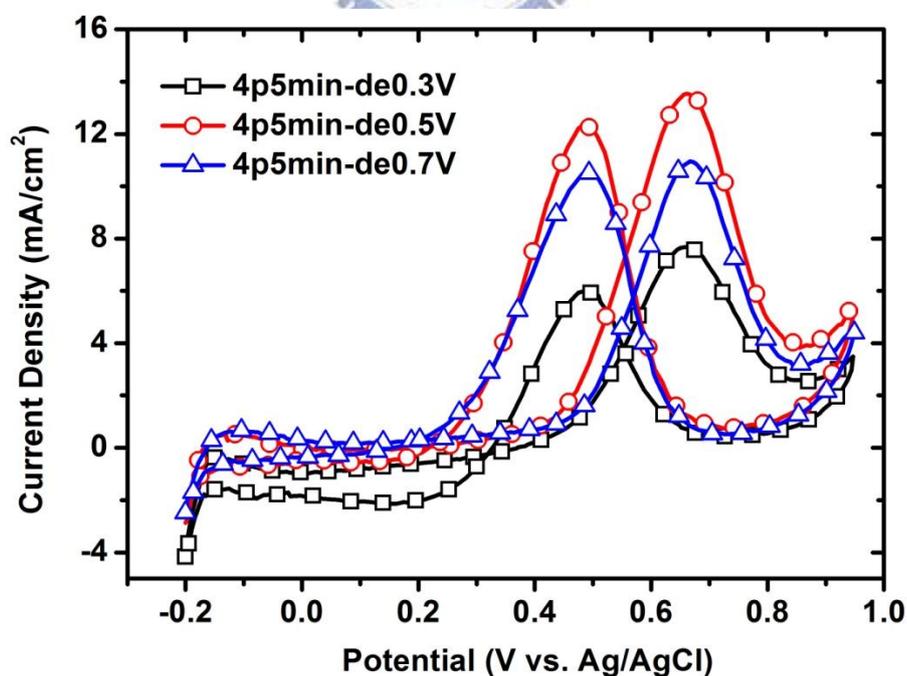


圖 4.14 Pt 多元合金觸媒於不同去合金程度下之甲醇氧化曲線圖

4.5.2.4 電化學之氫吸脫附反應

圖 4.15 為 Pt 多元合金觸媒經過不同去合金化程度的氫脫附實驗結果，可從圖中觀察到正向掃描電位區段有一波峰值，約在 $-0.2 \sim 0.1$ V (vs. Ag/AgCl)，此陽極電流為氫脫附反應，即所謂的氫脫附區*。而反向電位掃描後的陰極電流為氫吸附反應，即所謂的氫吸附區。其中約在 0.1 V (vs. Ag/AgCl) 正向掃描與反向掃描所圍區間為電雙層區，其寬度與掃描速度有關，掃描速度越快，電雙層寬度越大。而氫吸脫附波峰所圍的面積大小可表示 Pt 觸媒的表面積大小（不包含電雙層寬度所延伸面積）。從氫吸脫附實驗結果中，可清楚觀察到 4p5min-de0.5、4p5min-de0.7 試片的波峰區域面積大於 4p5min、4p5min-de0.3 試片。表示當試片經過去合金處理後，其 Pt 觸媒的表面積大小逐漸增加，4p5min-de0.3 的 Pt 觸媒表面積大於未經過去合金處理的試片 4p5min。當以更高的去合金電位處理後，觸媒表面積大小到達最高值，如：4p5min-de0.5、4p5min-de0.7。將圖 4.15 實驗結果與圖 4.14 相較，可以得知經過去合金處理後，因為可有效的提升觸媒表面積大小，所以有助於提升觸媒甲醇氧化的效率。此外，經由圖 4.15 可知 4p5min-de0.5 與 4p5min-de0.7 擁有相差無幾的觸媒表面積大小（4p5min-de0.5 略大於 4p5min-de0.7，見圖 4.15 右下角放大圖），但為何在圖 4.14 實驗結果中，4p5min-de0.5 的催化效能仍比 4p5min-de0.7 優越呢？此一部份將與圖 4.16 (Mass Activity 與 ICP-mass) 一同討論。

*：相關基本介紹請參見章節 2.4.2.3 循環伏安法應用於氫吸脫附。

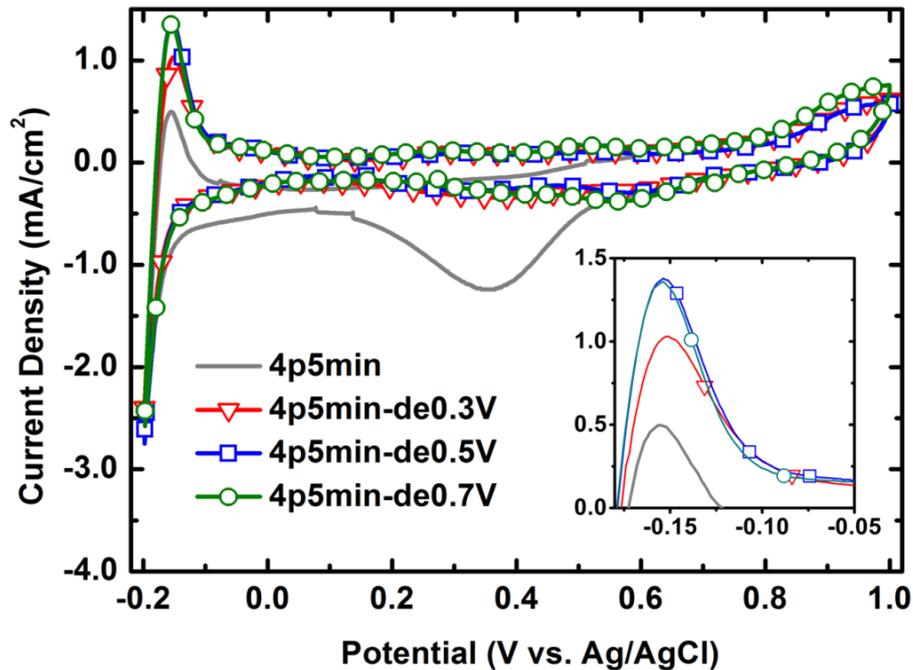


圖 4.15 Pt 多元合金觸媒於不同去合金程度下之氫脫附曲線圖

4.5.2.5 電化學之質量活性

圖 4.16 為 Pt 多元合金觸媒去合金處理前後與其他 Pt 合金觸媒之質量活性比較圖，而表 4.11 為 Pt 多元合金觸媒去合金處理前後與其他 Pt 合金觸媒之電極 Pt 承載量示意表（以 ICP-MS 檢測 Pt 之承載量）。

首先，從表 4.11 中的 Pt 觸媒實際含量列表可知，原本未經去合金處理的 4p5min 試片，其 Pt 含量為 0.105 mg，經 0~0.5 V 去合金製程處理後，其 Pt 含量降為 0.039 mg(4p5min-de0.5)，此表示 Pt 雖然從表 4.10 中可知較不易被腐蝕，但仍舊會因電解作用而遭受解離或掉落，這也就是為何在圖 4.14 與圖 4.15 中，雖然 4p5min-de0.7 與 4p5min-de0.5 擁有相差無幾的觸媒表面積，但是在其實際 Pt 含量上，因 4p5min-de0.7 遭受較高程度的去合金作用，導致過多的 Pt 因電解作用而溶入電解液中，進一步導致甲醇催化效果下降。由此可知，適當程度的去合金製程處理，可有效增進觸媒表面積，但是過度的去合金處理則會導致過多的 Pt 被解離至電解液中，因此降低甲醇氧化的效果[153-155]。

在圖 4.16 的質量活性圖中，可以清楚得知，各試片 I_f 值的大小排列為 PtRu > 4p5min-de0.5 > 4p5min > Pt，其中 PtRu 雖然不論在 I_f 或是 I_f/I_b 值方面，皆具有最佳的表現，但是經去合金化處理後的 4p5min-de0.5 試片，其 I_f 的甲醇氧化表現已經相當接近 PtRu 觸媒的結果，而且與未經去合金的試片互相比較，更可

明顯的觀察出其中甲醇氧化性能的差別，表示經過去合金製程處理後，因能有效的提升觸媒表面積，使得觸媒效果能更一進步的得到改善。

最後，將試片 4p5min-de0.5 與純 Pt 觸媒相較，除了不論在 I_f 或是 I_f/I_b 值方面等表現，仍舊以試片 4p5min-de0.5 的活性表現較為優越。若將此一結果與表 4.9 的 EDX 結果相比較，雖然 4p5min-de0.5 試片只比純 Pt 觸媒多了含量 10.63 % 的 Ni，但是在甲醇氧化的性能上確有相當大的差異，歸究其原因，除了經去合金製程處理後，能有效增進觸媒的表面積與可使用率 (Utilization) 之外，其中 Ni 也扮演相當重要的角色，因為在其他文獻中也證明，Ni 確實能夠有助於提升 Pt 觸媒甲醇氧化的反應。

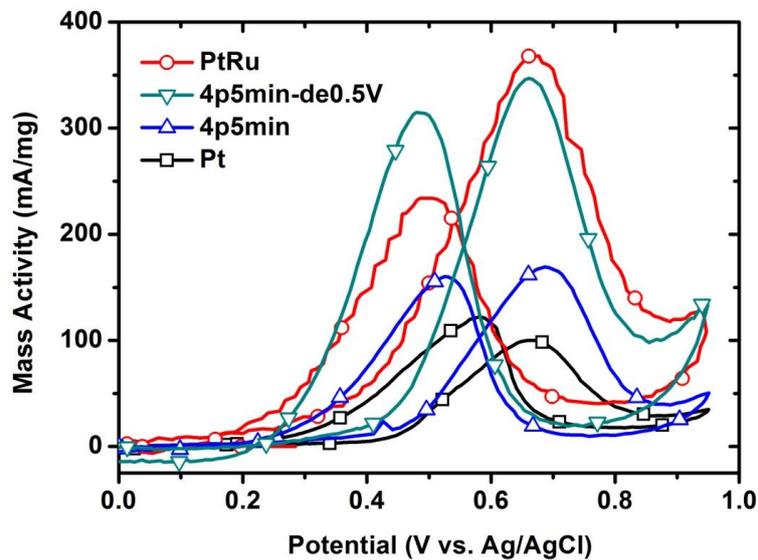


圖 4.16 Pt 多元合金觸媒去合金處理前後與其他 Pt 觸媒之質量活性比較圖

表 4.11 各 Pt 合金觸媒之 Pt 承載量

Sample	Pt Catalyst Loading (mg/cm ²)
Pt (5min) *	0.155
PtRu (3min) *	0.066
4p5min	0.105
4p5min-de0.5	0.039

*：表示製程之濺鍍時間

4.6 小結

1. 經由 XRD 與 ICP-MS 的結果可知，經由 RF 濺鍍所得的觸媒是以 Pt 為主的多元合金觸媒，其結構為 FCC 結構，其顆粒大小約 40-80nm。
2. Pt 多元合金觸媒的甲醇氧化效果與 Pt 的含量有明顯的關係，其中以 Pt 含量最多的 4p5min 試片效能最好，其 Pt 的莫耳含量比約 35%。
3. Pt 多元合金觸媒經去合金處理後，經由 SEM 圖可知觸媒顆粒尺寸逐漸變小，並且其表面有明顯的空孔化結構。
4. 隨著去合金程度的增加，觸媒的 Pt 含量百分比會逐漸增加，而非 Pt 系列元素之含量百分比會逐漸下降，這是因為非 Pt 元素受到電解作用的影響而被解離至電解液中。
5. 經過適當的去合金處理，有助提升 Pt 多元合金觸媒的甲醇催化效能，這是因為經去合金製程處理後，有助提升觸媒的表面積，但是過度的去合金製程處理，會使得 Pt 觸媒被電解至電解液中，反而導致觸媒性能下降。



第5章 XAS 與電化學性質研究對陽極觸媒經去合金製程的影響

5.1 前言

在燃料電池系統中，Pt 系觸媒是目前全球最被廣為研究的觸媒系統。其中在直接甲醇燃料電池系統中，由於 Pt 觸媒容易遭受甲醇氧化的中間產物所毒化，因此在較早期的觸媒研究以添加其他金屬元素的方式，以增進觸媒效能，例如：二元或三元以上的 Pt 系合金觸媒系統，其中 Pt-Ru 為眾所公認的最佳觸媒。隨後，隨著奈米科技的興起，觸媒的研究主流也就隨之走向合成具有奈米尺寸的觸媒。在觸媒發展的進程中，其中有些學者主張合成具有核-殼 (Core-Shell) 結構的觸媒，以有效的增進觸媒效能；有部分學者則是以化學合成法、低電位沉積法 (UPD; Underpotential Deposition)、表面金屬置換法 (Surface Metal Galvanic Displacement) [127, 158, 159]...等方式，使內部觸媒包覆上其他材料觸媒，進而形成核-殼結構觸媒；亦有學者是以去合金的方式，使得原本觸媒表面發生變化，進而造成觸媒表面與內部的組成不同，即造成所謂的核-殼結構觸媒[159, 160]。

在本研究中，主要利用球磨法所合成的 Cu_3Pt 合金觸媒，以定電量的電化學方式迫使 Cu_3Pt 合金觸媒去合金化，其檢測分析方式包括了 SEM、SEM-EDX、XRD、ICP-MS、電化學檢測以及 XAS 分析，主要是探討去合金製程對觸媒所產生的影響，包括表面形貌結構、成分組成變化、觸媒氧化甲醇效能，以及配位數與原子間距變化，以藉此探討去合金處理對觸媒合金的影響過程。

5.2 實驗材料與設備

5.2.1 實驗材料

銅粉 (Cu)：Gredmann Ltd.，純度 99.9 wt%，325 mesh ($\approx 45 \mu\text{m}$)

鉑粉 (Pt)：麗山股份有限公司，純度 99.9 wt%， $14.81 \mu\text{m}$

碳材 (Carbon Support) : Cabot Ltd. , Vulcan XC-72R

碳布 (Carbon Cloth) :

中科院提供, 含重量比 7 : 3 的碳黑與 PTFE, 乾燥後重量為 22 mg/cm^2

碳黑 (Carbon Black) : Shawinigan Acetylene Black (Chevron)

PTFE : Poly-tetrafluoroethylene (Dupont)

Nafion 溶液 : DuPont Ltd. , 5 wt%

甲醇 (Methanol) : C-ECHO, 純度 99.9 wt%

硫酸 (Sulfuric Acid) : Scharlau, 純度 95-98 wt%

5.2.2 實驗裝置

瑪瑙球磨罐 : Fritsch

瑪瑙研磨球 : Fritsch, 直徑 10 mm

手套箱 : Mbraun

行星式球磨機 : Retsch, PM100

加熱攪拌器 : COFNING

電子天平 : Sartorius Research

超音波震盪機 : TOHAMA, D200H

電化學系統 : Solartron, SIC 1287

參考電極 : Ag/AgCl (sat. KCl_(aq))

對應電極 : Pt 片 (8 cm^2), 麗山



5.3 實驗步驟

5.3.1 製備 Cu₃Pt 粉末

1. 將 Pt、Cu 金屬粉末、瑪瑙球磨罐與瑪瑙研磨球置入手套箱中，再將氣體抽至 0.1 大氣壓以下，隨後再充入氮氣，重複抽放氣體三次，以將手套箱內的水、氧值降至最低。
2. 在手套箱內以電子天秤量取適當重量之 Cu、Pt 粉末（原子比為 3:1），再將金屬粉末與瑪瑙研磨球（球磨比 20:1）置入瑪瑙球磨罐中並封罐。
3. 將瑪瑙研磨罐放入行星式球磨機（Retsch PM100）中，設定轉速為 250 rpm。為排除粉體在球磨過程中熱能產生的影響，球磨機每運轉 10 分鐘便中斷休息 10 分鐘，直到全程球磨時間 144 小時結束（包含 72 小時球磨與 72 小時中斷休息）；最後可得 Cu₃Pt 合金粉末。

5.3.2 工作電極製作

1. 利用電子天秤分別量測碳材（Vulcan XC72R）6.33 mg、催化劑粉末（Cu₃Pt 合金粉末）7.91 mg 以及 Nafion（5%）31.64 mg，其重量比為 4:5:1。將此三種材料一同加入 5 ml 的乙醇中，最後將此乙醇一起置入超音波震盪機中震盪 60 分鐘，使其均勻混合。
2. 將碳布（2 cm × 2 cm）置於加熱器上，緩慢將上述的乙醇混合物滴至碳布上，經由加熱使酒精逐漸揮發，直至乙醇完全滴至此碳布上，此時 Pt 理論含量為 1 mg/cm²。

5.3.3 去合金化製程

1. 本實驗所使用的去合金化製程為電化學法，利用其定電位且定電量的方式。
2. 經由事前計算後得知，若欲將工作電極中所含的 Cu 完全解離以獲得高表面積之電極表面，所需的理論電量約為 3 庫倫。因此本實驗去合金標準定電量為 3 庫倫（或其整數倍），並用四種不同定電位，分別為：1.2

V、1.4 V、1.6 V 以及 1.8 V。

3. 詳細參數請參見章節 5.3.4 電化學檢測參數。

5.3.4 電化學檢測參數

以下為各電化學實驗實驗參數列表：

表 5.1 陽極極化曲線

電解液 (Electrolyte)	0.5 M H ₂ SO ₄ (aq.) + N ₂
掃描電位範圍 (Scan Potential Range)	-0.2~2.0V (vs. Ag/AgCl, KCl (sat.))
掃描速率 (Scan Rate)	1 mV/s
電極面積 (Electrode Area)	1 cm ²
對應電極 (Counter Electrode)	Pt foil (8 cm ²)

表 5.2 定電位定電量

電解液 (Electrolyte)	0.5 M H ₂ SO ₄ (aq.) + N ₂
定電位 (Potentiostat)	1.2V、1.4V、1.6V、1.8V (vs. Ag/AgCl, KCl (sat.))
定電量 (Coulombstat)	3C、6C、9C、12C
電極面積 (Electrode Area)	1 cm ²
對應電極 (Counter Electrode)	Pt foil (8 cm ²)

表 5.3 甲醇氧化之循環伏安法

電解液 (Electrolyte)	0.5 M H ₂ SO ₄ (aq) + 1M CH ₃ OH (aq) + N ₂
掃描電位範圍 (Scan Potential Range)	-0.2~0.9V (vs. Ag/AgCl, KCl (sat.))
掃描速度 (Scan Rate)	20 mV/s
電極面積 (Electrode area)	1 cm ²
對應電極 (Counter electrode)	Pt foil (8 cm ²)
所取掃描圈數 (Scan Cycle)	2nd cycle

表 5.4 氫吸脫附之循環伏安法

電解液 (Electrolyte)	0.5 M H ₂ SO ₄ (aq) + N ₂
掃描電位範圍 (Scan Potential Range)	-0.2~0.9V (vs. Ag/AgCl, KCl (sat.))
掃描速度 (Scan Rate)	20 mV/s
電極面積 (Electrode area)	1 cm ²
對應電極 (Counter electrode)	Pt foil (8 cm ²)
所取掃描圈數 (Scan Cycle)	2nd cycle

5.4 實驗分析方法

5.4.1 掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀

請參考章節 3.4.2 掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀。

5.4.2 X 光繞射分析儀

請參考章節 3.4.1 X 光繞射分析儀。本實驗使用的儀器型號為 Max Science-M18XHF KXY-8019-1，利用 Cu 的 K_{α} ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 做為分析粉末之激發光源，以 θ - 2θ 模式掃描 35° - 95° ，掃描速率為 $4^{\circ}/\text{min}$ 。

5.4.3 感應耦合電漿質譜分析儀

參考章節 3.4.4 感應耦合電漿質譜分析儀。本實驗所使用的機台為 Perkin Elmer，SCIEX ELAN 5000，主要是用來檢測 Cu_3Pt 合金觸媒在經去合金化處理前、後的 Cu 與 Pt 含量，其結果可與 X 光吸收光譜 (XAS) 一併分析。

5.4.4 電化學分析

請參考章節 3.4.3 電化學分析，所使用的電化學分析技術分別為陽極極化曲線 (Anode Polarization Curve)、定電位電定量 (Potentiostat-Coulombstat)、循環伏安法 (CV, Cyclic Voltammetry)，其實驗參數如前表所示 (請參考章節 5.3.4 電化學檢測參數)。進行所有的電化學實驗之前，皆會進行氮氣趕氧 15 分鐘的步驟，以減少溶液中氧對實驗的影響。

5.4.5 X 光吸收光譜

利用 X 光吸收光譜 (XAS; X-ray Absorption Spectroscopy) 探討去合金化製程對 Cu_3Pt 合金觸媒的影響，其探討的範圍包括分別以 Pt 與 Cu 為中心原子，其周圍原子環境的變化。若針對 X 光吸收近邊緣結構 (XANES) 部分分析，可觀測 Pt 與 Cu 中心原子的氧化價數變化，而在延伸 X 光吸收微細結構 (EXAFS) 分析部分，則可探討 Pt 與 Cu 中心原子與周圍原子間的關係，如原子配位數、原子間鍵長...等，進而了解去合金化對金屬觸媒材料結構的影響。(詳細資料請參考章節 2.6 X 光吸收光譜)

5.5 結果與討論

5.5.1 Cu_3Pt 之電化學與去合金處理特性分析

5.5.1.1 陽極極化曲線分析

圖 5.1、5.2 皆為 Cu_3Pt 在 0.5 M H_2SO_4 下的電化學陽極極化曲線圖，只是圖 5.1 為 I-E 曲線圖而圖 5.2 則轉為 E-log i 曲線圖。電位掃描範圍從 -0.2 V 掃至 1.8 V (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{Sat.})}$)，掃描速度為 1 mV/s。陽極極化曲線圖中的電流值表示在特定電位下的總電化學反應。當電位約在 0.4 V 至 1.0 V 時，其電流密度值除了原本 Cu 產生的解離反應外，尚包括了由 Pt 產生的第二種電化學反應，但是其值小於 $1\sim 2 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。而從 1.0 V 開始至 1.2 V 左右其反應更包含了 Pt 的氧化反應與氧氣的產生，其值約有 $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，而上述電化學反應所產生的電流值在圖 5.1 中皆可明顯觀察得知，皆低於去合金反應所產生的電流[120]。因此可約略初步的判斷其電流值的貢獻大多來自 Cu 的解離反應，根據上述的假設，因此可大概推算出當電流密度在 $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ 下，約有 $6.22 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$ 個 Cu 原子被解離[120]。

在圖 5.2 的左上方小圖中(為圖 5.2 中電位 0.425~0.625 V 的局部放大圖)，可觀察得知電流值約在 0.55 V 左右開始明顯增加，此為 Cu_3Pt 去合金的臨界電位[123]。如果對此合金所施加固定的外加電位低於臨界電位時，會由於合金表面佈滿 Pt 而導致電流值迅速下降，並隨即在幾分鐘後電流值會降到只有數 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 以下，甚至更低；若施加固定的外加電位高於臨界電位時，其電流密度值理論上會隨時間的增加逐漸增加至 mA cm^{-2} 等級，但在本實驗中此一現象較不明顯，推測原因是由於單一試片中的合金含量較低，故合金發生去合金現象時所能提供的電流密度值較不明顯，而需要在更高的電位，其電流密度的表現才會比較明顯，此一部分與材料成分組成被改變有關將會隨後討論。

在圖 5.2 中可觀察到， Cu_3Pt 合金約在 0.65 V 左右開始準備進入鈍化區，並在 0.8V 至 1.3V 間合金呈現標準的鈍態，表示在此區間合金表面不隨著電位的變化而有明顯的電化學反應，故亦無明顯的電流密度反應，可合理推測合金的表面受到 Pt 的保護，但是當電位達至 1.4 V 左右，電流值開始急遽增加，表示合金表面有劇烈的電化學反應發生，如文獻所示[120]，其反應主要包含了氧氣的產生，以及合金的解離，但主要仍以合金的解離為主，其中合金的解離包括了 Pt 的氧化以及原本在 Pt 底下受到保護的 Cu，並可從電流值大小得知在高電位底下的合金表面受到劇烈的腐蝕。

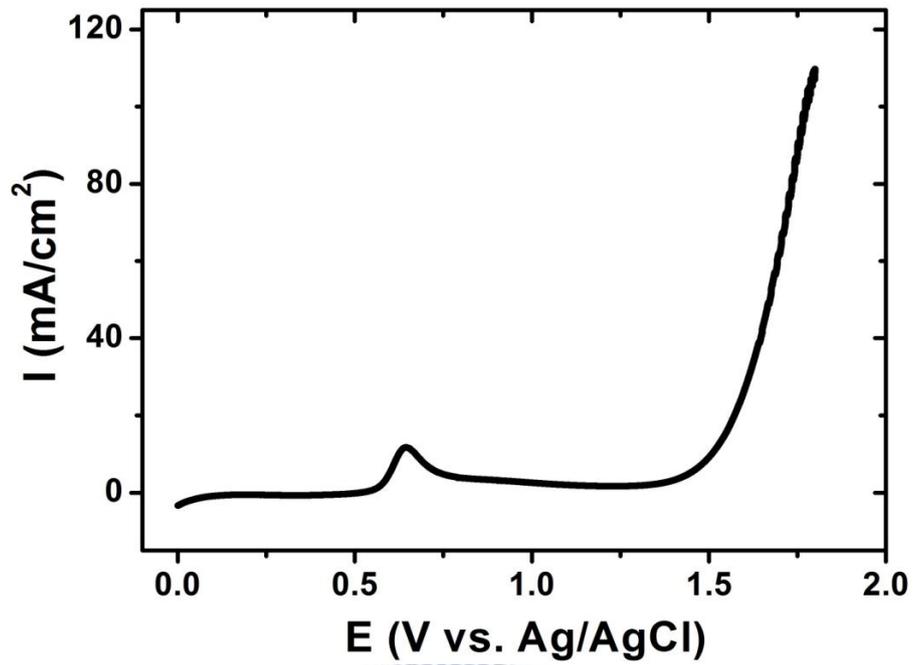


圖 5.1 Cu₃Pt 合金之陽極極化曲線 I-E 圖

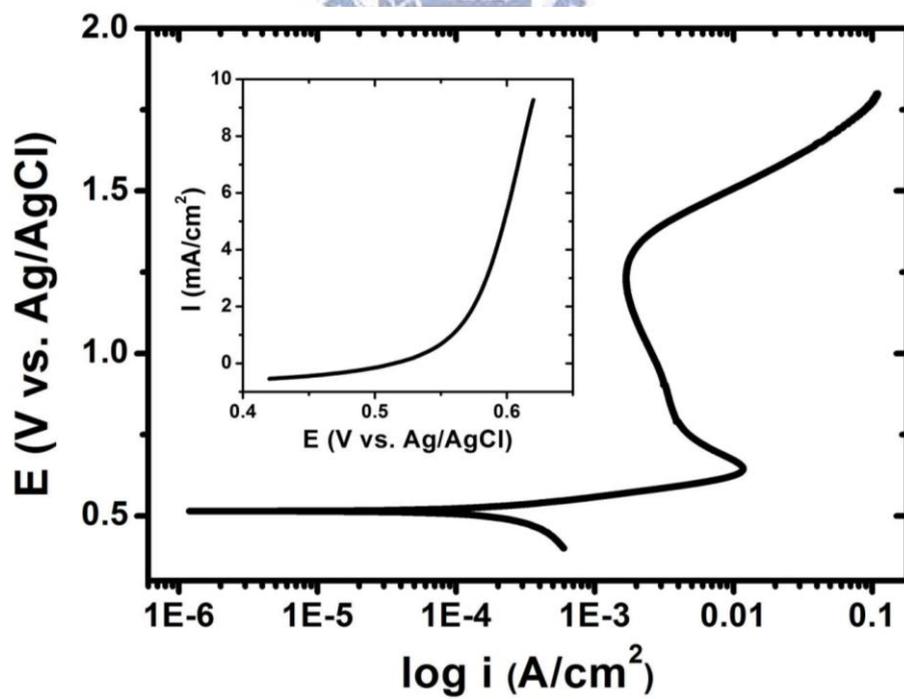


圖 5.2 Cu₃Pt 合金之陽極極化曲線 E-log i 圖

5.5.1.2 去合金化處理一定電位定電量法

圖 5.3 主要是 Cu_3Pt 合金在經過定電位 (1.2、1.6、1.7 與 1.8 V) 且定電量 (皆 3 庫倫) 的去合金處理下的電流密度與時間圖。圖中可明顯的觀察到施加的外加固定電位越高，其電流密度也會越高，但相對的所需要累積到 3 庫倫電量的時間也就越短。從圖 5.3 中可得知當電位在 1.3 V 以下時，合金表面呈現鈍態反應，即受到 Pt 的保護，因此在此電定位定電量實驗中 1.2 V 的外加電位所需累積到 3 庫倫的時間也就較長，甚至在本實驗中施加外加電位 1.0 V 時，電流值在最後幾乎趨近為零，因此所需累計到 3 庫倫的時間也就非常的長。而當電位在 1.6 V 以上時，電流值幾乎在 30 mA cm^{-2} 以上，甚至在 1.8V 時更近乎 90 mA cm^{-2} ，故所需累積的時間也就相對較短。

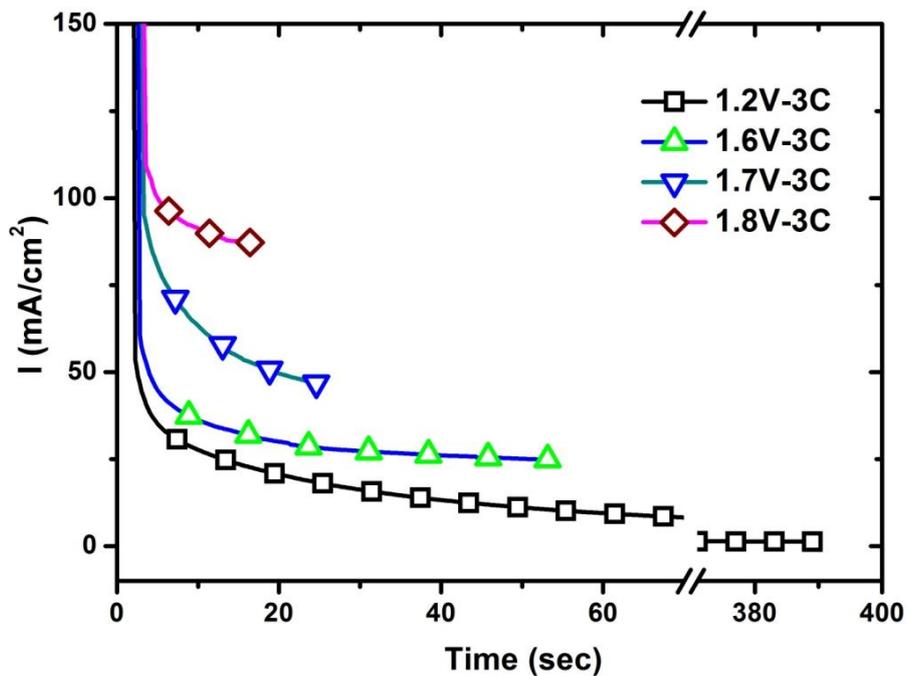


圖 5.3 去合金處理一定電位定電量圖

5.5.2 Cu₃Pt 之材料分析

5.5.2.1 顯微結構分析

圖 5.4 為觸媒 Cu₃Pt 之 SEM 圖，圖 (a) 為觸媒 Cu₃Pt 在去合金處理前的巨觀 SEM 圖，圖 (b) 為觸媒 Cu₃Pt 在去合金前的微觀 SEM 圖，而圖 (c) 為觸媒 Cu₃Pt 在去合金後的微觀 SEM 圖。

圖 5.4 (a) 為 Cu₃Pt 粉末在碳布上的 SEM 圖，Cu₃Pt 粉末為灰白色的部分，可發現有部分 Cu₃Pt 被包覆，主要是因為製程中會添加 Nafion 以使 Cu₃Pt 黏著在碳布表面 (詳情參考 Experimental, 步驟 B, 第 1、2 點)。灰黑色部分為碳布基材，由於此碳布已經過碳黑與 PTFE 的塗佈 (詳情參考 Experimental, 步驟 B, 第 3 點)，所以無法看見碳布表面原有的碳纖維束。黑色長條狀則為碳布基材的裂縫。在圖中可明顯的發現經機械合金法處理過的 Cu₃Pt 粉末，其粒徑大小分佈約為數 μm 至 10μm 左右，經計算其平均粒徑約為 2.26 μm (Image-Pro Plus 影像分析軟體)。

圖 5.4 (b) 則是取較大粒徑 Cu₃Pt 粉末的表面形貌圖，由於未經過去合金處理，可觀察到其表面形貌尚屬平坦。

圖 5.4 (c) 則是取較大粒徑 Cu₃Pt 粉末經過去合金處理的表面形貌圖，由於已經過去合金處理，可觀察到其表面有眾多孔蝕形貌，表面粗糙化[73, 161]，與圖 5.4 (b) 有著很大的不同，亦因為去合金過後的表面形貌較為粗糙，故可合理的推測其表面積有明顯的提升。

Cu₃Pt 粉末在經過去合金處理之後，其巨觀形貌與去合金處理之前所差無幾，並無明顯的分別，Cu₃Pt 粉末的粒徑大小亦所差無幾，去合金處理前後主要的差別在於微觀結構。此外，Cu₃Pt 粉末在經過去合金處理之後，不論在何種去合金參數下，其顯微結構並無明顯的差異，皆是表面有眾多的孔蝕形貌，而圖 5.4(c) 為 1.6V-06C 的微觀 SEM 圖。經去合金處理後的 Cu₃Pt 粉末，除了表面有眾多的孔蝕形貌外，上有經去合金過後殘留的 CuPt 合金微小顆粒，其數量眾多且彼此連結，尺寸約為 100 nm 大小，經由 EDX 分析此 CuPt 合金已非原本 Cu₃Pt 合金，其 Cu, Pt 的原子數比請參見表 5.5。

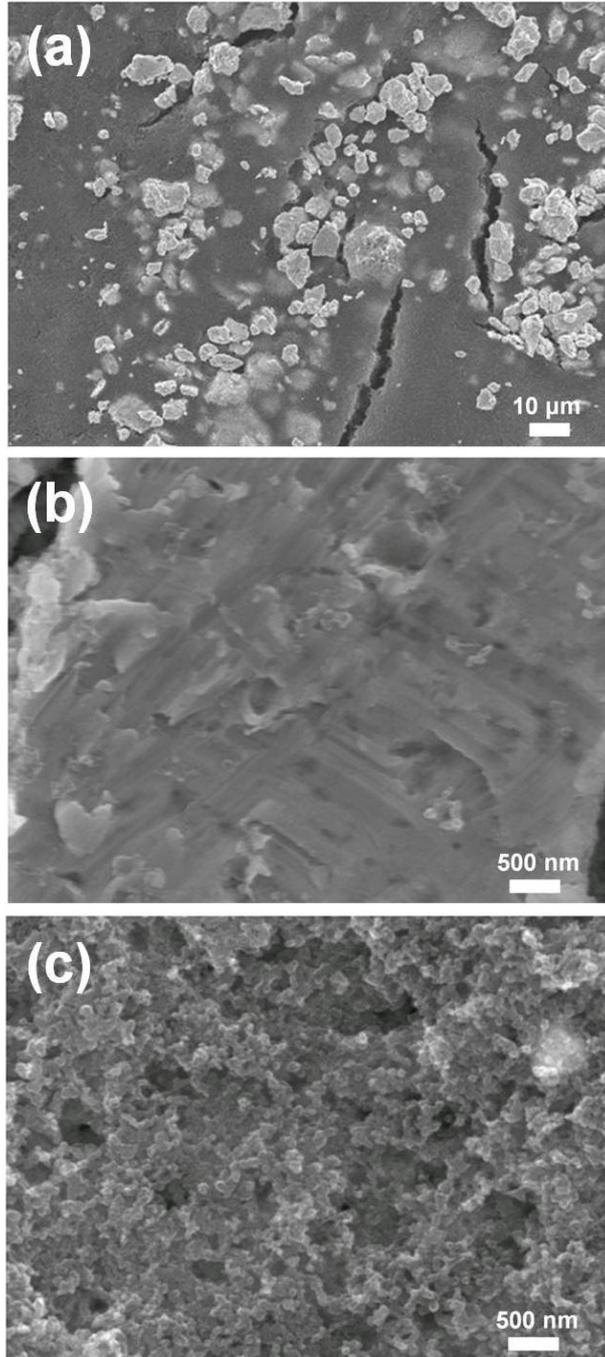


圖 5.4 觸媒 Cu_3Pt 去合金前後之 SEM 圖

(a) 去合金前之巨觀 SEM 圖

(b) 去合金前之微觀 SEM 圖

(c) 去合金後之微觀 SEM 圖

5.5.2.2 成分組成分析

表 5.5 為觸媒 Cu₃Pt 之 EDX (SEM) 成分分析。其中 00V-00C 表示原始觸媒 Cu₃Pt 未經過去合金處理，而 1.6V-03C 表示觸媒 Cu₃Pt 經電化學去合金處理，其電位 1.6V 且電量為 3C，其他以此類推。從表 5.5 中 00V-00C 試片的 EDX 成分分析結果中發現，Cu 與 Pt 的原子比為 74.85：25.15，與實際製程比例 3：1 相當接近。另外從 1.6V-03C、1.6V-06C 與 1.6V-12C 結果中可以發現，隨著去合金程度的增加（電量增加），Cu 的含量比例越來越低，而 Pt 比例也越來越高，因此可初步評估假設觸媒表面的 Cu 與 Pt 含量產生明顯的變化，估計此是因為 Cu 的氧化還原電位較低，比 Pt 更容易解離，因此造成此一現象。（一般而言，SEM 的外加 EDX 系統屬於半定量分析，其影響區域深度約為 1 μm。）

表 5.5 觸媒 Cu₃Pt 之 EDX 成分分析

Sample*	Cu (at%)	Pt (at%)
00V-00C	74.85	25.15
1.6V-03C	46.24	53.76
1.6V-06C	41.29	58.71
1.6V-12C	32.05	67.95

*：00V-00C → 原始觸媒 Cu₃Pt

*：1.6V-03C → 觸媒 Cu₃Pt 經電化學去合金處理，

電位 1.6V 且電量為 3C，其他以此類推。

表 5.6 為觸媒 Cu₃Pt 之 ICP-MS 成分分析。首先在 Cu 與 Pt 的單位含量部分，可以明顯的發現 Cu 的單位含量由 1.06 mg/cm² 下降至 0.3~0.5 mg/cm²，表示經去合金處理後超過半數的 Cu 被大量解離；而 Pt 的單位含量則是由 1.03 mg/cm² 下降至 0.88 mg/cm² 左右，表示有小部分 Pt 在高電位下遭到解離或是掉落。在 Cu 與 Pt 的原子含量比部份，此部分結果趨勢與 EDX 結果一致，皆表示出 Cu 的含量比例快速下降，而 Pt 含量比例也就相對的增高。若將 ICP-MS 與 EDX 結果相互對照，其 Cu、Pt 比例雖然趨勢一致，但是其值的大小卻有明顯的差異，其原因除了可能是因為 EDX 屬於半定量分析而只能供作參考的原因之外，也可能由於 EDX 所能分析的深度約為 1 μm，對尺寸大小為 1~10 μm 的觸媒而言，EDX 的分析結果恰巧表現出觸媒的表面深度 1 μm 的成分比例，因此與 ICP-MS 所表

現的整體觸媒結果比例大不相同的原因，而此一推測恰巧與後面的 XRD 結果 (Fig. 4-2-2) 相符。其中的 Pt/Cu 比例，會應用在 EXAFS 後續的模擬。(Ex: $\text{amp}_{\text{Pt-Cu}}=0.3175*\text{amp}_{\text{Cu-Pt}}$ for 00V-00C，其他依此類推，詳情請參見第 7 章 附錄。)

表 5.6 觸媒 Cu₃Pt 之 ICP-MS 成分分析

元素 \ 濃度 樣品編號	Cu	Pt	Cu_ %	Pt_ %	Pt/ Cu	Cu / Pt
	mg/cm ²	mg/cm ²	at%	at%		
00V-00C	1.06	1.03	75.90	24.10	0.3175	3.15
1.6V-03C	0.48	0.98	60.18	39.82	0.6617	1.51
1.6V-06C	0.45	0.95	59.20	40.80	0.6892	1.45
1.6V-12C	0.34	0.88	54.01	45.99	0.8515	1.17

5.5.2.3 晶體結構分析

圖 5.5 與 5.6 為觸媒 Cu₃Pt 之 XRD 圖，圖 5.5 為觸媒 Cu₃Pt 經去合金處理之 XRD 圖，圖 5.6 則為局部放大之 XRD 圖。從圖 5.5 的 XRD 圖中可明顯得知 00V-00C 觸媒 Cu₃Pt 為 FCC 結構，其主要特徵峰值分別為 42.244° (111)、49.187° (200)、72.122° (220) 以及 87.307° (311)。圖中有些較為明顯的雜訊則為碳材的特徵峰。

此外經過去合金處理 1.0V-03C 試片的 XRD 圖與 00V-00C 的結果相較，並無明顯的變化，表示電位不足不會產生第二相。但是當電位施加到 1.6V 左右時，即 1.6V-03C 試片的 XRD 圖中，在主峰 42.244° (111) 的左側約 40.5° 左右，可明顯觀察到開始出現另一個新的峰值，並且此峰的強度隨著去合金程度的增加 (隨電量增加)，此峰的強度也越加明顯，甚至到了 50 庫倫 (1.6V-50C) 左右，已無明顯的 Cu₃Pt 特徵峰。除了主峰之外，其他特徵峰值亦出現此一現象，為方便說明與討論，則將局部區域放大，如圖 5.6。

圖 5.6 為 35°-45° 的局部區間放大。而此新產生的特徵峰估計是 CuPt₃，此表示 Cu₃Pt 在經去合金處理後產生一個新的合金相 CuPt₃，因此才會在 XRD 結果中觀察到兩個相的特徵峰。此部分結果可與 EDX 與 ICP-MS 的論點相應。由於觸媒表面暴露在電解液中，因此可以合理推測觸媒表面直接受到去合金製程的影響，觸媒 Cu₃Pt 表面的 Cu 最先解離至電解液中，使得觸媒表面從原先的 Cu₃Pt 合金

相轉為 CuPt_3 合金相，但是觸媒中心部分則未直接接觸電解液，因此在去合金過程的初期，仍保有原本的 Cu_3Pt 合金相，因此才會在 1.6V-03C、1.6V-06C 與 1.6V-12C 等試片中，觀察到兩種金屬相，因此可說明此觸媒為一種核-殼結構（core-shell；core = Cu_3Pt ，shell = CuPt_3 ），只是結構尺寸為微米級，另外在 Mani 的研究中，亦有類似的結果[162]。1.6V-50C 試片在 SEM 的觀察底下，其尺寸、結構皆與一般經去合金處理後的形貌所差無幾，但是其結構卻已由 Cu_3Pt ，幾乎轉為 CuPt_3 ，此結果恰好可驗證 Sieradzki 等[130]的滲透理論，溶液可藉由 LN 金屬所組成的連續路徑（Percolating Cluster）滲入合金的內部繼續腐蝕。

此外，在其他有關去合金的文獻中，如合金 CuAu 與 CuPd [163, 164]在低於臨界電位下經過去合金製程，其表面亦有新的相產生，但是都只在表面，僅約 5~10 層原子層；而在[118]文獻中，根據 Fritz 的估計，合金 CuAu 在低於臨界電位下經過去合金製程，Cu 受到影響而解離的深度約 15~30 層原子層。相較於本實驗中，本實驗因為所施加的外加電位較高，可能會導致影響的深度較深。



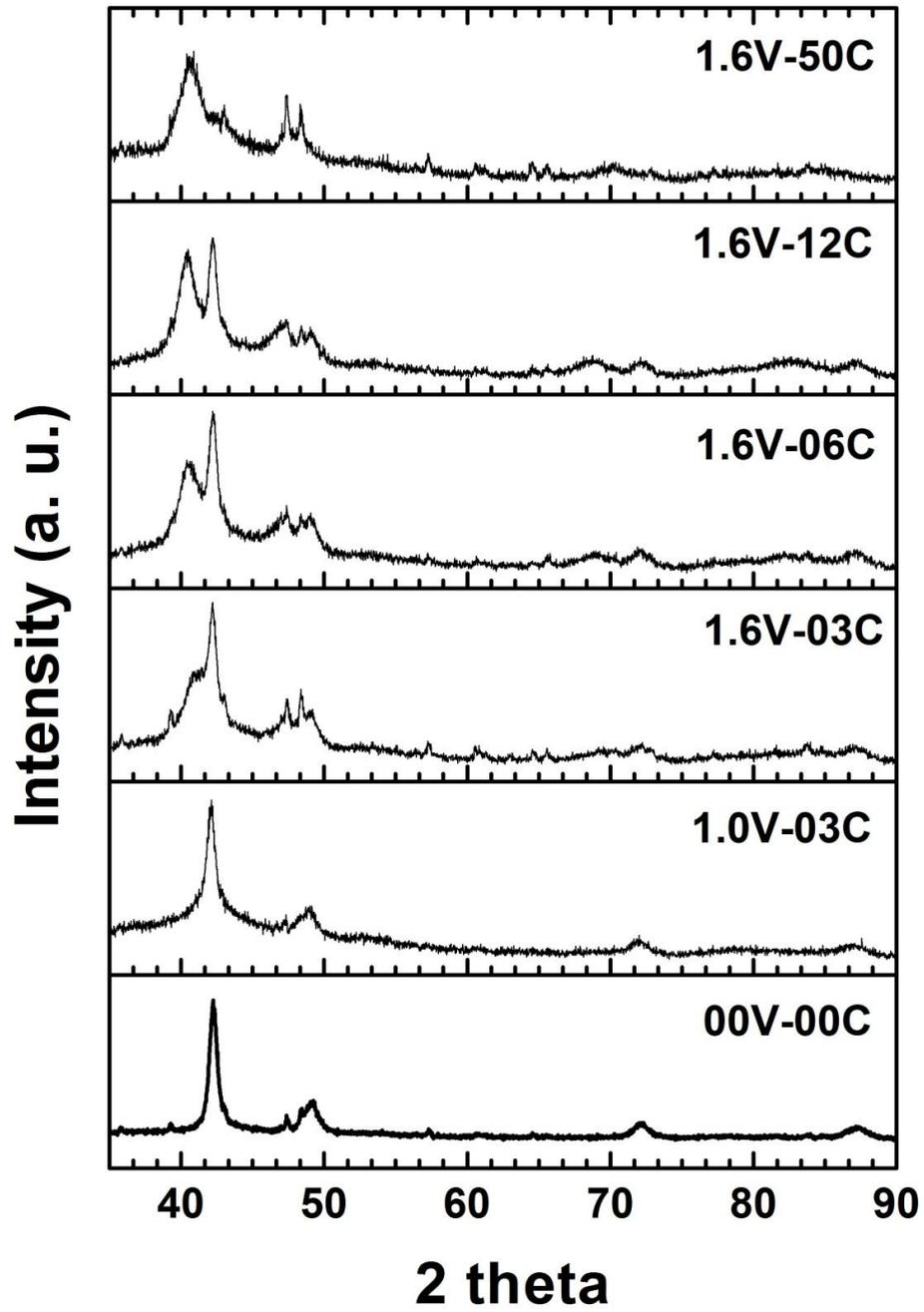


圖 5.5 觸媒 Cu_3Pt 經去合金處理之 XRD 圖

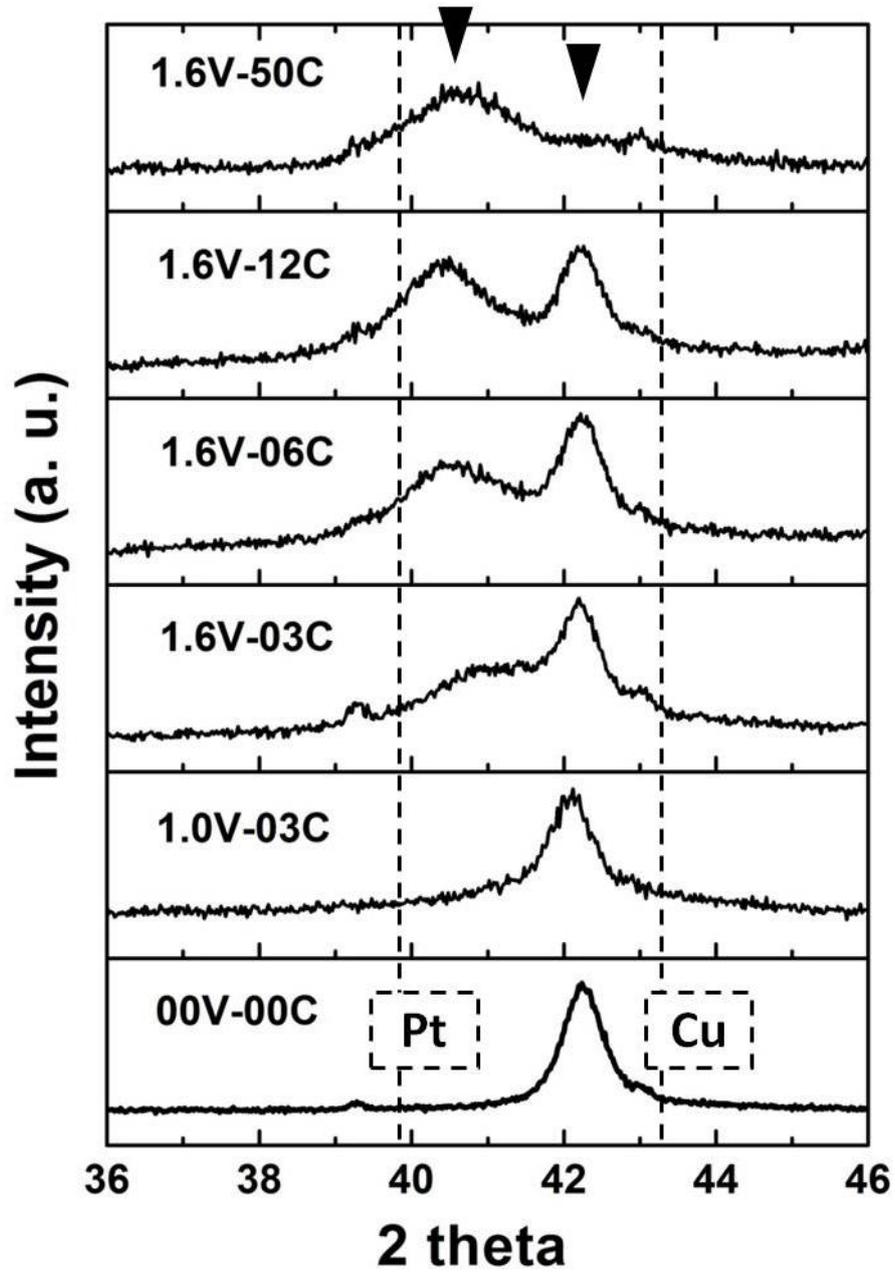


圖 5.6 觸媒 Cu₃Pt 經去合金處理之局部放大 XRD 圖

5.5.3 Cu₃Pt 之電化學特性分析

5.5.3.1 甲醇氧化反應

圖 5.7 為 Cu₃Pt 合金在經過去合金前後的甲醇氧化循環曲線 CV 圖，溶液為 0.5 M H₂SO₄ 與 1.0 M CH₃OH，掃描速度為 20 mV/s，所取圈數為第 2 圈。首先比較 0V/0C 與 1.6V/3C_-0.2~0.9V 此兩條曲線，此兩條曲線分別表示 Cu₃Pt 未經去合金處理，以及 Cu₃Pt 經過 1.6V/3C 去合金處理對甲醇氧化的效果，圖中可明顯的發現經過去合金處理後，經去合金處理的 Cu₃Pt 觸媒擁有較佳的甲醇氧化效能，而此一結果與其他相關文獻結果皆大致相符[165-167]。唯在本實驗中，經去合金處理過的 Cu₃Pt 觸媒並無明顯的陽極、陰極波峰值，其甲醇氧化曲線為一直線，且不論是陽極掃描或是陰極掃描，此表示試片表面有大量的觸媒仍未對甲醇進行氧化反應，故才會使得觸媒反應未到達一個極限值。因此將 CV 所掃描的電位範圍增加至 -0.2~1.2 V 與 -0.2~1.5 V，可發現當電位到達 1.2V 時，觸媒仍有部分仍未參與甲醇反應，而直至 1.4 V 觸媒才有一個最高極限反應，且其陰極掃描波峰值也相對較小。而此去合金製程所產生直線往返的甲醇氧化結果，在多次 CV 掃描的結果中亦可發現，多篇文獻曾直接使用 CV 法來對觸媒進行去合金反應[165-167]，故在針對觸媒對甲醇氧化反應的 CV 圖中，進行越多圈數的掃描亦是一種對觸媒的去合金處理。

在圖 5.8 為未經去合金處理的 Cu₃Pt 觸媒在甲醇氧化的 CV 圈數變化圖 (0.5 M H₂SO₄ 與 1.0 M CH₃OH，掃描速度為 20 mV/s，-0.2~0.9 V vs Ag/AgCl)。圖中可明顯的發現，隨著掃描圈數的增加，其起始電位往低電位移動，而陽極掃描波峰與陰極掃描波峰有往高電位的趨勢。起始電位往低電位移動通常表示觸媒的材料性質有所變化或是觸媒表面積增加，觸媒僅需要較小的電位即可進行甲醇氧化的反應。而陽極掃描波峰與陰極掃描波峰有往高電位的趨勢，在其他觸媒的去合金行為相關文獻並不常見，並且在本研究團隊中亦未有此一如此明顯的狀況 [165-167]，一般而言經去合金處理後的 Pt 合金觸媒，其 I_f 有明顯的增加趨勢，而 V_f 較無明顯的特定變化。在本文實驗中，雖然陽極掃描波峰尚未產生表示有足量的觸媒仍可提供參與甲醇氧化的反應，但是掃描波峰往高電位移動亦表示觸媒的反應較為緩慢，需要更大的電位才能參與反應，故在此推論在其他相關的去合金相關文獻中，其觸媒大小皆為奈米等級，因此經去合金處理後，其所顯露的 Pt 大多直接暴露在含甲醇的電解液中，故 Pt 可立即氧化甲醇並直接將其電流值表現出來，所以可明顯的觀察到 I_f 的增加，而 V_f 並無明顯的增加；但是在本文實驗中，其觸媒大小為微米等級(可見圖 5.4 之 SEM 圖)，最大的觸媒約至 10 μm，經去合金後的觸媒，其裸露在觸媒表面的 Pt 將其氧化甲醇的電流值直接貢獻在電化學反應，因此可觀察到電流值的增加，此一論點與前述的去合金文獻大致相

同，但由於本實驗的觸媒尺寸最大約至 10 μm ，根據 Sieradzki 等的滲透理論 [130-132]，電解液藉由對 Cu 的選擇性解離，進而滲入合金的內部並繼續腐蝕，而此也提供了更多 Pt 在溶液中暴露的機會，使得有更多的 Pt 可供進行甲醇氧化，但是相對的，含甲醇的電解液要滲透進入觸媒內部的 Pt 並進行甲醇氧化反應，使一步驟則會直接的減緩 Pt 氧化甲醇的效能，即造成陽極掃描電位向高電位偏移的原因。

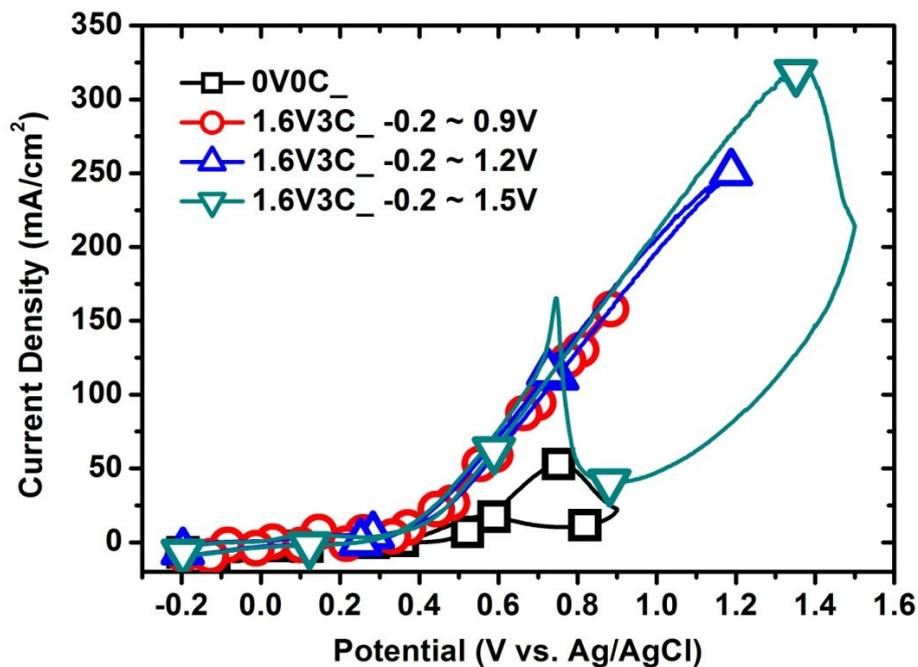


圖 5.7 觸媒 Cu_3Pt 經去合金處理前後在不同掃描範圍之 CV 圖

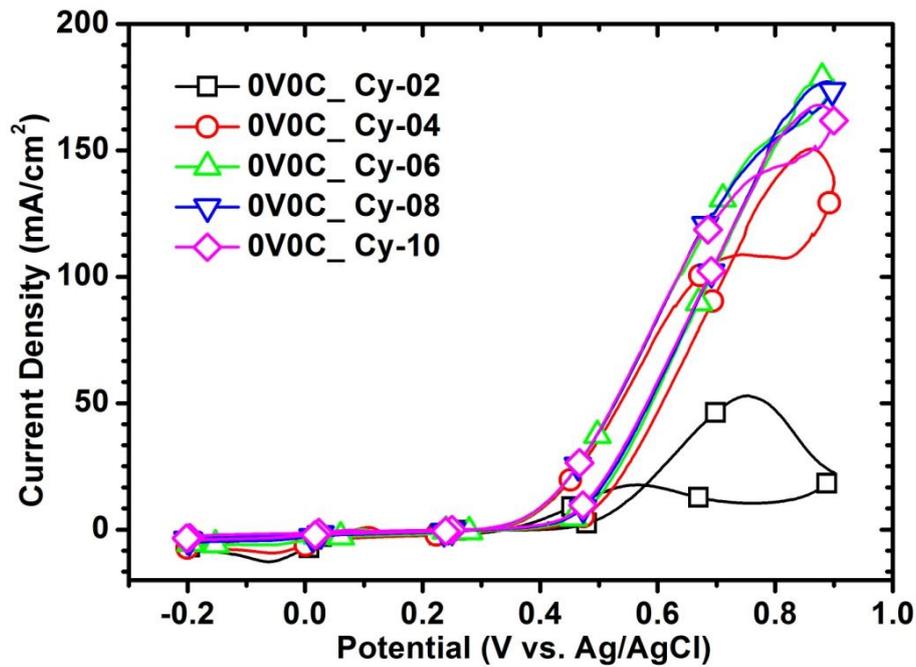


圖 5.8 觸媒 Cu_3Pt 經去合金處理前在不同掃描圈數之 CV 圖

5.5.3.2 氫吸脫附反應

圖 5.9、5.10 為 Cu_3Pt 觸媒未經過去合金處理以及 Cu_3Pt 觸媒分別經過 1.6V-3C、1.6V-6C、1.6V-12C 去合金處理的氫吸脫附實驗結果，從圖中可發現觸媒經過去合金處理後，其 Pt 暴露的表面積增加，尤其是未經去合金處理的觸媒雖只經過 3C 的去合金處理(約小於 1 分鐘的時間)，但其電化學表面積有明顯的增加趨勢，由原本未經去合金處理的 111.33 cm^2 增加至 209.74 cm^2 (3C)，反而在經過去合金處理後雖然去合金電量增加兩倍，但是電化學表面積也只有約略增加的情況，6 C 與 12 C 分別為 225.69 cm^2 與 250.02 cm^2 。

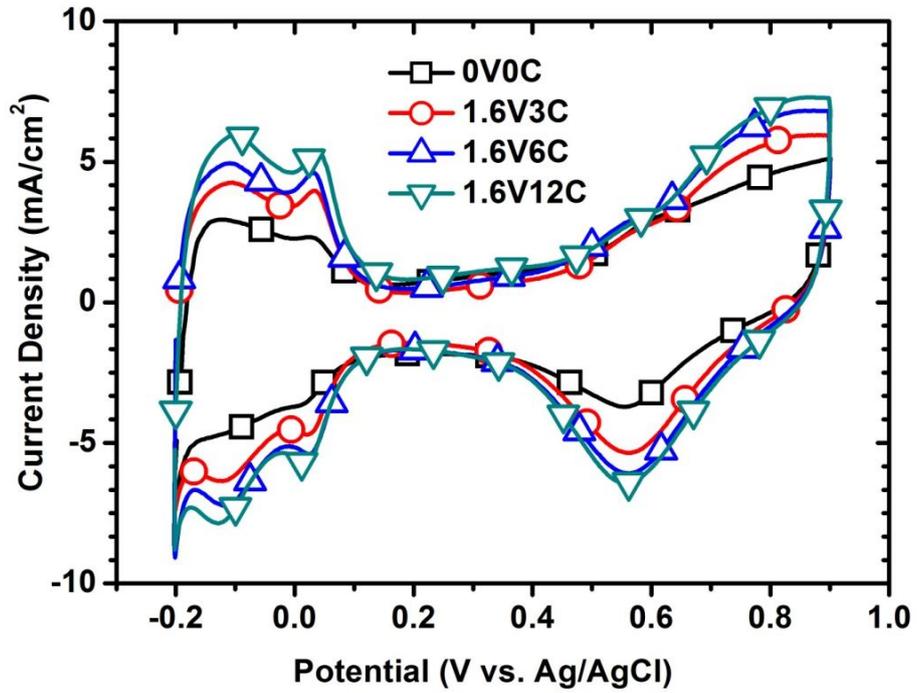


圖 5.9 觸媒 Cu₃Pt 經去合金處理後之氫吸脫附曲線圖

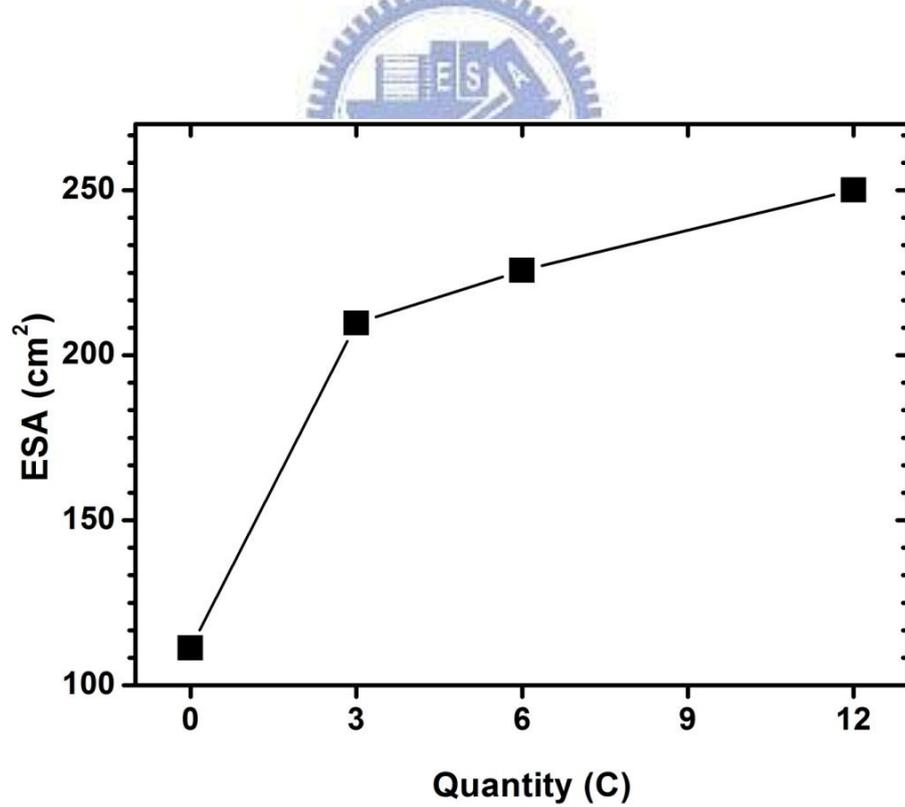


圖 5.10 觸媒 Cu₃Pt 經去合金處理後之電化學表面積圖

5.5.4 X 光吸收光譜分析

5.5.4.1 X 光吸收近邊緣結構

X 光吸收近邊緣結構分析 (XANES; X-ray Absorption Near Edge Structure) 主要是指中心原子的內層軌域電子在吸收能量後躍升至外層軌域的波動表現, 並且因電子的多重散射而產生不同形狀的波紋, 其中電子因躍升而產生的能量偏移與中心原子的氧化價數成一比例關係, 故可藉由 XANES 來判斷金屬中心原子的氧化價數變化, 詳情可參考章節 2.6 X 光吸收光譜。

圖 5.11、5.12 分別為觸媒 Cu_3Pt 合金觸媒 (00V-00C) 與經過去合金處理後 (1.6V-03C、1.6V-06C 以及 1.6V-12C) 的 Pt L_{III}-edge 與 Cu K-edge 之 XANES 圖譜, 其中 Pt 之參考樣品為 Pt reference foil (Pt^0), 而 Cu 之參考樣品為 Cu reference foil (Cu^0)。

圖 5.11 為 Pt L_{III}-edge 的 XANES 圖譜, 其 White Line (即 Edge) 表示 Pt 內層 $2p_{3/2}$ 軌域的電子躍遷至 $5d_{5/2}$ 軌域。一般而言, 如果 $5d_{5/2}$ 軌域的空電子越多, White Line 的峰值越高, $5d_{5/2}$ 軌域的空電子越少, White Line 的峰值則越低。一般研究人員認為當試片的 Pt L_{III}-edge 的 White Line 處峰值高度大於 Pt reference foil (Pt^0) 時, 表示此時的 Pt 呈現氧化態, 且氧化價數越高, 峰值越大, 這是因為當 Pt 形成氧化物, 失去外層軌域電子, 所以在 White Line 處的吸收度較高 (即峰值較高); 但在本研究中, 試片的峰值強度皆比 Pt reference foil 來得低, 表示試片中的 Pt 呈現金屬態, 且此 Pt 在 $5d_{5/2}$ 軌域的空電子較少, 推測此外層軌域電子的獲得來自於自身其他軌域電子, 而非如同其他氧化物一般來自其他元素電子。

而圖 5.12 為 Cu K-edge 的 XANES 圖譜, 其 White Line (即 Edge) 表示 Cu 內層電子從 $1s$ 軌域跳躍至 $4p$ 軌域。如果 $4p$ 軌域的空電子越多, White Line 的峰值會往右移, $4p$ 軌域的空電子越少, White Line 的峰值則往左移。如果當試片的 Cu K-edge 的 White Line 處峰值位置在 Cu reference foil (Cu^0) 右側時, 表示此時的 Cu 呈現氧化態, 且氧化價數越高, 峰值越往右移, 這是因為當 Cu 形成氧化物, 失去外層軌域電子, 所以在 White Line 處的吸收度較大 (即峰值右移)。但在本研究中, 試片的峰值位置皆比 Cu reference foil 來得低, 表示試片中的 Cu 呈現金屬態, 且此 Cu 在 $4p$ 軌域的空電子較少, 推測此外層軌域電子的獲得來自於自身其他軌域電子, 而非如同其他氧化物一般來自其他元素電子。

從圖 5.11 的 Pt L_{III}-edge 與圖 5.12 的 Cu K-edge 之 XANES 圖中得知, Pt 的外層 $5d_{5/2}$ 軌域與 Cu 的外層 $4p$ 軌域皆是未填滿電子的空缺較少, 表示有電子分

別填滿 Pt 與 Cu 兩者的外層軌域，在其他合金文獻中，亦有此一現象[168]；此情況與氧化物不同，以 RuO_2 為例，一般認為 Ru 外層軌域的電子已經給予 O，所以當 Ru 的氧化價數越高（即失去的電子越多），Ru 外層軌域未填滿電子的空缺越多，所表現出來的 White Line 峰值越往右移[169]。在本實驗的 CuPt 合金中，發現 Pt 與 Cu 兩者的外層軌域皆已填滿更多電子，推測這是由於 Cu 與 Pt 形成合金時，與鄰近原子形成混成軌域，推測此外層軌域電子的獲得可能來自於自身其他軌域電子，而非如同其他氧化物一般是來自其他元素電子，否則無法解釋為何 Cu 與 Pt 的外層軌域同時獲得更多的電子。

由圖 5.11 中的 Edge 處可知，所有試片的峰值強度皆比 Pt reference foil 來得低，因此可知觸媒 Cu_3Pt 合金觸媒在經過去合金處理前、後，Pt 皆為金屬態，而非氧化態。而在圖 5.12 中同樣可藉由 Edge 的強度位置，判別 Cu_3Pt 合金觸媒中的 Cu 為金屬態的 Cu。在此證明 Cu_3Pt 合金觸媒在經過去合金處理過程之後，其內部的 Pt 與 Cu 金屬元素仍為金屬態，表示在去合金處理（陽極電壓電流）的過程中，Pt 與 Cu 是以離子態的方式解離至電解液中，並非是以氧化的方式存在試片之中。

此外，一般對氧化物的判定，在 L_{III} -edge 的 XANES 圖譜中，是以 White Line 峰值的『強度大小』來判定，但在 K-edge 中，則是以 White Line 峰值的『位置』來判定，在本研究中對此原因做一個可能性的推測，推測其原因是因為對 L_{III} -edge 而言，White Line 的強度是表示 $2p_{3/2}$ 軌域的電子跳躍至 $5d_{5/2}$ 軌域，此為單一軌域能量，故能量的吸收以高低做為表現；對 K-edge 而言，White Line 的強度是表示 $1s$ 軌域跳躍至 $4p$ 軌域，但對 $4p$ 軌域而言，如果 $4d$ 軌域為空軌域，此 p 軌域很容易與 d 軌域形成 d - p 混成軌域 (Hybridization)，此為連續軌域能量，並非單一軌域能量，故能量的吸收是一種連續狀態的表現。

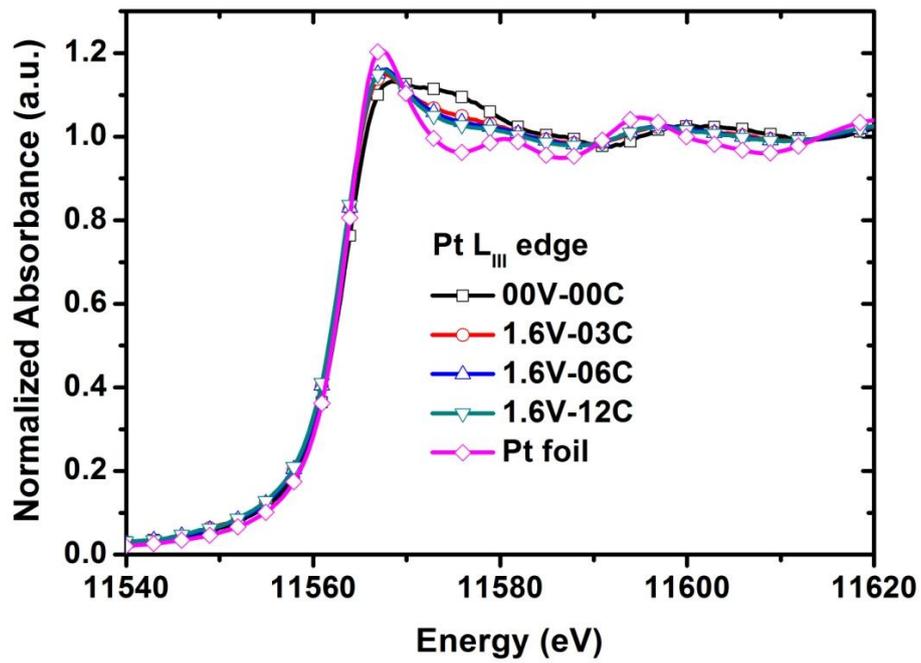


圖 5.11 Cu₃Pt 在不同去合金程度下，Pt L_{III} edge 之 XANES 圖譜
(00V-00C、1.6V-03C、1.6V-06C 以及 1.6V-12C)

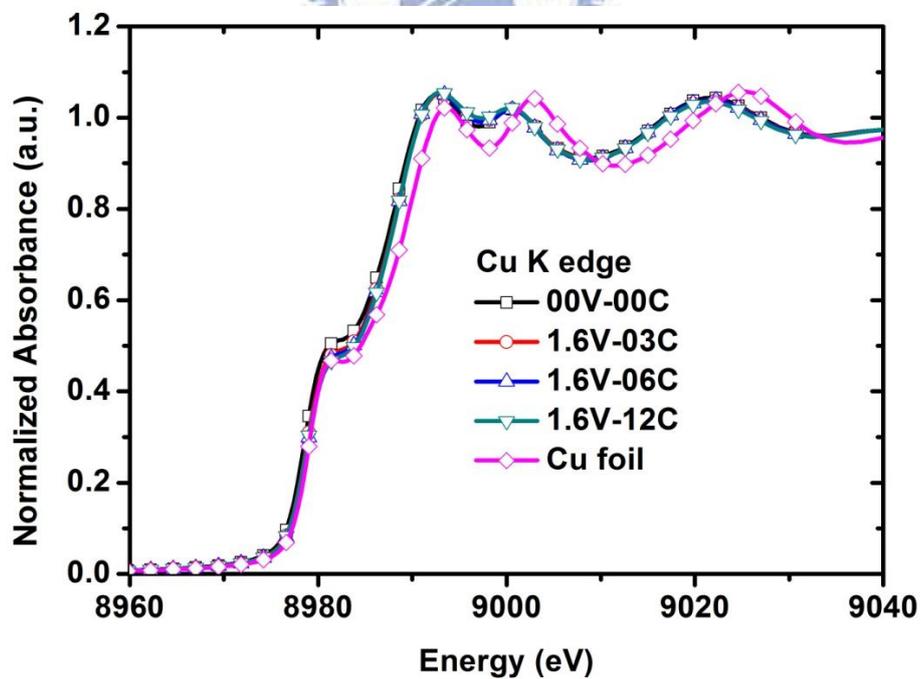


圖 5.12 Cu₃Pt 在不同去合金程度下，Cu K edge 之 XANES 圖譜
(00V-00C、1.6V-03C、1.6V-06C 以及 1.6V-12C)

5.5.4.2 延伸 X 光吸收微細結構分析

延伸 X 光吸收微細結構 (EXAFS; Extended X-ray Absorption Fine Structure) 為中心原子產生之散射波與鄰近原子之背向散射 (Back Scattering) 發生建設性或破壞性干涉所產生的單一散射波動震盪模式, 其中不同原子序的元素會產生不同形式的背向散射波, 因此可用來判斷鄰近周圍原子的種類、配位數、鍵長及排列的序化程度, 詳情可參考章節 2.6 X 光吸收光譜。

圖 5.13 為各觸媒 Cu_3Pt 在不同去合金程度下, Pt L_{III} edge 之 R-space 圖, 而圖 5.14 為各觸媒 Cu_3Pt 在不同去合金程度下, Cu K edge 之 R-space 圖。皆是將各試片之 EXAFS 圖經過 k^3 加權 (k^3 -weight) 所得的 k-space 波形函數圖, 再經過傅立葉轉換 (Fourier Transform) 後所得, 而各試片各別的 k-space 圖、R-space 圖其實驗結果與模擬結果均在第 7 章 附錄中。

首先在圖 5.13 的 Pt L_{III} edge 之 R-space 圖中, 可以觀察到 Pt reference foil 曲線相較於其他試片 00V-00C、1.6V-03C、1.6V-06C 與 1.6V-12C 有明顯的不同。

首先比較 Pt reference foil 與試片 00V-00C (未經去合金處理), 可發現 Pt reference foil 的峰值位置偏右, 且強度較強, 表示對單一 P 原子而言, 附近的出現的第一層原子距離較遠, 且數量較多, 即配位數較高。這是由於在 Pt reference foil 中, 只有 Pt 的存在, 故以 Pt 為中心原子向外的第一層原子亦同樣為 Pt, 故表現出來的原子間距 (Bond Distance) 即為 Pt-Pt, 且 Pt reference foil 為一金屬薄片, 而非微米級顆粒, 故配位數較高; 而試片 00V-00C 為未經去合金處理試片, 試片中包含 Pt 與 Cu 兩種元素, 故 R-space 圖中的峰值為 Pt-Cu 與 Pt-Pt 的兩種距離所共同表現出來 (在圖 5.11 中已得知此 Pt、Cu 皆為金屬態, 無其他氧化物存在), 其中 Pt-Cu 的原子間距又比 Pt-Pt 較短*, 故試片的峰值位置偏左, 而試片中的 Cu_3Pt 又為顆粒狀, 且經過機械合金法處理過後, Cu_3Pt 有較多的缺陷, 故造成其配位數較低。

* (PS : Pt-Pt = 2.74 Å、Pt-Cu = 2.56 Å、Cu-Cu = 2.51 Å)

再比較圖 5.13 中 00V-00C、1.6V-03C、1.6V-06C 與 1.6V-12C 等試片 Pt 的 R-space 峰值, 可發現 Pt 與第一層原子的平均距離, 隨著去合金程度的增加而有微微增加的趨勢, 配位數則是呈現下降的趨勢, 此與配位數 (圖 5.15 與圖 5.16) 和原子間距 (圖 5.17) 有關, 其變化原因則會與後續的模擬數據作一併的討論。

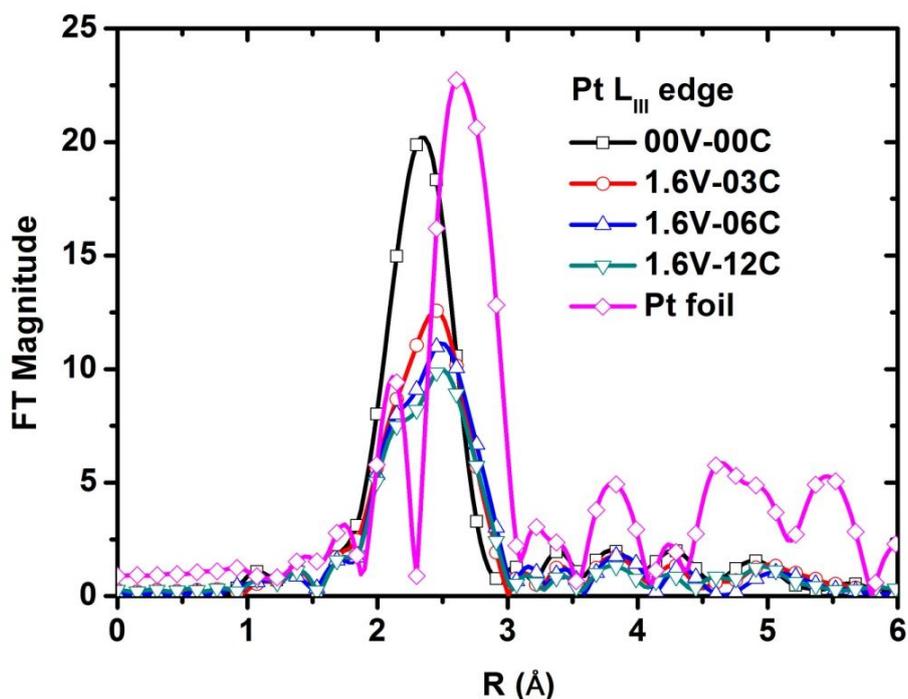


圖 5.13 Cu_3Pt 在不同去合金程度下，Pt L_{III} edge 之 R-space 圖
(00V-00C、1.6V-03C、1.6V-06C 以及 1.6V-12C)

在圖 5.14 的 Cu K edge 之 R-space 圖中，可以觀察到 Cu reference foil 曲線與其他試片 00V-00C、1.6V-03C、1.6V-06C 與 1.6V-12C 略有差異。

首先比較 Cu reference foil 與試片 00V-00C，首先可以看到試片 00V-00C 的峰值強度較低且峰值位置偏右，表示試片 00V-00C 經過機械合金後，其配位數有明顯的下降趨勢，主要原因來自經過機械合金後，會產生較多的缺陷，故造成配位數下降，此外試片中 Cu_3Pt 為微米級顆粒亦是原因之一，至於峰值位置偏右則是因為對試片 00V-00C 而言，部分的 Cu 原子，其周圍的第一層原子為 Pt，故造成試片 Cu 的 R-space 峰值有微微右移增加的趨勢。

再比較圖 5.14 中 00V-00C、1.6V-03C、1.6V-06C 與 1.6V-12C 等試片 Cu 的 R-space 峰值，可發現各試片 Cu 的 R-space 差異並不大，此結果與圖 5.14 中 Pt 的 R-space 結果差異頗多，且與表 5.6 觸媒 Cu_3Pt 之 ICP-MS 成分分析結果中，Cu 含量明明有劇烈變化的結果似乎不符，此與配位數（圖 5.15 與圖 5.16）以及原子間距（圖 5.17）有關，其變化的原因則會在後續的模擬數據中一併討論。

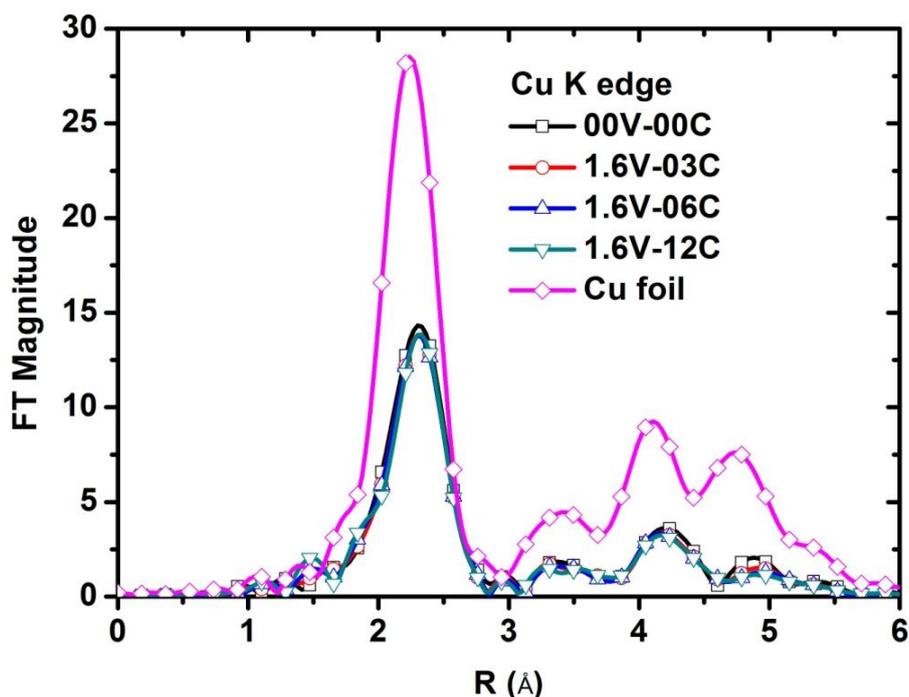


圖 5.14 Cu_3Pt 在不同去合金程度下，Cu K edge 之 R-space 圖
(00V-00C、1.6V-03C、1.6V-06C 以及 1.6V-12C)

圖 5.15 為觸媒 Cu_3Pt 經模擬後，不同程度去合金下（庫倫）之各別配位數 $N_{\text{Pt-Cu}}$ 、 $N_{\text{Pt-Pt}}$ 、 $N_{\text{Cu-Cu}}$ 與 $N_{\text{Cu-Pt}}$ 圖。其中， $N_{\text{Pt-Cu}}$ 表示以 Pt 為中心原子，其周圍為 Cu 原子的配位數， $N_{\text{Pt-Pt}}$ 表示以 Pt 為中心原子，其周圍為 Pt 原子的配位數，同理如 $N_{\text{Cu-Cu}}$ 與 $N_{\text{Cu-Pt}}$ 。

從圖 5.15 中，Pt 為中心原子的配位數 $N_{\text{Pt-Pt}}$ 與 $N_{\text{Pt-Cu}}$ 在經過去合金製程後有明顯的趨勢變化， $N_{\text{Pt-Pt}}$ 與隨著去合金程度的增加而上升，而 $N_{\text{Pt-Cu}}$ 與隨著去合金程度的增加而下降；反觀以 Cu 為中心原子的配位數 $N_{\text{Cu-Pt}}$ 與 $N_{\text{Cu-Cu}}$ 的變化則較少。

首先討論以 Pt 為中心原子部分，配位數 $N_{\text{Pt-Cu}}$ 下降與 $N_{\text{Pt-Pt}}$ 的增加：對中心原子 Pt 而言，其原本的配位數 $N_{\text{Pt-Cu}}$ 與 $N_{\text{Pt-Pt}}$ 分別約在 7.5 與 2 左右，表示對單一 Pt 原子而言，其周遭原子平均約有 7.5 個 Cu 與 2 個 Pt，但由於受到去合金製程的影響 Cu 逐漸因解離而逐漸減少，因此 $N_{\text{Pt-Cu}}$ 逐漸下降至 4~3.5 左右。對 $N_{\text{Pt-Pt}}$ 而言，Pt 較不受解離的影響，故 Pt 周圍繼續排列 Pt 的數目比例也就逐漸增加，並增加至 5~4.5 左右。

其次討論以 Cu 為中心原子部分，配位數 $N_{\text{Cu-Cu}}$ 些微下降與 $N_{\text{Cu-Pt}}$ 些微增加：對中心原子 Cu 而言，其原本的配位數 $N_{\text{Cu-Cu}}$ 與 $N_{\text{Cu-Pt}}$ 分別約在 5.8 與 2.2 左右，

表示對單一 Cu 原子而言，其周遭原子平均約有 5.8 個 Cu 與 2.2 個 Pt，在去合金製程的影響下，雖然 Cu 逐漸因解離而逐漸減少，但 $N_{\text{Cu-Cu}}$ 與 $N_{\text{Cu-Pt}}$ 的變化卻不大， $N_{\text{Cu-Cu}}$ 與 $N_{\text{Cu-Pt}}$ 分別依然保持約在 5.5 與 2.5 左右，其變化並不大，但是在 ICP-MS (表 5.6) 中 Cu 含量明明有劇烈的變化，卻是為何在 EXAFS 中無明顯的變化呢？這似乎與 Pt 的 R-space 的變化不成比例？此部分的原因有二：(a) 經去合金處理後的部份 Cu 被解離至電解液中，所以被解離的 Cu 其狀態無法用 EXAFS 表現出來，Cu 所能表現的 R-space 仍是以在觸媒中心內部的 Cu 為主，這一點與尚留在觸媒外部表面的 Pt 有很大的不同，故 Pt 的 R-space 變化比 Cu 的 R-space 變化來的明顯。(b) 雖然經去合金之後，Cu 被解離很多，但是畢竟 Cu 仍是占半數以上 (就原子比而言)，在 1.6V-12C 的條件下 Cu 仍占有 54%，故 Cu 與第一層原子間的距離變化並不大。雖然配位數 $N_{\text{Cu-Cu}}$ 與 $N_{\text{Cu-Pt}}$ 的變化不大，但是些微的變化依然透露出部分訊息： $N_{\text{Cu-Cu}}$ 的些微下降表示單一 Cu 原子的周圍，Cu 逐漸的減少，而 $N_{\text{Cu-Pt}}$ 的些微增加則亦相對的表示單一 Cu 原子的周圍，Pt 逐漸的增加。

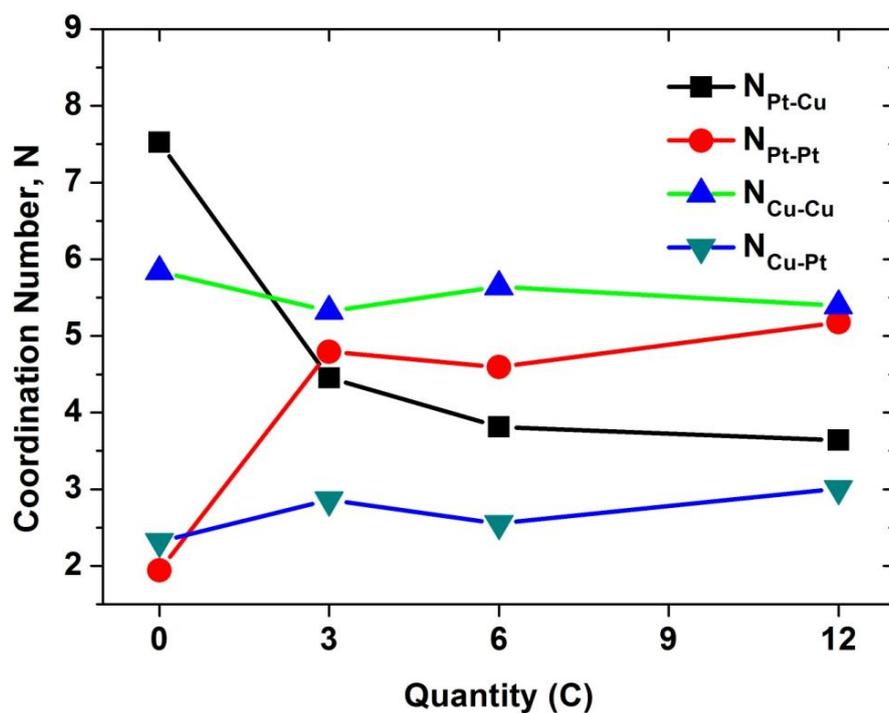


圖 5.15 Cu_3Pt 在不同去合金程度下，各別中心原子配位數關係圖
(0C、3C、6C 以及 12C)

圖 5.16 為觸媒 Cu_3Pt 經模擬後，不同程度去合金下(庫倫)之總配位數 $N_{\text{Pt-total}}$ 與 $N_{\text{Cu-total}}$ 圖，其中 $N_{\text{Pt-total}}$ 表示以 Pt 為中心原子，周圍所有的原子配位數總合 ($N_{\text{Pt-total}} = N_{\text{Pt-Cu}} + N_{\text{Pt-Pt}}$)，而 $N_{\text{Cu-total}}$ 表示以 Cu 為中心原子，周圍所有的原子配位數總合 ($N_{\text{Cu-total}} = N_{\text{Cu-Cu}} + N_{\text{Cu-Pt}}$)。由圖 5.16 中可以發現 $N_{\text{Pt-total}}$ 有明顯下降而 $N_{\text{Cu-total}}$ 微微增加的趨勢。

Cu_3Pt 合金觸媒經過去合金處理過後，經由 ICP-MS 可知 Cu 被大量的解離，且經由 XRD 可知在長時間的高電位去合金處理可使得觸媒中心內部的 Cu 亦被解離，故藉由滲透理論可推測，電解液滲透進入由 Cu 所形成連續路徑往 Cu_3Pt 合金內部進行選擇性解離，而此連續路徑則會在合金內部形成所謂的孔隙(Void)，隨著 Cu 因快速解離而掉落，造成新的空隙產生，而 Pt 的遷移速度較慢[72]，導致此空隙隨去合金時間的增加，孔隙亦逐漸增多，通常此孔隙都非常微小，無法使用 SEM 或是 TEM 觀察到，需將其重新經過熱處理，使其原子重新排列，使孔隙彼此聚集才能看到[72, 120]。故對單一中心原子 Pt 而言， Cu_3Pt 合金內部在經過去合金處理之後，其內部的孔隙會大量的增加，而孔隙的周圍大多為 MN 的 Pt 所包圍 (LN 的 Cu 大多被解離)，因此造成 $N_{\text{Pt-total}}$ 會由原本的 9.5 些微下降至 8.8。但是對單一中心原子 Cu 而言，形成連續路徑的 Cu 大多數被解離並形成孔隙，而所能留下來的 Cu 大多尚未形成連續路徑，換言之，在經過去合金處理後，較低配位數的 Cu 被解離或是形成自由路徑，而較高配位數的 Cu 則是尚未被解離或是被 Pt 所保護[114, 118]，因此 $N_{\text{Cu-total}}$ 也就會逐漸增加，但是由於 Cu 的整體含量至少仍在 54% 半數以上，因此 $N_{\text{Cu-total}}$ 只有些微的增加。

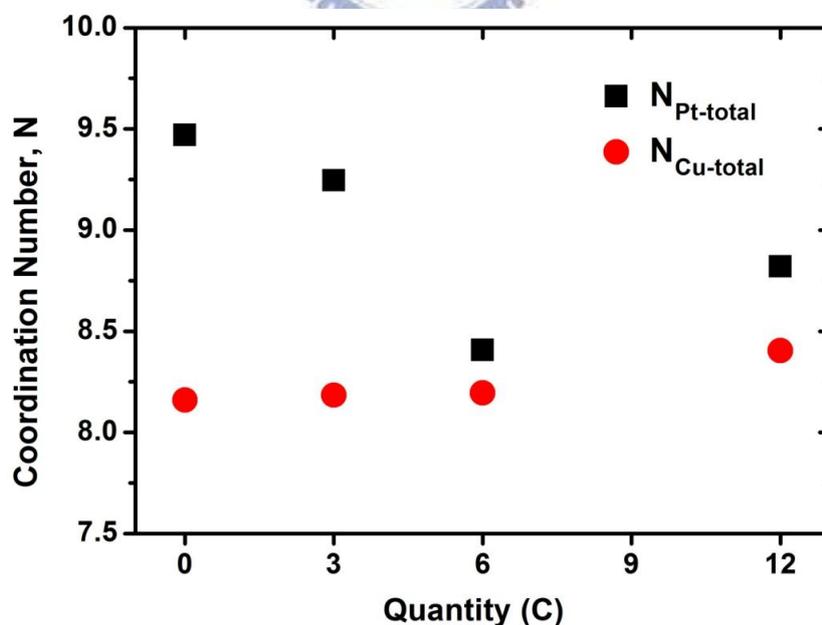


圖 5.16 Cu_3Pt 在不同去合金程度下，中心原子總配位數關係圖
(0C、3C、6C 以及 12C)

圖 5.17 為觸媒 Cu_3Pt 經模擬後之原子間距 ($R(\text{Å})$; Bond Distance) 相關圖，而圖中虛線表示在模擬過程中所假設的理論原子間距。首先可以明顯的觀察到觸媒 Cu_3Pt 的 Pt-Pt 鍵長隨著去合金程度的增加而有明顯的增長，而 Pt-Cu 與 Cu-Cu 鍵長則是略為增加，這主要是由於隨著 Cu 的被解離，導致 Pt-Pt 鍵長的含量比增加，而 Pt-Pt 的原子間距又比 Pt-Cu 或是 Cu-Cu 來的大，因此對單一晶體結構而言，此置換型的 Cu_3Pt 結構，有部份轉換為 CuPt_3 結構，故其單位晶格的距離亦會逐漸增加，所以在圖 5.17 中可觀察到不論是 Pt-Pt、Pt-Cu 或是 Cu-Cu 的原子間距都有逐漸增加趨勢。此外，在以 Pt 為中心原子的系統中，由於 $N_{\text{Pt-Pt}}$ 有明顯增加的趨勢，所以使得整體 Pt-Pt 原子間的平均距離會有較為明顯的增加趨勢；而在以 Cu 為中心原子的系統中，其 $N_{\text{Cu-Pt}}$ 與 $N_{\text{Cu-Cu}}$ 的變化趨勢並不十分明顯，因此 Pt-Cu 與 Cu-Cu 的原子間距離變化趨勢也就較不明顯。

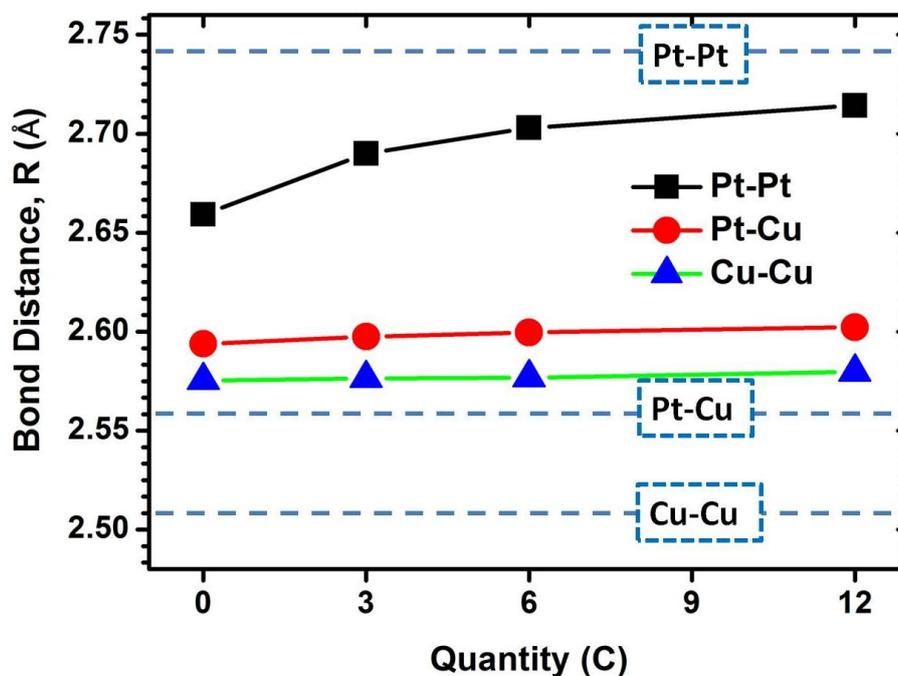


圖 5.17 Cu_3Pt 在不同去合金程度下，各原子間距變化關係圖
(0C、3C、6C 以及 12C)

5.6 小結

1. Cu_3Pt 去合金的臨界電位約在 0.55 V，並在 0.62 V 左右開始進入鈍化區，當電位達至 1.4 V 左右，電流值又開始急遽的增加，表示合金表面有劇烈的電化學反應發生。
2. 經由 SEM 圖可知觸媒 Cu_3Pt 的粒徑大小約在 1~10 μm 之間，經過去合金處理之後，由原本平坦的表面變為充滿微孔隙結構的表面，表示觸媒表面積有明顯的增加。
3. 經由 EDX 與 ICP-MS 結果可大致推斷，觸媒 Cu_3Pt 經去合金處理之後，觸媒 Cu_3Pt 表面與內部的成分含量不同，可能為一個核-殼結構，只是結構尺寸為微米級。
4. 經由 XRD 結果可明顯得知，觸媒 Cu_3Pt 經去合金處理之後，觸媒 Cu_3Pt 開始有新相產生，並推測此新相可能為 CuPt_3 。
5. 經去合金處理後，觸媒 Cu_3Pt 性能有明顯的增加，但是其 V_f 卻有明顯的位移，推測此觸媒尺寸（微米級）與去合金製程有很大的關係。
6. 觸媒 Cu_3Pt 的去合金處理確實可增加其電化學表面積，但是不代表越高程度的去合金處理可得到更明顯的電化學表面積。
7. 經去合金處理後，觸媒 Cu_3Pt 仍為金屬態而非氧化態，表示去合金處理對金屬 Cu 與 Pt 的作用方式是解離而非氧化。
8. 在配位數部分，中心原子 Pt 與周圍原子的原子間距隨著去合金程度的增加而上升，主要是由於 Pt-Pt 鍵含量比的增加；但是對中心原子 Cu 而言，並不隨著去合金程度的增加而有明顯的變化，主要是由於被解離的 Cu 狀態無法用 EXAFS 表現出來，Cu 所能表現的 R-space 仍是以在觸媒中心內部的 Cu 為主，此與尚留在觸媒外部表面的 Pt 有很大的不同，再者，經去合金後 Cu 仍是佔原子比的半數以上。
9. 在鍵長部分，Pt-Pt 鍵長有明顯的增加，而 Pt-Cu 與 Cu-Cu 則是些微的增加，主要是因為隨著 Cu 被解離，造成 Pt-Pt 鍵的含量比增加，進而拉大了單一晶格中 Pt-Cu 與 Cu-Cu 的鍵長。

第6章 總結

首先在第三章 不同碳載體應用於直接甲醇燃料電池觸媒之研究 部分：

1. 利用無電鍍鎳製程在碳布沉積 CNTs 成長所需的鎳觸媒，可製得具有 3D 結構的 CNTs，此結構的 CNTs 除了具有相當大的表面積，並且 CNTs 間的分散度與空隙度極佳，故使得觸媒 PtRu 沉積在此 CNTs 時，分散度極佳，且觸媒 PtRu 在氧化甲醇的過程中，可迅速交換未反應的甲醇溶液，故不論在電鍍效率、氧化甲醇性能以及質量活性方面等表現，均以 CNTs 為最佳。
2. 在同樣的脈衝式電鍍製程中，不論碳載體為 XC72R、CNCs、BP2000 或 CNTs，其觸媒 PtRu 皆為一個合金觸媒且其 Pt 的原子含量比約為 80 % 左右。
3. 碳載體 BP2000 雖然其碳顆粒粒徑最小，可得到較高的比表面積，亦可得到僅次於 CNTs 的電鍍效率與氧化甲醇的性能，但是亦因為顆粒較小，導致電鍍液無法進入其中，甚至造成 PtRu 觸媒的聚集現象，導致其觸媒實際可應用效率下降即質量活性下降。

其次，在第四章 Pt 多元合金觸媒應用於直接甲醇燃料電池陽極 部分：

1. Pt 多元合金觸媒的甲醇氧化效果與 Pt 的含量有明顯的正比關係。
2. 經過適當的去合金處理，有助於提升 Pt 多元合金觸媒的甲醇催化效能，這是因為經去合金製程處理後，可提升觸媒的表面積，但是過度的去合金製程處理，會使得 Pt 觸媒被電解至電解液中，反而導致觸媒性能下降。

最後在第五章 X 光吸收光譜與電化學性質研究對陽極觸媒經去合金製程的影響 部分：

1. Cu_3Pt 去合金的臨界電位約在 0.55 V。
2. 觸媒 Cu_3Pt 經去合金處理之後，會在觸媒 Cu_3Pt 表面產生新相，並推測

此新相可能為 CuPt_3 ，此為一個核-殼結構，只是結構尺寸為微米級。

3. 觸媒 Cu_3Pt 的去合金處理與否，確實可明顯的增加其電化學表面積，進而提升氧化甲醇的效能，但是不代表越高程度的去合金處理可得到更大的電化學表面積。
4. 經去合金處理後，觸媒 Cu_3Pt 仍為金屬態而非氧化態，表示去合金處理對金屬 Cu 與 Pt 的作用方式是解離而非氧化。
5. 在配位數部分，中心原子 Pt 與周圍原子的原子間距隨著去合金程度的增加而上升，但是對中心原子 Cu 而言，並不隨著去合金程度的增加而有明顯的變化。
6. 在鍵長部分，Pt-Pt 鍵長有明顯的增加，而 Pt-Cu 與 Cu-Cu 則是些微的增加。



第7章 附錄

本章節附錄為第5章節 EXAFS 分析之相關結果，實線為實驗結果，而包含圓點的實線為模擬結果，簡述模擬步驟如下：

1. 尋找相關原子間距文獻，以便後續模擬步驟，結果如下[170]：
 $\text{Pt-Pt} = 2.74 \text{ \AA}$ 、 $\text{Pt-Cu} = 2.56 \text{ \AA}$ 、 $\text{Cu-Cu} = 2.51 \text{ \AA}$ 。
2. 將經由實驗所得之資料進行基本校正。
3. 將同一實驗參數的實驗結果分類，以便進行聯立解；
以 00V-00C 試片為例，其 Pt L_{III} edge 與 Cu K edge 為一組，其中假設 Pt L_{III} edge 包括 Pt-Cu、Pt-Pt 兩種鍵結，而 Cu K edge 則包含 Cu-Cu、Cu-Pt 兩種鍵結。
4. 在參數設定方面，除了輸入一般 Pt、Cu 基本原子特性資料，如原子序、鍵長...之外，另外設定 amp 值，amp 表示鍵結振幅衰減參數，以 00V-00C 試片為例，0.3175 為 Pt/Cu 含量比，amp_{Pt-Cu}→Pt 為中心原子，向外所得到的 Pt-Cu 鍵結較多，所以設定為 1。amp_{Cu-Pt}→Cu 為中心原子，向外所得到的 Cu-Pt 鍵結較少，所以設定為 0.3175。此即 amp_{Pt-Cu}=0.3175*amp_{Cu-Pt}，其他試片依此類推，其數值則參考表 5.6 觸媒 Cu₃Pt 之 ICP-MS 成分分析。
00V-00C 試片：amp_{Pt-Cu}=0.3175*amp_{Cu-Pt}
1.6V-03C 試片：amp_{Pt-Cu}=0.6617*amp_{Cu-Pt}
1.6V-06C 試片：amp_{Pt-Cu}=0.6892*amp_{Cu-Pt}
1.6V-12C 試片：amp_{Pt-Cu}=0.8515*amp_{Cu-Pt}
5. 另外設定 delr₃=delr，以表示 Pt-Cu 與 Cu-Pt 兩種鍵長為相等，其中 delr 表示鍵結的鍵長偏離值參數。
6. 最後進行模擬，其模擬結果在數據部分須符合：A. Chi-square 要大於 10。B. R-factor 要小於 0.02，且越小越好。C. amp 與 ss² 不能為負值，且不能過大。D. e0 值要在±20 以內。
7. 在本實驗結果中，其模擬結果均全部符合上述條件，且其證明在後續的圖中可明顯觀察得知，即實驗結果圖與模擬結果圖，不論在 k-space 或 R-space 中的曲線均相當吻合。

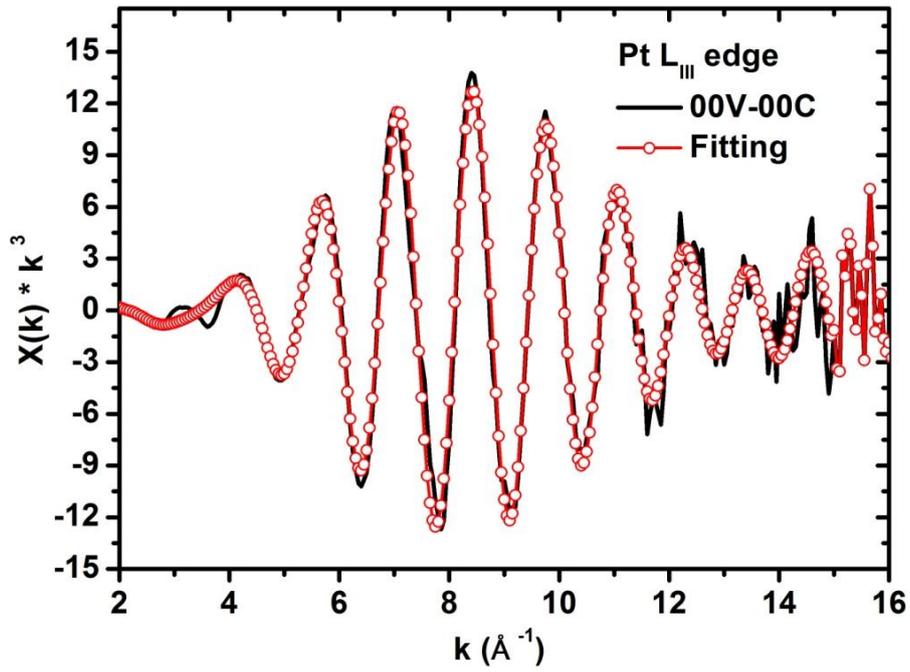


圖 7.1 Cu₃Pt (00V-00C) Pt L_{III} edge 之 k-space 圖

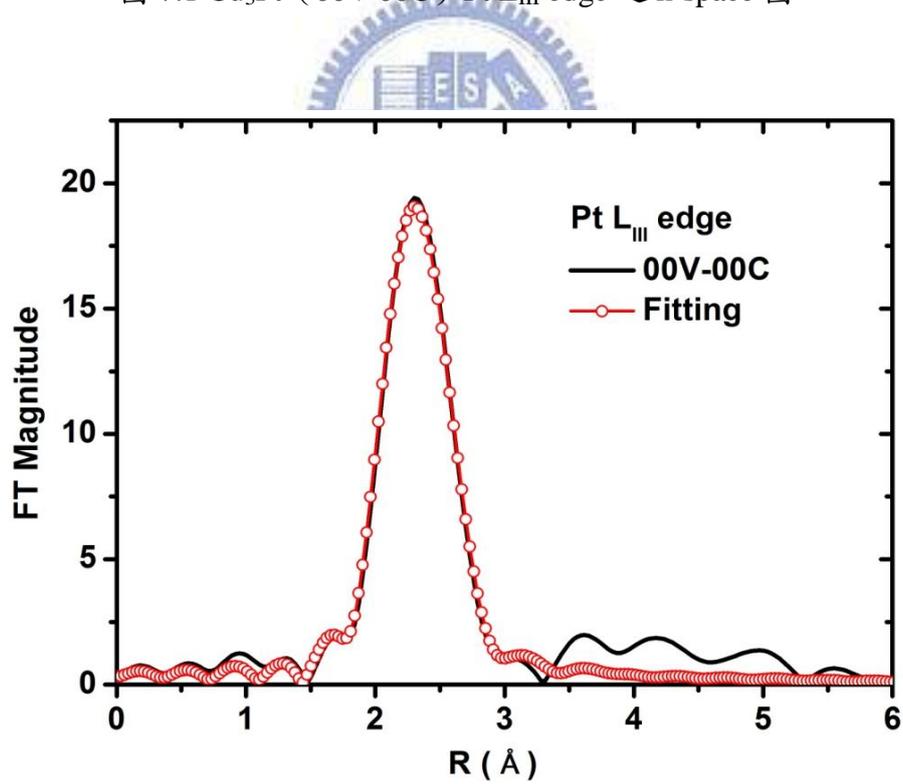


圖 7.2 Cu₃Pt (00V-00C) Pt L_{III} edge 之 R-space 圖

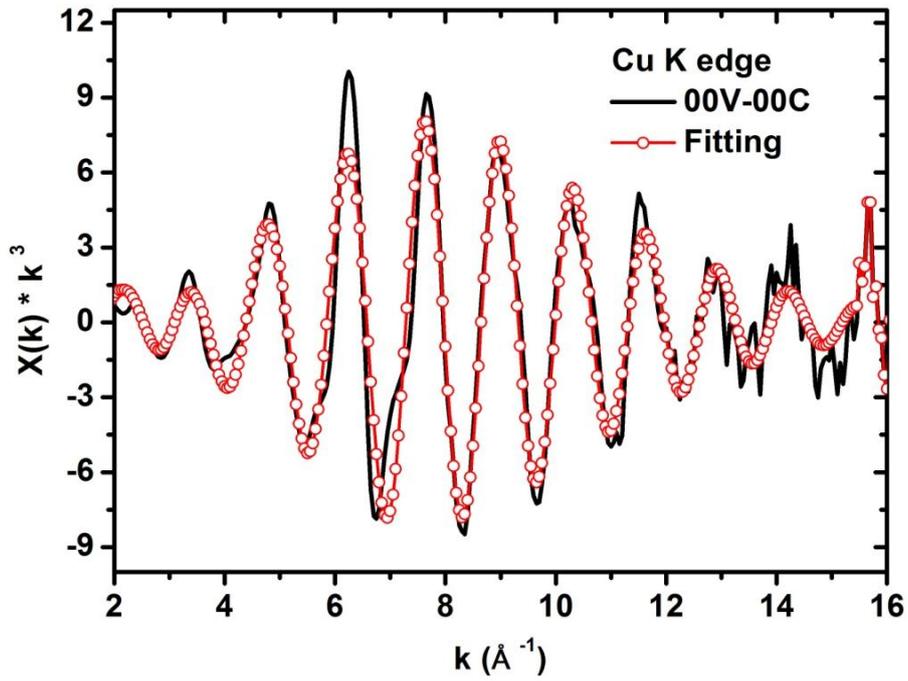


圖 7.3 Cu_3Pt (00V-00C) Cu K edge 之 k-space 圖

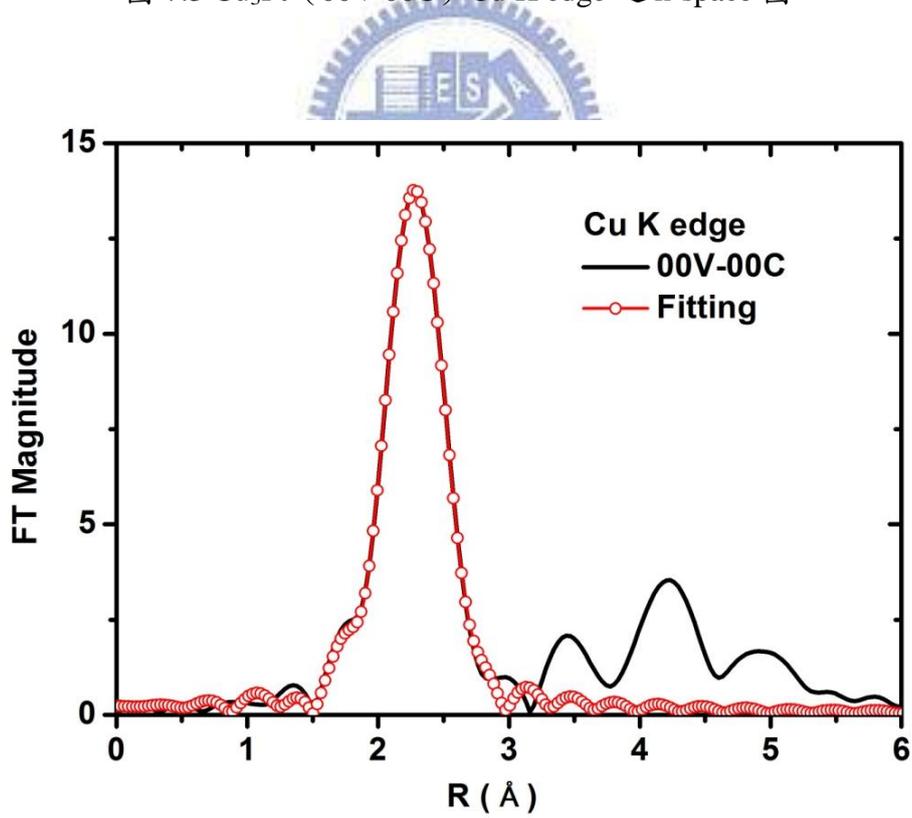


圖 7.4 Cu_3Pt (00V-00C) Cu K edge 之 R-space 圖

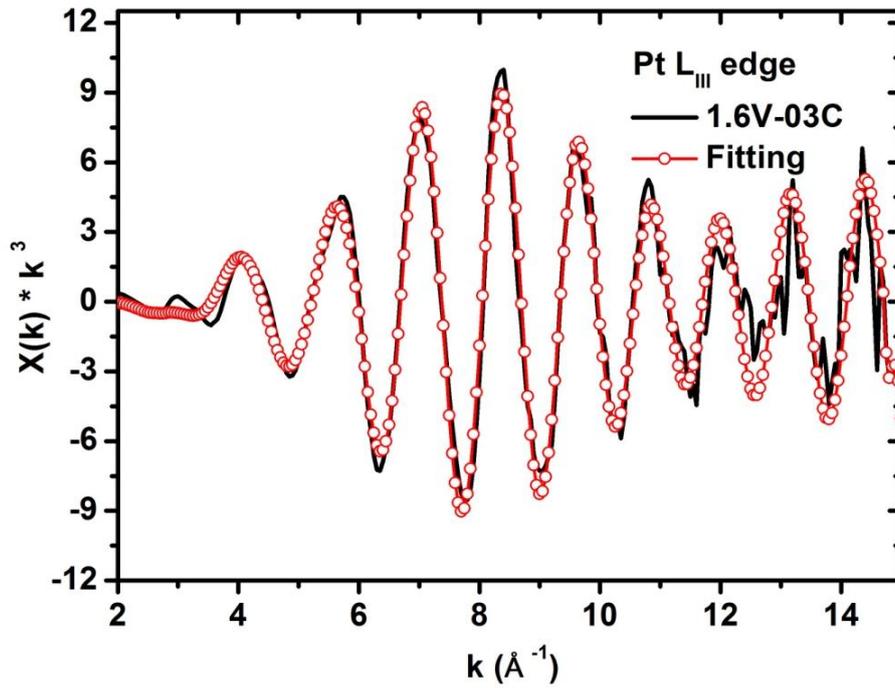


圖 7.5 Cu_3Pt (1.6V-03C) Pt L_{III} edge 之 k-space 圖

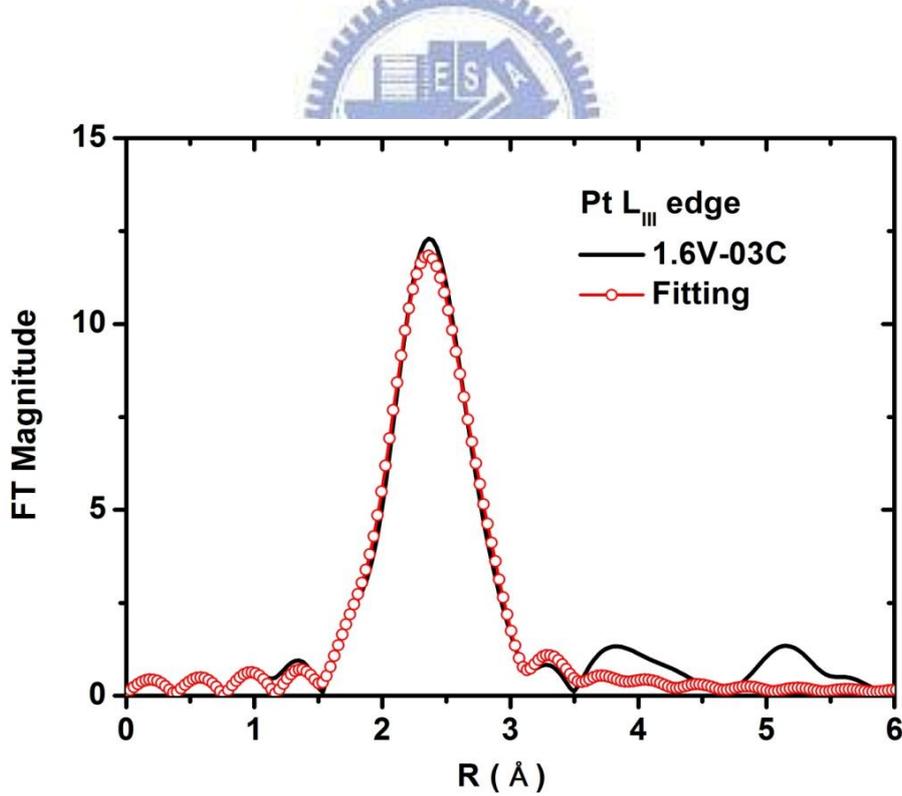


圖 7.6 Cu_3Pt (1.6V-03C) Pt L_{III} edge 之 R-space 圖

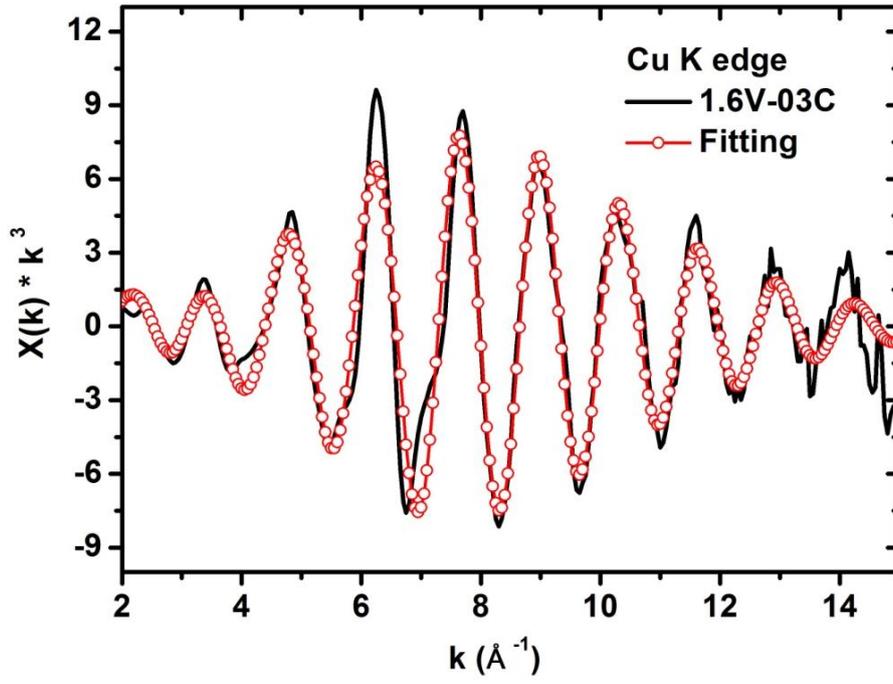


圖 7.7 Cu_3Pt (1.6V-03C) Cu K edge 之 k-space 圖

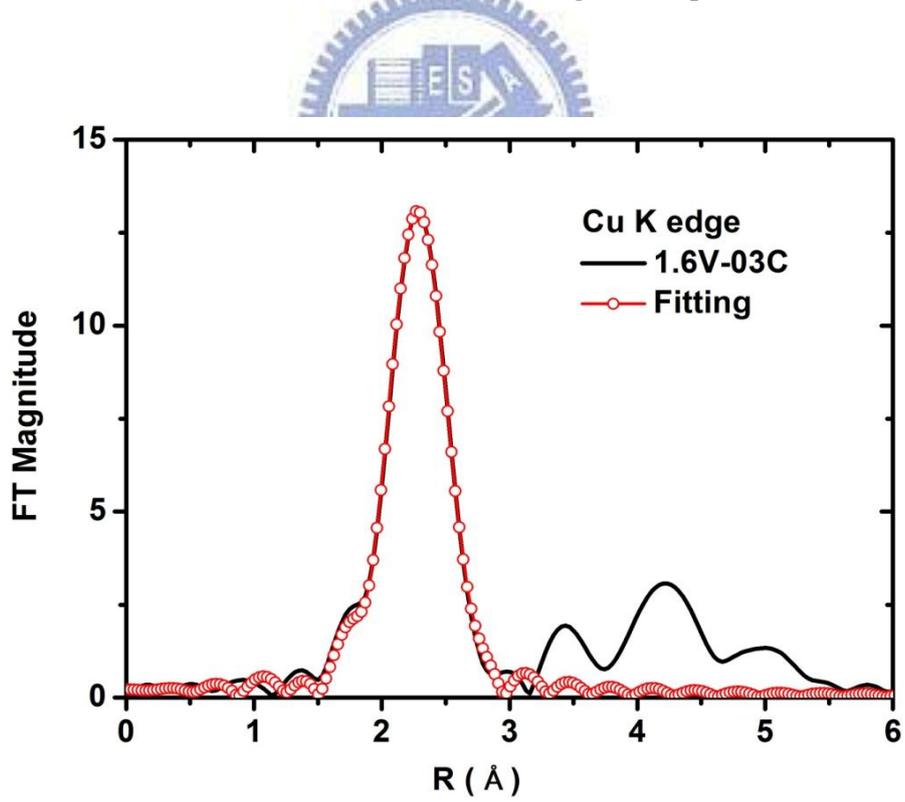


圖 7.8 Cu_3Pt (1.6V-03C) Cu K edge 之 R-space 圖

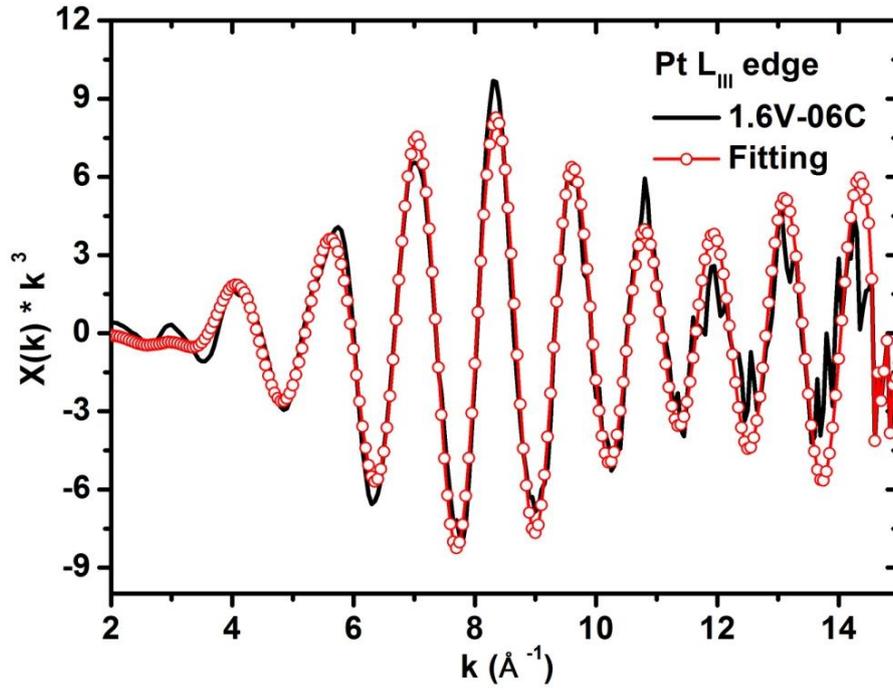


圖 7.9 Cu₃Pt (1.6V-06C) Pt L_{III} edge 之 k-space 圖

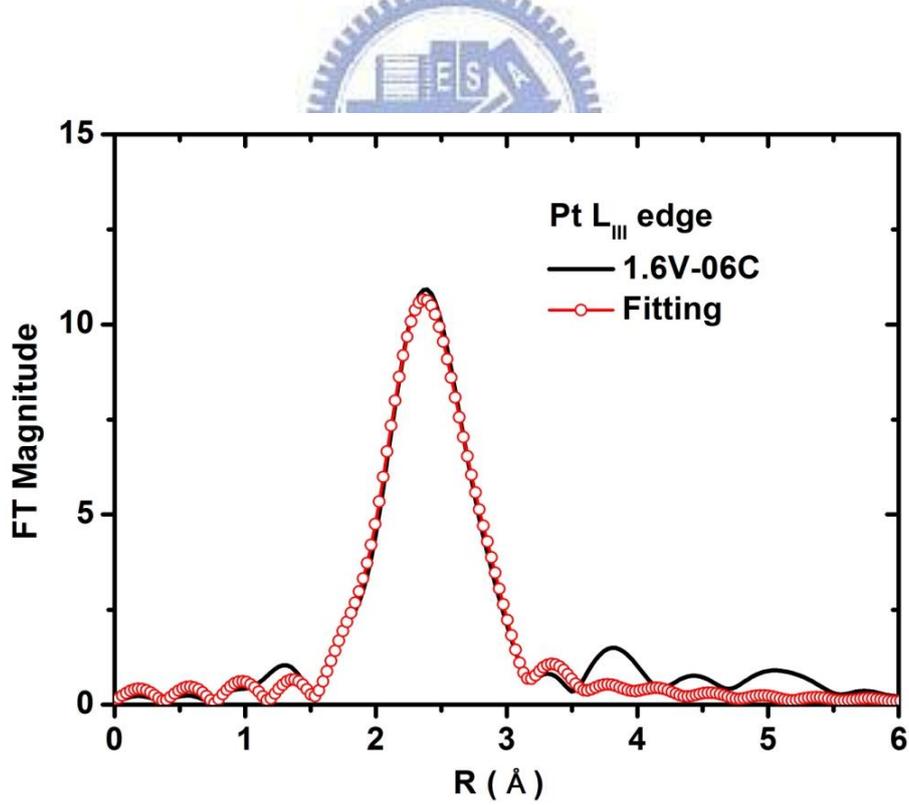


圖 7.10 Cu₃Pt (1.6V-06C) Pt L_{III} edge 之 R-space 圖

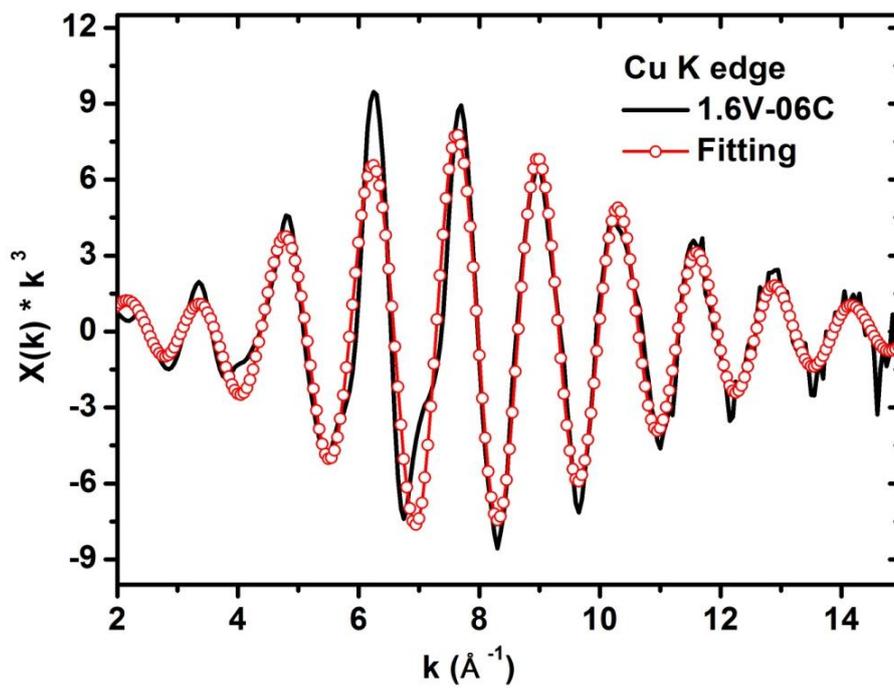


圖 7.11 Cu₃Pt (1.6V-06C) Cu Kedge 之 k-space 圖

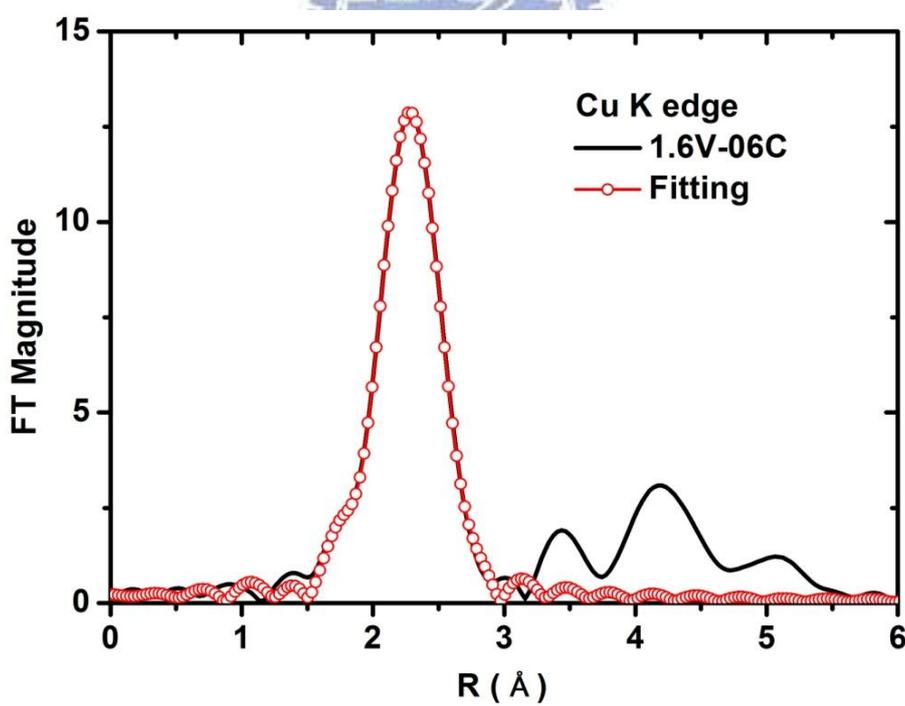


圖 7.12 Cu₃Pt (1.6V-06C) Cu K edge 之 R-space 圖

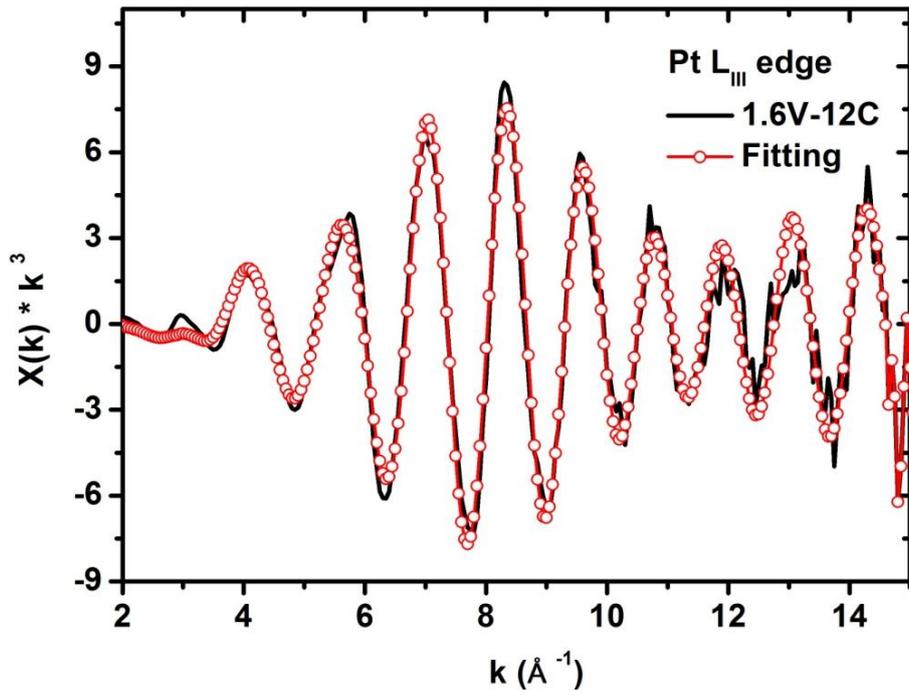


圖 7.13 Cu₃Pt (1.6V-12C) Pt L_{III} edge 之 k-space 圖

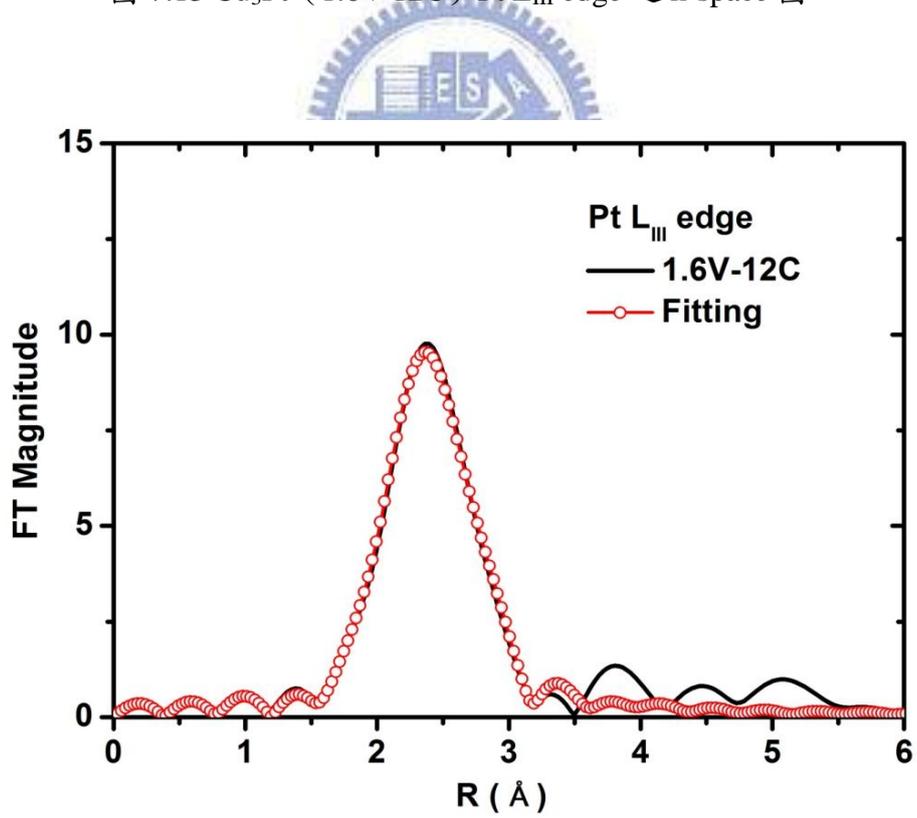


圖 7.14 Cu₃Pt (1.6V-12C) Pt L_{III} edge 之 R-space 圖

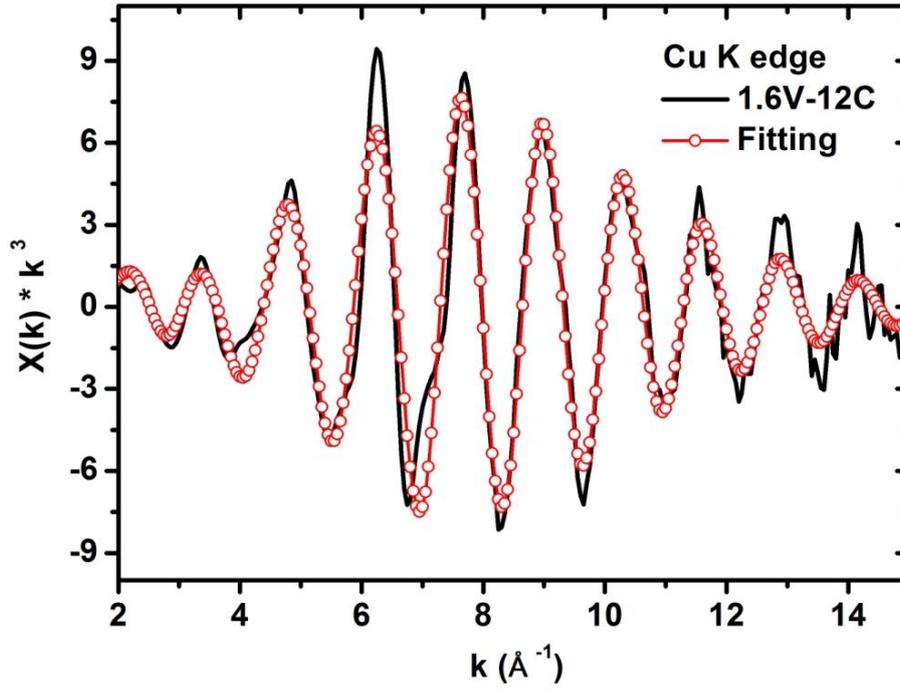


圖 7.15 Cu_3Pt (1.6V-12C) Cu K edge 之 k-space 圖

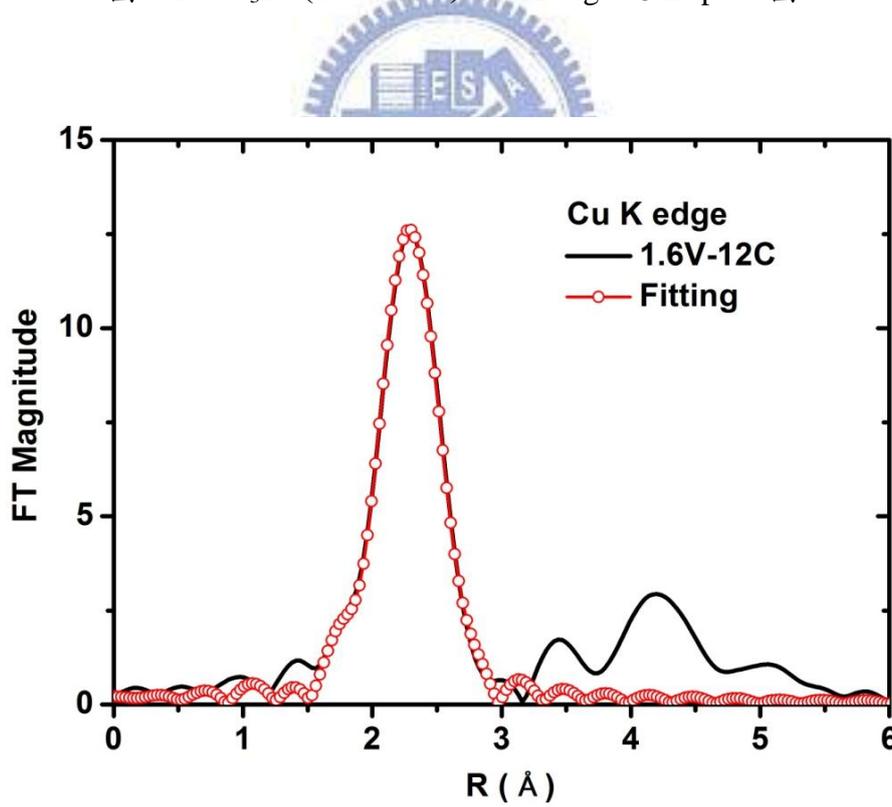


圖 7.16 Cu_3Pt (1.6V-12C) Cu K edge 之 R-space 圖

第8章 參考文獻

- [1] Cooper ML, Hall VMD. Grove William Robert and the London-Institution, 1841-1845. *Annals of Science*. 1982;39(3):229-54.
- [2] 經濟部能源局. 2010 年能源產業技術白皮書; 中華民國 99 年 4 月.
- [3] New Energy Foundation N. 平成 20 年度定置用燃料電池大規模実証事業報告会資料; 2009.
- [4] Vielstich W, Yokokawa H, Gasteiger H. *Handbook of fuel cells: Fundamentals technology and applications: Advances in electrocatalysis, materials, diagnostics and durability*: John Wiley & Sons Inc; 2009.
- [5] Kua J, Goddard WA. Oxidation of methanol on 2nd and 3rd row Group VIII transition metals (Pt, Ir, Os, Pd, Rh, and Ru): Application to direct methanol fuel cells. *Journal of the American Chemical Society*. 1999;121(47):10928-41.
- [6] Lin WF, Wang JT, Savinell RF. On-line FTIR spectroscopic investigations of methanol oxidation in a direct methanol fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*. 1997;144(6):1917-22.
- [7] Liu HS, Song CJ, Zhang L, Zhang JJ, Wang HJ, Wilkinson DP. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2006;155(2):95-110.
- [8] Arico A, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs: From fundamental aspects to technology development. *Fuel cells*. 2001;1(2):133-61.
- [9] Takasu Y, Kawaguchi T, Sugimoto W, Murakami Y. Effects of the surface area of carbon support on the characteristics of highly-dispersed Pt-Ru particles as catalysts for methanol oxidation. *Electrochimica Acta*. 2003;48(25-26):3861-8.
- [10] Chan KY, Ding J, Ren JW, Cheng SA, Tsang KY. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*. 2004;14(4):505-16.
- [11] Liu YC, Qiu XP, Huang YQ, Zhu WT. Methanol electro-oxidation on mesocarbon microbead supported Pt catalysts. *Carbon*. 2002;40(13):2375-80.
- [12] Bessel CA, Laubernds K, Rodriguez NM, Baker RTK. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105(6):1115-8.
- [13] Hyeon T, Han S, Sung YE, Park KW, Kim YW. High-performance direct methanol fuel cell electrodes using solid-phase-synthesized carbon nanocoils. *Angewandte Chemie-International Edition*. 2003;42(36):4352-6.
- [14] Park KW, Sung YE, Han S, Yun Y, Hyeon T. Origin of the enhanced catalytic

- activity of carbon nanocoil-supported PtRu alloy electrocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(3):939-44.
- [15] Vinodgopal K, Haria M, Meisel D, Kamat P. Fullerene-based carbon nanostructures for methanol oxidation. *Nano Letters*. 2004;4(3):415-8.
- [16] Li WZ, Liang CH, Qiu JS, Zhou WJ, Han HM, Wei ZB, et al. Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell. *Carbon*. 2002;40(5):791-4.
- [17] Li WZ, Liang CH, Zhou WJ, Qiu JS, Zhou ZH, Sun GQ, et al. Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells. *Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107(26):6292-9.
- [18] Li WZ, Liang CH, Zhou WJ, Qiu JS, Li HQ, Sun GQ, et al. Homogeneous and controllable Pt particles deposited on multi-wall carbon nanotubes as cathode catalyst for direct methanol fuel cells. *Carbon*. 2004;42(2):436-9.
- [19] Girishkumar G, Vinodgopal K, Kamat PV. Carbon nanostructures in portable fuel cells: Single-walled carbon nanotube electrodes for methanol oxidation and oxygen reduction. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(52):19960-6.
- [20] Sun X, Li R, Stansfield B, Dodelet JP, Desilets S. 3D Carbon Nanotube Network Based on a Hierarchical Structure Grown on Carbon Paper Backing. *Chemical Physics Letters*. 2004;394(4-6):266-70.
- [21] Sun X, Li R, Lebrun G, Stansfield B, Dodelet J, Desilets S. Formation of carbon nanotubes on carbon paper and stainless steel screen by ohmically heating catalytic sites. *Issues*. 2002;3(4):223-34.
- [22] Page T, Johnson R, Hormes J, Noding S, Rambabu B. A study of methanol electro-oxidation reactions in carbon membrane electrodes and structural properties of Pt alloy electro-catalysts by EXAFS. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2000;485(1):34-41.
- [23] Uchida H, Ozuka H, Watanabe M. Electrochemical quartz crystal microbalance analysis of CO-tolerance at Pt-Fe alloy electrodes. *Electrochimica Acta*. 2002;47(22-23):3629-36.
- [24] Choi JH, Park KW, Kwon BK, Sung YE. Methanol oxidation on Pt/Ru, Pt/Ni, and Pt/Ru/Ni anode electrocatalysts at different temperatures for DMFCs. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003;150(7):A973-A8.
- [25] Antolini E, Salgado JRC, Santos L, Garcia G, Ticianelli EA, Pastor E, et al. Carbon supported Pt-Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006;36(3):355-62.
- [26] Bagchi J, Bhattacharya SK. The effect of composition of Ni-supported Pt-Ru binary anode catalysts on ethanol oxidation for fuel cells. *Journal of Power*

- Sources. 2007;163(2):661-70.
- [27] Reddington E, Sapienza A, Gurau B, Viswanathan R, Sarangapani S, Smotkin ES, et al. Combinatorial electrochemistry: A highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts. *Science*. 1998;280(5370):1735-7.
- [28] Strasser P, Fan Q, Devenney M, Weinberg WH, Liu P, Norskov JK. High throughput experimental and theoretical predictive screening of materials - A comparative study of search strategies for new fuel cell anode catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107(40):11013-21.
- [29] Whitacre JF, Valdez T, Narayanan SR. Investigation of direct methanol fuel cell electrocatalysts using a robust combinatorial technique. *Journal of the Electrochemical Society*. 2005;152(9):A1780-A9.
- [30] Chen ZG, Qiu XP, Lu B, Zhang SC, Zhu WT, Chen LQ. Synthesis of hydrous ruthenium oxide supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells. *Electrochemistry Communications*. 2005;7(6):593-6.
- [31] Suffredini HB, Tricoli V, Avaca LA, Vattistas N. Sol-gel method to prepare active Pt-RuO₂ coatings on carbon powder for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*. 2004;6(10):1025-8.
- [32] Santos AL, Profeti D, Olivi P. Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO₂ thin films. *Electrochimica Acta*. 2005;50(13):2615-21.
- [33] Jiang LH, Sun GQ, Zhou ZH, Sun SG, Wang Q, Yan SY, et al. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(18):8774-8.
- [34] Raghuveer V, Viswanathan B. Synthesis, characterization and electrochemical studies of Ti-incorporated tungsten trioxides as platinum support for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*. 2005;144(1):1-10.
- [35] Arico AS, Poltarzewski Z, Kim H, Morana A, Giordano N, Antonucci V. Investigation of a carbon-supported quaternary Pt-Ru-Sn-W catalyst for direct methanol fuel-cells. *Journal of Power Sources*. 1995;55(2):159-66.
- [36] Gurau B, Viswanathan R, Liu RX, Lafrenz TJ, Ley KL, Smotkin ES, et al. Structural and electrochemical characterization of binary, ternary, and quaternary platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation. *Journal of Physical Chemistry B*. 1998;102(49):9997-10003.
- [37] Choi WC, Kim JD, Woo SI. Quaternary Pt-based electrocatalyst for methanol oxidation by combinatorial electrochemistry. *Catalysis Today*. 2002;74(3-4):235-40.
- [38] Markovic NM, Ross PN. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surface Science Reports*. 2002;45(4-6):121-229.

- [39] Yajima T, Uchida H, Watanabe M. In-situ ATR-FTIR spectroscopic study of electro-oxidation of methanol and adsorbed CO at Pt-Ru alloy. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(8):2654-9.
- [40] Park KW, Choi JH, Kwon BK, Lee SA, Sung YE, Ha HY, et al. Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(8):1869-77.
- [41] Mukerjee S, McBreen J. An in situ X-ray absorption spectroscopy investigation of the effect of Sn additions to carbon-supported Pt electrocatalysts - Part I. *Journal of the Electrochemical Society*. 1999;146(2):600-6.
- [42] Mitsui K, Takahashi M, Takezawa T. Effect of ternary addition on the formation of Cu₃Pt and CuPt order phases in the Cu-Pt system. *Philosophical Magazine Letters*. 1998;77(1):49-57.
- [43] Abe T, Sundman B, Onodera H. Thermodynamic assessment of the Cu- Pt system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2006;27(1):5-13.
- [44] Miida R, Watanabe D. Electron microscope and diffraction study on the ordered structures of platinum-rich copper-platinum alloys. *Journal of Applied Crystallography*. 1974;7(1):50-9.
- [45] Alonso C, Salvarezza RC, Vara JM, Arvia AJ. The surface-diffusion of gold atoms on gold electrodes in acid-solution and its dependence on the presence on the presence of foreign adsorbates. *Electrochimica Acta*. 1990;35(9):1331-6.
- [46] Dona JM, Gonzalezvelasco J. The dependence of the surface-diffusion coefficients of gold atoms on the potential - Its influence on reconstruction of metal lattices. *Surface Science*. 1992;274(2):205-14.
- [47] Dursun A, Pugh DV, Corcoran SG. Dealloying of Ag-Au alloys in halide-containing electrolytes - Affect on critical potential and pore size. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003;150(7):B355-B60.
- [48] Luna AMC, Camara GA, Paganin VA, Ticianelli EA, Gonzalez ER. Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications*. 2000;2(4):222-5.
- [49] Che GL, Lakshmi BB, Fisher ER, Martin CR. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production. *Nature*. 1998;393(6683):346-9.
- [50] Rajesh B, Thampi KR, Bonard JM, Xanthopoulos N, Mathieu HJ, Viswanathan B. Carbon nanotubes generated from template carbonization of polyphenyl acetylene as the support for electrooxidation of methanol. *Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107(12):2701-8.
- [51] Schmidt TJ, Noeske M, Gasteiger HA, Behm RJ, Britz P, Brijoux W, et al. Electrocatalytic activity of PtRu alloy colloids for CO and CO/H₂

- electrooxidation: Stripping voltammetry and rotating disk measurements. *Langmuir*. 1997;13(10):2591-5.
- [52] Dubau L, Coutanceau C, Garnier E, Leger JM, Lamy C. Electrooxidation of methanol at platinum-ruthenium catalysts prepared from colloidal precursors: Atomic composition and temperature effects. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003;33(5):419-29.
- [53] Dalmia A, Lineken CL, Savinell RF. Synthesis of ion conducting polymer protected nanometer size platinum colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1998;205(2):535-7.
- [54] Bonet F, Delmas V, Grugeon S, Urbina RH, Silvert PY, Tekaiia-Elhsissen K. Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol. *Nanostructured Materials*. 1999;11(8):1277-84.
- [55] Liu YC, Qiu XP, Chen ZG, Zhu WT. A new supported catalyst for methanol oxidation prepared by a reverse micelles method. *Electrochemistry Communications*. 2002;4(7):550-3.
- [56] Zhang X, Chan KY. Water-in-oil microemulsion synthesis of platinum-ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties. *Chemistry of Materials*. 2003;15(2):451-9.
- [57] Solla-Gullon J, Vidal-Iglesias FJ, Montiel V, Aldaz A. Electrochemical characterization of platinum-ruthenium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. *Electrochimica Acta*. 2004;49(28):5079-88.
- [58] Amine K, Mizuhata M, Oguro K, Takenaka H. Catalytic activity of platinum after exchange with surface active functional groups of carbon blacks. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*. 1995;91(24):4451-8.
- [59] Yu RQ, Chen LW, Liu QP, Lin JY, Tan KL, Ng SC, et al. Platinum deposition on carbon nanotubes via chemical modification. *Chemistry of Materials*. 1998;10(3):718-22.
- [60] Makino K, Furukawa K, Okajima K, Sudoh M. Optimization of the sputter-deposited platinum cathode for a direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2005;51(5):961-5.
- [61] Witham CK, Chun W, Valdez TI, Narayanan SR. Performance of direct methanol fuel cells with sputter-deposited anode catalyst layers. *Electrochemical and Solid State Letters*. 2000;3(11):497-500.
- [62] Park KW, Choi JH, Ahn KS, Sung YE. PtRu alloy and PtRu-WO₃ nanocomposite electrodes for methanol electrooxidation fabricated by a sputtering deposition method. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(19):5989-94.
- [63] Kim H, Popov BN. Development of novel method for preparation of PEMFC

- electrodes. *Electrochemical and Solid State Letters*. 2004;7(4):A71-A4.
- [64] Wei ZD, Chen SG, Liu Y, Sun CX, Shao ZG, Shen PK. Electrodepositing Pt by modulated pulse current on a nafion-bonded carbon substrate as an electrode for PEMFC. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(42):15456-63.
- [65] Gavrilov AN, Petrii OA, Mukovnin AA, Smirnova NV, Levchenko TV, Tsirlina GA. Pt-Ru electrodeposited on gold from chloride electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2007;52(8):2775-84.
- [66] Coutanceau C, Rakotondrainibe AF, Lima A, Garnier E, Pronier S, Leger JM, et al. Preparation of Pt-Ru bimetallic anodes by galvanostatic pulse electrodeposition: Characterization and application to the direct methanol fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2004;34(1):61-6.
- [67] Wei ZD, Chan SH. Electrochemical deposition of PtRu on an uncatalyzed carbon electrode for methanol electrooxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004;569(1):23-33.
- [68] Tsai MC, Yeh TK, Tsai CH. An improved electrodeposition technique for preparing platinum and platinum-ruthenium nanoparticles on carbon nanotubes directly grown on carbon cloth for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*. 2006;8(9):1445-52.
- [69] Frelink T, Visscher W, Vanveen JAR. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. *Surface Science*. 1995;335(1-3):353-60.
- [70] Bauer A, Gyenge E, Oloman C. Electrodeposition of Pt-Ru nanoparticles on fibrous carbon substrates in the presence of nonionic surfactant: Application for methanol oxidation. *Electrochimica Acta*. 2006;51(25):5356-64.
- [71] Bauer A, Gyenge EL, Oloman CW. Direct methanol fuel cell with extended reaction zone anode: PtRu and PtRuMo supported on graphite felt. *Journal of Power Sources*. 2007;167(2):281-7.
- [72] Pugh DV, Dursun A, Corcoran SG. Electrochemical and morphological characterization of Pt-Cu dealloying. *Journal of the Electrochemical Society*. 2005;152(11):B455-B9.
- [73] Frankel GS. Pitting corrosion of metals - A review of the critical factors. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998;145(6):2186-98.
- [74] 黃淑芬. 含鈳雙金屬(鈳-鈷、鈳-鈹、鈳-鋁)單一來源前驅物的製備與其性質之研究. 國立清華大學, 博士論文, 2004.
- [75] DeBlois M, Lessard J, Jerkiewicz G. Influence of benzene on the H-UPD and anion adsorption on Pt(110), Pt(111) and Pt(111) electrodes in aqueous H₂SO₄. *Electrochimica Acta*. 2005;50(16-17):3517-23.
- [76] Zhan DP, Velmurugan J, Mirkin MV. Adsorption/desorption of hydrogen on Pt nanoelectrodes: Evidence of surface diffusion and spillover. *Journal of the*

- American Chemical Society. 2009;131(41):14756-60.
- [77] Lin RB, Shih SM. Cyclic voltammetric measurement of catalyst surface area for Pt-black/Nafion electrodes. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*. 2006;37(4):311-9.
- [78] Chen JH, Li WZ, Wang DZ, Yang SX, Wen JG, Ren ZF. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors. *Carbon*. 2002;40(8):1193-7.
- [79] Jerkiewicz G, Vatankhah G, Lessard J, Soriaga MP, Park YS. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄ Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements. *Electrochimica Acta*. 2004;49(9-10):1451-9.
- [80] Navessin T, Eikerling M, Wang Q, Song D, Liu Z, Horsfall J, et al. Influence of membrane ion exchange capacity on the catalyst layer performance in an operating PEM fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*. 2005;152(4):A796-A805.
- [81] Liu ZL, Ling XY, Guo B, Hong L, Lee JY. Pt and PtRu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources*. 2007;167(2):272-80.
- [82] Markovic NM, Grgur BN, Lucas CA, Ross PN. Electrooxidation of CO and H₂/CO mixtures on Pt(111) in acid solutions. *Journal of Physical Chemistry B*. 1999;103(3):487-95.
- [83] Grimwade M. The Surface Enrichment of Carat Gold Alloys - Depletion Gilding. *Gold Technology*. 1999;26:16-23.
- [84] Newman RC, Sieradzki K. Metallic corrosion. *Science*. 1994;263(5154):1708-9.
- [85] Lu X, Balk TJ, Spolenak R, Arzt E. Dealloying of Au-Ag thin films with a composition gradient: Influence on morphology of nanoporous Au. *Thin Solid Films*. 2007;515(18):7122-6.
- [86] Sun Y, Balk TJ. Evolution of structure, composition, and stress in nanoporous gold thin films with grain-boundary cracks. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*. 2008;39A(11):2656-65.
- [87] Seker E, Gaskins JT, Bart-Smith H, Zhu J, Reed ML, Zangari G, et al. The effects of annealing prior to dealloying on the mechanical properties of nanoporous gold microbeams. *Acta Materialia*. 2008;56(3):324-32.
- [88] Sun Y, Balk TJ. A multi-step dealloying method to produce nanoporous gold with no volume change and minimal cracking. *Scripta Materialia*. 2008;58(9):727-30.

- [89] Stokes K. Cardiac pacing electrodes. *Proceedings of the IEEE*. 1996;84(3):457-67.
- [90] Meyle J, Gultig K, Wolburg H, Von Recum A. Fibroblast anchorage to microtextured surfaces. *Journal of biomedical materials research*. 1993;27(12):1553-7.
- [91] Raber MB, Cuddy TE, Israel DA. Pacemaker electrodes act as high-pass filters on the electrogram. *Proceedings of the 5th International Symposium on Cardiac Pacing*. 1977:506-9.
- [92] Candy JP, Fouilloux P, Keddam M, Takenouti H. The characterization of porous-electrodes by impedance measurements. *Electrochimica Acta*. 1981;26(8):1029-34.
- [93] Song HK, Jung YH, Lee KH, Dao LH. Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: The effect of pore size distribution. *Electrochimica Acta*. 1999;44(20):3513-9.
- [94] Lowe CR. Nanobiotechnology: the fabrication and applications of chemical and biological nanostructures. *Current Opinion in Structural Biology*. 2000;10(4):428-34.
- [95] Bonroy K, Friedt JM, Frederix F, Laureyn W, Langerock S, Campitelli A, et al. Realization and characterization of porous gold for increased protein coverage on acoustic sensors. *Analytical Chemistry*. 2004;76(15):4299-306.
- [96] Noort Dv, Mandenius CF. Porous gold surfaces for biosensor applications. *Biosensors & Bioelectronics*. 2000;15(3-4):203-9.
- [97] Noort Dv, Rani R, Mandenius CF. Improving the sensitivity of a quartz crystal microbalance for biosensing by using porous gold. *Mikrochimica Acta*. 2001;136(1-2):49-53.
- [98] Imamura M, Haruyama T, Kobatake E, Ikariyama Y, Aizawa M. Self-assembly of mediator-modified enzyme in porous gold-black electrode for biosensing. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 1995;24(1-3):113-6.
- [99] Weissmuller J, Viswanath RN, Kramer D, Zimmer P, Wurschum R, Gleiter H. Charge-induced reversible strain in a metal. *Science*. 2003;300(5617):312-5.
- [100] Kramer D, Viswanath RN, Weissmuller J. Surface-stress induced macroscopic bending of nanoporous gold cantilevers. *Nano Letters*. 2004;4(5):793-6.
- [101] Schechter B. Bright new world. *New Scientist*. 2003;178(2392):31-3.
- [102] Ebbesen TW, Lezec HJ, Ghaemi HF, Thio T, Wolff PA. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*. 1998;391(6668):667-9.
- [103] Maarroof AI, Cortie MB, Smith GB. Optical properties of mesoporous gold films. *Journal of Optics a-Pure and Applied Optics*. 2005;7(7):303-9.

- [104] Cortie MB, Maarroof AI, Smith GB. Electrochemical capacitance of mesoporous gold. *Gold Bulletin*. 2005;38(1):14-22.
- [105] Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*. 2000;91(1):37-50.
- [106] Cortie M, Maarroof A, Mortari A, Wuhrer R. Applications of nano- and mesoporous gold in electrodes and electrochemical sensors. 2006 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (IEEE Cat No06EX1411). 2007:525-7.
- [107] Ding Y, Chen MW, Erlebacher J. Metallic mesoporous nanocomposites for electrocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*. 2004;126(22):6876-7.
- [108] Zeis R, Mathur A, Fritz G, Lee J, Erlebacher J. Platinum-plated nanoporous gold: An efficient, low Pt loading electrocatalyst for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2007;165(1):65-72.
- [109] Xu CX, Su JX, Xu XH, Liu PP, Zhao HJ, Tian F, et al. Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous gold. *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129:42-3.
- [110] Zielasek V, Jurgens B, Schulz C, Biener J, Biener MM, Hamza AV, et al. Gold catalysts: Nanoporous gold foams. *Angewandte Chemie-International Edition*. 2006;45(48):8241-4.
- [111] Steele BCH, Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. 2001;414(6861):345-52.
- [112] Erlebacher J, Aziz MJ, Karma A, Dimitrov N, Sieradzki K. Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature*. 2001;410(6827):450-3.
- [113] Corcoran SG. The morphology of alloy corrosion. *Proceedings of the symposium on critical factors in localized corrosion III*. 1999;98(17):500-7.
- [114] Lu X, Bischoff E, Spolenak R, Balk TJ. Investigation of dealloying in Au-Ag thin films by quantitative electron probe microanalysis. *Scripta Materialia*. 2007;56(7):557-60.
- [115] Mullins WW, Sekerka RF. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. *Journal of Applied Physics*. 1964;35(2):444-51.
- [116] Corcoran SG, Wiesler DG, Sieradzki K. An in situ small angle neutron scattering investigation of $\text{Ag}_{0.7}\text{Au}_{0.3}$ dealloying under potential control. *Electrochemical Synthesis and Modification of Materials*. 1997;451:93-8.
- [117] Sieradzki K, Dimitrov N, Movrin D, McCall C, Vasiljevic N, Erlebacher J. The dealloying critical potential. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002;149(8):B370-B7.
- [118] Fritz JD, Pickering HW. Selective Anodic Dissolution of Cu-Au Alloys: TEM

- and Current Transient Study. *Journal of the Electrochemical Society*. 1991;138(11):3209-18.
- [119] Dursun A, Pugh DV, Corcoran SG. A steady-state method for determining the dealloying critical potential. *Electrochemical and Solid State Letters*. 2003;6(8):B32-B4.
- [120] Pugh DV, Dursun A, Corcoran SG. Formation of nanoporous platinum by selective dissolution of Cu from $\text{Cu}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$. *Journal of Materials Research*. 2003;18(1):216-21.
- [121] Li R, Sieradzki K. Ductile-brittle transition in random porous Au. *Physical Review Letters*. 1992;68(8):1168-71.
- [122] Bengough G, May R. Fifth Report to the Corrosion Research Committee of the Institute of Metals. *The Journal of the Institute of Metals*. 1920;23(1):65.
- [123] Pickering HW. Characteristic Features of Alloy Polarization Curves. *Corrosion Science*. 1983;23(10):1107-20.
- [124] Forty AJ, Durkin P. A micromorphological study of the dissolution of silver-gold alloys in nitric acid *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*. 1980;42(3):295-318.
- [125] Pickering H, Wagner C. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal. *Journal of the Electrochemical Society*. 1967;114:698.
- [126] Wagner C. Contribution to the theory of electropolishing. *Journal of the Electrochemical Society*. 1954;101(5):225-8.
- [127] Forty AJ. Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding. *Nature*. 1979;282(5739):597-8.
- [128] Forty AJ, Rowlands G. A possible model for corrosion pitting and tunnelling in noble-metal alloys. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*. 1981;43(1):171-88.
- [129] Forty A. Micromorphological studies of the corrosion of gold alloys. *Gold Bulletin*. 1981;14(1):25-35.
- [130] Sieradzki K, Corderman RR, Shukla K, Newman RC. Computer simulations of corrosion: Selective dissolution of binary alloys *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*. 1989;59(4):713-46.
- [131] Sieradzki K, Kim JS, Cole AT, Newman RC. The relationship between dealloying and transgranular stress-corrosion cracking of Cu-Zn and Cu-Al alloys. *Journal of the Electrochemical Society*. 1987;134(7):1635-9.
- [132] Stauffer D, Aharony A. *Introduction to percolation theory*: Taylor & Francis; 1992.
- [133] Sieradzki K. Curvature Effects in Alloy Dissolution. *Journal of the*

- Electrochemical Society. 1993;140(10):2868-72.
- [134] Gjostein N. Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics. American Society for Metals, Metals Park, Ohio. 1963:17.
- [135] Tischer R, Gerischer H. Elektrolytische auflösung von gold-silberlegierungen und die frage der resistenzgrenzen. Zeitschrift für Elektrochemie Berichte Der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie. 1958;62:50-60.
- [136] Erlebacher J. An atomistic description of dealloying - Porosity evolution, the critical potential, and rate-limiting behavior. Journal of the Electrochemical Society. 2004;151(10):C614-C26.
- [137] Erlebacher J, Sieradzki K. Pattern formation during dealloying. Scripta Materialia. 2003;49(10):991-6.
- [138] Source DL. Diamond Light Source [cited 2010 10/26]; Available from: <http://www.diamond.ac.uk/Home/About/Synchrotrons/history.html>]
- [139] Tomboulou D, Hartman P. Spectral and angular distribution of ultraviolet radiation from the 300-Mev Cornell synchrotron. Physical Review. 1956;102(6):1423-47.
- [140] 國家同步輻射研究中心 . [cited 2010 10/26]; Available from: <http://www.srrc.gov.tw/chi/about/index.html>
- [141] Pompa M, Flank AM, Lagarde P, Rife JC, Stekhin I, Nakazawa M, et al. Experimental and theoretical comparison between absorption, total electron yield, and fluorescence spectra of rare-earth M-5 edges. Physical Review B. 1997;56(4):2267-72.
- [142] 員鳳屏. 龐磁阻錳氧化物薄膜之應變效應. 國立中山大學, 碩士論文, 2006.
- [143] Schroeder SLM, Moggridge GD, Ormerod RM, Rayment T, Lambert RM. What determines the probing depth of electron yield XAS. Surface Science. 1995;324(2-3):L371-L7.
- [144] Stern EA, Newville M, Ravel B, Yacoby Y, Haskel D. The UWXAFS analysis package - Philosophy and details. Physica B-Condensed Matter. 1995;208(1-4):117-20.
- [145] Allen S, Thomas E, Jones R. The structure of materials: Wiley New York; 1999.
- [146] Dyer CK. Fuel cells for portable applications. Journal of Power Sources. 2002;106(1-2):31-4.
- [147] Bruijn Fd. The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications. Green Chemistry. 2005;7(3):132-50.
- [148] Eickes C, Piela P, Davey J, Zelenay P. Recoverable Cathode Performance Loss in Direct Methanol Fuel Cells. Journal of the Electrochemical Society. 2006;153(1):A171-A8.
- [149] Maillard F, Lu GQ, Wieckowski A, Stimming U. Ru-decorated Pt surfaces as

- model fuel cell electrocatalysts for CO electrooxidation. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(34):16230-43.
- [150] Dinh HN, Ren XM, Garzon FH, Zelenay P, Gottesfeld S. Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2000;491(1-2):222-33.
- [151] Shukla AK, Raman RK, Choudhury NA, Priolkar KR, Sarode PR, Emura S, et al. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004;563(2):181-90.
- [152] Wang ZB, Yin GP, Zhang J, Sun YC, Shi PF. Co-catalytic effect of Ni in the methanol electro-oxidation on Pt-Ru/C catalyst for direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2006;51(26):5691-7.
- [153] Lee SA, Park KW, Choi JH, Kwon BK, Sung YE. Nanoparticle synthesis and electrocatalytic activity of Pt alloys for direct methanol fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002;149(10):A1299-A304.
- [154] Wang ZB, Yin GP, Shi PF, Sun YC. Novel Pt-Ru-Ni/C catalysts for methanol electro-oxidation in acid medium. *Electrochemical and Solid State Letters*. 2006;9(1):A13-A5.
- [155] Antolini E, Salgado JRC, Gonzalez ER. Carbon supported Pt₇₅M₂₅ (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005;580(1):145-54.
- [156] 蔡致芳. 直接甲醇燃料電池陽極用高熵合金觸媒研究. 國立交通大學, 碩士論文, 2007.
- [157] 葉耕余. 鉑系多元觸媒應用於直接甲醇與乙醇燃料電池電極活性探討. 國立交通大學, 碩士論文, 2008.
- [158] Lechtman H. Pre-columbian surface metallurgy. *Scientific American*. 1984;250(6):56-63.
- [159] Strasser P, Koha S, Greeley J. Voltammetric surface dealloying of Pt bimetallic nanoparticles: An experimental and DFT computational analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2008;10(25):3670-83.
- [160] 陳佑慈. 機械合金法與電化學去合金製程製作複合觸媒應用於燃料電池. 國立交通大學, 碩士論文, 2009.
- [161] Kaesche H. Microtunnelling during selective alloy dissolution and during pitting. *Werkstoffe Und Korrosion-Materials and Corrosion*. 1988;39(4):153-61.
- [162] Mani P, Srivastava R, Strasser P. Dealloyed Pt-Cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(7):2770-8.
- [163] Renner FU, Stierle A, Dosch H, Kolb DM, Zegenhagen J. The influence of

- chloride on the initial anodic dissolution of $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$. *Electrochemistry Communications*. 2007;9(7):1639-42.
- [164] Renner FU, Grunder Y, Lyman PF, Zegenhagen J. In-situ X-ray diffraction study of the initial dealloying of $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ and $\text{Cu}_{0.83}\text{Pd}_{0.17}(001)$. *Thin Solid Films*. 2007;515(14):5574-80.
- [165] Tsai CF, Yeh KY, Wu PW, Hsieh YF, Lin P. Effect of platinum present in multi-element nanoparticles on methanol oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;478(1-2):868-71.
- [166] Hsieh YF, Yeh KY, Wu PW, Hsieh YC, Lin P. Effect of anodic dissolution in multi-element nanoparticles on methanol electro-oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;486(1-2):738-42.
- [167] Hsieh YF, Hsieh YC, Wu PW, Liao CH, Chang YM. Pulse electrodepositions of PtRu on large-area carbon nanotubes for enhancement of methanol electro-oxidation. *Journal of the Electrochemical Society*. 2010;157(1):B39-B44.
- [168] Lee YS, Lim KY, Chung YD, Whang CN, Jeon Y. XPS core-level shifts and XANES studies of Cu-Pt and Co-Pt alloys. *Surface and Interface Analysis*. 2000;30(1):475-8.
- [169] Altwasser S, Glaser R, Lo A, Liu P, Chao K, Weitkamp J. Incorporation of RuO_2 nanoparticles into MFI-type zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006;89(1-3):109-22.
- [170] Tzou M, Kusunoki M, Asakura K, Kuroda H, Moretti G, Sachtler W. Bimetallic copper-platinum particles supported in Y zeolite: structural characterization by EXAFS. *The Journal of Physical Chemistry*. 1991;95(13):5210-5.