

# 非鉑系觸媒應用在鹼性燃料電池中氧氣還原 反應之研究

學生：張滌方

指導教授：林鵬 博士

吳樸偉 博士

國立交通大學 材料科學與工程研究所碩士班

## 中文摘要

發展非鉑系觸媒催化氧氣還原反應之研究對於燃料電池普及化與便利化具有極重大的影響。本研究分為三個主軸進行，首先以不同 Ru 比例之鈣鈦礦氧化物( $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ )做為氧的氧化與還原反應之雙效催化劑。另一方面，合成不同深寬比的棒狀奈米銀結構與不同碳厚度的立方體奈米銀( $\text{Ag}@C$ )結構，分別探討其形狀對於催化氧氣還原反應之影響。

在鈣鈦礦氧化物觸媒部分，利用固態燒結法合成不同 Ru 比例之鈣鈦礦氧化物，經由 XRD 證實成功的將不同 Ru 比例參雜至  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoO}_3$  鈣鈦礦氧化物中，其元素組成 EDX 分析結果亦與合成時比例相符。接著，利用充、放電極化曲線分析不同 Ru 比例的鈣鈦

礦氧化物之催化活性，最後，量測長時間定電流充放電測試確認所合成的雙效觸媒有其實際應用的可行性。研究結果  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  觸媒在空氣燃料電池電極中，具有最佳雙效性氧化還原催化特性。

接下來，棒狀奈米銀觸媒部分，利用晶種合成法合成。由 TEM 結果確認藉由控制晶種體積成功的合成不同深寬比的奈米銀結構。經由電化學分析，深寬比越大之奈米銀結構對於催化氧氣還原反應具有較佳之效果，進一步利用旋轉電極分析氧氣還原反應的路徑，確認棒狀奈米銀結構催化氧氣還原之途徑為 4 電子反應路徑。

最後，立方體奈米銀觸媒部分則利用水熱法合成，藉由改變溫度與反應時間來合成高產率立方體奈米銀結構，經由 TEM 與 SEM 圖譜確認合成 95% 以上顆粒大小 70 nm 的立方體奈米銀，由 XRD 與 HRTEM 分析探討立方體奈米銀為單晶的 FCC 結構，其表面皆為 {200}。此外，進一步利用兩段式升溫，調控合成出核殼狀與碳顆粒點綴於立方體奈米銀的結構。最後電化學分析中，以碳顆粒點綴於立方體奈米銀具有最佳催化效果。

# Non-platinum Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction for Alkaline Fuel Cell

Student : Yin-Fang Chang

Advisor : Dr. Pang Lin

Dr. Pu-Wei Wu

Department of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

Non-platinum based electrochemical active materials were developed to catalyze oxygen reduction reaction in an alkaline electrolyte. First, a variety of perovskite oxide ( $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ ) was fabricated as the bifunctional catalysts for both oxygen reduction and evolution reaction. Second, silver nanorods in various aspect ratio, as well as silver nanocubes ( $\text{Ag}@C$ ) with different carbon overcoats were synthesized and studied for their oxygen reduction abilities.

In  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  synthesis, we employed a solid state reaction method to form oxide powder with distinct ruthenium ratios. X-ray diffraction pattern (XRD) of the as-synthesized powders exhibited a majority phase identical to that of  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ , indicating successful incorporation of  $\text{Ru}^{4+}$  at the Co cation sites, and Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX) also exhibited consistent results. Images from Scanning Electron Microscopy (SEM) on the resulting powders displayed particles in irregular shape at 100-250 nm in size with substantial coalescence. For electrochemical characterizations, the  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  particles

were supported on Black Pearl 2000 (BP2000) and deposited on commercially available gas diffusion electrodes with a loading of  $1.2 \text{ mgcm}^{-2}$ . In galvanodynamic curves, the  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3/\text{BP2000}$  revealed significant enhanced bifunctional catalytic abilities over those of  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{BP2000}$ . Similar behaviors were obtained in galvanostatic charging and discharging measurements at current densities of 10 and  $200 \text{ mAcm}^{-2}$  for 10 min. We determined  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  to possess superior bifunctional catalytic activity for the oxygen reduction and evolution. In addition, the  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3/\text{BP200}$  delivered stable and sustainable lifetime behaviors.

In the second part, a seed-mediated growth method in aqueous solution was used to prepare silver nanorod. Transmission Electron Microscopy (TEM) confirmed that various aspect ratios of silver nanorod structures were successfully synthesized by controlling the volume of seeds. The galvanodynamic curves demonstrated that the oxygen reduction was improved with increasing the aspect ratio of silver nanorods. Similar behaviors were obtained in galvanostatic discharging measurements at current densities of 10 and  $200 \text{ mAcm}^{-2}$  for 10 min. The mechanism for the ORR catalyzed by silver nanorods was identified through a four-electron reaction path by rotating disk electrode.

Hydrothermal synthesis was used to produce silver nanocubes. Varied by processing temperature and time, the production yield for the silver nanocubes were rather high. From TEM and SEM images, 95% of silver nanocubes were particles in 70 nanometers. In addition, they exhibited a face-centered cubic (FCC) lattice on {200} facet at the surface. Furthermore, carbon decorated silver nanocube in a core-shell structure was also formed by a two-stage in hydrothermal synthesis. We observed that the silver nanocube with core-shell structure displayed an improved catalytic effect.

## 致謝

兩年的研究生生活就在轉眼間過去了，回顧這 700 多天的日子，受到了許多人的幫助與指導，使自己可以平安順遂的碩士班畢業，首先要感謝兩位指導教授：林鵬教授、吳樸偉教授，在這兩年的研究生生活中給予無私的指導與幫助，讓我體會到正確的學習態度與培養邏輯思考能力，讓我受益良多。感謝我的父母、家人給予我經濟與心靈上的支持，讓我無後顧之憂的進行研究。感謝高嘉駿學長、張雲閔學長、謝育淇學長、葉耕余學長在實驗上給予的建議與討論，謝謝你們這兩年的幫助與陪伴，讓這兩年的碩士班研究可以平安順利的完成。也要感謝陪伴我度過這兩年研究生涯的同伴：梁茹夢、李佳勳、陳佑慈、陳境妤、賴俊翰同學們，在這兩年與你們一同努力、一同生活，要跟你們說一聲：「認識你們真好」。另外還有陳致源學弟、張詠策學弟謝謝你們忍受我們壓力大下無理取鬧的要求，也謝謝你們的努力與幫忙。此外，還要特別感謝前來口試的口試委員們，周長彬教授、朝春光教授、王禎翰教授們給予的指導與建議，讓論文內容更為周全完整。

受到太多人的幫助，要感謝的人也太多了，誠摯的向大家說聲謝謝，因為有大家的存在與幫助讓我可以順利度過碩士班生涯，讓我有足夠的勇氣面臨人生下一個階段的考驗，只能再次說聲謝謝，有你們真好。

# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝.....	V
主目錄.....	VI
圖目錄.....	X
表目錄.....	XV
第一章 前言.....	1
1-1 研究背景.....	1
1-2 研究動機.....	2
第二章 文獻回顧.....	4
2-1.燃料電池.....	4
2-1.1 燃料電池簡介.....	4
2-1.2 燃料電池分類.....	5
2-1.3 鹼性燃料電池簡介.....	8
2-1.4 鹼性燃料電池工作原理.....	9
2-2.電極動力學.....	12
2-2.1 電池極化反應現象.....	12

2-2.2 氫氣氧化反應.....	13
2-2.3 氧氣還原反應.....	13
<b>2-3 氧化物之催化劑.....</b>	<b>19</b>
2-3.1 金屬氧化物.....	20
2-3.2 鈣鈦礦氧化物.....	21
<b>2-4 奈米結構銀之合成.....</b>	<b>24</b>
2-4.1 polyol process 合成.....	24
2-4.2 光還原合成法.....	26
2-4.3 晶種成長還原法.....	27
2-4.4 水熱法.....	29
<b>第三章 實驗方法與流程.....</b>	<b>33</b>
<b>3-1 實驗藥品與設備.....</b>	<b>33</b>
3-1.1 實驗藥品與氣體.....	33
3-1.2 實驗設備.....	34
<b>3-2 實驗流程.....</b>	<b>35</b>
3-2.1 總實驗流程.....	35
3-2.2 鈣鈦礦氧化物.....	36
3-2.3 棒狀奈米銀合成.....	37
3-2.4 線狀奈米銀合成.....	38

3-2.5 立方體奈米銀合成.....	39
<b>3-3 催化劑合成.....</b>	<b>40</b>
3-3.1 製備 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 催化劑—固態燒結法.....	40
3-3.2 棒狀奈米銀結構合成—晶種成長法.....	41
3-3.3 立方體奈米結構銀合成—水熱法.....	43
<b>3-4 分析儀器.....</b>	<b>44</b>
3-4.1 定性分析.....	44
3-4.2 電化學分析.....	46
<b>第四章 結果與討論.....</b>	<b>50</b>
<b>4-1 <math>\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3</math> 催化劑對氧氣還原反應催化活性探討...</b>	<b>50</b>
4-1.1 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物 XRD 分析.....	50
4-1.2 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物 SEM 形貌與 EDX 分析...	52
4-1.3 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物比表面積測試.....	55
4-1.4 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物催化劑之對氧氣還原反應催化活性比較.....	56
4-1.5 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 催化劑之對氧氣生成反應催化活性比較.....	62
<b>4-2 不同深寬比棒狀奈米銀結構對氧氣還原反應之電催化活性 碳討.....</b>	<b>68</b>



4-2.1 不同深寬比棒狀奈米銀結構之電子顯微鏡觀測結果.....	69
4-2.2 不同深寬比棒狀奈米銀顏色變化.....	75
4-2.3 不同深寬比棒狀奈米銀之紫外光-可見光吸收光譜分析.....	77
4-2.4 不同深寬比棒狀奈米銀之電化學測試與催化活性比較.....	79
<b>4-3 立方體奈米銀對氧氣還原反應之電催化活性探討.....</b>	<b>87</b>
4-3.1 立方體奈米銀之合成.....	87
4-3.2 立方體奈米銀性質分析.....	96
4-3.3 電化學分析.....	101
<b>第五章 結論.....</b>	<b>109</b>
<b>第六章 參考文獻.....</b>	<b>112</b>



## 圖目錄

圖 2.1 各種燃料電池簡易示意圖 .....	6
圖 2.2 鹼性燃料電池之示意圖 .....	9
圖 2.3 模電極組 (MEA)示意圖 .....	10
圖 2.4 電池放電極化曲線之示意圖 .....	13
圖 2.5 氧氣還原反應機制示意圖 .....	15
圖 2.6 模擬氧氣吸附在催化劑表面產生還原反應可能進行的反應路徑 .....	16
圖 2.7 Pauling model 氧氣還原反應機制 .....	17
圖 2.8 Bridge model 氧氣還原反應機制 .....	18
圖 2.9 RuO <sub>2</sub> 結構示意圖 .....	21
圖 2.10 理想鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞示意圖 .....	23
圖 2.11 polyol process 方法合成不同形狀的奈米銀結構 .....	25
圖 2.12 光還原金屬機制示意圖 .....	26
圖 2.13 40W 螢光下照射不同時間之 TEM 圖 .....	27
圖 2.14 不同硝酸銀濃度於 30W 汞燈還原之 TEM 圖譜 .....	27
圖 2.15 晶種成長法之示意圖 .....	28
圖 2.16 晶種成長法棒狀結構成長示意圖 .....	28

圖 2.17 不同合成條件下利用晶種成長法合成銀奈米棒之 TEM 圖譜.....	29
圖 2.18 不同合成條件下利用水熱法合成不同形狀結構奈米銀....	31
圖 3.1 全部實驗流程圖.....	35
圖 3.2 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物合成流程圖.....	36
圖 3.3 棒狀奈米銀合成流程圖.....	37
圖 3.4 線狀奈米銀合成流程圖.....	38
圖 3.5 立方體奈米銀合成流程圖.....	39
圖 3.6 電化學裝置.....	47
圖 3.7 電化學裝置.....	48
圖 3.8 電化學裝置.....	49
圖 4.1 不同比例 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 之 XRD 比較圖.....	51
圖 4.2 不同 Ru 比例鈣鈦礦氧化物與晶格常數趨勢圖.....	52
圖 4.3 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 之 SEM 影像.....	54
圖 4.4 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$ SEM 影像與 EDX 結果.....	54
圖 4.5 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$ EDX 之 mapping 結果.....	55
圖 4.6 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 氧氣還原 IV-極化曲線圖.....	57
圖 4.7 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$ 催化劑與市售的催化劑極化曲線圖...	59
圖 4.8 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ 定電流放電測試.....	61

圖 4.9 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物充電反應極化曲線圖.....	63
圖 4.10 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ 鈣鈦礦觸媒之定電流測試圖.....	65
圖 4.11 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$ 長時間充放電測試圖.....	67
圖 4.12 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$ 長時間充放電電化學測試前後之 SEM 圖.....	68
圖 4.13 銀晶種溶液之 HRTEM 圖譜.....	70
圖 4.14 不同深寬比奈米棒狀銀之 TEM 圖譜.....	71
圖 4.15 線狀奈米銀結構之 SEM 圖譜.....	72
圖 4.16 棒狀奈米銀 HRTEM 和 SAED pattern 分析圖譜.....	74
圖 4.17 棒狀奈米銀 EDX 分析結果.....	75
圖 4.18 晶種溶液與不同深寬比奈米銀成長溶液顏色照片.....	76
圖 4.19 不同深寬比奈米棒狀銀之 UV-VIS 吸收光譜圖.....	78
圖 4.20 不同深寬比奈米棒狀銀氧氣還原反應極化曲線圖.....	80
圖 4.21 晶種體積為 0.5 mL 定電流放電測試.....	81
圖 4.22 晶種體積為 0.13mL 定電流放電測試.....	82
圖 4.23 晶種體積為 0.06 mL 定電流放電測試.....	82
圖 4.24 線狀奈米銀之定電流放電測試.....	83
圖 4.25 奈米棒狀銀催化劑於不同轉速下 RDE 測試 ORR 反應之陰極極化曲線圖.....	85

圖 4.26 於不同電壓下，奈米棒狀銀催化劑之 Koutecky-Levich plot.....	86
圖 4.27 120°C 下反應時間 8 小時之 SEM 與 TEM 圖譜.....	88
圖 4.28 120°C 下反應時間為 10 小時之 TEM 圖譜.....	89
圖 4.29 120°C 下反應時間 18 小時之 HRTEM 與 SEM 圖譜.....	89
圖 4.30 合成溫度 120°C 下，不同反應時間之 TEM 與 HRTEM 圖譜.....	92
圖 4.31 合成溫度 140°C 下，不同反應時間之 TEM 與 HRTEM 圖譜.....	93
圖 4.32 合成溫度 160°C 下，不同反應時間之 TEM 與 HRTEM 圖譜.....	93
圖 4.33 合成條件 120°C 加熱 18 小時後，再升溫至 160°C 加熱 2 小時後之 TEM 與 HRTEM 圖譜.....	95
圖 4.34 合成條件 120°C 加熱 18 小時後，再升溫至 160°C 加熱 4 小時後之 TEM 與 HRTEM 圖譜.....	95
圖 4.35 立方體奈米銀結構之 XRD 分析.....	97
圖 4.36 立方體奈米銀之 UV-VIS 吸收光譜圖.....	98
圖 4.37 立方體奈米銀之 HRTEM 圖譜、SAED 分析與 EDX 成分分析.....	100

圖 4.38 立方體奈米銀之 HRTEM 分析圖譜與程式模擬轉換後 之圖譜.....	101
圖 4.39 立方體奈米銀於不同催化劑量下陰極極化曲線圖.....	103
圖 4.40 立方體奈米銀電化學測試前後之 TEM 與 HRTEM 圖譜.....	104
圖 4.41 不同碳化時間的立方體奈米銀觸媒 HRTEM 圖譜.....	105
圖 4.42 不同碳化時間的立方體奈米銀觸媒陰極極化曲線圖.....	106
圖 4.43 線狀結構與不同碳膜形貌立方體結構陰極極化曲線比較 圖.....	107
圖 4.44 不同結構質量活性極化曲線圖比較圖.....	108



## 表目錄

表 4.1 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物之晶格常數.....	52
表 4.2 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$ 元素組成.....	55
表 4.3 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物比表面積.....	56
表 4.4 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 放電反應電壓差異值.....	57
表 4.5 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$ 定電流放電測試輸出電壓.....	60
表 4.6 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$ 充電反應電壓差異值.....	63
表 4.7 不同深寬比奈米棒狀銀 i-V 極化曲線輸出電壓差異表.....	80
表 4.8 不同深寬比奈米棒狀銀定電流放電輸出電壓差異表.....	83
表 4.9 Koutecky-Levich line 之數據.....	86
表 4.10 反應溫度 $120^\circ\text{C}$ 下，反應時間對立方體結構之影響.....	90
表 4.11 不同反應時間與溫度下立方體奈米銀顆粒大小.....	92

# 第一章 前言

## 1-1 研究背景

人類發展歷史中，隨著文明的演進，科技日新月異，能源使用的量也大幅提升。於二十世紀初開始，石油的應用趨於廣泛，很快成為主要的能源供給，石化燃料成為現今支配全球能源使用中最重要的來源。但近幾年來，國際原油價格持續攀升，地球所蘊藏的石油有朝一日終究會消耗殆盡，石油短缺已逐漸成為不可忽視的議題，而尋找替代能源取代石化燃料已成為目前科學家研究之主流。而這些石化燃料的大量使用也影響著地球的自然環境，由於二氧化碳的大量排放所產生的溫室效應，使得地球氣候異常改變，造成全球暖化、兩極冰川融化使得海平面的上升、許多物種瀕臨滅絕等重大環境影響。因此，尋找潔淨的替代能源與再生能源的發展，以及二氧化碳的減量方法似乎成為各國政府與科學家研究之主軸。

潔淨的替代能源以低汙染、低二氧化碳排放、低成本以及能源轉換效率高為發展主軸。其中以燃料電池、太陽能電池、風力發電等研究最受科學家們高度重視。燃料電池的來源為氫氣，氫氣為零污染環境的燃料，其陽極產生氫氣氧化反應；陰極產生氧氣還原化學反應提供電能，其最終產物為水，為目前替代能源中極具發展潛力的一環。然而追溯燃料電池發展是由十九世紀 William Grove 發明，至今已一



個世紀的歷史，但是由於價格昂貴、能源轉換率低等因素限制其發展，使得降低成本成為目前燃料電池研究領域中極為重要的一環。而在鹼性燃料電池系統中，其催化劑受腐蝕的程度較低，因此可使用非鉑系觸媒來替代，使得成本有效的降低。

因此，本篇研究的目的為利用非鉑系觸媒應用於鹼性燃料電池系統中探討陰極氧氣還原反應，並更進一步研究非鉑系觸媒之催化活性。

## 1-2 研究動機

鹼性燃料電池為目前燃料電池系統中能源轉換效率最高的 (55—60%)，且氧氣還原反應速率於鹼性條件下較酸性環境迅速，也由於電解液為鹼性環境，金屬的腐蝕速度相較於酸性溶液下大幅降低許多。因此，可以使用非鉑系催化劑來取代高價的貴重金屬催化劑，例如以銀、鎳、鈣鈦礦氧化物、氧化鈷錳等催化劑取代白金觸媒，已達降低成本的目的。

本篇研究為發展非鉑系觸媒應用於鹼性燃料電池系統中氧氣還原反應之研究，分為三個主軸進行。第一部分為探討不同 Ru 比例的鈣鈦礦氧化物 ( $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ) 做為雙效性觸媒之研究，接下來探討不同深寬比之棒狀奈米銀觸媒其氧氣還原反應之催化活性，最後研究合成正方體奈米銀結構，進一步探討奈米結構型狀對於氧氣還原

反應之影響。

首先先以固態燒結法合成不同 Ru 比例之鈣鈦礦氧化物 ( $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ )，研究在不同 Ru 比例之觸媒對於氧氣還原與氧氣生成反應之影響，探討其做為雙效性觸媒應用於空氣燃料電池之催化活性。

此外，銀系觸媒在鹼性燃料系統中對氧氣還原反應之影響已於文獻中大幅被報導，文獻中指出銀系觸媒對於氧氣還原反應有不錯的催化活性，且相較於高價的貴重金屬(例：鉑)其成本較低。此研究的目的是在於合成不同形狀的奈米銀顆粒探討其在鹼性電解液條件下對於氧氣還原反應的影響。由於不同的奈米結構有其獨特的特性，例如在電學、光學、生物標記、催化特性方面等，而目前文獻較少研究探討關於特殊的銀奈米結構觸媒應用於氧氣還原反應中之影響，因此本篇研究發展合成不同深寬比的棒狀結構與立方體形狀的奈米銀顆粒為催化劑，應用於鹼性燃料電池氧氣還原反應中，進一步探討奈米結構對於催化活性之影響。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 燃料電池

#### 2-1.1 燃料電池簡介

近年來由於人類大量消耗石化燃料，因其生產及消耗所排放的污染物，造成環境的破壞，使得自然環境的復原能力無法負荷，危及人類世代的永續發展，為了減緩或防止環境被破壞，限制石化燃料使用量和積極開發再生能源變成人類發展史上不可避免的途徑，但目前在實用化方面還有許多問題有待克服。而燃料電池因原理簡單且不易受外在環境影響，逐漸受到大家的重視，近年來燃料電池研究非常熱門。

燃料電池具有以下優點：

- (1) 能源使用效率高：因燃料電池利用氫與氧的化學反應產生電流，由化學能直接轉換為電能，由文獻得知其轉換效率約35%左右，為非常具有潛力的發電系統。
- (2) 低污染發電裝置：燃料電池運作理論上以氫氣為燃料、氧氣為氧化劑，產物為水，對環境造成的污染降至最低。且為低噪音的發電系統，其工作環境極為安靜，燃料電池對環境友好性是其具有長遠發展性的主要原因。
- (3) 穩定、安全的能源供應裝置：燃料電池只要有穩定的燃料供給便能提供電力。且與內燃機等機械循環系統相比，其轉動構件少，

系統上更加安全可靠。

燃料電池為一種直接將化學能轉為電能的裝置，電化學反應是伴隨著電荷轉移的化學作用，電子及離子以不同的反應路徑完成電荷的轉移。由於此能源直接轉換的特性促使燃料電池具有極高的轉換效率，燃料通常是氫氣、甲醇、乙醇、天然氣或其他的碳氫化合物，氧化劑則可以用空氣中的氧氣，而副產物是熱、純水或較少量的二氧化碳。

若要將燃料電池普及化與便利化，其目標在於如何降低售價成本與使其供電效率足以取代現有電力來源。目前燃料電池瓶頸在於電池性能的提升、提高電池壽命、替代貴金屬催化劑開發、低成本量產技術及周邊系統的建立。而燃料電池其低污染的特性，對於目前各國重視的環保與替代能源開發問題都具有極大的開發潛力，有絕對必要發展之價值。

## 2-1.2 燃料電池分類

一般依據其操作溫度範圍不同分為高溫型燃料電池、中溫型燃料電池以及低溫型燃料電池。結合操作溫度、反應物選用及電解液的不同，又可區分為固態氧化物燃料電池 (SOFC)、熔融碳酸鹽碳酸鹽燃料電池 (MCFC)、磷酸燃料電池 (PAFC)、鹼性燃料電池 (AFC)、質子交換薄膜燃料電池 (PEMFC)等五種如圖2.1 [1]。

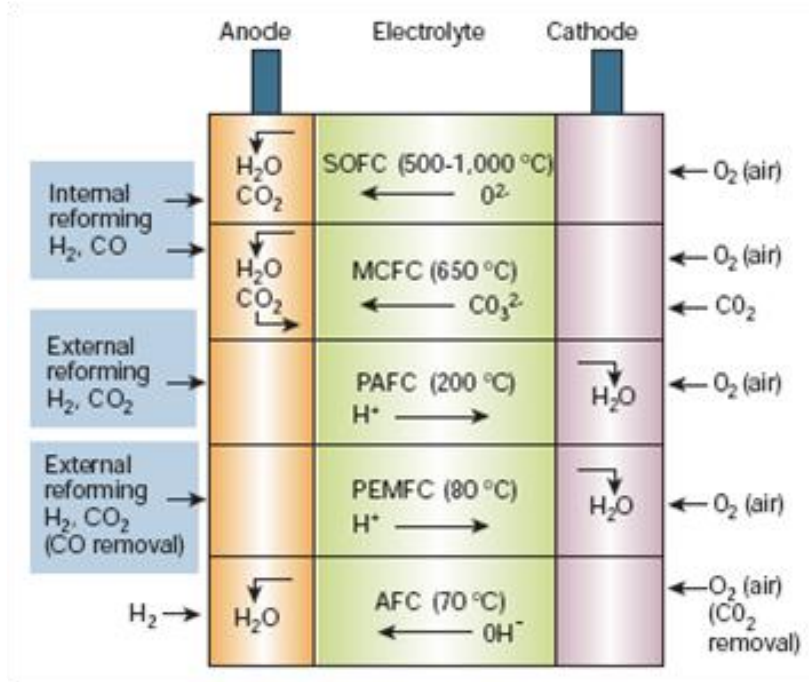
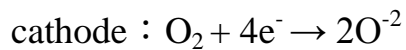
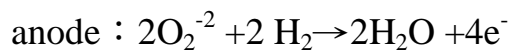


圖 2.1 各種燃料電池簡易示意圖。

a. 固態氧化物燃料電池 (SOFC):

為高溫型燃料電池，以氧化鈣、氧化鋯固體氧化物為電解質，因氧化物須於高溫下才有足夠的氧離子傳導性，所以操作溫度約為 500°C~1200°C。陽極部分為鎳與陶瓷的混和材料(Ni-YSZ)；陰極部分目前最廣為使用之觸媒為 LaMnO<sub>4</sub>。



b. 熔融碳酸鹽燃料電池 (MCFC):

利用碳酸鉀、碳酸鋰等兩種以上碳酸鹽類混合物作為電解質，當溫度約為 650°C 時，會熔融成液體狀態，產生碳酸根離子，從陰極流向陽極，與氫結合生成水、二氧化碳和電子。

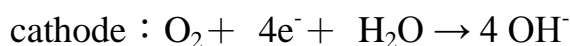


c. 磷酸燃料電池 (PAFC) :

利用多孔碳化矽和聚四氟乙烯製備微孔結構隔膜，以液態 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 電解液，故長期運轉下會有腐蝕與電解液漏液的問題，其操作溫度為 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ，屬於中溫型燃料電池。其電極是使用白金作為電催化反應觸媒，不但價格昂貴，而且容易與出現在燃料中的一氧化碳反應而發生中毒現象，導致發電性能衰退。

d. 鹼性燃料電池 (AFC)

鹼性燃料電池陰、陽極分別為氫氣、氧氣氣體擴散電極，其電解質為氫氧化鉀鹼性溶液。其電極反應式：



操作溫度約為 $70^\circ\text{C}$ ，屬於低溫型燃料電池。

e. 質子交換薄膜燃料電池 (PEMFC)

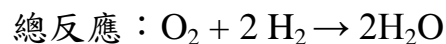
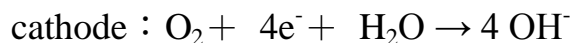
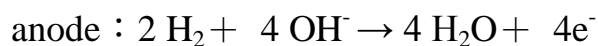
又稱為固態聚合物電解質燃料電池，其電解質為質子交換膜。以質子交換膜研究來說，目前主要突破為杜邦 (Dupont)公司發展出的Nafion薄膜，主要是以四氟乙烯為基礎構造。此燃料電池為低溫型燃料電池，其操作溫度約 $85 \sim 105^\circ\text{C}$ 。此燃料電池兩電極皆為多

孔性的氣體擴散電極，確保氣體可以充分的供應到觸媒層已產生反應 [2]。

### 2-1.3 鹼性燃料電池簡介

鹼性燃料電池早期被運用在太空計畫中，是燃料電池在發展初期第一波引起注意的研究。相較於其他燃料電池，鹼性燃料電池的能量轉化效率較高，高達55-60%，主要是因為在鹼性電解質中氧氣還原反應速度較酸性電解質高，因此鹼性燃料電池可以使用非鉑系觸媒，例如：雷尼鎳、銀、環狀非貴金屬錯合物等。而鹼性燃料電池若是以氫氧化鉀為電解質，可稱之為鹼液燃料電解質，電解質若以傳導氫氧離子的高分子膜，則稱鹼性膜燃料電池 (AMFC)。圖2.2為鹼性燃料電池之示意圖。

電極反應式：



鹼性燃料電池優點為操作時所需溫度並不高，大約70°C左右，為低溫型燃料電池，其轉換效率好，可使用之觸媒種類多價格又便宜，但由於空氣中的二氧化碳會使電解質產生碳酸化的影響，影響電解質的品質，導致發電性能衰退。因此若使用空氣為氧化劑，必須先去除

空氣中的二氧化碳，造成操作複雜度與成本的上升，且在操作過程中還必須將電化學反應所生成的水及時排出以維持水的平衡，這是造成最近各國燃料電池開發競賽中，無法成為主要開發對象的原因，因此鹼性燃料電池還須繼續投入研究與開發改善上述缺點，才能由特殊的太空任務導向使用轉為商業化應用 [2]。

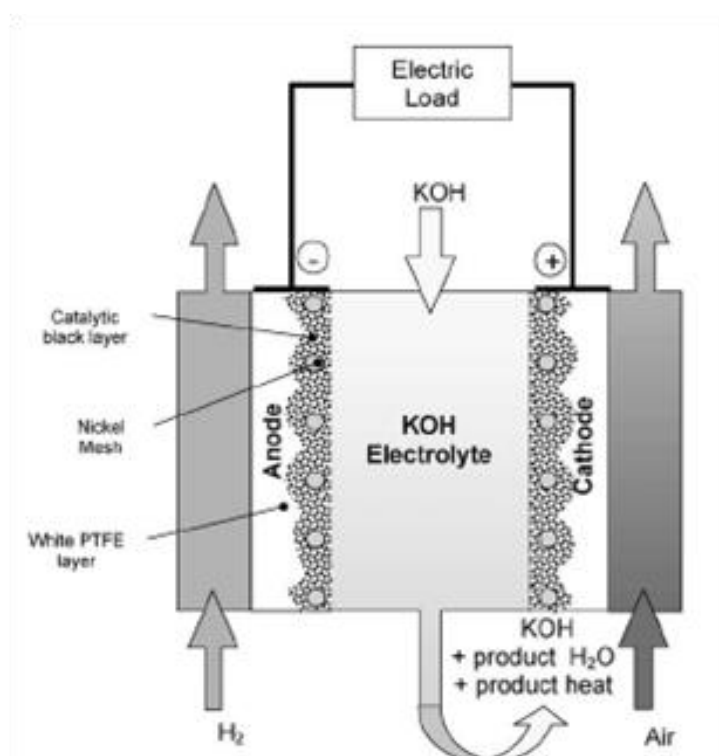


圖 2.2 鹼性燃料電池之示意圖 [3]。

#### 2-1.4 鹼性燃料電池工作原理

燃料電池基本上是由三個基本組建構而成：陽極 (anode)、陰極 (cathode)、以及兩電極之間電解質 (electrolyte)，通常由氫氣為燃料、氧氣為氧化劑。燃料與氧化劑不可混合，而是分開進入燃料電池系統中，個別在電池的陽極及陰極產生反應。燃料經電化學反應後產生電



子，電子經由電極及外線路流向另一電極與氧化劑反應，氧化劑接受電子後產生反應，並由電池內的電解質傳導離子，形成電池運轉的迴路。而燃料電池是由這樣的基本組建串連組成較大功率的電極組，燃料電池基本構造模電極組 (Membrane Electrode Assembly; MEA) 如圖 2.3 所示。

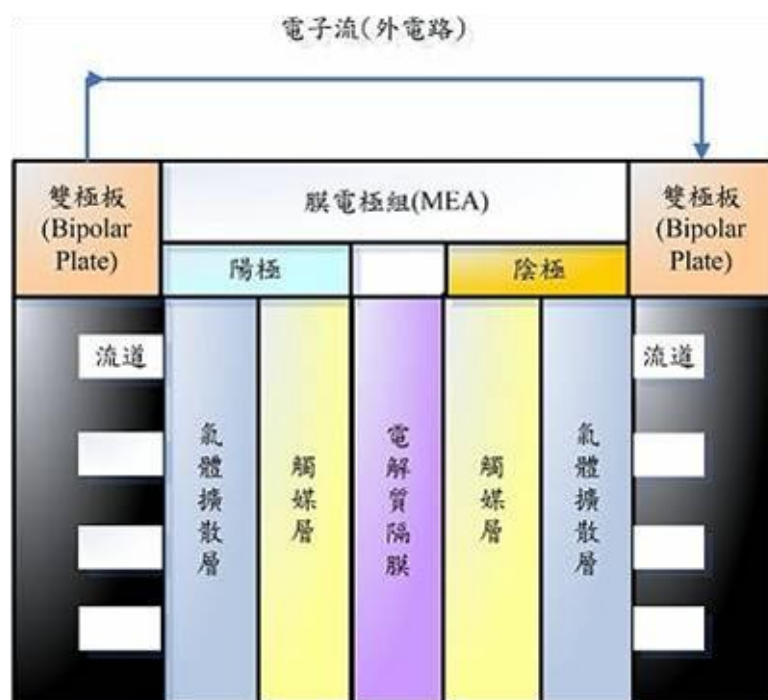


圖 2.3 模電極組 (MEA) 示意圖 [4]。

模電極組主要有五層結構，最外層分別為陽極燃料氣體擴散層、陰極氧氣擴散層，中間為電解質隔膜，位於電解質隔膜兩側的分別為陰、陽極觸媒層。

- a) 觸媒層：電化學反應皆在觸媒的表面上產生，觸媒表面必須與電解質接觸，因電化學反應是在兩者的界面產生，故不能添加太多的疏水層材料。而反應所需的氫離子皆由電解質傳

遞，所以如果觸媒與電解質接觸不良，將不利反應的進行。

觸媒層夾在聚合物膜與氣體擴散層之間，其製造方法是先將適量的觸媒與聚合物膜的溶液均勻混合，可塗在氣體擴散層上。

- b) 氣體擴散層：使氣體均勻分布擴散進入催化層，並添加疏水性材料以防止電解液漏液。氣體擴散層的疏水化處理，通常添加四氟乙烯 (PTFE) 於其中，由於四氟乙烯不親水，所以電極模組的水氣不會凝聚於此，可以避免水氣阻礙氣體擴散，四氟乙烯亦具有接合劑的功能，其化學性質穩定，不會因電位操作改變其結構與性質。一般氣體擴散層材料為碳布或碳紙，兩者須經高溫石墨化，使其具有導電性並增加抗蝕性。由於電化學反應所需的電子需由氣體擴散層傳遞，故其必須能傳導電子且導電性好，由於四氟乙烯導電性不佳，所以其所添加比例須謹慎控制，一般多添加高導電度的碳粉來增加導電度，來提高電池效能。
- c) 隔離膜：其作用為避免陰陽極直接接觸而短路，並同時傳導離子，所以厚度必須越小越好。

在燃料電池電化學反應發生時，陰極相對於陽極有較大的電流及電壓損失，因此，陰極電極的優劣扮演極重要的角色，所以

一般選擇具有高的比表面積、高孔隙度且能提供穩定的汽液固三相反應介面作為陰極電極。電極反應步驟為：氣體的溶解→擴散→吸附→電化學反應→反應物脫離進入溶液。

## 2-2 電極動力學

### 2-2.1 電池極化反應現象介紹

當有電流通過電極時，其電極電動勢偏離平衡值的現象稱極化現象。在理想狀態下，燃料電池應具備很高的發電效率，但實際上卻只有 30~60%之間，造成效率降低的主要原因是來自於電極反應所產生的過電位 (overpotential) 或極化 (polarization) 現象。理想電極反應為一平衡狀態，但過電位存在時，會產生不可逆的電位，導致能量損失 [5]。

燃料電池發電過程中常伴隨著下列幾種極化現象如圖：

- (一) 活性極化 (Activation polarization ;  $\eta_{\text{activation}}$ )：電極反應過程中所產生的阻力。由於牽涉到反應物電荷轉移過程的限制，造成電荷轉移困難，又稱電化學極化。
- (二) 歐姆極化 (Ohmic polarization ;  $\eta_{\text{ohmic}}$ )：電解質或是電極的內電阻使得電解液與電極界面所產生的電位降 (Potential drop)。
- (三) 濃度極化 (Concentration polarization ;  $\eta_{\text{concentration}}$ )：電解液

所產生的濃度梯度導致的電位降，或稱擴散極化。

由上述可知，總電極反應所產生的損失，因此實際所產生的能量必須減去所損失的能量 [6]。

$$E_{loss} = \eta_{activation} + \eta_{ohmic} + \eta_{concentration}$$

$$E_{actual} = E_{ideal} - E_{loss}$$

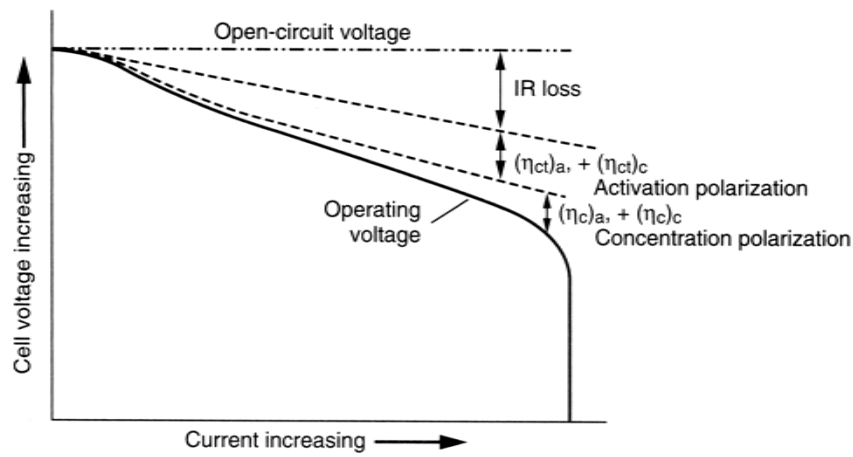
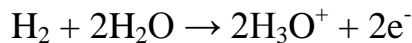


圖 2.4 電池放電極化曲線之示意圖 [7]。

## 2-2.2 氫氣氧化反應 (Hydrogen oxidation reaction ; HOR)

在燃料電池的陽極部分為氫氣氧化反應 (HOR)，其反應式為：



氫氣為燃料，由氣體擴散層擴散到觸媒與電解質交會的表面，產生氧化反應，生成電子與質子 (proton)。電子由電極引導到外電路，產生電流；質子則藉由電解液傳導到陰極。

## 2-2.3 氧氣還原反應 (Oxygen reduction reaction ; ORR)

氧氣還原反應屬於多電子反應，可分為四電子直接還原路徑

(direct 4-electron pathway)與過氧化物路徑 (peroxide pathway) [8]。

direct 4-electron pathway (4-電子路徑)：

a) 酸性條件下：



b) 鹼性條件下：

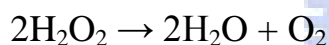
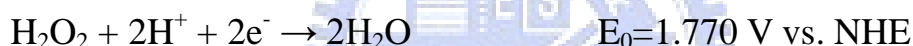


peroxide pathway (2-電子路徑)：

a) 酸性條件下：



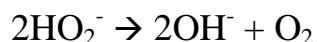
過氧化氫再發生還原或是分解



b) 鹼性條件下：



過氧化氫再發生還原或是分解



氧氣還原反應中直接4-電子路徑 (direct 4-electron pathway)通常伴隨著許多步驟，其還原步驟中可能伴隨著吸附在催化劑上的過氧化氫中間產物 (peroxide intermediate)，但是這些中間產物不會在水溶液中發現；而相反的二電子 (peroxide pathway)路徑則會脫附過氧化氫分子在水溶液中，可以利用旋轉電極 (Rotating Ring Disk Electrode) 法來辨別反應中是否有雙氧水等中間產物產生的方法，環電極 (ring

electrode)用來監測過氧化氫離子是否於圓盤電極(disk electrode)上產生，此方法常用來判定氧氣還原反應反應的路徑 [9-11]。

而實際上電極表面氧氣還原的反應機構極為複雜，隨著觸媒種類不同、電池材料、電解質的pH環境相異而有不同的機制。氧氣還原反應所牽涉到的反應機制如圖2-5所示大致上可以分為氧氣由溶液中擴散至電極表面，吸附至活性觸媒表面與電解質交會的界面上，接著吸附之反應物進行電荷轉移步驟 (charge transfer)，氧氣接受電子發生還原反應成生成物，生成物進一步還原或是分解後擴散至電解液中。

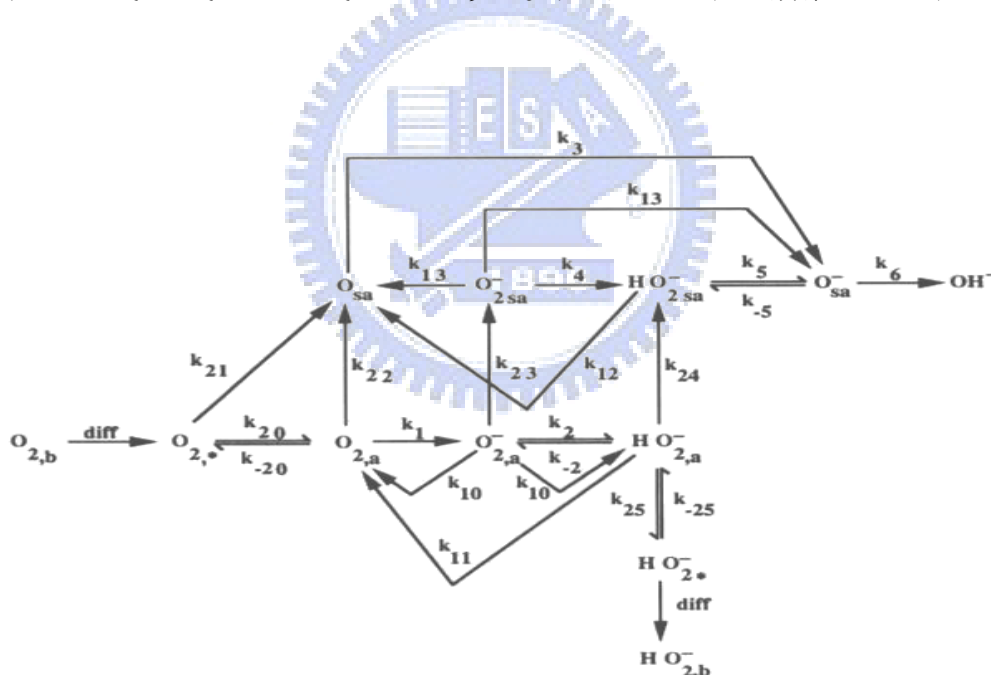


圖 2.5 氧氣還原反應機制示意圖 [12]。

Yeager總結文獻提出三種模式，模擬氧氣吸附在催化劑表面產生還原反應可能進行的反應路徑，如圖2.6所示：

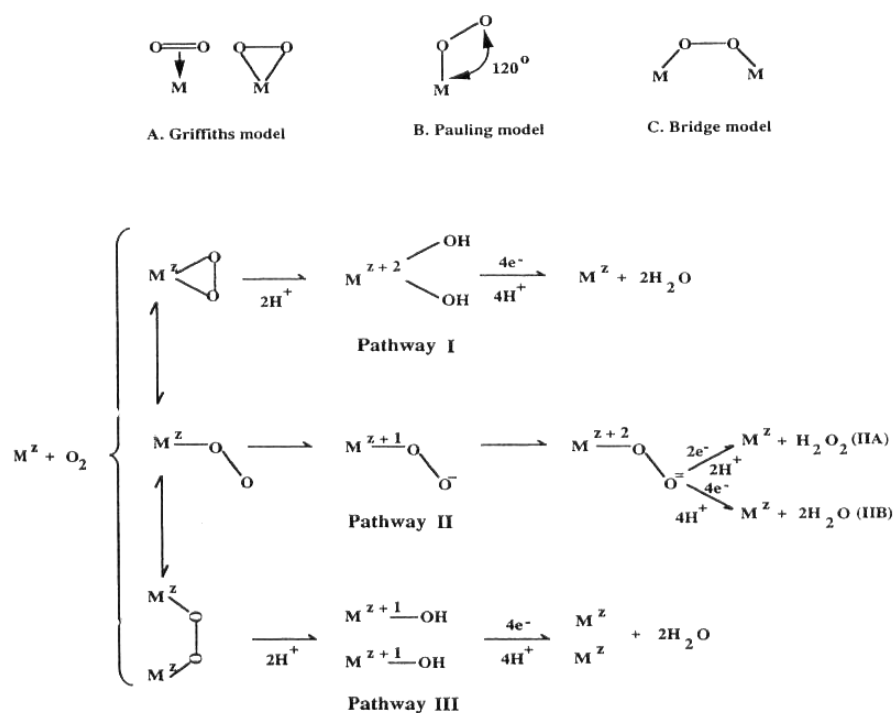


圖2.6 模擬氧氣吸附在催化劑表面產生還原反應可能進行的反應路徑 [12]。

- a) Griffiths model：氧氣分子的 $\pi$ 軌域和催化劑的空 $d_z^2$ 軌域互相產生影響。若催化劑和氧氣分子間吸附鍵結越強，則造成O-O鍵長變長，O-O鍵結變弱，可能導致O-O斷鍵。為圖2.6中pathway I。
- b) Pauling model：氧氣分子吸附在催化劑表面上，以end-on的形式出現，部分的電子轉移產生過氧化物的中間產物。在此模式下產物為水的為4-電子反應；產物為過氧化氫的為2-電子反應。為圖2.6中pathway II。Evans、Tseung和Bevan

提出氧分子有可能會吸收熱能而分解為氧原子，氧分子會先偽分離 (pseudo-splitting) 形成氧原子，並吸附在電極表面上：而後在kink site的氧原子和水分子進行還原反應。如圖2.7所示

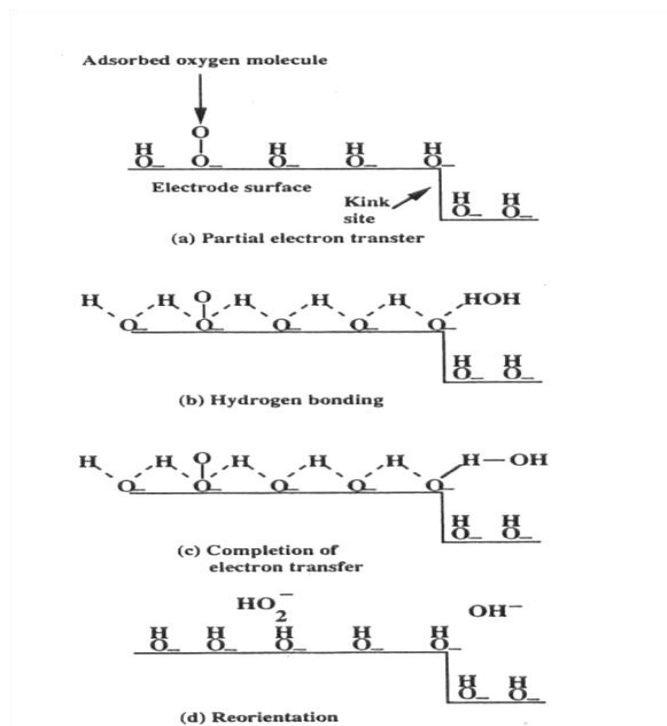


圖 2.7 Pauling model 氧氣還原反應機制 [12]。

- c) Bridge model：為圖2.6中 pathway III。Goldstein和Tseung表示兩個氧原子都化學吸附在催化劑表面上，以side-on的形式出現。由於在鹼性電解液中，催化劑表面會吸附很多 $OH^-$ 離子，氧分子通過擴散層吸附在電極表面上且從外界電路進行部分電子轉移，以單鍵鍵結成O-O (Bridge model)，O-O會和鄰近的 $OH^-$ 交換氫離子形成氫鍵，若在電極表面



上有晶格缺陷或不純物產生易形成kink site (高催化位)，而在kink site的OH則容易和鄰近的水分子形成氫鍵，電子傳遞而將O-O鍵和水分子打斷，最後則會打斷OH鍵並在電極表面上重新排列。如圖2.8所示。

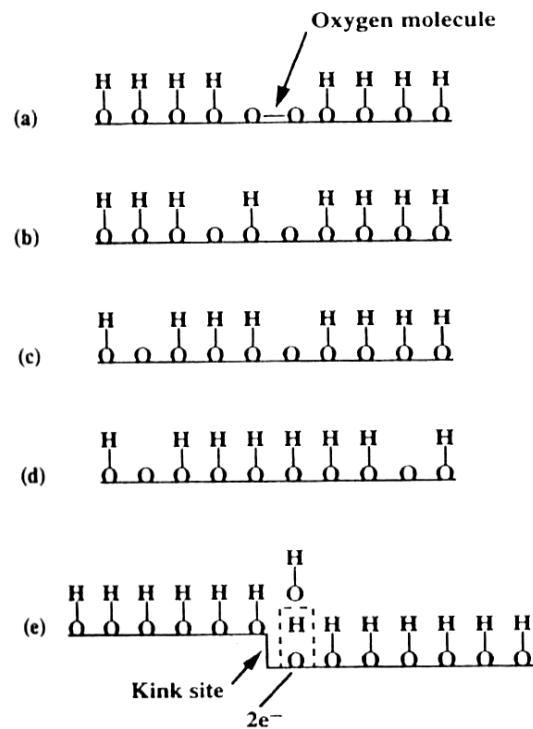


圖 2.8 Bridge model 氧氣還原反應機制 [12]。

在電化學反應發生時，陰極部分的氧氣還原反應相對於陽極有較大的電流與電壓的損失，因此陰極電極的優劣扮演極重要的角色，而氧氣還原反應中電子轉移步驟為速率決定步驟，如何找出加速其反應的催化劑一直是目前大家致力研究的目標，目前氧氣還原反應的催化劑大致可分為金屬（例如：Pt [13]，Ag [14-18]等）、混和金屬合金（例

如：Pt-Ni，Pt-Pd等)、金屬氧化物 (metal oxides)，例如RuO<sub>2</sub> [19-20]、MnO<sub>2</sub>、CoO,等等)，鈣鈦礦化合物perovskites (LaCoO<sub>3</sub>、La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> [21-24])，尖晶石化合物spinel (Ni<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ni<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Mn<sub>3x</sub>Co<sub>3-3x</sub>O<sub>4</sub>)，以及金屬螯合物型催化劑pyrolyzed N-4 chelate compound (CoTMPP)。而其中貴重金屬催化劑多半屬於四個電子轉移的直接還原反應，如Pt、Pd、Ag等等。而過渡金屬氧化物與一般的碳材多屬於二電子的雙氧水間接反應，如石墨、碳黑、二氧化錳、氧化鈷，另外包括金屬螯合物催化劑。由於氧氣還原反應相較於陽極有較大的電流電壓、損失，目前許多科學家投入大量時間、新血研究，尋找高效能的催化劑已達改善燃料電池效能，更進一步將燃料電池實用化。

### 2-3 氧化物之催化劑

目前有許多文獻報導可以用來加速氧氣還原反應的催化劑有許多種，分為金屬、混和金屬合金、金屬氧化物、鈣鈦礦化合物、尖晶石化合物，以及金屬螯合物型催化劑，其中還原效率最高的為鉑或鉑的合金，但由於白金的價格過於昂貴，使得研究趨向於尋找能替代白金且具有高催化活性的催化劑。鈣鈦礦化合物 (perovskites)對許多反應都有其特殊的催化活性，特別在氧氣活化部分，因此常應用於燃料電池催化劑。La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-x</sub>鈣鈦礦結構的氧化物在氧氣還原反應中，

已被了解具有良好的催化性質，且可以減少氧氣還原與生成反應的過電壓，作為雙功能性電極已是文獻報導中氧氣還原與生成反應良好的催化劑 [21-24]。近年來，S. Trasatti等人研究發現RuO<sub>2</sub>金屬氧化物在電化學反應中，有卓越的造氧能力 [25]。因此本篇研究嘗試以鈣鈦礦結構之鍺鈣鈦氧化物摻雜鈦金屬，期待發展雙功能性空氣陰極電極，對於氧的氧化與還原皆有良好電化學效果。

### 2-3.1 金屬氧化物

鈣鈦礦 (perovskite)、尖晶石 (spinel)、綠燒石 (pyrochlores)、金屬氧化物催化劑等皆為目前文獻報導中與白金觸媒相比較為便宜且對於氧氣還原反應也具有高催化活性的觸媒 [26]。

- a) 尖晶石 (spinel)：為AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 結構，目前常見有Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。
- b) 綠燒石 (pyrochlores)：為A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 結構，可分為有參雜 (A<sub>2</sub>B<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>7</sub>) 和無參雜兩種 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)。
- c) 金屬氧化物：主要為過渡金屬氧化物。NiO+Li<sub>2</sub>O、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、RhO<sub>3</sub>、Ni-MnO<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、RuO<sub>2</sub>等。S. Trasatti等人研究發現RuO<sub>2</sub>金屬氧化物在電化學反應中，有卓越的造氧能力，將RuO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>混合為催化劑在造氧方面有其獨特的催化性 [25]。圖2.9為RuO<sub>2</sub>結構示意圖 [27]。

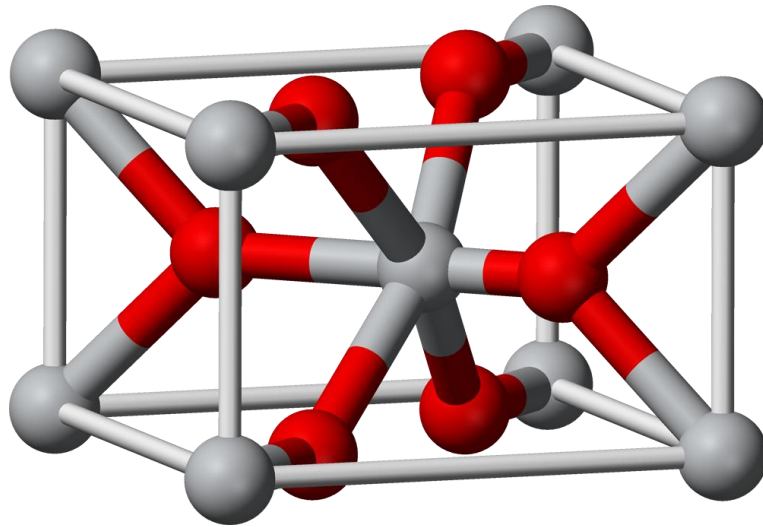


圖 2.9 RuO<sub>2</sub>結構示意圖 [27]。

### 2-3.2 鈣鈦礦氧化物

在各類的催化劑中，鈣鈦礦氧化物的研究相當受到重視，鈣鈦礦結構的氧化物在氧氣還原中，已逐漸被了解具有良好的催化性質，其結構為ABO<sub>3</sub>，並可能摻雜不等比例不同金屬於A或B中，來增加整體導電度。圖2.10為理想鈣鈦礦結構 (Pervoskite)之單位晶胞示意圖 [28]，A 是離子半徑較大之陽離子，通常為鹼土金屬類，例如：La、Ca、Sr等，A 離子在單位晶胞中心；B 是離子半徑較小之陽離子，通常為過渡金屬，例如：Co、Mn、Fe、Cu等；B 離子在八個角落，X 則是陰離子，在六個面心上；a 是晶格長度。可以分為有參雜 (doping)其他金屬元素與無參雜其他元素兩類。無參雜其他元素之鈣鈦礦常見有ANiO<sub>3</sub> (A=La、Nd、Pr、Sm、Eu)、LaBO<sub>3</sub> (B=Mn、Co、Sr、Ti、Fe)；有參雜其他元素可分為三類：

a)  $AA'BO_3$  : 常見有  $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ 、 $La_{1-x}Ln_xO_3$ 。

b)  $ABB'O_3$  : 例如： $LaNi_{1-x}MO_3$  (M=Fe、Co、V)。

c)  $AA'BB'O_3$  : 例： $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ 。

常見的合成方法可分為檸檬酸鹽法 (Amorphous Citrate Precursor ; ACP) 與固態燒結法 (Solid State Reaction Method, ; SSRM)。

1. 檸檬酸鹽法 (ACP) [29] : 1967 年, Pechini 學者發表提出, 利用含多官能基的醇類, 例: 乙二醇 (Ethylene glycol), 以水溶液中檸檬酸 (Citric acid) 分子的官能基來螯合鍵結金屬離子, 藉由加熱進行聚酯化反應使其形成各成份陽離子皆均勻且為原子級, 類似凝膠, 然後再經過加熱分解去除有機成份後, 形成單相之金屬氧化物。只藉由檸檬酸而不加入乙二醇, 仍然可以獲得透明澄清的凝膠, 許多金屬離子可與檸檬酸生成配位, 其先配製含金屬離子的檸檬酸鹽前驅化合物, 再經乾燥、加熱可製得金屬氧化物粉體。此種製程粉末的顆粒大小較均一、純度高且製程簡單, 可大量生產具開發潛力。

2. 固態燒結法 (Solid State Reaction Method ; SSRM) :

固態燒結法為主體材料和含有摻雜雜質之前驅物, 依所需比例混合研磨均勻後, 將其在低於樣品熔點的溫度條件下, 進行燒結過程之熱處理, 此製成方法極為簡單且被廣為應用。而反應物的化學組成與晶體結構是決定燒結過程中反應速率的重要因素之一。

目前 $\text{LaCoO}_3$ 參雜Ca的鈣鈦礦氧化物在氧氣還原反應中，已逐漸被了解具有良好的催化性質，亦是在造氧方面也被研究學著廣為探討的催化劑，目前 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 鈣鈦礦氧化物已被認可在鹼性環境下可作為雙效性空氣燃料電池的催化劑 [21-24]。

本實驗利用固態燒結法依莫爾比例分別秤取硝酸鏷、硝酸鈣、硝酸鈷、氧化鈮粉末均勻混合利用研鉢研磨均勻製成，嘗試改變硝酸鈷與氧化鈮之比例製成不同比例之鈣鈦礦氧化物，以合成鈣鈦礦結構之鏷鈣鈷氧化物摻雜鈮金屬。嘗試以鈣鈦礦結構之鏷鈣鈷氧化物摻雜鈮金屬，主要目的為開發一種具有對於氧的氧化與還原皆有良好電化學效果之新型雙效型鈣鈦礦結構觸媒，並製作成陰極空氣電極，以分析其雙效性能。

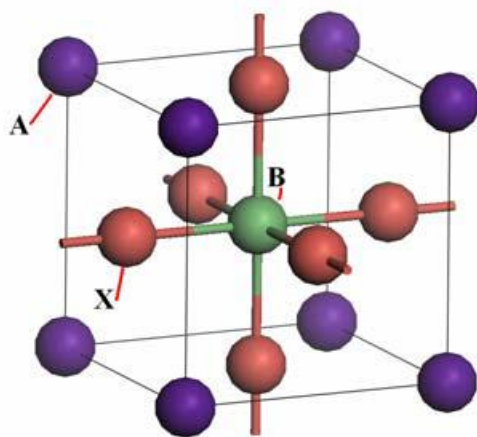


圖 2.10 理想鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞示意圖 [28]。

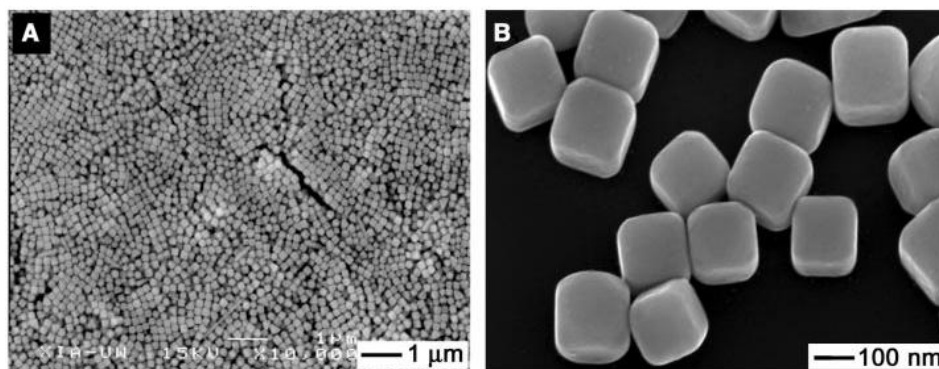
## 2-4 奈米結構銀合成

目前有許多文獻報導用來加速氧氣還原反應的催化劑有許多種，其中還原效率最高的為鉑或鉑的合金，但由於白金的價格過於昂貴且對反應的選擇性低等缺點，使得研究趨向於尋找能替代白金且具有高催化活性的催化劑。而銀系觸媒相較於白金成本較為低廉，且有不錯的催化效果。奈米銀顆粒對於催化氧氣還原反應已有許多文獻報導指出有不錯的催化效果，而目前文獻較少研究探討關於特殊的銀奈米結構應用於催化氧氣還原反應的影響，由於特殊的奈米結構有其獨特的特性，例如在電學、光學、生物標記、催化特性方面等，因此本篇研究合成不同形狀奈米銀顆粒做為催化劑，應用於鹼性燃料電池氧氣還原反應中，進一步探討其結構對於催化活性之影響。而常見的合成不同結構奈米銀顆粒方法有Polyol process合成、光還原法、晶種成長法、水熱法等。

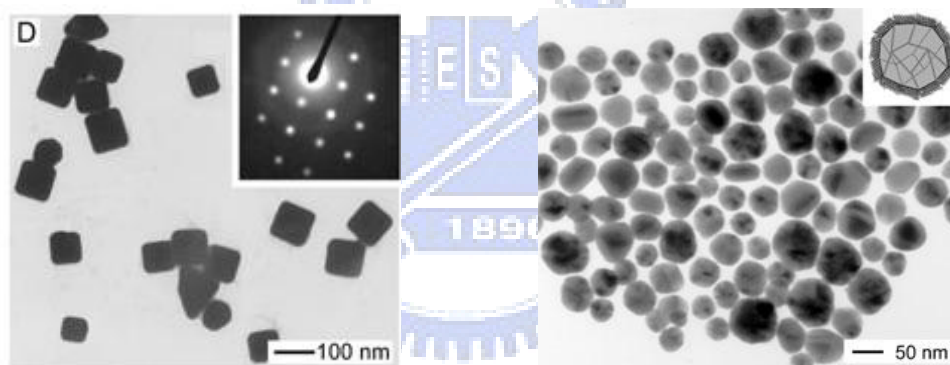
### 2-4.1 Polyol process 合成

利用PVP (poly vinyl pyrrolidone)為包覆劑，乙二醇 (ethylene glycol)為溶劑加熱還原金屬離子的一種化學還原方法。實驗架構主要將 $\text{AgNO}_3$ 和PVP之 ethylene glycol溶液分別以緩慢、固定的速率加入至溫度為 $140-160^\circ\text{C}$  ethylene glycol 溶液中，利用ethylene glycol 為還原劑，其隨著溫度升高還原力增強。可以藉由控制反應時間、硝酸銀

及PVP濃度、比例改變、反應溫度不同，還原成不同形狀的奈米銀顆粒。由文獻指出利用此方法可以獲得高產率的不同形狀奈米銀結構[30-33]。圖2.11為利用此方法合成不同形狀的奈米銀結構。

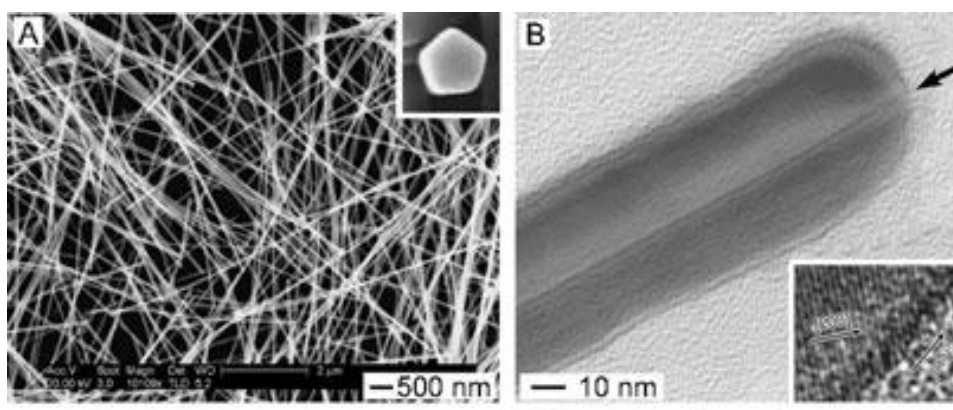


[PVP]/[Ag]=1.5, [AgNO<sub>3</sub>]=0.25 M, time=45 min



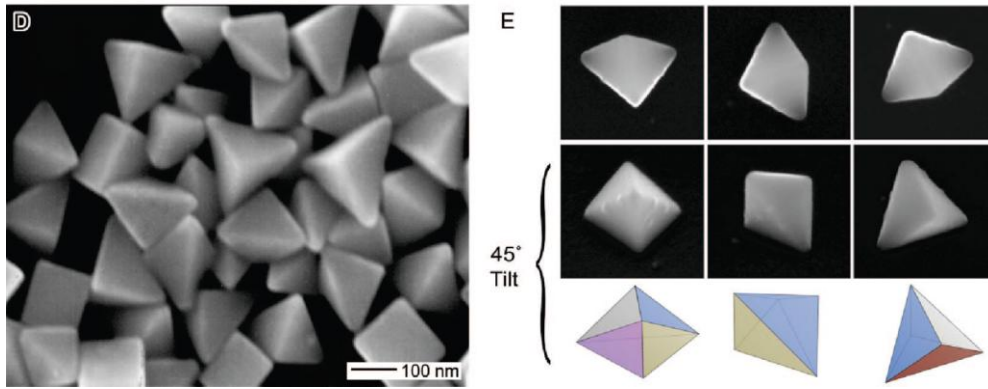
PVP]/[Ag]=1.5, [AgNO<sub>3</sub>]=0.25 M, time=30 min

[PVP]/[Ag]=15, [AgNO<sub>3</sub>]=0.25 M



[PVP]/[Ag]=1.5, [AgNO<sub>3</sub>]=0.085 M



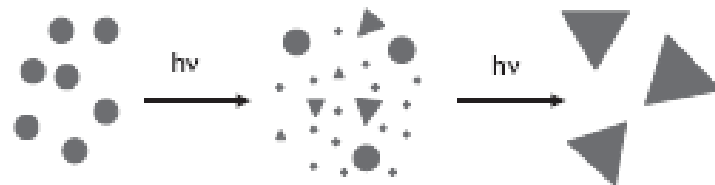


[Ag]/[Br]= $8.4 \times 10^5$ , Time=2.5 hr

圖 2.11 polyol process方法合成不同形狀的奈米銀結構 [30-33]。

### 2-4.2 光還原法 (photoreduction)

利用特定波長能量的光源，照射這些金屬離子或奈米金屬顆粒使其還原成長的一種方法，稱為光還原 [34-36]，其還原方法如示意圖 2.12 [34]。



Scheme 1.

圖 2.12 光還原金屬機制示意圖。

利用使用不同介面活性劑、硝酸銀濃度、反應時間等因素，還原銀成奈米顆粒。Rongchao Jin等人利用化學還原法製造出球型奈米顆粒，利用40W螢光照射這些銀奈米顆粒，隨著時間增長，幾乎都由球型轉變為三角形。

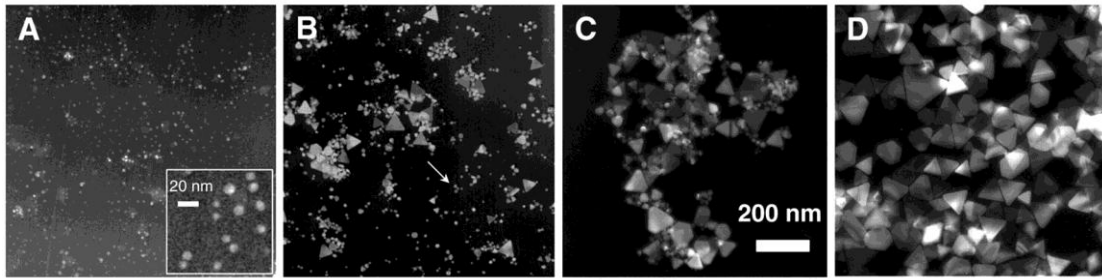


圖 2.13 40W 螢光下照射不同時間之TEM圖，A)照射前，B)照射40hr，C)照射55hr，D)照射70hr銀奈米粒子 [34]。

而By Yong Zhou等人利用PVA為保護劑，改變不同硝酸銀濃度，利用30W汞燈還原銀奈米顆粒，成長成樹狀奈米銀結構。如圖2.14 所示 [35]。

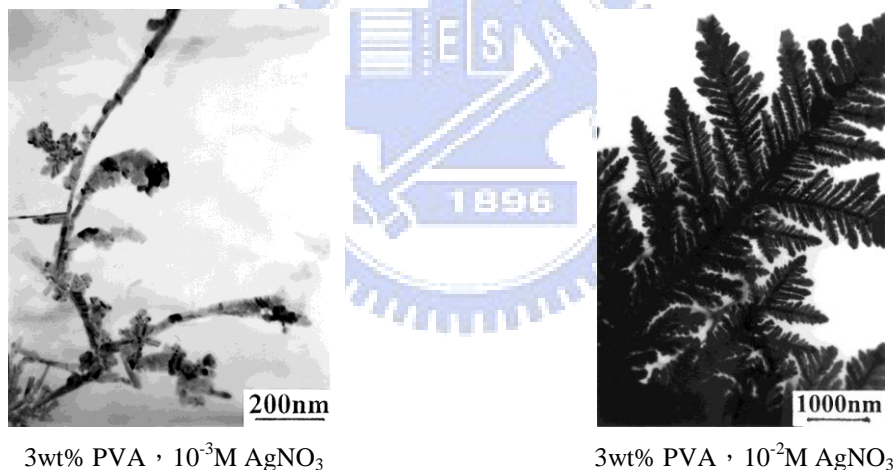


圖 2.14 不同硝酸銀濃度於30W汞燈還原之TEM圖譜。

### 2-4.3 晶種還原法 (seed-mediated growth)

晶種還原法主要有兩個步驟：

- a) 合成晶種：通常利用citrate水溶液為包覆劑，加入低濃度金屬鹽類(例如：金、銀)，接著加入強還原劑( $\text{NaBH}_4$ )，使其還原成3-5

nm小晶種奈米顆粒。

b) 成長步驟：將晶種加入成長溶液中，成長溶液通常包含介面活性劑(CTAB)、弱還原劑(ascorbic acid)、金屬鹽類、NaOH來調節pH值。介面活性劑通常可形成較大微胞 (micelle)或柱狀結構 [37-38]。圖2.15 為晶種成長法之示意圖 [39]。

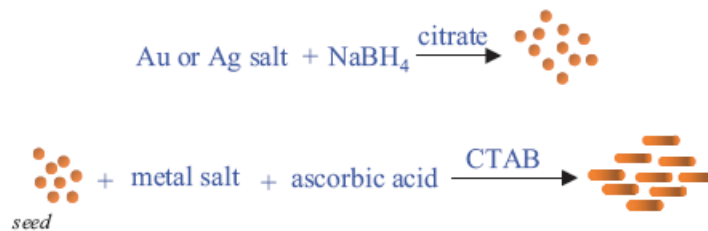


圖 2.15 晶種成長法之示意圖 [39]。

其成長機制為介面活性劑於適當濃度下形成柱狀結構，稱為軟性的模板 (soft template)，小顆粒的晶種銀顆粒於模板內成長成棒狀結構，其成長機至示意圖如圖2.16所示 [40]。

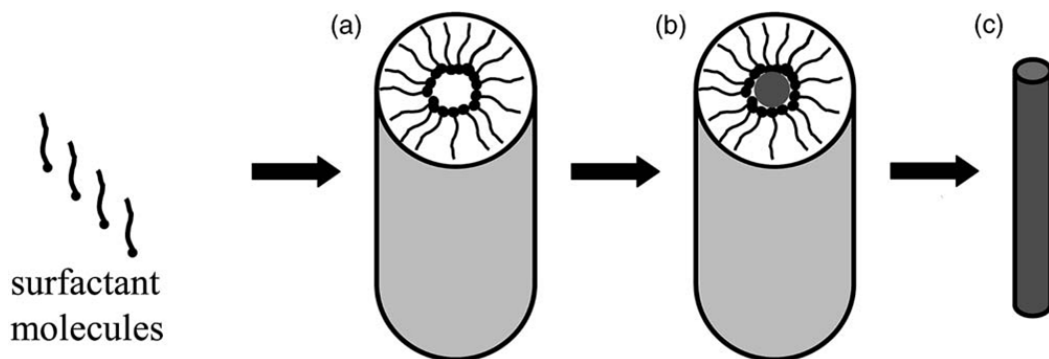
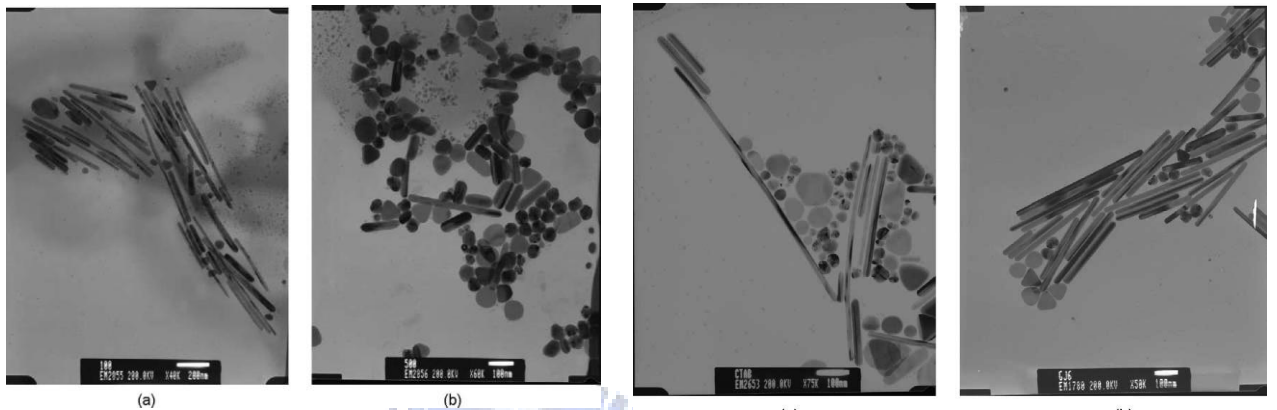
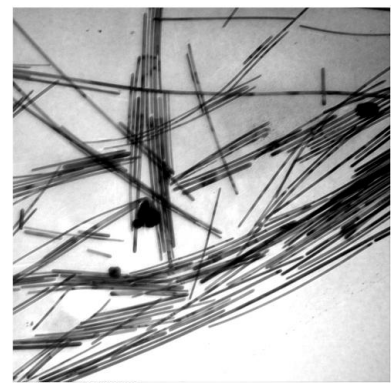
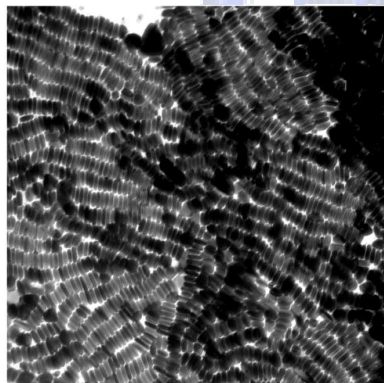


圖 2.16 晶種成長法棒狀結構成長示意圖 [40]。

晶種成長法的優點為製作方式快速簡單、可在室溫下進行反應與適合在實驗室進行等。圖2.17 為不同條件下合成銀奈米棒之TEM圖譜。



不同酸鹼值下合成銀奈米棒之TEM圖 a) pH=6.95 b) pH=12.24 不同溫度下合成銀奈米棒之TEM圖 a) 20°C b) 30°C



不同晶種體積、酸鹼值合成銀奈米線

圖 2.17 不同合成條件下利用晶種成長法合成銀奈米棒之TEM圖譜[37-38]。

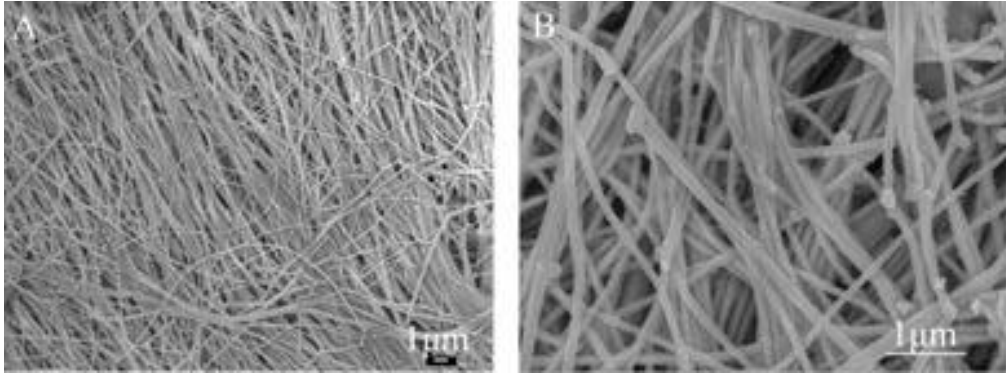
#### 2-4.4 水熱法 (hydrothermal)

利用水為介質，外加適當的溫度，在密封的壓力容器中內產生壓力，進行反應。目前利用水熱法製備奈米等級產物的方法已經引起研

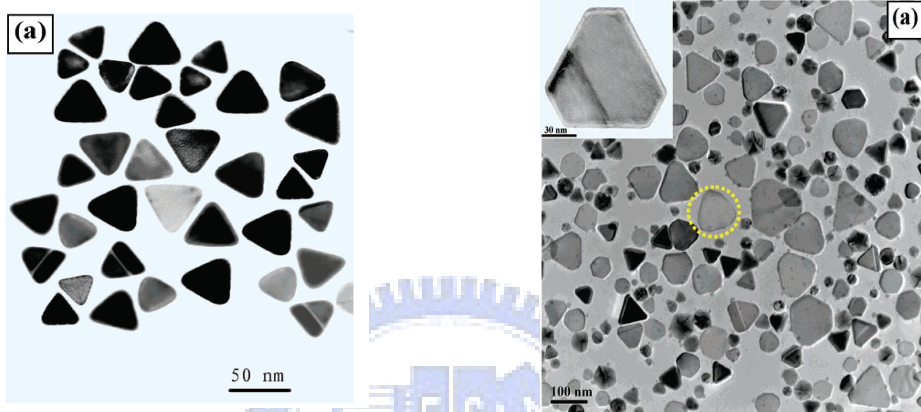
究者高度的興趣，其特點為純度高、粒徑易控制、分佈均勻、顆粒團聚輕等優點。其合成步驟，是先把反應物與水放入反應器內，再把反應器旋緊、密閉後，放入加熱爐中反應。反應後過濾取出產物，再清洗烘乾即可。依反應溫度可分為中溫高壓型：溫度範圍由 $100^{\circ}\text{C}$ - $275^{\circ}\text{C}$ 間，以鐵氟龍為內容器材質；高溫高壓型：大於 $275^{\circ}\text{C}$ 。當處於高溫高壓狀態下，水的性質會產生變化，所以處於臨界狀態下晶體生長速度增加。

可以藉由控制界面活性劑、 $\text{AgNO}_3$ 、還原劑等濃度與反應的時間、溫度，還原成不同形狀的奈米銀顆粒。如下圖2.18 所示，利用不同合成條件下利用水熱法合成不同形狀結構奈米銀 [41-44]。

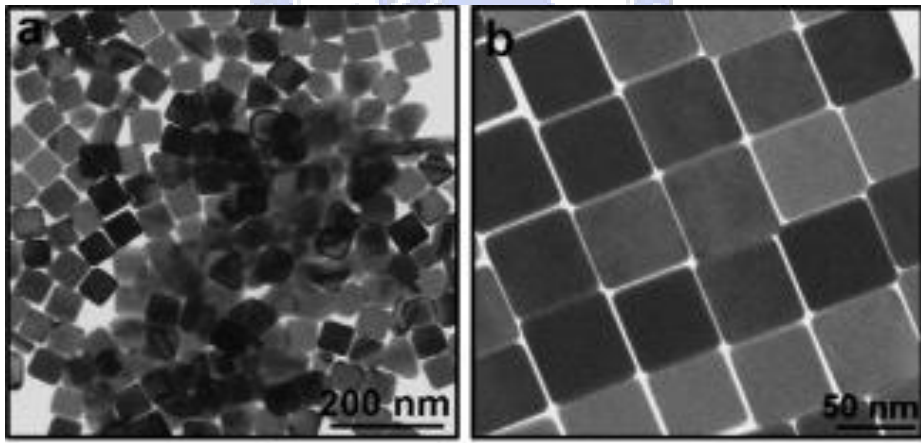




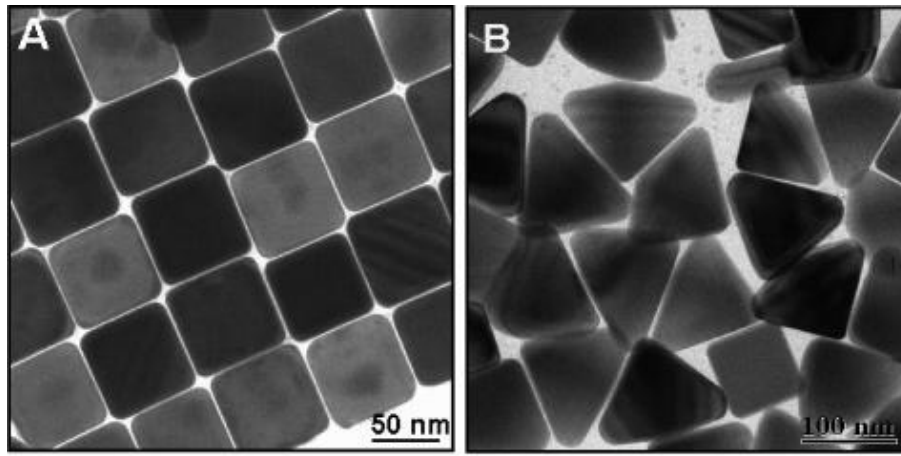
$\text{AgNO}_3=0.003 \text{ M}$  ,  $\text{NaCl}=0.003 \text{ M}$  ,  $\text{glucose}=0.006 \text{ M}$  ;  $\text{Temp}=180^\circ\text{C}$  , 18 hr [41] .



$\text{AgNO}_3=43 \text{ mM}$  ,  $\text{PVP}=210 \text{ mM}$  ,  $\text{Temp}=160^\circ\text{C}$  ,  $\text{AgNO}_3=17.3 \text{ mM}$  ,  $\text{PVP}=210 \text{ mM}$   
 time=4 hr . [42]  $\text{Temp}=140^\circ\text{C}$  , time=6 hr [42] .

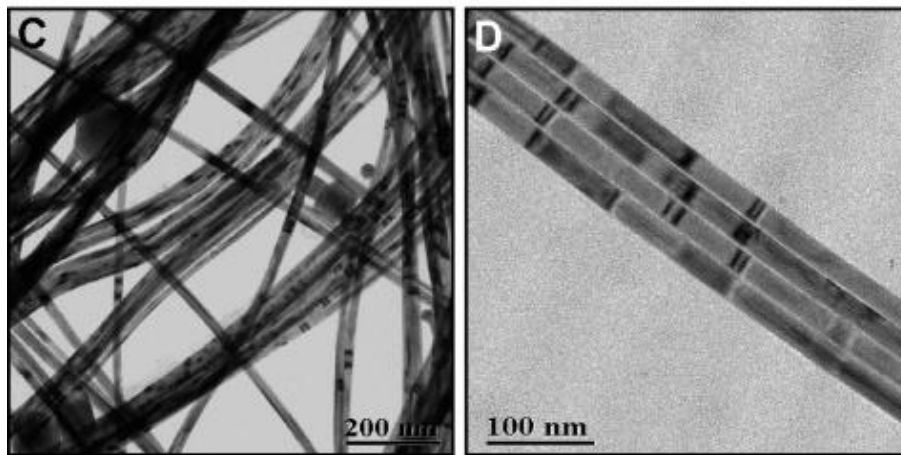


$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+=2.8 \text{ mM}$  ,  $\text{CTAB}=8.3 \text{ mM}$   $\text{glucose}=4.16 \text{ mM}$   $\text{Temp}=120^\circ\text{C}$  ; time=8 hr [43] .



triangle :

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 5.8 \text{ mM}$  , CTAB=8.3 mM glucose=4.16 mM Temp=120°C ; time=8hr [44] 。



$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 6.5 \text{ mM}$  , CTAB=8.3 mM glucose=4.16 mM Temp=120°C ; time=8hr [44] 。

圖 2.18 不同合成條件下利用水熱法合成不同形狀結構奈米銀。

## 第三章 實驗方法與流程

### 3-1 實驗藥品與設備

#### 3-1.1 實驗藥品與氣體

- 1.硝酸銀(silver nitrate)：SHOWA，純度 99.8 wt%
- 2.檸檬酸鈉(sodium citrate)：Riedel-deHaen，純度 99.5 wt%
- 3.硼氫化鈉(sodium borohydride)：Sigma-Aldrich，純度 > 98.5 wt%
- 4.溴化十六烷三甲基銨(hexadecyltrimethylammonium bromide CTAB)：  
ACROS，純度 > 99 wt%
- 5.氫氧化鈉(sodium hydroxide)：SHOWA，純度 96 wt%
- 6.抗壞血酸(ascorbic acid)：Kanto Chemical co.，純度 99.5 wt%
- 7.氫氧化鉀(potassium hydroxide)：SHOWA，純度 85 wt%
- 8.氨水(ammonia solution)：SHOWA，純度 28 wt%
- 9.葡萄糖(glucose)：Merck，純度 99 wt%
- 10.硝酸鑷(lanthanium (III) nitrate hexahydrate)：Alfa Aesar，純度 99.9 wt%
- 11.硝酸鈷(cobalt(II) nitrate hexahydrate)：SHOWA，純度 98 wt%
- 12.硝酸鈣(calcium (II) nitrate tetrahydrate)：Riedel-deHaen，純度 99 wt%
- 13.氧化鈦(ruthenium(IV) oxide)：SHOWA，純度 99.9 wt%
- 14.聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene PTFE)：DUTAI，純度 60 wt%



15. BP2000 (black pearl 2000)：台灣電力公司綜合研究所提供
16. 聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol)：長春化工，5 wt%
17. 碳布：中科院提供
18. 氮氣 (nitrogen)：建仁股份有限公司，99.95%
19. 氧氣 (oxygen)：建仁股份有限公司，99.95%
20. 空氣 (air)：建仁股份有限公司

### 3-1.2 實驗設備

1. 電子天平：Precisa，model XS 225A
2. 加熱攪拌器：COFNING
3. 超音波震盪器：TOHAMA D200H
4. 超高溫電器管狀爐：YOKOGAWA，model UP350E
5. 小型滾壓機：怡生機械股份有限公司
6. 去離子水機：SUNTEX RM-220
7. 高壓釜：宸昶企業-內容量 100 mL
8. 離心機：HSIANGTAI
9. 電化學系統：Solartron，SIC 1287
10. 掃描式電子顯微鏡：Hitachi JSM 6500
11. 穿透式電子顯微鏡：Philip TECNAI20
12. BET 表面基測定儀：QUANTACHROME NOVA 1000e

13.x-ray 繞射儀：Siemens D5000

14.UV-VIS：AGILENT 8453

### 3-2 實驗流程：

#### 3-2.1 全部實驗流程：

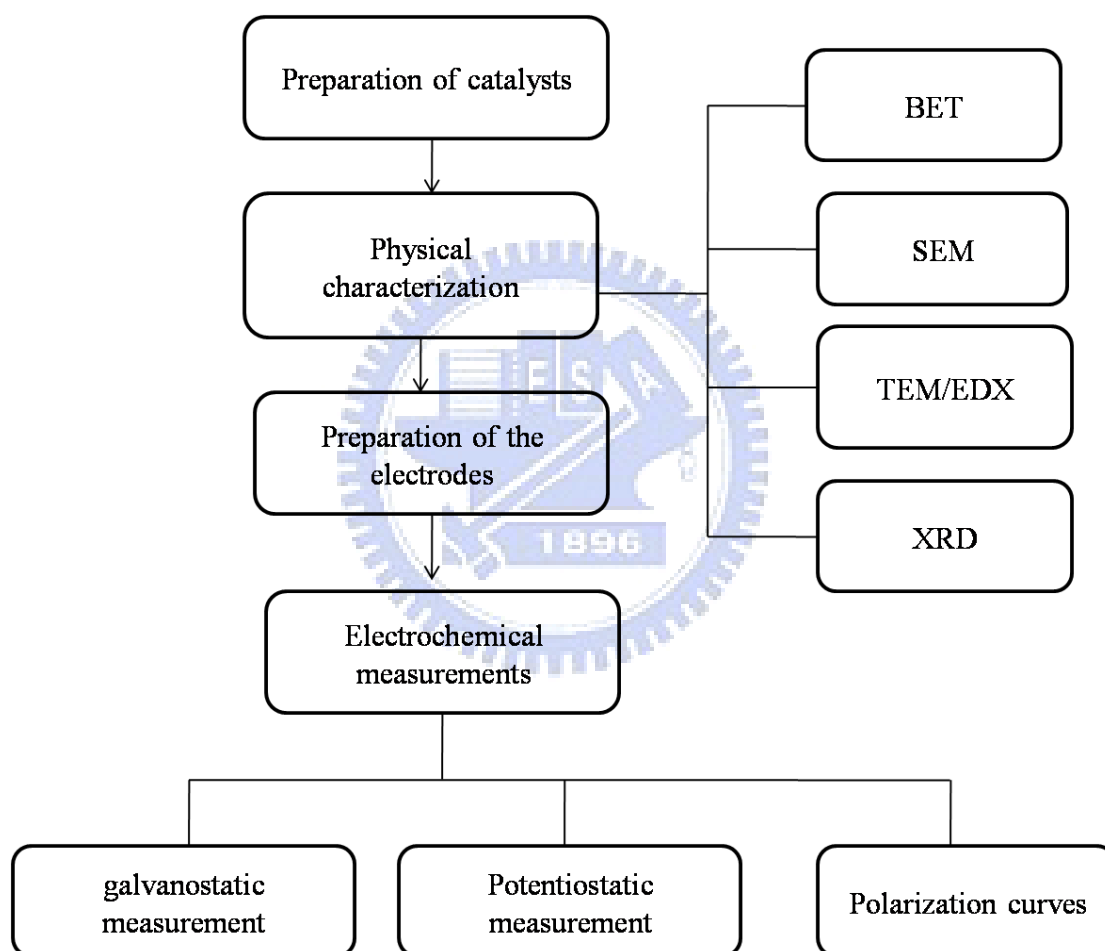


圖 3.1 全部實驗流程圖。

### 3-2.2 鈣鈦礦氧化物合成

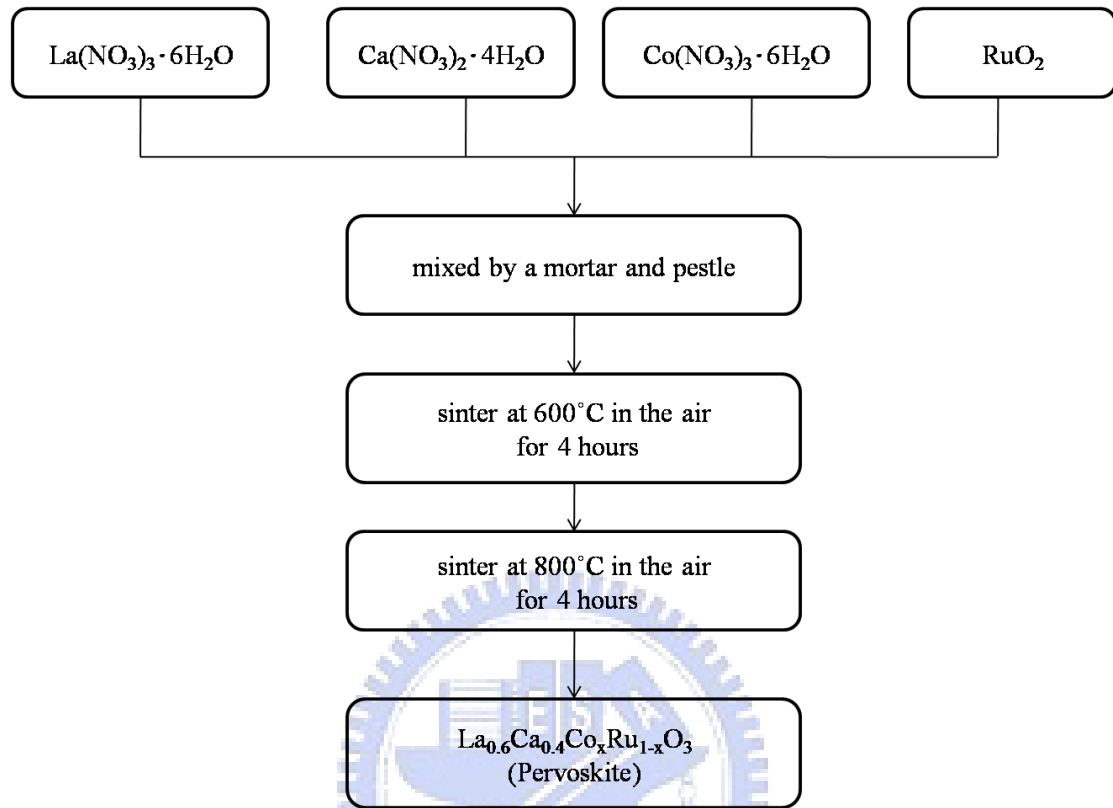


圖 3.2  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物合成。

### 3-2.3 棒狀奈米銀合成

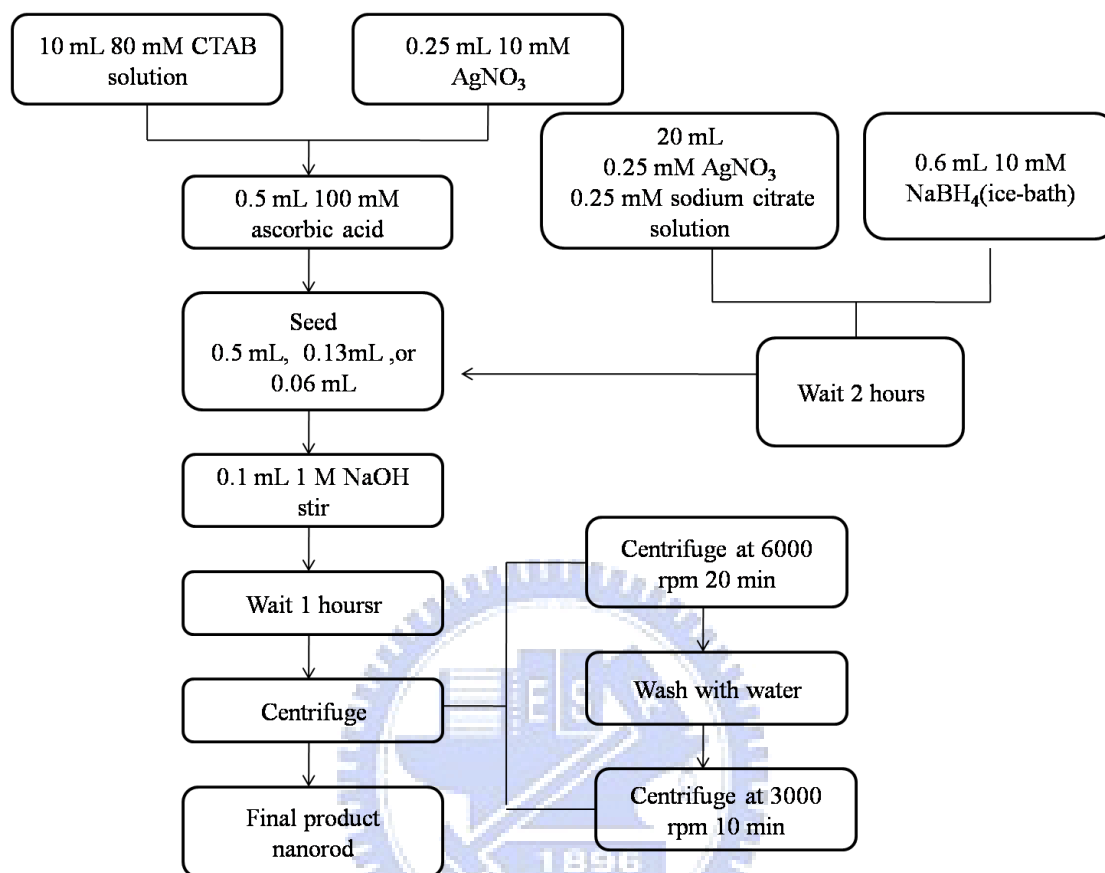


圖 3.3 棒狀奈米銀合成流程圖。

### 3-2.4 線狀奈米銀合成

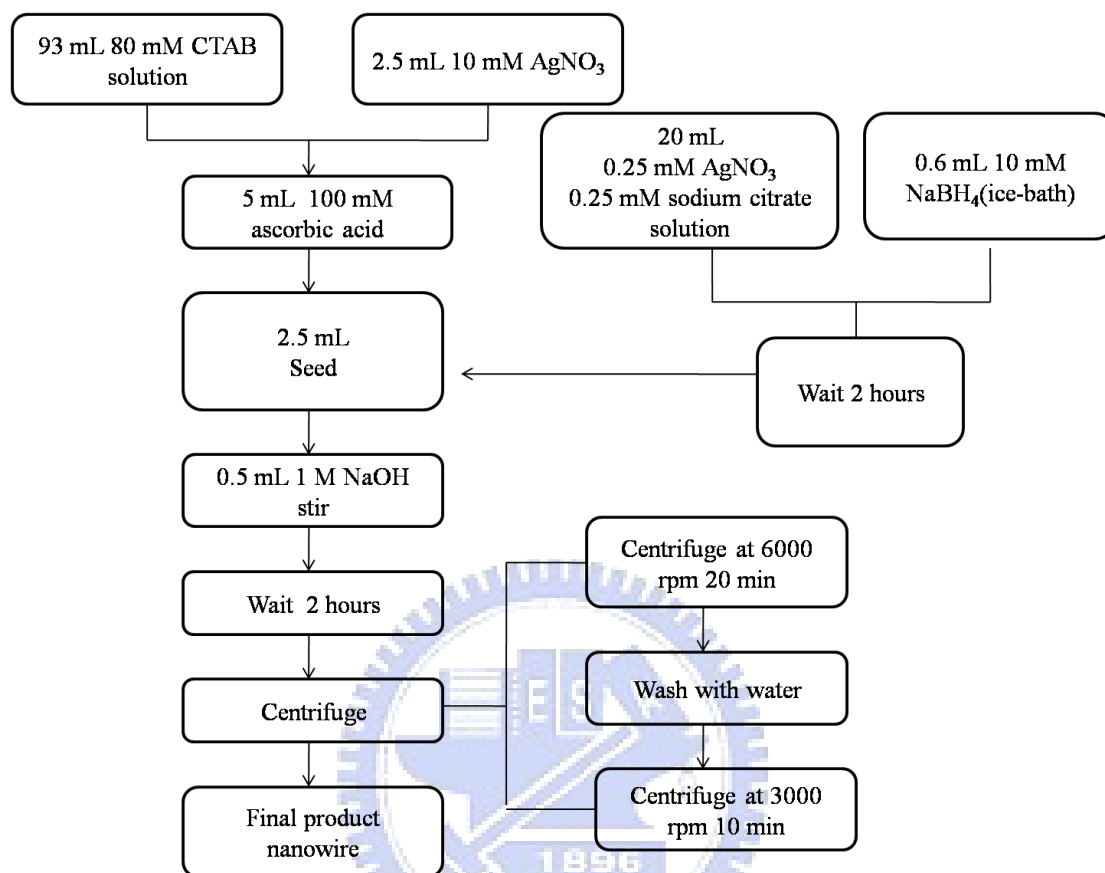


圖 3.4 線狀奈米銀合成流程圖。

### 3-2.5 立方體奈米銀合成

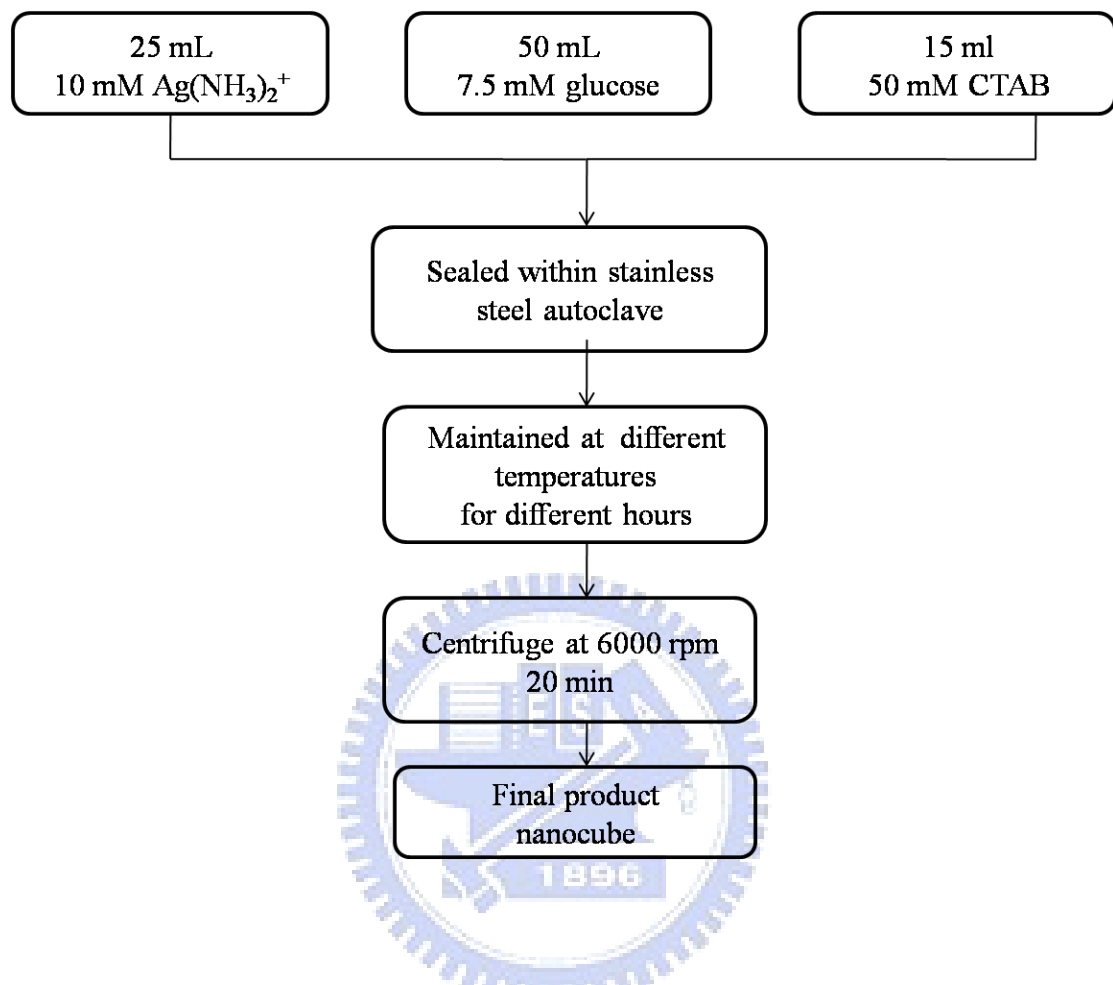


圖 3.5 立方體奈米銀合成流程圖。

### 3-3 催化劑合成

#### 3-3.1 製備 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 催化劑—固態燒結法

- a) 依莫爾比例分別秤取硝酸鏷、硝酸鈣、硝酸鈷、氧化鈣粉末，利用研鉢研磨均勻混合。製備不同 Ru 比例之  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物 ( $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$ ) 粉末。
- b) 置於爐管中燒結，升溫速率： $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，加溫至  $600^\circ\text{C}$ ，在空氣氣氛下持溫 4 小時，爐冷至室溫。
- c) 得到黑色粉末，再利用研鉢研磨。
- d) 再置於爐管中燒結，升溫速率： $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，加溫至  $800^\circ\text{C}$ ，在空氣氣氛下持溫 4 小時，爐冷至室溫。
- e) 得到黑色粉末，研磨後儲存於藥膏盒中，即製備完成  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$  粉末。
- f) 電極製作：分別秤取 0.3 g 鈣鈦礦氧化物催化劑、0.3 g BP2000 碳材、0.5 g 的 60 wt% 聚四氟乙烯 (PTFE) 與 2 g 的 5 wt% 聚乙烯醇 (PVA)，其重量比為 3 : 3 : 3 : 1。利用均質機均勻分散於 10 mL 去離子水中，攪拌 5 分鐘後，得到均勻混合之漿料；混合均勻後，

塗佈於異能科技公司生產的氣體擴散層；此外，為了去除殘餘的溶劑，將電極放入 350 °C 的高溫箱型爐中，熱處理 30 分鐘。熱處理後，將製作好電極滾壓成約 0.3 μm 的膜厚，即為電化學量測時的工作電極 (working electrode)。

### 3-3.2 棒狀奈米銀、線狀奈米銀結構合成—晶種成長法

#### a) 晶種合成 (3-5 nm Ag nanoparticle) :

1. 配製含 0.25 mM AgNO<sub>3</sub> 和 0.25 mM sodium citrate 水溶液 20 mL
2. 於冰浴條件下新鮮配製 10 mM NaBH<sub>4</sub> 還原劑水溶液，取 0.6 mL NaBH<sub>4</sub> 水溶液加入步驟 1 溶液中，劇烈攪拌混合。
3. 靜置 2 小時，即合成晶種溶液。晶種溶液配製完成 5 小時後不可使用。

#### b) 成長步驟 (nanorod) :

1. 分別配製 80 mM CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide) 界面活性劑水溶液、10 mM AgNO<sub>3</sub> 水溶液、100 mM ascorbic acid 還原劑水溶液。
2. 取 80 mM 10 mL CTAB、10 mM 0.25 mL AgNO<sub>3</sub>、100 mM 0.5 mL ascorbic acid 水溶液均勻混合，重複此步驟，配製三瓶相同的溶液。



3. 分別加入不同量的晶種溶液(0.5 mL、0.13 mL、0.6 mL)於步驟 2 溶液中，製備不同深寬比(aspect ratio)的棒狀奈米銀結構。
4. 最後再加入 0.1 mL 1M NaOH 水溶液於上述溶液中，均勻混合。1-10 分鐘內即產生顏色變化，不同晶種體積分別產生不同顏色變化。
5. 靜置 1 小時。以離心速度 6000 rpm 離心 20 min，丟棄上層液，再以 3000 rpm 水洗 離心 10 min，收集沉澱物。即合成不同深寬比之奈米棒狀銀結構。

c) 成長步驟 (nanowire) :

1. 分別配製 80 mM CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide) 界面活性劑水溶液、10 mM AgNO<sub>3</sub> 水溶液、100 mM ascorbic acid 還原劑水溶液。
2. 取 80 mM 93 mL CTAB、10 mM 2.5 mL AgNO<sub>3</sub>、100 mM 5 mL ascorbic acid 水溶液均勻混合。
3. 加入 2.5 mL 晶種溶液於上述步驟之溶液中。
4. 最後加入 0.5 mL 1M NaOH 水溶液於上述溶液中，均勻混合。
5. 靜置 2 小時。以離心速度 6000 rpm 離心 20 min，丟棄上層液，再以 3000 rpm 水洗 離心 10 min，收集沉澱物。即合成線狀奈米銀結構。

- d) 電極製作：將棒/線狀奈米銀直接塗佈於 $2 \times 2$  cm 經疏水處理過的碳布上，烘乾製成。

### 3-3.3 立方體奈米結構銀合成—水熱法

- a) 配製 10 mM 銀氨錯離子水溶液：

1. 秤取 0.1699 g  $\text{AgNO}_3$  溶於 20 mL 水溶液中。
2. 緩慢滴入 1 M  $\text{NH}_3$  水溶液，溶液由澄清變為土黃色，繼續滴入  $\text{NH}_3$  水溶液直到再次澄清為止。
3. 將上述溶液稀釋至 100ml 為止，即配製完成 10mM  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  水溶液。

- b) 分別配製 7.5 mM glucose 水溶液與 50 mM CTAB 水溶液。

- c) 取 10 mM 25 mL  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  水溶液、7.5 mM 50mL glucose 水溶液、50mM 15ml CTAB 水溶液將其放置於容量為 100 mL 的鐵氟龍瓶中，均勻混合。

- d) 將鐵氟龍瓶放入高壓釜中密封，放置於烘箱中，加熱至 120-160°C，8-18 小時。

- e) 待其自然冷卻至室溫，取出以 6000 rpm 轉速離心 20 分鐘。蒐集沉澱物即合成正方體結構奈米銀。

- f) 電極製作：將立方體奈米銀直接塗佈於 $2 \times 2$ cm 經疏水處理過之碳

布上，烘乾製成。

### 3-4 分析儀器

#### 3-4.1 定性分析

a) X 光繞射分析儀(XRD) [45]：

試樣在受到單色 X 光 (波長為  $\lambda$ ) 照射時，當試樣中某些粒子之間距  $d$  中之格子面 (hkl) 測物之，對入射 X 光剛好傾斜  $\theta$  角 (Bragg' angle)，符合布拉格 (Bragg's) 公式： $n\lambda=2d\sin\theta$  時，此時入射之 X 光會產生繞射。將所得結果與 JCPDS 軟體對照，找出觸媒之晶體結構資料。本實驗所使用之 X 光繞射分析儀為 Siemens D5000，使用 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) 作為激發源，使用  $\theta$ - $2\theta$  模式，掃描角度為 20~80 度，掃描速率為 2.4°/min。

b) 穿透式電子顯微鏡 (TEM)：

穿透式電子顯微鏡具有極高的穿透能力及高解析度，已成為材料科學研究上極有效的工具之一。藉由穿透式電子顯微鏡進行材料分析主要可得到以下三種訊息：(1) 擷取穿透物質的電子 (transmitted electron) 或彈性散射電子 (elastic scattering electron) 而成像；(2) 由電子繞射圖樣 (diffraction pattern)，作為微細組織和晶體結構之研究；(3) 搭配 X-光能譜分析儀 (EDX) 或電子能量散失分析儀 (electron energy

loss spectroscopy, EELS)作化學成份分析。本實驗採用之 TEM 為 Philip TECNAI20 利用 TEM 觀察探討經催化劑的結構與形貌，有助於與電化學量測結果做更進一步的探討 [45]。

c) 掃描式電子顯微鏡 (SEM)：

SEM 主要利用電子槍產生電子束，經過三個電磁透鏡所組成的電子光學系統，聚集成一微小電子束照射至試片的表面。試片表面原子受到入射電子的撞擊，會產生二次電子、反射電子、歐傑電子等等。而試片產生出的二次電子，其能量小於 50 eV 的低能量電子，只有在試片深度 50-500 Å 才可能逃離試片表面而受到偵測，且其數量也會受到試片表面起伏所影響。故藉由觀察二次電子的影像可以瞭解試片表面之形貌特徵。實驗中使用之掃描式電子顯微鏡型號為 JEOL JSM-6500，操作加速電壓為 15 kV。成份之定性及定量分析則使用其所附加之 EDX 進行。

d) 比表面積測定儀(BET) [47]：

在氮氣正常沸點(-195.8°C or 77K)，低於 1atm 下的數個壓力而達到平衡時，量取氮氣在物質表面上的吸附量，並根據

Brunauer-Emmett-Teller (BET)公式來求取比表面積，吸附原理如下：

$$\frac{1}{W\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

將  $\frac{1}{W\left(\frac{P_0}{P}-1\right)}$  對  $\frac{P}{P_0}$  作圖可得到一直線，斜率 S 和截距 i 分別為  $S = \frac{C-1}{W_m C}$

和  $i = \frac{1}{W_m C}$  利用吸附氣體重量  $W_m$  與分子吸附係數和每個分子的投影面積  $A_{cs}$  可得到總表面積  $S_t$

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M}$$

e) 可見光-紫外光吸收光譜儀 (UV-VIS) :

利用金屬奈米粒子在不同型態下會對不同波長產生表面電漿共振，因此可藉由觀察金屬奈米粒子吸收波段不同來判別其所產生之變化。利用可見光-紫外光吸收光譜，可以測量並分析溶液的吸光度，樣品的吸光度會與濃度呈現性關係，可由 Beer's law 表示

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

A : 樣品吸光度 ;  $P_0$  : 入射光強度 ; P : 穿透光強度

$\epsilon$  : 樣品吸收係數 ; b : cell 的長度 ; c : 樣品濃度

### 3-4.2 電化學分析

a) 電流對電壓極化曲線 (galvanodynamic test) :

電流對電壓極化曲線為在測試中逐漸增加電流輸出量(1 mA/sec) ,

測量相對輸出電壓的改變，以此電流與電壓之變化量做圖。在曲線中，極化現象為偏離理想電極特性行為的表現，且可藉此判斷觸媒電極特性優劣。

雙效觸媒電極研究中，使用三電極的半電池反應；其中以氣體擴散陰極為工作電極，電極反應面積為  $3 \text{ cm}^2$ ；輔助電極為鍍上氧化鈦與氧化鈷的鈦網；以 Ag/AgCl 標準電極為參考電極，電解質為 30 wt% 氫氧化鉀 (KOH)。整體的電化學裝置可見於圖 3.6。

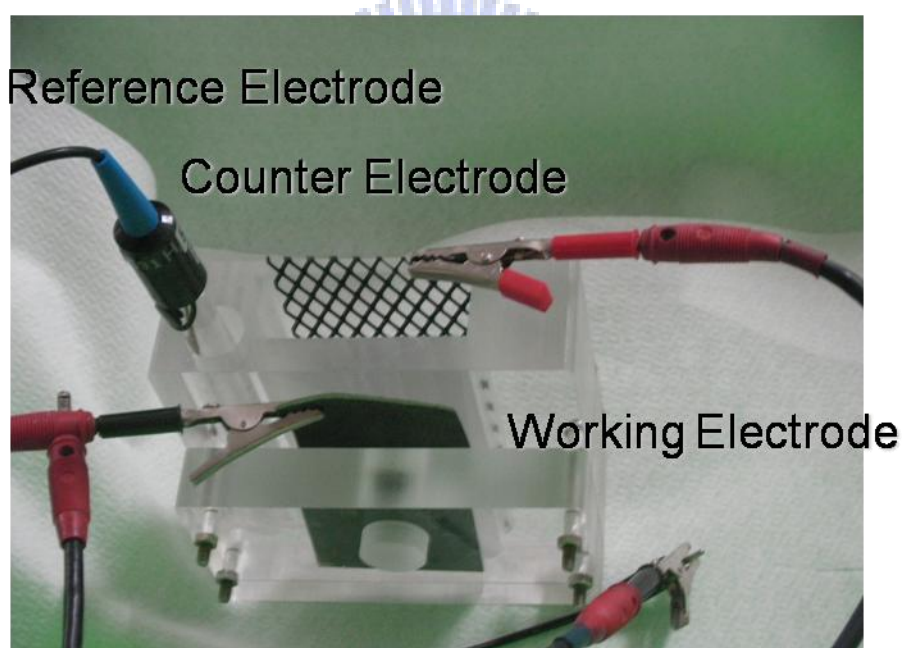


圖 3.6 電化學裝置。

b) 定電流放電(氧氣還原)或充電(氧氣生成)測試 (galvanostatic test)：

同樣採用三電極的半電池反應，定電流放電實驗中，量測陰極在

給予固定電流時的充電和放電能力，測試條件範圍為  $10\sim 200\text{ mA/cm}^2$ ，觀測其電壓輸出值之穩定性，實驗裝置如圖 3.6。

c) 長時間充放電測試：

採用三電極的半電池反應，給予固定  $30\text{ mA/cm}^2$  電流放電 100 小時，再給予  $30\text{ mA/cm}^2$  電流充電 100 小時，測試觀測其電壓輸出值之穩定性，以此可得知實際電池運作時的穩定度與耐久度，實驗裝置圖同上。

奈米棒狀銀研究中，使用三電極的半電池反應，將催化劑塗佈於以經過疏水處理後的碳布做為工作電極；輔助電極為鍍上氧化鈦與氧化鉍的鈦網；以 Ag/AgCl 標準電極為參考電極，電極反應面積為  $1\text{ cm}^2$ ，電解質為 30 wt% 氫氧化鉀 (KOH)。整體的電化學裝置可見於圖 3.7。

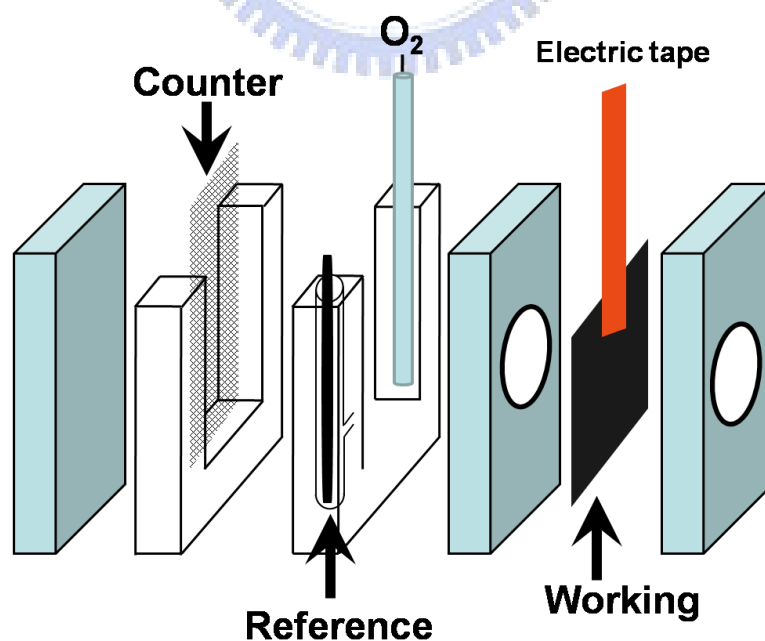


圖 3.7 電化學裝置圖

d) 電流對電壓極化曲線 (potentiodynamic test) :

電流對電壓極化曲線為在測試中逐漸增加電壓輸出量(1 mV/sec) , 測量相對輸出電流的改變, 以此電流與電壓之變化量做圖。在曲線中, 極化現象為偏離理想電極特性行為的表現, 且可藉此判斷觸媒電極特性優劣。

立方體奈米銀研究中, 亦使用三電極的半電池反應, 其中以  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  塗佈奈米銀觸媒於經過疏水處理之碳布上做為工作電極; 輔助電極為  $8 \text{ cm}^2$  鉑片; 參考電極為 Ag/AgCl 標準電極, 電極反應面積為  $1 \text{ cm}^2$ ; 電解質為 1 M 氫氧化鉀 (KOH)。實驗裝置圖如圖 3.8

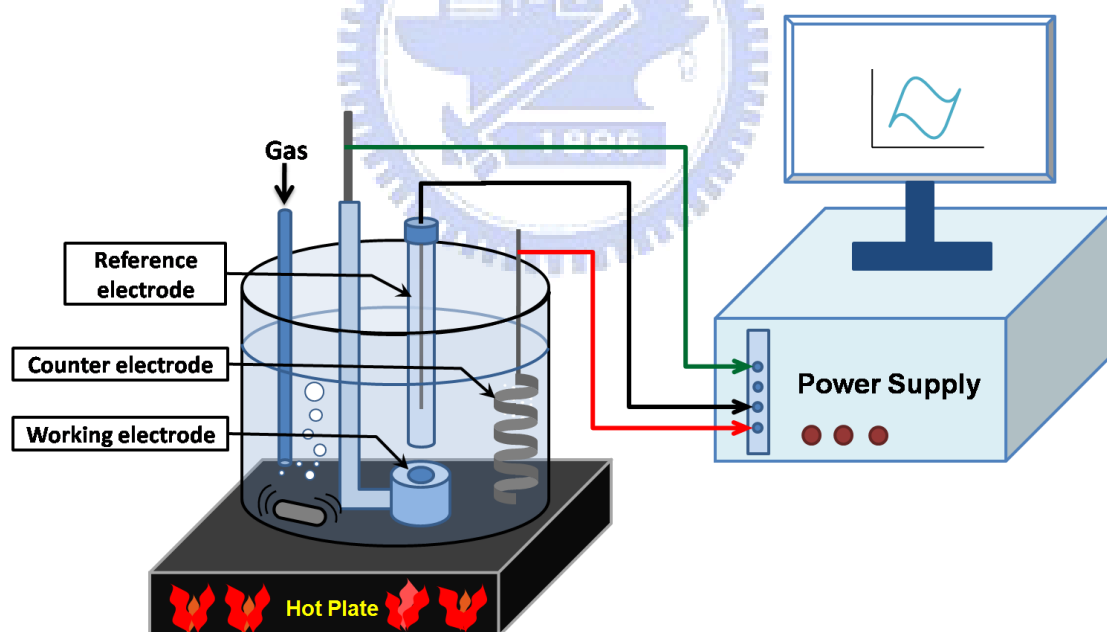


圖 3.8 電化學裝置 [47]。



## 第四章 實驗結果與討論

### 4-1 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物催化劑對氧氣還原反應催化活性探討

#### 4-1.1 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物 XRD 分析

圖4.1為不同Ru比例的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物XRD比較圖。由圖可以發現利用固態燒結法，經由 $600^\circ\text{C}$ 燒結4小時後，研磨均勻再以 $800^\circ\text{C}$ 同樣條件下燒結4小時，所合成的催化劑(不同Ru比例 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物)可以明顯看出有 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 鈣鈦礦氧化物 (Perovskite)的晶相生成，其為菱形六面體 (Rhombohedral) 結構，將圖4.1 之XRD圖與標準資料庫JCPDS中的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 比對，發現經由此方法的合成的鈣鈦礦氧化物與標準資料(JCPDS-36-1389)的晶相完全相符，明確顯現出成功的合成鈣鈦礦氧化物 ( $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ )，而其中僅有 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{RuO}_3$ 此樣品中發現有 $\text{RuO}_2$ 的特性繞射峰產生，顯示有 $\text{RuO}_2$ 的晶相生成。換句話說，除了 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{RuO}_3$ 催化劑，其他比例的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物皆成功的將 $\text{Ru}^{+4}$ 取代了 $\text{Co}^{+3}$ 於鈣鈦礦氧化物中的位置，將Ru參雜 (doping)至 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 中。仔細比對JCPDS發現 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 的特性繞射峰有少許位移現象發生，繞射峰有些微的往小角度的方向位移，推測其原因是由於將較大的 $\text{Ru}(0.68 \text{ \AA})$ 離子取代了相對上較小的

Co(0.61 Å)離子，改變了 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 氧化物的晶格常數，使得繞射峰角度產生位移。

由圖4.2可以發現晶格常數 (lattice parameter)的改變與Ru參雜的量成正相關，隨著Ru參雜的量變多，晶格常數也隨著變大，確認成功的將Ru參雜至鈣鈷礦氧化物中。

表4.1為不同Ru比例的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈷礦氧化物之晶格常數與體積值。可以發現隨著參雜Ru的量變多，a-axis和c-axis值皆隨著變大，使得單位晶格體積也隨之變大。

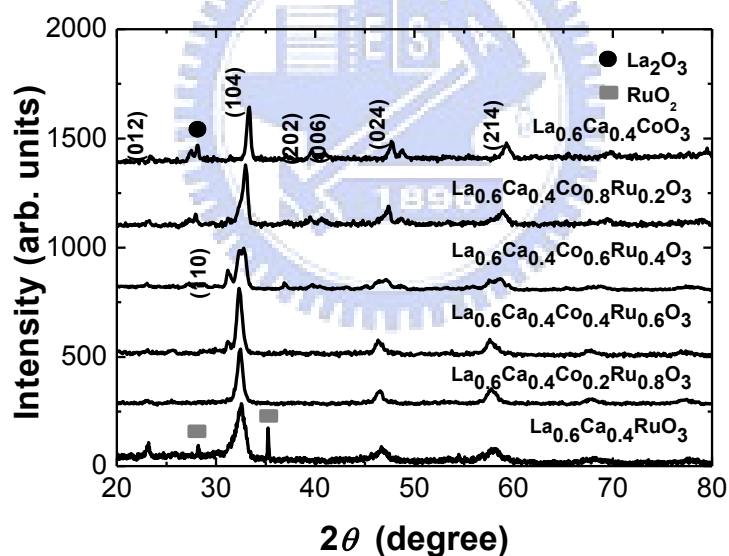


圖 4.1 不同比例  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  鈣鈷礦氧化物之 XRD 比較圖。

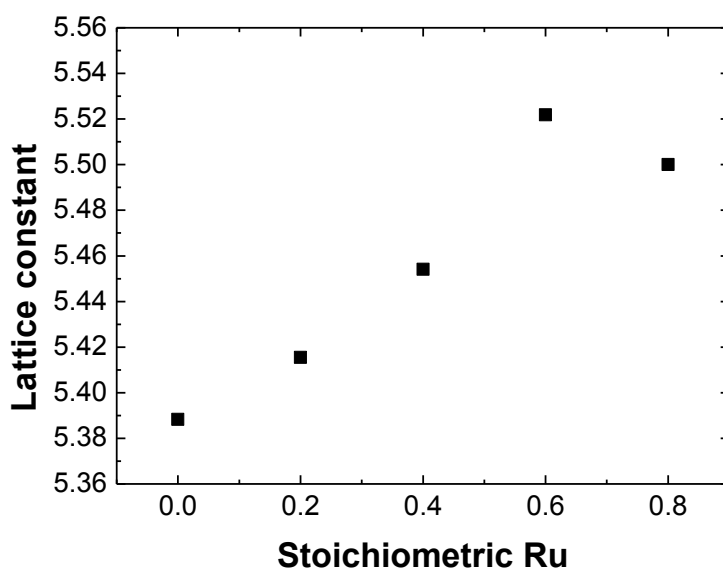


圖 4.2 不同 Ru 比例鈣鈦礦氧化物與晶格常數 (a-axis)之趨勢圖。

表 4.1 不同比例  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物之晶格常數。

樣品	Lattice parameter (Å)		Unit-cell volume(Å <sup>3</sup> ) V
	a	c	
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$	5.397	13.178	332.47
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$	5.431	13.294	339.64
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_3$	5.517	13.389	352.98
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$	5.531	13.711	359.10
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$	5.500	13.480	353.13

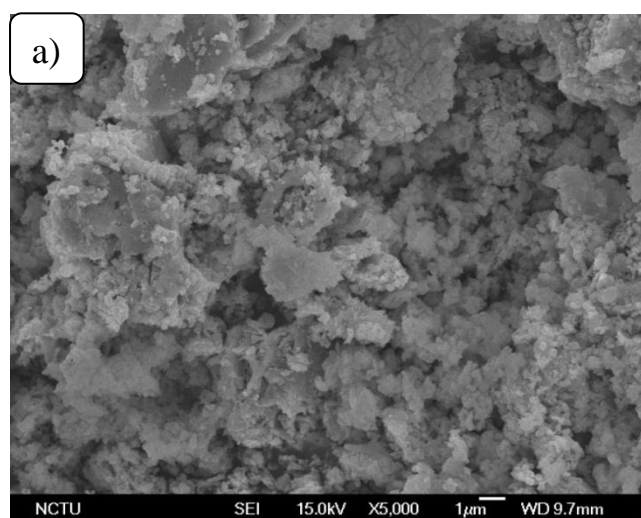
#### 4-1.2 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物 SEM 形貌與 EDX 分析

圖 4.3 為不同 Ru 比例的  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物之 SEM 圖。利用固態燒結法合成的鈣鈦礦氧化物因經過長時間燒結使其顆粒大小大約 100-300 nm 左右。

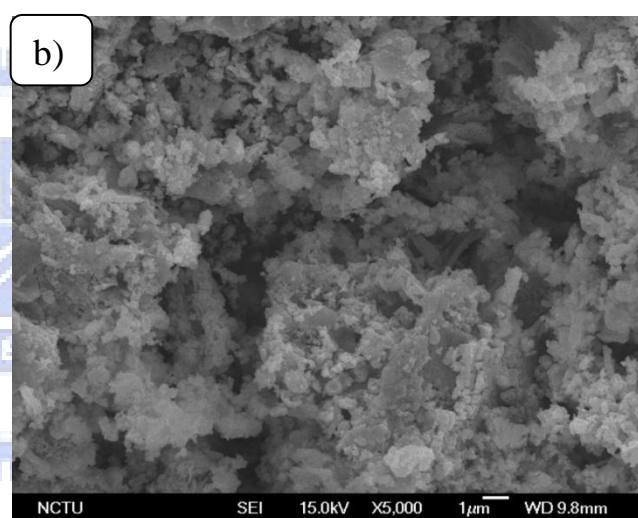
以  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物樣品為例，測試其元素組

成，其元素莫爾比為  $\text{La} : \text{Ca} : \text{Co} : \text{Ru} = 0.64 : 0.40 : 0.21 : 0.74$ ，其趨勢大致與當初合成時比例相符，但有些微誤差的存在，推測可能由於機器量測造成誤差。其元素組成比例可由表 4.2 獲得。

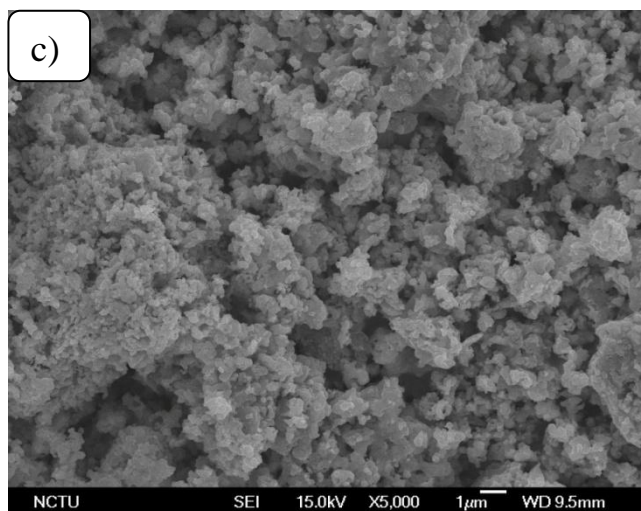
更進一步分析，經由 EDX 之 mapping 的結果發現四種元素均均勻分散於  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物，由此印證確實成功的將 Ru 參雜至此鈣鈦礦氧化物中。圖 4.4、圖 4.5  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物的 EDX 分析結果。



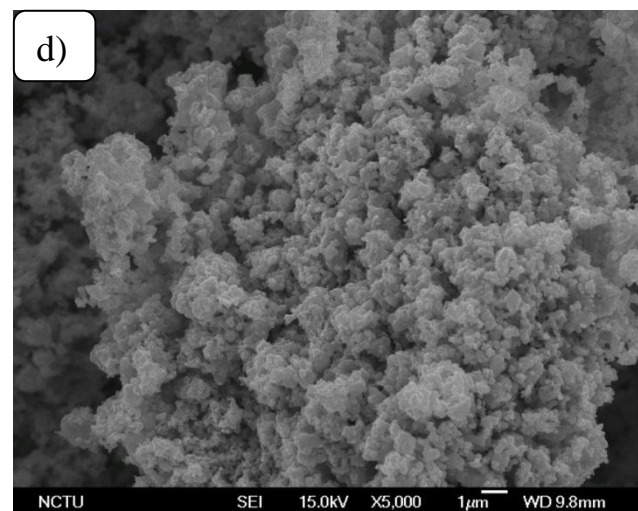
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$



$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$



$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_3$



$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$

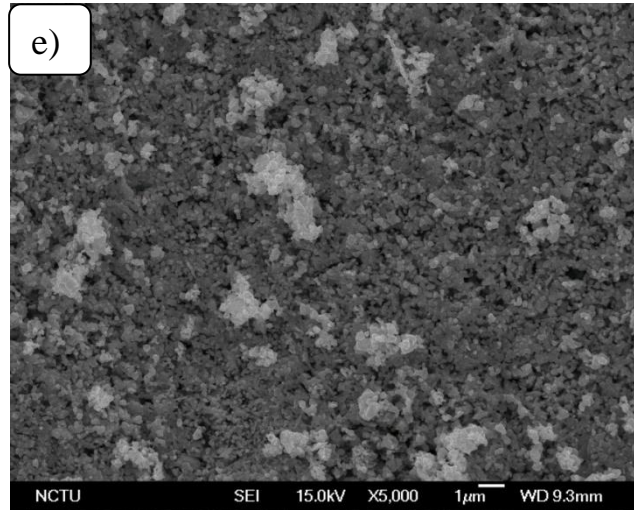


圖 4.3  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  之 SEM 影像，a)  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  b)  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$  c)  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_3$  d)  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  e)  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$  SEM 影像。

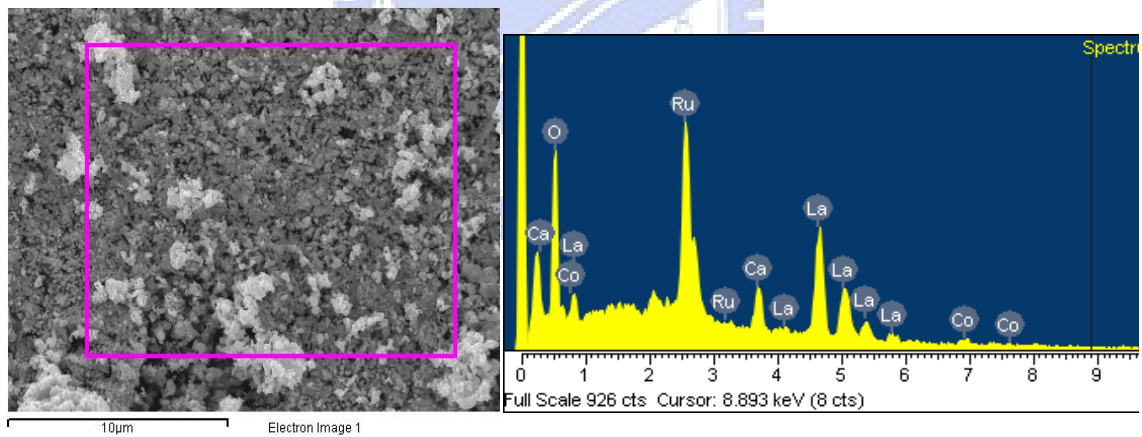


圖 4.4  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$  SEM 影像與 EDX 結果。

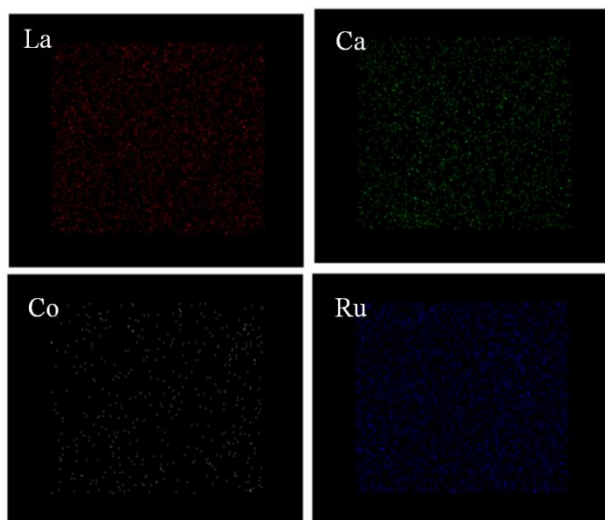


表 4.2 元素組成。

Element	Weight(%)	Atomic(%)
La	46.42	32.25
Ca	8.38	20.18
Co	6.45	10.56
Ru	38.75	37.01
Total	100	100

圖 4.5  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$  EDX 之

mapping 結果。

#### 4-1.3 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物比表面積測試

將合成不同 Ru 比例的  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物做比表面積測試，其結果如下表 4.3 顯示，由表可以得知不同 Ru 比例的  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物比表面積範圍大約介於  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  到  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其表面積大小差異並不大，推測利用固態燒結法合成的不同 Ru 比例的  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物其電催化活性大小與表面積大小較無直接相關性，推測應與催化劑本身性質較為相關。

表 4.3  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物比表面積。

Sample 樣品	Specific surface area 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$	9.907
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$	9.610
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_3$	9.413
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$	7.151
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$	6.988

#### 4-1.4 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 鈣鈦礦氧化物催化劑之對氧氣還原反應催

##### 化活性比較

##### a) 極化曲線測試 (galvanodynamic test) :

空氣陰極上的氧氣還原反應效能可以利用極化曲線來判定，圖 4.6 為不同 Ru 比例  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  氧化物之極化曲線圖。由圖可以明顯發現有參雜 Ru 組成的鈣鈦礦氧化物其催化效果皆比  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  來的好，以在電流密度為  $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下，Ru 比例為 0.2 其輸出電壓為  $-0.83 \text{ V}$ ；Ru 比例為 0.4 其輸出電壓為  $-0.79 \text{ V}$ ；比例為 0.6 輸出為  $-0.73 \text{ V}$ ；Ru 比例為 0.8 則為  $-0.81 \text{ V}$ ；相較於純  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  鈣鈦礦氧化物催化劑輸出電壓只有  $-0.98 \text{ V}$ ，與  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  相比其輸出電壓值均有顯著的提升，顯示參雜 Ru 組成於  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  鈣鈦礦氧化物中有明顯增進氧氣還原的效果，其不同電流密度下的輸出電壓差異值可見表 4.4。而在參雜不同

Ru 比例的鈣鈦礦氧化物中又以  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  有最好的電催化表現。舉例來說，在  $100 \text{ mA/cm}^2$  高電流密度下還可以保有  $-0.49 \text{ V}$  電壓。由極化曲線圖可以明顯發現  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  具有良好的氧氣還原之催化效能。

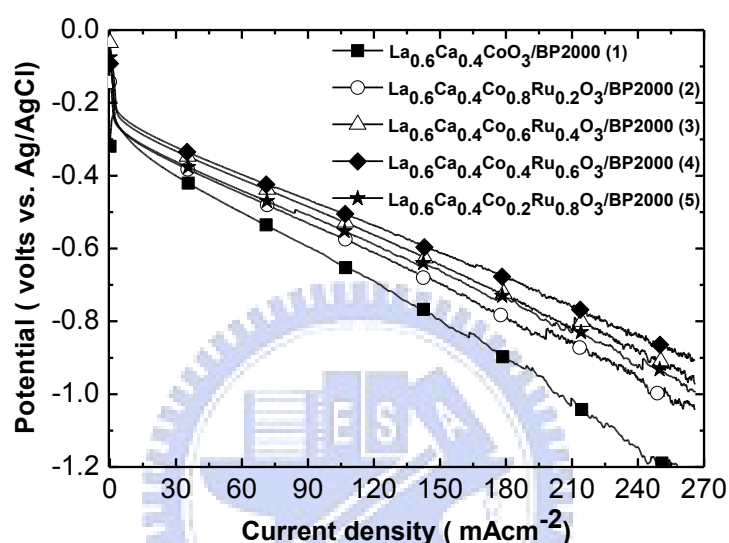


圖 4.6  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  氧氣還原 IV-極化曲線圖。

表 4.4 不同電流密度下的輸出電壓差異值。

sample	<i>i</i> -V curve / Potential (volt)			
	Current density ( $\text{mA/cm}^2$ )			
	50	100	150	200
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$	<b>-0.469</b>	<b>-0.628</b>	<b>-0.796</b>	<b>-0.981</b>
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$	<b>-0.423</b>	<b>-0.557</b>	<b>-0.696</b>	<b>-0.833</b>
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_3$	<b>-0.385</b>	<b>-0.511</b>	<b>-0.643</b>	<b>-0.787</b>
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$	<b>-0.372</b>	<b>-0.490</b>	<b>-0.614</b>	<b>-0.732</b>
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$	<b>-0.415</b>	<b>-0.534</b>	<b>-0.661</b>	<b>-0.806</b>



為了印證我們所合成的  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  催化劑具有良好的催化特性，將其與已商業化的氧化物觸媒相比，可以由圖 4.7 結果獲得印證。圖 4.7 為  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  催化劑與市售的催化劑極化曲線圖之比較，由圖可以確認在無觸媒的氣體擴散電極中，極化曲線呈現急劇的下降，其輸出電壓皆小於有觸媒層的氣體擴散電極，以  $200 \text{ mA/cm}^2$  電流密度下， $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物比無催化劑的氣體擴散電極高出了  $420 \text{ mV}$  的電壓。接著，將合成的  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  氣體擴散電極與商業化的氧化錳催化劑與鈷錳氧化物合金相比，由圖中可明顯的觀察到，本研究所合成的觸媒具有良好的電催化特性，與錳系觸媒相比，其催化效果大幅提升許多，在  $200 \text{ mA/cm}^2$  的電流密度下， $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3/\text{BP2000}$  觸媒比錳系觸媒高出  $187 \text{ mV}$  的電壓。由圖 4.7 可以明確確認四個電極中以  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  具有較高的輸出電壓，顯現最好的電催化活性。

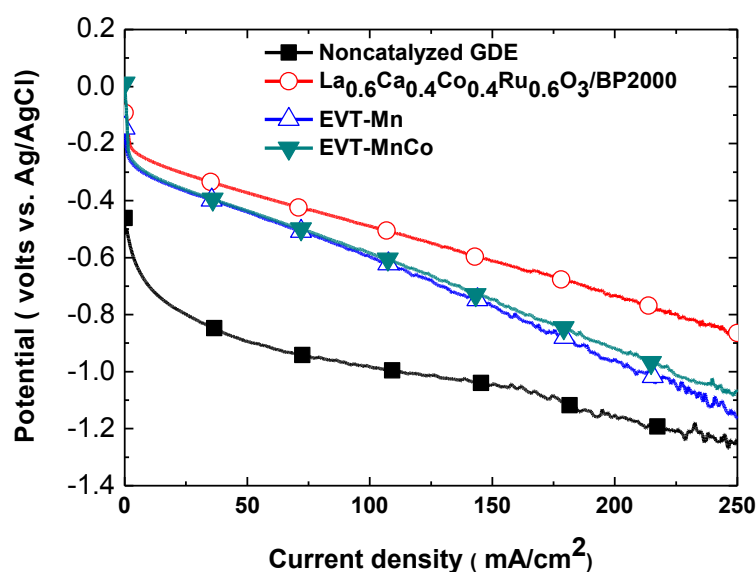


圖 4.7 La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>Co<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> 催化劑與市售的催化劑極化曲線圖。

b) 定電流測試 (galvanostatic test) :

為了確認所合成的鈣鈣礦氧化物觸媒之穩定性，接著利用定電流放電來測試催化劑的穩定度，我們分別固定電流密度在 10 mA/cm<sup>2</sup>、50 mA/cm<sup>2</sup>、100 mA/cm<sup>2</sup>、150 mA/cm<sup>2</sup> 與 200 mA/cm<sup>2</sup> 下，持續放電十分鐘，觀察其放電行為。圖 4.8 為不同 Ru 比例 La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>Co<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 之定電流放電測試圖，由圖 4.8 我們皆可以明顯的看到在低電流密度時，放電曲線呈現非常穩定的狀態，而在高電流密度時，放電曲線部分呈現鋸齒狀，推測原因是因為由於高電流密度下，氧氣供應不足的影響，導致曲線波動，但綜觀看來，曲線仍保持一定的水平且趨近於穩定。而其中放電電壓值最高的依舊是 Ru 比例為 0.6 的 (La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>Co<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>) 鈣鈦礦氧化

物。

此外，此定電流放電所獲得電壓輸出值與 IV 極化曲線圖獲得的輸出電壓值相比雖有些微差距，但具有一定的相關性，差異值並不大。部分樣品在高電流密度時，其定電流放電電壓輸出值與極化曲線相比較不相符，推測原因為催化劑塗佈過程可能由於塗佈不夠均勻造成催化劑厚度較薄，使其無法在高電流密度下穩定，造成輸出電位大幅下降。其定電流放電測試所輸出的電壓可由表 4.5 得。

表 4.5  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  定電流放電測試輸出電壓

<i>sample</i>	Current density ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )				
	10	50	100	150	200
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$	-0.311	-0.468	-0.585	-0.842	-1.342
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$	-0.289	-0.409	-0.539	-0.676	-0.812
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_3$	-0.284	-0.407	-0.548	-0.681	-0.830
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$	-0.300	-0.439	-0.606	-0.822	-1.092
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$	-0.295	-0.413	-0.541	-0.665	-0.818

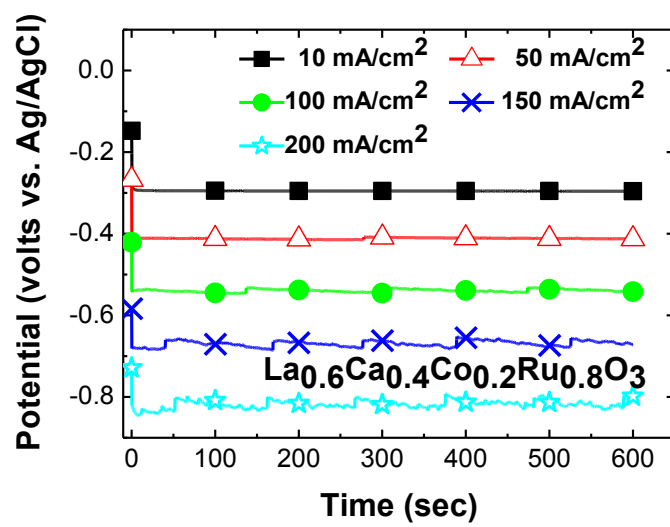
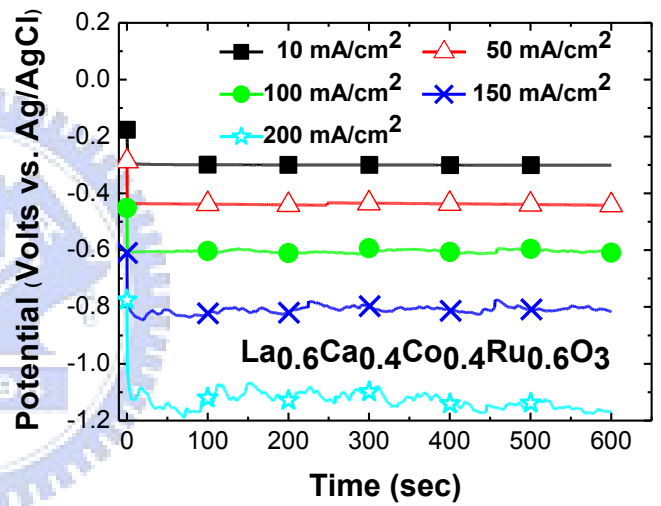
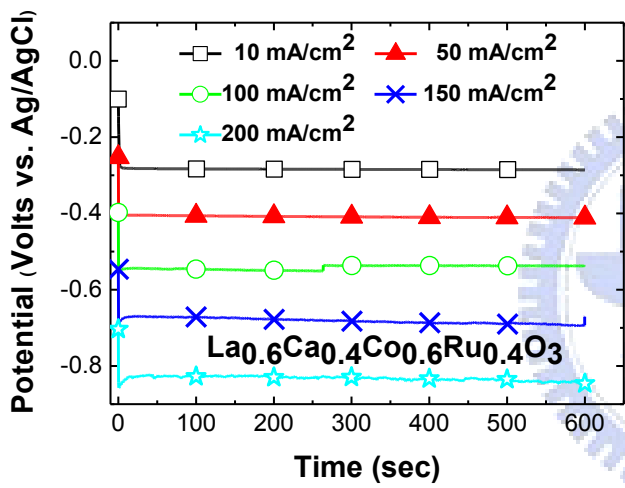
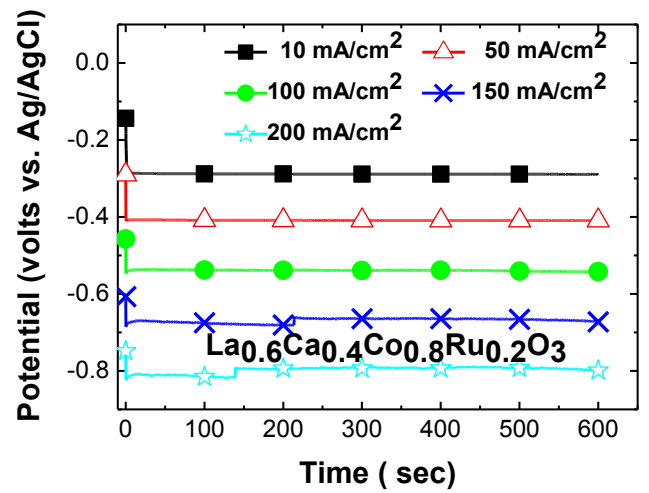
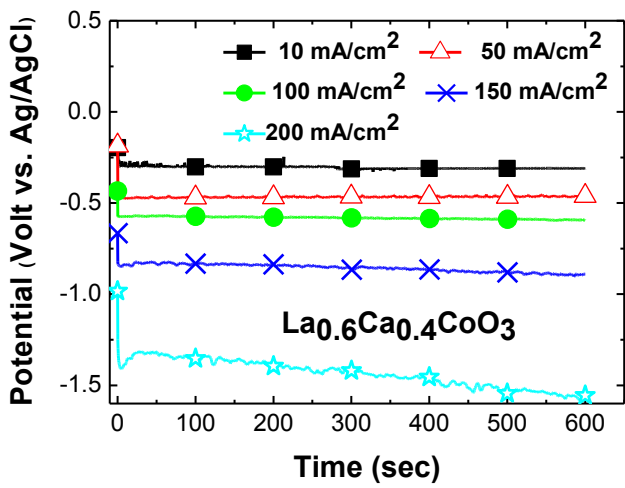


圖 4.8  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  定電流放電測試。

#### 4-1.5 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ 催化劑之對氧氣生成反應催化活性比較

為了證實我們合成的  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物確實可作為空氣電極之雙效觸媒，接著探討在充電時的極化曲線行為與定電流充電反應。

##### a) 極化曲線測試 (galvanodynamic test) :

圖 4.9 為不同 Ru 組成比例之  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物充電反應極化曲線圖。由圖可以再次確認，只要有參雜 Ru 離子進入鈣鈦礦氧化物中的氣體擴散電極，不論參雜比例多寡，皆比純  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  鈣鈦礦氧化物具有良好的催化活性，證實參雜 Ru 組成於鈣鈦礦氧化物中的確可以明顯提升氧氣生成反應的效果，增進其電催化活性，這與文獻的結果相符，證實參雜  $\text{RuO}_2$  能夠確實增進氧氣生成的反應，當參雜量越多造氧的能力也越好。以  $200 \text{ mA/cm}^2$  電流密度下為例  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$  其過電位為  $1.321 \text{ V}$ ，而  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  為  $2.263 \text{ V}$ ， $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$  與純鈣鈦礦氧化物相比少了  $942 \text{ mV}$ 。此外，隨著參雜 Ru 組成的量增加，明顯發現電化學表現也隨之增加，以  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$  在氧氣生成反應具有最好的催化活性。不同 Ru 比例鈣鈦礦氧化物於氧氣生成反應其過電位值可由表 4.6 獲得。

此外，在充電反應機制中，主要由溶液中的  $\text{OH}^-$  與電極介面

的觸媒反應，氧化生成氧氣並通過電極，釋放自空氣中。因氧氣在電極的介面產生，且須經過電極擴散至大氣中，容易造成電極的破壞。所以，一般來說，在相同的電流下，充電的氧氣氧化曲線的斜率會遠高於氧氣的還原曲線。

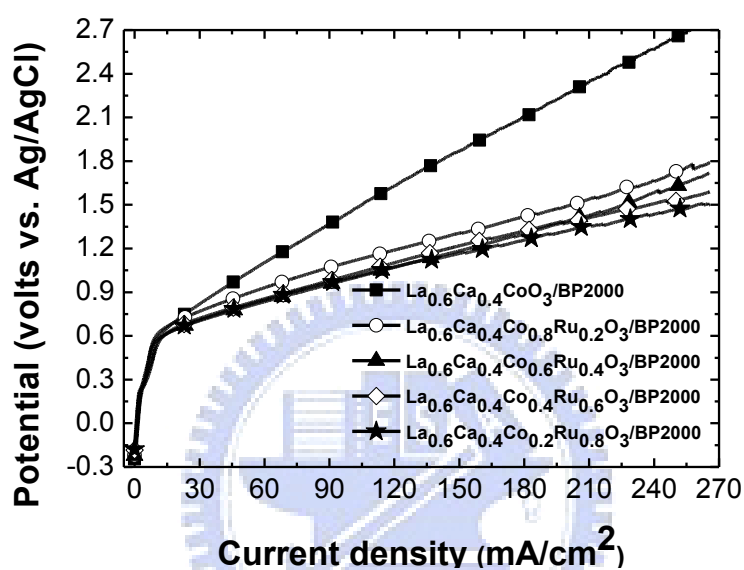


圖 4.9  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物充電反應極化曲線圖。

表 4.6  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  充電反應電壓差異值。

<i>sample</i>	<i>i</i> -V curve / Potential (volt)			
	Current density ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )			
	50	100	150	200
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$	1.014	1.453	1.869	2.263
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$	0.880	1.111	1.306	1.492
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_3$	0.793	0.994	1.183	1.388
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$	0.813	1.020	1.219	1.376
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$	0.804	1.000	1.166	1.321

b) 定電流充電測試：

為了確認所合成的鈣鈣礦氧化物觸媒之穩定性，接著利用定電流放電來測試催化劑的穩定度，分別固定電流密度在  $10 \text{ mA/cm}^2$ 、 $50 \text{ mA/cm}^2$ 、 $100 \text{ mA/cm}^2$ 、 $150 \text{ mA/cm}^2$  與  $200 \text{ mA/cm}^2$  下，持續充電十分鐘，觀察其對於氧氣生成反應的催化特性與穩定度。圖 4.10 為不同 Ru 比例  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物的定電流充電測試圖，由圖可以明顯的看到在低電流密度時，充電曲線呈現非常的穩定，曲線保持水平，而在高電流密度時，放電曲線部分呈現鋸齒狀，可能由於高電流密度下氧氣大量在電極界面生成，經過電極擴散至大氣中，容易造成電極的破壞，使得曲線震盪產生。



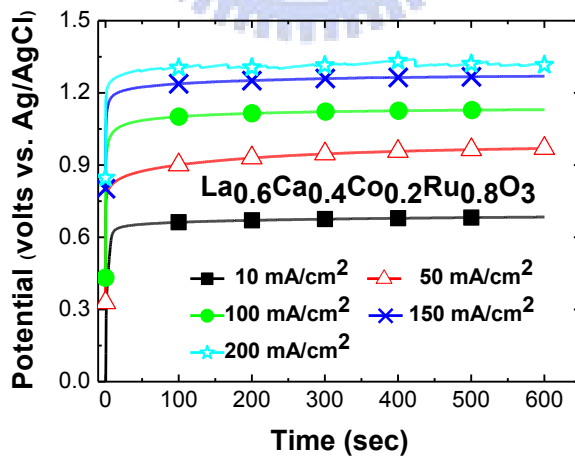
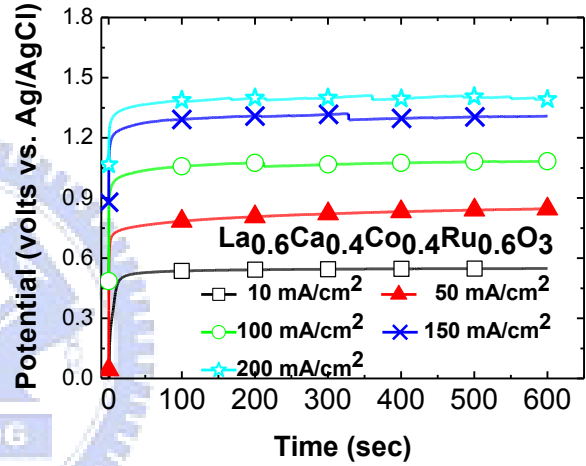
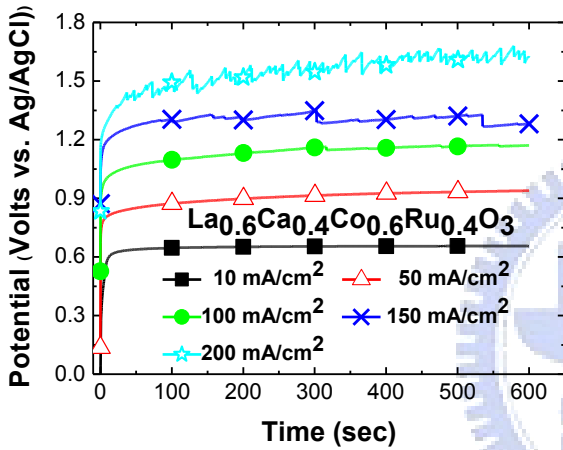
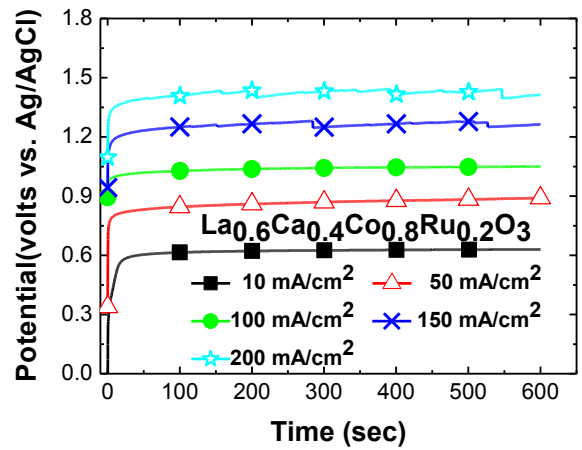
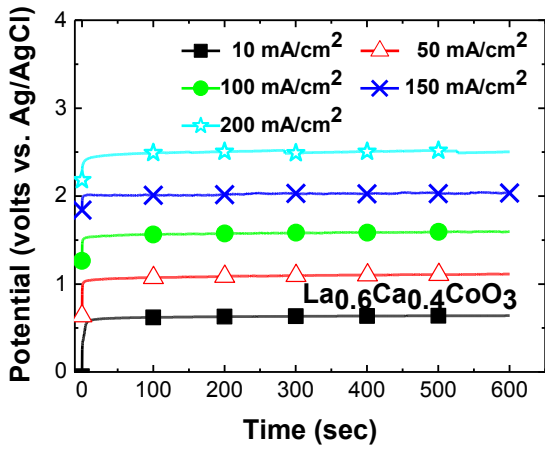


圖 4.10  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  鈣鈦礦觸媒之定電流測試圖。



由圖 4.6 放電極化曲線與圖 4.9 充電極化曲線中，可以得知不論是在高電流密度或低電流密度下，有參雜 Ru 組成的鈣鈦礦氧化物 ( $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ ) 觸媒的電化學催化表現明顯優於純  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  鈣鈦礦氧化物。換句話說，由以上結果證實成功的將 Ru 參雜進入  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  的結構，改變了觸媒本身的特性，因此，不論是在氧化或還原的電化學反應中，確實有效的提升充放電的能力。在氧氣還原反應中以  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  組成具有最佳之催化活性；而在造氧部分則為 Ru 比例越高具有最佳之催化活性，以 Ru 組成為  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$  顯現最好的催化能力。

### c) 長時間充放電測試

為了證實所合成的雙效  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  觸媒有其實際用的特性，選用  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3/\text{BP2000}$  氣體擴散電極作長時間充放電測試。將  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3/\text{BP2000}$  氣體擴散電極在電流密度  $30 \text{ mA/cm}^2$  下做放電 100 小時測試，接著在相同電流密度下做充電 100 小時測試，其長時間充放電測試圖由 4.11 所示，由圖可以明顯的發現在這長達 200 小時的電化學測試，定電流測試的充、放電的曲線呈現穩定與平滑的曲線。在  $30 \text{ mA/cm}^2$  下做放電測試 100 小時，其電壓以  $-0.370 \text{ V}$  穩定的輸出；接著 100 小時的充電測試，也在電流密度為  $30 \text{ mA/cm}^2$  下做電化學測試，其過

電位也平穩的維持在 0.846 V，明確的顯示所合成  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  鈣鈦礦氧化物觸媒顯現良好的雙效催化特性，確實為空氣燃料電池電極中，具有良好的雙效性催化特性之觸媒。

整體來說，不論是極化曲線、定電流放電、定電流充電或連續充放電測試，本研究所合成的觸媒，不僅能有效地降低電流對電壓造成的損失更能有效地提升電化學性能，非常適合做為空氣電池中的陰極空氣電極。

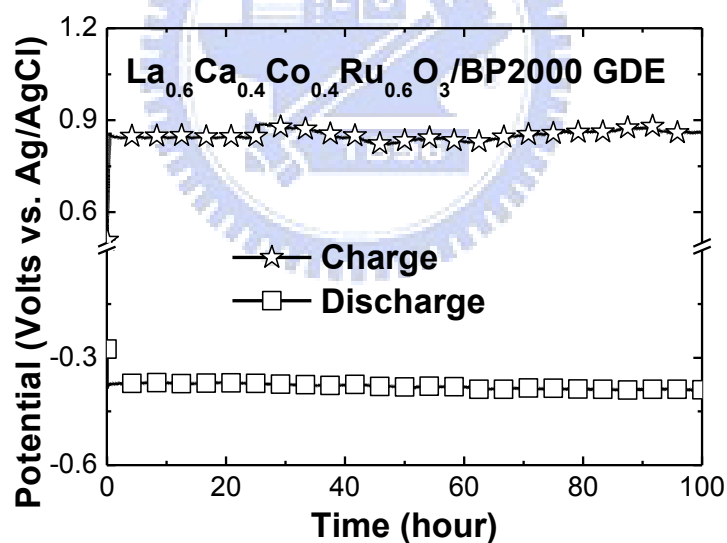


圖 4.11  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  於電流密度  $30 \text{ mA/cm}^2$  下長時間充放電測試圖。

圖 4.12 為長時間充放電  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  的氣體擴散電極電化學測試前後之 SEM 圖；圖 4.12a) 為電化學測試前、b) 為電化

學測試後。將這兩張圖做比較發現，經過長時間的充放電測試氣體擴散電極產生了裂痕與孔洞，推測原因為在長時間充電反應時，使得電解液中的 OH 氧化生成氧氣並通過電極，釋放自空氣中。因氧氣在電極的介面產生，且經過電極擴散至大氣中，造成電極表面被破壞。

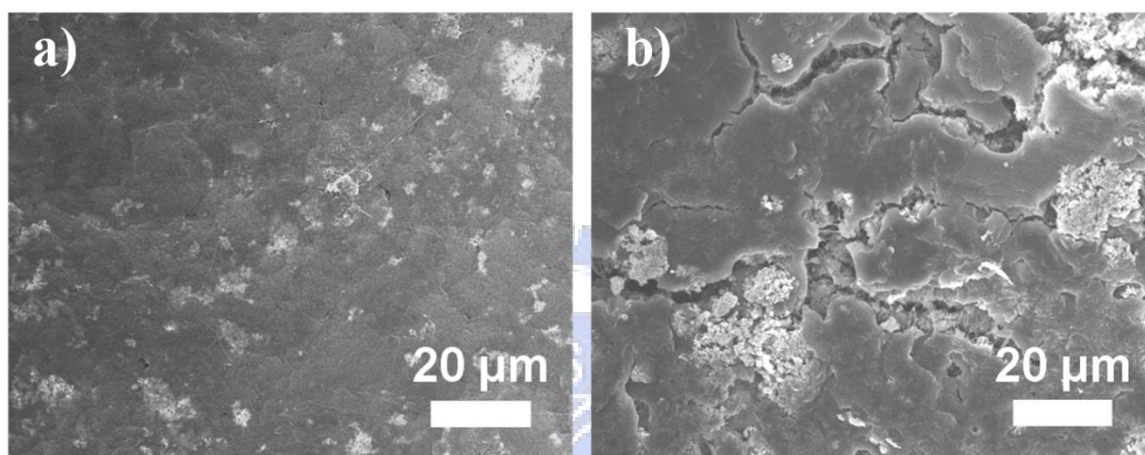


圖 4.12  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  的氣體擴散電極長時間充放電電化學測試前後之 SEM 圖，a)電化學測試前 b) 電化學測試後。

#### 4-2 不同深寬比棒狀奈米銀結構對氧氣還原反應之電催化活性探討

目前文獻中常見合成不同形狀奈米銀粒子的方法有許多種，例如：利用 UV 光來進行光還原反應；polyol process 合成，其利用乙二醇加熱還原金屬；水相晶種成長法、水熱法等方法，本篇研究選用晶種成長法來合成不同深寬比的棒狀奈米銀結構，相對於其他方法優點為

a)製作方式快速簡單、b)可在室溫下進行反應、c)適合在實驗室進行等。而在水相晶種合成法中，可藉由調控晶種體積、pH 值與反應溫度等方法來控制奈米銀成長的形狀，而本實驗藉由調控晶種溶液體積來合成不同深寬比的棒狀奈米銀結構。

#### 4-2.1 不同深寬比棒狀奈米銀結構之電子顯微鏡觀測結果

a) 晶種還原：

圖 4.13 為晶種溶液在高解析度穿透式電子顯微鏡圖譜，由圖可以確認利用  $\text{NaBH}_4$  為還原劑還原的晶種溶液，其顆粒大小均一，顆粒大小約 5 nm 左右，其顏色為澄清的暗墨綠色溶液。

晶種溶液配製完成需兩小時後才可使用於成長溶液中，此目的是為了使  $\text{NaBH}_4$  還原劑能夠反應完全，使得晶種溶液達到穩定的狀態，避免殘留的  $\text{NaBH}_4$  影響到後面的成長反應，造成實驗失敗。而晶種溶液配製完成後五小時後就不可使用，是為了避免銀顆粒聚集產生沉澱，造成後面成長反應失敗。

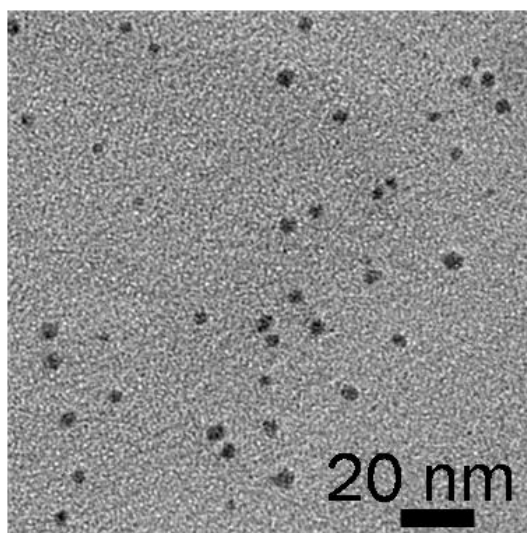


圖 4.13 銀晶種溶液之 HRTEM 圖譜。

b) 成長步驟：反應製備參數

CTAB 80 mM	AgNO <sub>3</sub> 10 mM	Ascorbic acid 100 mM	seed	NaOH 1M
10 mL	0.25 mL	0.5 mL	改變量	0.1 mL

藉由調控添加不同晶種體積於成長溶液中，來合成不同深寬比的棒狀奈米銀結構。由圖 4.14 電子顯微鏡圖譜中(a)、(b)、(c)分別代表晶種體積為 0.5 mL、0.13 mL 及 0.06 mL，由圖可以證實改變晶種體積確實會改變銀奈米棒的深寬比，隨著晶種體積的減少銀奈米棒的深寬比 (aspect ratio AR)明顯的增加。晶種體積為 0.5 mL 時，其顆粒類似球形晶體的結構，亦可同時觀察到短棒狀結構與三角平板狀奈米銀結構，推測原因為當晶種離子濃度較高時，界面活性劑沒辦法包覆完全，無法形成柱狀微胞，因而造成有其他形狀結構的產生。晶種體積

為 0.13 mL 與 0.06 mL 的樣品分別合成出長度為 100 nm 與 250 nm 的奈米棒狀銀結構。由圖可以確認藉由改變晶種體積，確實可以成功的合成不同深寬比 (AR) 的奈米棒狀銀結構，由圖 4.14 得知隨著晶種體積的減少，相型態由單純的球形，轉變為短棒狀伴隨周圍三角片狀，最後轉變為長棒狀。

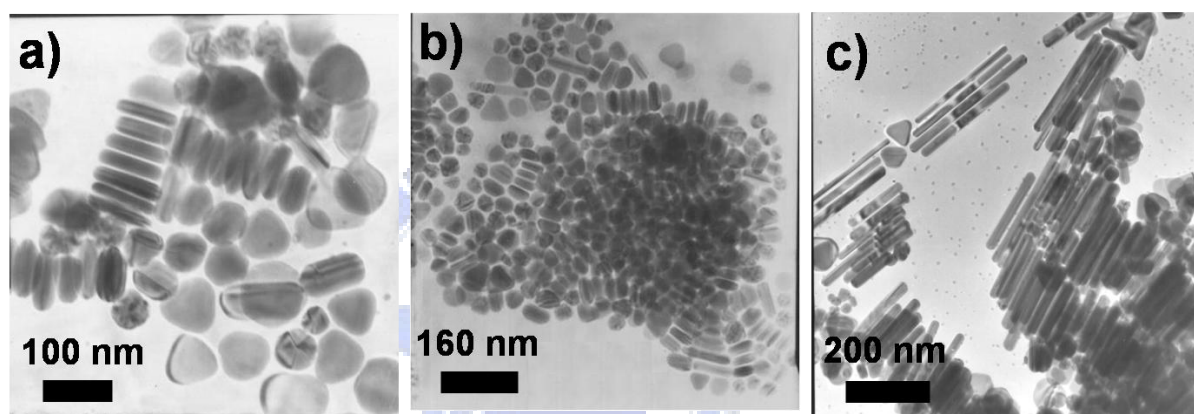


圖 4.14 不同深寬比奈米棒狀銀之 TEM 圖譜，a) 晶種體積 0.5 mL、b) 晶種體積 0.13 mL、c) 晶種體積 0.06 mL。

c) 奈米線狀銀：反應製備參數

CTAB 80 mM	AgNO <sub>3</sub> 10 mM	Ascorbic acid 100 mM	seed	NaOH 1 M
93 mL	2.5 mL	5 mL	2.5 mL	0.5 mL

由過去文獻得知 Ascorbic acid 的還原力與 pH 值有很大的關係，當 pH 值越高，溶液越鹼性，Ascorbic acid 的還原能力越強 [39]。而合成奈米銀線的溶液相對於銀奈米棒溶液，其氫氧化鈉濃度較低，pH

值較低，溶液相對較為酸性，Ascorbic acid 還原力較弱，使得成長溶液中的銀離子能緩慢成長，形成線狀的結構。圖 4.15 為奈米銀線之掃描式電子顯微鏡圖，由圖可以確認改變氫氧化鈉的量可以成功的合成長度超過  $5\ \mu\text{m}$  的奈米銀線。

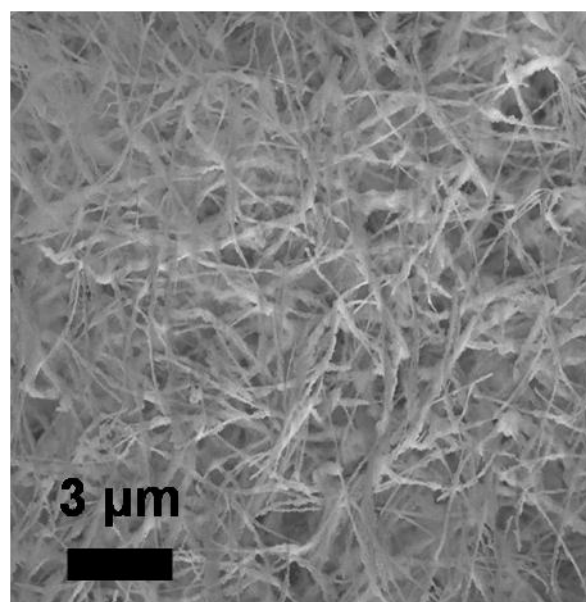


圖 4.15 線狀奈米銀結構之 SEM 圖譜。

圖 4.16 為 HRTEM 和 selected area electron diffraction (SAED) pattern 分析，圖 4.16(a)為隨機選取之棒狀奈米銀結構(晶種 0.06 mL)，圖中可觀察到表面光滑的棒狀奈米銀，直徑約 40 nm。此外，更進一步利用 SAED (圖 4.16 (b))及 HRTEM (圖 4.16 (c)~(e))做結構分析，由圖 4.16(b)繞射圖形可明顯看到是棒狀奈米銀為多晶的 FCC 結構。再者，HRTEM 中，可明顯觀察到兩組 lattice fringes (111)及(200)面，相對於層間距為  $2.31\ \text{\AA}$  與  $1.98\ \text{\AA}$ ，因此此奈米銀棒側邊應為(110)面；

另一觀察的重點，在圖 4.16(a)中的奈米棒，頂端與主體側邊夾角約為  $45^\circ$ ，在過去的文獻中，利用 Poloyol process 方法還原合成的銀奈米棒有探討過此角度，如夾角  $45^\circ$ ，成長方向為[100]，換言之奈米棒柱體暴露出來應為(110)面 [48]。





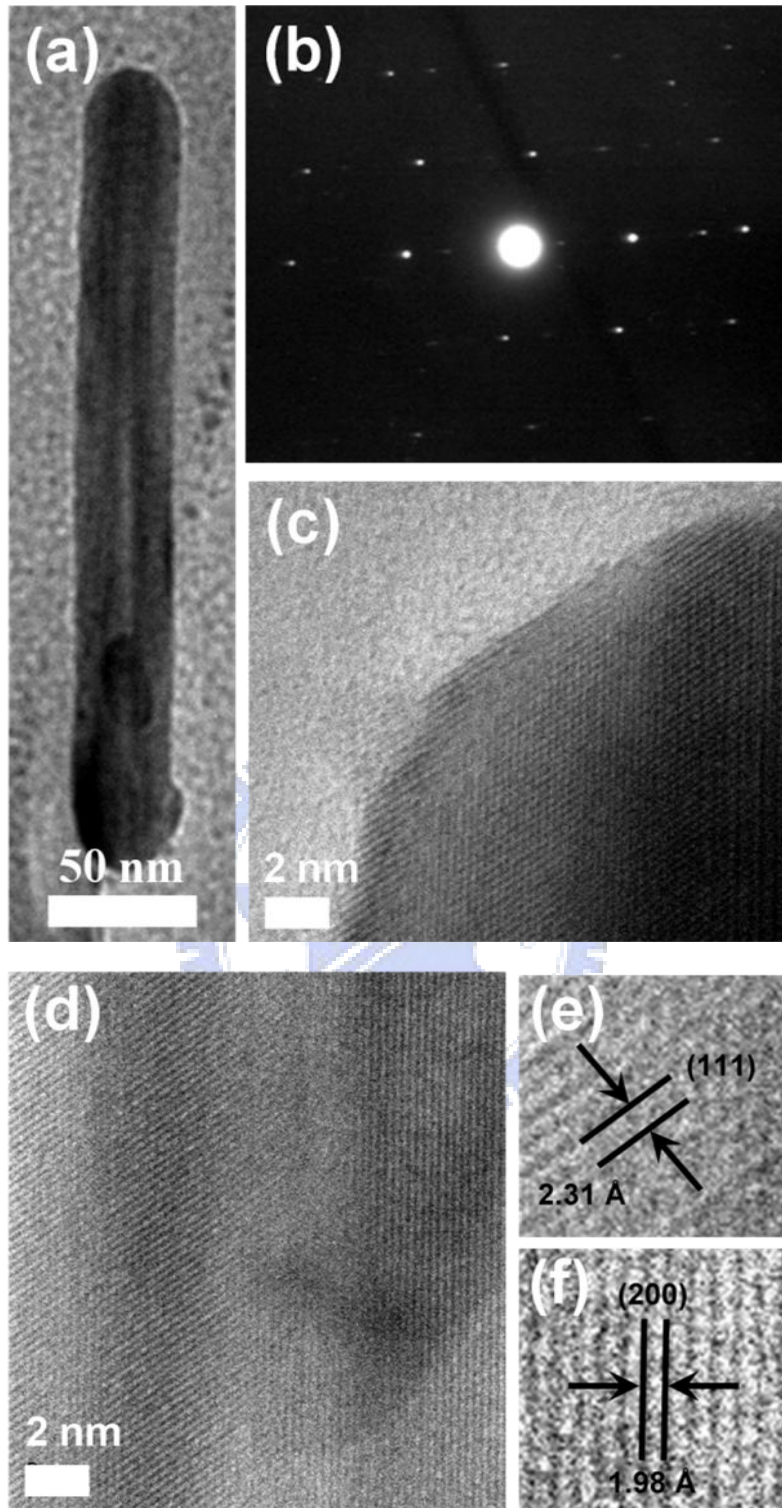


圖 4.16 棒狀奈米銀 HRTEM 和 SAED pattern 分析圖譜。a)晶種體積 0.06 mL 隨機選取之奈米棒 b)棒狀頂端 SAED pattern 分析、c)、d)、e)HRTEM 圖譜。

#### d) 成分分析

利用 TEM 搭配的 X-光能譜分析儀 (EDX) 分析成分, 其結果為圖 4.17, 經由 EDX 分析結果發現有銀與銅、鎳等訊號產生, 而圖中出現的銅、鎳訊號為鍍碳銅網本身所產生的訊號。由 EDX 圖譜發現只有銀的訊號出現, 由此可以確認此實驗方法合成出的樣品是由銀組成的棒狀結構。

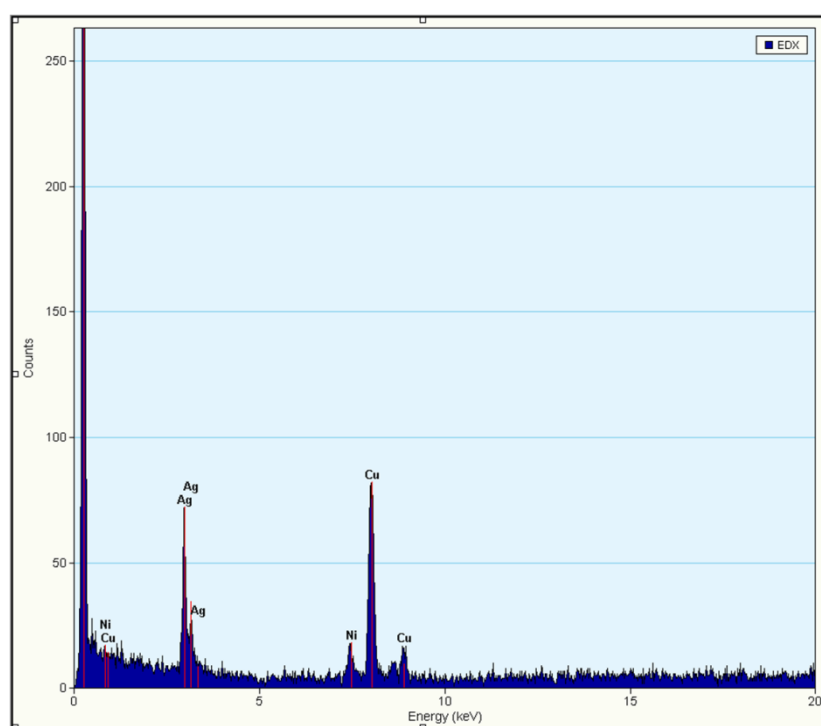


圖 4.17 棒狀奈米銀 EDX 分析結果。

#### 4-2.2 不同深寬比棒狀奈米銀顏色變化

此外, 在合成奈米棒狀銀結構中, 可以藉由溶液的顏色變化簡易的判定是否成功的合成不同深寬比的棒狀奈米銀。在最初始條件下, 晶種的顏色為暗深綠色如圖 4.18 a), 而在成長溶液中加入不同體積的晶種, 然後加入一定量的 NaOH, 均勻混合, 幾秒鐘後顏色立即產生

變化，靜置一小時後溶液顏色固定將不再變化，由圖可以明顯觀察到不同晶種體積的成長溶液其顏色皆不相同。圖 4.18 b) 晶種體積為 0.5 mL 的成長溶液為橘紅色溶液；當晶種體積為 0.13 mL(圖 4.18 c))溶液顏色慢慢轉變為淡綠色；晶種體積為 0.06 mL(圖 4.18 d)) 溶液顏色為橄欖綠。而線狀奈米銀(圖 4.18 e))溶液則呈現淡紫色。其成長溶液顏色的結果與 TEM 圖譜所獲得的結構型態有一定的相關性，且合成時成長溶液其顏色重覆性高，因此，可以簡單的利用顏色變化的結果來判定實驗成功與否，來簡單確認是否成功合成不同深寬比之棒狀奈米銀結構。

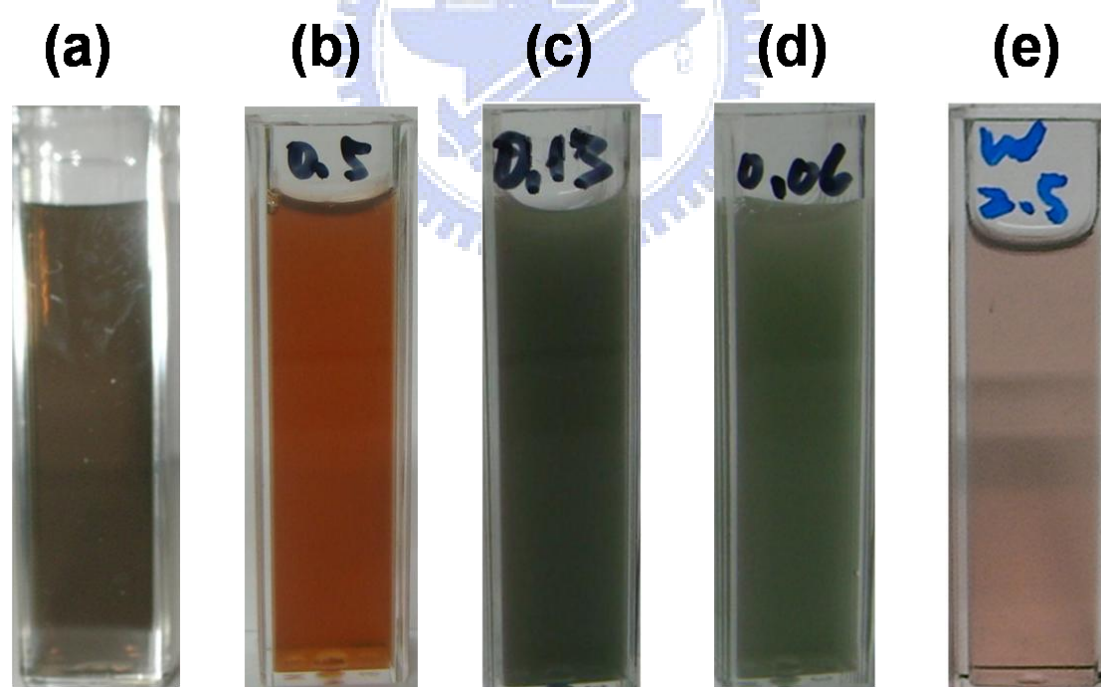


圖 4.18 a) 晶種溶液、b) 晶種體積 0.5 mL、 c) 晶種體積 0.13 mL、 d) 晶種體積、 0.06 mL e) 線狀奈米銀之不同深寬比奈米銀成長溶液顏色。

### 4-2.3 不同深寬比棒狀奈米銀之紫外光-可見光吸收光譜分析

Surface plasma absorption spectroscopy 通常被應用為觀察奈米粒子形狀或大小，主因為不同形狀或大小相對會反應出不同光學特性，利用 UV-VIS 吸收光譜證實合成不同 AR 之奈米棒狀。圖 4.19 為不同 AR 奈米棒狀與線狀銀結構。此外，以晶種當作背景值 UV-VIS 吸收光譜圖，圖中可觀察到晶種只有單一較寬廣的吸收峰位於 384 nm，應該為小顆均勻的球形結構。根據過去的文獻提到 [49]，金屬被入射光照射時，入射光的電場會引起金屬奈米粒子表面電子產生極化現象，使得電子雲和原子核產生分離。由於庫倫吸引力會產生一回復力造成震盪的產生，當震盪頻率與入射光頻率相同時就會產生電子集體震盪的行為，此現象稱為表面電漿共振(Surface Plasma Resonance；SPR)，此外，對金屬奈米粒子而言，這個頻率的震盪通常發生在可見光區，因此可在 UV-VIS 吸收光譜發現明顯的特性吸收。

然而，在 0.5 mL、0.13 mL、0.06 mL 不同深寬比棒狀銀的 UV-VIS 吸收光譜與晶種相比有不一樣的吸收圖譜，每個樣品皆有兩根 SPR 特性吸收峰，而且隨著 AR 不同，吸收峰位置產生明顯位移，由過去的文獻提到，如結構構型不屬於等方向之結構，會有不一樣的特性吸收，在銀奈米棒中，因有長軸與短軸之分，所以導致表面電漿共振帶會分裂成兩個部分，高能量的表面電漿共振帶來自於奈米棒上電子在

主軸的垂直位向上震盪造成，稱 transverse SPR；另一個吸收帶是電子沿奈米棒主軸的震盪產生，稱 longitudinal SPR，由圖中發現當 AR 越大時，longitudinal SPR 的確有明顯的往長波長位移(紅位移)，樣品自 0.5 mL、0.13 mL、0.06 mL，longitudinal SPR 吸收峰偏移由 500、566 到 619 nm。而在線狀奈米銀的 UV-VIS 吸收圖譜只有一個吸收波段，推測是由於線狀奈米銀長度太長，longitudinal SPR 吸收位置可能超出 UV-VIS 偵測的波長範圍，導致在 UV-VIS 的範圍並沒有辦法看到明顯的 longitudinal SPR，這與與過去的文獻報導有相同的結果 [50-51]。

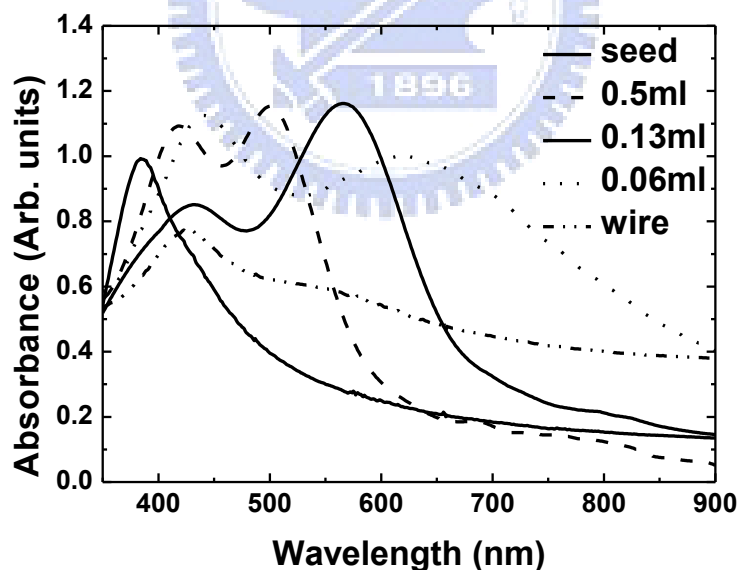


圖 4.19 不同晶種體積之 UV-VIS 吸收光譜圖。

#### 4-2.4 不同深寬比棒狀奈米銀之電化學測試與催化活性比較

##### a) 極化曲線測試 (galvanodynamic test) :

圖 4.20 為陰極放電極化曲線圖，圖中曲線分別為不同深寬比之銀奈米棒與奈米線，分別滴在 $2 \times 2 \text{ cm}^2$  經過疏水化處理的碳布上製成工作電極，另外，以無塗佈催化劑的碳布當作背景值。電解液為含飽和氧之 1 M KOH，掃描速率定為 1 mA/s，在極化曲線圖中，電壓隨著電流的升高而逐漸降低。表 4.7 為不同電流密度下的輸出電壓差異值。其中可以觀察到不同深寬比的棒狀奈米銀的四個電極中，以奈米線顯示出最高的催化作用的能力，以電流密度為  $200 \text{ mA/cm}^2$  下為例，0.5 mL 輸出電壓為 -0.576 V；0.13 mL 輸出電壓 -0.413 V；0.06 mL 輸出電壓 -0.356 V；奈米線輸出電壓則為 -0.287 V，相較於其他棒狀奈米銀結構，銀奈米線催化氧氣還原反應具有最好的電化學活性，有最好的催化效果。換句話說，較高的 AR 值有較好的電化學催化活性，但在高於  $275 \text{ mA/cm}^2$  時，電流忽然下降，推測為奈米線已斷裂。此外，晶種體積 0.5 mL 的電化學效能最差。

值得注意的是，在無觸媒的電極中，極化曲線呈現急劇的下降，以電流密度  $200 \text{ mA/cm}^2$  為例，純碳布電極輸出電壓為 -0.762 V，遠小於其他電極，顯示有奈米銀觸媒的電極其輸出電壓與效能均

有顯著提升。這證明有觸媒的電化學效能，有顯著的增益的效果。

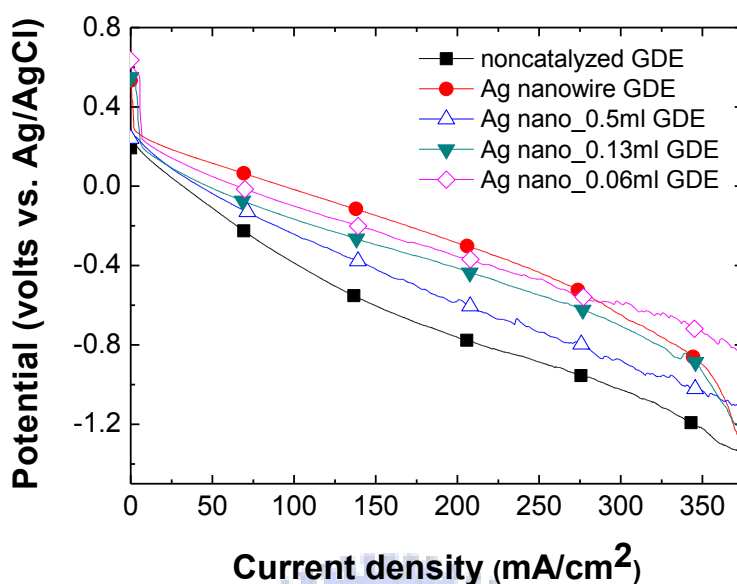


圖 4.20 不同深寬比奈米棒狀銀氧氣還原反應極化曲線圖。

表 4.7 不同深寬比奈米棒狀銀 i-V 極化曲線輸出電壓差異表。

**i-V curve / Potential (volt)**

Sample 樣品	電流密度 Current density ( mA/cm <sup>2</sup> )				
	50	100	150	200	300
0.5 mL	-0.038	-0.241	-0.418	-0.576	-0.877
0.13 mL	-0.011	-0.165	-0.295	-0.413	-0.704
0.06 mL	0.048	-0.100	-0.226	-0.356	-0.592
wire	0.115	-0.018	-0.148	-0.287	-0.647
Noncatalyzed	-0.110	-0.387	-0.603	-0.762	-1.026

b) 定電流放電測試

為了確認所合成不同深寬比銀觸媒之穩定性，接著利用定電流放電來測試催化劑的穩定度，我們分別在固定電流密度於 10

$\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$  與  $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下，持續放電十分鐘，觀察其放電行為。在圖 4.21 到圖 4.24 中，我們可以明顯的看到在低電流密度時，放電曲線呈現非常的穩定，曲線保持一定的水平，而在高電流密度時，放電曲線呈現些微的鋸齒狀，是因為氧氣供應不足的影響，導致曲線波動，但綜觀看來，曲線仍保持一定的水平且趨近於穩定。而放電電壓值最高者依舊是深寬比最大的奈米線。此外，此定電流放電的電壓輸出值雖有些微差距，但與圖 4.20 的 IV 極化曲線圖呈一定的相關性。由表 4.8 可得不同深寬比棒狀奈米銀於定電流放電測試輸出電壓之差異值。

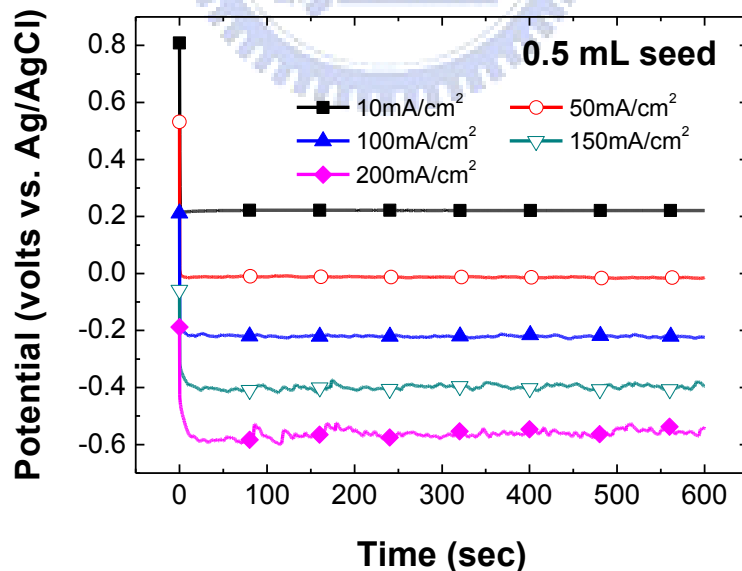


圖 4.21 晶種體積為 0.5 mL 定電流放電測試。



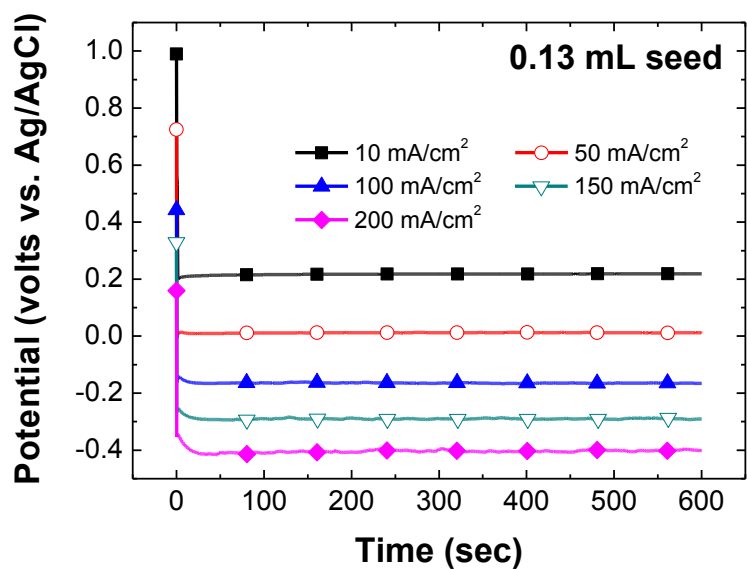


圖 4.22 晶種體積為 0.13 mL 定電流放電測試。

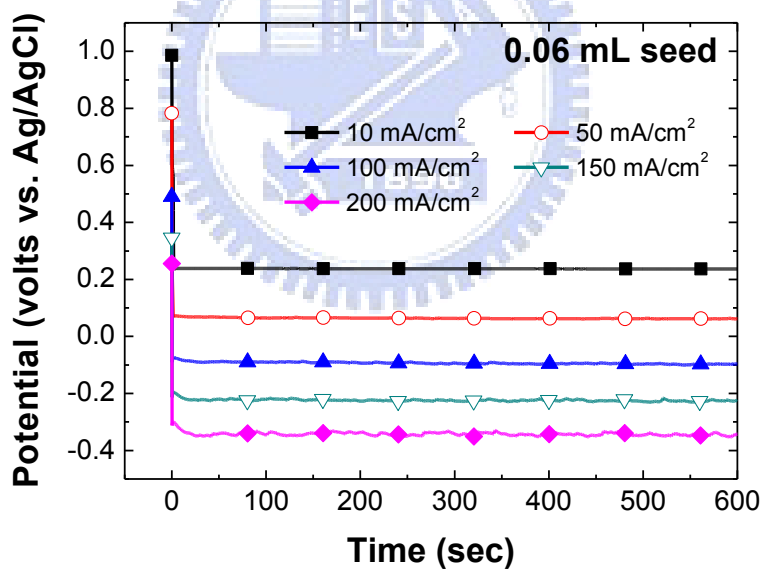


圖 4.23 晶種體積為 0.06 mL 定電流放電測試。

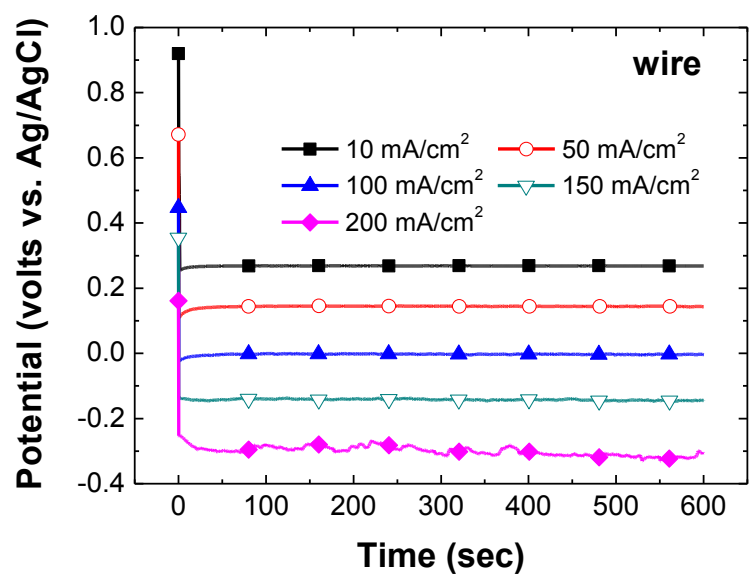


圖 4.24 線狀奈米銀之定電流放電測試。

表 4.8 不同深寬比奈米棒狀銀定電流放電輸出電壓差異表。

定電流放電測試/Potential (Volt)

Sample 樣品	電流密度 Current density (mA/cm <sup>2</sup> )				
	10	50	100	150	200
0.5 mL	0.221	-0.012	-0.221	-0.395	-0.565
0.13 mL	0.217	0.012	-0.164	-0.291	-0.403
0.06 mL	0.238	0.065	-0.088	-0.227	-0.333
Wire	0.268	0.145	-0.003	-0.141	-0.285

c) 旋轉電極測試

此外，為了進一步研究判斷棒狀奈米銀觸媒的反應性，了解反應途徑主要為幾個電子參與反應，一般利用旋轉電極法 (RDE, Rotating Disc Electrode) 量測氧氣還原反應(ORR)，圖 4.25 顯示為

樣品晶種體積 0.06 mL 之奈米棒狀銀催化劑於 RDE 上，在不同轉速下測試 ORR 反應之陰極極化曲線圖，實驗溫度控制在 25 °C 下，電解液為含飽和氧之 1 M KOH，掃描速率訂為 1 mV/s。一般而言，穩定狀態下，當過電位很低時，電流主要受制於電荷轉移速率，其行為可利用 Tafel 方程式預測；當過電位極高時，反應速率將為質傳控制，因此，利用 RDE 電極測試 ORR 反應，物質可視為僅靠擴散或對流來傳輸輸送，其反應機制可利用 Koutecky-Levich equation 進一步的分析，再藉由 Koutecky-Levich line 之斜率可得知反應發生時，包含幾個電子參與 ORR 反應，其方程式如下：

$$i^{-1} = i_k^{-1} + i_L^{-1} \quad (1)$$

$$i_k = nFAK\Gamma_{cat} C_{O_2} \quad (2)$$

$$i_L = 0.620nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_{O_2} = B\omega^{1/2} \quad (3)$$

公式中  $i_L$  (A) 為電極上 diffusion control process 之 diffusion-limit current， $i_k$  (A) 為反應之 kinetic current， $n$  為每個氧分子反應電子轉移的數目， $F$  為法拉第常數(96500 Cmol<sup>-1</sup>)， $A$  為電極表面積(0.1639 cm<sup>2</sup>)， $D_0$  為於 1 M KOH 溶液中氧氣擴散係數(1.76 x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)， $\omega$  (s<sup>-1</sup>) 為轉速， $\nu$  (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) 為溶液之動黏度(kinetic viscosity) 水之動黏度為 0.01 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>， $C_{O_2}$  為 25°C 下 1 M KOH 溶液中氧的濃度(1.103 x10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>)， $K$  (M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) 為氧氣還原之速率常數， $\Gamma_{cat}$  (mol

$\text{cm}^{-2}$ ) 電極表面上的催化劑量，B 為 Levich constant [52-53]。

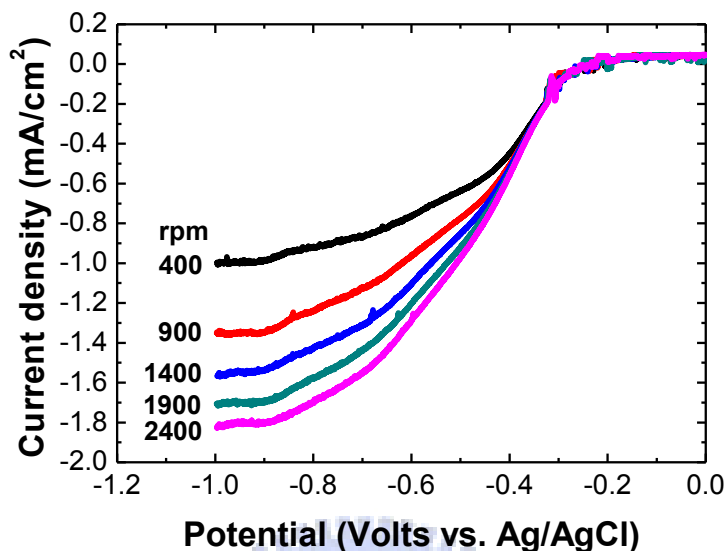


圖 4.25 樣品晶種體積 0.06 mL 之奈米棒狀銀催化劑於 RDE 上在不同轉速下測試 ORR 反應之陰極極化曲線圖。

利用圖 4.25 所得到之數據代入公式(3)可得 Koutecky-Levich plot，圖 4.26 為於不同電壓下，樣品晶種體積 0.06 mL 之奈米棒狀銀催化劑之 Koutecky-Levich plot，由圖 4.26 發現於不同電壓下  $i^{-1}$  對  $\omega^{-1/2}$  做圖為一系列平行直線，證明出在不同電壓範圍下奈米棒狀銀對於催化氧氣還原反應為一級動力學反應。藉由 Koutecky-Levich line 之斜率可以求得有幾個電子(n)參與 ORR 反應。有關於 Koutecky-Levich line 之數據列於表 4.9 之中，因此，由 Koutecky-Levich line 斜率計算可獲得奈米棒狀銀為四電子反應路徑。

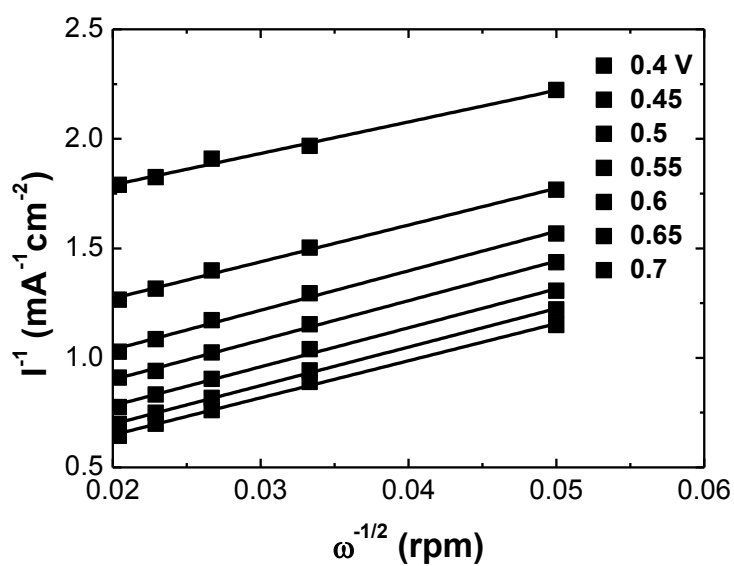


圖 4.26 於不同電壓下，樣品晶種體積 0.06 mL 之奈米棒狀銀催化劑之 Koutecky-Levich plot。

表 4.9 Koutecky-Levich line 之數據。

E(V)	n	$i_k$ (mA)	B (mA rpm <sup>-1/2</sup> )
-0.40	4.40	0.67	14.41
-0.45	3.78	1.07	16.76
-0.50	3.52	1.49	18.02
-0.55	3.52	1.85	18.04
-0.60	3.56	2.35	17.80
-0.65	3.61	2.89	17.59
-0.70	3.74	3.24	16.95

### 4-3 立方體奈米銀對氧氣還原反應之電催化活性探討

之前研究提到合成不同形狀奈米銀粒子的方法有許多種，而文獻中常見合成立方體奈米銀的方法為 polyol process 合成與水熱法兩種，而此部分研究選用水熱法方式來合成立方體奈米銀結構做為氧氣還原反應之催化劑，探討其催化活性。此合成方法其優點為 a) 合成產物高產率、粒徑均一與分佈均勻、b) 製作方式簡單、c) 實驗重複性高等。在水熱法中可以藉由調控界面活性劑、先驅物、還原劑濃度、反應時間與溫度，還原成不同形狀的奈米銀顆粒。而本實驗藉由調整反應時間與溫度，探討其對於立方體結構之影響。

#### 4-3.1 立方體奈米銀之合成

a) 反應時間對合成立方體奈米銀結構之影響：改變時間參數

將 10 mM  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  25 mL、7.5 mM Glucose 50 mL、50 mM CTAB 15 mL 均勻混合，放入高壓釜中加熱至 120°C，改變反應時間參數來探討時間對於合成之影響，反應時間分別為 8 小時、10 小時與 18 小時。由 TEM 與 SEM 圖譜可以發現隨著反應時間的增加，立方體銀結構的產率也隨之上升，其結果由表 4.10 所示。此外，顆粒大小都大約為  $70 \pm 5$  nm，可以確認在此反應溫度下，顆粒大小不會隨著反應時間的增加也跟著改變，由圖 4.27a) 與 b) 其分別為反應時間 8 小時之 SEM 與 TEM 圖譜，可以得知反應時間 8 hr

時大部分為不規則形狀，產生大約 10%的立方體奈米銀；當反應時間拉長至 10 小時可以發現立方體的產率提升至 50-60%，但仍有短棒狀與不規則小顆粒的存在，其結果可由圖 4.28 確認；由圖 4.29 之 SEM 與 TEM 圖譜可以確定當反應時間到達 18 小時，立方體銀結構的產率可以達到 95 % 以上，大小亦為 70 nm 左右。因此，藉由 TEM 與 SEM 圖譜可以得知，反應時間的長短對於立方體奈米銀的形成有很大的影響，時間越長，立方體結構產率也隨之越高。

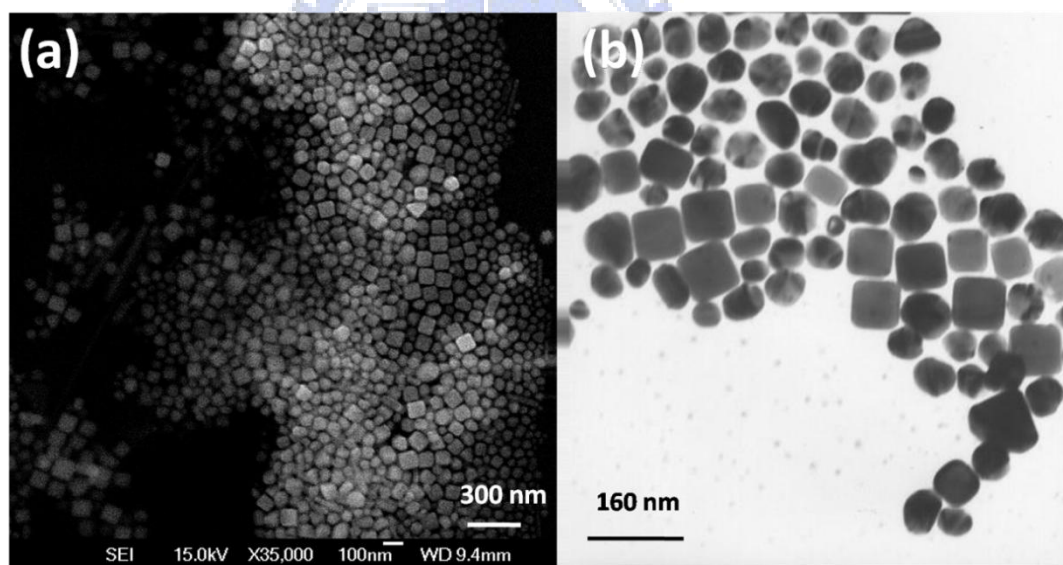


圖 4.27 120°C 下反應時間 8 小時之 a) SEM 與 b) TEM 圖譜。

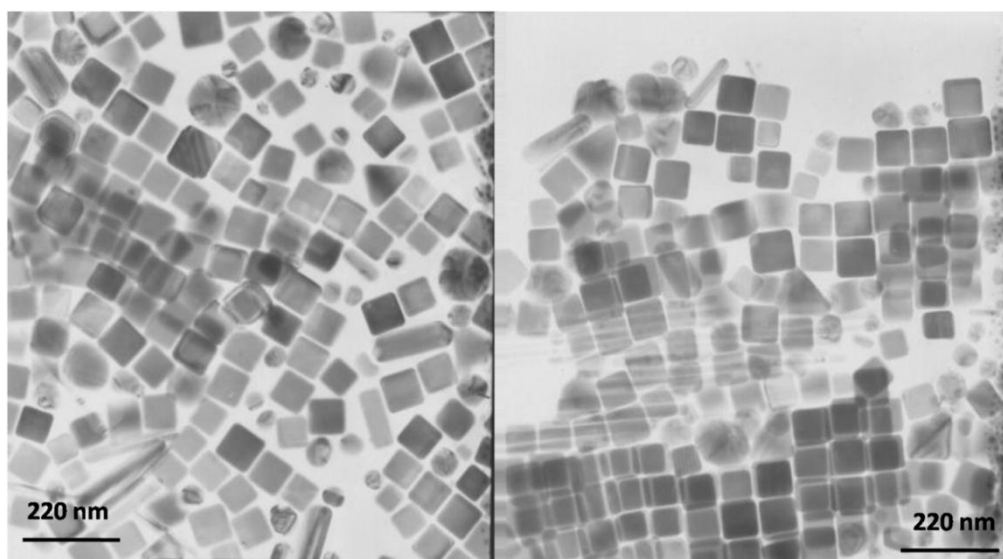


圖 4.28 120°C 下反應時間為 10 小時之 TEM 圖譜。

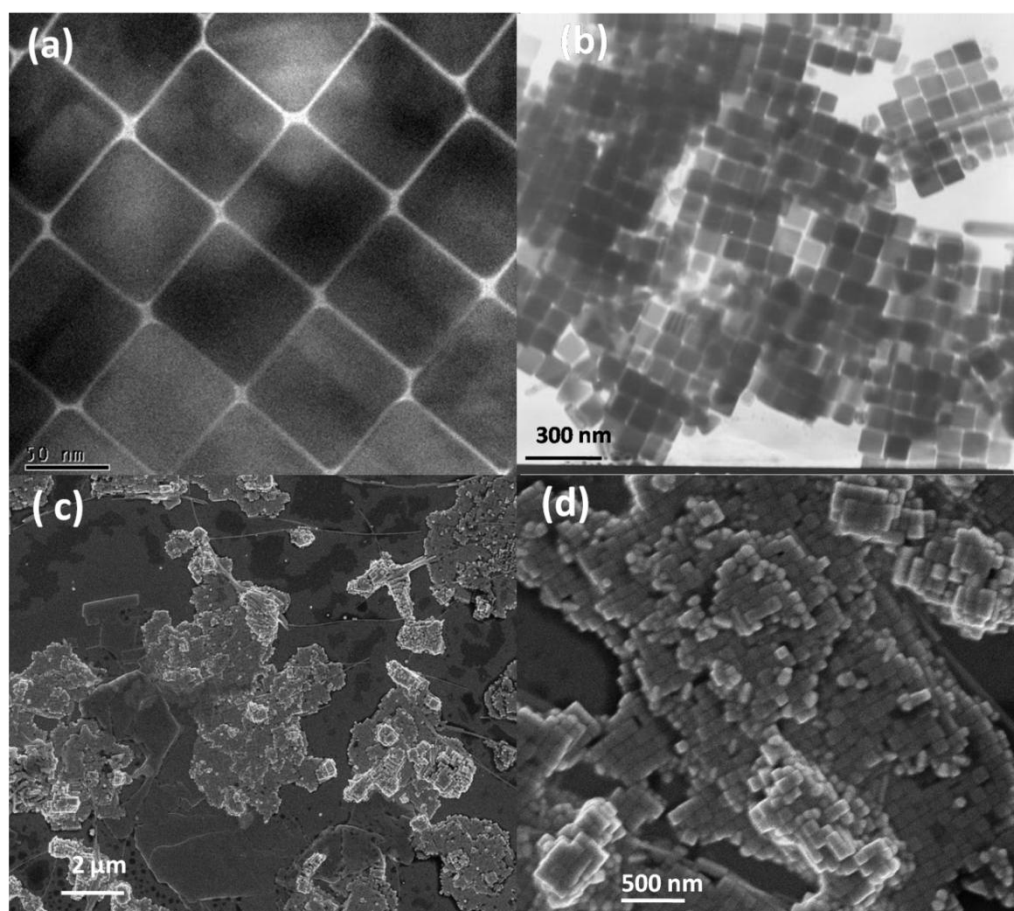


圖 4.29 120°C 下反應時間 18 小時之 a) HRTEM、 b) TEM、 c) 低倍率下 SEM 與 d) 高倍率下 SEM 之圖譜。



表 4.10 反應溫度 120°C 下，反應時間對立方體結構之影響。

反應時間	結果
8 hr	形狀不規則；10-15% 約 70 nm nanocube
10 hr	約 50-60%，約 70 nm nanocube
18 hr	95%以上 約 70 nm nanocube

b) 探討反應溫度對合成立方體奈米銀之影響

接著，利用相同配方進行實驗，將反應時間固定於 8、10、18 小時下，改變反應溫度探討溫度對於合成立方體奈米銀的影響，將反應溫度由 120°C 提高至 140°C 與 160°C。圖 4.30 於不同溫度下反應時間為 8 小時之 TEM 圖；圖 4.31 於不同溫度下反應時間為 10 小時之 TEM 圖；圖 4.32 於不同溫度下反應時間為 18 小時之 TEM 圖。

以 8 小時來看，當溫度為 120°C 時約有 10-15% 的顆粒為正方體結構，當增加溫度至 140°C 或 160°C 時可以明顯發現正方體顆粒減少許多，形狀大部分為不規則的結構。推測當溫度升高時，反應速率變快，較難控制形狀的生成，使得立方體結構大為減少，此結果可由比較圖 4.31、圖 4.32 與圖 4.33 中發現。因此，反應溫度越高，立方體奈米銀結構之產率亦即下降。

此外，發現 140°C 與 160°C 的結果銀顆粒表面出現一層薄膜狀結構，呈現核殼 (core-shell) 結構。在過去文獻 [54-55] 中利用水熱法合成奈米銀時提到，當溫度升高時會產生碳化現象，其來源為 glucose 產生碳化，造成顆粒表面包覆一層薄膜狀的碳結構，這層碳為非結晶性碳 (amorphous carbon) 與結晶性石墨化碳 (crystalline graphitic carbon) 組成，隨著反應時間與溫度的增加，碳化的程度也會越高。

以反應溫度為 140°C 來看，8 hr 時碳膜厚度為 6 nm 左右；10 hr 則增加至 9 nm；當反應時間延長至 18 hr 厚度則增加為 10 nm 左右，其趨勢大致上符合過去文獻所報導之結果，當加熱時間越長，碳膜厚度則越厚。此外，以反應時間 18 hr 為例，反應溫度為 120°C 下沒有碳化現象產生，當溫度為 140°C 下碳膜厚度大約 10 nm，而當溫度升高至 160°C 時碳膜厚度則增加至 26 nm 左右，顯現當反應溫度越高，碳化的程度也越高，這與文獻亦有相符的結果。利用其結果可以推論出，此反應隨著反應時間越長、反應的溫度越高，碳化的程度越高，其產生碳膜的厚度也越厚。其顆粒大小與碳膜厚度結果可由表 4.11 獲得，由表亦可以發現當反應溫度提高，立方體銀顆粒較大，以反應時間 10 小時為例，120°C 下的顆粒大小為 72 nm；溫度提高至 140°C 顆粒變大至 120 nm，而 160°C 下，其

顆粒大小更增加至 130 nm 左右。

表 4.11 不同反應時間與溫度下立方體奈米銀與包覆碳顆粒大小。

溫度	120°C		140°C		160°C	
時間	Ag	Ag	C	Ag	C	
8 hr	70 nm	80 nm	6 nm	82 nm	10 nm	
10 hr	72 nm	120 nm	9 nm	130 nm	20 nm	
18 hr	72 nm	120 nm	10 nm	135 nm	26 nm	

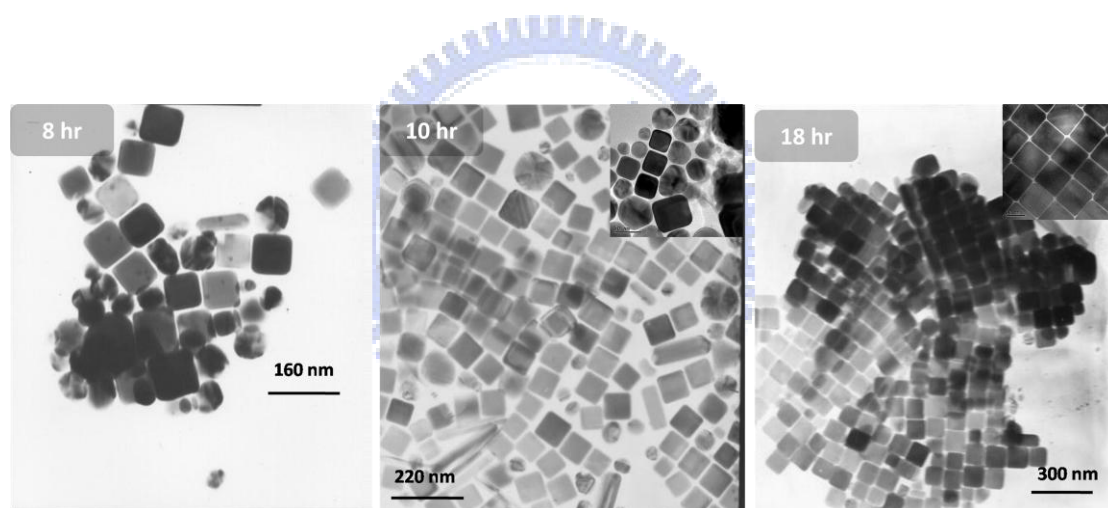


圖 4.30 合成溫度 120°C 下，不同反應時間之 TEM 圖譜，右上角為其 HRTEM 圖譜。

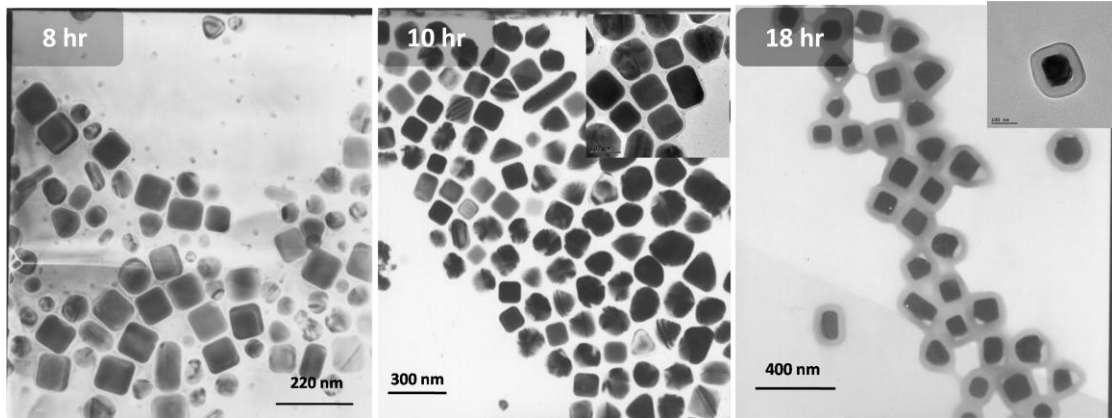


圖 4.31 合成溫度 140°C 下，不同反應時間之 TEM 圖譜，右上角為其 HRTEM 圖譜。

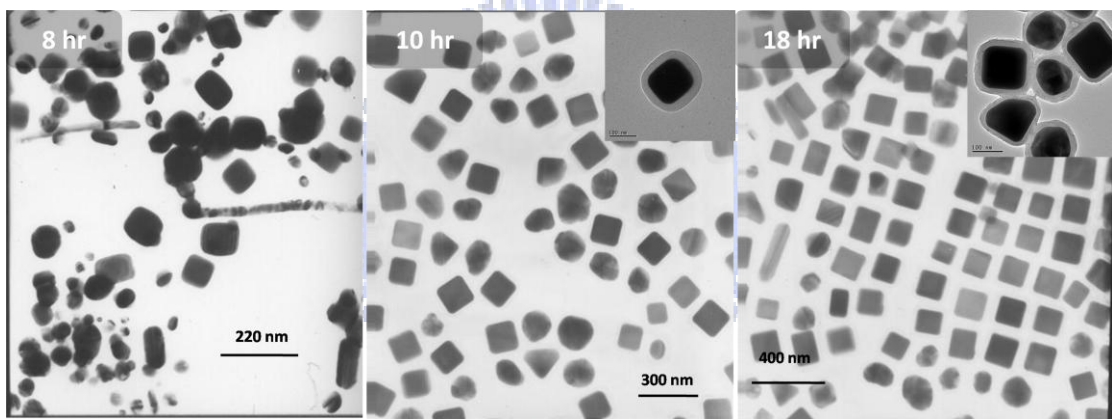


圖 4.32 合成溫度 160°C 下，不同反應時間之 TEM 圖譜，右上角為其 HRTEM 圖譜。

### c) 兩階段式升溫

為了可以成功的合成高產率之核殼狀結構的立方體奈米銀 (Ag@C)，若長時間保持高溫狀態會造成反應速率較快，較難控制形狀的生成，使得立方體奈米銀大為減少，亦造成核殼狀立方體奈米銀產率大幅下降。因此，將升溫條件改為兩階段式升溫，先

以 120°C 加熱 18 小時使得形成 90% 以上的立方體奈米銀，接著再升溫至 160°C 分別加熱 2 小時與 4 小時，使 glucose 產生碳化現象，探討此加溫方式對於立方體核殼結構的合成之影響。

圖 4.33 為 120°C 下加熱 18 小時後，再升溫至 160°C 加熱 2 小時之 TEM 圖譜。由圖可以發現此方式合成之樣品大部分仍維持立方體的結構，顆粒大小約 110 nm 左右，但仔細觀察立方體邊緣可以發現有小顆粒的碳產生，點綴在立方體奈米銀週遭，形成碳顆粒點綴於立方體奈米銀上之結構。圖 4.34 為 120°C 加熱 18 小時後，再升溫至 160°C 加熱 4 小時之 TEM 圖譜。由此圖可以明顯發現立方體奈米銀邊緣產生了一層薄膜的碳結構，其銀顆粒大小大約為 108 nm，碳的厚度大約 8 nm，產生了核殼狀結構的立方體奈米銀。比較圖 4.33 與 4.34 發現可以藉由控制高溫的反應時間來控制碳化程度，隨著時間的增加，碳化程度也跟著增加。利用此升溫方式成功的合成核殼狀立方體奈米銀結構，亦可藉由控制高溫的反應時間來控制碳化程度，分別合成碳顆粒點綴於立方體奈米銀結構與核殼狀的立方體奈米銀結構。

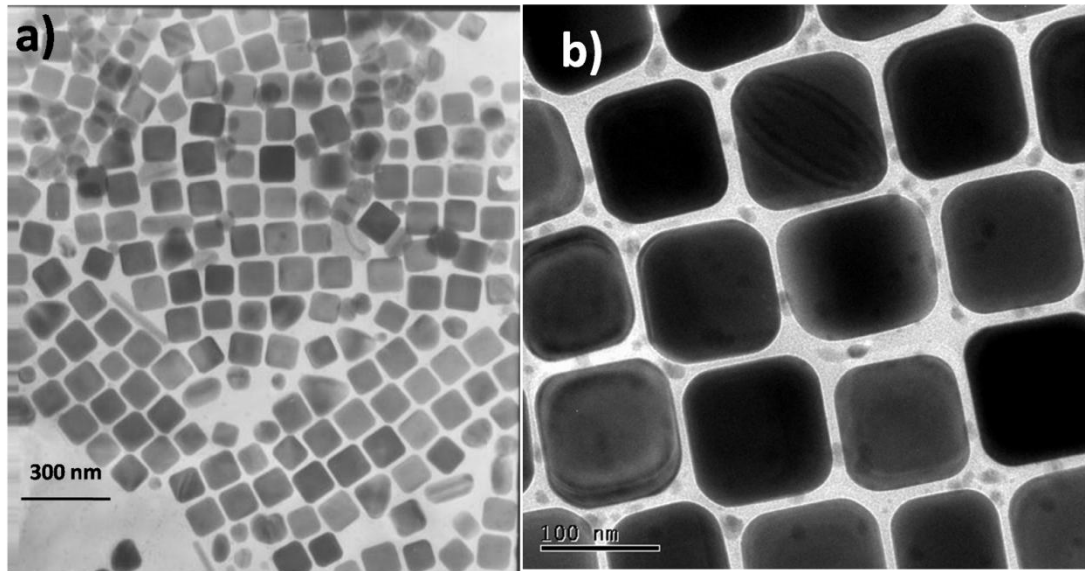


圖 4.33 分別為合成條件 120°C 加熱 18 小時後，再升溫至 160°C 加熱 2 小時後之 a) TEM 與 b) HRTEM 圖譜。

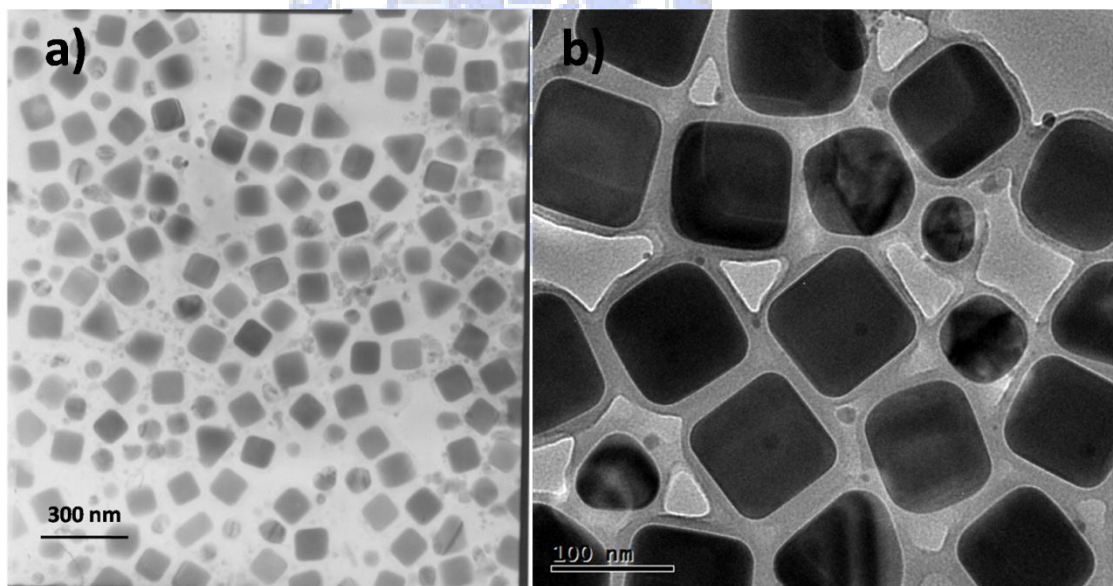


圖 4.34 合成條件 120°C 加熱 18 小時後，再升溫至 160°C 加熱 4 小時後之 a) TEM 與 b) HRTEM 圖譜。

### 4-3.2 立方體奈米銀性質分析

將 10 mM  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  25 mL、7.5 mM Glucose 50 mL、50 mM CTAB 15 mL 水溶液均勻混合，放入高壓釜中密封加熱至 120 °C，反應時間為 18 小時，其立方體產率可高達 95 % 以上，將此樣品做其性質探討。

#### a) 立方體奈米銀之 XRD 分析

圖 4.35 為立方體奈米銀結構之 XRD 分析結果，只有 Ag 的 (111)、(200) 面繞射峰訊號出現，其  $2\theta$  角度分別為  $38.14^\circ$ 、 $44.34^\circ$ ，由圖可以發現其為單晶的 FCC 結構，利用此圖計算出晶格常數為  $4.081 \text{ \AA}$ ，將此 XRD 結果與標準資料庫的 Ag 比對，其晶相與資料庫中的 (JCPDS-04-0783) 完全符合。在此 XRD 圖中發現 (200) 特徵峰有最大的訊號強度，且 (111) 繞射峰訊號強度相較於 (200) 小了許多，且 XRD 結果並沒有發現 (220)、(331)、(222) 等繞射峰的訊號，顯示其擇優方向為 [100] 方向。由 XRD 結果顯示此實驗方法所合成之立方體結構為單晶的 FCC 結構。

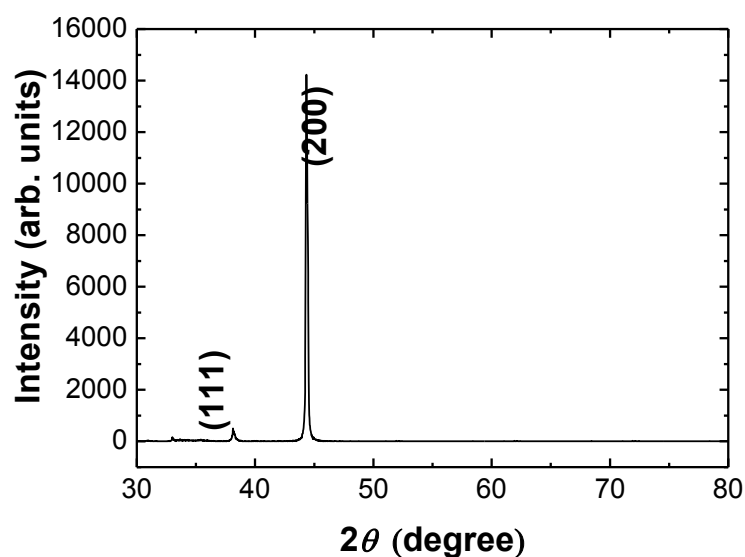


圖 4.35 立方體奈米銀結構之 XRD 分析。

b) 立方體奈米銀之紫外光-可見光吸收光譜 (UV-VIS)分析

圖 4.36 為立方體奈米銀結構之 UV-VIS 吸收光譜圖。前述提到，當金屬被入射光照射時，其電場會引起金屬奈米粒子表面電子產生極化現象，又由於庫倫吸引力會產生一回復力造成震盪的產生，當震盪頻率與入射光頻率相同時就會產生電子集體震盪的行為，此現象稱為表面電漿共振 (Surface Plasma Resonance ; SPR)。

過去文獻指出表面電漿共振 (SPR) 之特性吸收受奈米粒子其顆粒大小、幾何形狀、組成與環境之介電常數等因素影響 [56]。可利用理論計算方式計算出表面電漿共振 (SPR) 之吸收訊號，立方體奈米銀結構利用理論計算方式計算出應有 6 個 SPR 模式，但



實際上只會打出 4 個較明顯的吸收，其為立方體之邊與角的電荷極化現象 (charge polarizability) 造成，將合成的立方體奈米銀之 UV-VIS 光譜圖與文獻 [56-57] 之圖形比較，有相同的圖形出現，但吸收峰位置有些微差距，圖 4.36 較大吸收峰位於 505 nm 與 578 nm，505 nm 位置之吸收峰是由立方體之角的電荷極化現象造成；578 nm 之吸收峰則由立方體之邊的電荷極化現象產生。推測吸收峰位置與文獻不同之原因是由於立方體奈米銀分散於不同溶液中，其介電常數不同造成訊號位移，但可以利用 UV-VIS 吸收光譜之特定形狀圖譜簡單的確認是否成功合成立方體奈米銀結構。由圖 4.36 UV-VIS 吸收光譜可以再次印證此實驗成功的合成立方體奈米銀。

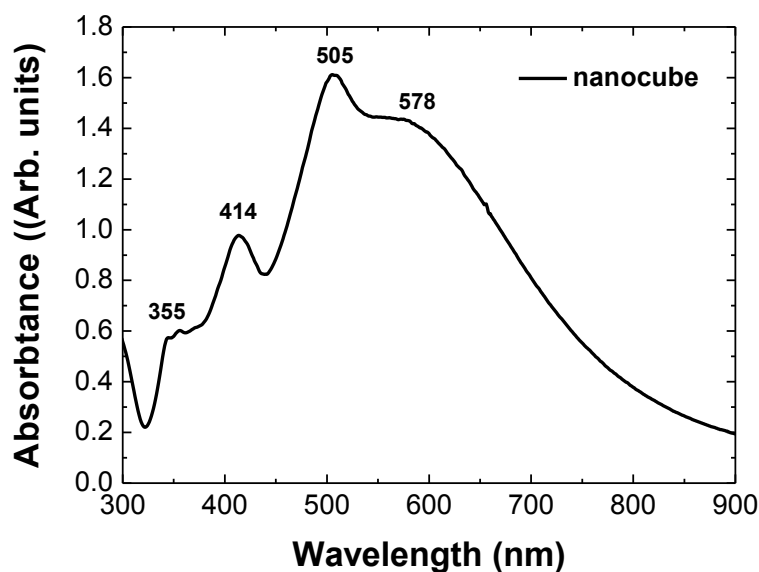


圖 4.36 立方體奈米銀之 UV-VIS 吸收光譜圖。

### c) 立方體奈米銀之 HRTEM 分析

圖 4.37 立方體奈米銀之 HRTEM、SAED 與 EDX 分析結果。利用 HRTEM、SAED pattern 與 EDX 分析立方體奈米銀結構，圖 4.37 a) 為隨機選區之立方體奈米銀，大小約 70 nm，更進一步利用 SAED pattern(圖 4.37 b)分析，將圖 4.37b) SAED 圖與 FCC 結構之 pattern 圖對應，確認繞射圖形對應出的為(100)面。此外，利用 EDX 分析成分，其結果為圖 4.37c)。經由 EDX 分析結果發現有銀與銅、鎳、碳等訊號產生，而圖中出現的銅、鎳與碳訊號為鍍碳銅網本身所產生的訊號。由 EDX 圖譜發現只有銀的訊號出現，由此可以確認此實驗方法合成出的樣品是由銀組成的立方體結構。

再著，利用高解析度電子顯微鏡做更進一步的分析，其結果如圖 4.38 所示。由圖 4.38 a)中，可明顯觀察到立方體奈米銀之晶格條紋 (lattice fringes)，將圖 a)方框部分利用模擬程式轉換，可以獲得較清晰的晶格條紋圖(圖 4.38 b))，選取圖 4.38 b)中方塊區域，去計算平均層與層之間的距離，算出其相對於層間距為  $1.96 \text{ \AA}$ ，與標準資料庫 (JCPDF No. 040783)比對其對應出應為銀的 (200)面，因此可以確認所合成出的立方體奈米銀為單晶的 FCC 結構，由 (200)面組成，其結果亦與 XRD 分析結果相符，再次證實此研究所合成的立方體奈米銀是由(200)面組成的單晶結構。

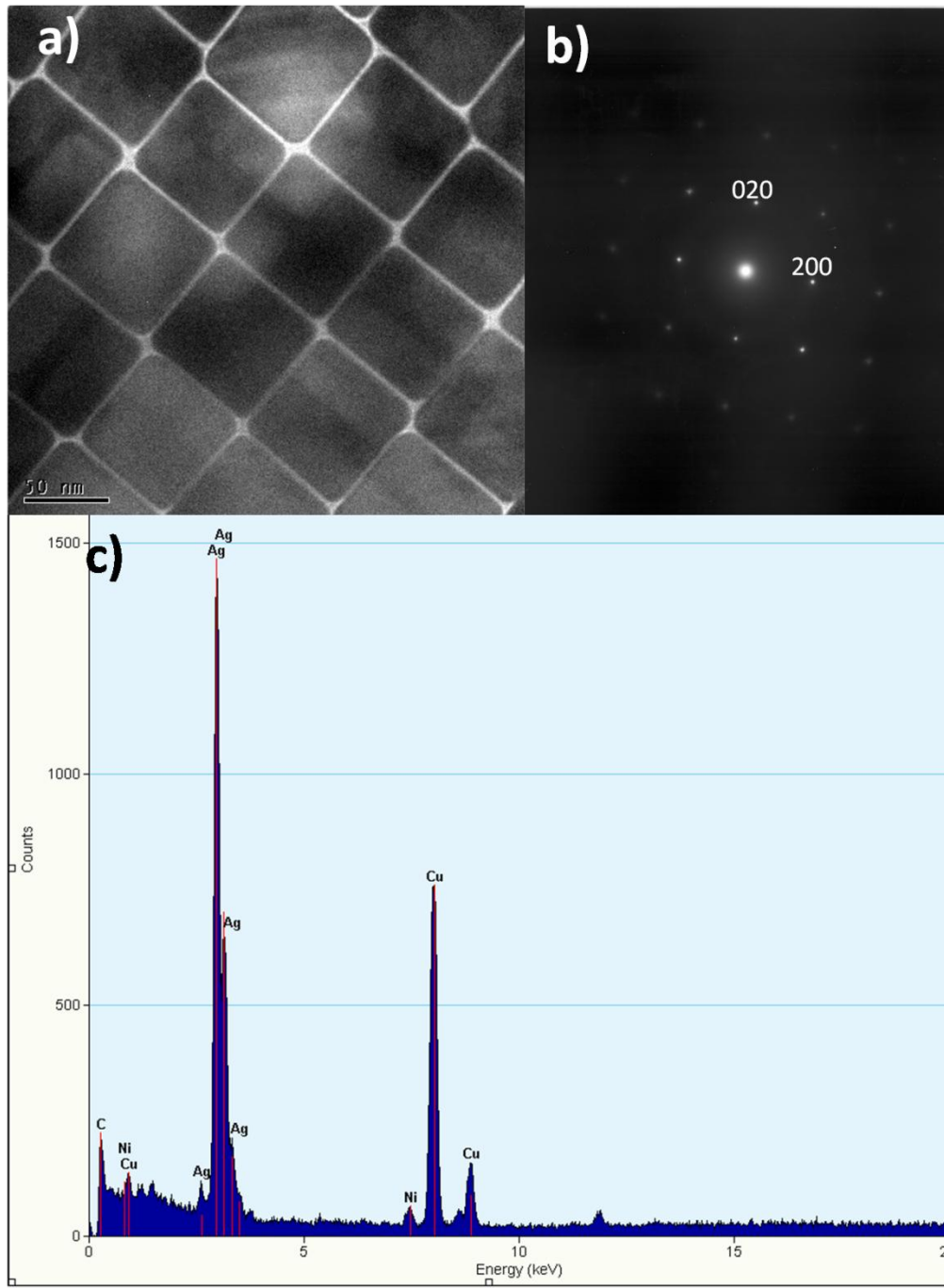


圖 4.37 立方體奈米銀之 a) HRTEM 圖譜、b) SAED 分析與 c) EDX

成分分析。

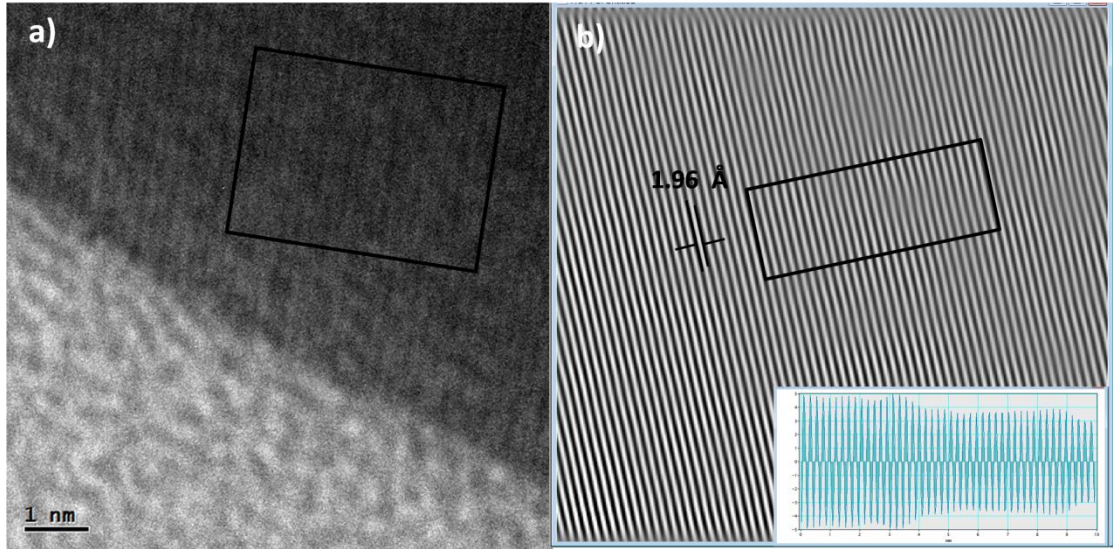


圖 4.38 立方體奈米銀之 a) HRTEM 分析圖譜、b) 為圖 a) 利用程式模擬轉換後之圖譜，其右下角為條紋明暗之示意圖，藉此計算出晶格條紋之層間距。

### 4-3.3 電化學分析

選用 10 mM  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  25 mL、7.5 mM Glucose 50 mL、50 mM CTAB 15 mL 水溶液均勻混合，放入高壓釜中加熱至 120 °C，加熱至 18 小時之樣品，其立方體產率可高達 90 % 以上，測試立方體奈米銀之催化活性

極化曲線測試 (Potentiodynamic test)：

a) 不同觸媒乘載量之氧氣還原反應測試

圖 4.39 為催化劑含量不同的立方體奈米銀測試其氧氣還原反應催化活性之極化曲線圖。由圖可以明顯看出有添加奈米銀催

化劑的電極表現皆比無觸媒的氣體擴散電極來的好，其輸出電流皆比純碳布的電極大上許多，顯示有奈米銀觸媒的電極其效能有顯著的提升。此外，當立方體奈米銀催化劑量越多時電化學表現越好，所輸出的電流值也越大，以電壓-0.5 V 為例，在此電壓下觸媒含量為  $2.40 \text{ mg/cm}^2$  可以輸出  $-8.810 \text{ mA/cm}^2$ ；觸媒含量為  $4.79 \text{ mg/cm}^2$  產生較高的電流密度為  $-9.959 \text{ mA/cm}^2$ ；當催化劑的量提高至為  $9.58 \text{ mg/cm}^2$  可具有最大的輸出電流，其值為  $-11.926 \text{ mA/cm}^2$ ，其輸出電流值皆遠大於純碳布電極的  $-1.262 \text{ mA/cm}^2$ 。這證明觸媒含量越多其電化學效能，有顯著的增益效果。由圖 4.39 亦可發現到當電位到達-0.6 V 以後可以明顯發現輸出電流值皆明顯變小，推測原因為在高電壓的條件下，氧氣還原反應速率急劇上升，大量消耗觸媒界面上的氧氣，溶液中的氧氣來不及補充完全，來提供氧氣來產生電化學反應，造成輸出電流下降。

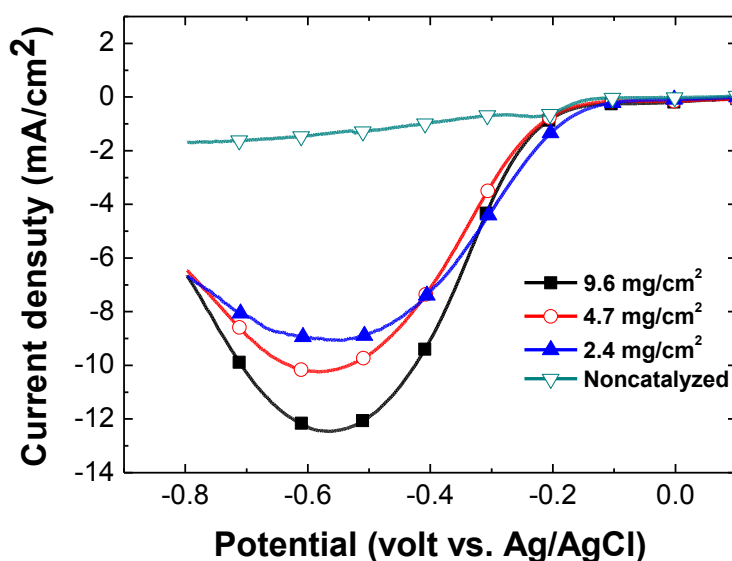


圖 4.39 立方體奈米銀於不同催化劑量下陰極極化曲線圖

圖 4.40 為立方體奈米銀之氣體擴散電極電化學測試前後之 TEM 比較圖；圖 4.40 a) 為電化學測試前之 TEM 圖與 b) HRTEM 圖，圖 4.40 c) 為電化學測試後之 TEM 與 d) HRTEM 圖。將電化學測試前後做比較發現，經過電化學測試後立方體奈米銀結構產生改變，奈米顆粒大小並沒有太大的變化，但顆粒產生聚集與變形現象，形狀變為不規則。由圖確認立方體奈米銀結構經電化學測試後，會由立方體轉變成不規則形狀。

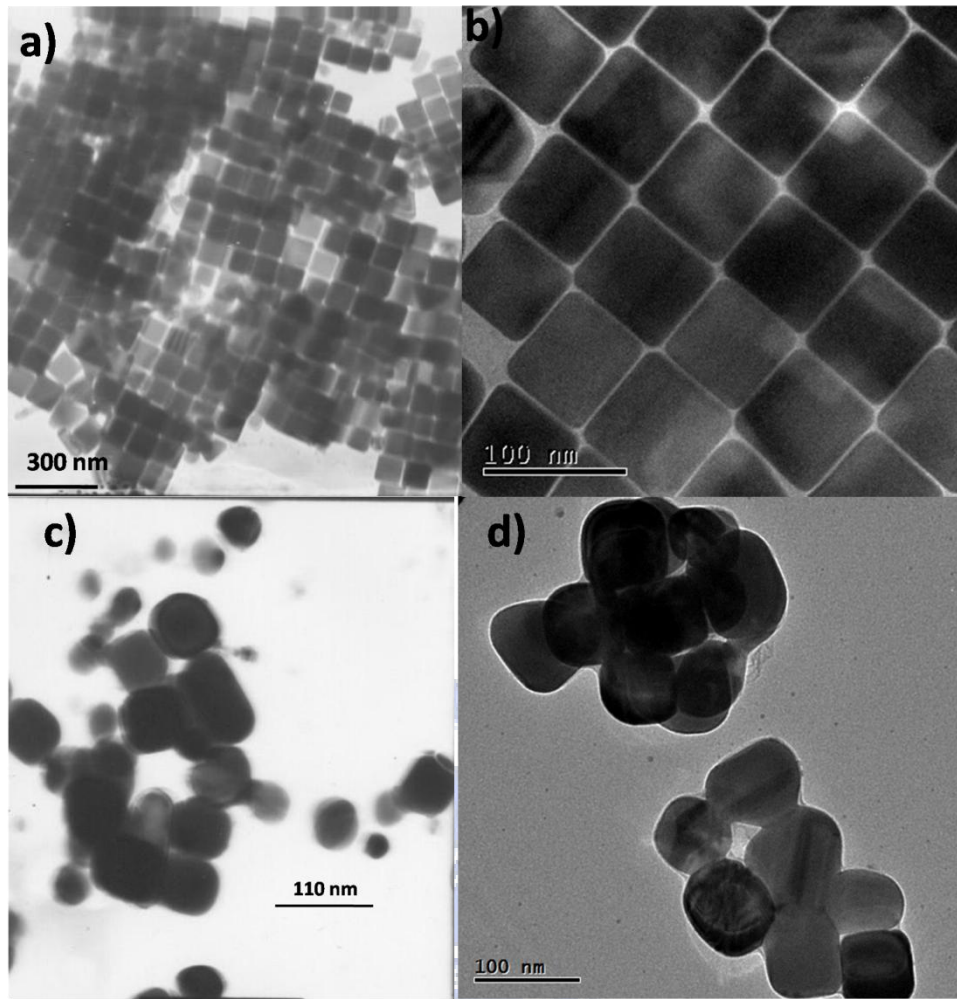
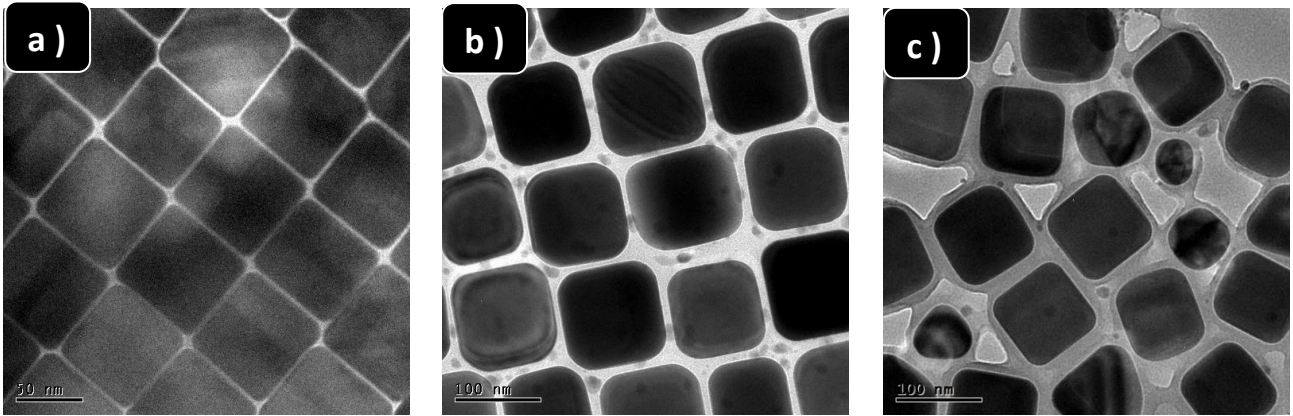


圖 4.40 a) 為電化學測試前 TEM 與 b) HRTEM 圖譜；c) 為電化學測試後 TEM 與 b) HRTEM 圖譜。

#### b) 不同碳化程度立方體奈米銀之氧氣還原反應測試

將兩階段式升溫所合成的奈米銀觸媒測試其氧氣還原反應之催化活性，其觸媒形狀如圖 4.41 所示。測試樣品 S1、S2、S3 分別代表碳化時間不同的奈米銀觸媒 (S1: 120°C, 18hr; S2: 120°C, 18 hr → 160°C, 2 hr; S3: 120°C, 18 hr → 160°C, 4 hr)，其測試結果如圖 4.42 顯示。



S1：無碳化

S2：碳化時間 2 小時

S3：碳化時間 4 小時

圖 4.41 碳化時間不同的立方體奈米銀觸媒 HRTEM 圖譜，a) 0 小時、  
b) 2 hr 與 c) 4 hr

圖中明顯發現有添加催化劑的電極表現皆比無觸媒的氣體擴散電極來的好，其輸出電流皆比純碳布的電極大上許多，顯示有奈米銀觸媒的電極其效能有顯著的提升。催化活性最好的為 S2 樣品，以 -0.5 V 為例，在此電壓下具有最大的輸出電流，其值為  $-12.842 \text{ mA/cm}^2$ ，推測造成此現象的原因為觸媒週遭點綴部分碳顆粒，使得觸媒較不易被氧化，且由於碳顆粒的分佈是點綴在立方體奈米銀顆粒旁，氧氣仍可吸附於觸媒表面上產生反應，使得催化效能相較上被提升；接下來是 S1 樣品其可輸出  $-9.595 \text{ mA/cm}^2$  電流；催化活性最差的為 S3 樣品，在 -0.5V 下只能輸出  $-3.891 \text{ mA/cm}^2$ ，這可能是由於觸媒完全被碳包覆形成核殼狀結構，氧氣無法和觸媒接觸吸附產生電化學反應，造成輸出電流值較小，造成催化效果較差。催化效能以立方體奈米銀週遭點



綴碳顆粒的觸媒優於立方體奈米銀，效能最差的為被碳完全包覆的核殼狀結構立方體奈米銀結構。當電位到達-0.6 V 以後亦可以發現輸出電流值明顯變小，其原因如同前面所述，在高電壓的條件下，氧氣還原反應速率急劇上升，大量消耗催化劑界面上的氧氣，溶液中的氧氣來不及補充完全，來提供氧氣來產生電化學反應，造成輸出電流下降。

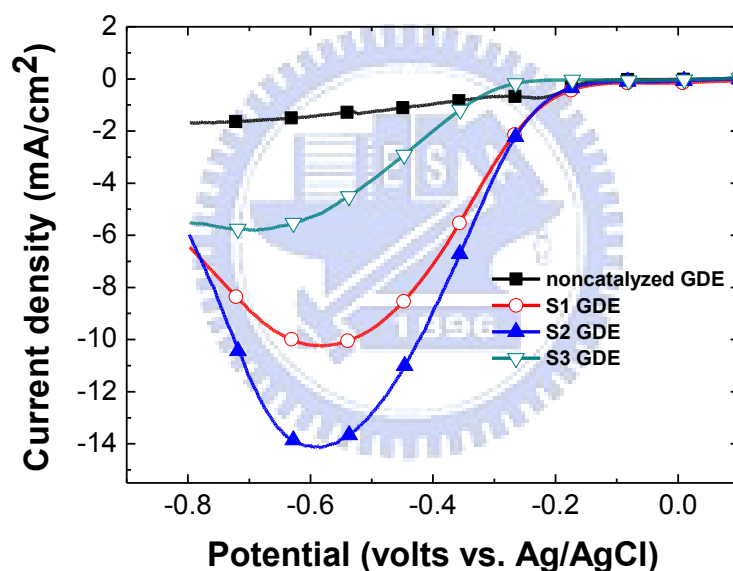


圖 4.42 不同碳化時間的立方體奈米銀觸媒陰極極化曲線圖。

利用 Potentiodynamic test 極化曲線圖來探討線狀結構與立方體結構對於氧氣還原反應的催化活性，圖 4.43 為線狀奈米銀結構與不同碳膜形貌立方體銀結構陰極極化曲線圖。其中仍以 S2 樣品具有最好的催化活性，以-0.5 V 為例，在此電壓下具有最大的輸出電流，其

值為 $-12.842 \text{ mA/cm}^2$ ，奈米線輸出電流為 $-8.139 \text{ mA/cm}^2$ 。但由於線狀結構的催化劑附載量與不同碳膜形貌樣品相比相差了許多，為了扣除觸媒附載量造成的影響，利用質量活性 (mass activity) 探討觸媒本身的影響，圖 4.44 為不同結構質量活性極化曲線圖比較圖，由圖可以發現線狀結構的輸出電流遠大於不同碳膜形貌的立方體結構，顯現其催化效能遠大於立方體結構結構，線狀結構具有較佳的催化活性。

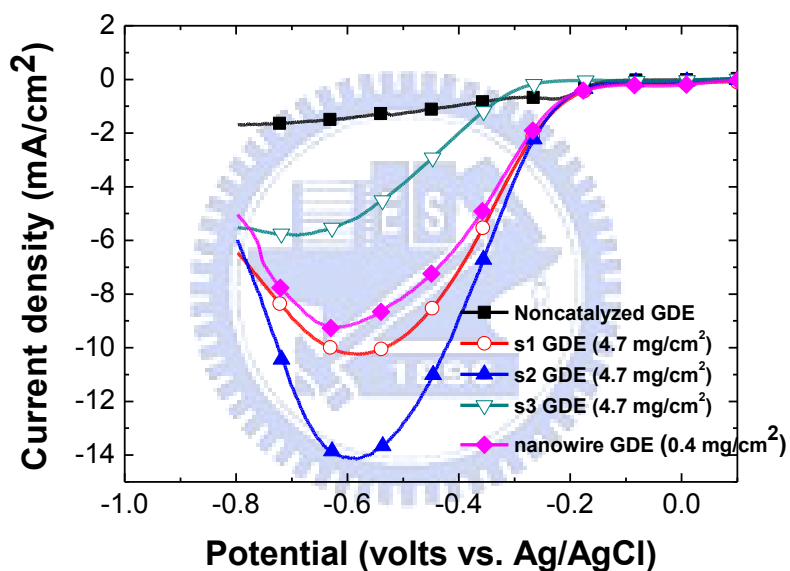


圖 4.43 線狀結構與不同碳膜形貌立方體結構陰極極化曲線比較圖。

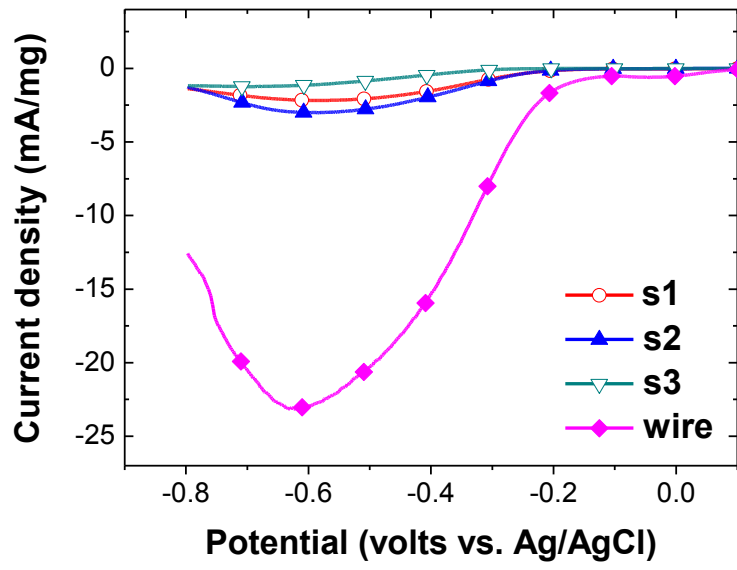


圖 4.44 不同結構質量活性極化曲線圖比較圖。



## 第五章 結論

本研究分為三個主軸進行，分別探討非鉑系觸媒對於氧氣還原反應之催化效果。首先以不同 Ru 之比例之鈣鈦礦氧化物 ( $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ ) 做為氧的氧化與還原反應之催化劑。另一方面，合成不同深寬比的棒狀奈米銀結構與不同碳厚度的立方體奈米銀 ( $\text{Ag}@C$ ) 結構，分別探討其形狀對於催化氧氣還原反應之影響。

首先，本實驗利用固態燒結法成功的合成不同比例 Ru 參雜至  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoO}_3$  鈣鈦礦氧化物中，將  $\text{Ru}^{+4}$  取代了  $\text{Co}^{+3}$  於鈣鈦礦氧化物中的位置，合成不同 Ru 比例  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  的鈣鈦礦氧化物。此外，合成的鈣鈦礦氧化物中以  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  做為氧氣還原反應之觸媒，具有最佳的催化活性；而氧氣生成部分，則隨著 Ru 參雜量的增加具有較佳的催化活性，以  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$  表現最佳。將所合成的  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  做長時間的充放電測試，經 100 小時的放電與 100 小時的充電測試曲線皆呈現穩定且平滑的曲線，顯示所合成觸媒顯現良好的雙效催化特性。

接下來，棒狀奈米銀觸媒部分，利用晶種合成法合成。利用晶種成長的合成方式，藉由調控晶種溶液體積來合成不同深寬比的棒狀奈米銀結構，亦可藉由調控溶液之酸鹼值來合成深寬比更大的線狀結構。以不同深寬比的奈米銀結構做為氧氣還原反應之觸媒，線狀奈米銀結

構具有最佳的催化活性，顯現深寬比越大之奈米銀結構對於催化氧氣還原反應具有較佳之效果。更進一步利用旋轉電極測試，分析棒狀奈米銀結構催化氧氣還原反應之途徑，利用 Koutecky-Levich Equation 公式計算可獲得奈米棒狀銀為四電子反應路徑。

最後，立方體奈米銀觸媒部分則利用水熱法合成，藉由改變溫度與反應時間來合成高產率立方體奈米銀結構，研究發現奈米銀隨著反應時間的增加，立方體產率也隨之上升，在 120°C 下反應時間為 18 小時，可合成 95% 以上 70 nm 左右的立方體奈米銀。由 XRD 與 HRTEM 分析探討立方體奈米銀為單晶的 FCC 結構，其表面皆為 {200}。此外，隨著反應溫度的增加，反應速率變快，較難控制形狀的生成，使得立方體結構之產率大為減少；且當反應溫度升高時會葡萄糖會有碳化現象產生，形成核殼狀結構 (Ag@C)，其碳化程度隨著反應時間、溫度的增加也隨之增加。因此，利用兩階段式升溫，以 120°C 加熱 18 小時形成 90% 以上的立方體奈米銀，接著再升溫至 160°C 使葡萄糖產生碳化，碳化時間為 2 小時之樣品形成碳顆粒點綴於立方體奈米銀上之結構；碳化時間 4 小時則出現核殼狀立方體奈米銀結構。立方體奈米銀催化氧氣還原反應中，催化效能以立方體奈米銀週遭點綴碳顆粒的觸媒優於立方體奈米銀，效能最差的為被碳完全包覆的核殼狀結構立方體奈米銀結構。而形狀上催化氧氣還原反應以線狀奈米銀結構催

化效能高於立方體結構。



## 第六章 參考文獻

- [1] Steele CH, Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. 2001;414(6861):345-52.
- [2] 林昇佃等合著, 「燃料電池-新世紀能源」, 滄海書局, 2006.
- [3] McLean GF, Niet T, Prince-Richard S, Djilali N. An assessment of alkaline fuel cell technology. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002;27(5):507-26.
- [4] www.nsc.gov.com.
- [5] 劉奎府, 「氧化銅催化劑應用於鋅-空氣燃料電池陰極之研究」, 國立交通大學碩士論文, 2005.
- [6] O'Hayre R. *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons. 2006.
- [7] Linden D. *Handbook of Batteries*. McGraw-Hill. 1995.
- [8] Yeager E. Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure. *Journal of Molecular Catalysis*. 1986;38(1-2):5-25.
- [9] Nenad M, Hubert G, Philip NR. Kinetics of oxygen reduction on  $Pt_{(hkl)}$  electrodes: implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997;144(5):1591-7.
- [10] Blizanac BB, Ross PN, Markovic NM. Oxygen reduction on silver low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: rotating ring disk $_{Ag(hkl)}$  studies. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(10):4735-41.
- [11] Kinoshita K. *Electrochemical oxygen technology*. John Wiley & Sons. 1992.
- [12] Paulus UA, Schmidt TJ, Gasteiger HA, Behm RJ. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001;495(2):134-45.

- [13] Li X, Hsing IM. The effect of the Pt deposition method and the support on Pt dispersion on carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*. 2006;51(25):5250-8.
- [14] Furuya N, Aikawa H. Comparative study of oxygen cathodes loaded with Ag and Pt catalysts in chlor-alkali membrane cells. *Electrochimica Acta*. 2000;45(25-26):4251-6.
- [15] Gzow E, Schulze M. Long-term operation of AFC electrodes with CO<sub>2</sub> containing gases. *Journal of Power Sources*. 2004;127(1-2):243-51
- [16] Demarconnay L, Coutanceau C, Leger JM. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts-effect of the presence of methanol. *Electrochimica Acta*. 2004 ;49(25):4513-21.
- [17] Gamburgzev S, Petrov K, Appleby AJ. Silver-carbon electrocatalyst for air cathodes in alkaline fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2002;32(7):805-9.
- [18] Tang Z, Liu S, Dong S, Wang E. Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles on functional carbon surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001;502(1-2):146-51.
- [19] Ardizzone S, Falciola M, Trasatti S. Effect of the nature of the precursor on the electrocatalytic properties of thermally prepared ruthenium oxide. *Journal of The Electrochemical Society*. 1989;136(5):1545-50.
- [20] Bagotzky VS, Shumilova NA, Khrushcheva EI. Electrochemical oxygen reduction on oxide catalysts. *Electrochimica Acta*. 1976;21(11):919-24.
- [21] Tiwari SK, Chartier P, Singh RN. Preparation of perovskite-type oxides of cobalt by the malic acid aided process and their electrocatalytic surface properties in relation to oxygen evolution. *Journal of The Electrochemical Society*. 1995;142(1):148-53.
- [22] Müller S, Striebel K, Haas O. La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>: a stable and powerful catalyst for bifunctional air electrodes. *Electrochimica Acta*. 1994;39(11-12):1661-8.



- [23] Wu NL, Liu WR, Su SJ. Effect of oxygenation on electrocatalysis of  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$  in bifunctional air electrode. *Electrochimica Acta*. 2003;48(11):1567-71.
- [24] Lee CK, Striebel KA, McLarnon FR, Cairns EJ. Thermal treatment of  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  perovskites for bifunctional air electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997;144(11):3801-6.
- [25] Gaudet J, Tavares AC, Trasatti S, Guay D. Physicochemical characterization of mixed  $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$  solid solutions. *Chemistry of Materials*. 2005;17(6):1570-9.
- [26] 辛毓真, 「鑼鈣銅氧相關系列催化劑在鋅-空氣電池中還原反應之研究」, 國立交通大學碩士論文, 2006.
- [27] [http://en.wikipedia.org/wiki/Ruthenium\(IV\)\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Ruthenium(IV)_oxide)
- [28] Chang YM, Wu PW, Wu CY, Hsieh YC. Synthesis of  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3$  perovskite for bi-functional catalysis in an alkaline electrolyte. *Journal of Power Sources*. 2009;189(2):1003-7.
- [29] 黃雅君, 「過渡金屬氧化物觸媒應用於鋅-空氣燃料電池陰極之研究」, 國立交通大學碩士論文, 2004.
- [30] Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*. 2002;298(5601):2176-9.
- [31] Lofton C, Sigmund W. Mechanisms controlling crystal habits of gold and silver colloids. *Advanced Functional Materials*. 2005;15(7):1197-208.
- [32] Wiley B, Herricks T, Sun Y, Xia Y. Polyol synthesis of silver nanoparticles: use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons. *Nano Letters*. 2004;4(9):1733-9.
- [33] Kan CC, Zhu JJ, Zhu XG. Silver nanostructures with well-controlled shapes: synthesis, characterization and growth mechanisms. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008;41(15):155304.

- [34] Jin R, Cao Y, Mirkin CA, Kelly KL, Schatz GC, Zheng JG. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science*. 2001;294(5548):1901-3.
- [35] Zhou Y, Yu SH, Wang CY, Li XG, Zhu YR, Chen ZY. A novel ultraviolet irradiation photoreduction technique for the preparation of single-crystal Ag nanorods and Ag dendrites. *Advanced Materials*. 1999;11(10):850-2.
- [36] Callegari A, Tonti D, Chergui M. Photochemically grown silver nanoparticles with wavelength-controlled size and shape. *Nano Letters*. 2003;3(11):1565-8.
- [37] Jana NR, Gearheart L, Murphy CJ. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chemical Communications*. 2001(7):617-8.
- [38] Lee GJ, Shin SI, Kim YC, Oh SG. Preparation of silver nanorods through the control of temperature and pH of reaction medium. *Materials Chemistry and Physics*. 2004;84(2-3):197-204.
- [39] Murphy CJ, Jana NR. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires. *Advanced Materials*. 2002;14(1):80-2.
- [40] Rao CNR, Deepak FL, Gundiah G, Govindaraj A. Inorganic nanowires. *Progress in Solid State Chemistry*. 2003;31(1-2):5-147.
- [41] Wang ZG, Liu JW, Chen XY, Wan J, Qian YT . A Simple Hydrothermal route to large-scale synthesis of uniform silver nanowires. *Chemistry-A European Journal*. 2005;11(1):160-3.
- [42] Yang Y, Matsubara S, Xiong L, Hayakawa T, Nogami M. Solvothermal synthesis of multiple shapes of silver nanoparticles and their SERS properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(26):9095-104.
- [43] Yu D, Yam WW. Controlled synthesis of monodisperse silver nanocubes in water. *Journal of the American Chemical Society*. 2004;126(41):13200-1.

- [44] Yu D, Yam WW. Hydrothermal-induced assembly of colloidal silver spheres into various nanoparticles on the basis of HTAB-modified silver mirror reaction. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(12):5497-503.
- [45] 汪建民主編, 「材料分析」, 中國材料科學學會, 2004.
- [46] 林映眉, 「奈米碳載體與銀系、錳系、鈷系觸媒於鹼性燃料電池陰極之研究」, 國立交通大學碩士論文, 2007.
- [47] 葉耕余, 「鉑系多元觸媒應用於直接甲醇與直接乙醇燃料電池電極活性碳討」, 國立交通大學碩士論文, 2008.
- [48] Reyes-Gasga J, Elechiguerra JL, Liu C, Camacho-Bragado A, Montejano-Carrizales JM, Jose Yacaman M. On the structure of nanorods and nanowires with pentagonal cross-sections. *Journal of Crystal Growth*. 2006;286(1):162-72
- [49] Link S, Mohamed MB, El-Sayed MA. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999;103(16):3073-7.
- [50] Ah CS, Hong SD, Jang DJ. Preparation of Au<sub>core</sub>Ag<sub>shell</sub> nanorods and characterization of their surface plasmon resonances. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105(33):7871-3.
- [51] van der Zande BMI, Bohmer MR, Fokkink LGJ, Schonenberger C. Colloidal dispersions of gold rods: synthesis and optical properties. *Langmuir*. 2000;16(2):451-8.
- [52] Meng H, Shen PK. Novel Pt-free catalyst for oxygen electroreduction. *Electrochemistry Communications*. 2006;8(4):588-94.
- [53] Odest JJ, Piatti RCV. Amorphous Pd-P, Au-P and Co-P alloys as cathode materials in alkaline solution for oxygen reduction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1997;22(8):753-8.
- [54] Sun XM, Li YD. Ag@C core/shell structured nanoparticles: controlled synthesis, characterization, and assembly. *Langmuir*. 2005;21(13):6019-24.

- [55] Fang Z, Tang KB, Lei SJ, Li TW. CTAB-assisted hydrothermal synthesis of Ag/C nanostructures. *Nanotechnology*. 2006;17(12):3008-11.
- [56] Sherry LJ, Chang SH, Schatz GC, Van Duyne RP, Wiley BJ, Xia Y. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes. *Nano Letters*. 2005;5(10):2034-8.
- [57] Tao AR, Sinsermsuksakul P, Yang PD. Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006;45(28):4597-601.
- [58] Tao AR, Habas S, Yang PD. Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small*. 2008;4(3):310-25.

