

# 國立交通大學

加速器光源科技與應用碩士學位學程

碩士論文

利用鉑、金、銀以及鈀元素修飾鉑鈳合金奈米顆粒  
應用於催化氧氣還原與甲醇氧化反應之研究

Surface Modification of PtRu Nanoparticles  
with Pt, Au, Ir, and Pd for Electrocatalysis of  
Oxygen Reduction and Methanol Oxidation

研究生：郭哲瑋

指導教授：吳樸偉 教授

李志甫 博士

中華民國一百零一年七月

# National Chiao Tung University

## Graduate Program for Science and Technology of Accelerator Light Source

### Thesis

利用鉑、金、銀以及鈮元素修飾鉑鈦合金奈米顆粒

應用於催化氧氣還原與甲醇氧化反應之研究

Surface Modification of PtRu Nanoparticles  
with Pt, Au, Ir, and Pd for Electrocatalysis of  
Oxygen Reduction and Methanol Oxidation

Student: Che-Wei Kuo

Advisors: Prof. Pu-Wei Wu

Dr. Jyh-Fu Lee

July, 2012

利用鉑、金、銀以及鈹元素修飾鉑鈦合金奈米顆粒  
應用於催化氧氣還原與甲醇氧化反應之研究

研究生：郭哲瑋

Student : Che-Wei Kuo

指導教授：吳樸偉 教授

Advisor : Prof. Pu-Wei Wu

李志甫 博士

Dr. Jyh-Fu Lee



Graduate Program for Science and Technology of Accelerator Light Source

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

# 利用鉑、金、銀以及鈀元素修飾鉑鈀合金奈米顆粒

## 應用於催化氧氣還原與甲醇氧化反應之研究

研究生：郭哲瑋

指導教授：吳樸偉 博士

李志甫 博士

國立交通大學加速器光源科技與應用碩士學位學程

### 摘要

甲醇氧化反應與氧氣還原反應分別是質子交換膜燃料電池 (PEMFC, Proton exchange membrane fuel cell) 中陽極與陰極的反應，兩反應均需要有貴金屬做為催化劑加速反應進行。為了降低貴金屬觸媒成本，近年來有越來越多的觸媒合成或修飾方法被提出，利用微量金屬對主要發揮催化效能的 Pt 進行修飾以提升效能的方法，在這幾年也因為各種奈米檢測技術逐漸成熟而被發展出來，置換反應就是這幾年來被提出的一種新穎的製備方式。

本研究利用 Pt、Au、Ir 和 Pd 等元素對商用之 PtRu 雙元觸媒以置換反應進行修飾，期望將 Ru 置換下來，並以修飾元素換上，目的是以簡單快速的方式對觸媒性質能有所改善。我們將商用觸媒泡入各修飾元素之前驅物中，並以迴流 (reflow) 方式協助置換反應能夠均勻在觸媒表面發生。

特性檢測部份，我們以 XRD 了解 Pt 晶格沒有明顯變化和粒徑大小改變的情形推論置換反應為表面的微量修飾，另外再以 ICP-MS 確認置換反應的發生並算出各樣品的 Pt 承載量。我們也利用電化學量測對修飾過後的 PtRu 觸媒效能進行了解，我們以循環伏安法所得到之資訊算出電化學活性表面積，並以此為基礎評估修飾後的觸媒對甲醇氧化與氧氣還原反應的催化效果，以及甲醇氧化系統中的抗 CO 毒化能力，發現 Pd 和 Pt 可以有效增加甲醇氧化反應之催化效能和抗 CO 毒化能力，而 Pt 還可以增進氧氣還原反應的比活性。

因為 Pt 的修飾效果顯著，我們也以 X 光吸收光譜 (XAS, X-ray Absorption Spectroscopy) 去了解在經過 Pt 修飾過後，Pt 和 Ru 鍵結與配位數的改變情況，了解置換反應時的機制。

# Surface Modification of PtRu Nanoparticles with Pt, Au, Ir, and Pd for Electrocatalysis of Oxygen Reduction and Methanol Oxidation

Student: Che-Wei Kuo

Advisors: Prof. Pu-Wei Wu

Dr. Jyh Fu Lee

Graduate Program for Science and Technology of Accelerator Light Source

National Chiao Tung University



Methanol oxidation and oxygen reduction are the electrochemical reactions occurring at the anode and cathode of direct methanol fuel cells. In general, noble metals such as Pt and PtRu are necessary as electrocatalysts to accelerate the reaction rate for both processes. To date, many synthetic approaches using minute amounts of metals to modify the Pt surface have been developed with the aim to reduce catalyst costs. In this study, commercial PtRu/C catalyst is modified by Pt, Au, Ir, and Pd via a simple displacement reaction in which the oxidative dissolution of Ru leads to a reductive deposition of metal cations on the PtRu surface when the PtRu/C is mixed and refluxed in a proper electrolyte for extended time.

In material characterizations, XRD is conducted to identify possible shift of Pt lattice and variation in the PtRu size, and the results indicate alteration in surface composition but not in bulk form. The extent of displacement reaction and the loading of Pt is verified by ICP-MS. We also perform electrochemical experiments to explore relevant catalytic performances among our samples. The electrochemical surface area (ECSA), CO tolerance, as well as electrocatalytic performance for methanol oxidation and oxygen reduction are determined by cyclic voltammetry in different electrolytes. We conclude that Pd and Pt modification are able to improve the overall catalytic performance for methanol oxidation and CO tolerance. Moreover, Pt modification is even able to improve the specific activity for oxygen reduction reaction. In addition, we adopt X-ray absorption

spectroscopy to investigate variation in the bonding and coordination conditions between Pt and Ru to elucidate the responsible steps occurring the displacement reaction.

## 致謝

兩年的交大研究所生活就這樣過了，在最後這一刻要把論文的致謝寫好其實真的不容易，畢竟這本論文可以完成，要感謝的人真的太多了！

首先，我要感謝的是我的指導教授吳樸偉老師，在這兩年的時間內，老師給予我的教導不僅讓我學識上有所增長，也同時培養了我邏輯化的思考能力。此外，在人生層面所遭遇到的問題也得到了許多來自老師的建議，在面對一件事情時能夠以理性且不同角度去思考，令我受益良多，在碩士班的兩年可以讓吳老師您指導，真心覺得非常幸運！

我也非常感謝在國家同步輻射中心的共同指導老師李志甫博士，除了把深厚的學識傳授給我以外，每次在實驗上也很熱心地幫助我，不但排給我許多光束線的時段，也不吝把自己多餘的時段提供給我使用，讓我在有限的兩年時間內從同步輻射中心學到更多的東西，並做出更為完整的研究。

應化系的李積琛老師，也很感謝您百忙之中願意抽空擔任我的口試委員和召集人，您在口試上寶貴的意見讓我學到很多，更使我這份論文可以更為完整。

很謝謝我的父母在我當碩士生的日子裡，提供經濟和心靈層面上的支持，每當我感到不順或難過時，想到我總會有你們的支持，我就充滿了力量再繼續前進！也要謝謝我的弟妹和其他家人們的陪伴和關心，讓我知道就算怎麼辛苦都有你們在我身邊，我就會告訴自己：「再苦我也會撐下去。」

我也要特別感謝這兩年對我幫忙很大的博士生謝育淇學長，從我進碩士班開始就提供了很好的研究方向還有教導了我許多的實驗技術以及知識，沒有學長耐心的指教、討論和無私的幫助，我的碩士學位和論文絕對是無法如此順利的完成，在這裡，我對謝育淇學長除了誠摯地感謝還是只有感謝。博士班陳境好學姊對我在 XAS 操作和實驗室其他大小事情的幫助更是讓我十分感激，學姊對我而言也是值得學習的好模範。另外，也很感謝張雲閔學長總會不厭其煩替我拍攝 TEM 圖片，並常常和我討論許多學識和人生事務，讓我獲益匪淺。

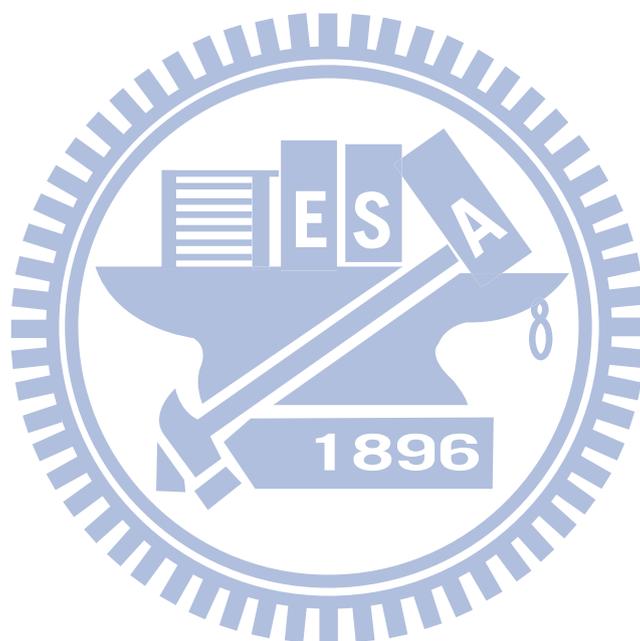
而陪我一起走過這七百多個日子的好同學：意德、尊偉、議文和孟翰，在這邊沒有以外號稱呼你們雖然有點不習慣，只是因為想給你們一個正式的感謝。很謝謝你們在我研究生的時光裡給我一段難忘的回憶，大家一起互相激勵、討論學問、胡鬧、運動、吃飯還有一起弄實驗到半夜，在我困頓難過時也很快站出來給我支持，有你們的陪伴，讓我在完成學位的艱辛道路上，一點都不感到孤單，我只想說：「這段日子裡有你們真好！」

最後，我也要想感謝這兩年和我一起交大材料所吳樸偉以及林鵬實驗室工作的所有人：

林勝結學長、謝逸凡學長、張玉塵學長、教我很多東西的張立忠學長、晨宏、冠傑、筱琳、婉瑩、亮余、陳琪、柏翰、依叡、雁汝、欣儀、韋霖、建程以及宥閔。和你們一起工作和在實驗室生活真的很開心，對於你們這些日子裡給我的幫助，我衷心的謝謝。

兩年來有太多人的幫助，要謝的人也太多了，雖然無法一一列出，但我想對所有不管是在我的知識、生活、思考或情感上給我支持和關心的人們說聲感謝，也因為有大家這樣在我身邊，我想我會更有動力去面對未來的人生，也希望在以後的日子裡我能夠付出我可以做到的去幫助更多的人們！

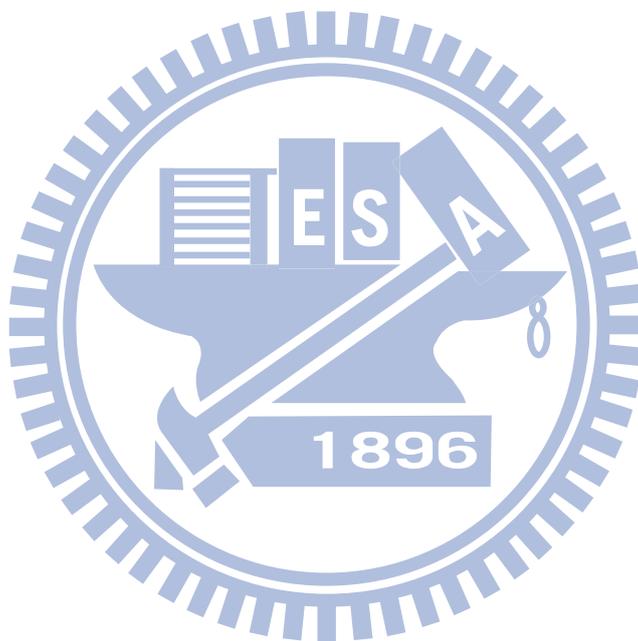
郭哲瑋  
於 新竹國立交通大學  
二零一二年七月



# 目錄

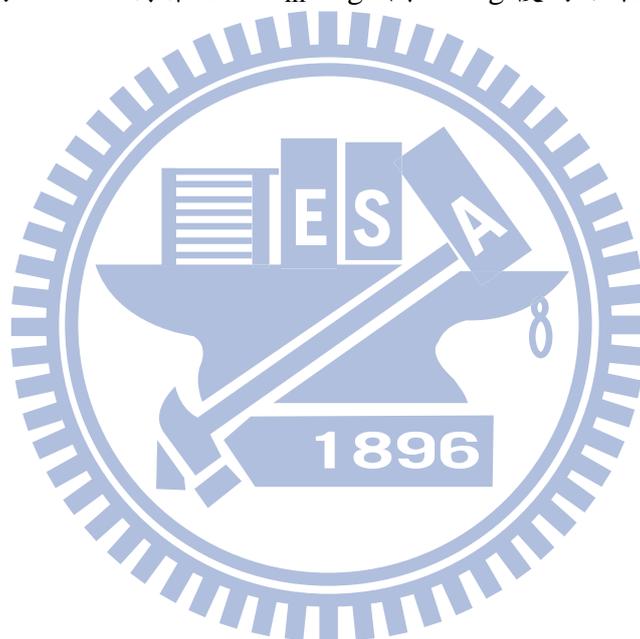
摘要.....	i
Abstract.....	ii
致謝.....	iv
目錄.....	vi
表目錄.....	viii
圖目錄.....	ix
第一章 前言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究動機.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 燃料電池.....	3
2.1.1 燃料電池簡介.....	3
2.1.2 質子交換膜燃料電池.....	3
2.2 氧氣還原反應.....	6
2.2.1 氧氣還原反應的機制.....	6
2.2.2 應用於氧氣還原反應之觸媒.....	7
2.3 甲醇氧化反應.....	9
2.3.1 甲醇於觸媒上氧化反應的機制.....	9
2.3.2 應用於甲醇氧化反應之觸媒.....	12
第三章 實驗方法.....	15
3.1 以置換反應方法修飾觸媒樣品之方法.....	15
3.2 電化學測試.....	15
3.3 XRD、ICP-MS 與 TEM 量測.....	16
3.4 XAS 量測.....	16
3.5 EXAFS 的數據分析.....	18
第四章 結果與討論.....	19
4.1 鉑鈦合金奈米顆粒之材料分析.....	19
4.1.1 晶體結構分析.....	19
4.1.2 成分組成分析.....	20
4.1.3 顯微結構分析.....	20

4.2 電化學特性分析.....	22
4.2.1 電化學活性表面積之量測.....	22
4.2.2 氧氣還原反應量測.....	24
4.2.3 甲醇氧化反應量測.....	27
4.2.4 抗 CO 毒化程度之量測.....	31
4.3 X 光吸收光譜分析.....	32
4.3.1 X 光吸收近邊緣結構.....	32
4.3.2 延伸 X 光吸收微細結構分析.....	35
第五章 結論和未來展望.....	39
第六章 參考文獻.....	40



## 表目錄

表 4.1 PtRu/C 奈米顆粒在修飾前後的粒徑大小與增加量.....	20
表 4.2 PtRu/C 奈米顆粒在修飾前後的成分組成以及莫耳數比例.....	20
表 4.3 各樣品的電化學活性表面積.....	24
表 4.4 Pt 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之 Pt 承載量與質量活性數據.....	30
表 4.5 以 Pt 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之 Ru K-edge 圖 fitting 後的結果.....	37
表 4.6 以 Pt 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之 Pt L <sub>III</sub> -edge 圖 fitting 後的結果.....	38



## 圖目錄

圖 1.1 : AB 雙金屬置換反應示意圖 .....	2
圖 2.1 各類型燃料電池及其對應的操作溫度範圍與選用之電解質示意圖.....	4
圖 2.2 質子交換膜燃料電池的構造示意圖.....	5
圖 2.3 氧氣還原反應機制示意圖.....	7
圖 2.4 0.1M 過氧酸水溶液中在 $Pt_3M$ (M 為第二金屬)表面實驗量測的氧氣還原反應之比活性 (specific activity)對 Pt-skin d-band center 位置的關係圖.....	8
圖 2.5 甲醇在 Pt 電極上的氧化機制 .....	11
圖 2.6 甲醇在 Pt-Ru 電極上的氧化機制 .....	12
圖 2.7 三種以碳為載體的 PtRu 觸媒合成方法.....	13
圖 3.1 X 光吸收光譜的實驗設置 (a) 穿透法 (b) 螢光法.....	16
圖 3.2 XAS 原理以及 XANES 與 EXAFS 之能量範圍示意圖.....	18
圖 4.1 PtRu/C 觸媒在經過不同元素和用量修飾前後的 XRD 圖 .....	19
圖 4.2 PtRu/C 奈米顆粒之 TEM 顯微結構圖 .....	22
圖 4.3 電化學活性表面積曲線示意圖.....	23
圖 4.4 修飾前後的 PtRu/C 觸媒以及 Pt/C 觸媒之電化學活性表面積的循環伏安圖.....	24
圖 4.5 修飾前後的 PtRu/C 觸媒以及 Pt/C 觸媒之氧氣還原反應活性曲線.....	25
圖 4.6 修飾前後的 PtRu/C 觸媒以及 Pt/C 觸媒之氧氣還原反應催化質量活性.....	26
圖 4.7 修飾前後的 PtRu/C 觸媒以及 Pt/C 觸媒之氧氣還原反應催化比活性.....	27
圖 4.8 甲醇氧化循環伏安曲線示意圖.....	28
圖 4.9 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之甲醇氧化循環伏安圖.....	29
圖 4.10 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之甲醇氧化反應催化質量活性比較圖.....	30
圖 4.11 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之甲醇氧化反應催化比活性比較圖.....	31
圖 4.12 修飾前後之 PtRu/C 觸媒之抗 CO 毒化示意圖 .....	32

圖 4.13 修飾前後的 PtRu/C 觸媒和 Ru 參考樣品之 Ru K-edge XANES 圖型 .....	33
圖 4.14 修飾前後的 PtRu/C 觸媒和 Ru 參考樣品之 Ru K-edge 吸收邊緣能量差異放大圖 .....	33
圖 4.15 修飾前後的 PtRu/C 觸媒和 Pt 參考樣品之 Pt L <sub>III</sub> -edge XANES 圖型 .....	34
圖 4.16 修飾前後的 PtRu/C 觸媒和 Pt 參考樣品之 Pt L <sub>III</sub> -edge 之吸收峰放大圖 .....	35
圖 4.17 經 Pt 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之 Ru K-edge 之 fitting 前後比較圖 .....	36
圖 4.18 經 Pt 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之 Pt L <sub>III</sub> -edge 之 fitting 前後比較圖 .....	37



# 第一章 前言

## 1.1 研究背景

18 世紀工業革命後，科技進步迅速，文明也開始有了長足的進展，尤其是在這一百多年來，不斷追求物質生活提升的我們，正以驚人的速度消耗地球的寶貴資源。尤其是對化石燃料（fossil fuel）的過度依賴和其造成的汙染，使得人類不得不去找尋其他較為乾淨且可永續使用的能源。舉例來說，太陽能、風力、氫能以及水力都是目前幾個可行的選項。

在氫能部份，擁有能源轉換效率高且低污染排放特點的燃料電池就受到了很大的矚目。因此近年來也有越來越多人投入燃料電池的相關研究，但仍無法使其普遍於人類的日常生活中。會造成燃料電池普遍性不佳的原因之一來自於觸媒層的成本無法有效降低，因為觸媒層所需使用的貴金屬價格十分昂貴，整體成本居高不下的情況也使得燃料電池就算到今天也不是很普遍被使用。

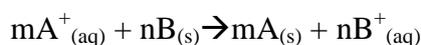
目前世界各地的研究團隊已開發出了許多不同的技術以降低貴金屬用量。其中，置換反應（displacement reaction）的方式已被運用來製備出單一原子層的奈米級顆粒或合金，因為這個方法可以用貴金屬把非貴金屬置換下來，達到表面原子級形貌修飾之目的。

本研究即是將不同的四種元素利用置換反應對商用觸媒修飾，並對修飾後的觸媒之電化學活性以及各種性質做進一步的量測。

## 1.2 研究動機

在本篇研究中，我們直接將 PtRu/C 商用觸媒以不同的金屬（Pt、Au、Pd、Ir）進行表面改質，試圖單純以置換反應的方式直接成長單一原子層，並期望達到對氧氣還原與甲醇氧化催化活性提升以及在得到高穩定效能的同時還可以防止 Ru 的溶解，維持雙功用效果。也期望在達到前述效能提升時，還可以符合工業中要求的快速、簡單且低成本之生產方式。

原子置換反應的原理，主要將高還原性 A 金屬離子與高氧化性 B 金屬彼此間進行氧化還原反應，將 A 金屬離子有效地還原成金屬態，B 金屬則部分氧化成氧化態或形成離子態溶解至溶液中，反應式如下：



因此反應過程只發生在高氧化性B 金屬的表面，則A 金屬離子的還原量屬於微量反應，大約為一至兩層原子層厚度。反應機制如圖 1 所示。

本研究除了試圖開發快速簡易的商用觸媒改質方法，亦想了解各種常見於各文獻的修飾金屬對商用 PtRu/C 觸媒運用於低溫燃料電池的氧氣還原與甲醇氧化反應會造成什麼影響，以及內部機制的探討。

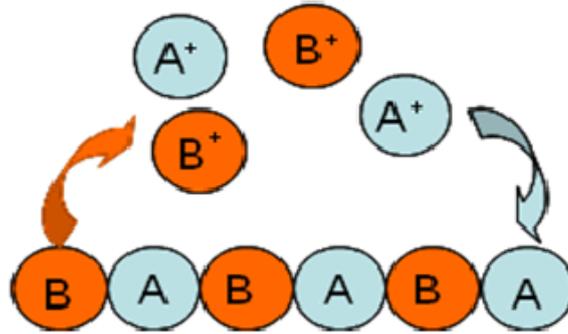


圖 1.1：AB 雙金屬置換反應示意圖



## 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，由於環境保護議題開始逐漸受到重視，加上油價攀高、石油產地動盪以及石油儲存量出現短缺的警訊，使得人類不得不去找尋和開發能夠替代石油的能源。目前的替代性能源有很多種，但燃料電池所具備的幾項特點使其開始有了更進一步的發展空間。燃料電池的優點如下：

1. 能源使用效率高：燃料電池由氫與氧的化學反應產生電流，將化學能直接轉換為電能，能源轉換效率高於內燃機。
2. 能源供應穩定：燃料電池在結構上全為固定式的機械構造，這意味著沒有可移動的零件，因此提供了能源供應的高可靠性。
3. 低噪音：燃料電池結構中沒有太多轉動或移動的組件，且發電時進行化學反應，因此不易產生太大的聲音，是安靜的發電裝置。
4. 低污染排放：燃料電池反應後的產物為水，對環境有害的  $\text{SO}_x$  或  $\text{NO}_x$  等生成物的排放率幾乎等於零。

燃料電池屬於一種電化學裝置，在進行化學反應時使電子與離子藉著不同的途徑完成電荷轉移並產生電力，這種直接將燃料的化學能轉換為電能的方式使其具有極高的能源轉換效率。而目前可供使用的燃料也相當多種，例如：甲醇、乙醇、氫氣、天然氣或其他碳氫化合物，氧化劑則使用氧氣，反應後的生成物則是熱與純水，由此可見，燃料電池對未來而言是很好的替代能源選擇。不幸的是，雖然燃料電池從 1960 年代阿波羅太空計畫時代就已開始被人類運用，但至今在使用上仍不是很普遍，主要的瓶頸還是在於性能提升和週邊系統的建立還不是很成熟，貴金屬觸媒的使用更是讓整體製造成本無法有效下降的主因。換言之，若要使燃料電池能進一步的普及，供電性能的提升以及降低成本是最需要我們去改善的地方。

#### 2.1.2 質子交換膜燃料電池

燃料電池的類型有很多種，按照操作溫度來分的話，可大致分為高溫、中溫以及低溫型燃料電池，若加上電解液和反應物的選用來分類，還可以進一步分為固態氧化物燃料電池（SOFC, Solid oxide fuel cell）、熔融碳酸鹽燃料電池（MCFC, Molten-carbonate fuel cell）、磷酸燃料電池（PAFC, Phosphoric acid fuel cell）、質子交換膜燃料電池（PEMFC, Proton exchange membrane fuel cell）以及鹼性燃料電池（AFC, Alkaline fuel cell），如圖 2.1[1]。

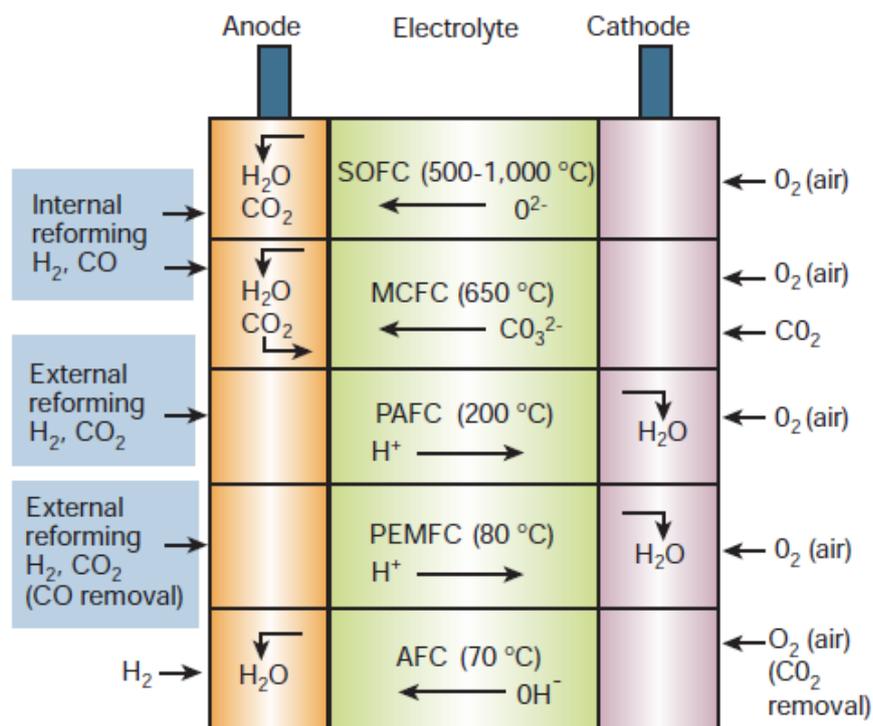


圖 2.1 各類型燃料電池及其對應的操作溫度範圍與選用之電解質示意圖[1]

在上述各種燃料電池中，質子交換膜燃料電池（PEMFCs，Proton Exchange Membrane Fuel Cells）擁有在各類型燃料電池中最高的功率密度、良好的快速啟動和開關切換能力以及反應在低溫環境進行這些特性，因此它很適用於可攜式裝置和運輸工具，目前大多數燃料電池的研究與開發也都投入於其上[2]。

質子交換膜燃料電池由一種可導質子的聚合電解膜構成，陽極和陰極的反應分別為：

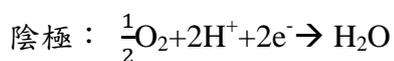
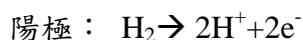


圖 2.2[3]為一個簡單質子交換膜燃料電池的構造示意圖

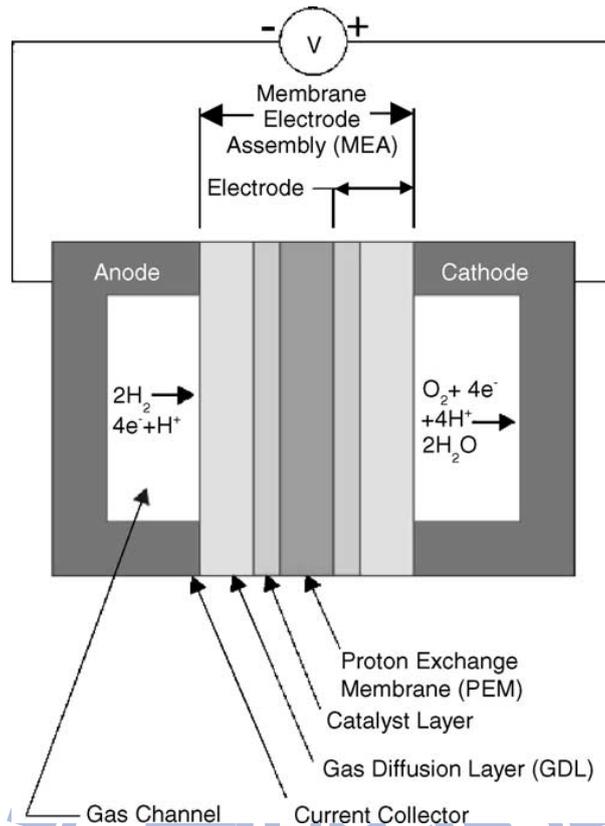


圖 2.2 質子交換膜燃料電池的構造示意圖[3]

由圖 2.2 可見，質子交換膜燃料電池的中間有一層高分子聚合物膜，厚度約為 20 至 200 $\mu\text{m}$ ，它的兩邊則是各沉積了一層由碳布或碳紙做為支撐材料的金屬觸媒層，再外面一層則為氣體擴散層，這部分電極—觸媒—膜—觸媒—電極的夾層結構則被稱為「膜電極組 (*Membrane Electrode Assembly*)」，是質子交換膜燃料電池中的關鍵組件，決定了主要的發電效能。另外，在圖中也顯示出在質子交換膜燃料電池中，氫氣為主要燃料的來源，但對於可攜式系統這種低功率的應用而言，甲醇和甲酸亦可做為燃料使用。

質子交換膜燃料電池的操作溫度低且可選擇的燃料類型很多，被認為是最適用於可攜式裝置的燃料電池，但仍有以下缺點[2]：

1. 對 CO 和 S 的容忍度差
2. 使用昂貴的高分子聚合物薄膜
3. 鉑催化劑非常昂貴
4. 需要好的水管理

上述的幾項缺點對於質子交換膜燃料電池的普及化皆有相當大的影響，未來若要使質子交換膜燃料電池更深入人類的日常生活當中，這些問題必須要能被有效改善。

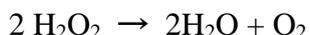
## 2.2 氧氣還原反應

### 2.2.1 氧氣還原反應的機制

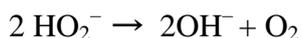
燃料電池陰極的部份會進行氧氣還原反應，該反應為多電子反應，可分為兩個反應途徑：二電子還原途徑（peroxide pathway）和四電子直接還原途徑（direct 4-electron pathway）[4]。

二電子還原途徑（peroxide pathway）：

A. 酸性環境下：



B. 鹼性環境下：



四電子直接還原途徑（direct 4-electron pathway）：

A. 酸性環境下：



B. 鹼性環境下：



氧氣還原反應中的二電子路徑會將過氧化氫的分子脫附到水溶液，可藉由旋轉電極來判斷是否有雙氧水等中間產物於反應中生成[5]，環電極則用來偵測過氧化氫離子是否產生，此方式常被用以判定氧氣還原反應之路徑[6, 7]。實際上，電極表面的氧化還原反應機構非常複雜，反應特性會隨著電池和催化劑的材料不同而不同，電解質的環境變化也會造成不同的反應機制，氧氣在電極表面牽涉的反應機制如圖 2.3[8]。

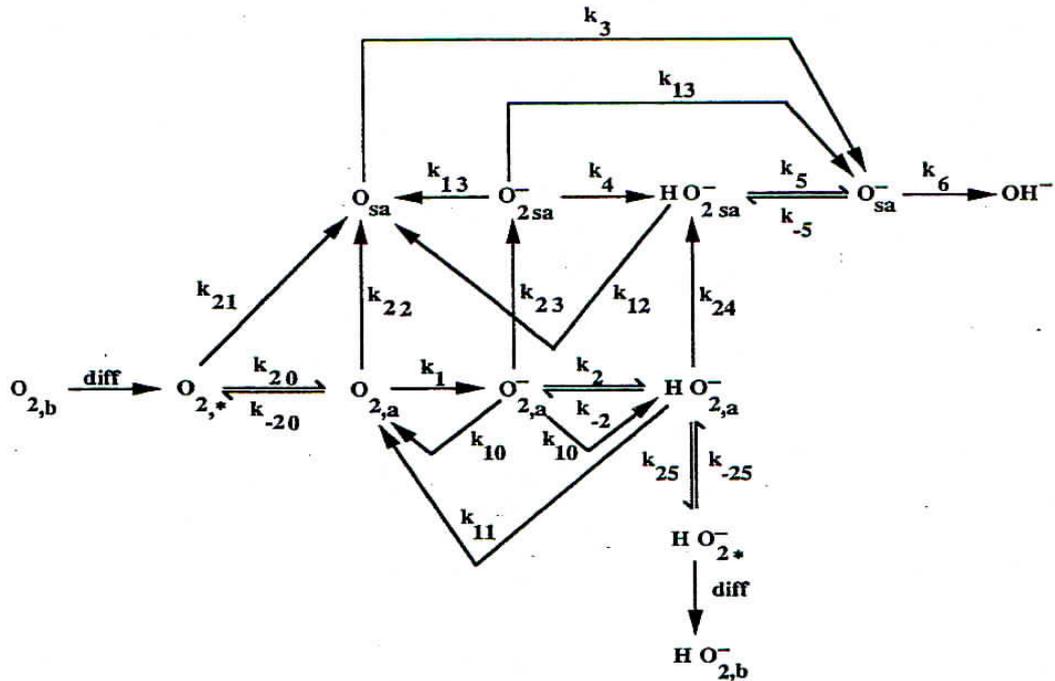


圖 2.3 氧氣還原反應機制示意圖[8]

## 2.2.2 應用於氧氣還原反應之觸媒

雖然時至今日已有為數不少的工業化 PEMFCs 產品出現，但在當前的消費市場上仍不夠普及。造成質子交換膜燃料電池目前不甚普及的其中一個理由是因為需要使用到昂貴的鉑金屬做為觸媒來加快陰極的氧氣還原反應。陰極的氧氣還原反應因為牽涉到氧氣雙鍵的斷鍵，故相對於陽極的反應有較大的電流與電壓的損失，反應速率也較為緩慢。因此，陰極的氧氣還原反應在質子交換膜燃料電池的全反應中是速率決定步驟，若能加快這部分的反應速率，將使燃料電池的整體效率提升。

在 PEMFC 的低溫運作環境中，要增進氧氣還原反應的速率最直接且有效的方式就是使用觸媒。目前最有效也最常被使用的觸媒是鉑 (Platinum)，但鉑屬於貴金屬，價格昂貴，因此在觸媒部份的成本無法降低，也進一步使得燃料電池的成本問題阻礙了其商業化的腳步。

目前用於氧氣還原反應的觸媒可以概略分為三種：一、過渡金屬 (transition metals) 及其合金；二、過渡金屬大環錯合物 (transition-metal macrocyclic complexes)；三、非貴金屬 (non-noble metal)

以過渡金屬觸媒來說，Pt 是目前最廣泛使用的金屬觸媒，雖然詳細的機制和途徑還沒有很清楚[9]，但目前相信透過 Pt 催化會使氧氣還原反應走四電子還原的路徑。

沉積於碳上的 Pt/C 觸媒是最常被使用的觸媒，但用於陰極的 Pt 觸媒仍不是很穩定，主要原因如下：一、在高電位下，較強的 Pt-O 鍵結會於 Pt 觸媒表面形成，使得接下來的還原反

應不易發生，進而造成氧氣還原反應活性降低；二、燃料電池操作時，Pt 易在酸性溶液溶解，造成氧氣還原活性下降。目前有許多文獻提出將 Pt 搭配第二金屬的方式，期望可以改變 Pt 之幾何(Geometric)結構，並讓 Pt-Pt 間的鍵長因第二金屬的加入而減小，使得氧氣分子更易吸附在觸媒表面，並提升催化活性。另外，加入第二金屬亦可能改變 Pt 的外層電子結構，降低 Pt-O 鍵的強度，亦會使催化效果改善。2007 年，Stamenkovic et al.便探討加入了 Co、Fe、Ti、V 後所形成的 Pt-skin 結構對催化氧氣還原活性的影響[10]，並發現了 Pt-skin 表面 d-band center 和氧氣還原催化活性有著火山形狀的關聯性，如圖 2.4。

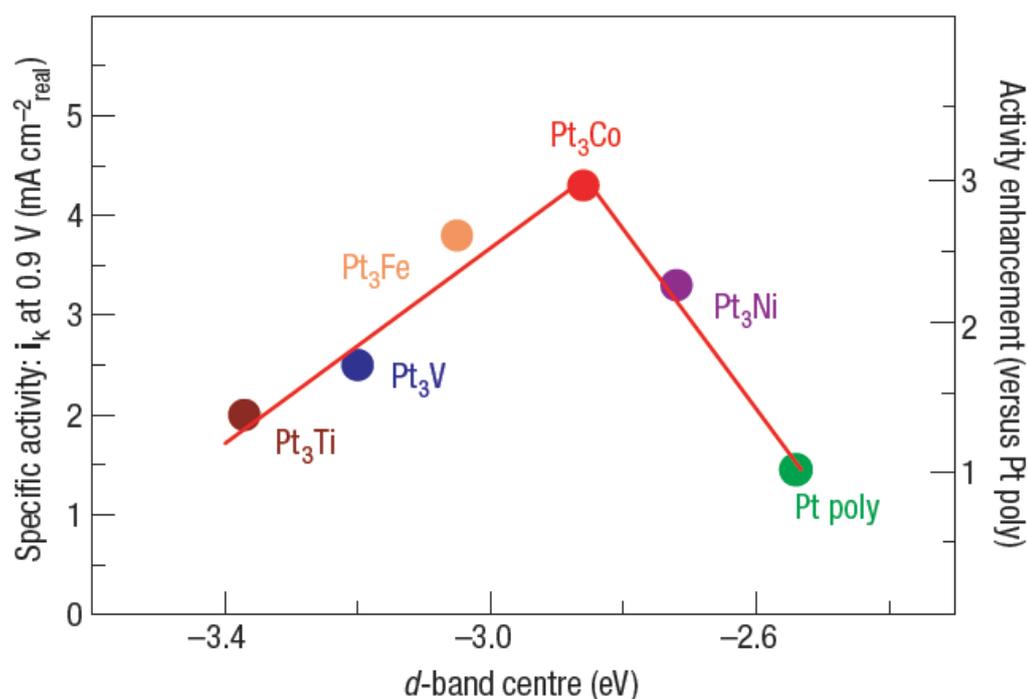


圖 2.4 0.1M 過氧酸水溶液中在 Pt<sub>3</sub>M(M 為第二金屬)表面實驗量測的氧氣還原反應之比活性(specific activity)對 Pt-skin d-band center 位置的關係圖[10]

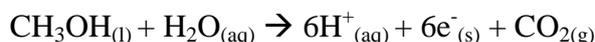
另外，有文獻報導了利用吸附性氣體誘導特定原子移動，如 Pt 和吸附氣體的吸附能較強，Pt 會遷移(migration)到表面，而第二金屬(M)則遷移到內部，形成 PtM@Pt 之核殼(core-shell)結構，透過這個方式可形成完美 Pt-skin 結構之觸媒，除了對氧氣還原催化的效果提升，更可增加其在酸性環境中的穩定。

值得一提的是，Adzic et al.利用低電位沉積法(UPD; Under Potential Deposition)，將 UPD 成長之 Cu 置換為 Pt，可以做到幾乎單一的 Pt 原子層覆蓋於 Pd/C 觸媒裡的 Pd 表面，形成 Pd@Pt 的核殼奈米粒子。而將此粒子運用於氧氣還原反應後，發現其對氧氣還原反應的比活性與質量活性皆較 Pt/C 觸媒高出許多[11]，這是因為 Pt 從觸媒顆粒的核中被移除，以及中間做為核的元素影響了外部的單一 Pt 原子層，並使其表面電子結構改變。該團隊亦運用此技術合成出以摻雜各種不同非鉑系金屬(non-Platinum Group Metals)為核的單一 Pt 原子層觸媒，目前成功被報導可以改善氧氣還原催化活性的核包括：Pd、Au-Ni、Pd-Co、Pd<sub>3</sub>Co、Pd<sub>3</sub>Fe、Pd-Ir、Ir、Pd-Au、AuNi<sub>0.5</sub>Fe、Pd-Nb、Pd-V、Pd-W[11-23]。

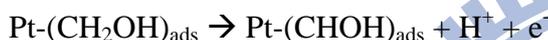
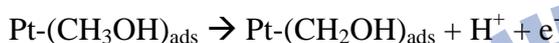
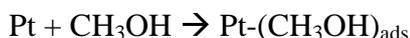
## 2.3 甲醇氧化反應

### 2.3.1 甲醇於觸媒上氧化反應的機制

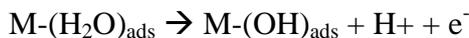
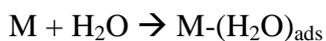
在大多數燃料電池概論書籍裡，直接甲醇燃料電池的陽極半反應會被寫為：



上面的反應中牽涉到六個電子的轉移，反應的動力弱，必須利用電催化觸媒來產生新的反應途徑，加速反應的進行。以目前最被廣泛使用的鉑觸媒而言，在酸性電解質的環境中，根據吸附假設[24]，甲醇在鉑觸媒表面吸/脫附過程中之反應機制可被寫為：



在上列最後一條式子中，一氧化碳的中間產物  $\text{Pt}-(\text{CO})_{\text{ads}}$  於鉑表面形成，鉑觸媒無法再進行催化而造成了「毒化」(poisoning)的情形。而解決的方式通常是利用其他管道來提供活性氧，藉以促進 CO 氧化為  $\text{CO}_2$  後離開觸媒表面。這些和 CO 反應的活性氧原子從水中而來，但是當陽極電位低於 0.4V，水分子便無法在鉑觸媒表面進行活化與吸附，因此可在觸媒中添加額外的元素 M (Ru 最常被使用) 協助水分子活化與解離。其中水在額外添加元素表面的活化過程為：

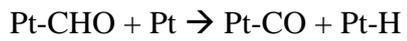
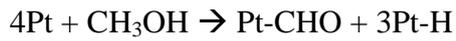


或可能透過 COOH 中間產物：

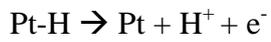
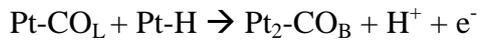


Watababe 在 2000 年[25]以紅外線吸收光譜於不同電位的情況下探討甲醇於鉑上氧化反應之機制，並推測甲醇在鉑觸媒上的反應機制為圖 2.5，其中的反應路徑可能為：

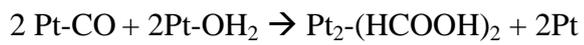
接近 0.05V 時：



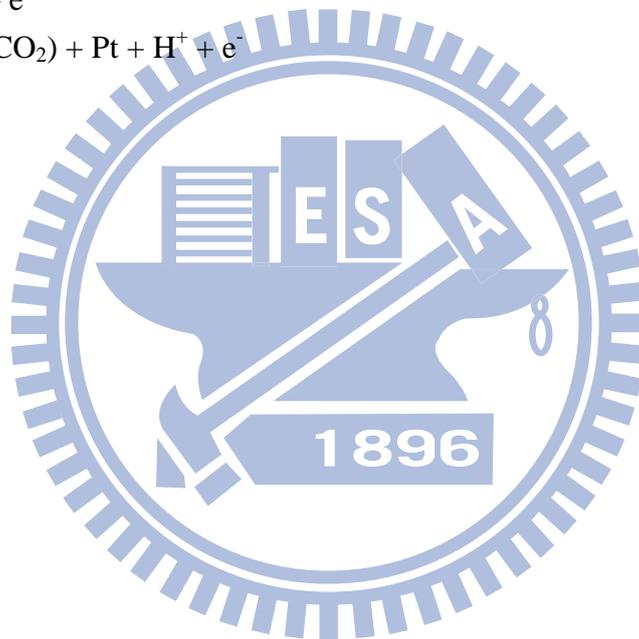
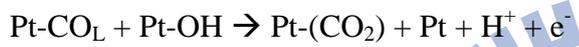
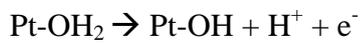
$0.05\text{V} < E < 0.20\text{V}$  :

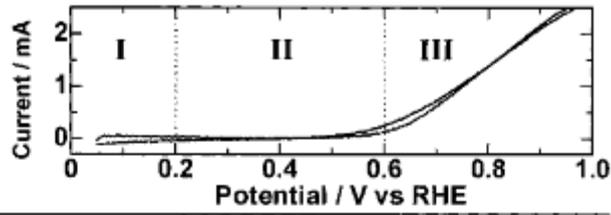


$0.20\text{V} < E < 0.60\text{V}$  :

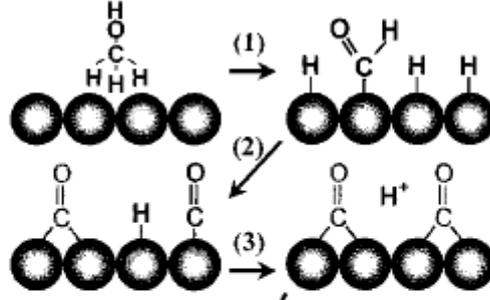


$> 0.06\text{V}$

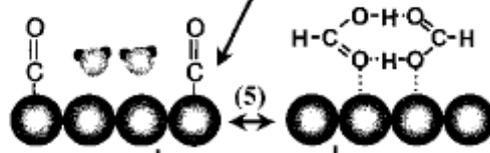




I :  $0.05 < E < 0.20 \text{ V}$



II :  $0.20 < E < 0.60 \text{ V}$



III :  $E > 0.60 \text{ V}$

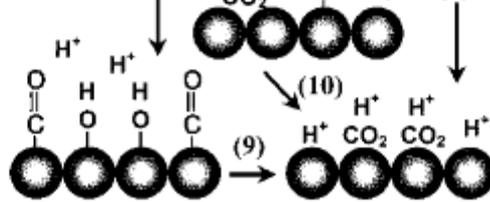
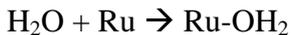


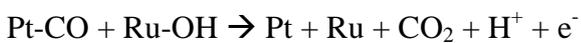
圖 2.5 甲醇在 Pt 電極上的氧化機制[25]

在 2004 年[26]，Watababe 再次利用紅外線吸收光譜於不同電位下討論甲醇於 PtRu 氧化反應的機制（如圖 2.6），推測可能的反應機制為：

$$E < 0.40 \text{ V}$$



$$E \geq 0.40 \text{ V}$$



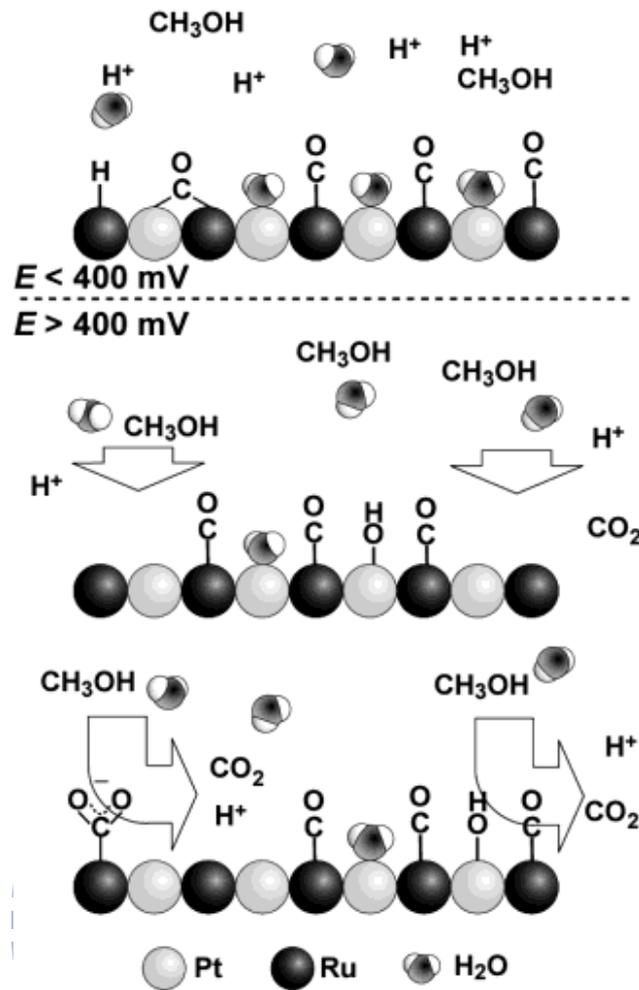
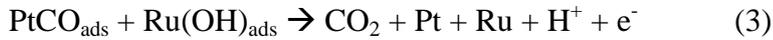
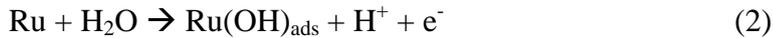


圖 2.6 甲醇在 Pt-Ru 電極上的氧化機制[26]

### 2.3.2 應用於甲醇氧化反應之觸媒

在質子交換膜燃料電池中，以高能量密度甲醇做為燃料的直接甲醇燃料電池（DMFCs，Direct Methanol Fuel Cells）因適用於可攜式裝置而被廣為研究，為了有效降低成本並得到一定的催化活性，合成雙元合金奈米顆粒的觸媒成了近年來較受矚目的陽極觸媒製備方式。其中，PtRu 合金以其優異之催化效能與持久性成為最被廣泛研究和運用的雙元合金陽極觸媒。

在 PtRu 觸媒對陽極甲醇氧化反應的催化中，Pt 奈米粒子催化甲醇氧化的反應時會隨著移除 H 原子而使剩餘的 CO 鍵結在 Pt 奈米粒子的表面上，導致有效催化面積的減少，而使氧化甲醇活性的效果降低，此過程稱為 CO 毒化[27-31]。為了克服 CO 毒化之現象，於是加入 Ru 到 Pt 中形成雙元合金，促使移除 CO 的反應進行，這是因為 Ru 會提供氧化物來氧化 CO 成為 CO<sub>2</sub>，或改變 Pt 的電子結構，讓 CO-Pt 的鍵結強度降低[26, 32, 33]。整個利用 Ru 提供氧化物氧化 CO 成 CO<sub>2</sub> 的機制可以歸納為下面幾個式子[34]：



概略來說，PtRu 觸媒的製備方式就是利用化學方法在碳材載體上形成 PtRu 奈米粒子，但根據程序的不同還可以分成以下三種合成方式：一、含浸法（impregnation method）二、溶膠法（colloidal method）三、微乳膠法（microemulsion method）如圖 2.7[35]：

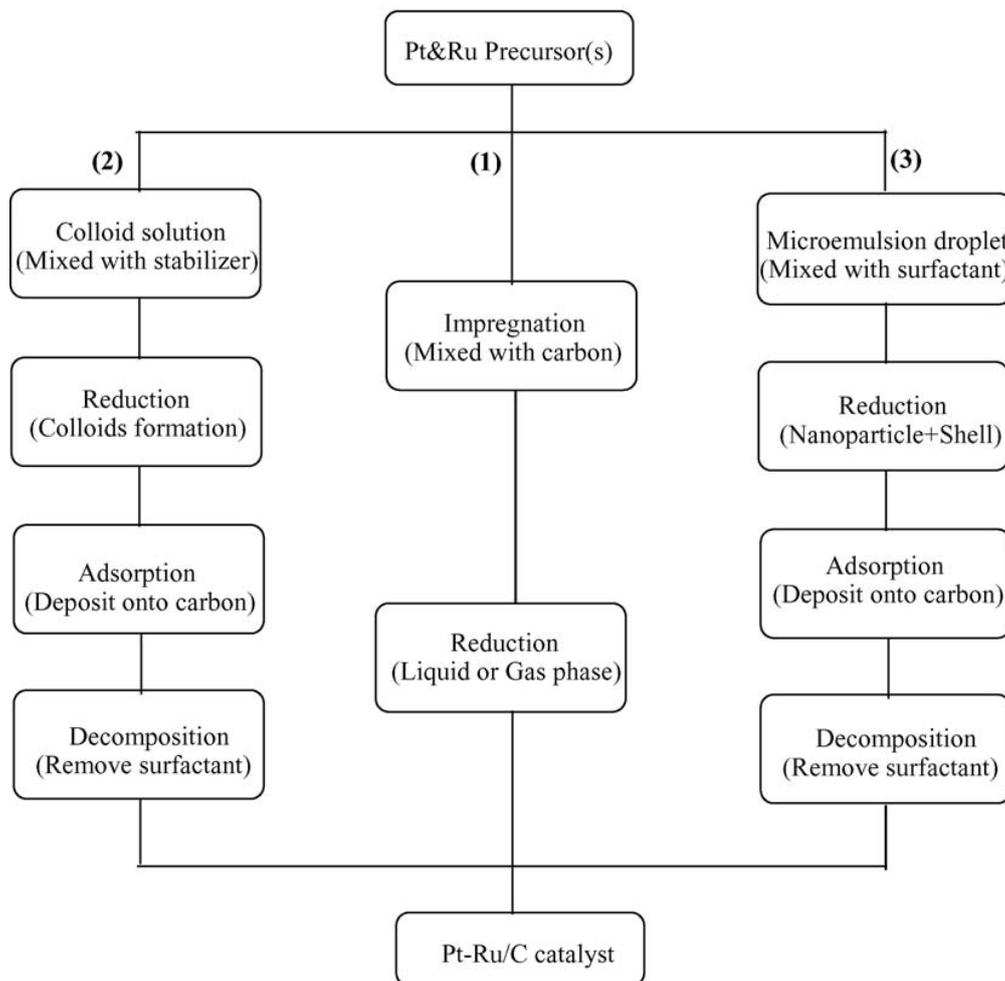


圖 2.7 三種以碳為載體的 PtRu 觸媒合成方法

一、含浸法（impregnation method）二、溶膠法（colloidal method）三、微乳膠法（microemulsion method）

含浸法製備 PtRu 觸媒的方式如下：首先，將 Pt 和 Ru 的前驅物以及碳黑在水溶液中混成均質混合物。接著，加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$  或甲酸溶液做為還原劑，而這個步驟亦可利用在升溫環境通入氫氣去達成還原的目的。在此方法中，合成時的各個條件，包含熱

處理的溫度、金屬前驅物以及還原的方式皆會有所影響[36-38]。含浸法也因為有效率且和其他方式比較起來製程簡易，是最常被使用的方法[24, 39, 40]。含浸法的缺點則是在不易控制奈米顆粒的分佈和大小。

溶膠法則是另一個製備以碳為載體的 PtRu 觸媒的方式[41-43]。步驟大致如下：(1)製備 PtRu 膠體；(2)沉積上一步做好的膠體到碳載體上；(3)將混合物化學還原。Watanabe et al. 就以此方式於水溶液媒介中在碳載體上鍍上 Pt 與 Ru 氧化物，並利用氫氣泡進行還原[44]。比起含浸法製作出的 PtRu 觸媒，金屬氧化物的膠體提供了較大的比表面積。然而，此方法還是有顆粒大小控制困難和顆粒聚集的缺點。

微乳膠法中[45-47]，PtRu 金屬奈米顆粒則是透過油包水(water-in-oil)的微乳膠反應來形成，最後再進行還原步驟。微乳膠是奈米等級的貴金屬前驅物液滴。這個液滴被以表面活性劑分子包住並均勻分散到不會互溶的有機溶劑中。在還原的步驟中則是藉著加入還原劑到微乳膠系統中或和其他包含有適合還原劑的微乳膠系統混合。因此，還原反應就被限制在奈米尺度的液滴中進行，這麼一來，顆粒大小就很容易被控制在和微乳膠尺寸差不多，而包圍在液滴四周的表面活性劑則防止了 PtRu 奈米顆粒的聚集。



## 第三章 實驗方法

### 3.1 以置換反應方法修飾觸媒樣品之方法

取 100mg 的 PtRu/C 觸媒 (E-Tek C13-40, 40wt%Pt-Ru) 放置於高溫爐管中，通入流量相同 (500 sccm) 的氫氣與氫氣，從室溫以每分鐘 3°C 的速率升至 300°C，接著持溫一小時，然後讓其自然冷卻至室溫，完成氫氣還原。將高溫氫氣還原後的樣品置入裝有金屬前驅物的雙頸圓底瓶中 (金屬前驅物部分，按照修飾元素的不同而選用不同的前驅物。利用元素 Pt、Au、Ir 和 Pd 修飾時使用的前驅物分別為  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{AuCl}_4$ 、 $\text{IrCl}_3$  和  $\text{PdCl}_2$ ，前驅物的用量為觸媒金屬莫耳數之 1/4 或 1/8 倍)，並將圓底瓶放到 120°C 的油浴環境中，一頸接上冷凝管進行迴流 (reflow)，而另一頸則通入氫氣，瓶中放入磁石攪拌 90 分鐘。最後，再將置換完成的觸媒以濾紙過濾出來，並以去離子水沖洗，避免氯離子殘留。

### 3.2 電化學測試

#### 氧氣還原反應量測：

1. 使用 PINE AFMSRCE 旋轉電極系統 (Electrode Rotator)。
2. 觸媒和去離子水 (deionized water) 依固定比例混合，並以微量吸管 (pipette) 取適當容量滴上旋轉電極，使觸媒均勻鋪滿到電極上。
3. 鋪好電極的觸媒以電化學分析系統 Solartron 1287A 進行分析。
4. 量測開始前，先通入氧氣使 0.1M 過氯酸 ( $\text{HClO}_4$ ) 水溶液系統內的氧氣飽和。
5. 系統的氧氣飽和後，將電極放入系統內，設定電極轉速 1600 rpm，開始進行循環伏安法 (Cyclic Voltammetry) 的掃描，以 10mV/秒之掃描速率從 0.8V 掃到 -0.2V。

#### 電化學活性表面積之量測：

1. 量測開始前，通入氫氣去除 0.1M 過氯酸水溶液系統內過多的氧。
2. 將電極放入系統內，以 50mV/秒之掃描速率用循環伏安法從 -0.2V 掃到 0.7V。

#### 甲醇氧化反應量測：

1. 量測開始前，通入氫氣去除電解液 (1M 甲醇加上 0.5M 硫酸水溶液) 系統內過多的氧。
2. 將電極放入系統內，以 20mV/秒之掃描速率用循環伏安法從 -0.2V 掃到 0.9V，共掃 60 圈。

#### 甲醇氧化反應之抗 CO 毒化量測：

1. 量測開始前，通入氫氣去除電解液 (1M 甲醇加上 0.5M 硫酸水溶液) 系統內過多的氧。

2. 將電極放入系統內，施以 0.4V 的定電壓，持續掃描 1 小時。

### 3.3 XRD、ICP-MS 與 TEM 量測

X 光繞射 (X-ray diffraction) 的圖型是由 Bruker D2 Phaser X 光繞射儀以波長  $1.54\text{\AA}$  的  $\text{Cu K}_\alpha$  光源取得，掃描速率為 0.1 度/秒，掃描範圍的  $2\theta$  角為 5 至 90 度，並以 theta-2theta 模式掃描。準確的金屬承載量由 Agilent 7500ce 感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy) 獲得。加速電壓 200kV 的 Philips TECNAI 20 穿透式電子顯微鏡 (TEM, Transmission Electron Microscope) 則是用以觀測觸媒金屬奈米顆粒的分布情況與形貌。

### 3.4 XAS 量測

X 光吸收光譜技術以同步輻射 (Synchrotron Radiation) 做為 X-ray 光源。當光源打入樣品時，由於靠近原子核的電子 (即內層電子) 吸收了 X 光的光子，被激發到高於費米能階 (Fermi Level) 的空價態上。當光子的能量正好足以激發電子，這時的吸收度便會急遽增加，此即為吸收邊緣 (Absorption Edge)。透過吸收邊緣鄰近結構，可分析出電子外層空軌域結構狀態。而當光子能量足以激發電子到連續態上時，會隨能量、強度和偏振方向改變其與周圍原子共振型態解析，可被有效用來決定原子結構之結晶性、電子特性、周圍原子種類、排列雜亂度與鍵長等重要訊息。

X 光吸收光譜圖主要可利用穿透法 (Transmission Mode) 以及螢光法 (Fluorescence Mode) 來獲得，如圖 3.1 所示。

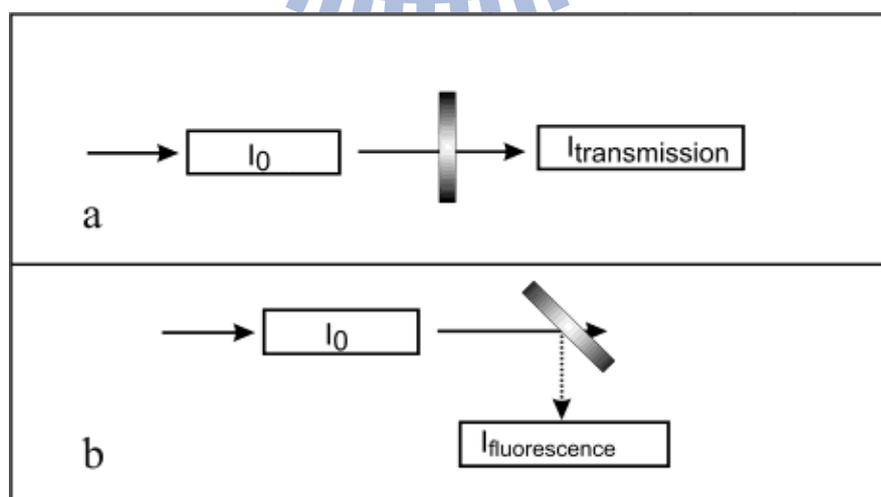


圖 3.1 X 光吸收光譜的實驗設置 (a) 穿透法 (b) 螢光法

以穿透法來說，測量入射 X 光與穿透物質後之 X 光兩者間的強度差異，便可得知入射 X 光強度和物質吸收係數之關係式：

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

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

穿透法對於某些條件的樣品仍有不適用的情況，像是當樣品濃度過高會產生自吸收效應，而樣品濃度過低會產生雜訊太大的問題，使得數據受到影響。

另一種被運用的方法：螢光法，就是偵測原子在吸收入射 X 光能量後掉回基態所放出的螢光，並把偵測到的螢光的強度用來判斷該樣品對入射 X 光的吸收度，若螢光的強度越高，樣品對入射光的吸收度也越高。螢光法的關係式可以由下式表示：

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

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

螢光法適用於低濃度的樣品，且其偵測到的訊號不易受表面氧化物的影響，且比較不容易受到電場或磁場的干擾，但螢光法並不適用於高濃度之樣品，因自吸收效應會對實驗結果造成影響。

本研究會分別利用 X 光吸收光譜中的 X 光吸收近邊緣結構 (XANES; X-ray Absorption Near-Edge Structure) 以及延伸 X 光吸收細微結構 (EXAFS; Extended X-ray Absorption Structure)，觀察修飾前後的 PtRu/C 觸媒上之 Pt 和 Ru 原子氧化數之變化情形還有鄰近原子鍵結以及配位數的改變情況。

XANES 在 X 光吸收光譜圖上涵蓋的能量範圍顯示於圖 3.2，大約是在比吸收邊緣能量高 0 到 40eV 的 Near Edge 範圍內。XANES 因入射光的能量僅比束縛能 (將電子從內層軌域激發到外層軌域所需的能量值) 高一些，樣品受激發產生光電子時，光電子的能量較小、動能較低、波長比原子半徑長，平均自由路徑也較長。也因此容易和周圍的原子產生背向散射 (Back Scattering)，使得多重散射效應顯著，也使得計算上複雜許多，故目前 XANES 多半用於了解第一配位層的對稱性以及中心原子的氧化數變化情形。

EXAFS 的能量範圍則在比吸收邊緣高 40 到 1000eV 區間內，如圖 3.2[48]所示。在 EXAFS 部份，因為入射光能量比束縛能大了許多，樣品受激發產生的光電子能量較大、動能較高，波長和原子半徑差不多，平均自由路徑短，這也使得光電子波和背向散射波形成建設性干涉與破壞性干涉，而干涉的情形也可以由 EXAFS 圖型上的震盪看出 (波峰：建設性干涉；波谷：破壞性干涉)。因為 EXAFS 是以單一散射為主，不若 XANES 的多重散射那麼複雜，因此已有發展出一套完整的理論架構和分析方式，可提供我們了解中心原子周圍不同層原子的

貢獻，並協助判斷中心原子周圍的結構，像是原子間的距離，配位數大小...等重要資訊。

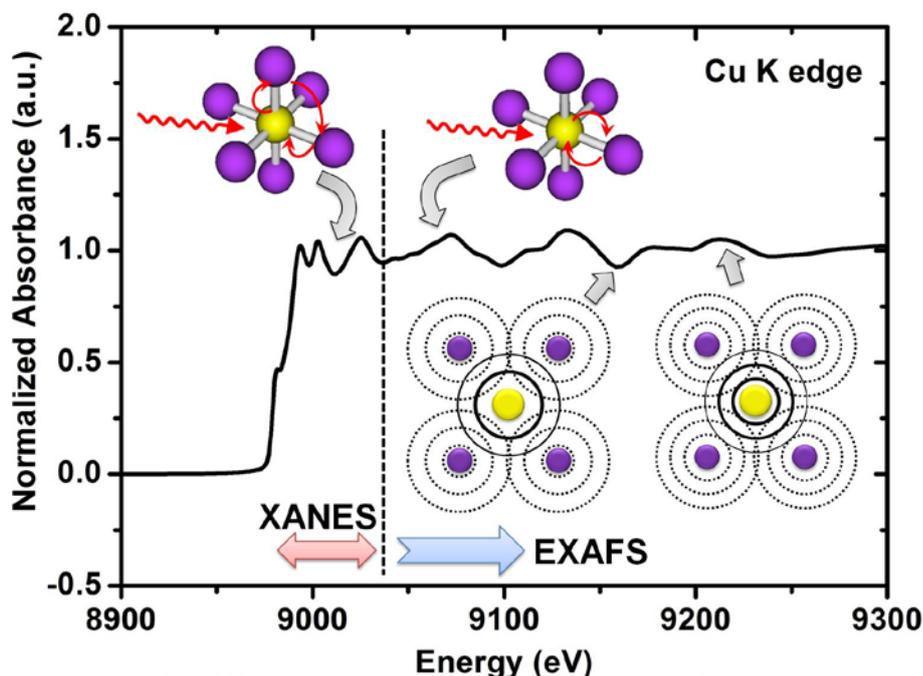


圖 3.2 XAS 原理以及 XANES 與 EXAFS 之能量範圍示意圖

本研究中的 Pt L3-edge (11.564 keV) 以及 Ru K-edge (22.117 keV) 之 X 光吸收光譜 (X-ray absorption spectroscopy) 是利用位於台灣新竹的國家同步輻射中心之 BL01C1 以及 BL17C1 兩個實驗站所量測。儲存環周長為 120 公尺，能量為 1.5 GeV，環內最高電流介於 300~360 mA。能量選擇則是使用雙 Si(111) 晶體單光器，兩個實驗站的解析度  $\Delta E/E$  皆比  $2 \times 10^{-4}$  還更好。XAS 的量測條件為在溫度 25°C 的環境下使用螢光模式取得數據。一個 Lytle 螢光偵測器以及三個充滿氣體的游離腔被用來蒐集來自入射光 ( $I_0$ )，製備好的樣品之螢光 ( $I_f$ )，穿過樣品的穿透光 ( $I_t$ ) 及透過參考品的穿透光 ( $I_r$ ) 之訊號。

### 3.5 EXAFS 的數據分析

IFEFFIT 1.2.11c 數據分析套件 (Athena、Artemis 以及 FEFF6) [43, 44] 被用來分析在實驗站取得的延伸 X 光吸收細微結構 (EXAFS, Extended X-ray absorption fine structure) 數據。所有數據分析前皆會以參考品的能量做校正。X 光吸收邊緣結構 (XANES) 的光譜取得前則會先透過 Athena 軟體先做過適當的處理。EXAFS 函數由 Athena 軟體的處理程序「pre-edge 和 post-edge 的背景扣除」以及「吸收邊緣的正規化」來獲得。EXAFS 的函數  $\chi(E)$  接著會被轉為 k 空間的能量空間，k 值代表的則是光電子的波向量。在 high-k 區域的  $\chi(k)$  數據則會乘上  $k^3$  來補償 EXAFS 震盪造成的衰減 (damping)。而後，乘上  $k^3$  後的  $\chi(k)$  會再以傅立葉轉換 (Fourier Transformation) 轉至 r 空間。

## 第四章 結果與討論

### 4.1 鉑鈦合金奈米顆粒之材料分析

#### 4.1.1 晶體結構分析

圖 4.1 為本研究使用之 E-TEK 鉑鈦合金商用觸媒 (PtRu/C) 在經過不同元素和用量修飾前後的 XRD 圖, 觸媒的特徵峰主要是 Pt 的面心立方結構(FCC), 特徵峰分別為 39.8 度(111)、46.2 度(200) 以及 67.5 度(220)。Ru、Pd、Ir 的特徵峰值並不明顯, 我們推論是因為置換反應的修飾是只發生在表面的微量作用, 故不容易由 XRD 看出。經過 Au 修飾後的兩個樣品皆表現出明顯的 Au 特徵峰, 這表示經過 Au 有順利換到觸媒表面且聚集成為獨立的 Au 團簇 (clusters)。因為其餘元素的特徵峰沒有被顯現出來, 可能是量太小或者是置換但溶入 Pt 之相中。故利用 Pt (111) 峰為基準, 利用 Scherrer's Equation 計算出奈米顆粒之粒徑尺寸, 經計算後得到的晶粒大小如表 4.1 所示。

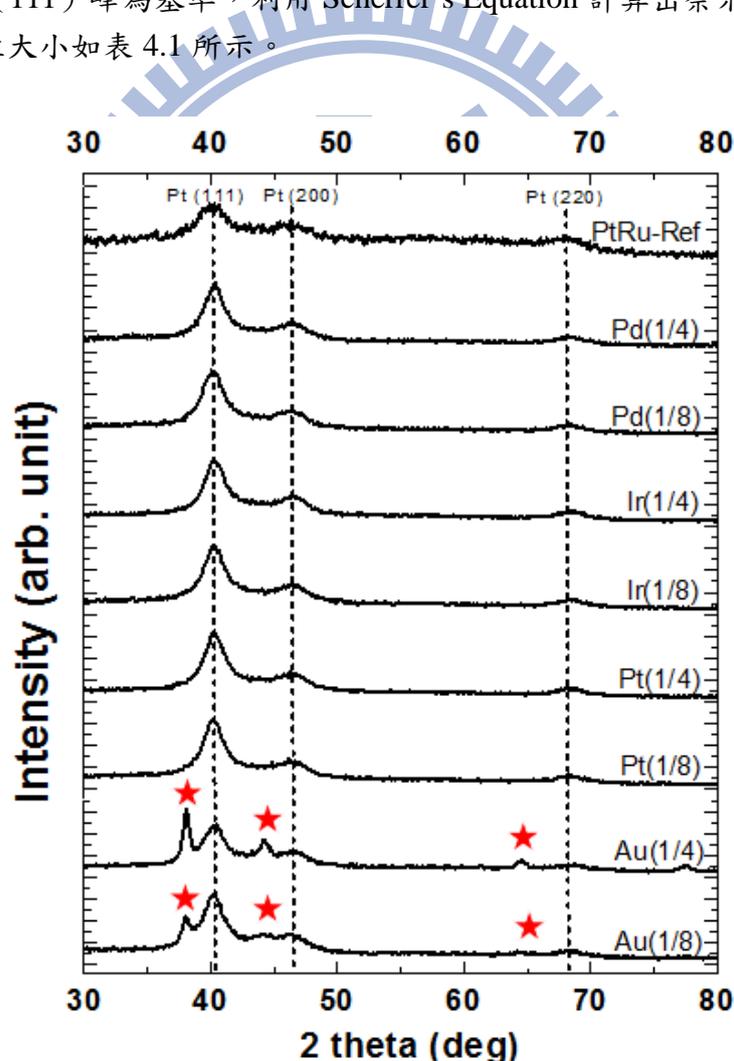


圖 4.1 PtRu/C 觸媒在經過不同元素和用量修飾前後的 XRD 圖

圖中的 PtRu-REF 表未修飾之觸媒, 其餘修飾元素和修飾量示於各線上方。星號為 Au 特徵峰。

表 4.1 PtRu/C 奈米顆粒在修飾前後的粒徑大小與增加量

	Pd(1/4)	Pd(1/8)	Ir(1/4)	Ir(1/8)	Pt(1/4)	Pt(1/8)	Au(1/4)	Au(1/8)	PtRu/C
粒徑大小 (nm)	3.83	3.67	3.82	3.66	3.74	3.77	3.74	4.40	2.95
粒徑大小增加量 (nm)	0.88	0.72	0.87	0.71	0.79	0.82	0.79	1.45	-

#### 4.1.2 成分組成分析

為了得知 PtRu/C 觸媒在經過修飾元素置換反應後成分組成的改變情形，以及修飾後之 PtRu/C 觸媒能否適用於氧氣還原反應，我們利用 ICP-MS 對修飾前後的 PtRu/C 觸媒和用於氧氣還原的商用 Pt/C 觸媒進行量測。量測後之結果如表 4.2 所示。由表 4.2 中的 Pt/Ru 比值裡，我們可以看出除了 Au 外的各樣品之比值皆有上升，這代表修飾元素確實有把 Ru 置換掉，且置換的量十分微量；而 Au 的部份，Pt/Ru 的比值下降，很可能是由於 Au 亦有能力將 Pt 置換下來所造成[49]。

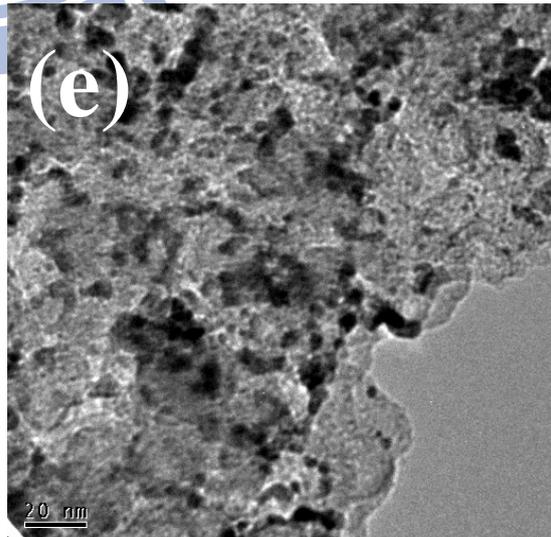
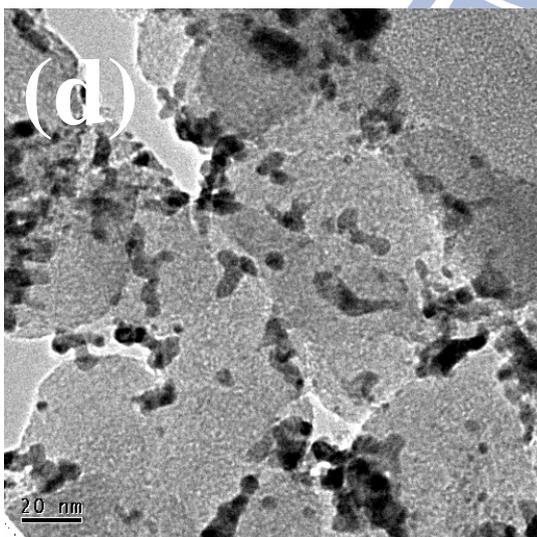
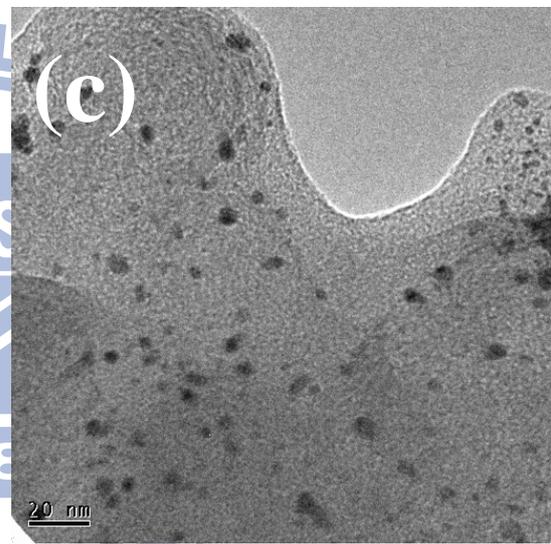
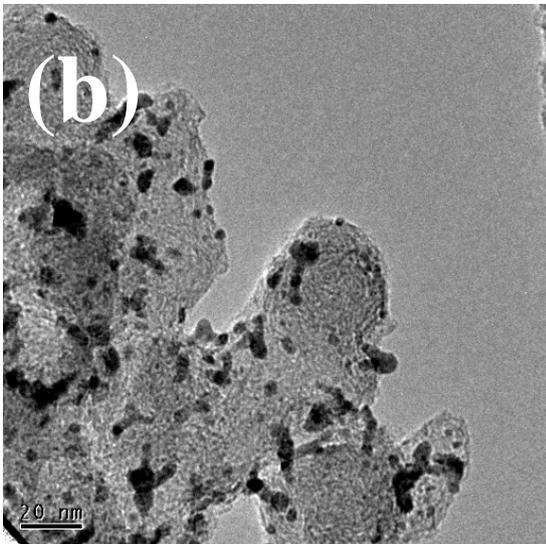
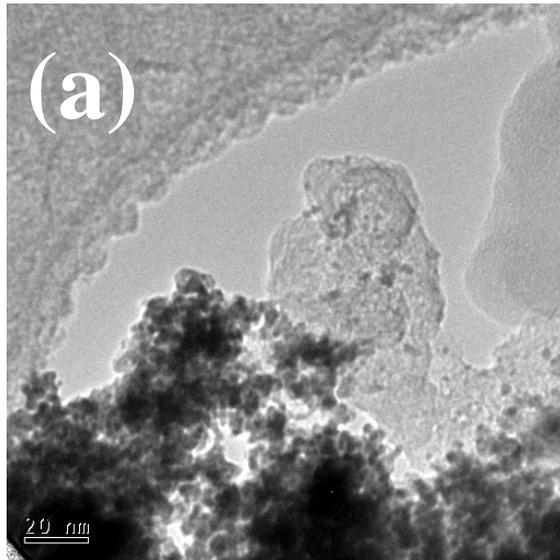
表 4.2 PtRu/C 奈米顆粒在修飾前後的成分組成以及莫耳數比例

	Pd(1/4)	Pd(1/8)	Ir(1/4)	Ir(1/8)	Pt(1/4)	Pt(1/8)	Au(1/4)	Au(1/8)	PtRu/C	Pt/C
Ru (wt%)	11.73	12.47	12.18	12.39	13.65	12.34	11.09	12.65	12.94	-
Pt (wt%)	23.80	24.81	24.45	25.08	30.45	28.30	20.19	24.10	24.82	16.63
Pd (wt%)	5.15	2.88	-	-	-	-	-	-	-	-
Ir (wt%)	-	-	2.93	2.04	-	-	-	-	-	-
Au(wt%)	-	-	-	-	-	-	9.41	4.29	-	-
Pt/Ru <sup>a)</sup>	1.05	1.03	1.04	1.05	1.16	1.19	0.94	0.99	0.99	-

a) 以 ICP-MS 得到之重量百分率除上各元素原子量後得到之莫耳數比例

#### 4.1.3 顯微結構分析

圖 4.2 (a)到(i)為所有修飾前後的 PtRu/C 觸媒的 TEM 圖，從圖裡可觀察到 PtRu/C 觸媒奈米顆粒的尺寸皆在 5nm 以下，大致符合由 XRD 部份 Scherrer's Equation 算出的結果，而未經過我們實驗製程的 PtRu/C 觸媒的聚集情況相當嚴重，這也說明了我們的製程可以增進奈米顆粒的分散性。



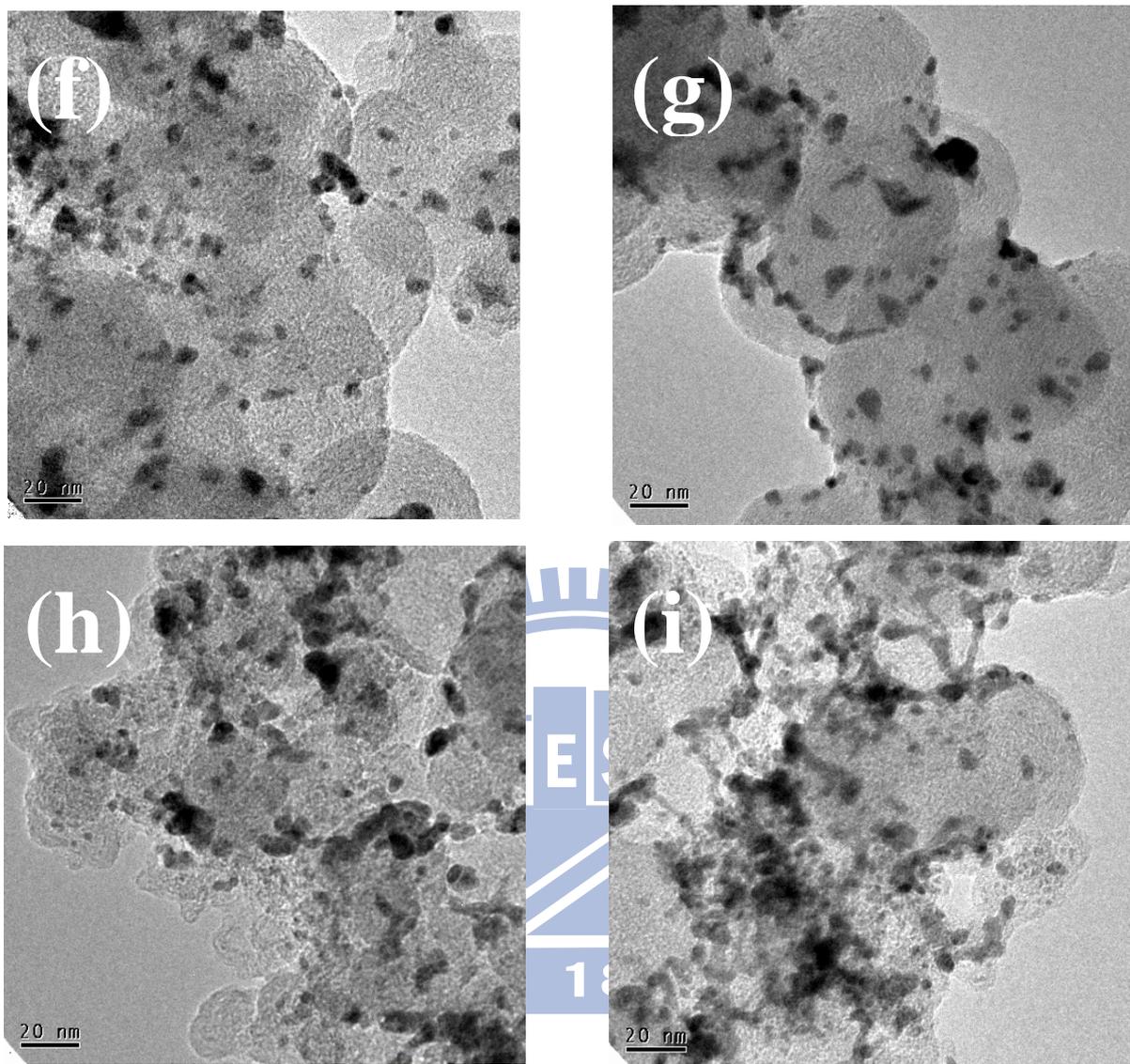


圖 4.2 PtRu/C 奈米顆粒之 TEM 顯微結構圖

未修飾的 PtRu/C 觸媒，經(b)Pd-1/4 (c)Pd-1/8 (d)Ir-1/4 (e)Ir-1/8 (f)Pt-1/4 (g)Pt-1/8 (h)Au-1/4 (i)Au-1/8 修飾過的 PtRu/C 觸媒

## 4.2 電化學特性分析

### 4.2.1 電化學活性表面積之量測

在酸性的電解液環境中，利用循環伏安法量測可計算出 Pt 的氫吸脫附面積，協助我們推測觸媒表面 Pt 可作用的面積大小，並得到電化學活性表面積 (ESA 或 ECSA, Electrochemically Active Surface Area)，如圖 4.3 所示。

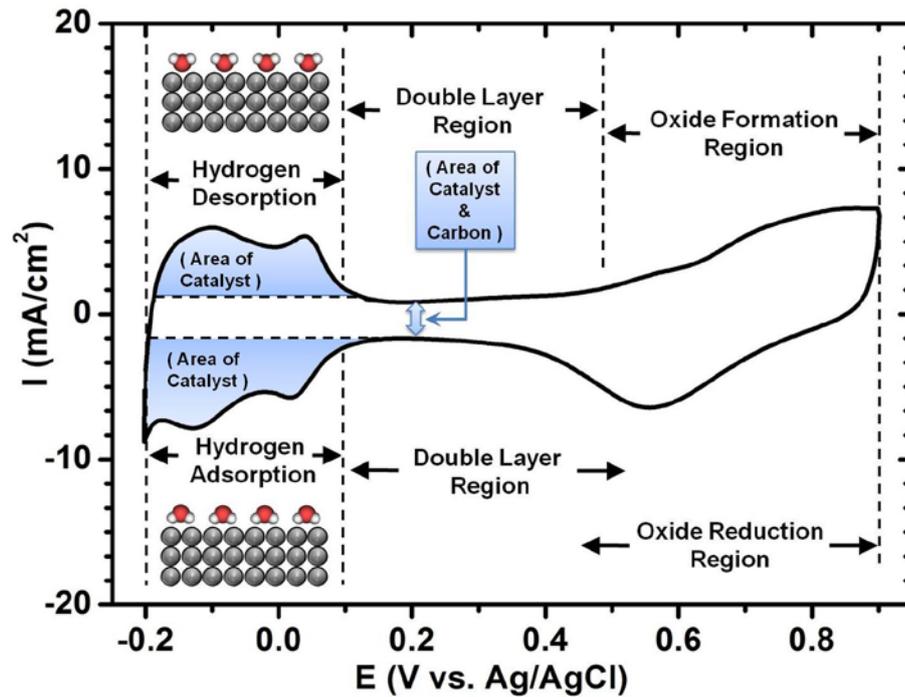
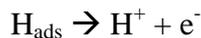
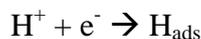


圖 4.3 電化學活性表面積曲線示意圖

在圖 4.3[48]的循環伏安掃描曲線中，曲線內暗色的部份即表示氫的吸脫附（Hydrogen Adsorption / Desorption）面積。這兩部分所圍成的面積大小幾乎相同，差異不大。氫的脫附區位於暗色部份的上半部，電位約在-0.2~0.1V（V vs. Ag / AgCl）的範圍內，為正向電位掃描時產生的陽極電流區，在此處，電極表面的 Pt 將吸附態的氫原子（ $H_{ads}$ ）分解為氫質子與電子，反應式如下式所示[50]：



另外，在曲線內位於暗色部份下半部的則表示氫的吸附區，為負向電位掃描時產生的陰極電流區，在此處，電極表面的 Pt 會吸附電解液中的氫質子，並和外部電路而來的電子結合，形成吸附態的氫原子，反應式如下式所示[50]：



因此，若 Pt 原子表面可以進行氫的吸脫附，即表示其具有活性，故可計算此處的面積大小去推估出實際有催化作用的面積大小，防止考慮到奈米顆粒內部沒有活性作用的 Pt 原子。電化學活性表面積的計算方式是將剛剛討論到的氫吸附或脫附面積（選擇其中一個即可）積分起來，再將積分得到的值除上掃描速率，即可得到電量 Q。最後，將 Q 值除上經由文獻[51, 52]獲得的每單位 Pt 表面積的氫脫附電量： $210 \mu C / cm^2$ ，即可求得電化學活性表面積。

圖 4.4 為本研究中修飾前後的 PtRu/C 觸媒以及 Pt/C 觸媒之電化學活性表面積的循環伏安

圖，經過計算後各樣品的電化學活性表面積則顯示於表 4.3 中。

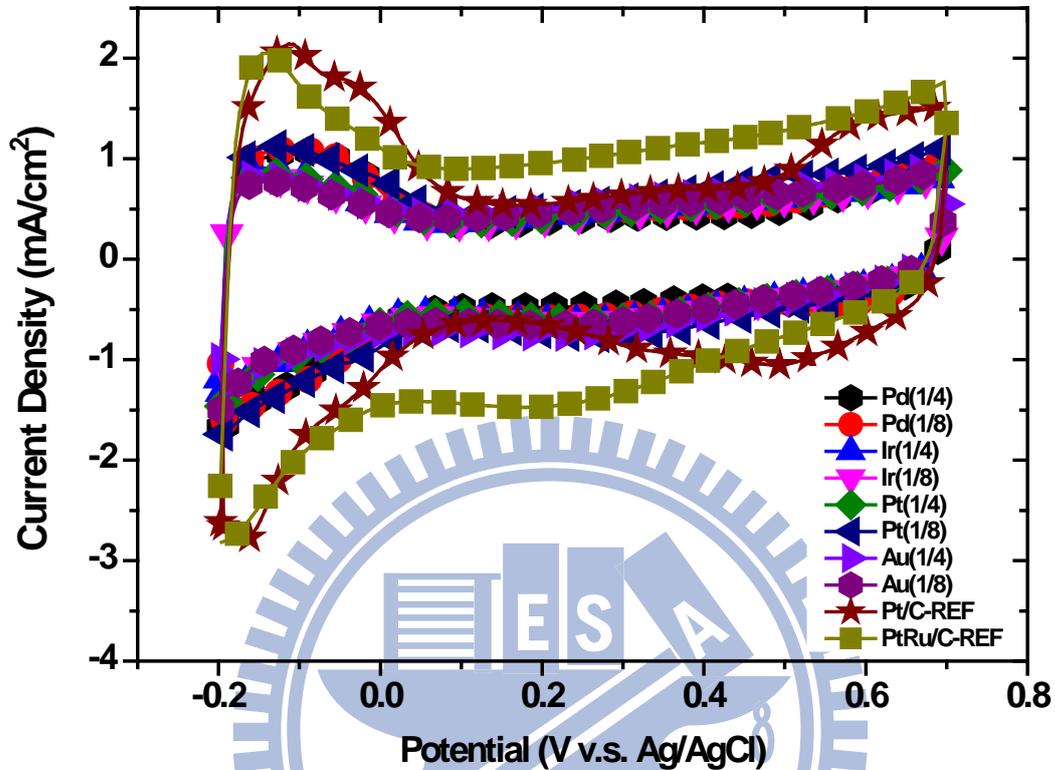


圖 4.4 修飾前後的 PtRu/C 觸媒以及 Pt/C 觸媒之電化學活性表面積的循環伏安圖

表 4.3 各樣品的電化學活性表面積

	Pd(1/4)	Pd(1/8)	Ir(1/4)	Ir(1/8)	Pt(1/4)	Pt(1/8)	Au(1/4)	Au(1/8)	PtRu/C	Pt/C
電化學 活性 表面積 ( $\text{cm}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ )	2.32	2.11	1.39	1.19	1.32	2.00	0.86	0.83	2.31	4.64

#### 4.2.2 氧氣還原反應量測

在前面第二章中曾提到用在催化氧氣還原反應的觸媒常常都以許多不同的元素使 Pt 原子之外圍電子結構或幾何結構改變，使得催化活性提高或是壽命延長，而達到修飾效果。因此，本研究中用來改質的 PtRu/C 觸媒雖然普遍被用於催化甲醇氧化反應，但我們期望將 Ru 成功置換掉之後，用以修飾的元素亦可使這個觸媒適用於催化氧氣還原反應，甚至獲得比用於氧氣還原反應的 Pt/C 商用觸媒更好之催化效果。

對於觸媒活性大小的判斷來說，在未將質量活性與比活性算出來進一步比較之前，氧化還原曲線常為了解觸媒對氧氣還原反應催化效果的工具之一。圖 4.5 為修飾前後的 PtRu/C 觸媒以及 Pt/C 觸媒之氧氣還原反應曲線。在圖中尚未達到擴散平衡電流的區域選擇一個固定電壓，各曲線所對到的電流密度若是越大，則表示對氧氣還原反應的催化活性越佳。因此，在圖 4.5 中我們可以看出經過不同元素修飾過後的 PtRu/C 觸媒之氧氣還原活性皆有改善，除了 Au 修飾的樣品，經由 Pd、Ir 和 Pt 修飾過後的催化改進效果最為明顯，其中 Pt 修飾後觸媒活性甚至接近商用 Pt/C 之活性。

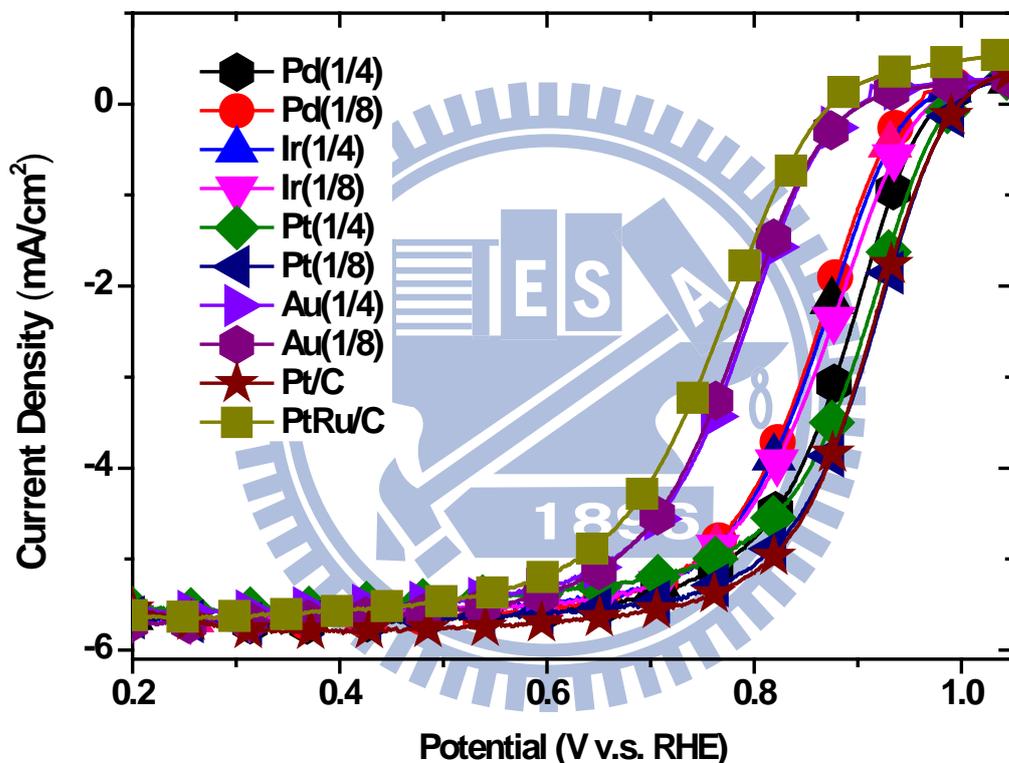


圖 4.5 修飾前後的 PtRu/C 觸媒以及 Pt/C 觸媒之氧氣還原反應活性曲線

然而，通常在提到觸媒催化效果優劣時，質量活性以及比活性這兩個量值是較為被採信的方式。以質量活性來說，無論是催化氧氣還原反應或甲醇氧化反應，觸媒中承載的 Pt 質量越多會造成催化效能的提升，所以在計算觸媒活性時若能除掉承載的 Pt 質量，消去 Pt 質量多寡造成的影響因子，則能夠較為準確地去比較催化活性的好壞。若要再計算得仔細一點，還可以僅考慮真正由氧氣還原反應造成的動力電流 (kinetic current)。利用 Koutecky-Levich equation[53]：

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d}$$

其中  $i$  為實驗上實際量測到的電流值(在本研究中為電壓 0.9V vs.RHE 時,所對應的電流值),  $i_k$  為動力電流,  $i_d$  則為擴散極限電流 (diffusion-limiting current)。把由上式所計算得到的  $i_k$  值再除以觸媒上承載的 Pt 質量,即可得到質量活性。也因為目前 Pt 金屬的價格是以單位重量計價,故質量活性這個判斷標準廣為被工業界所採用。

圖 4.6 是把從 ICP-MS 取得之各樣品中的 Pt 承載質量除掉而得到的質量活性比較圖。如圖 4.6 所示,雖然 PtRu/C 觸媒在經過各種元素修飾後,對氧氣還原反應的質量活性皆有提升,但仍無法勝過商用觸媒 Pt/C。

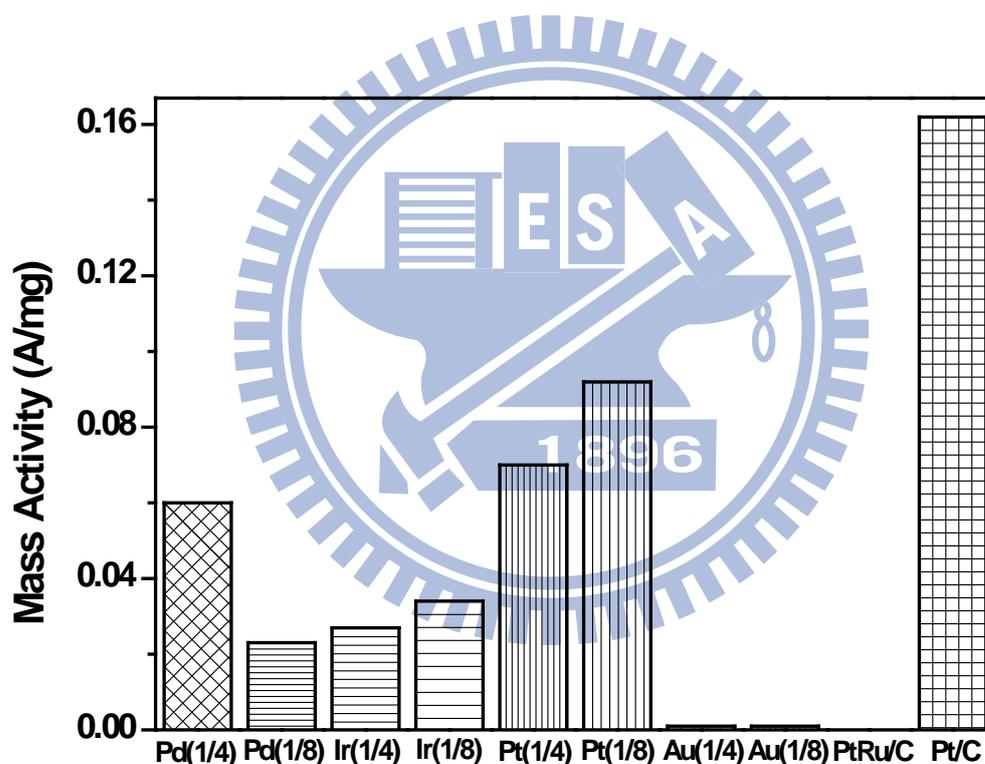


圖 4.6 修飾前後的 PtRu/C 觸媒以及 Pt/C 觸媒之氧氣還原反應催化質量活性

值得注意的一點是：觸媒催化反應進行時主要都只有發生在奈米顆粒之表面部份,若我們以質量活性去了解觸媒效能的好壞,也會把位於內層沒有參與催化的 Pt 原子給考慮進去,這也使得判斷上會有誤差存在。因此,若我們將動力電流  $i_k$  去除之前 4.2.1 提到的電化學活性表面積,變成僅考慮表面有催化作用的 Pt 原子的話,這樣對催化效能高低的判斷依據會更為準確,稱為比活性。圖 4.7 表示的是以 4.2.1 中算出之各樣品的電化學活性表面積去除上各樣

品承載的 Pt 質量後得到的比活性圖。從圖中可以看出經過 Pd、Ir 以及 Au 修飾的 PtRu/C 的比活性皆有顯著提升，而兩個由 Pt 修飾過後的觸媒比活性還超過了商用的 Pt/C 觸媒。

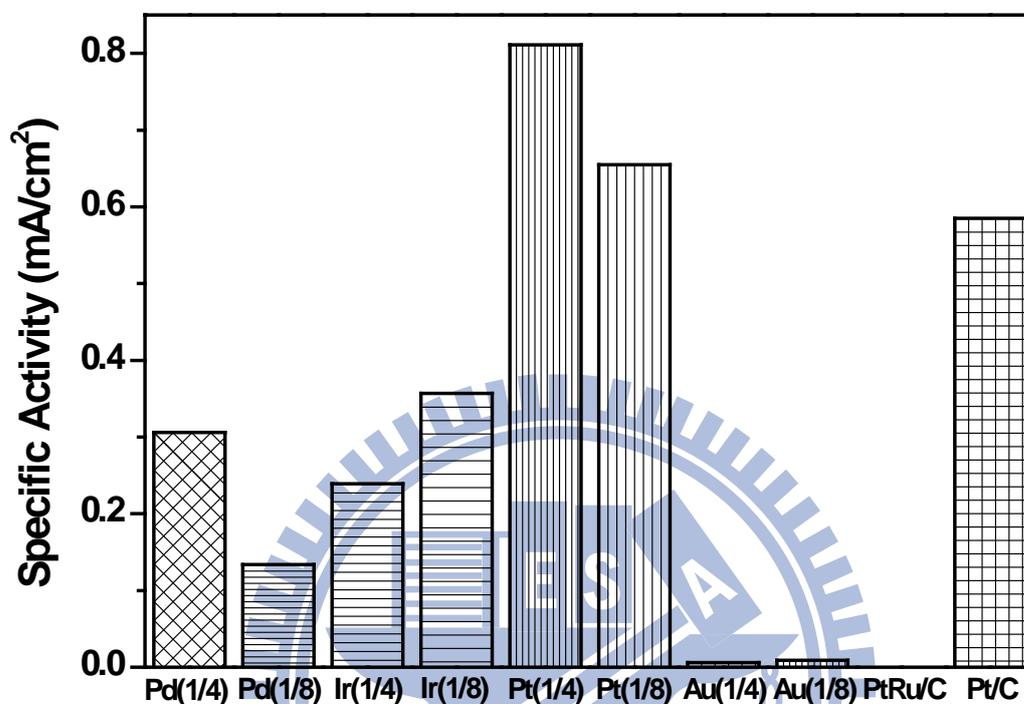


圖 4.7 修飾前後的 PtRu/C 觸媒以及 Pt/C 觸媒之氧氣還原反應催化比活性

#### 4.2.3 甲醇氧化反應量測

圖 4.8 為甲醇氧化循環伏安圖，X 軸為電壓，Y 軸為電流密度，這個圖通常可以被用來提供我們了解觸媒對甲醇催化的活性大小。圖中標為  $I_f$  的地方為正向掃描電流峰值 (Peak Current in Forward Scan)，透過這個  $I_f$  值，我們可以知道在甲醇氧化反應的過程中有多少的甲醇被氧化，這個值越高就表示越多的甲醇被氧化，故可被運用來評估觸媒催化甲醇氧化的能力。

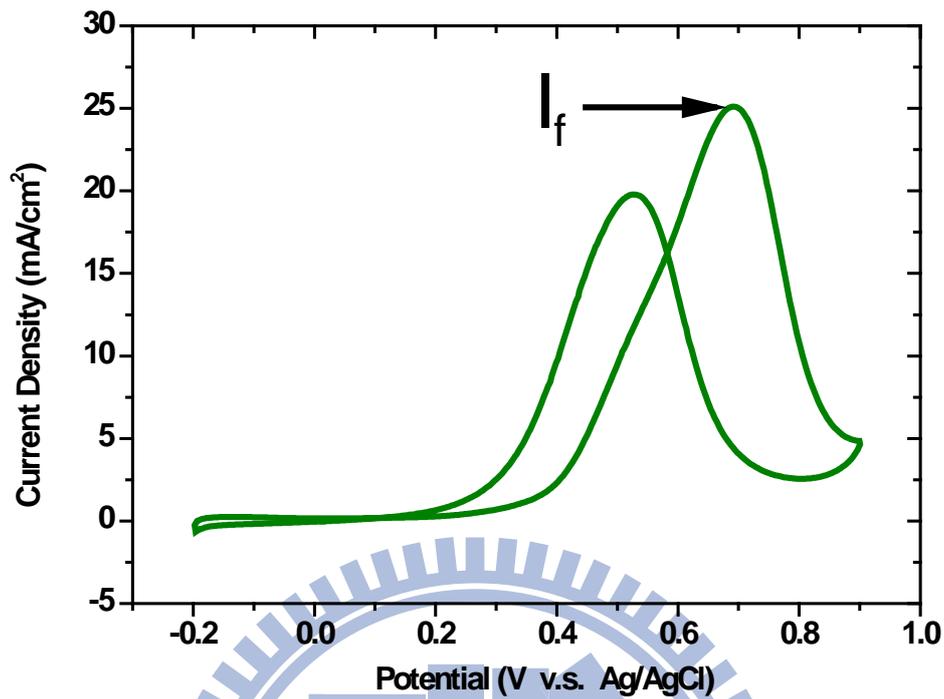


圖 4.8 甲醇氧化循環伏安曲線示意圖

圖 4.9 為本研究中修飾前後的 PtRu/C 觸媒之甲醇氧化循環伏安圖，我們可以很明顯地看到經由 Pd 和 Pt 修飾過的 PtRu/C 觸媒的  $I_f$  值比起未經修飾的 PtRu/C 觸媒的  $I_f$  值還要高，而經 Au 和 Ir 修飾的樣品和 PtRu/C 觸媒的  $I_f$  值比較，則沒有明顯的變高的情況。這圖也顯示出 Pd 和 Pt 修飾的 PtRu/C 觸媒對於甲醇氧化反應較有改善。

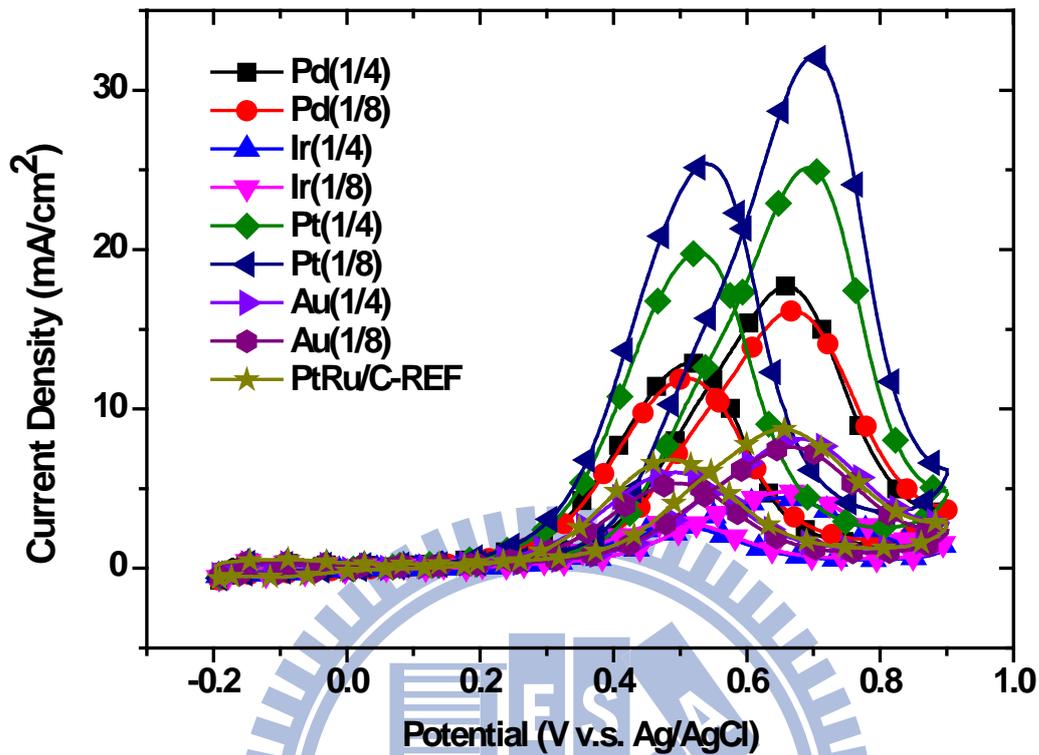


圖 4.9 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之甲醇氧化循環伏安圖

然而，如同前面 4.2.2 討論氧氣還原反應的部份所示，若要再更精準地了解觸媒對化學反應的催化效能，就必須算出其質量活性與比活性來比較。甲醇氧化的催化質量活性部份，我們是以  $I_p$  值除上各樣品之 Pt 承載量（由 ICP-MS 之數據決定）所得出。圖 4.10 即為經過計算後所得到的 PtRu/C 觸媒於修飾前後之甲醇氧化反應催化質量活性，雖然經過 Au 和 Ir 修飾的 PtRu/C 觸媒並沒有辦法使質量活性得到提升，但是從圖中可以看到經由 Pt 以及 Pd 修飾後的 PtRu/C 觸媒的質量活性明顯增加了。值得注意的一點是，如表 4.4 所顯示，我們把其中效能改善最優異的 Pt 修飾樣品，以質量活性的增加量和 Pt 重量增加量去計算，算出對於 Pt(1/4) 樣品而言，在奈米顆粒上以置換方式增加了 22.7% 的 Pt 量就可以得到多 135% 的質量活性改善，而在 Pt(1/8) 樣品上，更是僅增加 14.02% 的 Pt 量就能得到多 222% 的質量活性改善。對於這樣僅以少量 Pt 修飾就能獲得大幅度效能改善的結果，我們也將在後面以 X 光吸收光譜分析技術進行討論。

表 4.4 Pt 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之 Pt 承載量與質量活性數據

	Pt 承載量 (mg)	質量活性 (A/mg)	Pt 增加比例 %	質量活性增加比例 %
PtRu/C	1.24	0.14		
Pt(1/4)	1.52	0.32	22.7	135
Pt(1/8)	1.41	0.45	14.0	222

另一方面，在比活性的計算部份，我們則是將  $I_f$  值除上由表 4.3 得到之各樣品的電化學活性表面積來得到比活性值，結果如圖 4.11 所示。從圖 4.11 中可以發現，經由 Pd、Pt 和 Au 修飾過後的 PtRu/C 觸媒之比活性皆有明顯提升，而 Ir 則是和在質量活性部份討論的一樣，並沒有改善的情況。

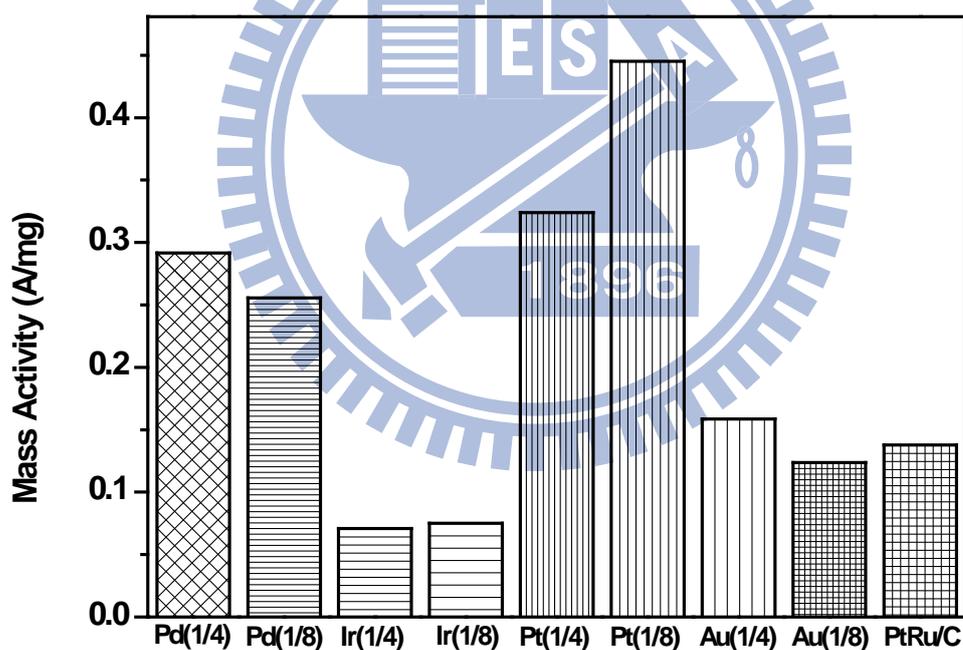


圖 4.10 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之甲醇氧化反應催化質量活性比較圖

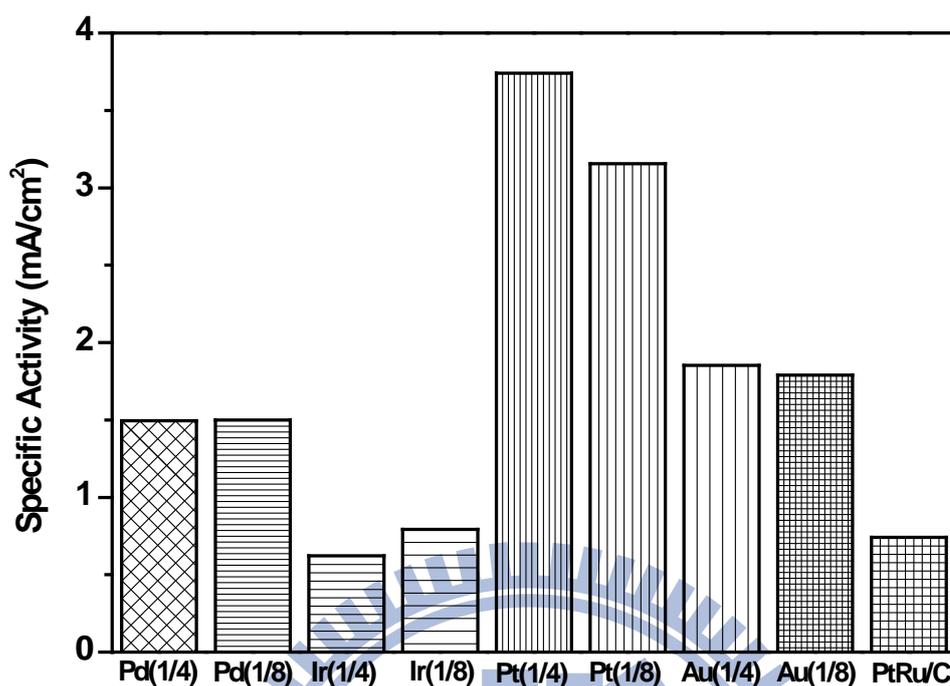


圖 4.11 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之甲醇氧化反應催化比活性比較圖

#### 4.2.4 抗 CO 毒化程度之量測

在前面我們曾多次提到在甲醇氧化反應中，中間產物 CO 佔據 Pt 觸媒的活性位置，會進一步造成 Pt 的毒化，並使觸媒催化活性下降。因此，我們也想了解 PtRu/C 觸媒在經過修飾後，除了催化活性的提升，抗 CO 毒化的能力是否也能改進。圖 4.12 為我們對觸媒施加 0.4V 電位一個小時以了解抗 CO 毒化能力之示意圖。從圖中我們可以看到以 1/4 Pd 和 Pt 修飾後的三個樣品之抗 CO 能力有顯著的提升。

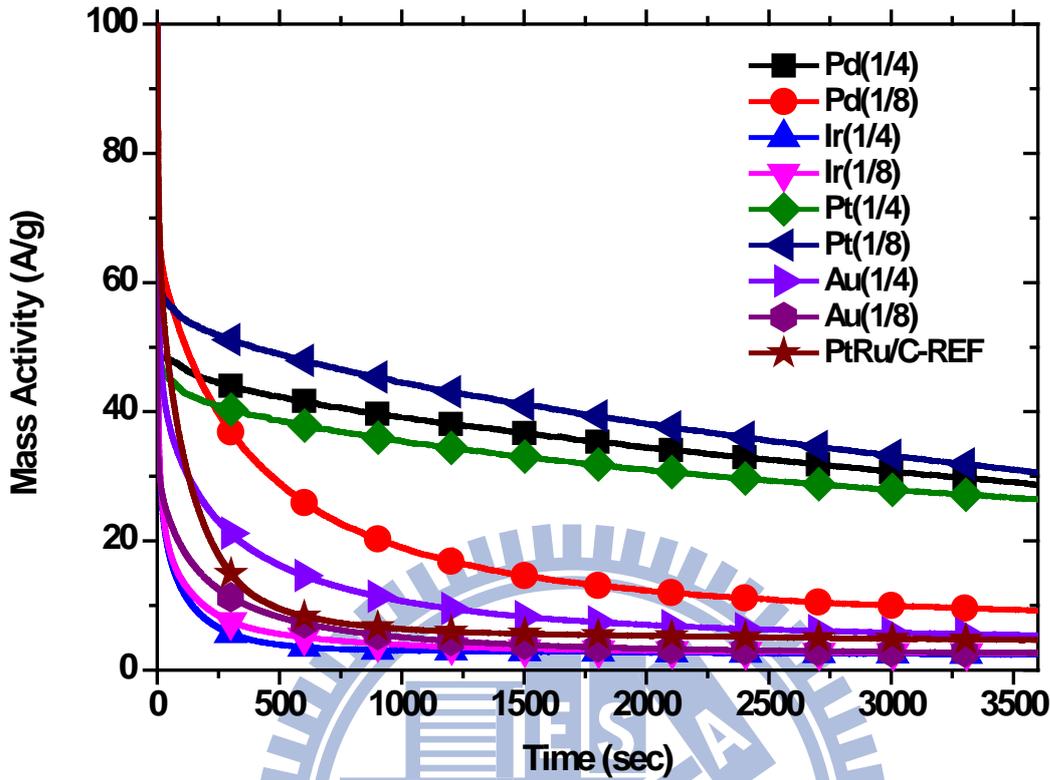


圖 4.12 修飾前後之 PtRu/C 觸媒之抗 CO 毒化示意圖

### 4.3 X 光吸收光譜分析

#### 4.3.1 X 光吸收近邊緣結構

利用同步輻射的特定 X 光能量打入樣品，使得內層電子剛好可以被激發到外層空軌域上而造成吸收的突增處被稱做吸收邊緣。在吸收邊緣能量高 0 到 40eV 處稱為 X 光吸收近邊緣結構 (XANES, X-ray Absorption Near-Edge Structure)。在 XANES 的區域，電子因躍升產生的能量偏移會和氧化數的變化有關聯性。

圖 4.13 為修飾前後的 PtRu/C 觸媒和 Ru 參考樣品之 Ru K-edge XANES 圖型，吸收邊緣 (edge) 部份表示的是 Ru 內層電子從 1s 軌域跳躍到 5p 軌域。一般在 K-edge 的 XANES 圖形上我們會藉由觀察 edge 能量的偏移來判定氧化數的改變情況，若 5p 軌域上可供電子填入的空缺越多，edge 會往高能量方向移動，若 5p 軌域上可供電子填入的空缺越少，edge 則會往低能量方向移動。圖 4.14 為修飾前後的 PtRu/C 觸媒和 Ru 參考樣品之 Ru K-edge 吸收邊緣能量差異放大圖，從圖中我們可以看到做為參考樣品的 Ru Foil (Ru 氧化數為零) 在能量相對較低處，而其他不論是修飾前或修飾後的 PtRu/C 觸媒皆在比 Ru Foil 能量還要高的地方，這表示所有樣品的 5p 軌域上可供電子填入的空缺多，故呈現偏氧化態的情況，氧化數也都大

於零。另外再對修飾前後的樣品進行比較，可看出經過我們的實驗步驟後，所有樣品的 Ru K-edge 吸收邊緣都往較低能量的地方移動，顯示出樣品上的 Ru 變為更接近金屬態。

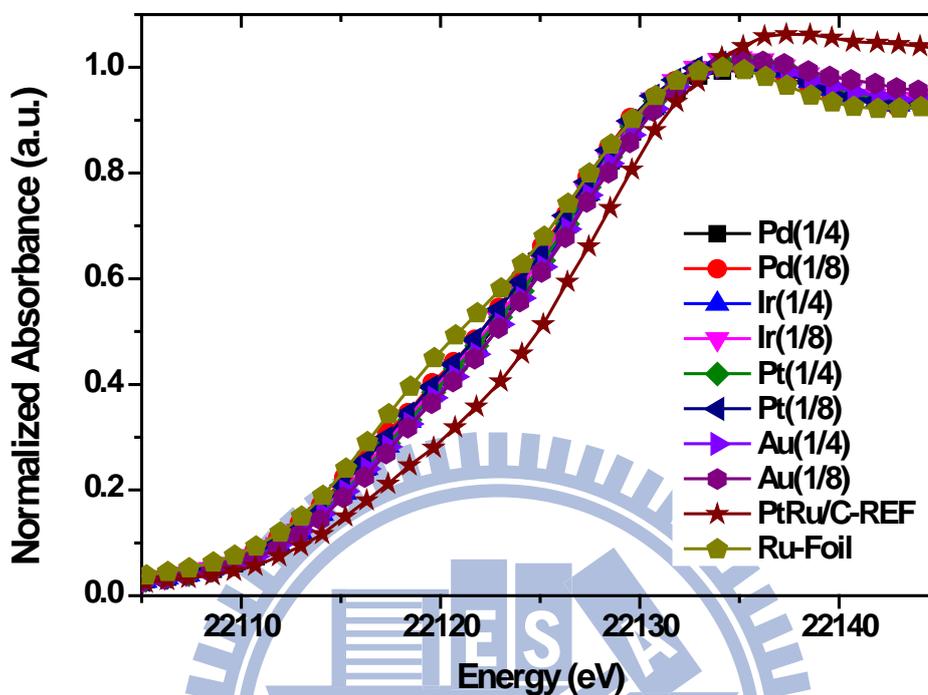


圖 4.13 修飾前後的 PtRu/C 觸媒和 Ru 參考樣品之 Ru K-edge XANES 圖型

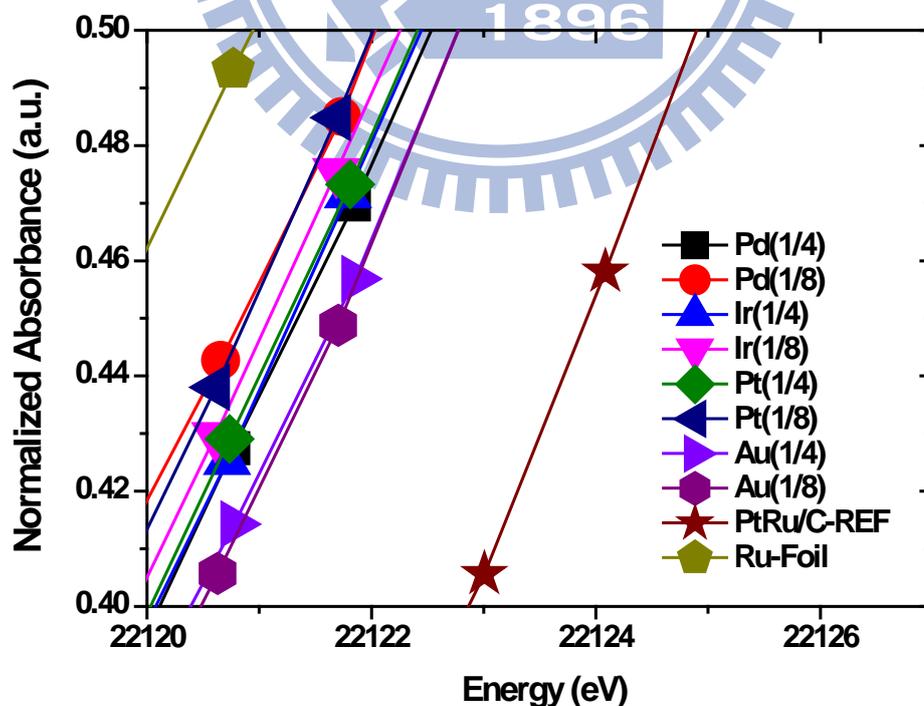


圖 4.14 修飾前後的 PtRu/C 觸媒和 Ru 參考樣品之 Ru K-edge 吸收邊緣能量差異放大圖

圖 4.15 為修飾前後的 PtRu/C 觸媒和 Pt 參考樣品之 Pt L<sub>III</sub>-edge XANES 圖型，吸收邊緣 (edge) 部份表示的是 Pt 內層 2p<sub>3/2</sub> 軌域跳躍到 5d<sub>5/2</sub> 軌域。就像在 K-edge 圖一樣，我們亦可以藉由 L<sub>III</sub>-edge 的圖去獲知氧化數變動的情況，但跟 K-edge 圖不同的是，L<sub>III</sub>-edge 是要觀察 edge 的峰值大小，由峰值大小判斷氧化數的高低。若 edge 峰值越高，表示 5d<sub>5/2</sub> 軌域可供電子填入的空缺越多，氧化數越高，反之，edge 峰值越低，則顯示出 5d<sub>5/2</sub> 軌域可供電子填入的空缺越少。圖 4.16 為修飾前後的 PtRu/C 觸媒和 Pt 參考樣品之 Pt L<sub>III</sub>-edge 之吸收峰放大圖，圖中可以看出做為參考樣品的 Pt Foil (Pt 氧化數為零) 的吸收峰值比所有樣品都小，這表示修飾前後的 PtRu/C 觸媒皆處在氧化態。再比較修飾前後的樣品，經過我們實驗製程的 PtRu 觸媒之 edge 峰值呈現下降的情形，這也表示修飾前的 PtRu/C Pt 氧化數比起其它樣品離金屬態更遠，氧化數也因此較高。

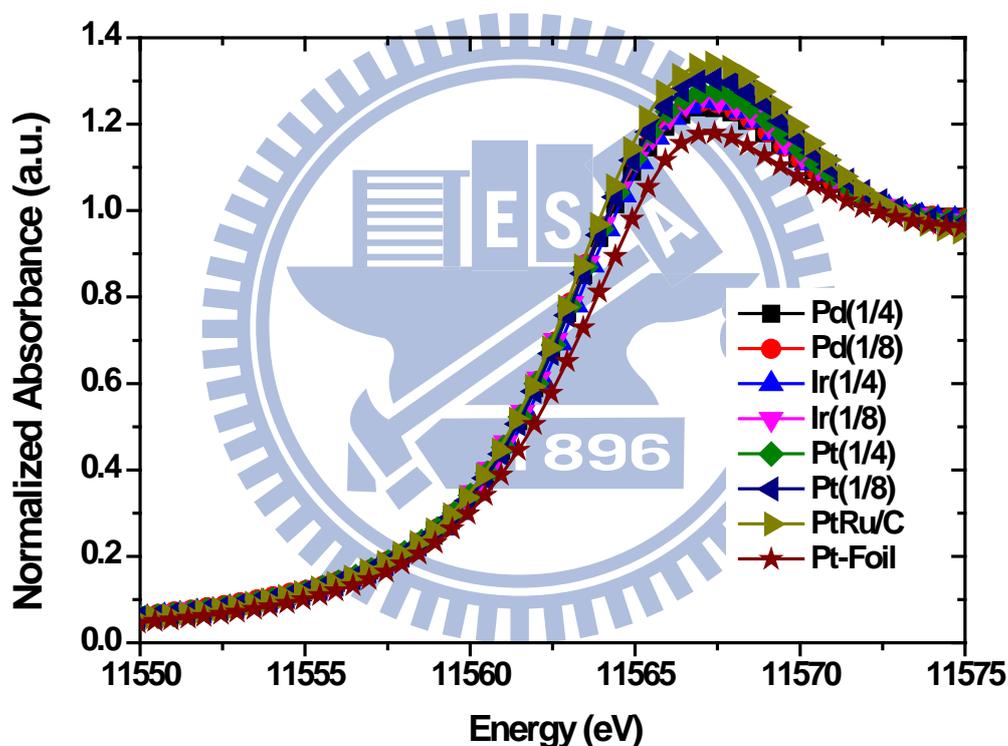


圖 4.15 修飾前後的 PtRu/C 觸媒和 Pt 參考樣品之 Pt L<sub>III</sub>-edge XANES 圖型

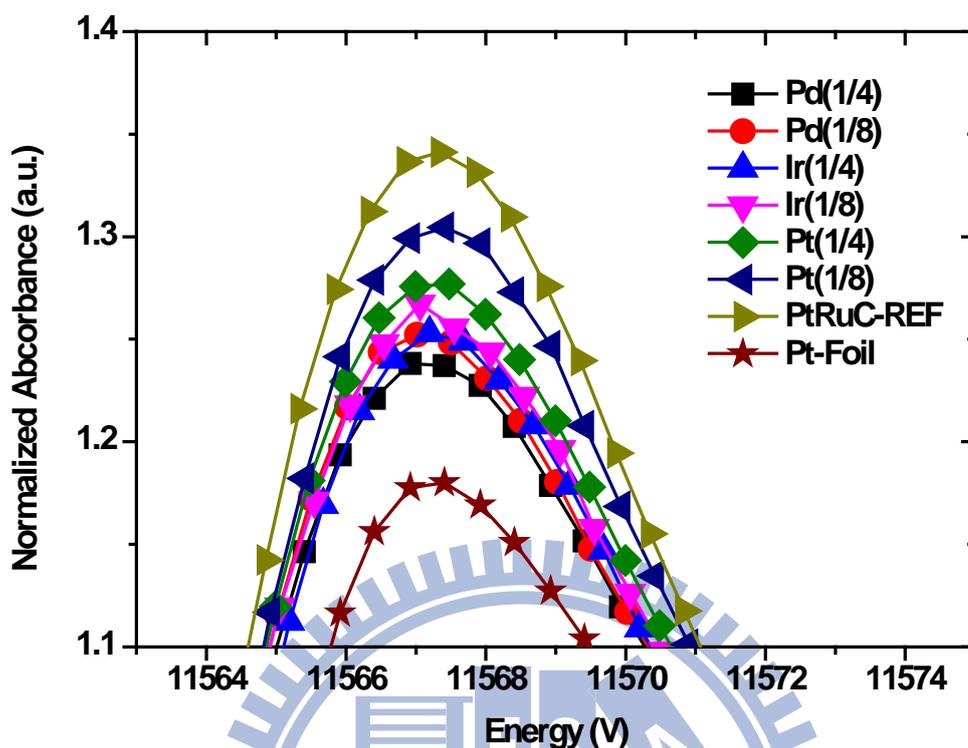


圖 4.16 修飾前後的 PtRu/C 觸媒和 Pt 參考樣品之 Pt L<sub>III</sub>-edge 之吸收峰放大圖

#### 4.3.2 延伸 X 光吸收微細結構分析

延伸 X 光吸收微細結構 (EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure) 是藉由入射 X 光打到中心原子造成的散射波和鄰近原子的背向散射 (Back-Scattering) 波相互間的建設性與破壞性干涉來獲取鄰近原子的配位數、鍵長及排列情形的分析方法。

由前幾個章節的數據裡，我們可以發現經過微量 Pt 表面修飾後的 PtRu/C 觸媒對氧氣還原反應的比活性、甲醇氧化反應的催化以及抗 CO 毒化的情形都表現出改善的效果。但因為 PtRu/C 觸媒被廣泛地運用於催化甲醇氧化反應，故在這邊我們將運用 EXAFS 對 Pt 表面修飾 PtRu/C 觸媒協助甲醇氧化反應活性之改善深入討論。

圖 4.17 為經 Pt 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之 Ru K-edge 之配適 (fitting) 前後比較圖。以 Artemis 軟體經過 fitting 後的 R-factor 皆小於優質數據要求的 0.02, fitting 的 R 空間範圍為 1.7~2.73 Å。圖中樣品名稱的後面標示 raw 者為經過 Athena 軟體處理過後的 R 空間圖。

經過 fitting 後的中心原子周圍相關數據列於表 4.5 中，由表中我們可以看出經 Pt 置換過後，Pt(1/4) 樣品的 Ru 原子周圍的 Ru-Pt 鍵的量提升，Ru-Ru 鍵結比例則減少，而 Ru-Ru 鍵結比修飾前的 PtRu/C 還要多的原因是：被置換掉的多數都是表面的 Ru，留下的多半是內部的

高配位數 Ru，所以造成 Ru-Ru 鍵的量在置換反應後的有所上升。而在圖中我們可以看出 1/8 Pt 置換量之樣品的 Ru 周圍原子也呈現和 Pt(1/4)類似的情形，即 Ru-Pt 鍵結比例亦較未修飾前有提升的現象，但因為 Pt 置換的量沒有 1/4Pt 來得多，故 Ru 旁的 Ru-Ru 和 Ru-Pt 的鍵結相較於 Pt(1/4)的樣品低一些。

圖 4.18 為經 Pt 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之 Pt L<sub>III</sub>-edge 之配適 (fitting) 前後比較圖。以 Artemis 軟體經過 fitting 後的 R-factor 皆小於優質數據要求的 0.02，fitting 的 R 空間範圍為 1.9~3.17Å。圖中樣品名稱的後面標示 raw 者為經過 Athena 軟體處理過後的 R 空間圖。

表 4.6 所示的則是 Pt 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之 fitting 後的中心原子周圍相關數據。從表中我們可以比較 1/4 Pt 量修飾的 PtRu 觸媒和未修飾的 PtRu/C 觸媒，Pt 原子旁 Pt-Pt 的配位數由 3.87 上升到 5.71，而 1/8Pt 量修飾的 PtRu 觸媒 Pt-Pt 的配位數則因為置換上去的 Pt 量沒有 Pt(1/4)的多，只從 3.87 上升到 4.69。而在 Pt-Ru 鍵的比較部份，經過 Pt 修飾的兩個樣品之 Pt-Ru 配位數比起未修飾的 PtRu/C 觸媒皆有上升，但我們可以發現，在 Pt(1/8)的樣品內 Pt-Ru 鍵結的量和比例比起 Pt(1/4)還多，很可能是造成 Pt(1/8)質量活性表現較好的因素之一。

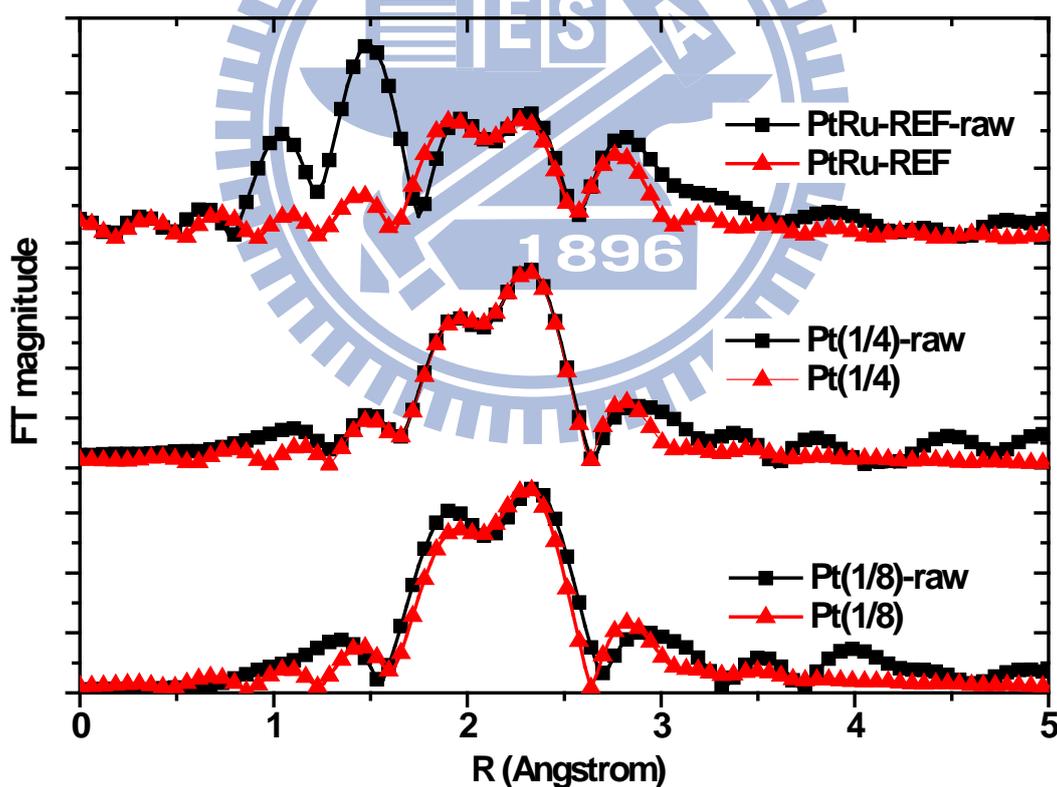


圖 4.17 經 Pt 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之 Ru K-edge 之 fitting 前後比較圖

表 4.5 以 Pt 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之 Ru K-edge 圖 fitting 後的結果

	鍵結種類	配位數, N	鍵長, R (Å)	鍵結能量偏 離值, $\Delta E_0$ (eV)	Debye-Waller 因子, $\Delta \sigma_j^2$ ( $\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ )
PtRu/C-REF	Ru-Ru	1.76	2.650	-10.58	5.00
	Ru-Pt	3.68	2.715	-10.00	8.50
Pt(1/4)	Ru-Ru	3.57	2.642	-13.27	5.83
	Ru-Pt	8.25	2.715	-7.06	15.86
Pt(1/8)	Ru-Ru	3.20	2.640	-14.01	5.50
	Ru-Pt	6.80	2.715	-6.81	14.43

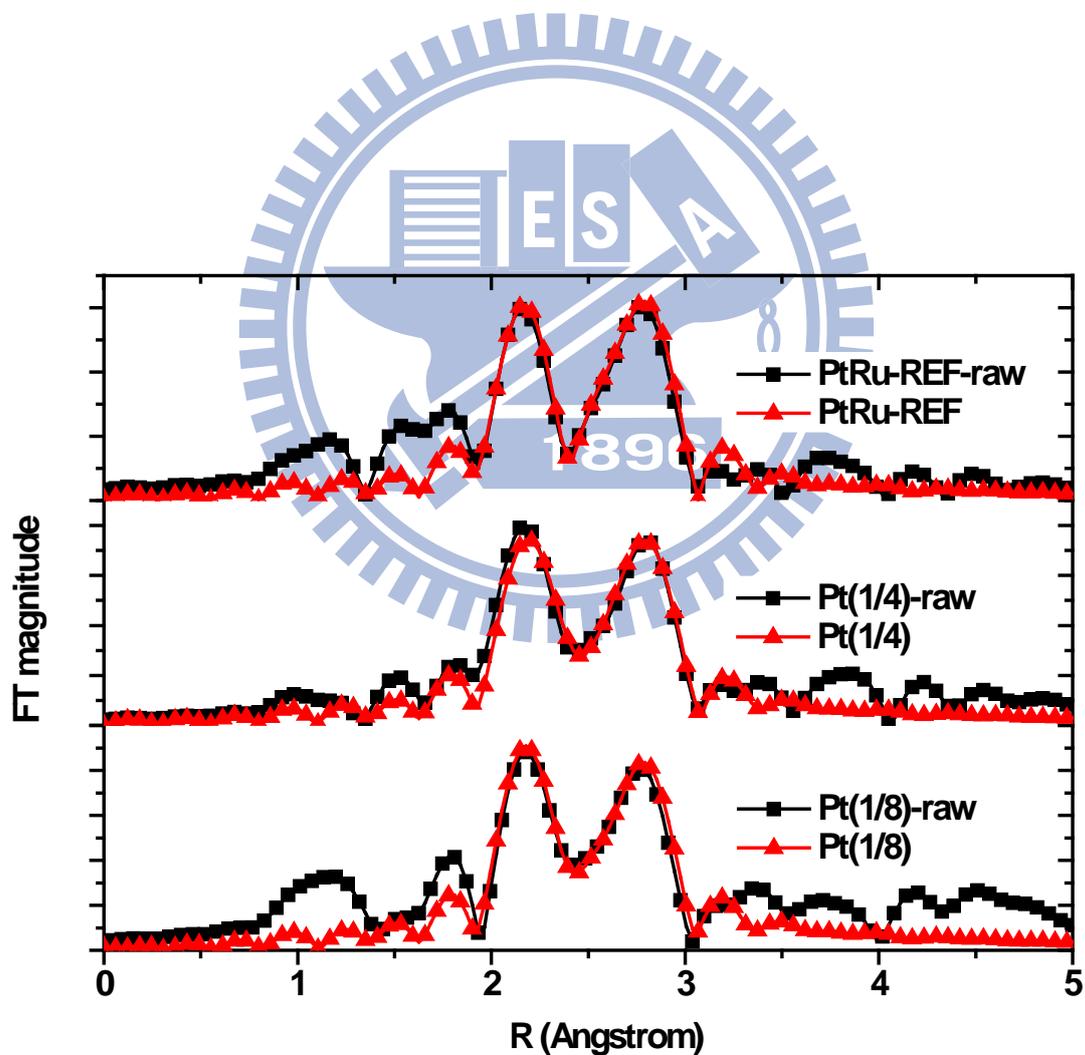
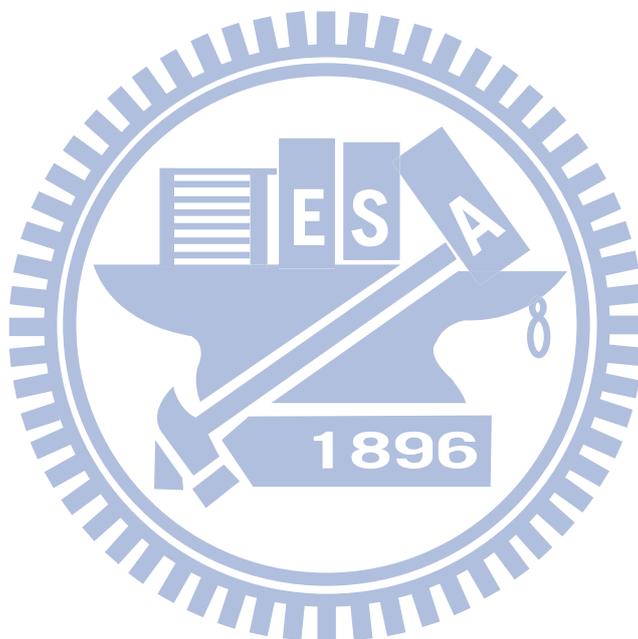


圖 4.18 經 Pt 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之 Pt L<sub>III</sub>-edge 之 fitting 前後比較圖

表 4.6 以 Pt 修飾前後的 PtRu/C 觸媒之 Pt L<sub>III</sub>-edge 圖 fitting 後的結果

	鍵結種類	配位數, N	鍵長, R (Å)	鍵結能量偏 離值, $\Delta E_0$ (eV)	Debye-Waller 因子, $\Delta \sigma_j^2$ ( $\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ )
PtRu/C-REF	Pt-Ru	1.42	2.72	7.61	4.45
	Pt-Pt	3.87	2.74	6.66	5.08
Pt(1/4)	Pt-Ru	1.59	2.70	6.20	3.12
	Pt-Pt	5.71	2.72	5.17	6.07
Pt(1/8)	Pt-Ru	1.83	2.71	5.74	4.37
	Pt-Pt	4.69	2.74	7.20	5.31



## 第五章 結論和未來展望

在本研究中我們透過 XRD 和 ICP-MS 了解到利用置換反應的確可以在奈米顆粒表面上進行微量的修飾，也利用 Scherrer's Equation 去計算 XRD 圖型算出 PtRu 觸媒上 Pt 的奈米顆粒大小，即使經過修飾後也在 5nm 以下，並進一步以 TEM 針對形貌做了確認。

電化學的測試結果顯示出：經過 Pt、Pd 和 Au 修飾後的 PtRu/C 觸媒對於改進甲醇氧化反應的催化效果很有幫助，這點從比活性以及質量活性上升的情形可以看出，且以 Pt 和 Pd 修飾後改進的情形更為明顯，在 Pt 修飾的方面，甚至以微量的修飾就可以大幅度提升質量活性；而 Pt 和 Pd 修飾後的 PtRu/C 觸媒對於甲醇氧化反應中抗 CO 毒化能力亦可以有所改善。對於氧氣還原反應，經過 Pd、Au 和 Ir 修飾的 PtRu/C 觸媒仍無法有效催化，但經過 Pt 修飾過的 PtRu/C 觸媒雖在質量活性方面的無法超越商用的 Pt/C 觸媒，卻在比活性方面卻展現出了高於 Pt/C 觸媒的催化效能。

XANES 的結果顯示出經過我們的實驗步驟，PtRu/C 上的 Pt 和 Ru 都會更為接近還原態。而 EXAFS 則協助我們觀察到置換的現象，對於 Ru 原子來說，Pt 修飾過後周圍的 Ru-Pt 鍵結的比例變高，也是造成甲醇氧化催化效能提升的可能原因。以 Pt 原子來說，Pt 修飾過後周圍的 Pt-Ru 鍵結對 Pt-Pt 鍵結的比例變高，也和以 Ru 為中心原子來看得到相同的結論，對於甲醇氧化催化的效能有所改善。

本研究中顯示出 Au 和 Ir 修飾後對催化甲醇氧化和氧氣還原反應並無明顯改善，但我們認為未來若可以改變修飾量或是增長實驗步驟中迴流的時間，可能會對於置換反應修飾觸媒有協助的效果。另外，臨場 (In-situ) 的 XAS 技術近年來已逐漸運用到許多研究領域上，但若將其運用於複雜的置換反應研究，或許可以得到更為詳細的機制，如此一來，不僅對科學上的現象有深層的了解，將微量修飾的特點運用於工業上也能得以實現。

## 第六章 參考文獻

- [1] Steele BCH, Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. 2001;414(6861):345-52.
- [2] R. O'Hayre et al. *Fuel Cell Fundamentals*. New York: John Wiley & Sons; 2006.
- [3] Litster S, McLean G. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*. 2004;130(1-2):61-76.
- [4] Yeager E. Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure. *Journal of Molecular Catalysis*. 1986;38(1-2):5-25.
- [5] Maruyama J, Inaba M, Ogumi Z. Rotating ring-disk electrode study on the cathodic oxygen reduction at Nafion®-coated gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998;458(1-2):175-82.
- [6] Markovic N, Gasteiger H, Ross PN. 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.
- [7] Blizanac BB, Ross PN, Marković 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.
- [8] K. K. *Electrochemical oxygen technology*. New York: John Wiley & Sons.; 1992.
- [9] X. Z. Yuan HW. *PEM Fuel Cell electrocatalysts and catalyst layer fundamental and application*. London: Springer; 2008.
- [10] Stamenkovic VR, Mun BS, Arenz M, Mayrhofer KJJ, Lucas CA, Wang G, et al. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nat Mater*. 2007;6(3):241-7.
- [11] Zhang J, Mo Y, Vukmirovic MB, Klie R, Sasaki K, Adzic RR. Platinum monolayer electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction: Pt monolayer on Pd(111) and on carbon-supported Pd nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(30):10955-64.
- [12] Markovic N. Nanosegregated cathode catalysts with ultra-low platinum loading. 2010 DOE Hydrogen Program Annual Merit Review FC-006 2011.
- [13] Shao M, Sasaki K, Marinkovic NS, Zhang L, Adzic RR. Synthesis and characterization of platinum monolayer oxygen-reduction electrocatalysts with Co-Pd core-shell nanoparticle supports. *Electrochemistry Communications*. 2007;9(12):2848-53.
- [14] Bliznakov S, Vukmirovic M, Yang L, Sutter E, Adzic RR. Pt Monolayer on electrodeposited Pd nanostructures-advanced cathode catalysts for PEM Fuel Cells. *ECS Transactions*. 2011;41(1):1055-66.
- [15] Vukmirovic MB, Zhang J, Sasaki K, Nilekar AU, Uribe F, Mavrikakis M, et al. Platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*. 2007;52(6):2257-63.

- [16] Shao MH, Sasaki K, Liu P, Adzic RR. Pd<sub>3</sub>Fe and Pt monolayer-modified Pd<sub>3</sub>Fe electrocatalysts for oxygen reduction. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2007;221(9-10):1175-90.
- [17] Russell AE, Tessier B, Wise A, Rose A, Price SW, Richardson PW, et al. In situ XAS studies of core-shell PEM Fuel Cell catalysts: The opportunities and challenges. *ECS Transactions*. 2011;41(1):55-67.
- [18] Haug Aea. Stability of a Pt-Pd core-shell catalyst: a comparative fuel cell and RDE study. 218th ECS Meeting Las Vegas: The Electrochemical Society 2010.
- [19] Knupp S, Vukmirovic M, Haldar P, Herron J, Mavrikakis M, Adzic R. Platinum monolayer electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction: Pt monolayer on carbon-supported PdIr nanoparticles. *Electrocatalysis*. 2010;1(4):213-23.
- [20] Xing Y, Cai Y, Vukmirovic MB, Zhou W-P, Karan H, Wang JX, et al. Enhancing oxygen reduction reaction activity via Pd–Au alloy sublayer mediation of Pt monolayer electrocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010;1(21):3238-42.
- [21] Wang JX, Inada H, Wu L, Zhu Y, Choi Y, Liu P, et al. Oxygen reduction on well-defined core–shell nanocatalysts: particle size, facet, and Pt shell thickness effects. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131(47):17298-302.
- [22] Gong K, Su D, Adzic RR. Platinum-monolayer shell on AuNi<sub>0.5</sub>Fe nanoparticle core electrocatalyst with high activity and stability for the oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society*. 2010;132(41):14364-6.
- [23] Ball SC, Burton SL, Fisher J, O'Malley R, Tessier BC, Theobald B, et al. Structure and activity of novel Pt core-shell catalysts for the oxygen reduction reaction. *ECS Transactions*. 2009;25(1):1023-36.
- [24] Frelink T, Visscher W, van Veen JAR. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. *Surface Science*. 1995;335(0):353-60.
- [25] Zhu Y, Uchida H, Yajima T, Watanabe M. Attenuated total reflection–Fourier transform infrared study of methanol oxidation on sputtered Pt film electrode. *Langmuir*. 2000;17(1):146-54.
- [26] Yajima T, Uchida H, Watanabe M. In-Situ ATR-FTIR spectroscopic study of electro-oxidation of methanol and adsorbed CO at Pt–Ru Alloy. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(8):2654-9.
- [27] Manasilp A, Gulari E. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002;37(1):17-25.
- [28] Justin P, Hari Krishna Charan P, Ranga Rao G. High performance Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C electrocatalysts for methanol electrooxidation in acidic media. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;100(3–4):510-5.
- [29] García-Rodríguez S, Somodi F, Borbáth I, Margitfalvi JL, Peña MA, Fierro JLG, et al. Controlled synthesis of Pt-Sn/C fuel cell catalysts with exclusive Sn–Pt interaction:

Application in CO and ethanol electrooxidation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;91(1–2):83-91.

- [30] Lim D-H, Choi D-H, Lee W-D, Lee H-I. A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalyst for low-temperature fuel cell; its electrocatalytic activity and long-term durability. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;89(3–4):484-93.
- [31] Kim HJ, Choi SM, Green S, Tompsett GA, Lee SH, Huber GW, et al. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;101(3–4):366-75.
- [32] Desai S, Neurock M. A first principles analysis of CO oxidation over Pt and Pt66.7%Ru33.3% (111) surfaces. *Electrochimica Acta*. 2003;48(25–26):3759-73.
- [33] Waszczuk P, Lu GQ, Wieckowski A, Lu C, Rice C, Masel RI. UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis. *Electrochimica Acta*. 2002;47(22–23):3637-52.
- [34] Watanabe M, Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1975;60(3):267-73.
- [35] Liu H, Song C, Zhang L, Zhang J, Wang H, Wilkinson DP. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2006;155(2):95-110.
- [36] Lizcano-Valbuena WH, Paganin VA, Gonzalez ER. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with PtRu/C catalysts. *Electrochimica Acta*. 2002;47(22 – 23):3715-22.
- [37] Fujiwara N, Yasuda K, Ioroi T, Siroma Z, Miyazaki Y. Preparation of platinum–ruthenium onto solid polymer electrolyte membrane and the application to a DMFC anode. *Electrochimica Acta*. 2002;47(25):4079-84.
- [38] Dickinson AJ, Carrette LPL, Collins JA, Friedrich KA, Stimming U. Preparation of a Pt Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications. *Electrochimica Acta*. 2002;47(22–23):3733-9.
- [39] Takasu Y, Fujiwara T, Murakami Y, Sasaki K, Oguri M, Asaki T, et al. Effect of structure of carbon-supported PtRu electrocatalysts on the electrochemical oxidation of methanol. *Journal of The Electrochemical Society*. 2000;147(12):4421-7.
- [40] Steigerwalt ES, Deluga GA, Cliffel DE, Lukehart CM. A Pt–Ru/Graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a Direct-Methanol Fuel Cell anode catalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105(34):8097-101.
- [41] Watanabe M, Uchida M, Motoo S. Preparation of highly dispersed Pt + Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1987;229(1–2):395-406.
- [42] Radmilovic V, Gasteiger HA, Ross PN. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. *Journal of Catalysis*. 1995;154(1):98-106.

- [43] Castro Luna AM, Camara GA, Paganin VA, Ticianelli EA, Gonzalez ER. Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications*. 2000;2(4):222-5.
- [44] Hills CW, Mack NH, Nuzzo RG. The size-dependent structural phase behaviors of supported bimetallic (Pt–Ru) nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107(12):2626-36.
- [45] Liu Y, Qiu X, Chen Z, Zhu W. A new supported catalyst for methanol oxidation prepared by a reverse micelles method. *Electrochemistry Communications*. 2002;4(7):550-3.
- [46] Zhang X, Chan K-Y. Water-in-Oil Microemulsion synthesis of Platinum–Ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties. *Chemistry of Materials*. 2002;15(2):451-9.
- [47] Solla-Gullón J, Vidal-Iglesias FJ, Montiel V, Aldaz A. Electrochemical characterization of platinum–ruthenium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. *Electrochimica Acta*. 2004;49(28):5079-88.
- [48] 謝逸凡. 鉑系觸媒與碳載體電極之電化學研究應用於直接甲醇燃料電池. 國立交通大學, 博士論文, 2010.
- [49] Brown L, Burston. *Chemistry the central science*. 10th ed: Pearson Prentice Hall; 2006.
- [50] 黃淑芬. 含鈦雙金屬(鈦-鉑、鈦-鈮、鈦-鋁)單一來源前驅物的製備與其性質之研究. 國立清華大學, 博士論文, 2004.
- [51] Navessin T, Eikerling M, Wang Q, Song D, Liu Z, Horsfall J, et al. Influence of membrane ion exchange capacity on the catalyst layer performance in an operating PEM fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*. 2005;152(4):A796-A805.
- [52] Liu Z, Ling XY, Guo B, Hong L, Lee JY. Pt and PtRu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources*. 2007;167(2):272-80.
- [53] Lim B, Jiang M, Camargo PHC, Cho EC, Tao J, Lu X, et al. Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction. *Science*. 2009;324(5932):1302-5.