

國立交通大學
材料科學與工程學系

碩士論文

利用電漿輔助原子層沉積系統成長白金奈米顆
粒於二氧化鈦基材
—直接甲醇燃料電池陽極觸媒之應用

Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of Pt
nanoparticles on the TiO_2 substrate as the catalyst
for Direct Methanol Fuel Cells

研 究 生：許世杰

指導教授：潘扶民 教授

中華民國一百零一年七月

國立交通大學
材料科學與工程學系

碩士論文

利用電漿輔助原子層沉積系統成長白金奈米顆
粒於二氧化鈦基材
—直接甲醇燃料電池陽極觸媒之應用

Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of Pt
nanoparticles on the TiO_2 substrate as the catalyst
for Direct Methanol Fuel Cells

研 究 生：許世杰

指 導 教 授：潘扶民 教授

中華民國一百零一年七月

利用電漿輔助原子層沉積系統成長白金奈米顆粒於二氧化鈦基材一直接甲
醇燃料電池陽極觸媒之應用

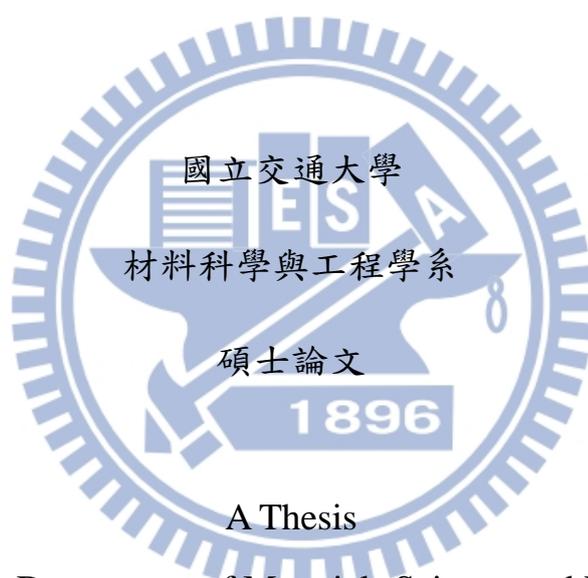
Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of Pt nanoparticles on the TiO₂
substrate as the catalyst for Direct Methanol Fuel Cells

研 究 生：許世杰

Student : Shih-Chieh Hsu

指導教授：潘扶民 教授

Adviser : Fu-Ming Pan



Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master

In Materials Science and Engineering

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

利用電漿輔助原子層沉積系統成長白金奈米顆粒於二氧化鈦基材—直接甲

醇燃料電池陽極觸媒之應用

研究生：許世杰

指導教授：潘扶民 教授

國立交通大學

材料科學與工程學系

摘要

直接甲醇燃料電池最常使用的觸媒為白金，其原因為在甲醇氧化反應 (methanol oxidation reaction, MOR) 當中有優異的電催化特性。在直接甲醇燃料電池研究中，減少觸媒尺寸與優化觸媒分散性為廣泛研究的課題，目的為減少觸媒負載量並增加觸媒對甲醇氧化反應之電化學活性面積。除此之外，若使用金屬氧化物作為白金觸媒的基材，也可增加觸媒之電催化效率。在本研究中，我們使用電漿輔助原子層沉積系統 (plasma enhance atomic layer deposition, PEALD) 沉積白金奈米粒子於二氧化鈦基材上，並且研究隨著白金奈米粒子尺寸的改變對甲醇氧化反應之影響。

利用電漿輔助原子層沉積系統沉積白金奈米粒子於二氧化鈦薄膜上，沉積白金的前驅物為 MeCpPtMe_3 與氧氣，沉積溫度為 200°C 。二氧化鈦基材的製備方式為使用電子束蒸鍍系統沉積於矽晶圓上。控制原子沉積系統的反應圈數可以沉積出不同大小的白金奈米粒子。由掃描式電子顯微鏡和

穿透式電子顯微鏡可以觀察到隨著原子層沉積系統圈數的改變，白金奈米粒子的尺寸在 3nm 至 13nm 之間。

利用循環伏安法和一氧化碳氧化移除法來研究白金/二氧化鈦電極在酸性溶液中對甲醇氧化反應之電催化活性。電極的 MOR 電催化活性和一氧化碳容忍度會隨著原子層沉積系統之反應圈數而改變。我們發現在 PEALD 反應圈數為第 35 圈時，有最好之電化學表現。當 PEALD 反應圈數大於 50 圈時，白金奈米粒子連接成膜，並且對甲醇氧化反應之電化學表現類似於白金薄膜。白金奈米粒子有良好的電催化活性可歸功於白金奈米粒子之尺寸與和二氧化鈦基材之間電荷轉移作用、雙官能基機制發揮的協同效應。白金奈米粒子和二氧化鈦基材之間的電荷轉移作用改變白金表面一氧化碳吸附之性質，有助於一氧化碳被氫氧基氧化之反應，而增進對甲醇氧化之電催化活性。

關鍵詞：直接甲醇燃料電池，原子層沉積系統，甲醇氧化反應，一氧化碳容忍度，白金奈米粒子，二氧化鈦，雙官能基機制，電荷轉移效應

Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of Pt nanoparticles on the TiO₂
substrate as the catalyst for Direct Methanol Fuel Cells

Student : Shih-Chieh Hsu

Adviser : Fu-Ming Pan

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Platinum has a superior electrocatalytic activity toward methanol oxidation reaction (MOR) and, therefore, Pt is the most preferred catalyst used in direct methanol fuel cells (DMFCs). In the present time, the most widely studied subject in DMFC research is to reduce the size and to optimize the distribution of Pt nanoparticles for minimizing the use of the precious Pt catalyst and concurrent increasing the electroactivity surface area (ESA) for methanol oxidation. In addition, metal oxides can be used as the Pt support to enhance the electrocatalytic efficiency of the Pt catalyst. In this works, we used plasma-enhanced atomic layer chemical vapor deposition (PEALD) to deposit Pt nanoparticles on the TiO₂ substrate, and study the electrocatalytic activity of the Pt nanoparticles toward MOR as a function of the particle size.

A TiO₂ thin film was prepared on the Si substrate by electron beam evaporation, and Pt nanoparticles were deposited on the TiO₂ thin film by PEALD at 200°C using MeCpPtMe₃ as the Pt precursor and O₂ as the oxidant of the precursor. The size of Pt nanoparticles can be well controlled by varying the number of the ALD reaction cycle. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) showed that well-dispersed Pt nanoparticles were deposited on the TiO₂ surface and the particle size of Pt nanoparticles was in the range between 3 nm and 13 nm depending on the ALD

cycle number.

Cyclic voltammetry (CV) and CO stripping analysis were performed to study the electrocatalytic activity of the Pt/TiO₂ electrode toward MOR under acidic media. The electrocatalytic activity and the CO tolerance of the electrode are a function of the Pt ALD cycle number. We found that the electrode with a Pt ALD cycle number of 35 had the best electrochemical performance. When the ALD cycle number was larger than 50, Pt nanoparticles coalesced, and the electrode exhibited a electrochemical performance for MOR similar to a Pt thin film. The excellent electrocatalytic activity is ascribed to the synergistic effect of the nanometer sized of Pt nanoparticles and the electronic interaction between the TiO₂ support and the Pt nanoparticles. Charge transfer between Pt nanoparticles and the TiO₂ support may modify CO chemisorption properties on the Pt nanoparticles, thereby facilitating CO oxidation via the bi-functional mechanism and thus improving the electrocatalytic activity of the Pt catalyst toward methanol oxidation.

Keywords: direct methanol fuel cells, DMFC, atomic layer deposition, methanol oxidation reaction, CO tolerance, Pt nanoparticles, TiO₂, bi-functional mechanism, electronic effect

誌謝

首先感謝我的指導教授 潘扶民博士，這兩年來的指導，以及口試委員 許鈺宗博士、 吳樸偉博士以及 張淑閔博士，有你們的參與和建議，使學生的論文更加豐富。再來，我要感謝我的家人在背後的支持與鼓勵，陪我一路上走過艱辛與困難的道路，並鼓勵我勇往直前、不懼艱難。

而實驗上，重守、東原、昱儒、宥浦、文賢、智傑、肇誠、世昌、榮傑、洪笙、阿強、德翰、心弘、均晏、胡恬，感謝你們在實驗上的指導與協助，而這個大家庭也為我帶來了許多歡樂，在研究的道路上並不無聊與孤單。另外，我要感謝我的朋友們，小羊、拔刺、睫毛、劉博、長哥、賈斯汀、Day sun(以上七位，交材動物園)、小莫、Piki 孔、匡軒、建中、青峰、慕蓉等人，在我閒暇之餘，陪我嘗盡新竹美食、玩遍東南西北，有你們的陪伴真是不錯。再來要感謝系排的大家，這兩年來經過大大小小的比賽，有歡樂，也有不甘願，不過最重要的是能夠和大家一起開心的打排球，希望畢業後能夠再回來交大跟大家一起 play，成為當了工程師後的一點小娛樂。最後，再次謝謝大家這兩年來的指導、陪伴、以及鼓勵，有你們真好!

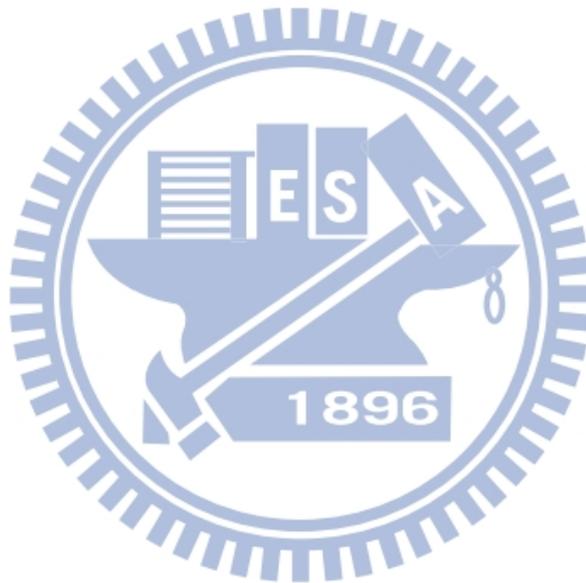
目錄

摘要	I
Abstract	III
誌謝	V
目錄	VI
表目錄	VIII
圖目錄	IX
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	3
2.1 燃料電池	3
2.1.1 燃料電池原理	3
2.1.2 燃料電池分類與介紹	4
2.1.3 燃料電池的問題與解決方法	6
2.2 直接甲醇燃料電池	7
2.3 甲醇和一氧化碳在白金上的氧化反應	8
2.4 白金不同晶面對甲醇、一氧化碳氧化和氫吸脫附的影響	9
2.5 原子層沉積系統	13
2.5.1 原子層沉積系統介紹	13
2.5.2 原子層沉積系統原理	16
2.6 電漿輔助原子層沉積系統	20
2.7 原子層沉積機制	23
2.7.1 島狀成長	23
2.7.2 白金前驅物在表面吸附行為	25
2.8 二氧化鈦介紹	27
2.8.1 二氧化鈦表面結構	27
2.8.2 金屬在二氧化鈦上的成核與成長	28
2.8.3 二氧化鈦特色	29
2.9 抗一氧化碳毒化機制	30
2.9.1 雙官能基機制(Bi-functional mechanism)	32
2.9.2 電荷轉移(charge transfer)	33
2.10 金屬和氧化物基材之間的電荷轉移	35
第三章 實驗方法與儀器原理	37

3.1	實驗步驟	37
3.2	製程設備原理與條件	41
3.2.1	原子層沉積系統	41
3.2.2	電子束蒸鍍系統	45
3.3	量測設備原理與條件	45
3.3.1	掃描式電子顯微鏡	45
3.3.2	穿透式電子顯微鏡	46
3.3.3	X 光光電子能譜儀	47
3.3.4	感應式電漿耦合質譜儀	48
3.3.5	X 光繞射儀	48
3.3.6	電化學分析方法	49
第四章	結果與討論	53
4.1	沉積出密度大且尺寸小的白金奈米粒子	53
4.2	不同 ALD cycle 數對甲醇氧化的影響	56
4.3	不同 ALD 製程溫度對白金成長和甲醇氧化的影響	88
4.4	前處理對 ALD 白金的影響	95
4.5	成長機制之推測	102
4.6	結果之討論	105
第五章	結論與未望	112
參考文獻	114

表目錄

表 2-1 白金不同晶面之甲醇、一氧化碳氧化反應之電流及電位值.....	12
表 2-2 ALD 特點.....	15
表 3-1 分析儀器簡稱與全名.....	39
表 3-2 實驗分析目的.....	39
表 3-3 實驗藥品與材料.....	40
表 3-4 製程參數.....	43
表 3-5 試片編號.....	44
表 4-1 ICP-MS 算出第 5 圈至第 50 圈之白金負載量.....	85
表 4-2 第 5 圈至第 50 圈的 Q_H 、白金負載量和電化學活性面積值.....	86



圖目錄

圖 2-1 為質子交換膜燃料電池結構示意圖.....	4
圖 2-2 由俯視圖和側視圖看面心立方晶格不同平面的表面(a)Pt(111)-(1x1)， (b)Pt(100)-(1x1)，(c)Pt(110)-(1x1)，(d)Pt(110)-(1x2)。俯視圖中 A、B、C 表示氫最有可能 吸附的活性位置.....	10
圖 2-3 (a)為 Pt (111)氫的吸脫附(左圖)與甲醇氧化(右圖)、(b)為 Pt (110)氫的吸脫附(左圖) 與甲醇氧化(右圖)、(c) 為 Pt (100)氫的吸脫附(左圖)與甲醇氧化(右圖)。A 代表電解液是 0.1M HClO ₄ ，B 的是 0.1M H ₂ SO ₄ ，C 的是 0.1M H ₃ PO ₄ ，掃描速率為 50mV/s.....	12
圖 2-4 ALD 溫度窗.....	15
圖 2-5 ALD 以 Al ₂ O ₃ 為例一個 cycle 的示意圖.....	18
圖 2-6 ALD Pt 一週內制(in situ)質譜儀的結果.....	19
圖 2-7 Remote plasma ALD 和 thermal ALD 不同沉積溫度對每 cycle 成長厚度的比較。	22
圖 2-8 使用電漿輔助原子層沉積系統沉積白金奈米粒子於三氧化二鋁基材上，隨著 cycle 數上升的 SEM 影像。.....	22
圖 2-9 薄膜成長模型，(a)Volmer-Weber(V-W : island growth)、(b)Frank-van der Merwe (F-M : layer by layer)、(c)Stranski-Kranstanov (S-K : layer-plus island).....	24
圖 2-10 第一個 ALD Pt cycle 沉積白金吸附在基材上的情形.....	26
圖 2-11 (a)高解析度 STM 影像、(b)為(a)中白色框框中的 STS 圖、(c)為白金四聚物的模 擬示意圖.....	26
圖 2-12 (a)為 TiO ₂ rutile 的單位晶包模擬圖(b)為 TiO ₂ rutile (110)表面的模擬圖.....	27
圖 2-13 (a)金原子在氧空缺上的模擬示意圖(b)金成長在 TiO ₂ 表面上的 STM 影像，白色 框框為金原子吸附在氧空缺上的 STM 影像。.....	28
圖 2-14 不同元素打斷 M-O 鍵結的能量比較圖，虛線代表 H ₂ O 分解成 OH ⁻ + H ⁺ 所 需要的能量.....	31
圖 2-15 金屬—氧斷鍵能與一氧化碳氧化活性的示意圖.....	32
圖 2-16 為(a) Langmuir-Hinshelwood 和(b) Eley-Rideal 機制的示意圖.....	33
圖 2-17 週期表中各種元素的電負度.....	34
圖 2-18 (a) 白金奈米粒子沉積在 TiO ₂ , ZrO ₂ , SiO ₂ , CeO ₂ 基材上之 Pt-4f _{7/2} XPS 訊號 (b) Pt/Al ₂ O ₃ 之 Pt 4d _{5/2} XPS 訊號.....	36
圖 3-1 原生氧化 TiO ₂ 之 Ti 2p _{3/2} 訊號峰的 XPS 圖.....	38
圖 3-2 實驗流程圖.....	38
圖 3-3 ALD 腔體構造示意圖.....	42
圖 3-4 布拉格定律示意圖.....	49
圖 3-5 氫吸附與脫附之循環伏安圖.....	52
圖 3-6 電化學機台配置圖.....	52
圖 4-1 製程一第 60 圈在 Si 基材上之 SEM 影像.....	54

圖 4-2 TiO ₂ 基材之 SEM 影像	54
圖 4-3 製程一第 60 圈在 TiO ₂ 基材上之 SEM 影像	55
圖 4-4 製程一第 60 圈在 TiO ₂ 基材上之 TEM 影像	55
圖 4-5 TiO ₂ 基材之 SEM 影像	64
圖 4-6 製程一之 SEM 影像 (a) 第 10 圈(b) 第 15 圈 (c) 第 20 圈 (d)第 25 圈 (e)第 30 圈(f)第 35 圈(g)第 40 圈(h)第 45 圈(i)第 50 圈	67
圖 4-7 FCC 晶系之 TEM 繞射圖(a) Pt(100)、(b) Pt(110)、(c) Pt(111)、(d) Pt(211)	68
圖 4-8 製程一第 10 圈之 TEM 影像	69
圖 4-9 製程一第 15 圈之 TEM 影像	69
圖 4-10 製程一第 20 圈之 TEM 影像	70
圖 4-11 製程一第 30 圈之 TEM 影像	70
圖 4-12 製程一第 40 圈之 TEM 影像	71
圖 4-13 製程一之白金粒子大小分佈圖(a)第 40 圈、(b) 第 30 圈、(c) 第 20 圈、(d) 第 15 圈、(e) 第 10 圈	72
圖 4-14 製程一第 5 圈至第 25 圈在 TiO ₂ 基材上之 CV 數據圖	73
圖 4-15 製程一第 15 圈至第 25 圈在 TiO ₂ 基材上之 I _f /I _b 、甲醇氧化峰電流值	73
圖 4-16 製程一第 30 圈至第 50 圈在 TiO ₂ 基材上之 CV 數據圖	74
圖 4-17 製程一第 30 圈至第 50 圈在 TiO ₂ 基材上之 I _f /I _b 、甲醇氧化峰電流值	74
圖 4-18 藍、綠、黑、紅、粉，由上到下分別為製程一第 40、45、30、35、50 圈 ALD 白金之 XPS 訊號，(a)為 XPS Pt 與 Au 的訊號，(b)為圖(a)中 Pt 4f _{7/2} 和 Pt 4f _{5/2} 的訊號	75
圖 4-19 粉、綠、藍、紅、黑，由上到下分別為製程一第 50、45 cycle、40、35、30 圈 ALD 白金與二氧化鈦基材之 Ti XPS 訊號	76
圖 4-20 白金奈米粒子之尺寸對碳化物氧化機制示意圖	77
圖 4-21 製程一之一氧化碳氧化移除法實驗圖，(a) TiO ₂ 基材、(b)第 5 圈、(c)第 10 圈、(d)第 15 圈、(e)第 20 圈、(f)第 25 圈、(g)第 30 圈、(h)第 35 圈、(i)第 40 圈、(j)第 45 圈、(k)第 50 圈	81
圖 4-22 製程一第 30 圈至第 50 圈和白金薄膜與 TiO ₂ 基材之 XRD 圖(由上至下分別為第 30、35、40、45、50、Pt、TiO ₂)	82
圖 4-23 製程一第 5 圈至第 25 圈和在 TiO ₂ 基材上之 H ₂ 吸脫附圖(由上至下分別為第 15、10、20、25、5、TiO ₂)	83
圖 4-24 製程一第 30 圈至第 50 圈在 TiO ₂ 基材上之 H ₂ 吸脫附圖(由上至下分別為第 50、35、30、40、45、TiO ₂)	83
圖 4-25 以 E _d = 0.2 V vs. Ag/AgCl 條件沉積出的 Pt ring UMEs，在氮氣飽和的 0.5 M H ₂ SO ₄ 水溶液中做的循環伏安圖. (a) t _d = 2 min, ρ = 1.2; (b)t _d = 5 min, ρ = 3.4; (c)t _d = 15 min, ρ = 21.1; (d) t _d = 20 min, ρ = 119.掃描速率 = 0.1 V s ⁻¹	84
圖 4-26 製程一第 5 圈至第 50 圈之白金負載量(mg/cm ²)和電化學活性面積(ECSA, m ² /g)之變化圖	87

圖 4-27	製程二之 SEM 影像 (a) 第 60 圈 (b) 第 70 圈(c) 第 80 圈	90
圖 4-28	製程二第 70 圈之 SEM 影像，上面兩張分別是 100K、300K 倍率，加速電壓為 15kV，下面兩張影像分別是 100K、300K 倍率，加速電壓為 5kV.....	91
圖 4-29	製程二第 50 圈至第 80 圈在 TiO ₂ 基材上之 CV 數據圖	92
圖 4-30	製程二第 60 圈至第 80 圈在 TiO ₂ 基材上之 I _f /I _b 、甲醇氧化峰電流值	92
圖 4-31	藍、紅、黑、綠，由上到下分別為製程二第 80、70、60 圈 ALD 白金，與二氧化鈦基材之 XPS 訊號，(a)為 XPS Pt 與 Au 的訊號峰，(b)為圖(a)中 Pt 4f _{7/2} 和 Pt 4f _{5/2} 的訊號。	93
圖 4-32	藍、紅、黑、綠，由上到下分別為製程二第 80、70、60 圈的 ALD 白金，與二氧化鈦基材之 Ti XPS 訊號	94
圖 4-33	製程二第 50 圈在 Si 基材上之 SEM 影像	97
圖 4-34	製程二第 50 圈氫電漿前處理 10min 在 Si 基材上之 SEM 影像.....	97
圖 4-35	製程二第 50 圈氫電漿前處理 20min 在 Si 基材上之 SEM 影像.....	97
圖 4-36	製程二第 30 圈氫電漿前處理 10min 在 Si 基材上之 SEM 影像.....	98
圖 4-37	製程二第 50 圈氫電漿前處理 20min 在 TiO ₂ 基材上之 SEM 影像.....	98
圖 4-38	製程二第 40 圈氫電漿前處理 20min 在 TiO ₂ 基材上之 SEM 影像.....	98
圖 4-39	製程二第 30 圈氫電漿前處理 20min 在 TiO ₂ 基材上之 SEM 影像.....	99
圖 4-40	製程二第 50 圈氫電漿前處理 10min 在 TiO ₂ 基材上之 SEM 影像.....	99
圖 4-41	黑、紅、藍、綠、紫，由上到下分別為二十分鐘氫電漿前處理第 50、40、30 圈 ALD 白金、十分鐘氫電漿前處理第 50 圈 ALD 白金與二氧化鈦基材之 XPS 訊號，(a) 為 XPS Pt 與 Au 的訊號，(b)為圖(a)中 Pt 4f _{7/2} 和 Pt 4f _{5/2} 的訊號。	100
圖 4-42	黑、紅、藍、綠、紫，由上到下分別為二十分鐘氫電漿前處理第 50、40、30 圈 ALD 白金、十分鐘氫電漿前處理第 50 圈 ALD 白金與二氧化鈦基材之 Ti XPS 訊號	101
圖 4-43	金原子在二氧化鈦基材上成長之能量與每個群集有多少金原子數的關係圖 ..	104
圖 4-44	SEM、TEM 尺寸 隨著 ALD Pt 圈數改變之關係圖.....	108
圖 4-45	ICP-MS 白金負載量隨著 ALD Pt 圈數改變之關係圖	108
圖 4-46	電化學活性面積隨著 ALD Pt 圈數改變之關係圖	109
圖 4-47	I _f /I _b 隨著 ALD Pt 圈數改變之關係圖	109
圖 4-48	甲醇氧化反應之電流與電位隨著 ALD Pt 圈數改變之關係圖	110
圖 4-49	一氧化碳氧化電位隨著 ALD Pt 圈數改變之關係圖	110
圖 4-50	在 Pt/TiO ₂ 系統中隨著 Pt 薄膜厚度改變之 XPS Ti 2p 與 Pt 4f 訊號	111

第一章 緒論

隨著人口的成長，能源消耗非常地快速，傳統的石化能源必定有消耗殆盡的一刻，近年來，國內外各個研究機構積極地尋找替代能源，其中，燃料電池已被大家認定為高效率且低污染的替代能源。燃料電池分為很多種類，在這當中以質子交換膜燃料電池 (Proton exchange membrane fuel cell、PEMFC) 中的直接甲醇燃料電池 (Direct methanol fuel cell、DMFC) 有著燃料便於攜帶、高能源密度、不需要複雜汽化產生氫氣的優點，唯一的缺點為少量而昂貴。直接甲醇燃料電池從以前到現在已經有很多商業化成功的產品，例如交通號誌電源、系統備用電源、汽車、遊艇、等。但因為造價高和耐久性的問題，所以還不能普遍的應用於社會。另外，Barras et al. 文獻指出新的儲氫技術，適用於微型燃料電池，此報導的微型燃料電池已可以產生 0.7 伏特的電壓和 0.1 毫安培的電流，僅僅在 9 mm^3 的燃料電池裡【1】。Barras et al. 又有做出直接甲醇燃料電池的微型燃料電池 (micro DMFC)，該電池的功率密度 (power density) 高達 12.5 m W/cm^2 。這個文獻讓我們知道直接甲醇燃料電池未來還是替代能源研發的重點之一。

原子層沉積系統 (Atomic layer deposition, ALD) 是一種能夠沉積出高深寬比或是均勻分布的薄膜沉積技術，而微型燃料電池中陽極與陰極的結構為高深寬比的梳狀結構【2】，使用原子層沉積技術剛好能夠應用在微型燃料電池中陽極或陰極觸媒的沉積。原子層沉積系統當中的電漿輔助原子層

沉積系統 (Plasma Enhance Atomic layer deposition, PEALD) 【3】能夠在較低製程溫度而沉積出與加熱式原子層沉積系統(Thermal ALD)相似品質的薄膜厚度，此外由於電漿輔助原子層沉積系統可以精確控制薄膜厚度，所以能夠減少貴重白金的使用量，就符合降低成本、大量生產，使燃料電池普及化的宗旨。

燃料電池常用的觸媒是白金(platinum, Pt)，它不易被取代的原因是它有高的催化特性、化學穩定性、高的交換電流密度，非常適合當作催化劑的材料，但是使用白金當 DMFC 的催化劑還是有缺點，就是白金被碳化物毒化的問題，而這種問題可經由改變觸媒的結構，例如 Steven et al.使用二元合金【4】來解決白金被碳化物毒化的問題。傳統的觸媒為薄膜的形式，但是薄膜除了材料的使用量高之外，總表面積也不夠高，如果能夠沉積出大表面積，且分散度高的奈米粒子，總表面積會比層狀薄膜高，而且材料的使用量也會減低。金屬在大部分金屬氧化物上的成長機制為 Volmer - Weber 成長模式 (將於 2.7 節做詳細的介紹)，可在基材上成長出金屬奈米粒子。Elam et al.的研究指出，白金沉積在二氧化鈦基材上的成長也是 Volmer - Weber 成長模式 【5】。

本篇論文的動機由以上的原因，而選擇使用原子層沉積系統沉積白金奈米粒子於二氧化鈦基材上，並應用於直接甲醇燃料電池陽極中的觸媒，測試其甲醇氧化反應的效果。

第二章 文獻回顧

2.1 燃料電池

2.1.1 燃料電池原理

燃料電池基本的運作方式是將燃料(反應物)的化學能轉變為電能，根據反應物的不同燃料電池可以分為很多種類，以下以質子交換膜燃料電池(PEMFC)為例，來解釋燃料電池運作的原理。

質子交換膜燃料電池可以簡單分成三個部分：電極(陰極、陽極)、電解質(質子交換膜)、雙極版(進料端)。氫氣在陽極反應產生電子及氫離子(H⁺)，氫離子通過質子交換膜到達陰極和氧氣當作陰極的反應物，陽極反應所產生的電子經由外部電路到達陰極參與反應，電子經過外部電路時產生電子流而發電，所以燃料電池就功能而言，比較像是發電機【6】。圖 2-1 為質子交換膜燃料電池結構示意圖。

陽極半反應：



陰極半反應：



全反應：



質子交換膜燃料電池通常在 80°C 的溫度下運作，然而在這樣的溫度下電化學反應進行得非常緩慢，所以通常會在電極上加入催化劑。因為白金有高的催化特性、化學穩定性、高的電流交換密度，所以目前燃料電池的催化劑還是以白金(Platinum, Pt)為主。

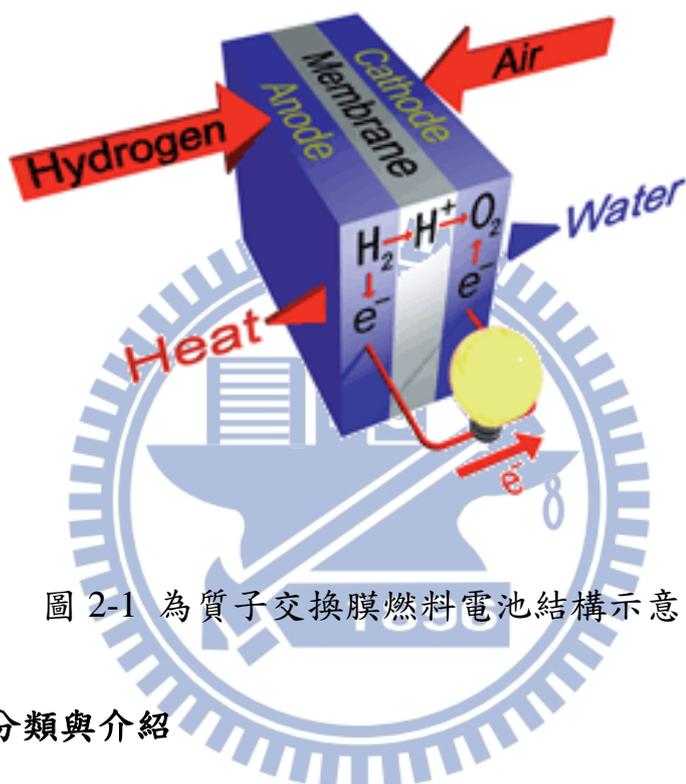


圖 2-1 為質子交換膜燃料電池結構示意圖

2.1.2 燃料電池分類與介紹

到目前為止有許多燃料電池被發展出來，根據不同的電解質、操作溫度、系統的大小等考量可將燃料電池分為以下幾類，包含質子交換膜燃料電池(proton exchange membrane fuel cell、PEMFC)、直接甲醇燃料電池(direct methanol fuel cell、DMFC)、鹼性燃料電池(Alkaline fuel cell、AFC)、磷酸型燃料電池(Phosphoric acid fuel cell、PAFC)、熔融碳酸鹽燃料電池(Molten carbonate fuel cell、MCFC)、固態氧化物燃料電池(Solid oxide fuel cell、SOFC) 【7】。

i. 鹼性燃料電池

最早使用於太空計畫，電解質必須是液態(大多數使用 KOH)並且使用非貴重金屬為電極觸媒，操作時溫度為 $100^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。優點為種類多價格便宜，例如銀、鎳，化學反應快且轉換效率好，但是缺點為燃料必須是高純度的氫，以目前的技術不容易儲存，另外，鹼性燃料電池的電解質易與空氣中的二氧化碳結合形成氫氧化鉀，影響電解質的品質，導致發電性能衰退【8】。

ii. 磷酸型燃料電池

磷酸型燃料電池大都運用在大型發電機組上而且已商業化生產，電解質為 100% 濃度磷酸，操作溫度大約為 150 到 220°C 之間，優點為溫度高，所以廢熱可回收再利用，但製造成本昂貴【9】。

iii. 熔融碳酸鹽燃料電池

熔融碳酸鹽燃料電池產生的廢熱可回收再使用，發電效率高適合於中央集中型發電廠，電解質為碳酸鋰或碳酸鉀等鹼性碳酸鹽，電極方面使用具透氣性之多孔質的鎳，操作溫度約為 600 至 700°C ，優點為不需重組器，且價格較低，但操作溫度高導致電極容易腐蝕而減低使用壽命【10】。

iv. 固態氧化物燃料電池

固態氧化物燃料電池使用於中規模發電機組，電解質為氧化鋯(含有少量的氧化鈣與氧化鈮)，電池之操作溫度約為 1000°C ，優點為穩定度較高、

不需要觸媒重組器、燃料廢熱可回收再利用、可忍受較多的硫化物、不受CO影響、製造價格較低，但是操作溫度高導致電池啟動慢，需要更多的保溫設備以維持電池高溫，且不適用於交通工具與隨身攜帶【11】。

2.1.3 燃料電池的問題與解決方法

燃料電池普遍都有一些問題存在，例如造價成本高昂、效率不彰、觸媒穩定性不佳的問題【12】。以下有可行的解決辦法

- 1 減少燃料電池電極觸媒(Pt)的使用量。
- 2 減小觸媒奈米顆粒尺寸的大小。
- 3 白金和其他金屬形成二或三元以上的合金或找出非貴金屬的觸媒。
- 4 改善觸媒的分散性，增加觸媒活性位置。
- 5 改進以碳為基材在長時間運作的穩定性或開發非碳的基材材料。

2.2 直接甲醇燃料電池

直接甲醇燃料電池與質子交換膜燃料電池不同的地方是陽極反應物，由氫氣換成甲醇，甲醇在陽極反應產生質子與電子，整個的運作過程與質子交換膜燃料電池相同，以下為直接甲醇燃料電池的陽極、陰極半反應與全反應【13】。

陽極半反應：



陰極半反應：



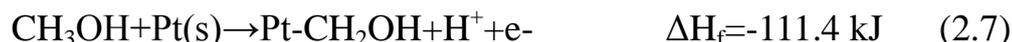
全反應：



直接甲醇燃料電池在 120°C 左右的溫度下運作，比質子交換膜燃料電池稍微高一點，但是效率卻比質子交換膜燃料電池高約 40%。直接甲醇燃料電池的缺點為，比起質子交換膜燃料電池，觸媒的使用量還較大，這樣大幅提高燃料電池的製造成本，不利於商業化，所以如何減少白金的使用量對直接甲醇燃料電池是一個重要的議題。

2.3 甲醇和一氧化碳在白金上的氧化反應

甲醇氧化反應為脫氫反應，再經由白金觸媒增加氧化的速度。當甲醇吸附在白金上面時會依照下列的反應進行，甲醇吸附在白金上的化學反應式如下【14】



當甲醇氧化不完全時，會殘留一氧化碳，而一氧化碳和白金的鍵結很強，要是一氧化碳繼續留在白金上，會減少甲醇的吸附量，進而減少燃料電池的效率。吸附在白金上的一氧化碳會被溶液中或是表面 OH 基所氧化，形成二氧化碳，並脫離白金表面，於是甲醇就可以持續的吸附在白金上，產生催化氧化反應，燃料電池也就可以持續的運作。下式為表面 OH 基氧化一氧化碳的可能反應步驟【15】



Or



2.4 白金不同晶面對甲醇、一氧化碳氧化和氫吸脫附的影響

Markovic et al. 研究顯示，白金表面不同的晶面，氫在表面吸附的位置不一樣【16】，圖 2-2 為白金表面不同晶面的示意圖，左側為不同晶面的俯視圖，右側為不同晶面的側視圖。俯視圖所標示的 A、B、C，分別是(111)、(100)、(110)晶面最容易吸附氫的位置。Herrero et al. 的研究指出，不同白金晶面對甲醇氧化或是一氧化碳氧化所需要的能量皆不同，所以白金奈米粒子表面露出不同晶面面積的多與少，對催化甲醇有一定的影響【17】，圖 2-3 的左側為氫吸脫附反應，右側為甲醇氧化反應，(a)、(b)、(c)分別是白金(111)、(110)、(100)晶面，A、B、C 分別是 0.1M HClO₄，0.1M H₂SO₄，0.1M H₃PO₄ 的電解液。表 2-1 為整理圖 2-3 中甲醇氧化反應之峰電流值(Methanol oxidation reaction current, MOR current)與峰電位值(MOR voltage)，和一氧化碳氧化反應之峰電流值(Carbon monoxide oxidation reaction current, COR current)與峰電位值(COR voltage)作為比較。

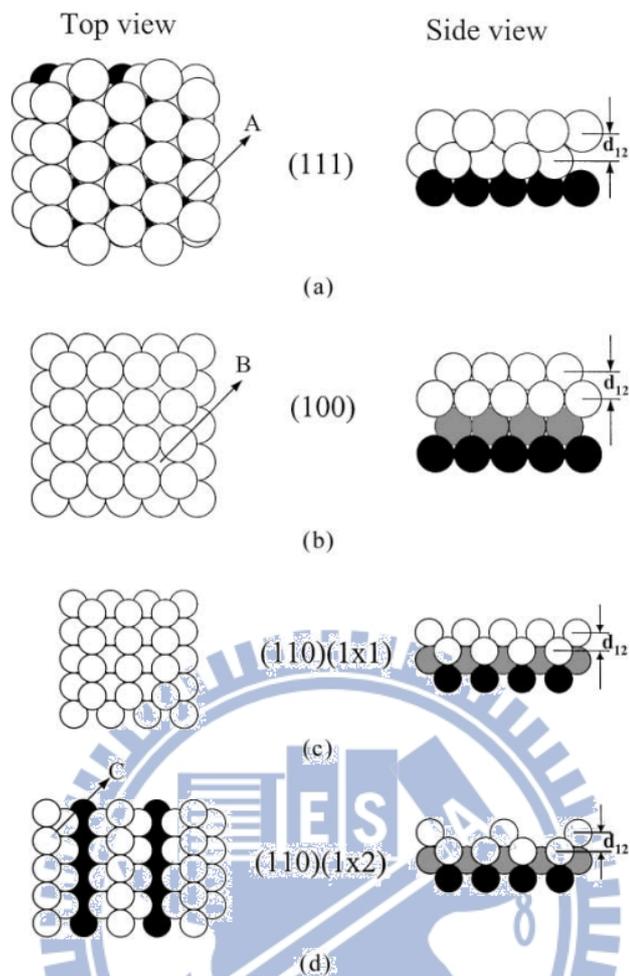
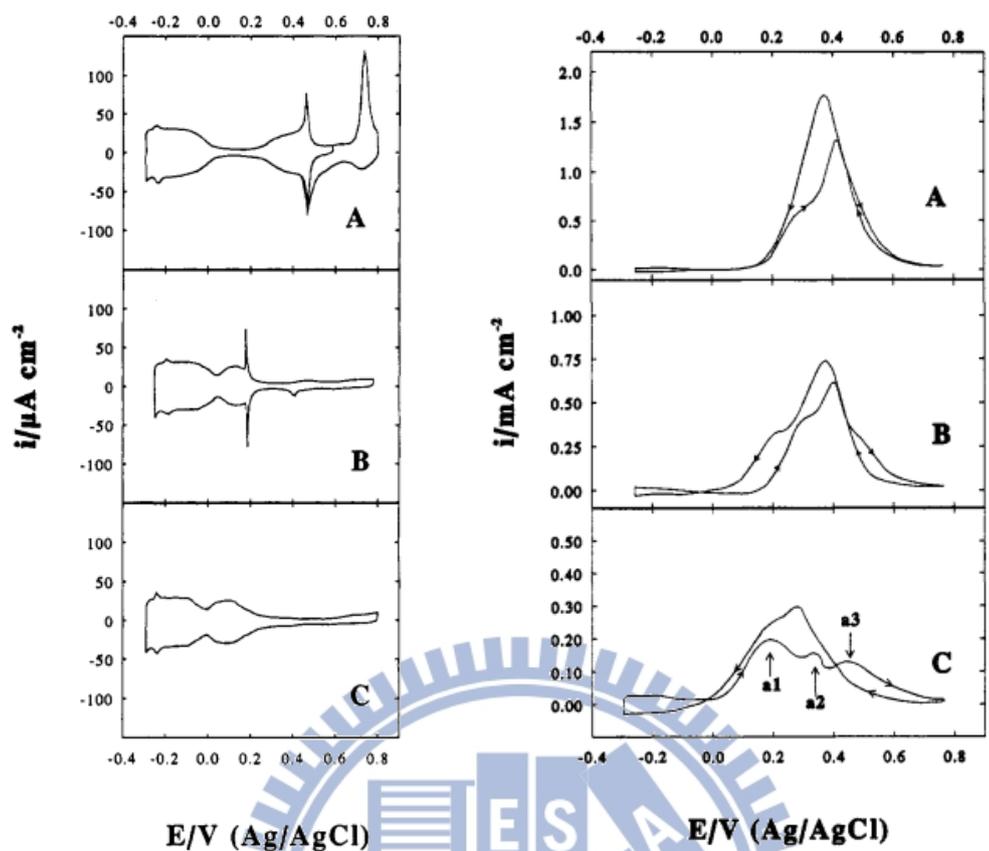
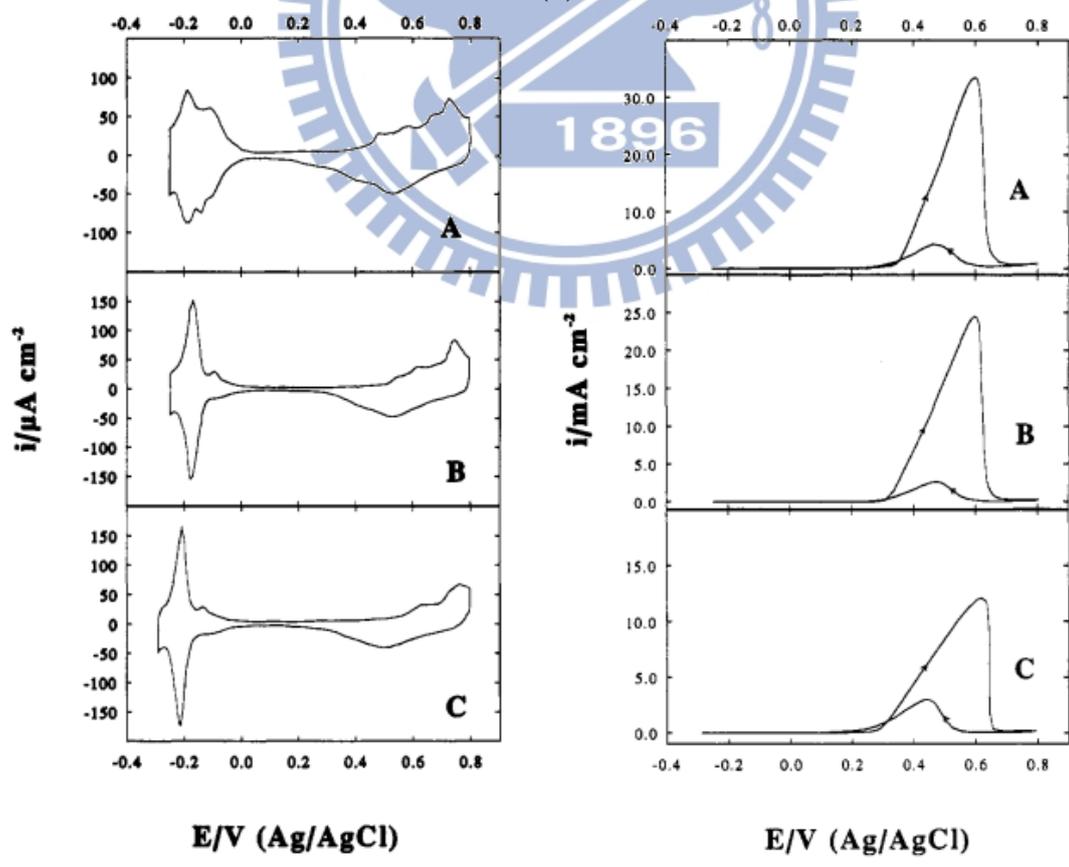


圖 2-2 由俯視圖和側視圖看面心立方晶格不同平面的表面(a)Pt(111)-(1x1)，
 (b)Pt(100)-(1x1)，(c)Pt(110)-(1x1)，(d)Pt(110)-(1x2)。俯視圖中 A、B、C 表
 示氫最有可能吸附的活性位置【16】



(a)



(b)

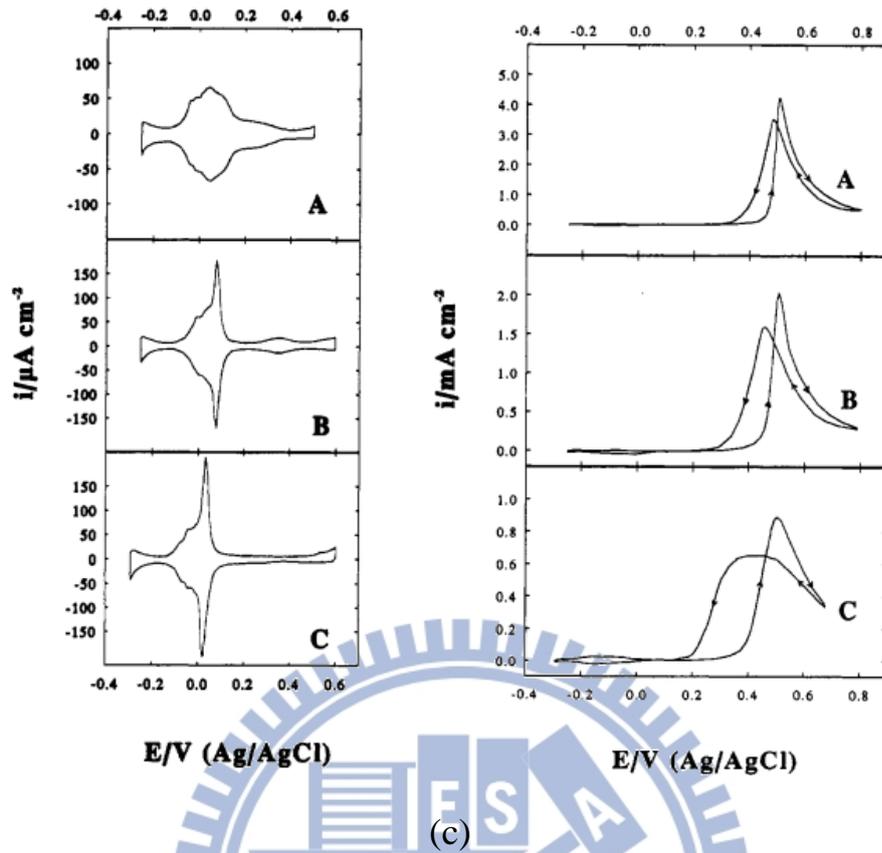


圖 2-3 (a)為 Pt (111)氫的吸脫附(左圖)與甲醇氧化(右圖)、(b)為 Pt (110)氫的吸脫附(左圖)與甲醇氧化(右圖)、(c) 為 Pt (100)氫的吸脫附(左圖)與甲醇氧化(右圖)。A 代表電解液是 0.1M HClO₄，B 的是 0.1M H₂SO₄，C 的是 0.1M H₃PO₄，掃描速率為 50mV/s 【17】

表 2-1 白金不同晶面之甲醇、一氧化碳氧化反應之電流及電位值 【17】

	MOR (C)	MOR (V)	COR (C)	COR (V)
(111)	0.6	0.4	0.75	0.35
(110)	25	0.6	3	0.45
(100)	2	0.5	1.5	0.45

2.5 原子層沉積系統

2.5.1 原子層沉積系統介紹

原子層沉積系統(Atomic layer deposition、ALD)有很多特點，例如自我侷限效應(Self-limiting process)、有寬廣的沉積溫度範圍(Wide temperature windows)、低溫製程(Low temperature process)、定量給料(Separate dosing of reactants)等優點，這些優點整理在表 2-2。【18】

與傳統化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition、CVD)不同的是前驅物(precursor)一起通入反應很容易反應不完全，但原子層沉積系統卻是前驅物分開通入，並且可以控制通入的時間而讓吸附在表面上的前驅物達飽和之後再通入另一前驅物，這樣就能沉積出大面積且均勻的薄膜。

原子層沉積系統能控制到每一圈(cycle)中前驅物都和基材(substrate)完全反應，所以沉積出來的薄膜會分長得均勻且沒有小孔(pinhole-free)並且很貼近基材原本的形貌。原子層沉積系統可以沉積出均勻度很高的薄膜，能夠應用在半導體製程中，例如，防止銅擴散的擴散阻障層【19】(diffusion barrier)、介電材料層【20】等製程，最近，Tanja Kallio et al.利用原子層沉積系統來當作燃料電池觸媒【21】的製程儀器。理想原子層沉積系統沉積的最小單位稱為圈(cycle)，一圈分為四個步驟，第一步，第一種前驅物通入；第二步，惰性氣體通入帶走副產物；第三步，通入另一種前驅物與第一種前驅物反應；第四步，惰性氣體通入帶走副產物。只要控制圈數就能沉積

出對應的厚度。

在原子層沉積系統溫度窗(Temperature window)裡面，每圈所成長的原子層厚度是固定的，但是溫度低於或是高於這個範圍，隨著溫度的變化每圈所成長出來的厚度就會因為某些因素而不固定，如圖 2-4【18】。低於溫度窗時，可能發生不完全反應導致成長速率下降，或是前驅物凝結在一起導致成長速率上升；高於溫度窗時，可能發生前驅物脫離基材導致成長速率下降，或是前驅物分解使不易揮發的分子沉積在薄膜表面使得成長速率上升。以上多種可能，要配合前驅物種類、化學反應路徑、前驅物與基材的表面特性等，才能夠知道是成長速率增加還是減少。



表 2-2 ALD 特點

ALD 特點	帶來的好處
Self-limiting process	<ul style="list-style-type: none"> ●膜的厚度正比於 ALD 的 cycle 數 ●沉積的薄膜有大面積均勻性 ●能沉積於高深寬比的表面上
Wide temperature windows	<ul style="list-style-type: none"> ●溫度有些微改變不會影響製程
Low temperature process	<ul style="list-style-type: none"> ●對半導體製程來說可以避免破壞元件 ●減少能源的浪費
Separate dosing of reactants	<ul style="list-style-type: none"> ●減少貴金屬的使用量 ●減低燃料電池成本

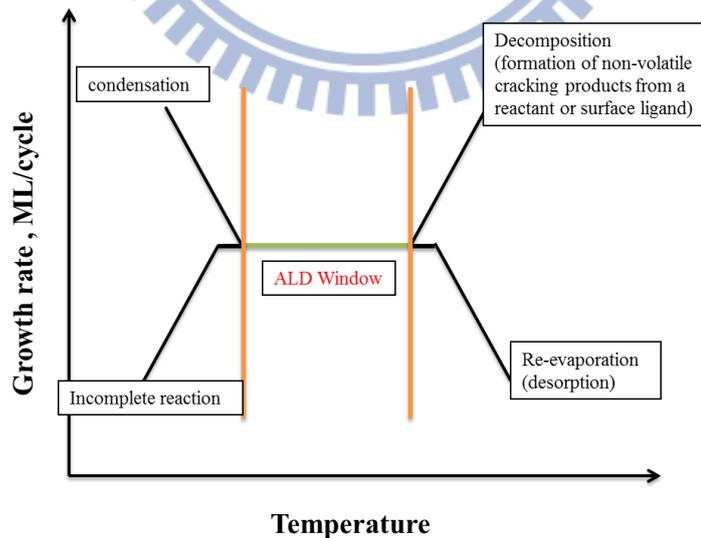


圖 2-4 ALD 溫度窗【18】

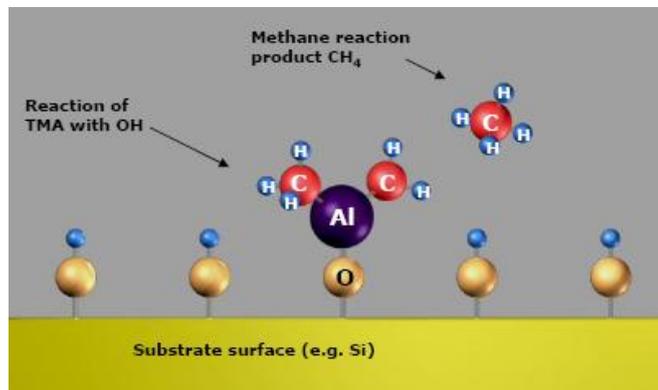
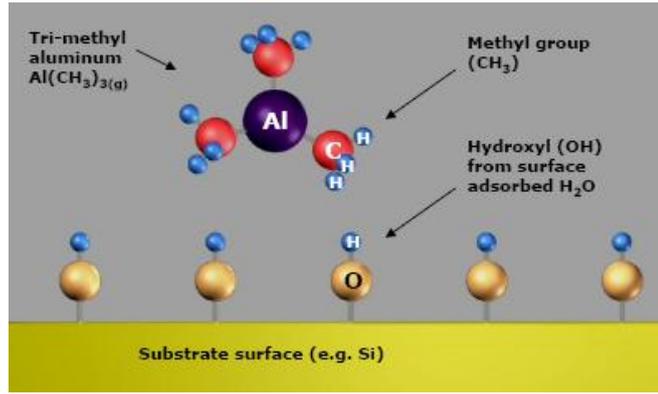
2.5.2 原子層沉積系統原理

以 ALD Al_2O_3 為例【22】，原子層沉積系統中一個完整的圈(cycle)如圖 2-5 所示，首先 H_2O 吸附在基板上形成氫氧鍵結(Si-OH)，接著開始通入前驅物 TMA(trimethyl aluminium)，因為 TMA 不會跟 TMA 反應，它會選擇和基板上的氫氧基反應，所以會均勻的分佈在基板上，然後通入惰性氣體把多餘的 TMA 和副產物甲烷(CH_4)帶走，接著在通入水蒸氣(H_2O)和 $\text{Si-O-Al(OH)}_2(\text{s})$ 反應使相鄰的 Al-O 鍵結起來，最後再通入惰性氣體把多餘的水蒸氣和副產物(CH_4)給帶走，這樣就完成了一個 cycle。以上的反應因為通入的前驅物只會跟特定的反應物反應，所以有自我侷限的效果(Self-limiting)，可以形成單層原子層【23】。ALD Al_2O_3 的化學反應式

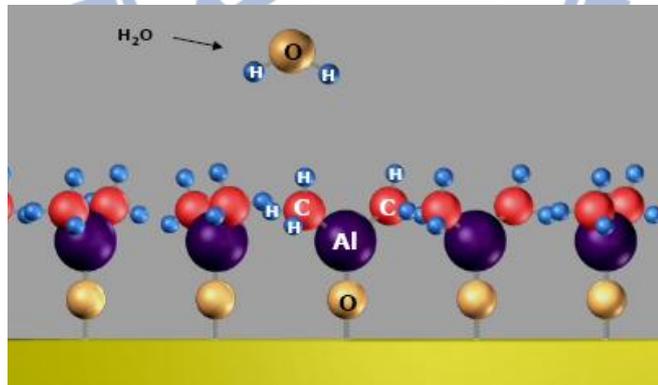


此外，Jianhua Lia et al.的研究結果指出傳統的原子層沉積系統是利用實驗結果去反推最佳化的 cycle 參數，所以多少會浪費一些前驅物，提高燃料電池的製造成本。但是如果配合內置(in situ)的質譜儀(圖 2-6)，就可很精確的控制每圈裡面各個步驟的進氣量，這樣可以減少前驅物的浪費，而達到以最低的成本做出最佳化燃料電池電極的觸媒【24】。

Step 1
Pulse A
(TMA)



Step 2
Purge



Step 3
Pulse B
(H_2O)



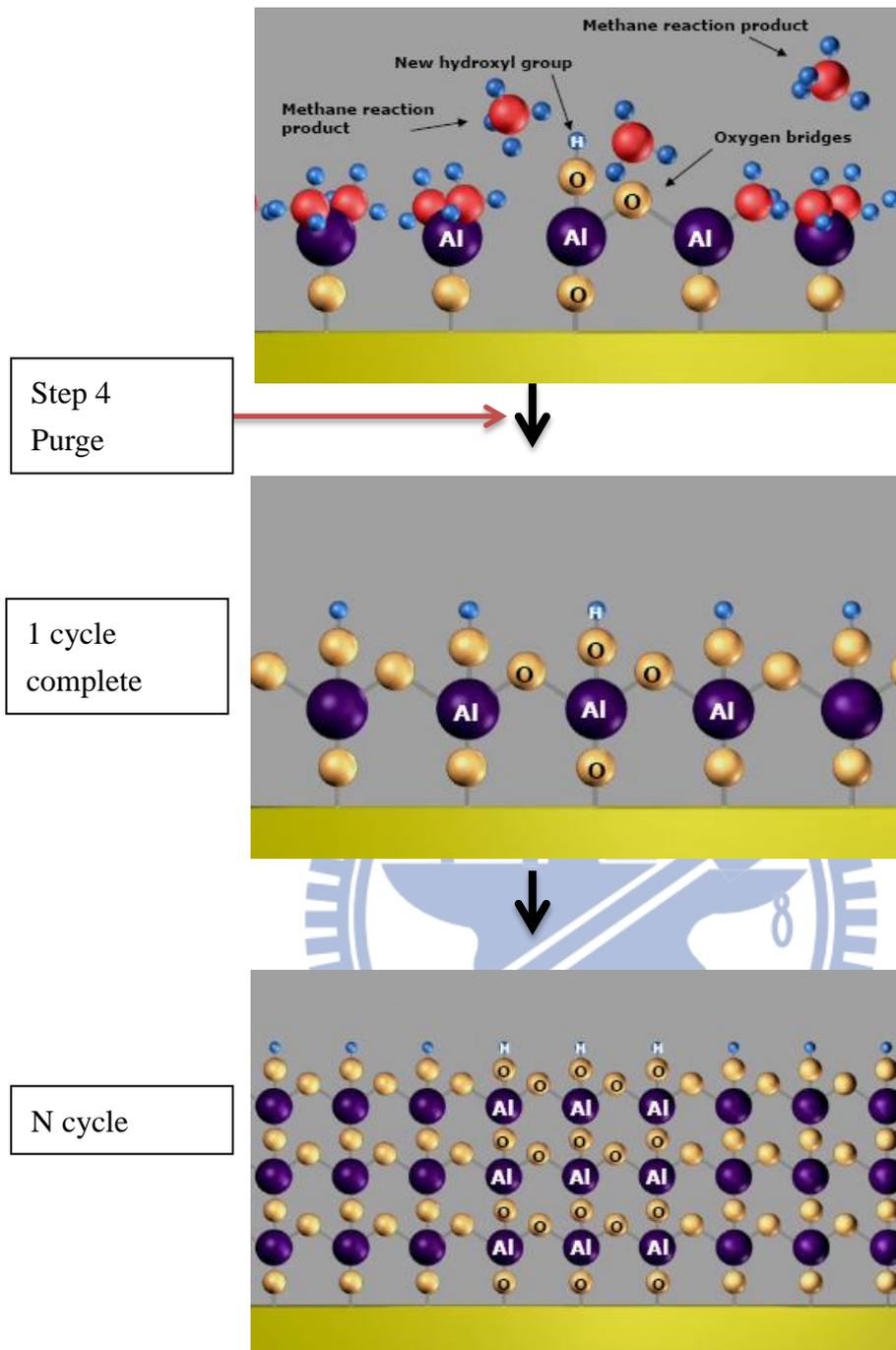


圖 2-5 ALD 以 Al_2O_3 為例一個 cycle 的示意圖【22】

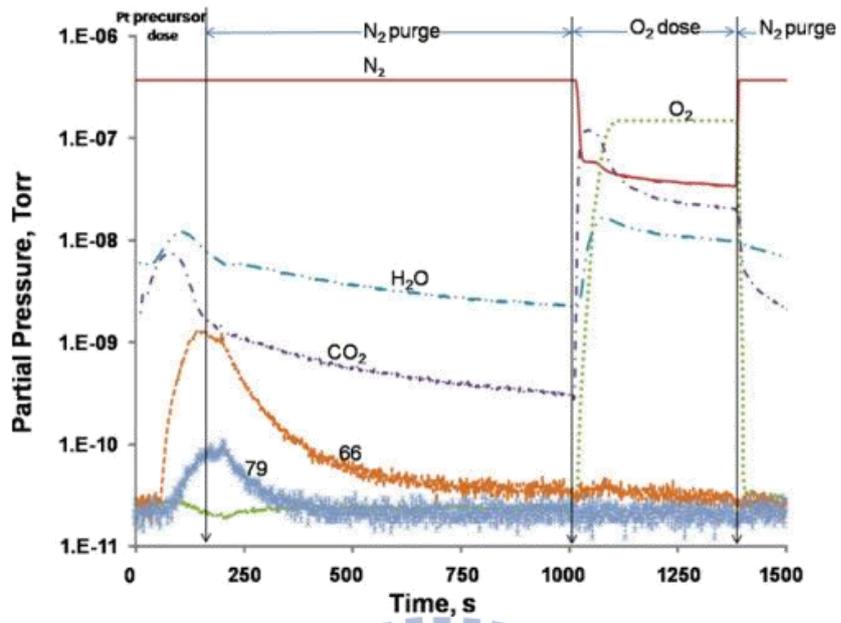
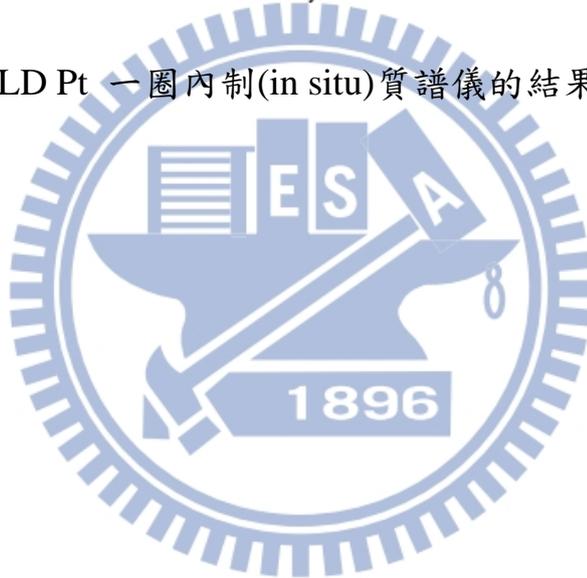


圖 2-6 ALD Pt 一圏內制(in situ)質譜儀的結果【24】



2.6 電漿輔助原子層沉積系統

電漿裡的自由基(radicals)或是其他具有能量的物種(energetic species)，提供與高溫熱能相當的能量，以沉積薄膜，換句話說，電漿輔助原子層沉積系統可以在比加熱式原子層沉積系統低的工作溫度下沉積薄膜，例如，電漿輔助原子層沉積系統 Al_2O_3 利用 TMA 和氧氣電漿(O_2 plasma) 在室溫下就能夠沉積出氧化鋁薄膜。Heil et al.指出文獻低溫製程有下列優點：應用在有高分子的製程中(因為溫度高於高分子的玻璃轉換溫度時，材料會變質)、應用在半導體製程中(有熱預算『thermal budget』的問題，在高溫下有些材料會交互擴散而產生介金屬化合物，不利於元件的機械性質)【25】。此外，電漿輔助原子層沉積系統因為電漿會產生自由基($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^*$, $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^*$)，而自由基又是能量比較高的反應物，所以可增加前驅物的反應性，或是對某些原子層沉積製程可以拓寬溫度窗，換言之，可以在比加熱式原子層沉積系統更低的溫度下沉積薄膜。但是 Markku Leskel et al.文獻指出使用電漿輔助原子層沉積系統沉積在高深寬比的結構下，電漿中自由基的再結合(radical recombination) 會影響到溝槽(trench)底部的成長，所以成長在高深寬比的結構上，不適合使用電漿輔助原子層沉積系統【26】。舉例來說，成長在 Ta 高深寬比結構的情況下，觀察到底部和壁上的厚度不均一。

KNOOPS et al. 的研究結果顯示(圖 2-7)，電漿輔助原子層沉積系統在比加熱式原子層沉積系統低溫的時候就可以沉積到相同厚度的薄膜，簡單

來說，電漿可以提供相當於高溫的能量，使電漿輔助原子層沉積系統可以在比較低溫的製程還有比較少的圈數就能達到較高溫且較多圈數加熱式原子層沉積系統長出來的厚度【27】。但是參數如果沒有控制好的話電漿輔助原子層沉積系統就會形成氧化鉑，不利於電性。根據文獻【27】，沉積出氧化鉑的條件是電漿輔助原子層沉積系統氧電漿通入的秒數是五秒，沉積白金電漿只需要通入 0.5 秒，由此可知，只需通入少量的氧電漿，就能夠達到氧化前驅物的效果。相對於此加熱式原子層沉積系統卻需要通入五秒的氧氣，且要在較高溫的條件下，才能夠將前驅物完全氧化成白金。此外，使用原子層沉積系統沉積白金之前，對試片做氫電漿前處理，會使試片的電性變好，文獻指出在沒有做氫電漿前處理的試片，測量出的電性不好，其原因是因為沉積出的白金薄膜，有偵測出碳與氧的訊號，相反的，有做氫電漿前處理的試片，經由原子層沉積系統沉積出的白金薄膜卻沒有偵測出碳和氧的訊號，量測出的電性比沒有做氫電漿前處理的試片好。有氫電漿前處理的試片除了電性會變好外，能拓寬溫度窗，在更低溫(100°C)的溫度下沉積試片。另外，Baker 文獻指出使用電漿輔助原子層沉積系統可以在 Al_2O_3 上沉積出奈米粒子，隨著圈數的上升，白金奈米粒子尺寸增加且逐漸連成薄膜，由 SEM 可觀察到，如圖 2-8【28】。

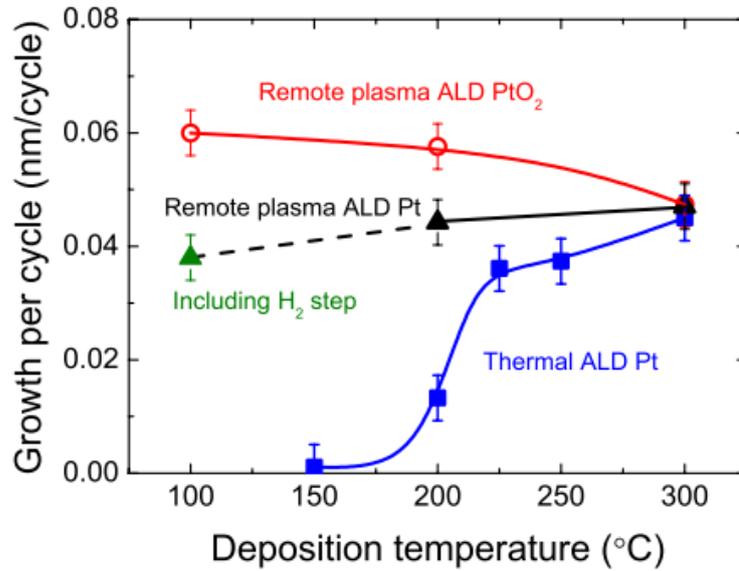


圖 2-7 Remote plasma ALD 和 thermal ALD 不同沉積溫度對每 cycle 成長厚度的比較。【27】

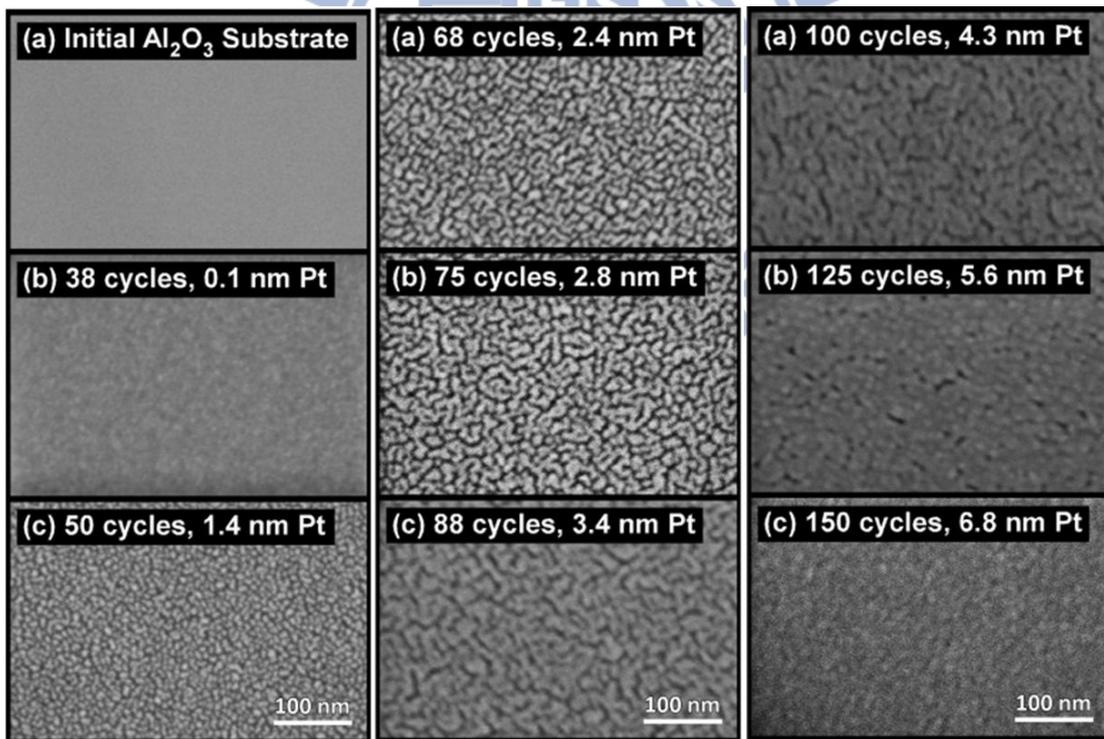


圖 2-8 使用電漿輔助原子層沉積系統沉積白金奈米粒子於三氧化二鋁基材上，隨著 cycle 數上升的 SEM 影像。【28】

2.7 原子層沉積機制

2.7.1. 島狀成長

原子層沉積系統的前驅物沒有完全和基板鍵結(前驅物和基板的特性，潤濕性)，一開始成核的密度不大，只會選擇基板上能量較高的地方成核(例如，缺陷處)，這種沒有均勻成核的現象稱為島狀成長(island growth)，也就是 VW 成長機制(Volmer - Weber growth mechanism) 【29】。因為金屬和氧化物結構上的差異，大部分的文獻指出金屬成長在氧化物上不能完全潤濕(wet)，也就是說沉積物與基材的晶格常數差異較大，所以不均勻成核導致島狀成長【30】。成長出來的島狀物若為奈米尺寸且分散性佳，即可應用於觸媒的製備。在 V-W 成長機制下沉積原子和原子之間的作用力比沉積原子與基材的作用力還要強，導致沉積出三維的聚集物或島狀物。而 F-M 成長機制(Frank-van der Merwe growth mechanism)則是沉積原子和基材有很好的附著力，能夠沉積出很符合基材表面形貌的薄膜，這種成長就是理想原子層沉積系統層狀成長 (layer by layer)。第三種成長模式是 S-K 成長機制(Stranski-Kranstanov growth mechanism)，這種成長模式就是結合前面兩種，島狀成長和層狀成長共同進行，如圖 2-9 所示。針對應用在燃料電池電極上的觸媒而言，能夠沉積出越小尺寸和越大密度的觸媒，是比較好的沉積方式，剛好大部分的金屬沉積在氧化物基材上是以 V-W 成長機制成長，參數控制好，就可以沉積出分散度均勻的觸媒奈米粒子，應用在燃料電池中。

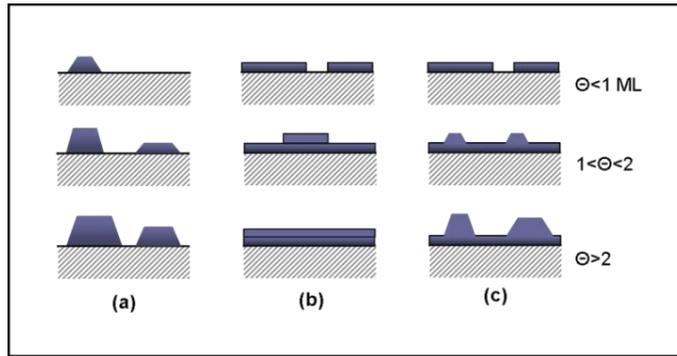
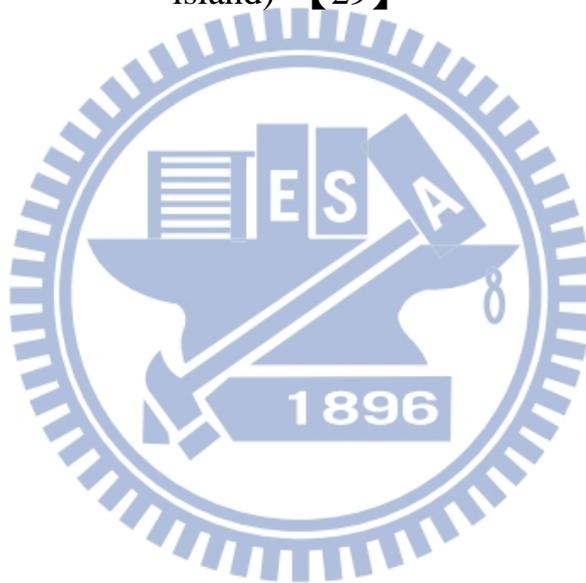


圖 2-9 薄膜成長模型，(a)Volmer-Weber(V-W : island growth)、(b)Frank-van der Merwe (F-M : layer by layer)、(c)Stranski-Kranstanov (S-K : layer-plus island) 【29】



2.7.2. 白金前驅物在表面吸附行為

Knoops 之研究結果指出，使用原子層沉積系統沉積白金在白金薄膜上，首先，白金的前驅物(MeCpPtMe_3)一開始會吸附在基材上氧的位置，等到基材上有白金了後前驅物才會傾向與白金鍵結【31】。舉白金前驅物在白金薄膜上的成長為例，沉積系統使用加熱式原子層沉積系統，如圖 2-10 所示。首先，白金前驅物與白金基材上的氧產生化學反應，白金前驅物被氧化產生不必要的副產物(二氧化碳和水)，第二步通入惰性氣體，副產物被抽氣幫浦帶走，但還殘留一些碳氫基在表面上，第三步通入氧氣，氧氣和殘留在基材上的碳氫基反應，產生二氧化碳和水，同時通入的氧，也會與基材鍵結，第四步，再通入惰性氣體把副產物帶走，而完成一個圈(cycle)。在另一個研究團隊，Satoru Takakusagi et al.指出文獻使用有機金屬化學氣相沉積法(Metal-organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)沉積白金前驅物(MeCpPtMe_3)在二氧化鈦(110)基材上。圖 2-11 為利用掃描式穿隧顯微鏡(scanning tunneling microscope, STM)觀察到白金前驅物沉積在二氧化鈦(110)晶面 5-fold 鈦原子上的直接證據【32】。

同樣的物種使用不同的沉積方式，沉積在不同基材上，會有不同的吸附行為，和基材的交互作用會影響到薄膜的成長方式，所以選擇適當的沉積方式和基材對於應用在不同領域是很重要的。

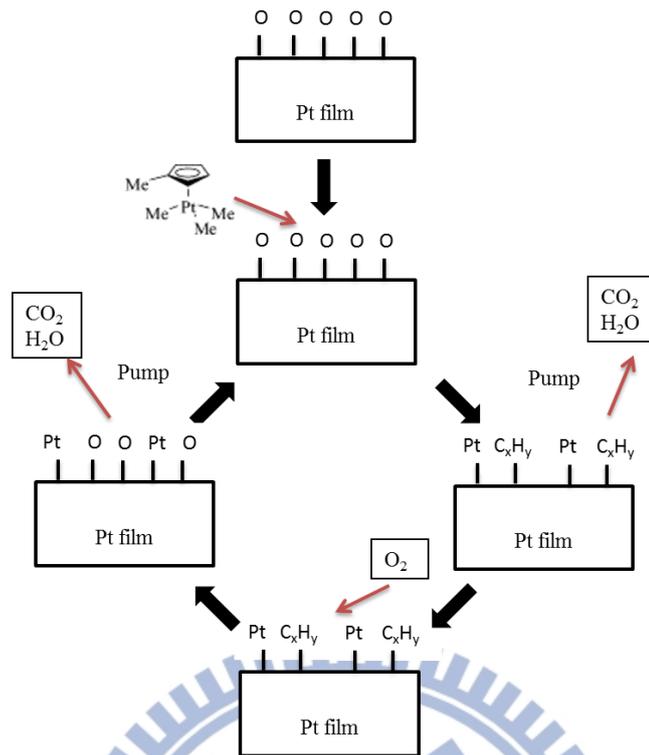


圖 2-10 第一個 ALD Pt cycle 沉積白金吸附在基材上的情形【31】

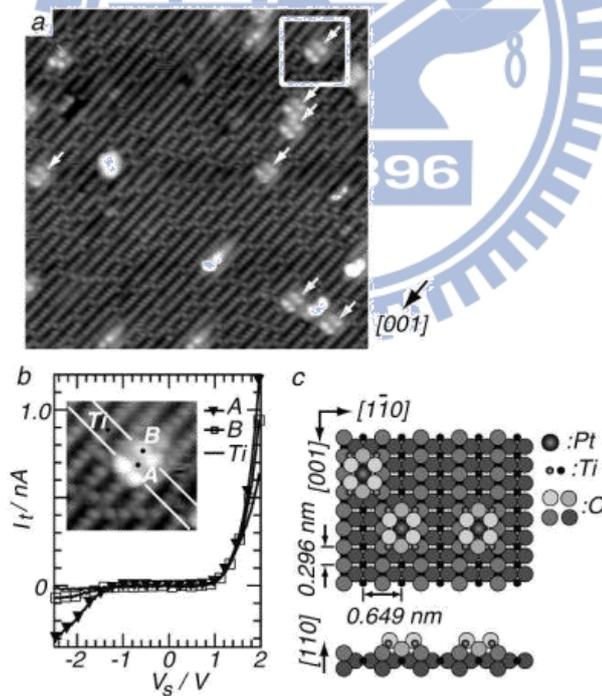


圖 2-11 (a)高解析度 STM 影像、(b)為(a)中白色框框中的 STS 圖、(c)為白金四聚物的模擬示意圖【32】

2.8 二氧化鈦介紹

2.8.1 二氧化鈦表面結構

二氧化鈦(TiO_2)廣為人知的結構有金紅石(Rutile)、銳鈦礦(Anatase)、板鈦礦(Brookite)，其中最常見的是金紅石，為在大自然中最穩定的相。介穩相的銳鈦礦、板鈦礦只要經過高溫退火，都會經由相變化轉換成金紅石結構。金紅石結構表面最穩定的晶面為(110)，圖 2-12(a)為二氧化鈦金紅石單位晶胞的示意圖，灰色的球代表的是鈦原子，紅色的球代表的是氧原子。圖 2-12(b)為二氧化鈦金紅石結構的(110)晶面，A 為架橋(bridging)氧原子的空位，B 為氧原子架橋，C 為五個配位數的鈦原子，D 為六個配位數的鈦原子。

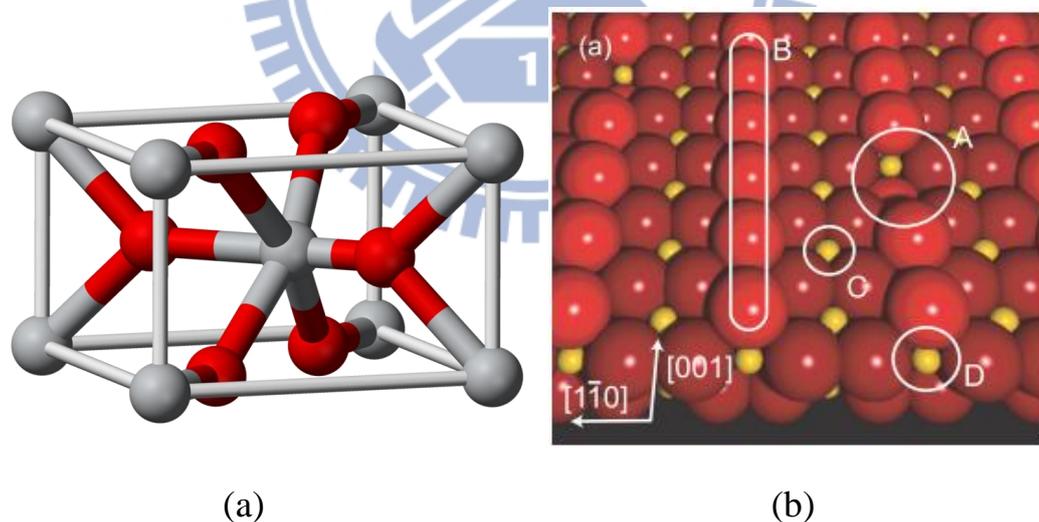


圖 2-12 (a)為 TiO_2 rutile 的單位晶包模擬圖(b)為 TiO_2 rutile (110)表面的模擬

圖【33】

2.8.2 金屬在二氧化鈦上的成核與成長

Rønnau 文獻指出金原子在二氧化鈦表面上的氧空位比在鈦原子或是氧架橋上的氧原子還要穩定【33】，如圖 2-13(a)中灰色氧空缺的位置適合金原子填入，但是白金前驅物在二氧化鈦表面卻是吸附在 5-fold 的鈦原子上，可見不同物種吸附在同一個基材上會有不同的成長方式。

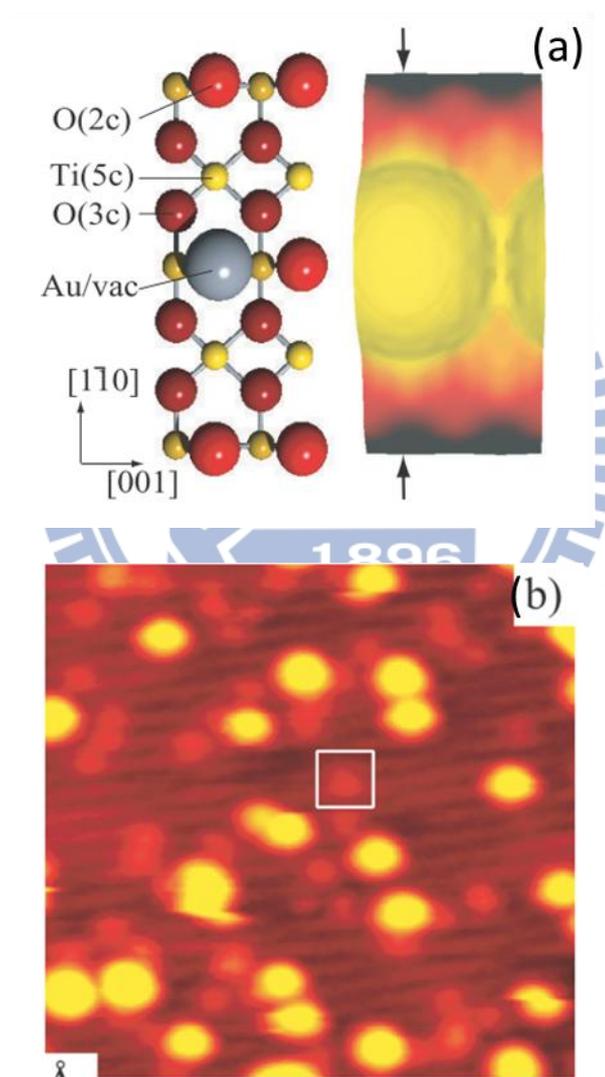


圖 2-13 (a)金原子在氧空缺上的模擬示意圖(b)金成長在 TiO₂ 表面上的 STM 影像，白色框框為金原子吸附在氧空缺上的 STM 影像。【33】

2.8.3 二氧化鈦特色

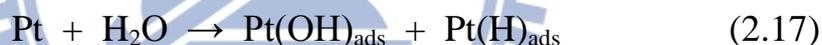
二氧化鈦有很多優點，例如，產量豐富、成本低、對環境的危害性低、在酸性的條件下抗腐蝕等，所以適合用來當作燃料電池的電極【34】。不過有一項缺點，二氧化鈦為半導體，半導體材料的導電性不好，無法將化學反應產生的電子傳導出去，但是有文獻指出做某些製程可以改善二氧化鈦的導電性，像是真空退火，目的在於提高氧缺陷的含量，增加二氧化鈦中的載子濃度，就可以使導電性上升。

另外，二氧化鈦為很好的光觸媒材料，Micic et al.的研究文獻指出在UV光的照射下，二氧化鈦有很好的甲醇氧化效率，UV光激發二氧化鈦所產生的電子電動對(electron-hole pair)，其中產生的電洞(hole)會氧化甲醇，而電子(electron)經由外部電路形成光電流。若有白金修飾的二氧化鈦作為燃料電池的觸媒，當在有照射UV光的情況下，因有白金催化甲醇氧化所放出的電子和二氧化鈦光電洞氧化甲醇所放出的電子，還有UV光激發的光電子的加乘作用，可以提升燃料電池產生的電流值【35】。

2.9 抗一氧化碳毒化機制

直接甲醇燃料電池中，甲醇吸附在白金觸媒上的化學反應，會產生副產物一氧化碳，一氧化碳若吸附在白金的活性位置上，白金吸附甲醇的位置將會變少，這就是所謂一氧化碳毒化(CO poisoning)的問題。白金的特點為，在 0.4V(RHE)以下不會催化水解反應、一氧化碳跟白金之間有很強的鍵結，這表示白金容易吸附一氧化碳，但是不容易使一氧化碳脫附。

要解決一氧化碳毒化的問題就必須把一氧化碳趕走，提供足夠的氫氧基當作反應物，使一氧化碳氧化成二氧化碳，這樣就能恢復白金活性位置的數量來吸附甲醇以達到氧化甲醇放出電子的目的，下三式為抗一氧化碳毒化的化學反應式



氫氧基的來源，可以是溶液中的氫氧根離子，直接與一氧化碳反應，或是溶液中的氫氧根離子吸附到白金表面，然後再擴散至與白金鍵結的一氧化碳旁，和一氧化碳反應產生二氧化碳，但溶液中的氫氧基濃度沒有很高，所以只能靠其他方法獲得氫氧根離子，其中一個辦法為使用能在較低能量電解水，提供氫氧基的基材，下三式為金屬 M 提供氫氧基的化學反應式



圖 2-14 為金屬—氧鍵結分解能的示意圖，水的分解能大概是 500kJ/mol，水分解成氫氧基與氫離子的反應，比較容易與高金屬—氧鍵結分解能的金屬作用；相反的，一氧化碳的氧化反應比較容易與低金屬—氧鍵結分解能的金屬作用。所以若是要抗一氧化碳毒化的效率好，就必須兩者兼得，如圖 2-15 所示【36】。

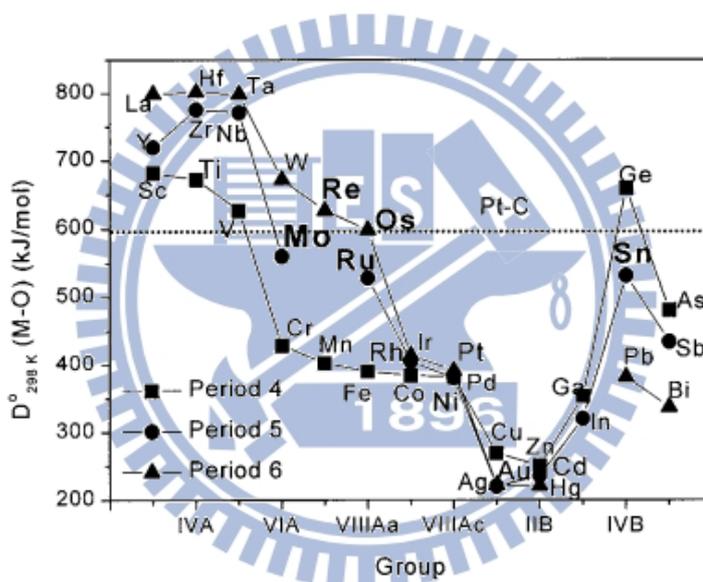


圖 2-14 不同元素打斷 M-O 鍵結的能量比較圖，虛線代表 H_2O 分解成 $\text{OH}^- + \text{H}^+$ 所需要的能量【36】

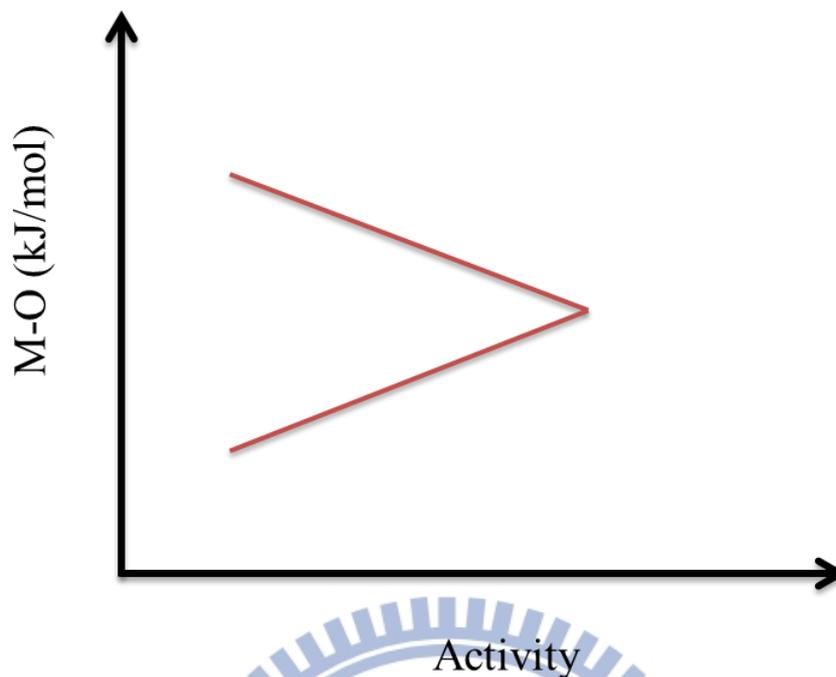
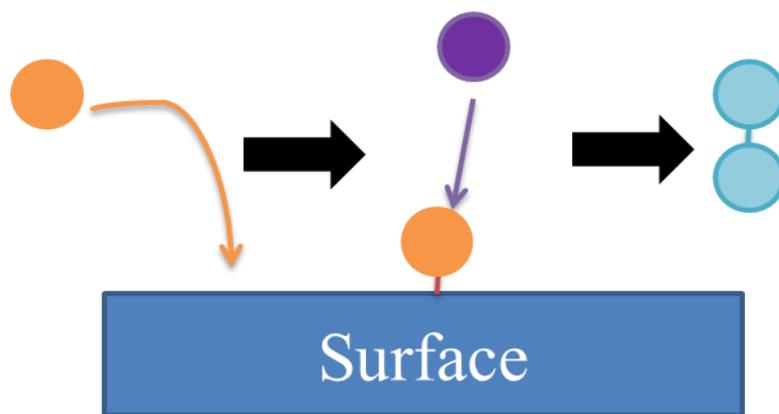


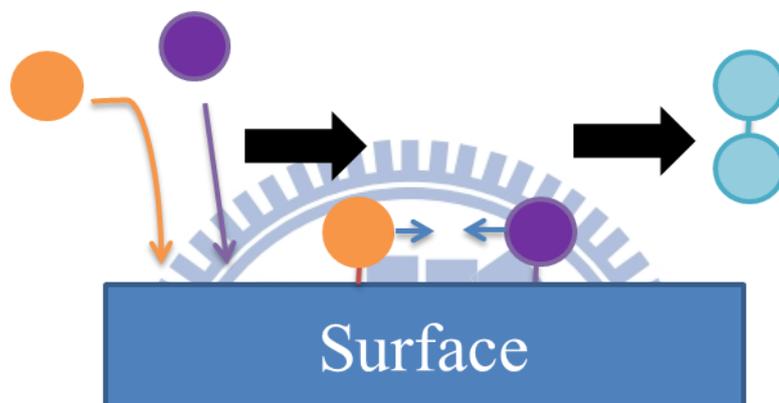
圖 2-15 金屬—氧斷鍵能與一氧化碳氧化活性的示意圖【36】

2.9.1 雙官能基機制(Bi-functional mechanism)

表面反應的機制可分為兩類，Langmuir-Hinshelwood 和 Eley-Rideal 兩個機制【29】，這兩類機制在大部分的表面反應都會發生，要決定反應主要由何種機制支配，再考慮由何種機制當作解釋表面反應的依據。Eley-Rideal 機制：如圖 2-16(a)首先，一個原子(或分子)吸附在表面，然後在溶液中(液體、氣體)的另一個原子(或分子)與這個吸附的原子(或分子)產生反應，接著產物脫離表面進入溶液中。Langmuir-Hinshelwood 機制：如圖 2-16(b)首先，兩個原子(或分子)吸附到表面，然後經由表面擴散到一起，並且產生反應，接著產物脫離表面進入溶液中。



(a)



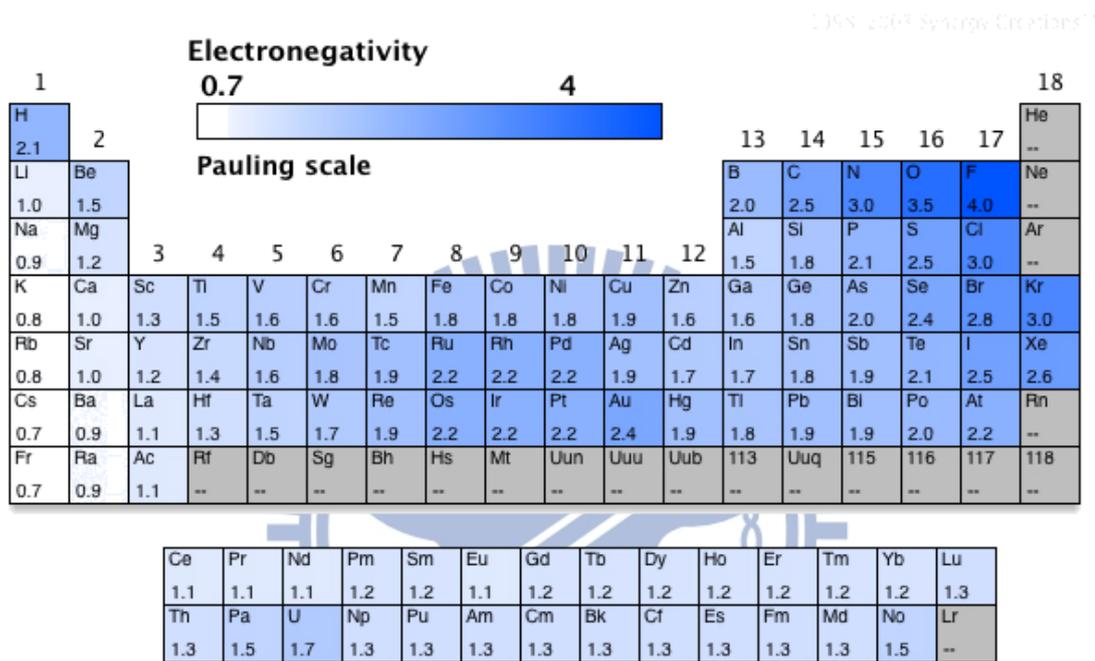
(b)

圖 2-16 為(a) Langmuir-Hinshelwood 和(b) Eley-Rideal 機制的示意圖

2.9.2 電荷轉移(charge transfer)

又稱電子效應(electronic effect)，可以因改變白金表面的電子組態而降低白金和一氧化碳的鍵結能，使一氧化碳容易被氫氧基氧化成二氧化碳而脫離白金的活性位置。電荷轉移通常發生在電負度(Electronegativity)相差較大的元素上，圖 2-17 顯示週期表中每個元素的電負度。化合物中原子與原子之間的鍵結有電子交互作用，所以電子不會呈電中性，電負度強的元素較易搶電子，因此具有負電荷；電負度弱的元素較易失去電子，而呈現正

電荷。內層電子會因為受到得、失電子而產生電場的影響，能階產生了變化，原子帶正電荷會使 X 光激發光電子的動能減少，也就是說，所偵測到的電子束縛能會比沒鍵結原子的電子束縛能還要高，反之，原子帶負電荷所測到的電子束縛能，會往低處位移。



©1998-2003 Synergy Creations™

圖 2-17 週期表中各種元素的電負度

2.10 金屬和氧化物基材之間的電荷轉移

Croy et al. 研究顯示，在不同的氧化物基材上沉積白金奈米粒子用於甲醇分解的實驗，這些氧化物基材分為兩類，可還原性基材(reducible support)，例如二氧化鈰(CeO_2)、二氧化鈦(TiO_2)，和不可還原性基材(non-reducible support)，例如二氧化矽(SiO_2)、二氧化鋯(ZrO_2)、三氧化二鋁(Al_2O_3)。圖 2-18 為白金在二氧化鈦、二氧化鋯、二氧化矽、二氧化鈰的 X 光光電子能譜圖，實線為純白金主要殼層的特徵峰，在 $71.1\text{eV}(4f_{7/2})$ 和 $74.3\text{eV}(4f_{5/2})$ 兩個位置；虛線為一氧化鉑(PtO)中 Pt^{2+} 主要殼層的兩個位置(73.3 和 76.6 eV)；點線為二氧化鉑(PtO_2)中 Pt^{4+} 主要殼層的兩個位置(75.0 和 78.8 eV)。以 Pt/TiO_2 為例，白金主要殼層($4f_{7/2}$)特徵峰的位置相對於純白金，往低束縛能(binding energy)的地方位移了約 0.6 eV ，這改變可能歸因於白金奈米粒子與二氧化鈦基材之間的電荷轉移，所以可以由 X 光光電子能譜圖中束縛能的位移，反推金屬與基材有無電荷轉移【37】。由此可知，同樣的金屬沉積在不同的基材上，會影響到金屬和基材的電子組態，所以根據不同的領域，選擇不同的基材是很重要的議題。

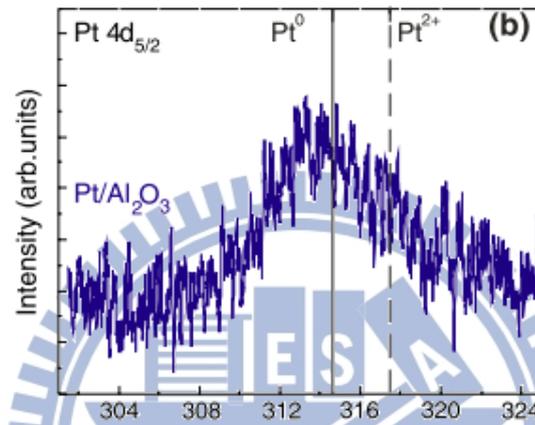
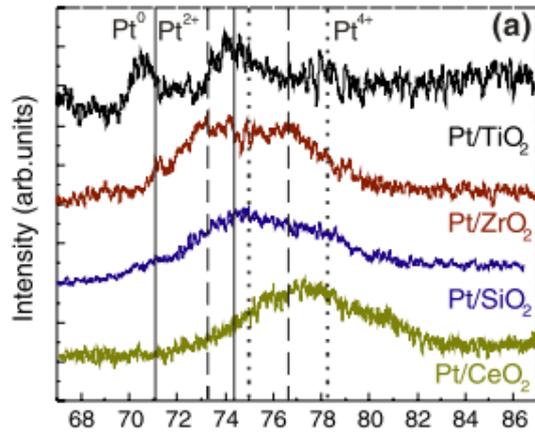


圖 2-18 (a) 白金奈米粒子沉積在 TiO₂, ZrO₂, SiO₂, CeO₂ 基材上之 Pt-4f_{7/2}

XPS 訊號 (b) Pt/Al₂O₃ 之 Pt 4d_{5/2} XPS 訊號 【37】

第三章 實驗方法與儀器原理

3.1 實驗步驟

我們先是利用電子束離子聚焦系統沉積 100nm 的鈦，再放置在大氣中自然氧化成二氧化鈦作為白金奈米粒子的基材(利用 X 光光電子能譜儀確定過至少有大於檢測極限(至少 5 nm)的二氧化鈦形成，如圖 3-1)，之後再利用原子層沉積系統在不同溫度下沉積白金，有些參數有做氫電漿前處理。利用不同原子層沉積圈數 (ALD cycle number)來控制沉積在二氧化鈦上白金觸媒的大小，再經由物理和電化學的方法，來分析白金觸媒在二氧化鈦上的大小、分佈、效能(圖 3-2)。

物理分析方法包含，掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope，SEM)、穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope，TEM)、X 光光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy，或稱 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis，ESCA)、X 光繞射儀(X-ray Diffraction，XRD)和感應式偶和電漿質譜儀(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer，ICP-MS)。

電化學分析方法包含循環伏安法(Cyclic voltammetry，CV)、氫吸附與脫附(Hydrogen Adsorption/Desorption，H₂ A/D)、一氧化碳氧化移除法(Stripping voltammetry of carbon monoxide，CO stripping)。分析儀器的簡寫與全名列於表 3-1，實驗分析目的列於表 3-2，實驗藥品與材料列於表 3-3。

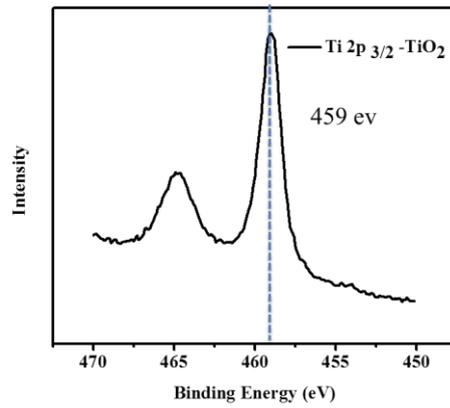


圖 3-1 原生氧化 TiO₂ 之 Ti 2p_{3/2} 訊號峰的 XPS 圖

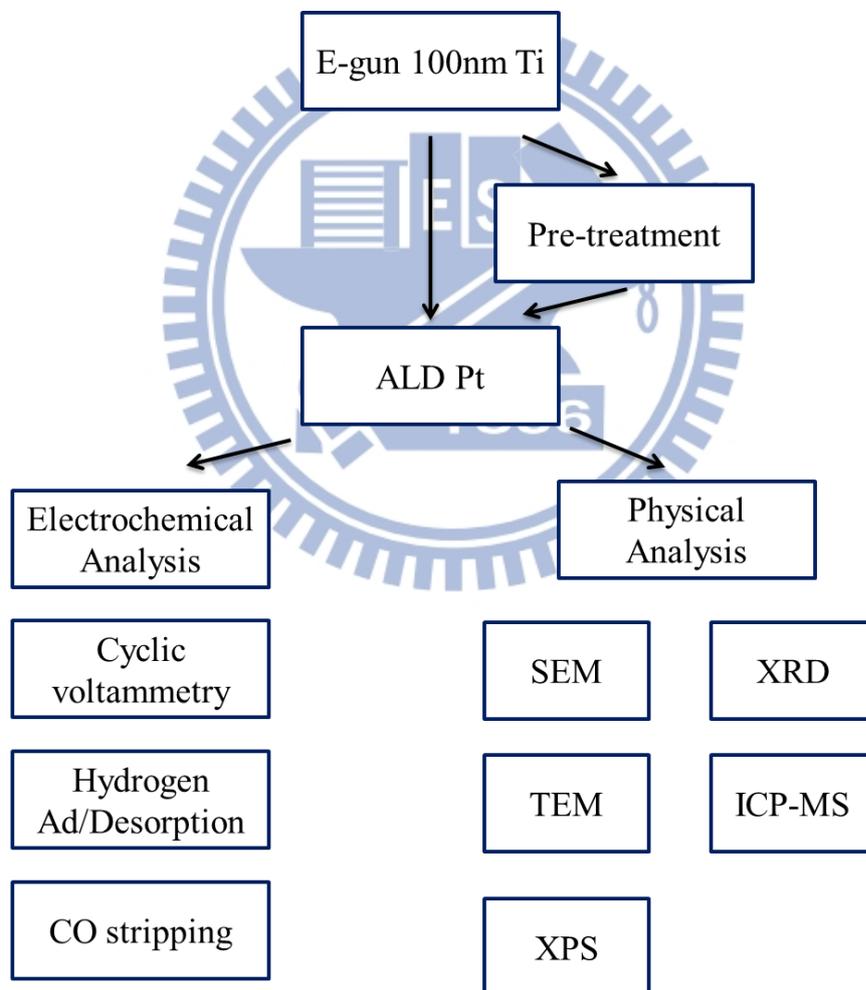


圖 3-2 實驗流程圖

表 3-1 分析儀器簡稱與全名

簡稱	全名
CV	Cyclic voltammetry
H ₂ A/D	Hydrogen Adsorption/Desorption
CO stripping	Stripping voltammetry of carbon monoxide
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
XPS(ESCA)	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

表 3-2 實驗分析目的

分析儀器	目的
CV	分析觸媒活性
H ₂ Ad/Desorption	獲得電化學活性位置的數量
CO stripping	獲得抗一氧化碳毒化的能力
SEM	獲得觸媒在基材上表面的形貌
TEM	獲得微觀形貌、平面間距等資訊
XPS	知道觸媒與何種材料鍵結或電子轉移
ICP-MS	得知每單位面積有多少觸媒的重量

表 3-3 實驗藥品與材料

名稱	廠牌/材料供應商	純度/規格
Pt precursor (MeCpPtMe ₃)	AldRich	98.8%
Sulfuric acid	友和	97 %
Methanol	友和	95 %
Carbon monoxide	洽隆	10%CO/N ₂
Nitrogen	洽隆	高純度
Argon	洽隆	高純度
Saturated calomel electrode	捷翰	型號 5771424
Platinum electrode	廣翰	99.99
銅網	汎達	Lacey 200 mesh Cu

3.2 製程設備原理與條件

3.2.1 原子層沉積系統

我們使用的原子層沉積系統腔體的真空環境是利用機械幫浦 (Mechanical pump) 中的迴轉幫浦 (Rotary pump) 和魯式幫浦 (Roots pump) 維持在 2×10^{-2} torr 以下製程才開始進行。加熱設備分為三個部分，以加熱包加熱不鏽鋼製的前驅物槽 (Precursor Tank)；用加熱帶加熱輸送前驅物至腔體的管路，並且溫度設定要比前驅物的凝固點還要高，目的為防止前驅物凝固在管路當中，導致前驅物輸入腔體的流量不固定；用加熱盤 (Hot plate) 控制製程溫度，試片放置在加熱盤上以維持溫度的固定。腔體結構如圖中所示，腔壁和電漿產生器有通入冷卻水以防止電漿不穩定。通入的氣體，包含前驅物的輸送氣體 (氬氣, Ar)、製程氣體 (氧氣, O_2 、氬氣)，皆由質量流量控制器 (Mass Flow Controller, MFC) 控制，ALD 構造圖如圖 3-3 所示。

ALD Pt 一個 cycle 分別為：白金前驅物 ($MeCpPtMe_3$) 通入時間 4 秒、氬氣通入時間 10 秒、氧氣電漿通入時間 0.5 秒、氬氣通入時間 10 秒。白金前驅物保持在 $40^\circ C$ ，輸送前驅物的管路保持在 $45^\circ C$ ，氬氣輸送白金前驅物至腔體的流量控制在 150 sccm，帶走副產物和不必要氣體的氬氣流量控制在 100 sccm，而氧電漿中氧氣通入的流量保持在 50 sccm，電漿的功率為 100 W。一共分成兩個溫度， $150^\circ C$ 和 $200^\circ C$ ，參數列在表 3-4。使用製程一的參數利用原子層沉積系統沉積白金，圈數分別為 5、10、15、20、25、30、

35、40、45、50 圈。使用製程二的參數利用原子層沉積系統沉積白金，圈數分別為 50、60、70、80 圈，製程二還作了 30、40、50 圈有 20 分鐘氬電漿前處理，和 50 圈 10 分鐘氬電漿前處理。試片編號列於表 3-5。

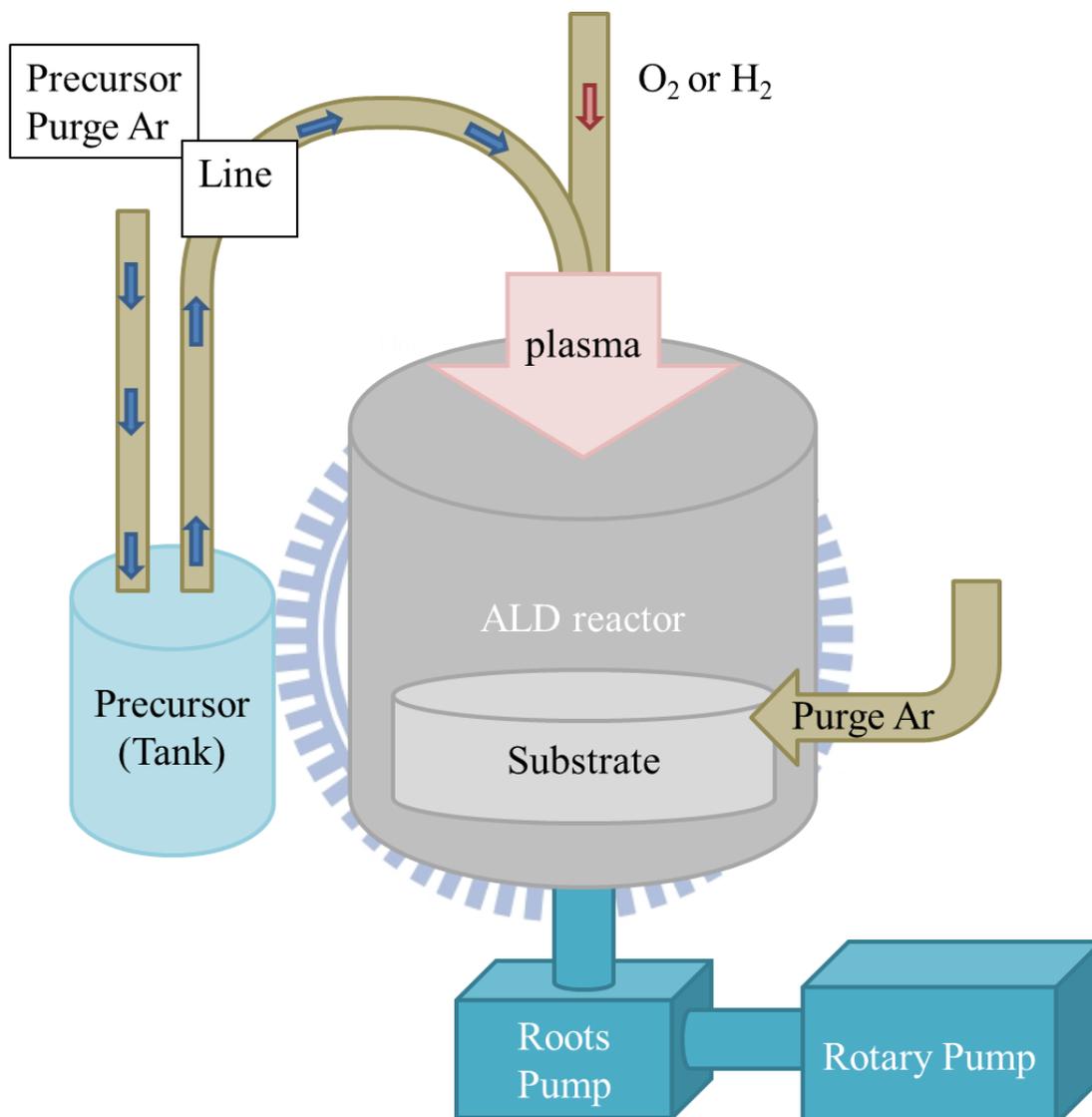


圖 3-3 ALD 腔體構造示意圖

表 3-4 製程參數

製程一參數	條件
Substrate Temperature	200 ° C
Tank Temperature	40 ° C
Line Temperature	45 ° C
Pt precursor pulse time	4 s
Pt precursor sccm	150 sccm
Ar purge time	10 s
Ar purge sccm	100 sccm
O ₂ plasma time	0.5 s
O ₂ plasma sccm	50 sccm
Plasma power	100 W
製程二參數	條件
Substrate Temperature	150 ° C
Tank Temperature	40 ° C
Line Temperature	45 ° C
Pt precursor pulse time	4 s
Pt precursor sccm	150 sccm
Ar purge time	10 s
Ar purge sccm	100 sccm
O ₂ plasma time	0.5 s
O ₂ plasma sccm	50 sccm
Plasma power	100 W

表 3-5 試片編號

試片編號	製程	ALD Pt cycle	前處理		
A	製程一	5	N/A		
B		10			
C		15			
D		20			
E		25			
F		30			
G		35			
H		40			
I		45			
J		50			
K		製程二		50	20 min H ₂ plasma
L				60	
M				70	
N				80	
O	30				
P	40				
Q	50	10 min H ₂ plasma			
R	50				

3.2.2 電子束蒸鍍系統

電子束蒸鍍系統屬於物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition)的一種，主要的物理氣相沉積技術有蒸鍍(Evaporation)和濺鍍(Sputtering)等兩種。蒸鍍是藉著對靶材加熱，利用靶材在高溫時的飽和蒸汽壓來進行薄膜的沉積。電子束蒸鍍是利用電子束(Electron Beam)來執行靶材的加熱，且加熱的範圍可局限在靶材表面極小的區域，和傳統熱蒸鍍必須對整個靶材加熱式不同，是一種能量使用效率極低的沉積方式。優點如下：

- (1) 在裝靶材的乾鍋附近通常會有水冷裝置冷卻系統，所以比傳統熱蒸鍍的污染還要少，能夠鍍出品質較高的薄膜。
- (2) 由於電子束可以加到很高的能量，而這個高能量電子束相當於很高溫的能量，因此在傳統熱蒸鍍無法達到的高溫製程，可以用電子束蒸鍍代替。
- (3) 因為電子束蒸鍍系統的加熱範圍很小，所以可以在腔體內放置多種靶材，對於很多層材料的製程而言，可以在不破真空的條件下完成多層膜製程。

本實驗使用國立交通大學奈米中心的雙電子束蒸鍍系統鍍 100 nm 的鈦，放置大氣常溫氧化成二氧化鈦，作為燃料電池觸媒的載體。

3.3 量測設備原理與條件

3.3.1 掃描式電子顯微鏡

利用電子槍聚焦成的一個小點經由掃描線圈偏折電子束，使其在試片

表面做二度空間的掃描，電子束打到試片表面時會產生二次電子，而二次電子會被偵測器捕捉傳送到顯像管，掃描器和顯像管同步後，試片表面產生的訊號才會和顯像管對應，所以試片表面的形貌可由同步處理的方式表現出來。

本實驗使用國立交通大學貴重儀器之 JEOL SEM 6500

3.3.2 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡的基本構造如圖所示。與掃描式電子顯微鏡成像原理不同的是穿透式電子顯微鏡是利用高能電子束(一般約在 100keV~1MeV) 穿透厚度低於 100nm 以下之樣品，和樣品內的各種結構產生不同程度之散射。散射後的電子以不同的行徑通過後續的透鏡組合和透鏡光圈，形成明暗對比之影像，而這些明暗對比之微結構影像是呈現在螢光板上。因此穿透式電子顯微鏡分析即擷取穿透薄樣品之直射電子(Transmitted Electron)或是彈性散射電子(Elastic Scattered Electron)成像，或作成繞射圖案(Diffraction Pattern；DP)進而解析薄樣品微結構組織與晶體結構。一般而言，除了電子顯微鏡本身的性能，樣品之厚度是否夠薄(<100nm)與夠平坦均勻，也決定穿透式電子顯微影像之品質。

本實驗使用國立清華大學貴重儀器中心的高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM) 廠牌及型號：日本 JEOL JEM-3000F，加速電壓為 300KVb 放大倍率可達 1000K。和國立交通大學貴重儀器中心的球面像差電子顯微鏡。

3.3.3 X 光光電子能譜儀

又稱化學分析電子儀(ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)當原子受到大於內層(例如 Z 軌域)電子束縛能(E_z)的 X 光照射時, Z 層的電子會被游離成自由電子(因為是被 X 光激發,所以又稱為光電子),光電子的動能可以由(3.1)表示

$$E_k = h\nu - E_z - w \quad (3.1)$$

其中 E_k 為光電子動能, h 為普朗克常數(Planck constant), ν 為 X 光頻率, E_z 為電子束縛能, w 為電子脫離表面位能束縛的功函數。由於各個元素有不同的電子束縛能,所以不同的元素會激發出不同能量的光電子,而經由偵測這些光電子,就能反推試片元素的種類而達到定性分析的效果。化學分析儀有以下優點,例如 ESCA 是一種對試片表面非常靈敏的分析儀器,檢測縱深約 5 nm 左右、在週期表內所有的元素都可以檢測、能譜訊號峰簡單易分辨,可由訊號峰的位移而知道原子與其他元素產生鍵結所產生電子組態的改變。

但是因為 XPS 太靈敏,所以在處理試片的時候必須注意清潔,例如手指觸碰到試片會檢測出氯、鈉、碳等污染元素而影響分析結果。

另外化合物中原子與原子之間鍵結而有了電子交互作用,所以電子不會呈電中性,電負度強的元素較易搶電子因此具有負電荷;電負度弱的元素較易失去電子而呈現正電荷。內層電子會因為受到得失電子而產生的電場影

響，能階就產生了變化，原子帶正電荷會使 X 光激發光電子的動能漸少，也就是說所測到的電子束縛能會比沒鍵結原子的電子束縛能還要高，反之帶負電荷所測到的電子束縛能會往低處位移。

本實驗使用國立交通大學貴重儀器中心的 ESCA(XPS)表面成份定性及定量分析之化學位移(chemical shift)，分析廠牌：英國 VG Scientific 型號：Microlab 350。

3.3.4 感應式電漿耦合質譜儀

感應耦合電漿質譜儀可以做定量和半定性的分析，將待測樣品用酸性水溶液溶解後送入高溫氫氣電漿，此時溶解的樣品會被分解成一價離子、二價離子，被真空系統送至質量分析器和離子分析器分別確定元素和定量濃度。

本實驗使用國立清華大學貴重儀器中心的感應式電漿耦合質譜儀，型號為 Agilent 7500ce，可測定七十五種元素，其中有六十種的檢測極限可以達到 0.01 ppb (十億分之一)。

3.3.5 X 光繞射儀

X 光和晶體之所以可以用來做結構分析主要是利用光遇到適當的阻礙物會產生繞射(diffraction)，且 X 光的波長近似於一般原子間距，符合繞射條件。當 X 光通過整齊而重複排列的原子時，就會產生繞射現象，而繞射光源彼此之間又會形成干涉，所以我們可以利用干涉所產生的干涉點來分析

原子的排列方式。產生干涉的原因是 X 光進入晶體時，X 光被各層原子反射出來的路徑不一的光程差所導致的，若平面間的距離為 d ，入射光的入射角為 θ 時，則光程差為 $2d\sin\theta$ (如圖 3-4)，當光程差非波長的整數倍時，會發生破壞性干涉；若光程差為波長的整數倍時，則會發生建設性干涉，這就是布拉格定律(Bragg's Law)，只要符合布拉格定律就會出現建設性干涉，如圖 3-4。

本實驗使用國立交通大學共同儀器之 BRUKER D8。

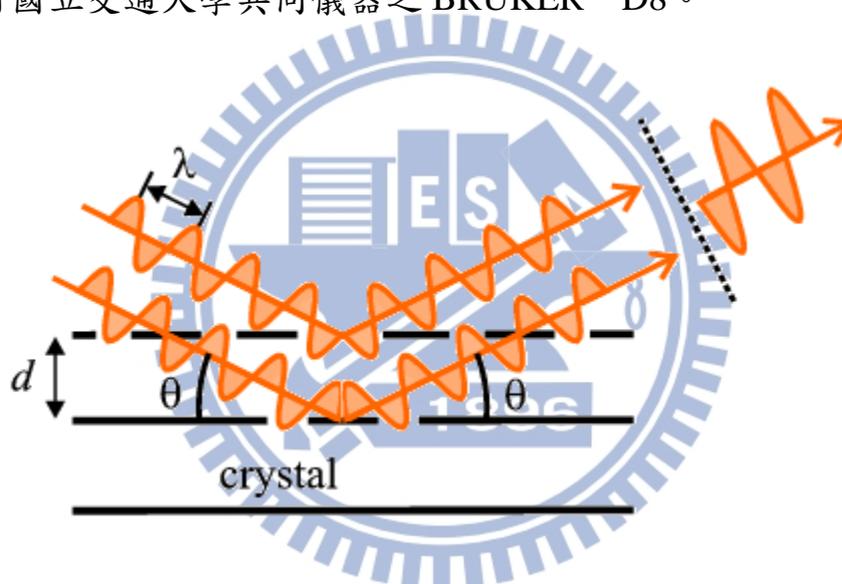


圖 3-4 布拉格定律示意圖

3.3.6 電化學分析方法

循環伏安法的基本觀念為對工作電極(待測物)提供連續且循環的電位變化，使待測物和溶液中的活性物質發生氧化還原反應，包括物質的吸附、脫附、和因電雙層(double layer charging)所產生的電容電流(capacitive current)，另外還可以藉由循環伏安法得知電極的活性面積(active area)。

E_i ：起始電位； E_f ：最終電位； E_{max} ：最大電位； E_{min} ：最小電位； v ：掃描速率(scan rate)

$$v = \left| \frac{dE}{dt} \right| \quad (3.2)$$

最大最小電位是根據參考電極和電解液濃度或溶液中的反應物而定，舉例來說，參考電極是動態氫電極，0.5M 的硫酸水溶液為電解液時，最小電位可以設定為 0 V (因為氫的吸附反應在 0 V 就會發生)，最大電位可以設定為 1.3V (因為電解水)產生氧氣的反應在 1.229 V 會發生)。

圖 3-5 為氫的吸附與脫附【38】，圖中間大概 0.4~0.6V 之間的區域為電雙層區(double layer region)，此區域將圖形分為左右兩個區域，分別是左半部氫化物區(hydride region)，右半部氧化物區(oxide region)。左半部的氫化物區分為下半部氫離子的還原反應(氫吸附區)，和上半部氫離子的氧化反應(氫脫附區)；右半部的氧化物區分為上半部的氧化物形成區，和下半部的氧化物還原區。

電化學活性面積的計算，可以利用循環伏安曲線中氫吸脫附反應，計算氫離子在電極(試片)表面的脫附量，並換算成電化學活性面積，此方法的計算方式如下：

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (3.3)$$

$$Q_H = \int \frac{I' dE}{v} \quad (3.4)$$

$$Q_H \cdot v = \int I' dE \quad (3.5)$$

利用循環伏安圖積分氫脫附面積，再除以掃描速率，即可求出 Q_H 值，根據 Tran et al. 實驗數據文獻每單位白金表面之脫氫的電量為 $210\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 【39】，將 Q_H 值除以 $210\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 可換算得白金表面的活性面積，如式 3.6。

$$\text{ECSA} = \frac{Q_H/v}{210 \times (Pt)} \quad (3.6)$$

一氧化碳氧化移除法(CO stripping)的實驗條件為，將氮氣(N_2)通入 0.5M 的硫酸溶液 30 分鐘，目的為趕走溶液中的氧氣，接著，在 0.1V 的定電位下，通入一氧化碳(CO 10%/N₂)30 分鐘，使一氧化碳吸附在白金的活性位置上，再通入氮氣 10 分鐘，把溶液中的一氧化碳趕走，開始 0.1V 到 0.9V 的循環伏安掃描，觀察循環伏安第一圈和第二圈之變化。本實驗氫吸脫附的實驗條件，通入 30 分鐘的氮氣，目的為趕走溶液中的氧氣，接著施加電位從 -0.3V 至 0.9V 觀察其電流變化，本實驗氫吸脫附的循環伏安皆取第 10 圈。甲醇氧化反應的循環伏安法則是通入 30 分鐘的氮氣，接著施加電位從 -0.3V 至 0.9V 觀察其電流變化，本實驗甲醇氧化反應的循環伏安皆取第 10 圈，掃描速率皆為 20mV/s。圖 3-6 為本實驗電化學機台架構圖。

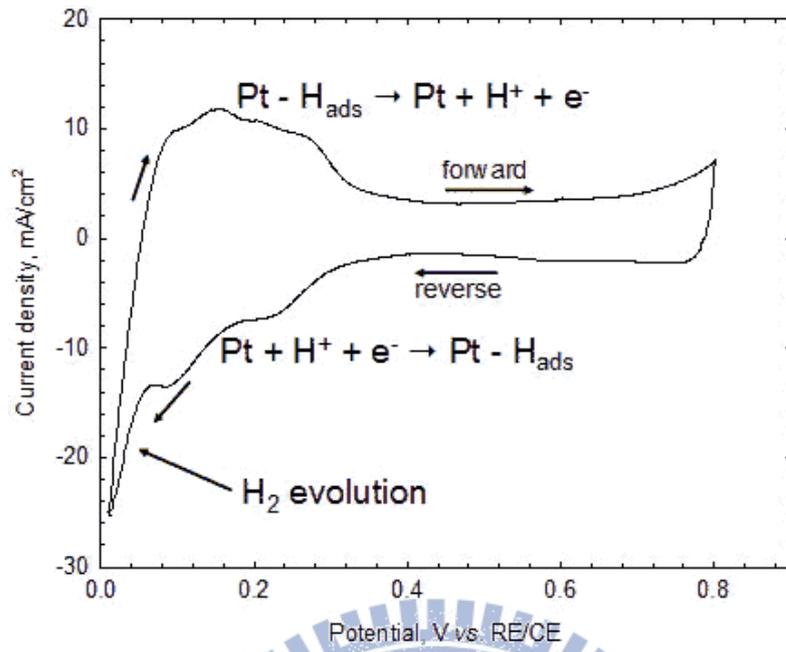


圖 3-5 氫吸附與脫附之循環伏安圖【39】

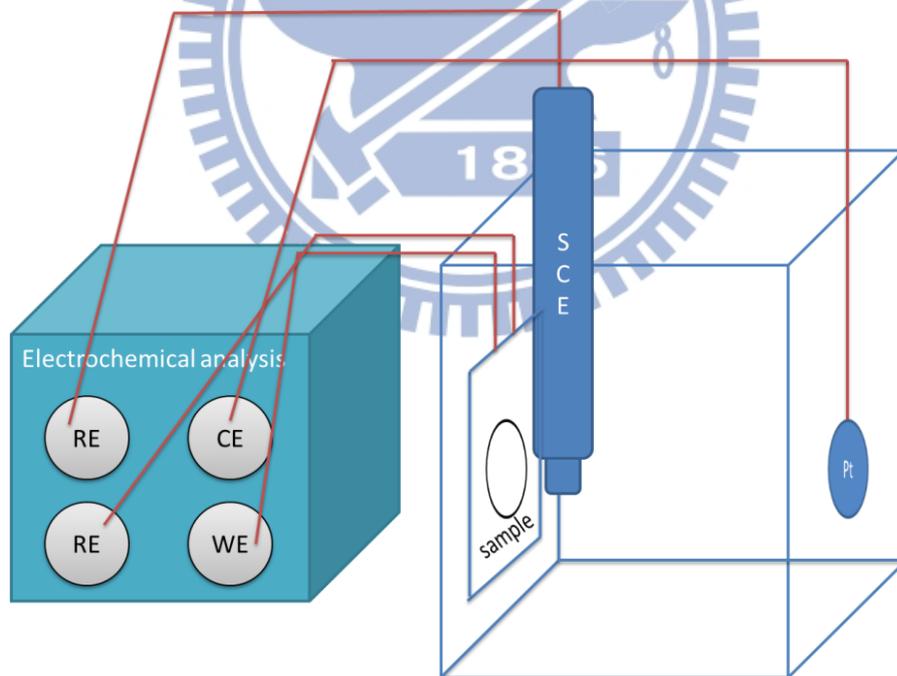


圖 3-6 電化學機台配置圖

第四章 結果與討論

利用原子層沉積系統，我們可以沉積出奈米尺寸的白金粒子，也可以利用原子層沉積系統的特性，得到大面積分散性好的白金奈米粒子，與此同時，將這大面積的白金奈米粒子應用在直接甲醇燃料電池陽極觸媒上，並觀察隨著改變原子層沉積系統的參數，燃料半電池會有怎樣的電化學反應，在這裡分為不同原子層沉積白金圈數(ALD cycle number)、不同製程溫度、前處理的有無，對白金奈米粒子和電化學表現的影響。最後總結出何種參數能夠達到較好的電化學特性。

4.1 沉積出密度大且尺寸小的白金奈米粒子

根據圖 4-1 之 SEM 影像可以大致看出 particle 大小和分散度，大小在 6~7 奈米左右，這代表使用原子層沉積系統可以沉積出大面積分散度好的奈米粒子。在矽基材上因為表面非常平坦(圖 4-1)，所以可以認為從掃描式電子顯微鏡(SEM)上明顯對比的顆粒就是用原子層沉積系統沉積的白金，但若是沉積在二氧化鈦基材上，因為表面原本就不是很平坦(圖 4-2)，所以很難判斷掃描式電子顯微鏡上有明顯對比的顆粒是白金還是二氧化鈦原本的起伏，圖 4-3 中紅色圈圈框起來的地方，比較能夠分辨外，其他訊號和基材的訊號差不多，也可能是白金奈米粒子的高度不高而導致 SEM 的對比不明顯，所以遇到這種情況除了可以降低 SEM 的電壓減低深層二次電子的干擾外，另一種辦法就是使用穿透式電子顯微鏡(TEM)，利用更清楚的對比或是

觀察平面間距與奈米粒子大小，從圖 4-4 就可很清楚的觀察到白金粒子大小
(為圖中較暗的黑點，而較淺的起伏為二氧化鈦基材的影像)。

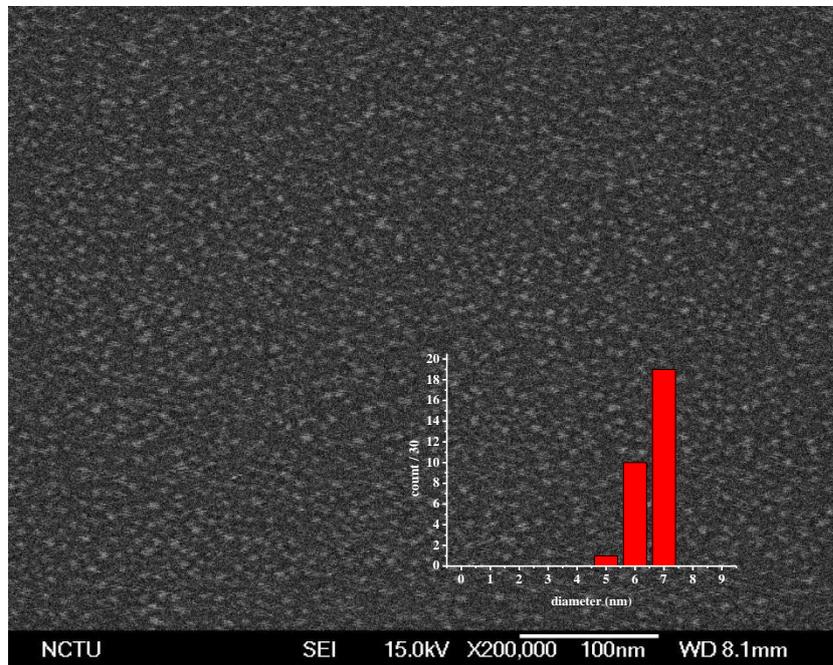


圖 4-1 製程一第 60 圈在 Si 基材上之 SEM 影像

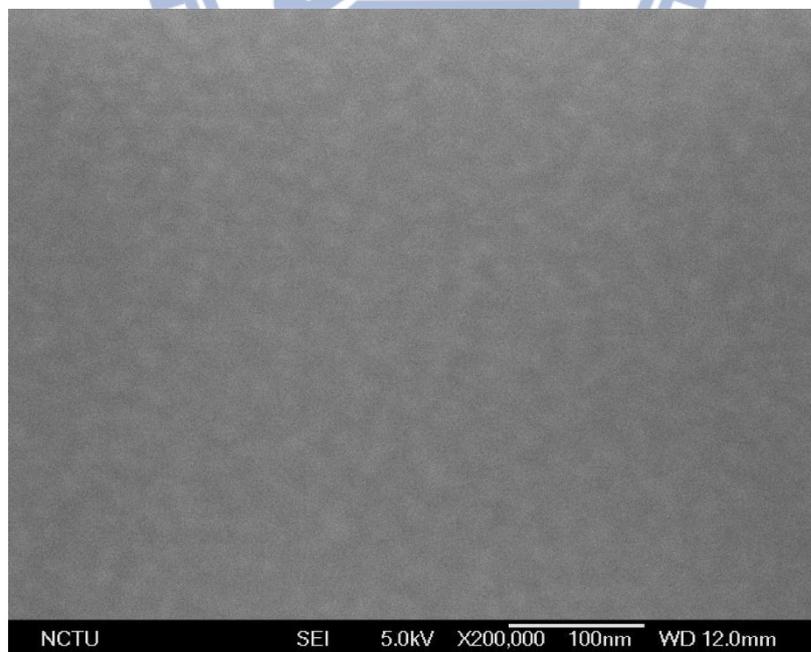


圖 4-2 TiO₂ 基材之 SEM 影像

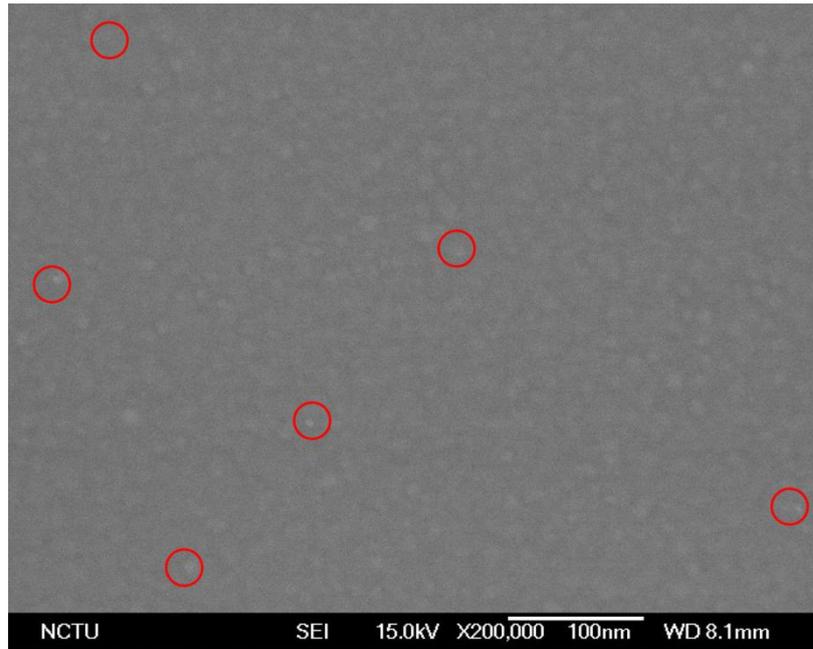


圖 4-3 製程一第 60 圈在 TiO_2 基材上之 SEM 影像

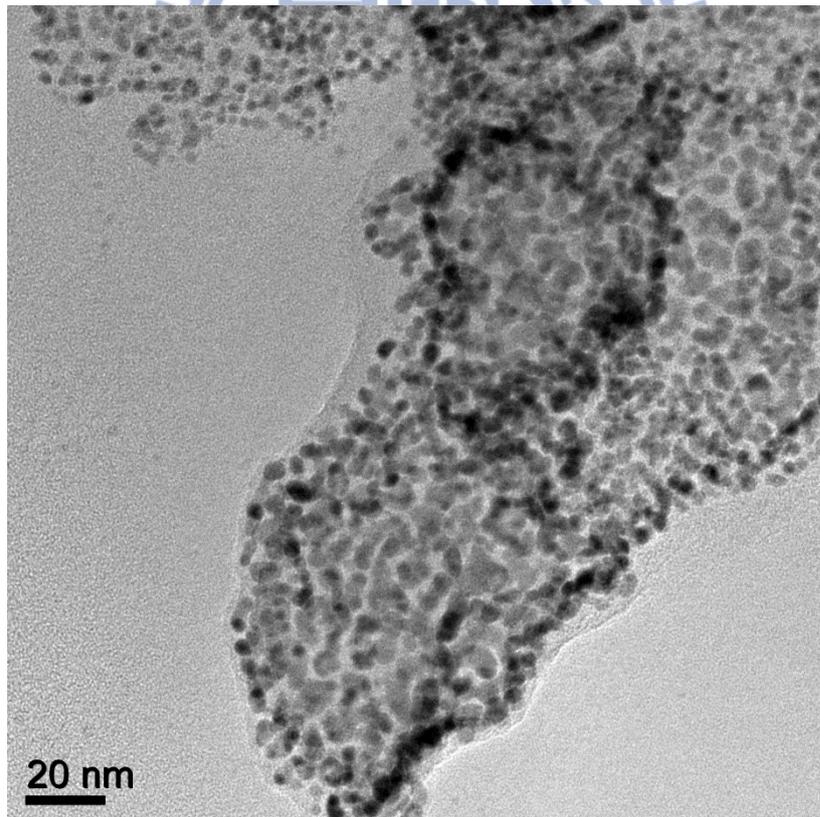


圖 4-4 製程一第 60 圈在 TiO_2 基材上之 TEM 影像

4.2 不同 ALD cycle 數對甲醇氧化的影響

由 SEM 影像可以觀察到，從第 10 圈開始到第 50 圈(圖 4-6)，可以大致看出使用原子層沉積系統成長成薄膜當中的過程。第 10 圈看起來與二氧化鈦基材(圖 4-5)差不多，此時是因為白金奈米粒子太小，SEM 無法分辨出來，接著到了第 15 圈時，逐漸有微小的顆粒出現，但是不明顯(圖 4-6 b)，從第 20 圈到第 40 圈，利用 SEM 可以觀察到白金粒子，隨著原子層沉積圈數的上升，白金奈米粒子逐漸變大，到了第 35 圈時，白金奈米粒子之間開始連結，第 40 圈時，粒子連結更明顯，而第 45、50 圈則與基材有相似的表面形貌，這表示使用原子層沉積系統，可以沉積出與基材相當貼合的白金薄膜。利用原子層沉積白金奈米粒子尺寸除了可以從 SEM 粗略觀察，更精確的分析方法是利用 TEM，由 TEM 影像可以觀察到第 10、15、20、30、40 圈的白金奈米粒子尺寸的平均值分別是 3.01、3.46、4.94、8.59、13.54 nm(圖 4-13)，有隨著原子層沉積白金圈數的提升，白金奈米粒子尺寸增加的趨勢，由 TEM 影像配合 SEM 影像，可以推測出在第 15 圈時白金奈米粒子平均尺寸為 3.46 nm，因為製程溫度高，成核點多，白金奈米粒子的密度也大，開始成長很容易就彼此連結，所以第 20 圈就開始白金粒子互相連接，形成較大的奈米粒子(由較清晰的 SEM 影像可得知)，此時白金奈米粒子的尺寸變大，但是數量減少。另外，由 TEM 影像可以得知白金奈米粒子表面的晶面結構，根據文獻【40】，可經由繞射點分析出白金立方晶系面心立方(FCC)

的晶體結構，由圖 4-8 觀察到，第 10 圈為正交晶系氧化鉑(PtO_2)的(111)晶面，圖 4-9 顯示，第 15 圈為 Pt(100)晶面，圖 4-10、4-11 顯示第 20、30 圈為 (110) 晶面，圖 4-12 顯示，第 40 圈為(111)晶面，隨著白金奈米粒子表面露出晶面的不同，所呈現的電催化反應也跟著改變，由於使用原子層沉積系統，粒子成長主要是由側向成長為主，所以沉積出的白金奈米粒子相當貼合表面(高度小於 3nm)【41】。Jiang et al.研究指出白金不同平面的表面能由大至小的順為 Pt (110) > Pt (100) > Pt (111)【42】，就白金奈米粒子而言，表面越容易觀察到 Pt(111)的平面。白金奈米粒子尺寸小的時候，各個晶面裸露的面積相等(形貌似半球狀)，當白金奈米粒子在成長時，因原子層沉積系統成長的限制，白金奈米粒子的形貌應似圓盤狀，其盤頂為表面積最大處，因為表面能的限制，裸露的晶面以 Pt(111)為主(盤頂)，所以隨著尺寸增加，白金奈米粒子表面晶面排列以 Pt(111)為主，由圖 4-12 之 TEM 影像可觀察到白金奈米粒子的頂部幾乎為 Pt(111)，形貌又似圓盤狀，可以支持利用原子層沉積系統沉積出白金奈米粒子形貌為圓盤狀之說法。比較特別的是在第 10 圈時觀察到氧化鉑的訊號，根據 Krasnikov et al.研究指出，此繞射點的訊號為正交晶系氧化鉑(111)晶面【43】，Gao et al.研究文獻顯示，氧化鉑在 2~3nm 的奈米尺寸下，可以長時間穩定存在【44】，此現象可成為在第 10 圈觀察不到甲醇氧化反應的證據之一。

隨著原子層沉積白金圈數的上升，白金粒子的尺寸變大且小粒子連結

成大粒子，白金奈米粒子的表面積減少，相對的能夠吸附甲醇的活性位置變少，產生較小的峰電流值，但是尺寸變大，白金和二氧化鈦產生電荷轉移作用的區域相對於整體表面積就變少了，抗一氧化碳毒化的能力也降低，碳化物佔據了白金的活性位置，使其無法持續吸附甲醇，使峰電流值降低，另外，白金不同晶面對甲醇之氧化電催化活性不同，所產生的電流也有所不同，所以峰電流的大小要考慮以上三種原因，合起來看才是最後我們在循環伏安法上看到的結果。另外，根據 Manohara et al. 的文獻指出，循環伏安當中負掃描所產生的氧化峰是正掃描沒有完全氧化的含碳物種氧化放出電流所產生的峰值。所以正掃描和負掃描的氧化峰面積比例 (I_f/I_b) 可作為觸媒對含碳物容忍度(tolerance)判斷的依據【45】。

由圖 4-14 之第 5 圈至第 25 圈的循環伏安圖可得知，從第 15 圈開始，隨著原子層沉積白金圈數增加，甲醇氧化峰的電流值越大，由第 15 和 20 圈的 TEM 影像(圖 4-9、4-10)顯示，白金奈米粒子表面主要是以(100)和(110)晶面所組成，另外又可以由 TEM 看到隨著圈數的上升，白金奈米粒子的尺寸跟著改變，由 3~4 nm 變成 4~5nm，隨著白金粒子尺寸增加，但因為第 20 圈的奈米粒子可能是由小奈米粒子連結而成的，所以白金對於甲醇的電催化活性位置也就變少(由電化學活性面積支持此說法，表 4-2)，可是第 20 圈白金奈米粒子表面主要是 Pt(110)，此晶面對甲醇氧化反應產生的電流值較大，所以觀察到循環伏安圖中的電流也變大。圖 4-16 之第 30 圈至第 50 圈

的循環伏安圖得知，隨著原子層沉積白金圈數的增加，甲醇氧化峰的電流值變小再變大，原因可能是因為白金表面主要的晶面改變所導致，由第 30 和 40 圈的 TEM 影像(圖 4-11、4-12)可知白金奈米粒子表面主要是由(110)和(111)晶面所組成，其中白金(111)晶面氧化甲醇的電流值較小，再加上隨著奈米粒子的電化學活性面積減少(表 4-2)，這兩項因素為第 30 到第 45 圈，隨著圈數上升，電流值下降的主要原因。第 50 圈甲醇氧化的峰電流變大，可能因為白金奈米粒子之間的連結變多，但因為利用原子層沉積系統沉積白金，白金會貼合基材的表面形貌成長，所以白金的表面積變多，電化學活性面積跟著提升，或是白金奈米粒子幾乎連成連續薄膜，導電性提升，經由甲醇氧化反應產生的電子可以順利傳導出去，導致第 50 圈甲醇氧化的峰電流變大。甲醇氧化產生的電流值隨著 ALD 圈數的改變整理在圖 4-15、4-17。 I_f/I_b 隨著 ALD 圈數的改變整理在圖 4-15、4-17，由於白金奈米粒子尺寸增加，碳化物毒化白金觸媒的程度也就增加，所得到的 I_f/I_b 值相對變小，但在第 30 圈至第 40 圈卻隨著奈米粒子尺寸增加， I_f/I_b 值變大(圖 4-17)，原因可能是隨著(100)面的減少，(111)面的增加，因為(111)面氧化一氧化碳所產生的電流值較小，所以一氧化碳氧化的峰值變小， I_f/I_b 就跟著變大。

除了峰電流值外，氧化峰的相對位置也會隨著白金奈米粒子和二氧化鈦電荷轉移作用的範圍大小而改變，當電荷轉移的影響範圍變大時(也就是白金奈米粒子尺寸縮小時)，白金氧化甲醇所需要的能量，比沒有電荷轉移

的白金來的低，因此氧化峰的位置也會往較低能的方向位移。除了白金電荷轉移作用，白金奈米粒子表面上不同的晶面結構對甲醇氧化也有不同的影響，根據文獻【17】，Pt(111)晶面上，甲醇氧化電位約 0.4V (vs Ag/AgCl)；在 Pt(110)晶面接近 0.6V (vs Ag/AgCl)；Pt(100)晶面接近 0.5V (vs Ag/AgCl)。所以綜合二氧化鈦與白金的電荷轉移和白金表面晶面結構等多方面的考量，才是最終在循環伏安法上顯現的圖形。

根據圖 4-19，XPS 的二氧化鈦訊號可知，第 50、45、40 圈二氧化鈦的 XPS 訊號並不明顯，而第 35 與第 30 圈的試片，則有二氧化鈦的訊號，這代表第 40 和第 50 圈試片上的白金幾乎都連成厚度超過 XPS 檢測縱深的白金薄膜，根據 Steinrück HP et al. 研究結果顯示，Pt/TiO₂ 中，白金薄膜在厚度約 3.78 nm 時，已觀察不到二氧化鈦 2p_{3/2} 訊號峰，這表示 XPS 對於 Pt/TiO₂ 的檢測縱深約 3.8nm【46】。而在第 35 圈以下的沉積條件我們才可形成高分散度的白金奈米粒子，另外根據 TEM 影像，可知白金奈米粒子的尺寸分布(圖 4-13)。再者，由圖 4-18 之 XPS 的 Pt 4f_{7/2} 訊號可知，隨著原子層沉積圈數減少，Pt 4f_{7/2} 訊號峰位置逐漸的往低束縛能偏移，這表示白金表面的電子組態結構遭到改變。

白金奈米粒子與二氧化鈦基材之間的電荷轉移作用，可以弱了一氧化碳在白金電極表面上之吸附強度，這導致一氧化碳較容易被氧化，當甲醇氧化反應的產物二氧化碳脫附，而產生新的白金表面空位，使其可吸附甲

醇，進而產生甲醇氧化電催化反應。Chen et al.實驗結果顯示，尺寸越小的白金粒子，電荷轉移的區域雖然縮小，但是白金奈米粒子周圍有電荷轉移作用的區域所佔整體白金表面積的比例增加了，一氧化碳氧化反應需要相鄰白金活性位置上 OH 表面官能基的存在，所以在白金粒子尺寸小時，白金粒子周圍吸附的一氧化碳吸附物與二氧化鈦上的 OH 基發生氧化作用，產生二氧化碳脫離白金表面(圖 4-20) 【47】。

根據一氧化碳氧化移除實驗(圖 4-21)，我們可以觀察到第 5、10 圈沒有一氧化碳氧化的峰值，第 15 圈在偏高電位處有些微電流值產生(圖 4-21 d)，根據 Markovic et al.研究顯示，一氧化碳氧化反應的活性會隨著表面晶面的不同而改變，一氧化碳氧化反應的活性由小到大依序排列為，Pt(100) < Pt(110) < Pt(111) 【48】【49】，所以一氧化碳在白金(111)晶面上較易氧化，產生氧化反應的電位就較白金(100)、(110)低，在第 15 圈偏高電位處的電流值，可能為一氧化碳吸附在 Pt(100)晶面上氧化產生的電流量太少，第 20 圈在電位約 0.65V 處有一氧化碳氧化峰值，在偏高電位處也有些微電流值產生(圖 4-21 e)，可能為一氧化碳在 Pt(110)晶面上氧化反應所產生的電流，代表白金奈米粒子 Pt(110)晶面逐漸顯現出來，偏低的電位也可能是 Pt(100)之電荷轉移作用所貢獻，在偏高電位處的一氧化碳氧化峰值，由 Pt(100)所貢獻，第 25 圈在一氧化碳吸附在 Pt(100)、(110)晶面上氧化的電位值，有往右偏移的現象，可能是白金奈米粒子尺寸增加，電荷轉移作用減弱，使一氧

化碳較難進行氧化反應，一氧化碳氧化電位即上升，根據圖 4-21 (f)至(h)，由第 25 圈到第 35 圈，一氧化碳氧化反應的電位，由高位能逐漸的偏向低位能(0.65V)，這可能是白金奈米粒子表面裸露的晶面由(100)晶面轉變為由(110)晶面所主導，從第 40 圈開始(圖 4-21 i 至 k)，一氧化碳氧化反應之電位往低位能偏移，可能是白金奈米粒子表面裸露的晶面由(110)晶面轉變為由(111)晶面所主導，而產生的電流值開始隨著圈數的增加而變大，這可能為白金奈米粒子表面(111)晶面的面積逐漸增大所造成，另外觀察到第 40 圈到第 50 圈，一氧化碳氧化反應的電位峰有隨著白金奈米粒子尺寸的縮小而向低電位些許偏移，這可能為白金奈米粒子和二氧化鈦基材之間的電荷轉移作用和雙官能基機制所造成的。另外，根據 XRD 的實驗結果(圖 4-22)，可以觀察到第 30、35 圈有些微的 Pt(111)訊號，從第 40 圈起，Pt(111)晶面的訊號逐漸增強，但是其他晶面的訊號卻是沒有太大改變，可能因為我們沉積的奈米粒子負載量極少，粒子表面占整個粒子的比例較大，XRD 所偵測到的訊號以表面為主，所以根據 XRD 的結果顯示，第 40 圈的 Pt(111)晶面，占了絕大部分白金奈米粒子的表面積。

根據 Mauricio et al.實驗結果顯示(圖 4-25)，隨著白金奈米粒子密度增大，氫吸脫附的圖形會由(a)演變成(d)，換言之圖(a)分散的白金奈米粒子，圖(d)則接近連續薄膜【50】。製程一第 30 圈至第 45 圈的氫吸脫附實驗結果(圖 4-24)，當 ALD 圈數少的時候，有一個氫的脫附峰，但是隨著 ALD 圈數的

增加，逐漸形成兩個氫脫附峰，這表示第 50 圈表面白金快接近連續薄膜的形貌。

根據氫吸脫附實驗得到的氫脫附面積(圖 4-23、4-24)和感應電漿耦合質譜儀得到的白金重量(表 4-1)，可以計算出白金的電化學活性面積(ECSA)，計算方式如式 3.6，白金的附載量(mg/cm^2)隨著奈米粒子尺寸的增加而提升，從第 5 圈至第 50 圈分別為 0.00018、0.00072、0.00228、0.00246、0.00252、0.00396、0.00648、0.00786、0.00846、0.00912 mg/cm^2 ，白金的附載量皆很小，另外，電化學活性面積(m^2/g)隨著奈米粒子尺寸減小而提升，從第 10 圈至第 50 圈分別為 449.73、189.01、125.82、131.33、123.25、109.12、43.62、20.82、109.91 m^2/g ，在第十圈時，氧化鉑奈米粒子的電化學活性面積異常提升至 449.73 m^2/g ，根據 Hunt 之實驗結果顯示，可能是因為氧化鉑在有氫的環境下會形成鉑黑(Platinum Black)，而鉑黑對氫有很大的吸附能力【51】，所以在第十圈時有良好的氫吸附反應，但在第五圈時，沒有氫吸脫附反應，可能因為白金的附載量太少，以至於無法藉由電化學分析設備量測到，所以也就計算不出電化學活性面積。第 15 圈的電化學活性面積比第 20、25、30 圈還要高，可能是因為第 20 圈開始，白金奈米粒子開始合併成較大的粒子(由第 15 圈~3.5nm 的白金奈米粒子合併成第 20、25、30 圈~5 至 8nm 的奈米粒子)，使得白金奈米粒子的總表面積下降，導致電化學活性面積下降，而第 35 圈至第 45 圈的電化學活性面積持續下降，表示白金奈米粒子尺寸

增加(~9nm 以上)，使白金奈米粒子的總表面積再度下降，導致電化學活性面積下降，但在第 50 圈時，電化學活性面積卻上升至 $109.91 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可能是白金趨向貼合基材形貌成長，所以白金的表面積增加，或是白金奈米粒子彼此連結成連續薄膜，導電性上升，導致計算出的電化學活性面積跟著增加。

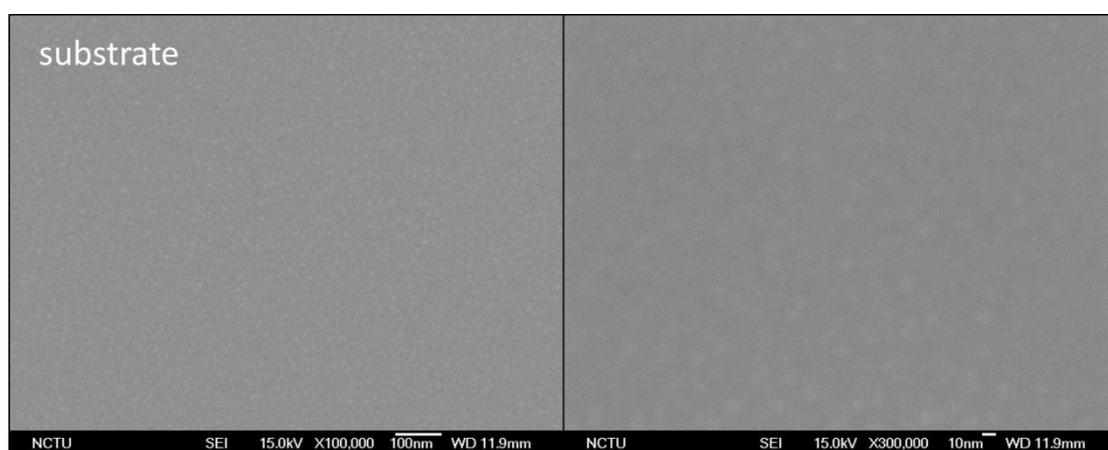
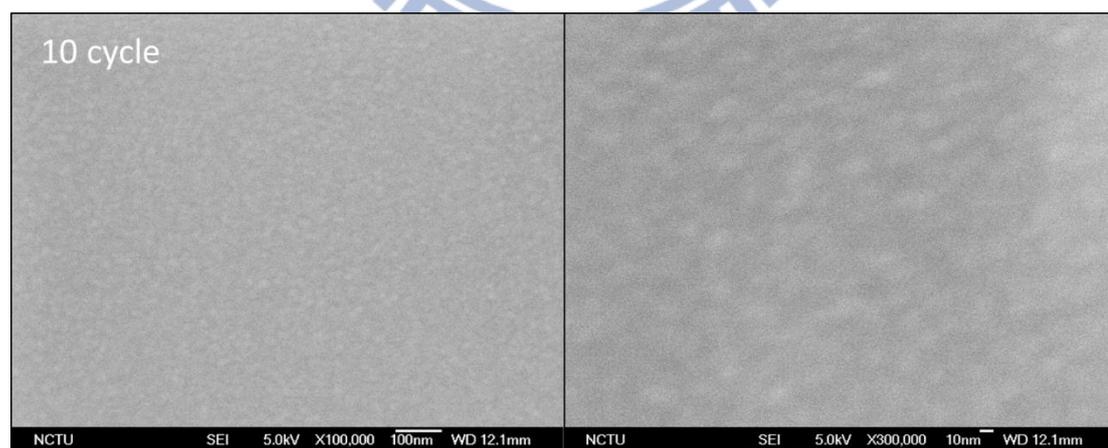
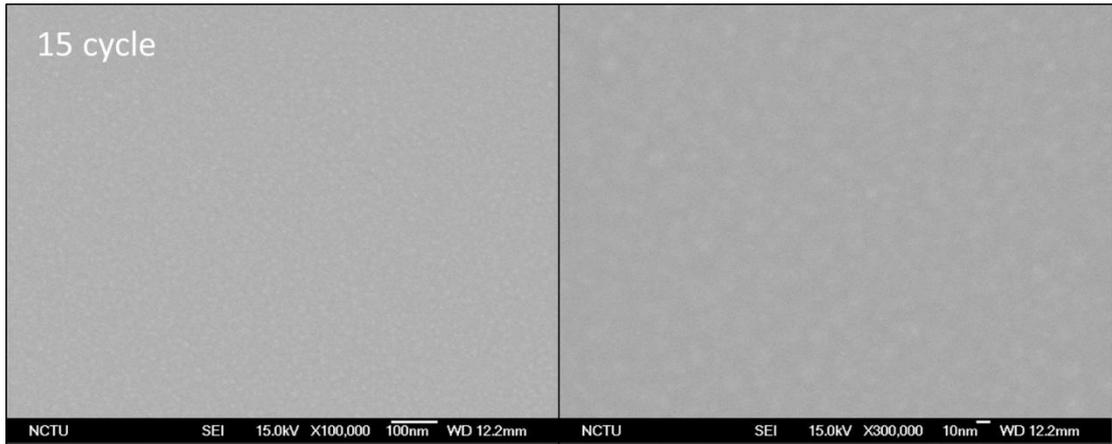


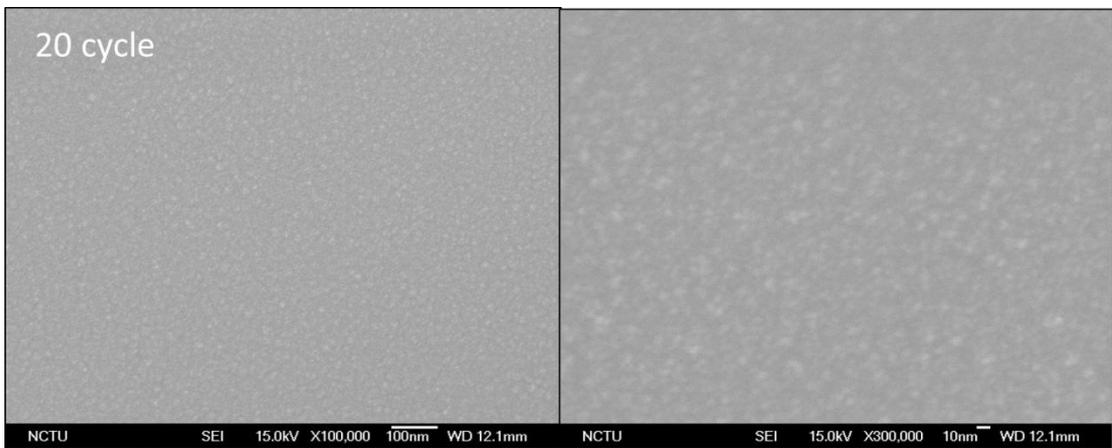
圖 4-5 TiO_2 基材之 SEM 影像



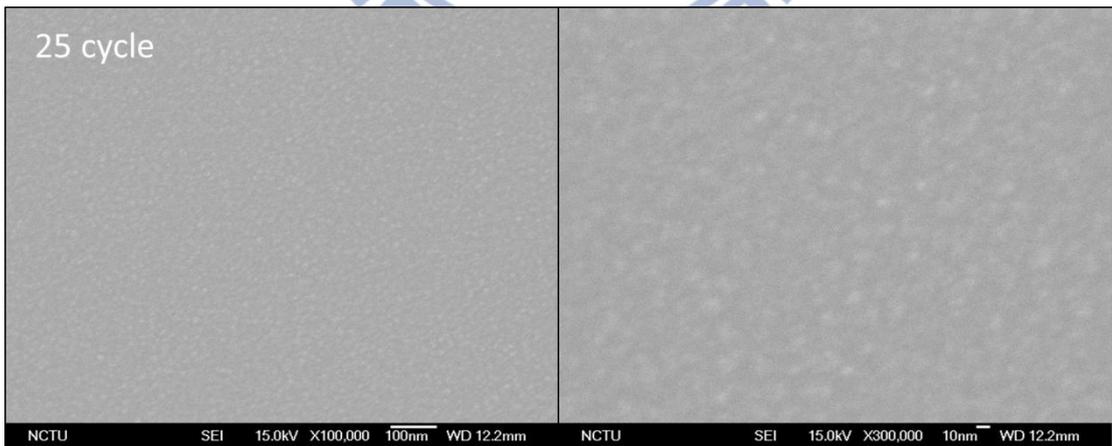
(a)



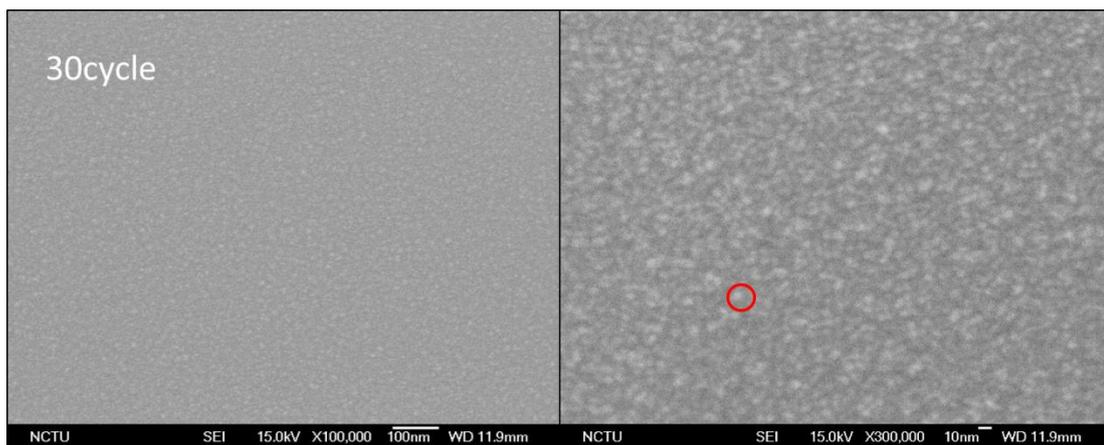
(b)



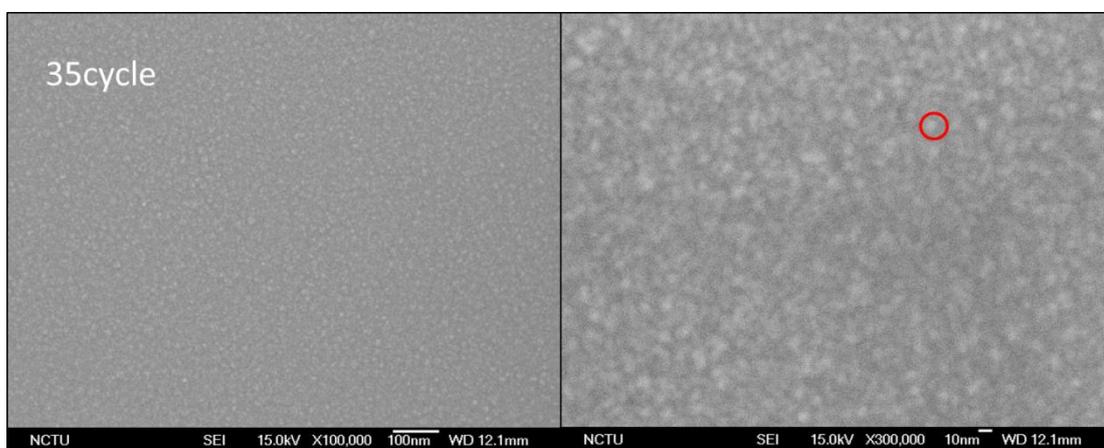
(c)



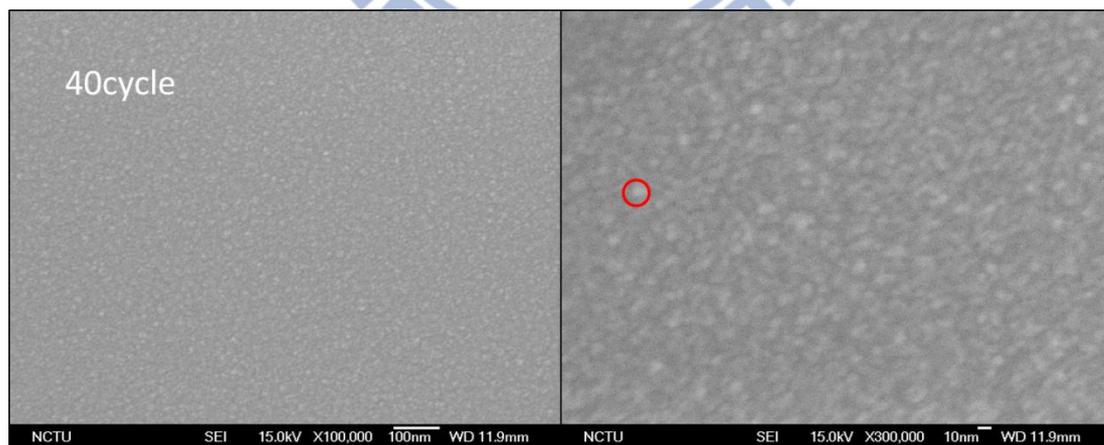
(d)



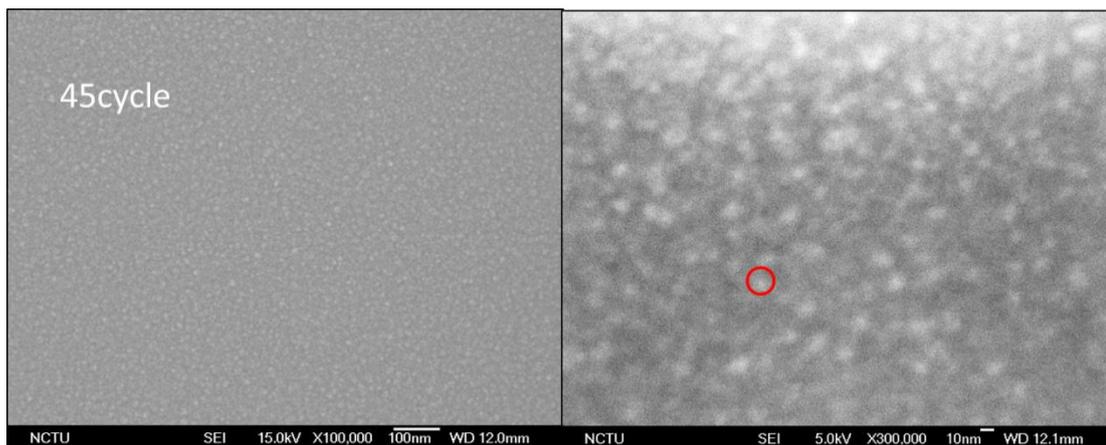
(e)



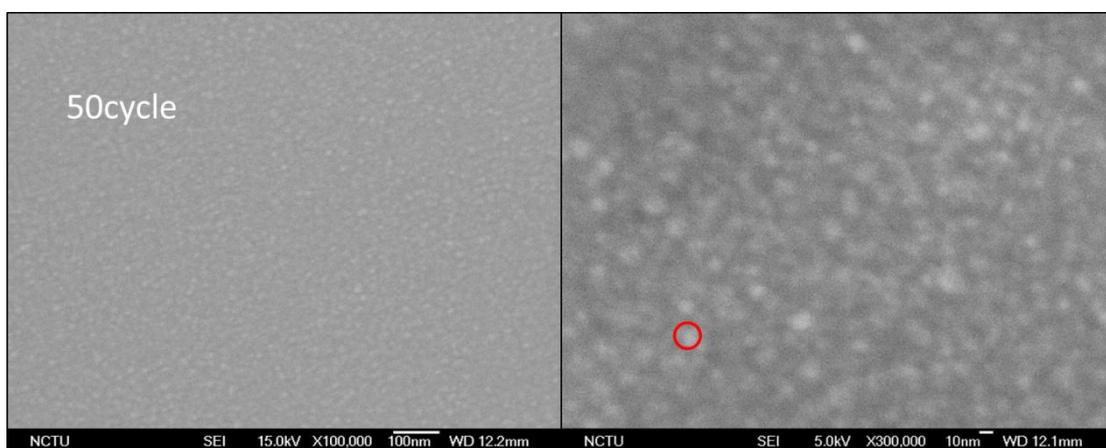
(f)



(g)



(h)



(i)

圖 4-6 製程一之 SEM 影像 (a) 第 10 圈 (b) 第 15 圈 (c) 第 20 圈
(d) 第 25 圈 (e) 第 30 圈 (f) 第 35 圈 (g) 第 40 圈 (h) 第 45 圈 (i) 第 50 圈

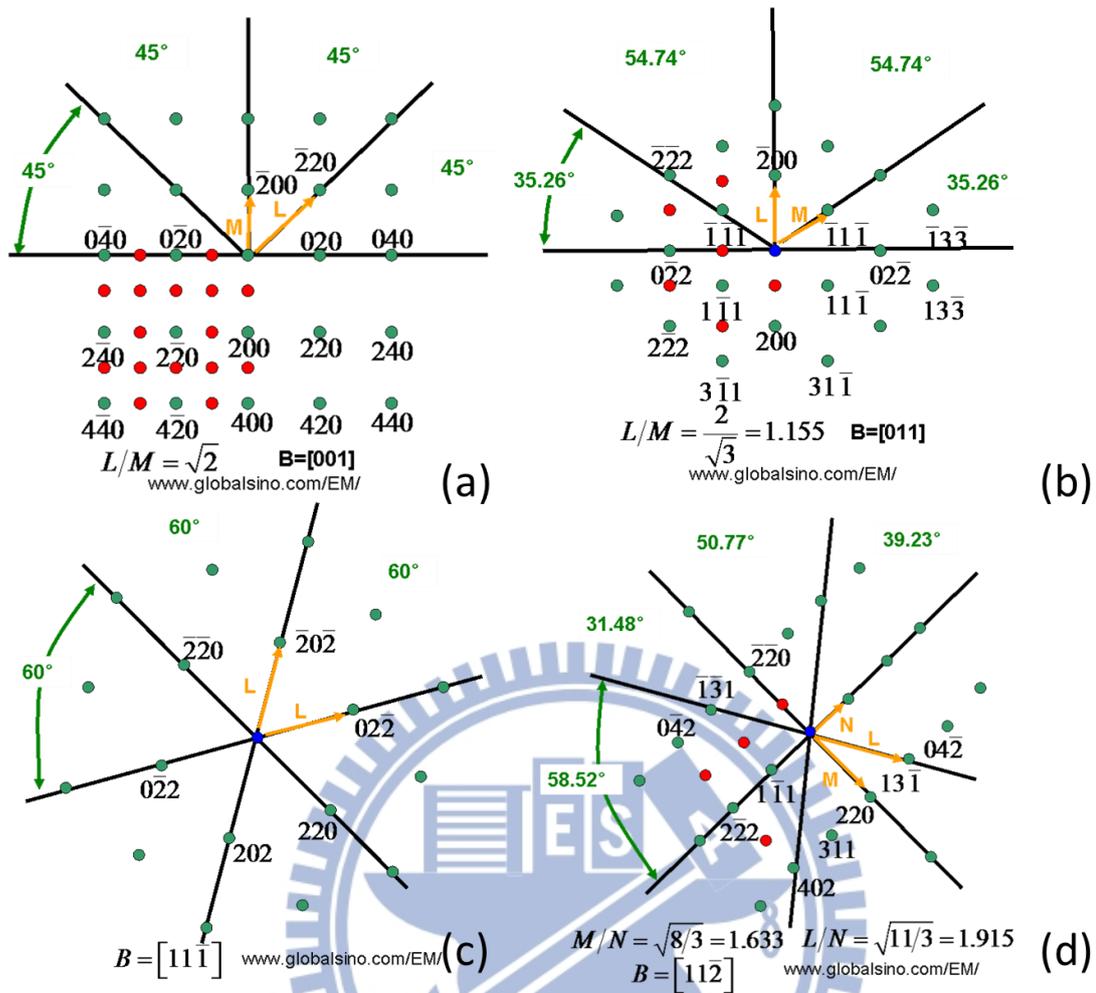


圖 4-7 FCC 晶系之 TEM 繞射圖(a) Pt(100)、(b) Pt(110)、(c) Pt(111)、(d)

Pt(211) 【40】

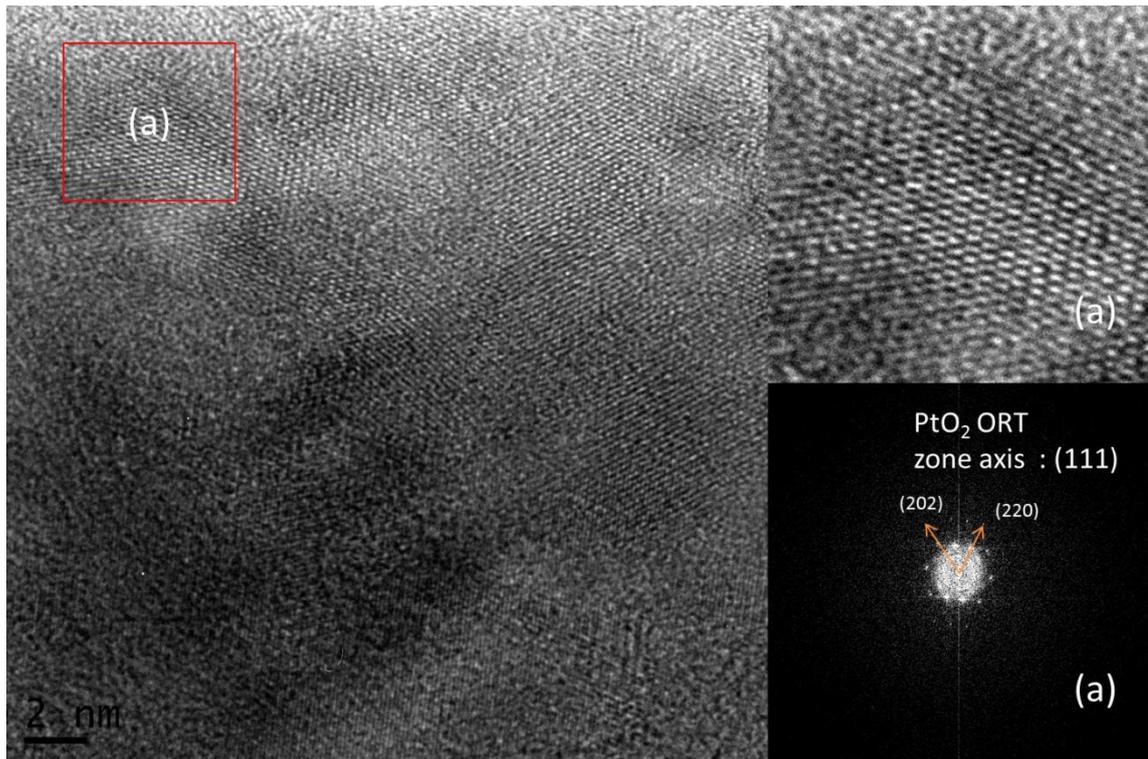


圖 4-8 製程一第 10 圈之 TEM 影像-

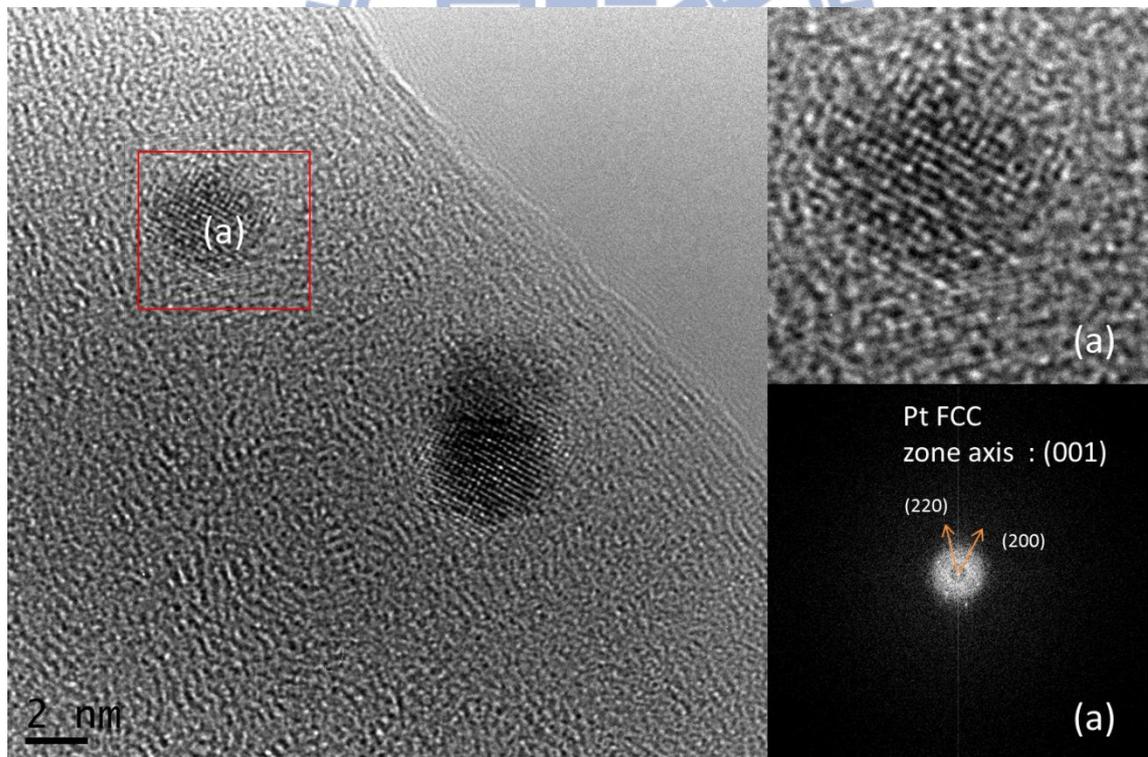


圖 4-9 製程一第 15 圈之 TEM 影像

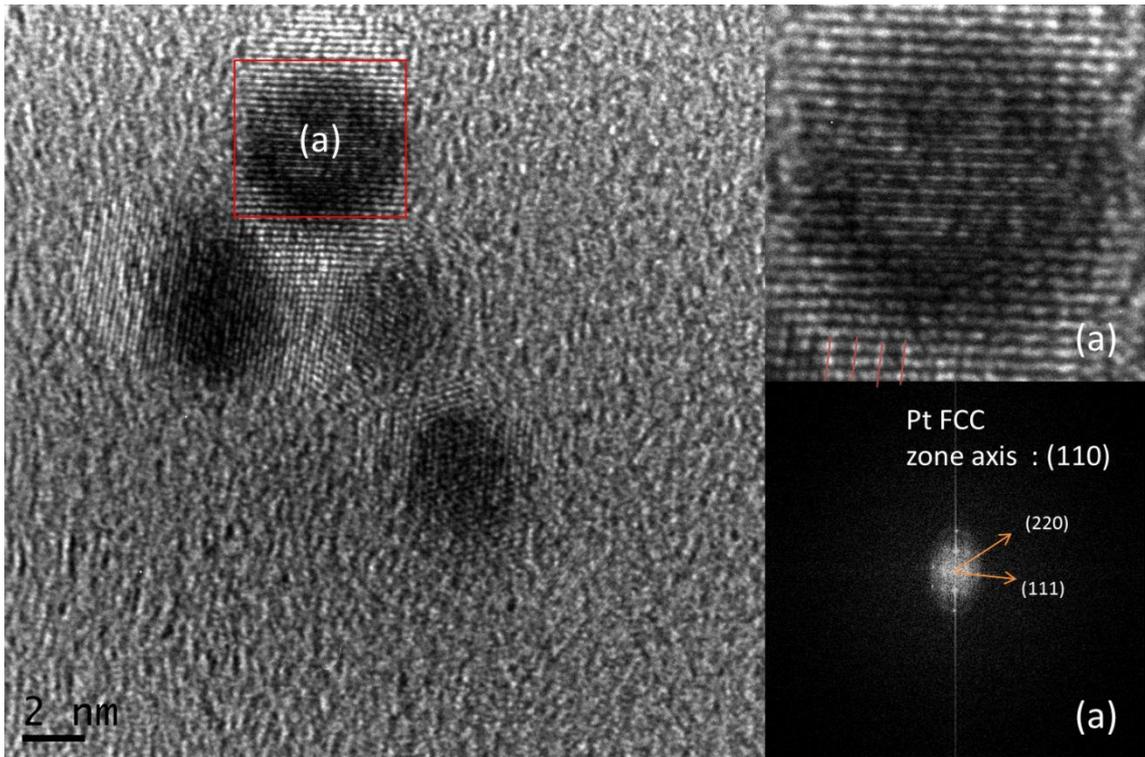


圖 4-10 製程一第 20 圈之 TEM 影像

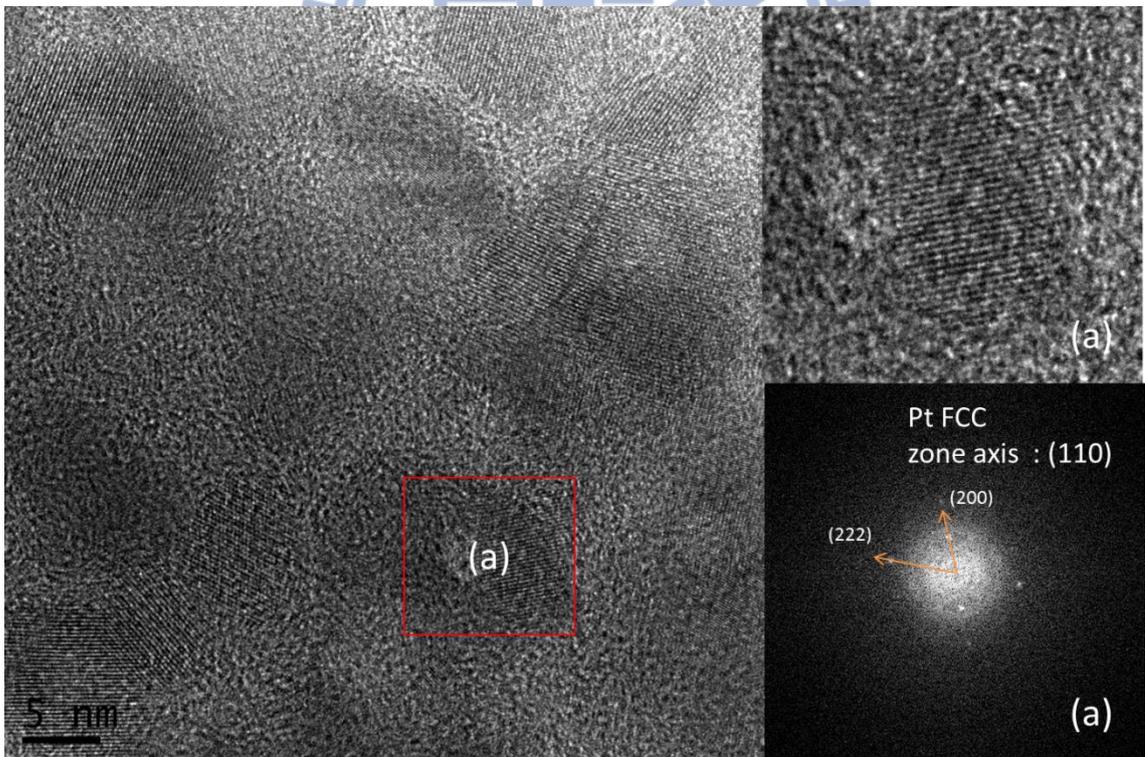


圖 4-11 製程一第 30 圈之 TEM 影像

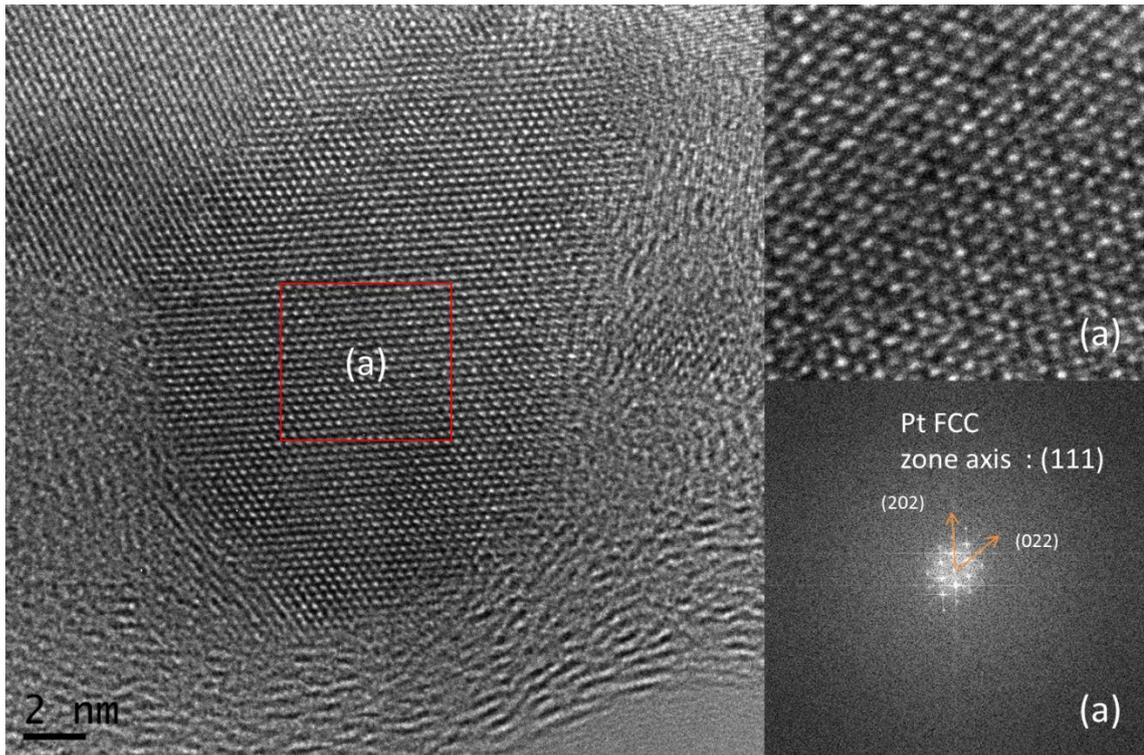


圖 4-12 製程一第 40 圈之 TEM 影像



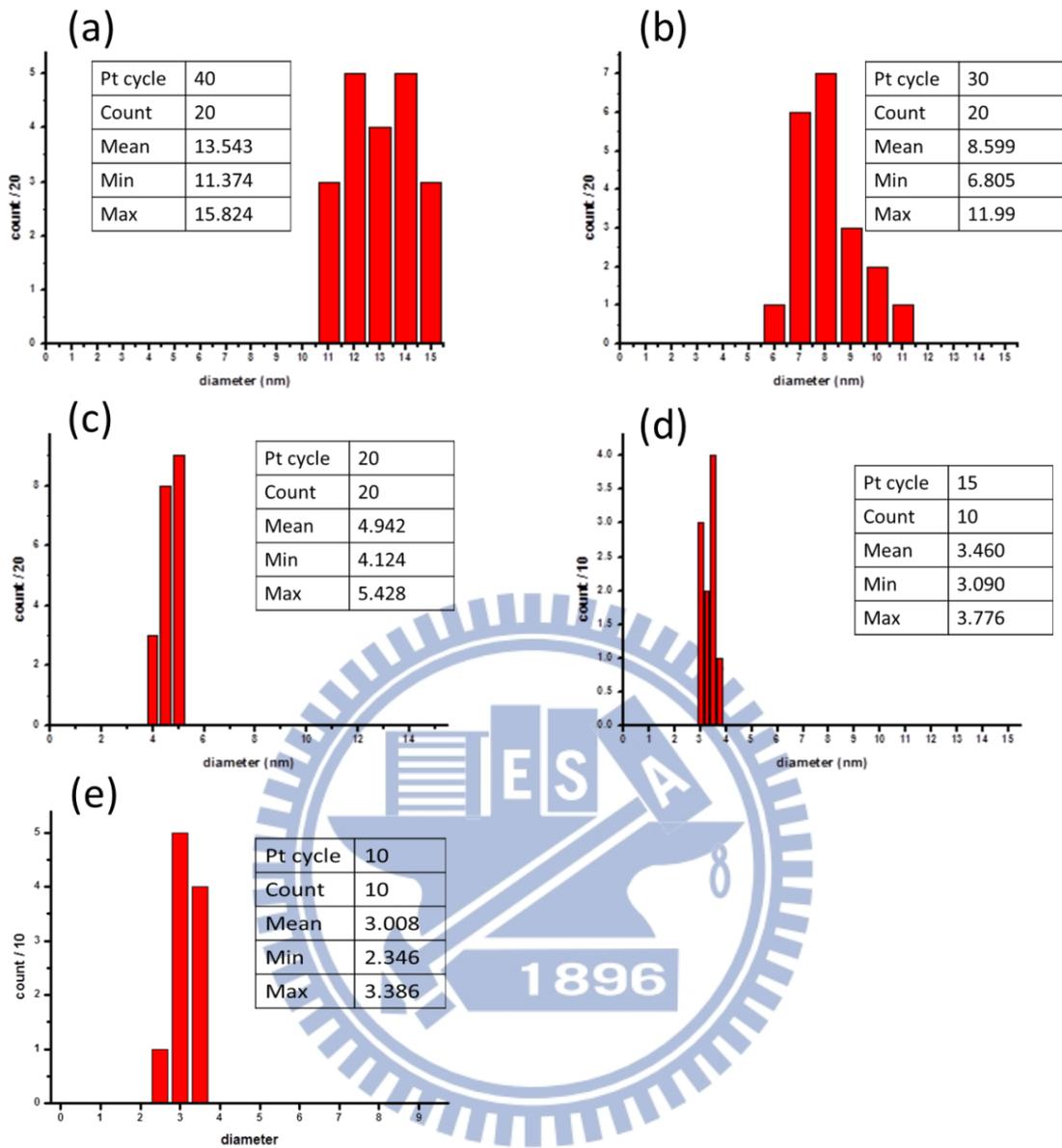


圖 4-13 製程一之白金粒子大小分佈圖(a)第 40 圈、(b) 第 30 圈、(c) 第 20 圈、(d) 第 15 圈、(e) 第 10 圈

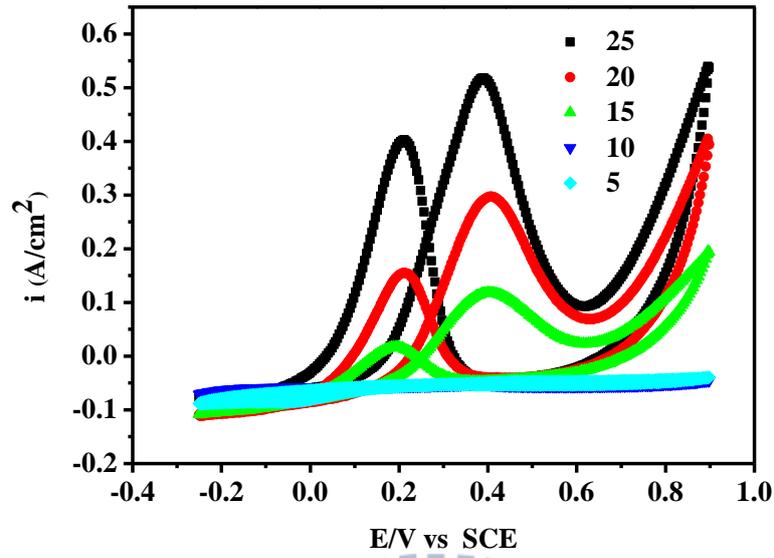


圖 4-14 製程一第 5 圈至第 25 圈在 TiO₂ 基材上之 CV 數據圖

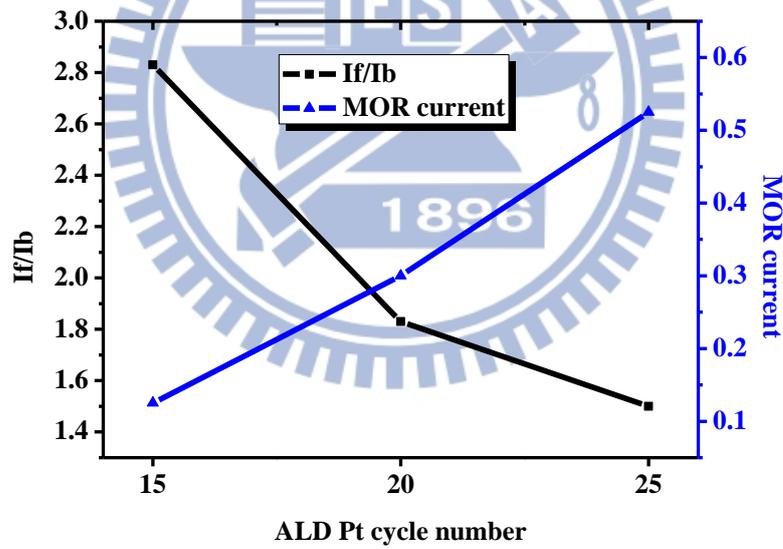


圖 4-15 製程一第 15 圈至第 25 圈在 TiO₂ 基材上之 I_f/I_b 、甲醇氧化峰電流

值

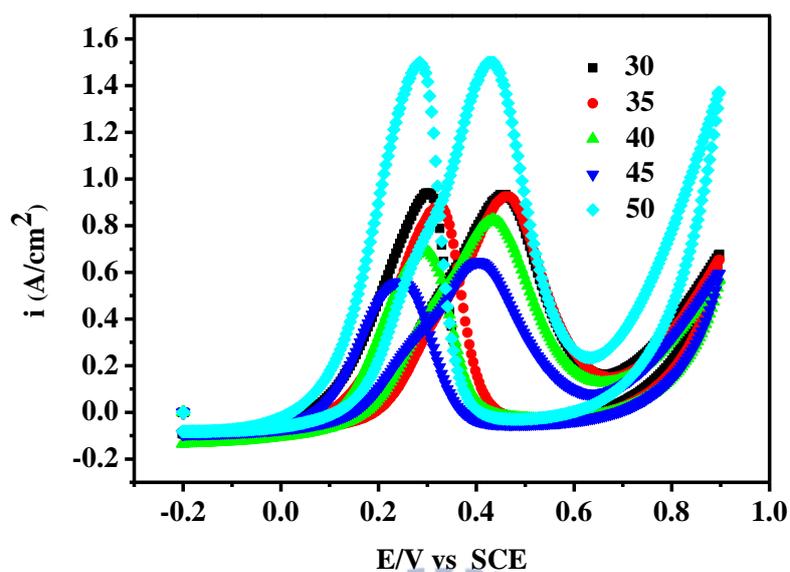


圖 4-16 製程一第 30 圈至第 50 圈在 TiO_2 基材上之 CV 數據圖

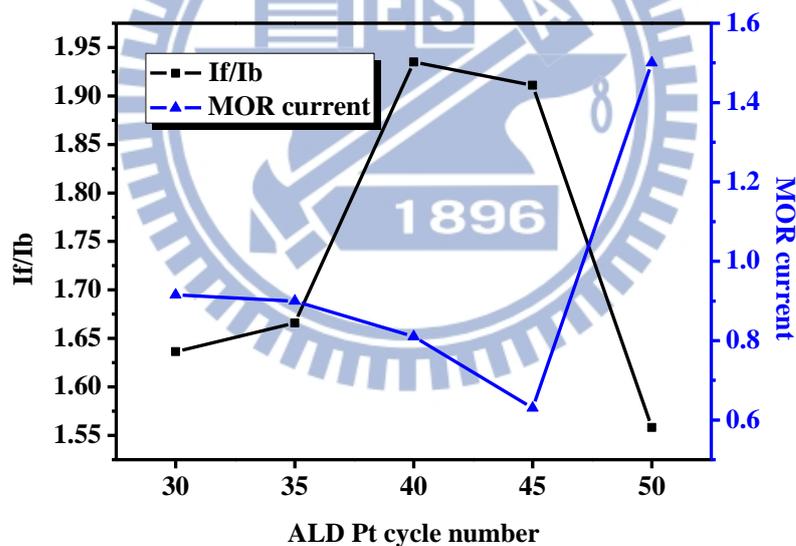
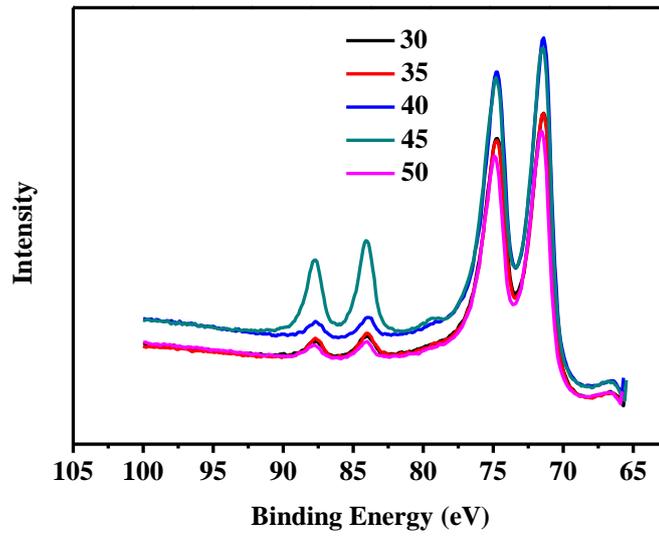
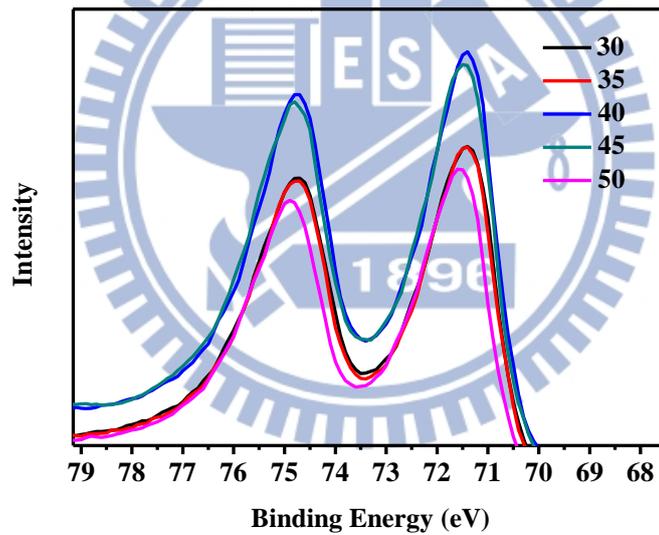


圖 4-17 製程一第 30 圈至第 50 圈在 TiO_2 基材上之 I_f/I_b 、甲醇氧化峰電流值



(a)



(b)

圖 4-18 藍、綠、黑、紅、粉，由上到下分別為製程一第 40、45、30、35、50 圈 ALD 白金之 XPS 訊號，(a)為 XPS Pt 與 Au 的訊號，(b)為圖(a)中 Pt 4f_{7/2} 和 Pt 4f_{5/2} 的訊號

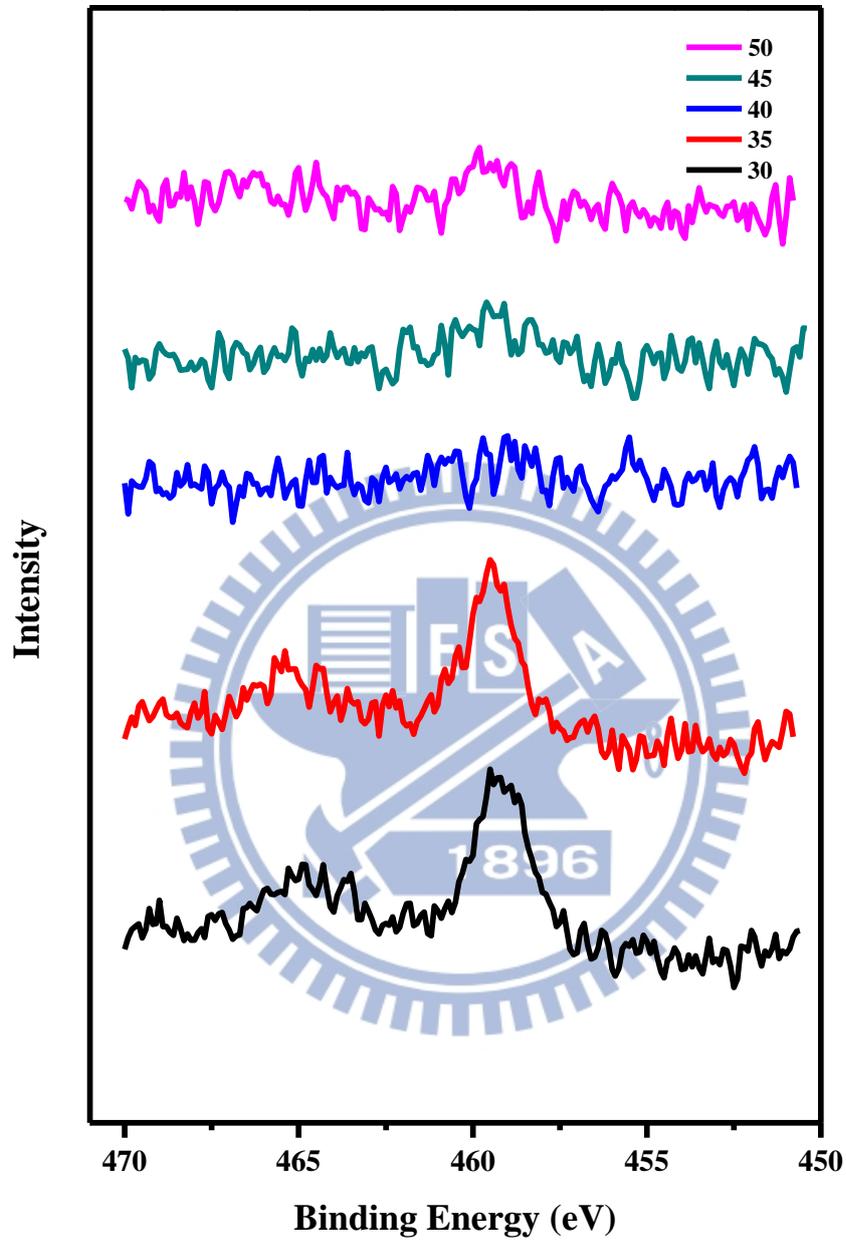


圖 4-19 粉、綠、藍、紅、黑，由上到下分別為製程一第 50、45 cycle、40、35、30 圈 ALD 白金與二氧化鈦基材之 Ti XPS 訊號

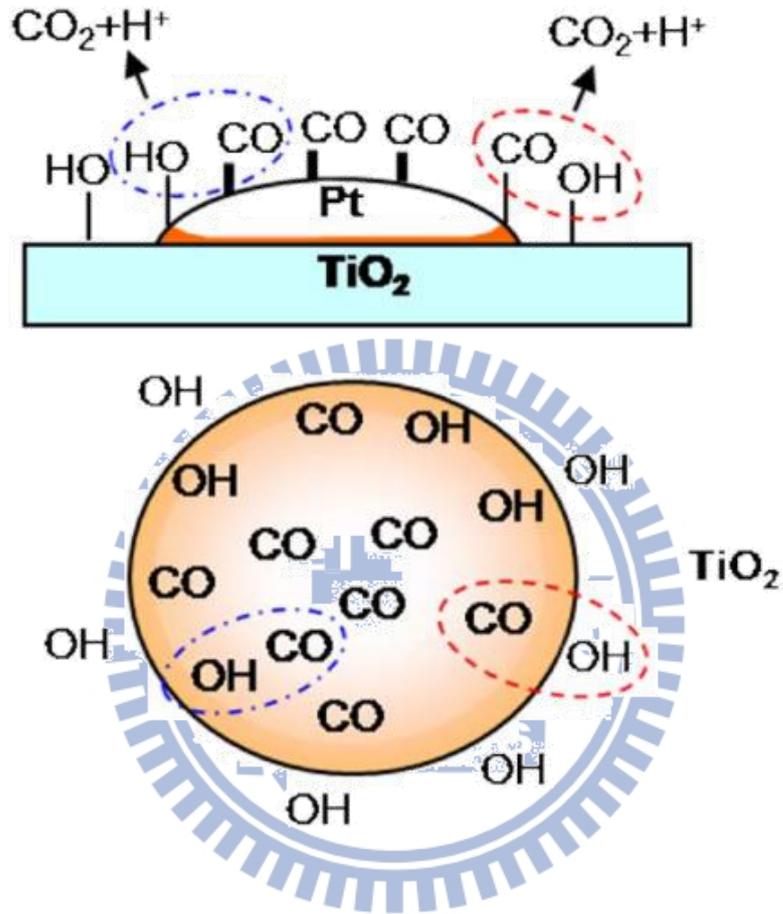
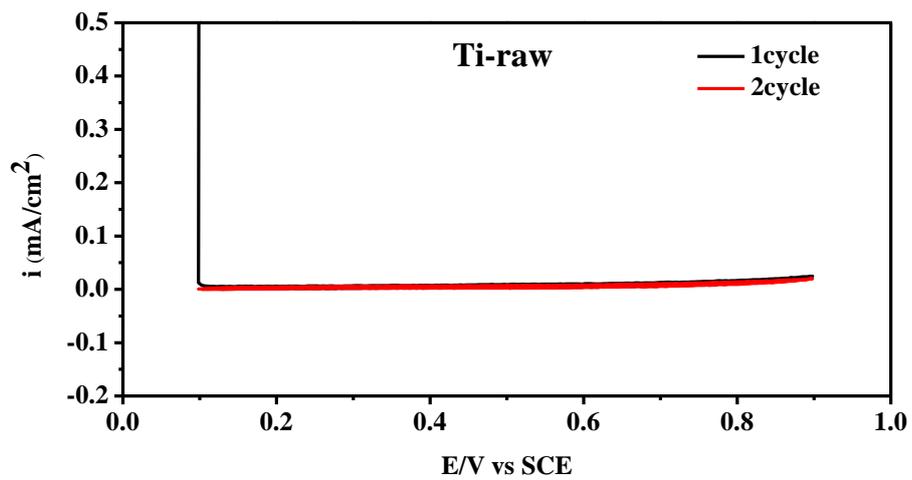
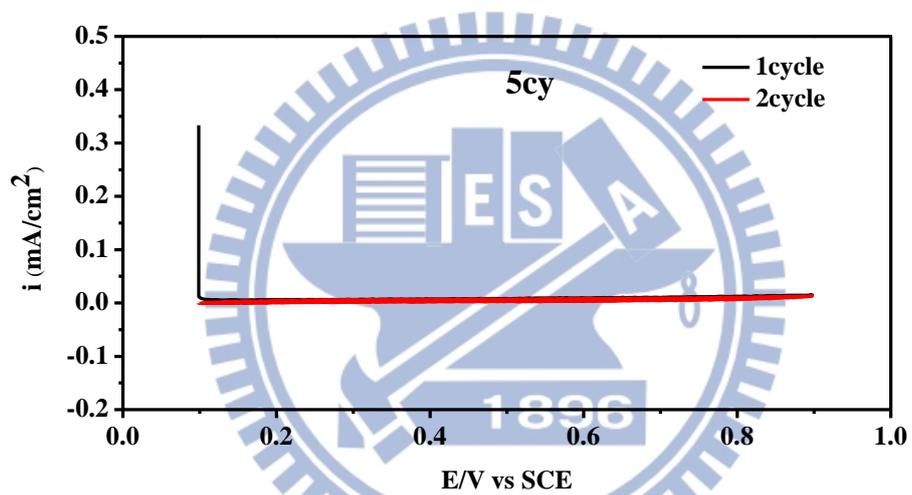


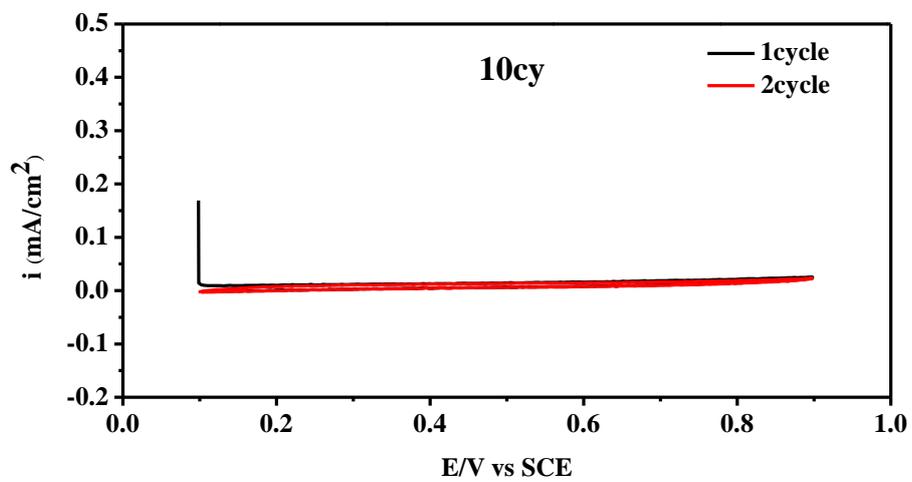
圖 4-20 白金奈米粒子之尺寸對碳化物氧化機制示意圖【47】



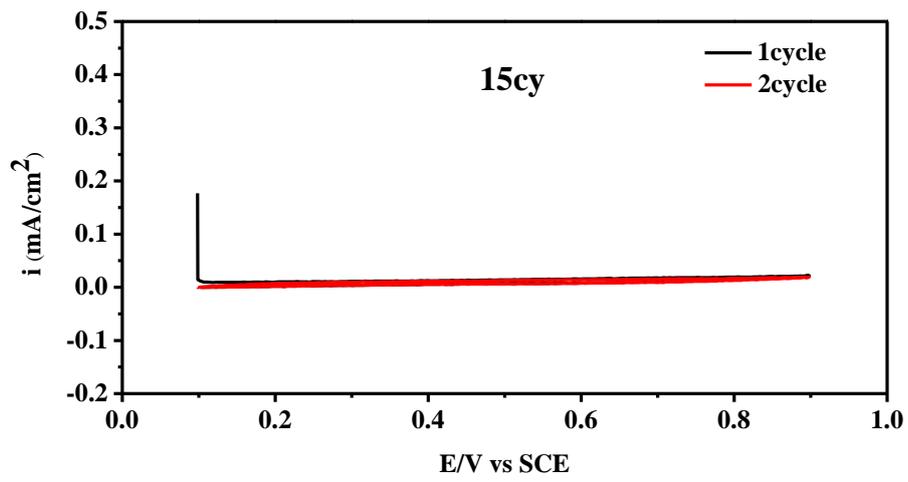
(a)



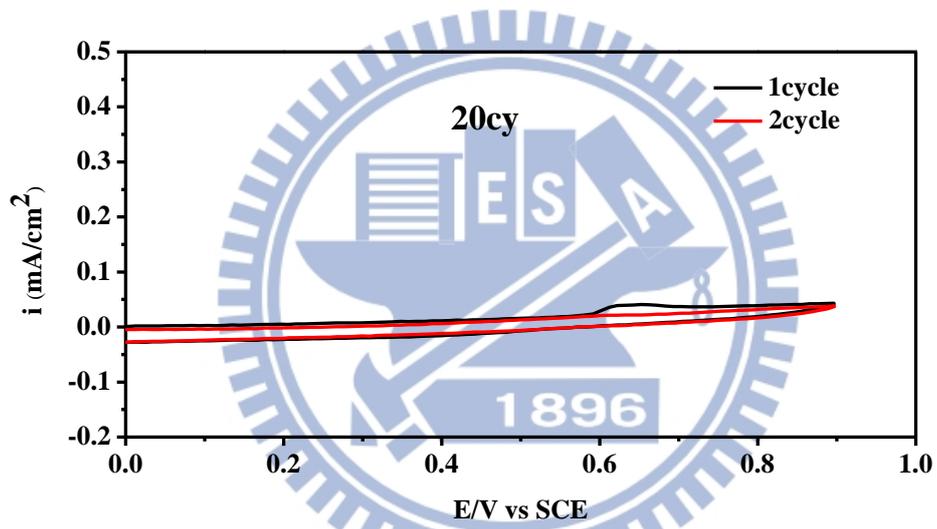
(b)



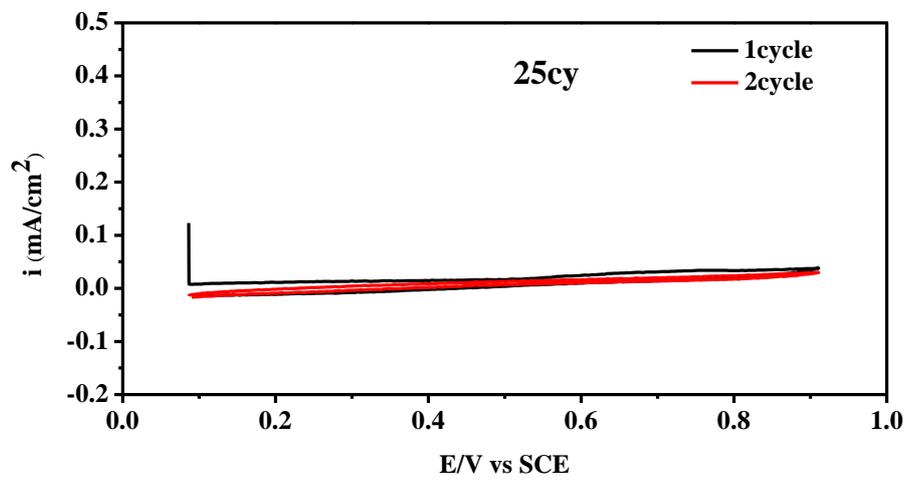
(c)



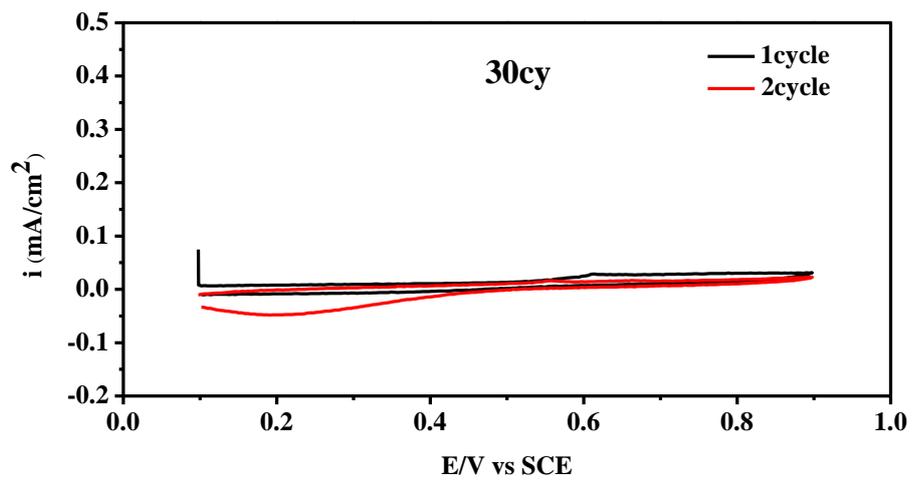
(d)



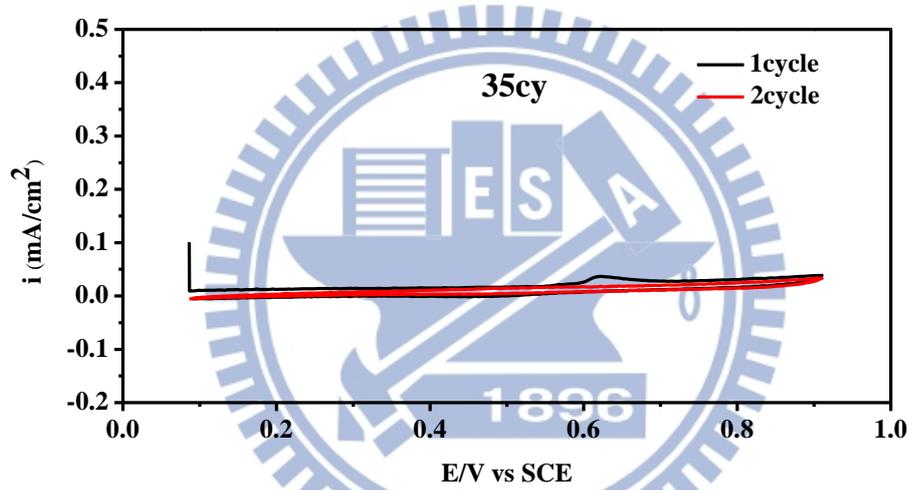
(e)



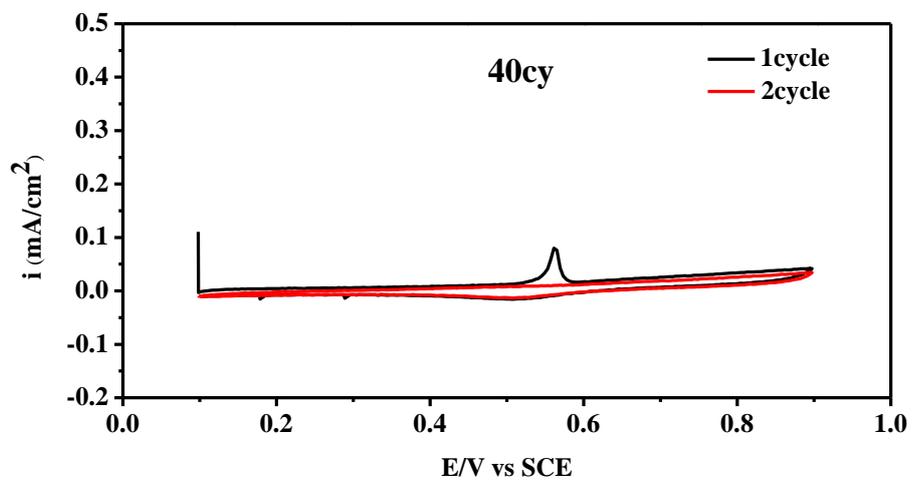
(f)



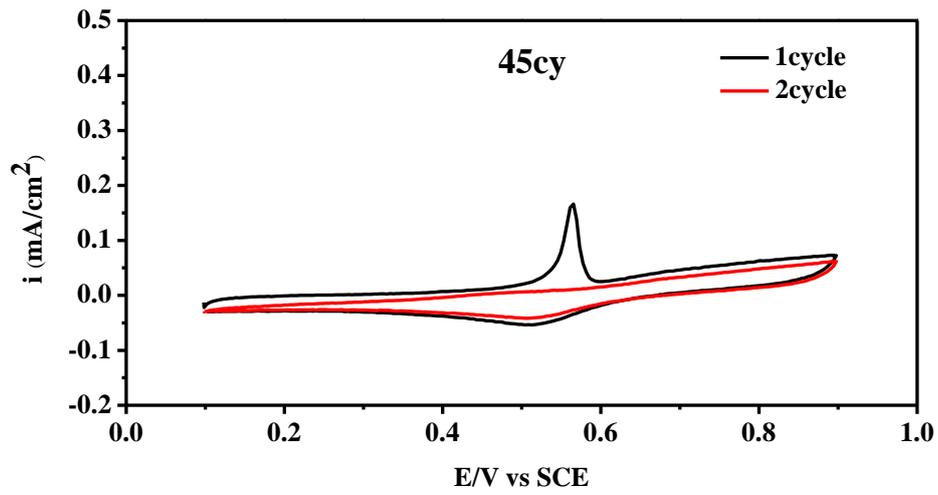
(g)



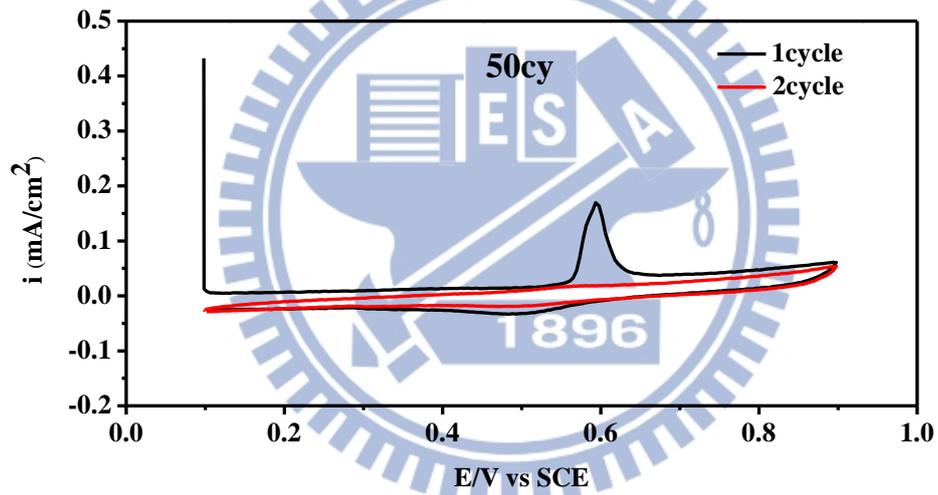
(h)



(i)



(j)



(k)

圖 4-21 製程一之一氧化碳氧化移除法實驗圖，(a) TiO_2 基材、(b) 第 5 圈、
 (c) 第 10 圈、(d) 第 15 圈、(e) 第 20 圈、(f) 第 25 圈、(g) 第 30 圈、
 (h) 第 35 圈、(i) 第 40 圈、(j) 第 45 圈、(k) 第 50 圈

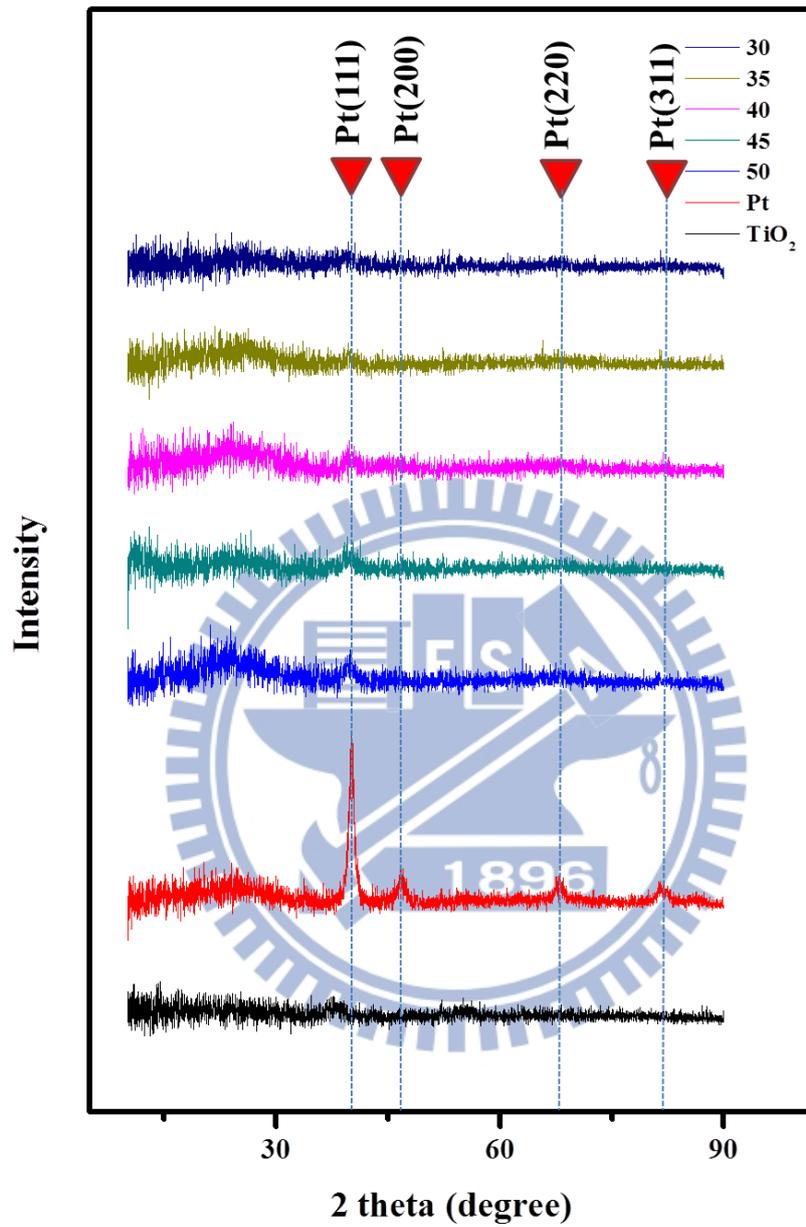


圖 4-22 製程一第 30 圈至第 50 圈和白金薄膜與 TiO₂ 基材之 XRD 圖(由上至下分別為第 30、35、40、45、50、Pt、TiO₂)

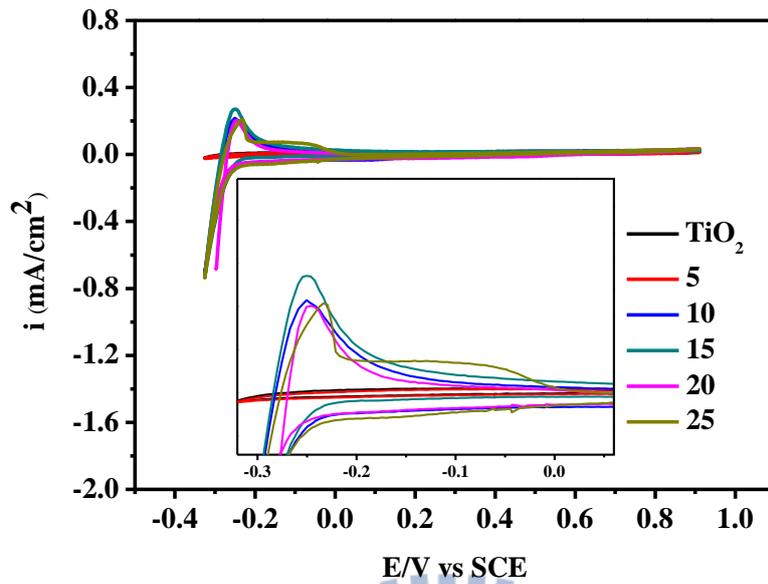


圖 4-23 製程一第 5 圈至第 25 圈和在 TiO_2 基材上之 H_2 吸脫附圖(由上至下分別為第 15、10、20、25、5、 TiO_2)

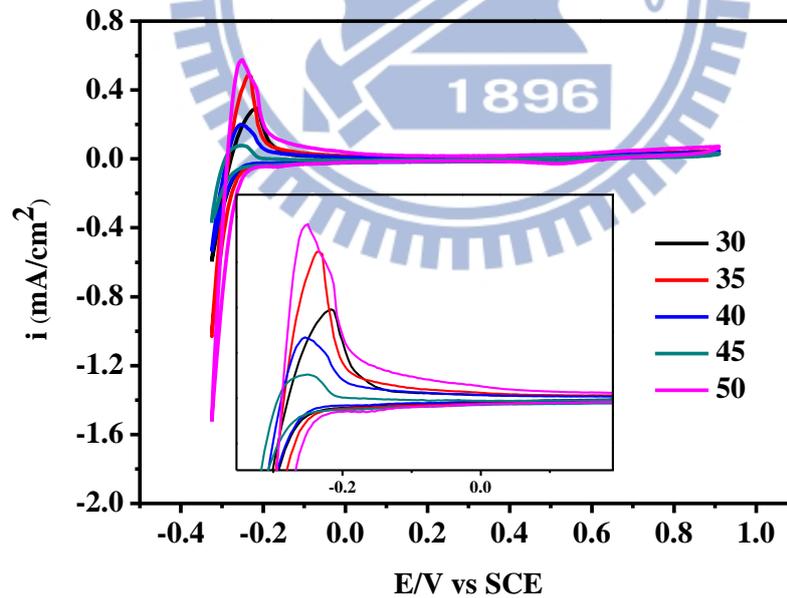


圖 4-24 製程一第 30 圈至第 50 圈在 TiO_2 基材上之 H_2 吸脫附圖(由上至下分別為第 50、35、30、40、45、 TiO_2)

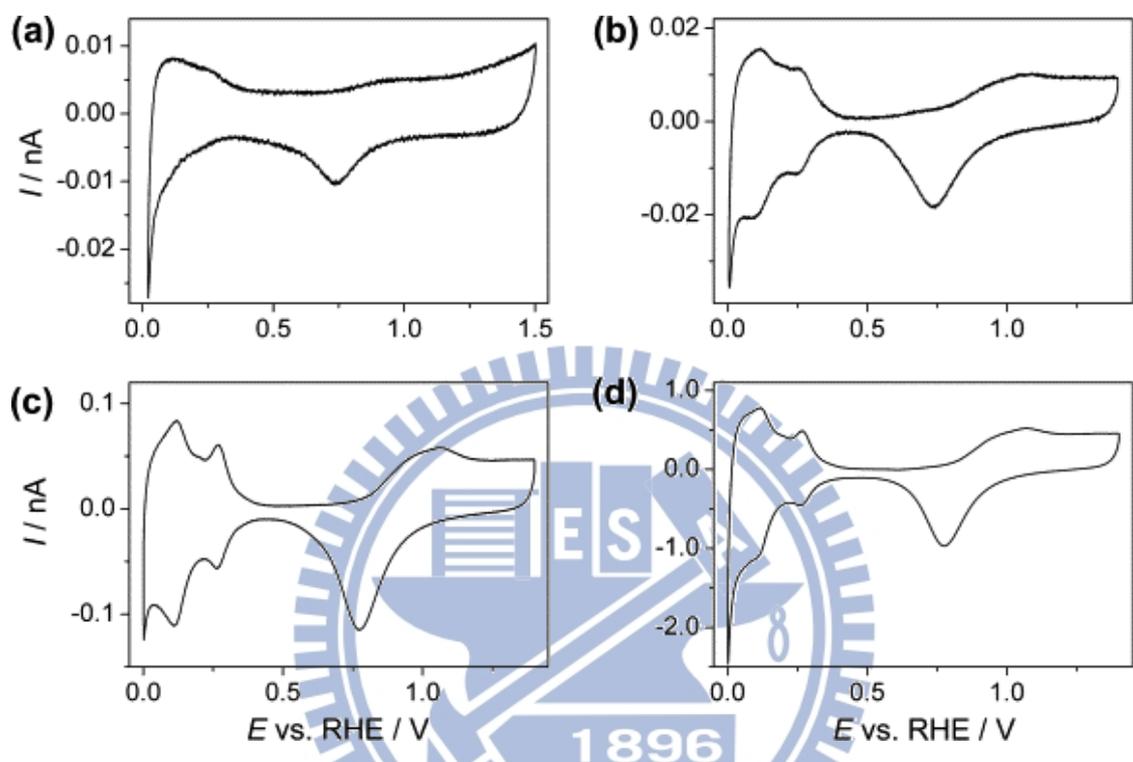


圖 4-25 以 $E_d = 0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 條件沉積出的 Pt ring UMEs，在氮氣飽和的 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中做的循環伏安圖. (a) $t_d = 2 \text{ min}$, $\rho = 1.2$; (b) $t_d = 5 \text{ min}$, $\rho = 3.4$; (c) $t_d = 15 \text{ min}$, $\rho = 21.1$; (d) $t_d = 20 \text{ min}$, $\rho = 119$.

掃描速率 = 0.1 V s^{-1}

表 4-1 ICP-MS 算出第 5 圈至第 50 圈之白金負載量

ALD Pt cycle number	Pt content (ppm)	Pt weight (μg)	Pt loading ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
5	0.003	0.045	0.18
10	0.012	0.18	0.72
15	0.038	0.57	2.28
20	0.041	0.615	2.46
25	0.042	0.63	2.52
30	0.066	0.99	3.96
35	0.108	1.62	6.48
40	0.131	1.965	7.86
45	0.141	2.115	8.46
50	0.152	2.28	9.12

表 4-2 第 5 圈至第 50 圈的 Q_H 、白金負載量和電化學活性面積值

ALD Pt cycle number	Q_H	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	ECSA(m^2/g)
5	-	0.18	0
10	0.68	0.72	449.7354
15	0.905	2.28	189.0142
20	0.65	2.46	125.8227
25	0.695	2.52	131.3303
30	1.025	3.96	123.2564
35	1.485	6.48	109.127
40	0.72	7.86	43.6205
45	0.37	8.46	20.8263
50	2.105	9.12	109.9102

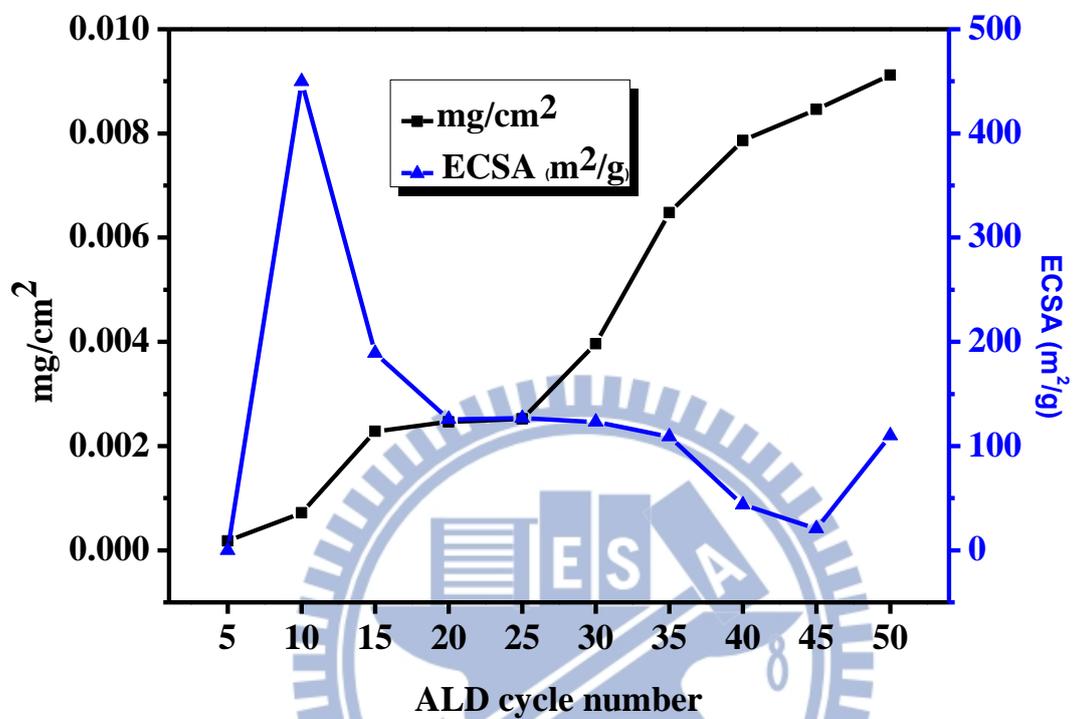


圖 4-26 製程一第 5 圈至第 50 圈之白金負載量(mg/cm^2)和電化學活性面積 (ECSA, m^2/g)之變化圖

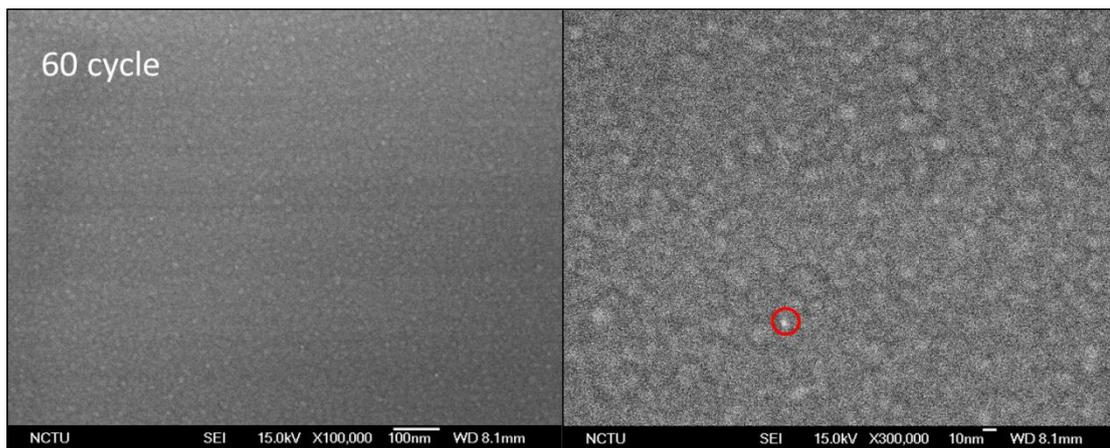
4.3 不同 ALD 製程溫度對白金成長和甲醇氧化的影響

因為製程溫度高的關係，白金比較容易在二氧化鈦上成核成長，所以比起製程一，在較少的圈數就能沉積出白金奈米粒子。反之，在製程一的低溫，卻需要較多的原子層沉積圈數，才能夠形成同樣大小的白金奈米粒子。由圖 4-27 的 SEM 影像可以觀察到，第 80 圈的白金奈米粒子較大，約 9~11 nm，隨著原子層沉積白金圈數的下降，白金奈米粒子漸漸變小，高低起伏變小和基材訊號難以分辨，因此由 SEM 難以觀察到白金奈米粒子。但是由第 80 圈的 SEM 影像來看，白金奈米粒子分佈密度比製程一低，有可能是因為在製程二的低溫下成核的位置較少(因溫度低，缺陷數相對變少)，白金奈米粒子的密度相對地變小，由於白金奈米粒子密度小，粒子成長時，不會比製程一還要快的彼此連結，所以和製程一不同的是，隨著奈米粒子尺寸的增加，白金表面積變大，電化學活性面積也跟著變大，所以甲醇氧化反應所放出的電流值也跟著提升。

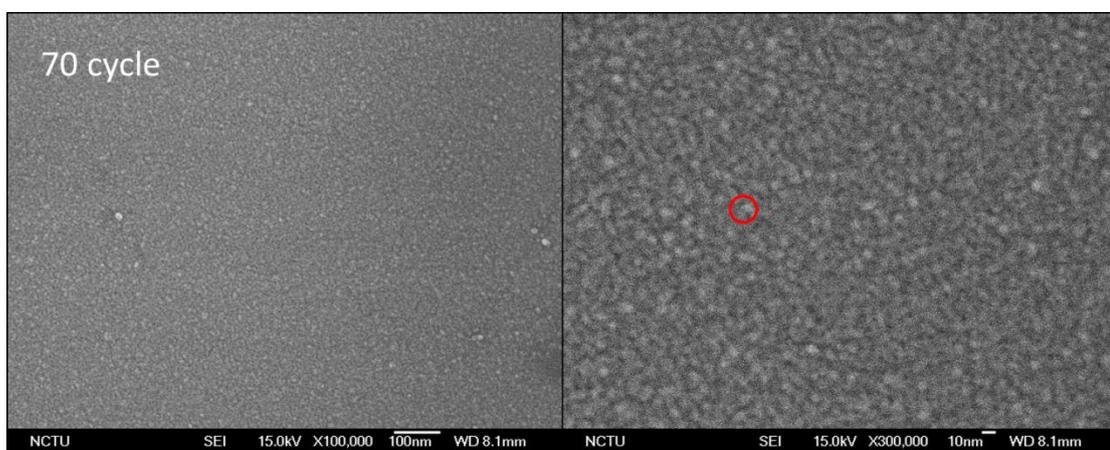
在製程一，隨著圈數上升，峰電流和 I_f/I_b 的改變，可能是不同晶面對氧化甲醇表現與白金顆粒尺寸不同導致電荷轉移作用程度不同，互相競爭所得到的結果。圖 4-29 顯示，製程二的循環伏安圖中，隨著原子層沉積的圈數上升(第 50 圈至第 80 圈)，峰電位上升，峰電流上升， I_f/I_b 下降，但是在第 50 圈時沒有發現反應，可能是因為成核階段，白金量很少，或是成長出的奈米粒子為氧化鉑，沒有氧化甲醇的效果，所以沒有看到明顯甲醇氧化

峰的出現。比較製程一和製程二的 I_f/I_b 趨勢，在製程一中隨著圈數的上升，15、20、25 的 I_f/I_b 比值分別是 2.83、1.83、1.5，製程二裡隨著圈數的上升，60、70、80 的 I_f/I_b 比值分別是 2.23、1.42、1.22(圖 4-30)，而根據 TEM，15、20、60 圈白金奈米粒子的大小分別為 3.46、4.94、3.96nm。所以就 I_f/I_b 而言，和白金奈米粒子的大小有成反比的關係，隨著奈米粒子的尺寸減小(4.94、3.96、3.46nm)， I_f/I_b 比值增加(1.83、2.23、2.83)。

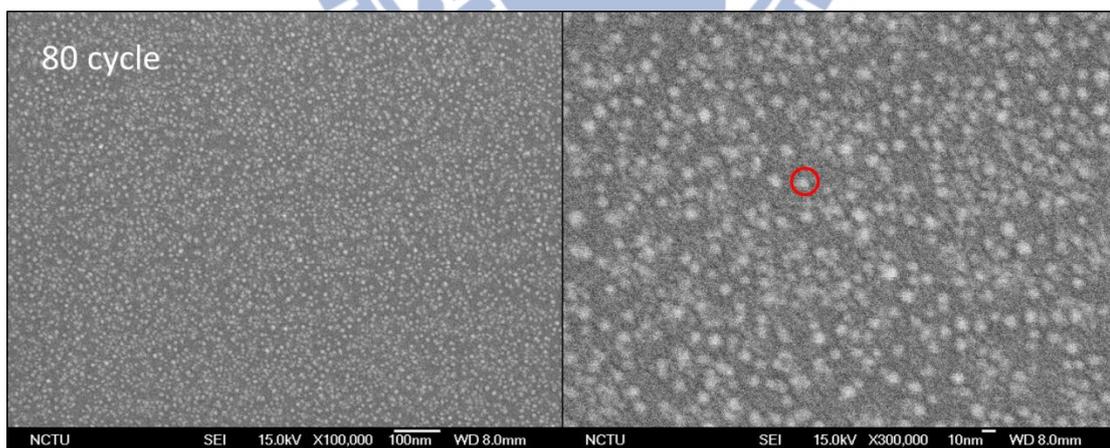
根據 XPS 數據顯示(圖 4-31、4-32)，製程二與製程一的趨勢一樣，隨著 ALD 白金圈數減少，從第 80 圈至第 60 圈，Pt 3d_{7/2} 訊號峰往低束縛能的位置偏移，我們也發現到，第 60 圈、第 70 圈、第 80 圈之二氧化鈦的 Ti 2p_{3/2} 訊號峰相對於基材二氧化鈦，往高束縛能的位置偏移，這可以能是白金和二氧化鈦之間電荷轉移作用所造成的現象，電荷轉移作用改變了白金表面的電子組態結構，進一步的促進一氧化碳氧化，解決了碳物種毒化白金的問題。



(a)



(b) 896



(c)

圖 4-27 製程二之 SEM 影像 (a) 第 60 圈 (b) 第 70 圈(c) 第 80 圈

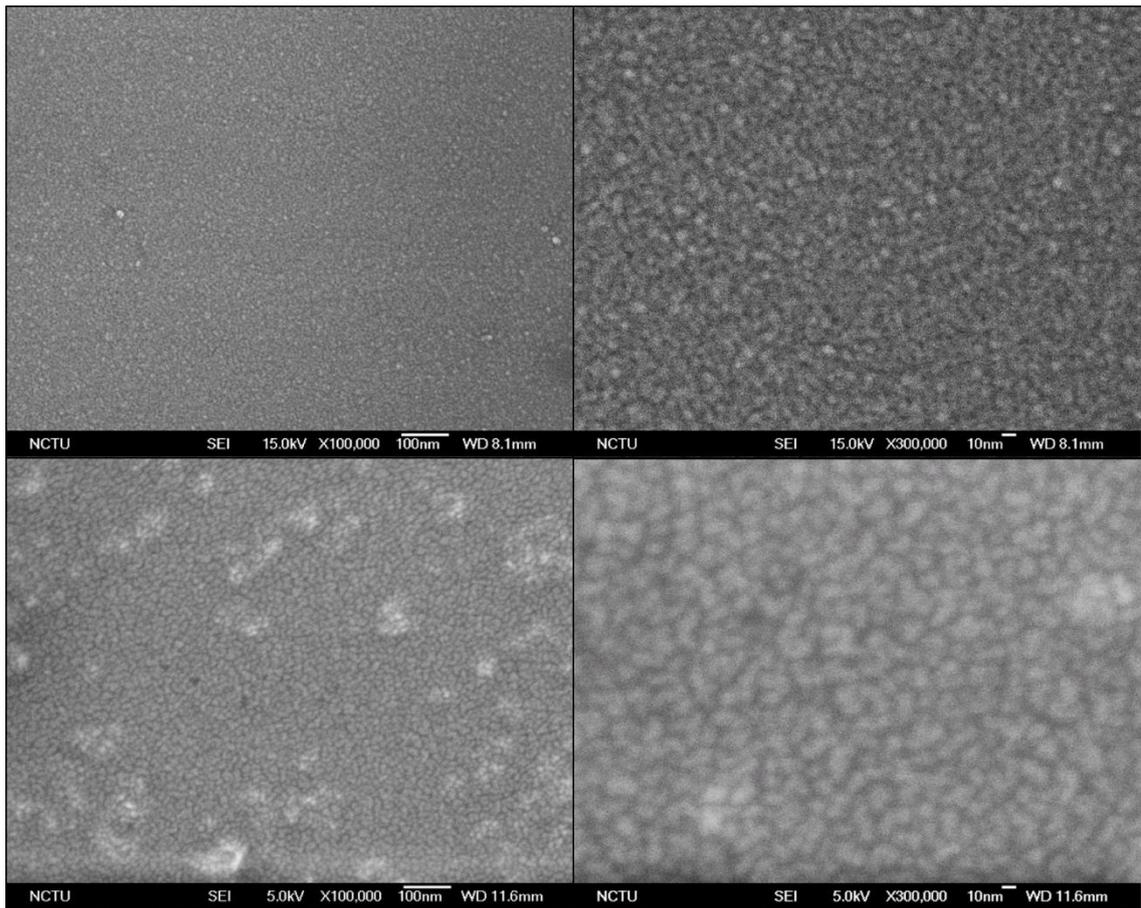


圖 4-28 製程二第 70 圈之 SEM 影像，上面兩張分別是 100K、300K 倍率，加速電壓為 15kV，下面兩張影像分別是 100K、300K 倍率，加速電壓為 5kV

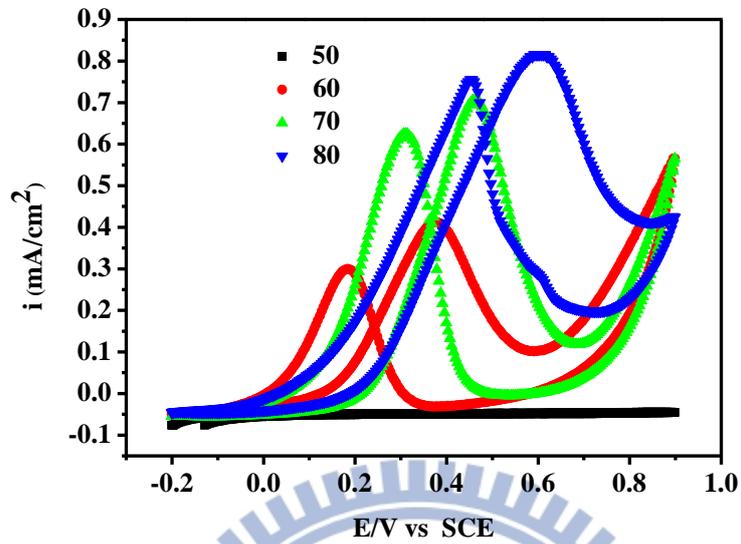


圖 4-29 製程二第 50 圈至第 80 圈在 TiO_2 基材上之 CV 數據圖

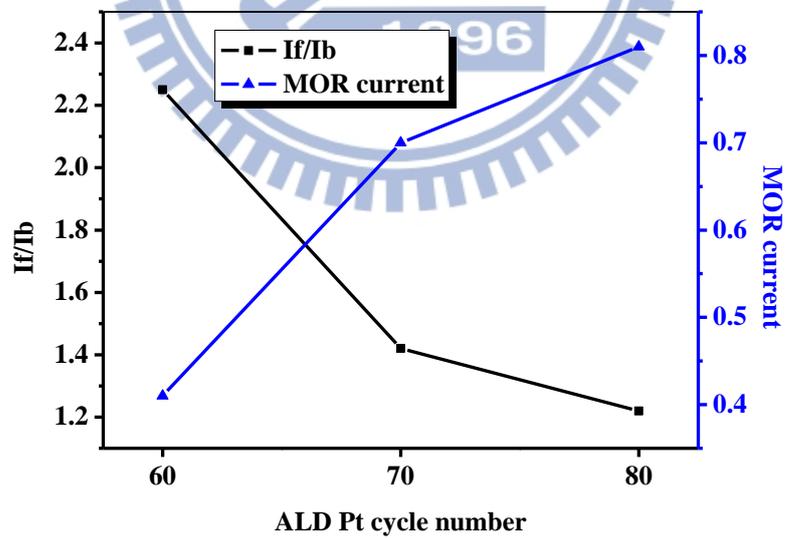
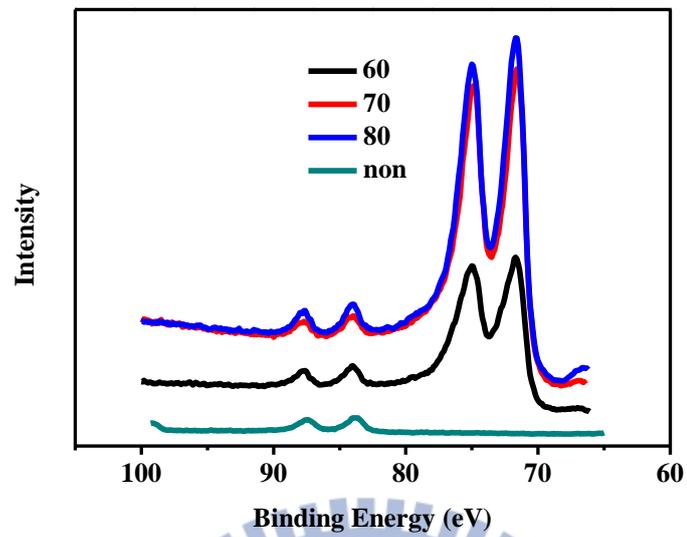
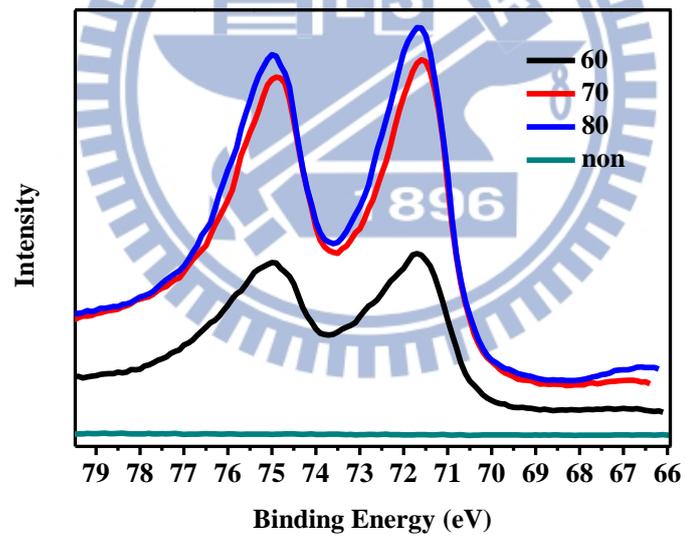


圖 4-30 製程二第 60 圈至第 80 圈在 TiO_2 基材上之 I_f/I_b 、甲醇氧化峰電流

值



(a)



(b)

圖 4-31 藍、紅、黑、綠，由上到下分別為製程二第 80、70、60 圈 ALD 白金，與二氧化鈦基材之 XPS 訊號，(a)為 XPS Pt 與 Au 的訊號峰，(b)為圖 (a)中 Pt 4f_{7/2} 和 Pt 4f_{5/2} 的訊號。

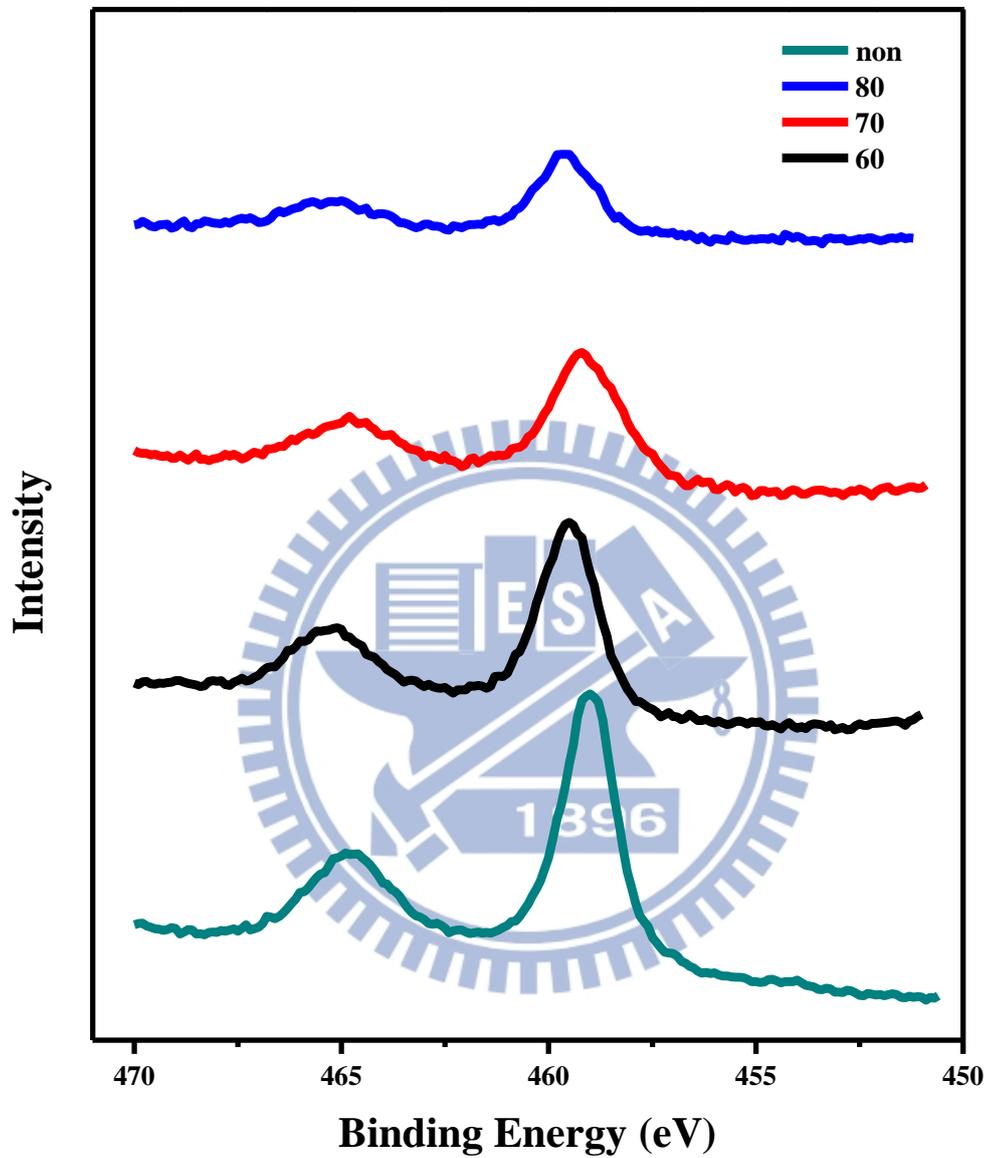


圖 4-32 藍、紅、黑、綠，由上到下分別為製程二第 80、70、60 圈的 ALD 白金，與二氧化鈦基材之 Ti XPS 訊號

4.4 前處理對 ALD 白金的影响

依照實驗結果，氫電漿前處理越久，越能夠使同樣原子層沉積圈數的試片長成越連續的薄膜，此結果除了可以藉由 SEM 觀察到，還可以藉由觀察 XPS 二氧化鈦的訊號得知白金是否形成連續薄膜。由 SEM 影像 (圖 4-37、4-38 和 4-39、4-40) 得知，隨著氫電漿前處理的時間增加，相鄰的白金奈米粒子較容易聚集成白金島狀物，形成較大尺寸的奈米粒子，最後連結成連續的薄膜，同樣時間的氫電漿處理再隨著原子層沉積的圈數增大，白金顆粒也會漸漸的成長，由於長在二氧化鈦基材用 SEM 看會受到基材表面起伏的影響，所以改用沉積同樣參數的白金在 Si 基材上，如圖 4-33 至 4-36，在 Si 基材上很清楚的可以看到隨著原子層沉積的圈變多，白金顆粒開始成長變大，並且和旁邊的白金顆粒連成島狀物，幾乎都快形成連續的薄膜。另外根據 XPS 數據 (圖 4-41、4-42) 顯示，隨著氫電漿前處理的時間越久，二氧化鈦的訊號也就越弱，因為 XPS 對 Pt/TiO₂ 的檢測縱深大約 3.8 nm，二氧化鈦的訊號越弱，白金的訊號越來愈強，代表二氧化鈦被上面由奈米粒子連接的白金膜覆蓋住了。

氫電漿在二氧化鈦表面造成了許多氧空缺，而這些氧空缺提供了白金成核的位置，白金越容易成核代表白金顆粒的密度越大，成長時就越容易和旁邊的白金顆粒連成島狀物，進一步的形成連續的薄膜。只要控制氫電漿前處理在二氧化鈦基材上造成成核位置的多寡，就能夠控制白金奈米粒

子的密度。所以在外來展望中，可以利用氫電漿前處理，控制白金奈米粒子的密度，沉積出尺寸小且密度大的白金奈米粒子，應用在直接甲醇燃料電池上的效果就越好。



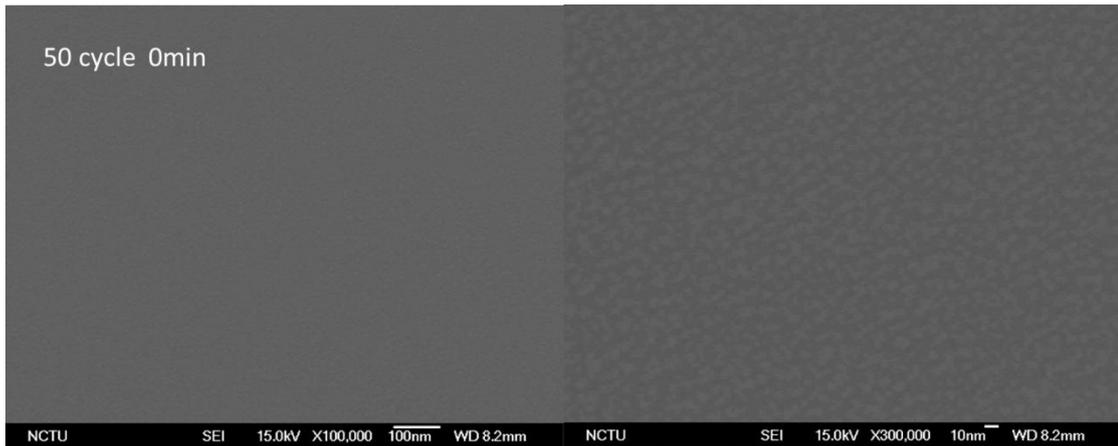


圖 4-33 製程二第 50 圈在 Si 基材上之 SEM 影像

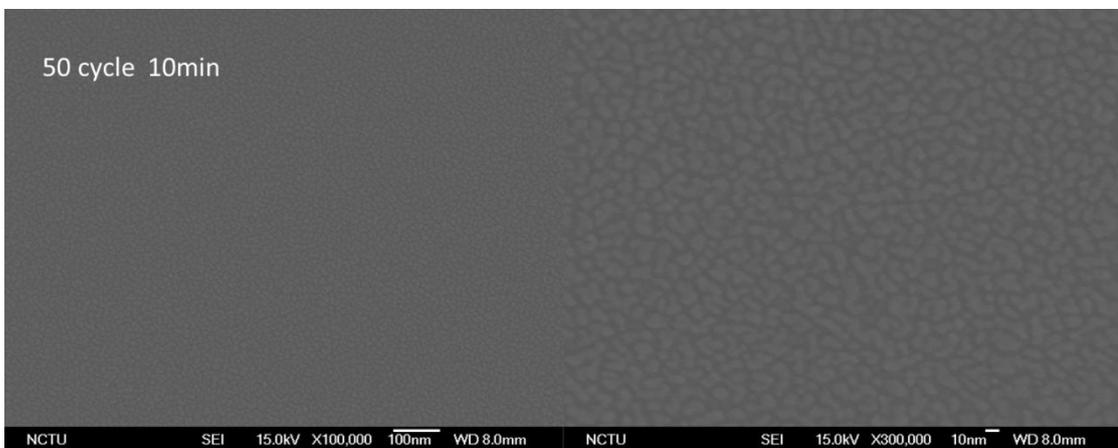


圖 4-34 製程二第 50 圈氬電漿前處理 10min 在 Si 基材上之 SEM 影像

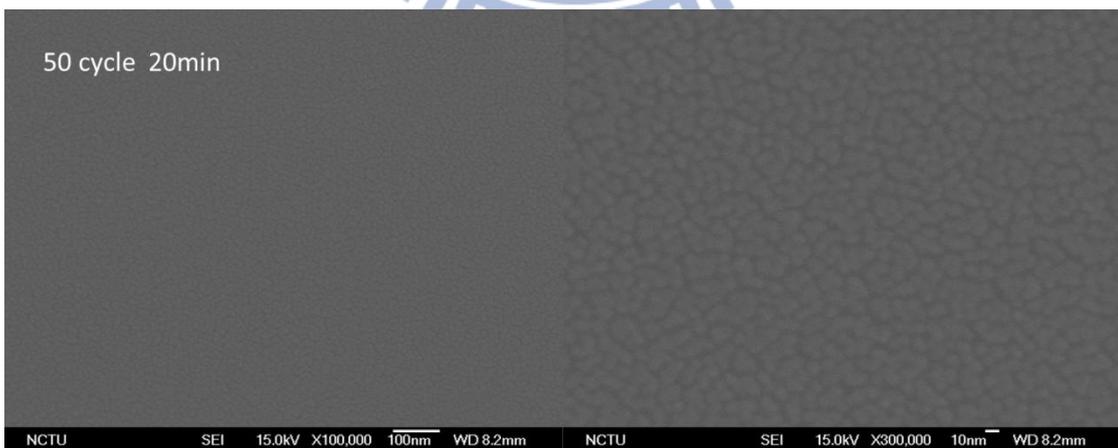


圖 4-35 製程二第 50 圈氬電漿前處理 20min 在 Si 基材上之 SEM 影像

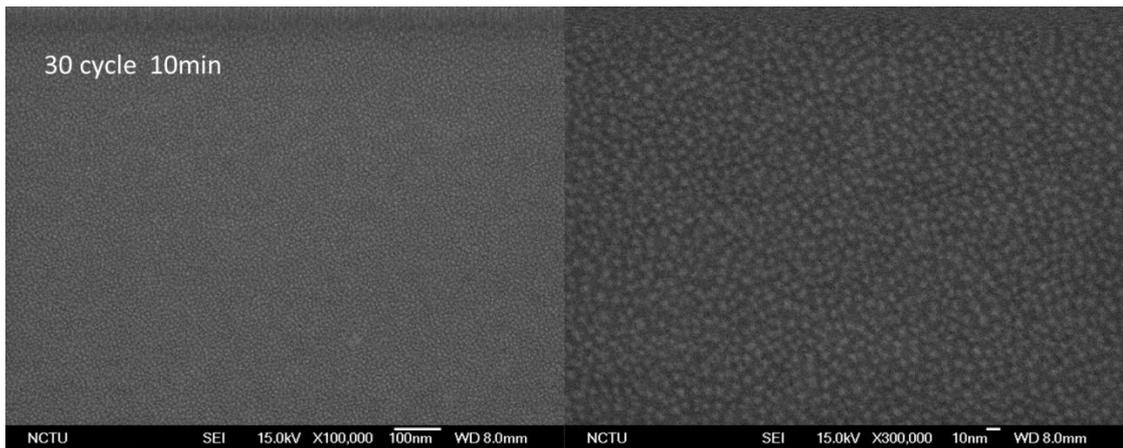


圖 4-36 製程二第 30 圈氫電漿前處理 10min 在 Si 基材上之 SEM 影像

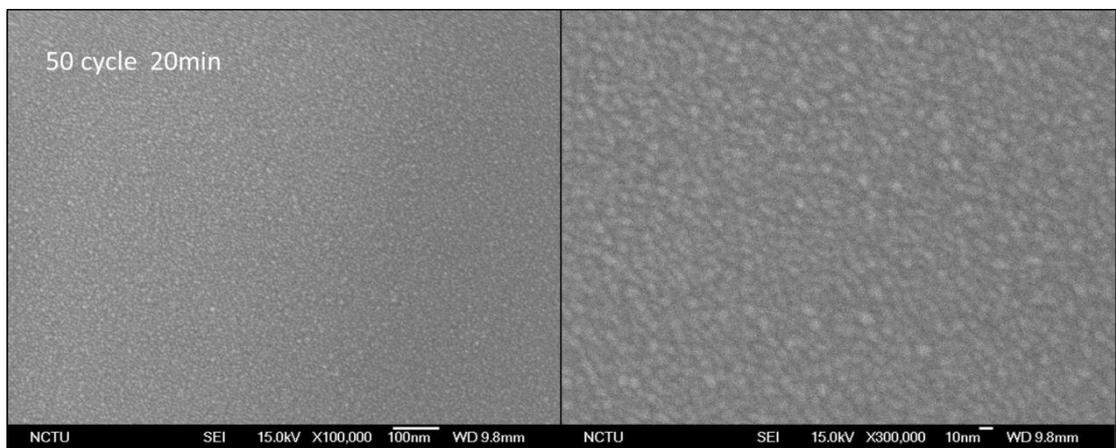


圖 4-37 製程二第 50 圈氫電漿前處理 20min 在 TiO₂ 基材上之 SEM 影像

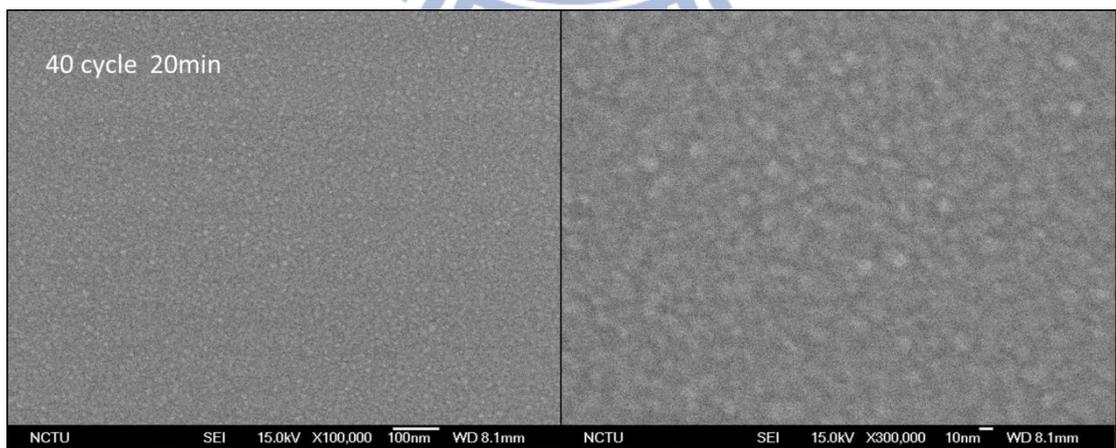


圖 4-38 製程二第 40 圈氫電漿前處理 20min 在 TiO₂ 基材上之 SEM 影像

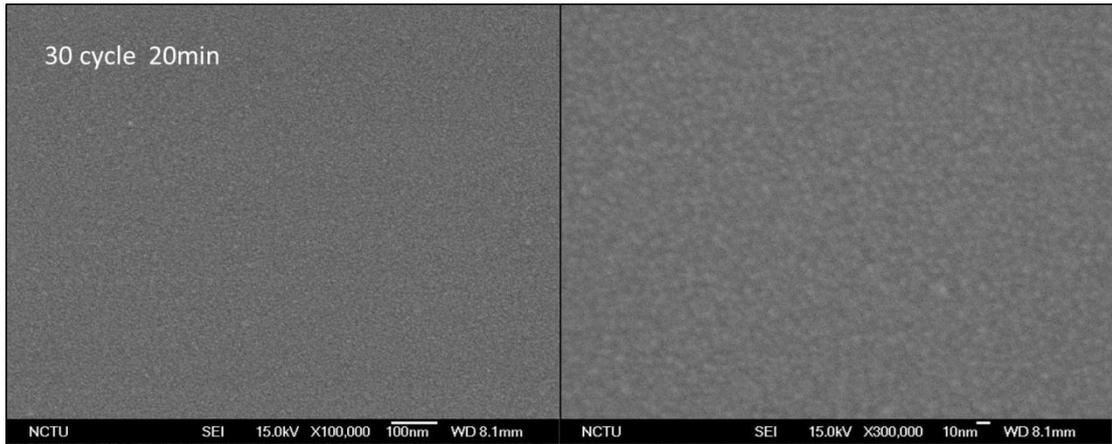


圖 4-39 製程二第 30 圈氫電漿前處理 20min 在 TiO_2 基材上之 SEM 影像

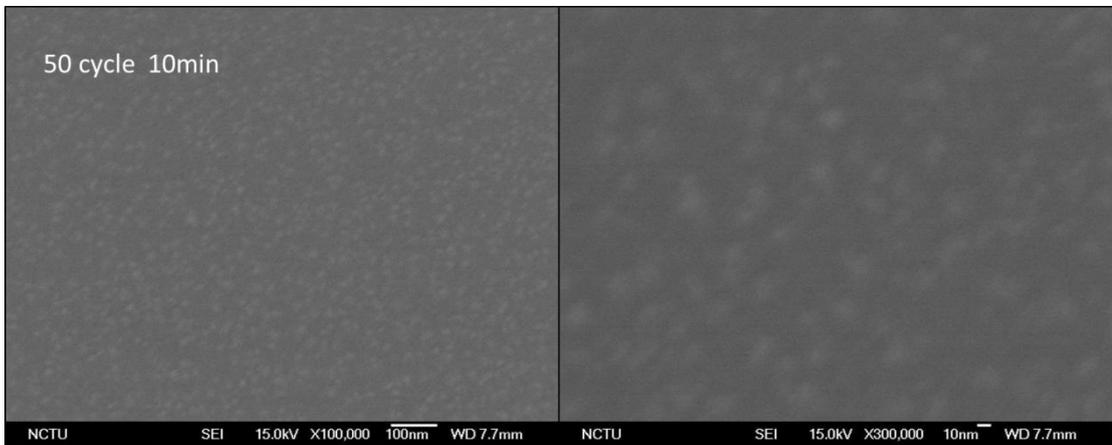
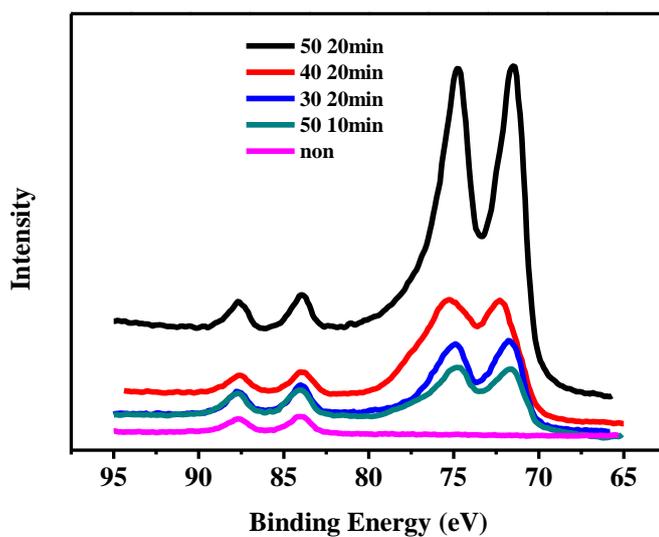
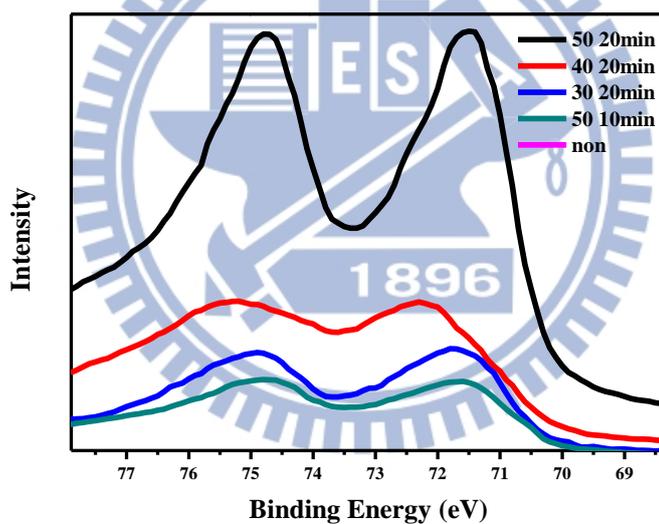


圖 4-40 製程二第 50 圈氫電漿前處理 10min 在 TiO_2 基材上之 SEM 影像



(a)



(b)

圖 4-41 黑、紅、藍、綠、紫，由上到下分別為二十分鐘氫電漿前處理第 50、40、30 圈 ALD 白金、十分鐘氫電漿前處理第 50 圈 ALD 白金與二氧化鈦基材之 XPS 訊號，(a)為 XPS Pt 與 Au 的訊號，(b)為圖(a)中 Pt 4f_{7/2} 和 Pt 4f_{5/2} 的訊號。

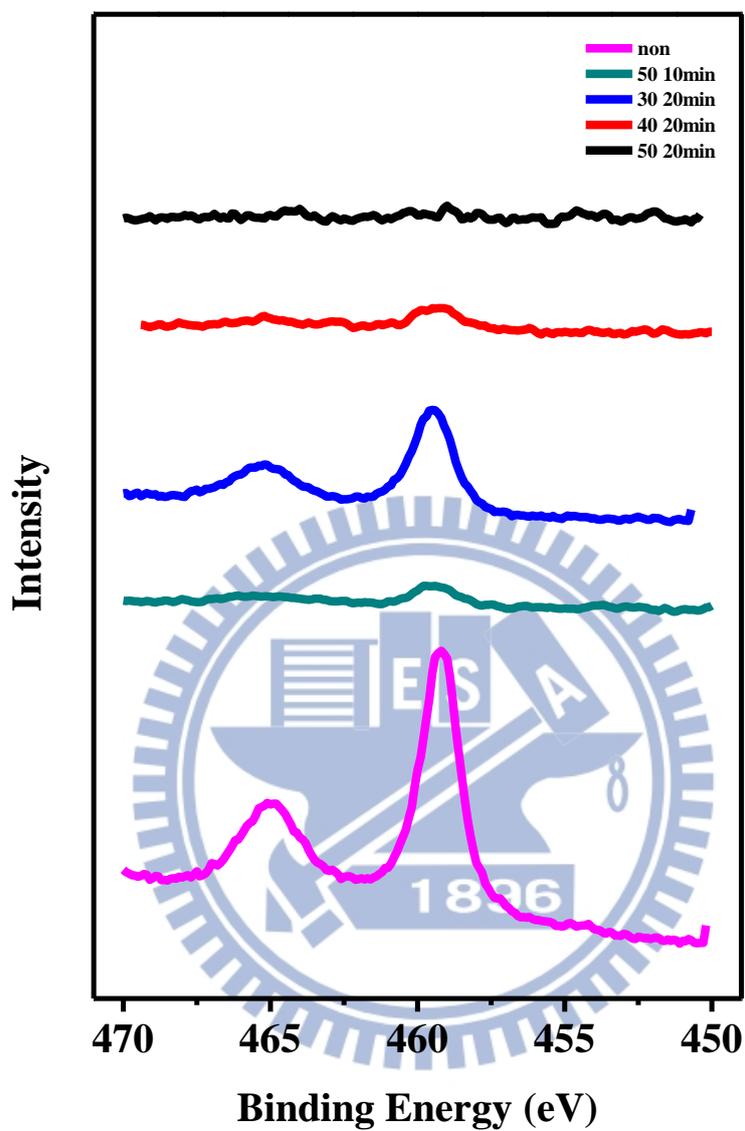


圖 4-42 黑、紅、藍、綠、紫，由上到下分別為二十分鐘氫電漿前處理第 50、40、30 圈 ALD 白金、十分鐘氫電漿前處理第 50 圈 ALD 白金與二氧化鈦

基材之 Ti XPS 訊號

4.5 成長機制之推測

根據文獻【33】金原子沉積在表面時會在缺陷處成核，當一個小的金群集(small cluster)的金原子數比上缺陷數(在這裡指的是空缺,vacancy)小於三的時候，這個小的金群集會被束縛在這些空缺上，金原子沉積在這個金群集上以縱向成長的方式成長，直到金原子數比上缺陷數大於三的時候，金群集才會開始在表面擴散。金群集在表面上擴散又會遇到兩種情況，一種是當碰到其他金群集，結合成一個大的金群集(橫向成長)後繼續在表面上擴散，直到碰到有足夠能量的缺陷，才會被束縛住；另一種情況是擴散後直接遇到足夠困住這團金群集的缺陷，停止擴散。

根據這些敘述，可以歸納出以下幾點，第一，成核會在缺陷能量較大的地方成核，第二，成長分為縱向和橫向成長，縱向成長為直接沉積在群集上方的原子往垂直表面的方向成長；橫向成長為原子或是其他群集經由表面擴散至群集往平行表面的方向成長。若是白金前驅物成長在二氧化鈦上，與金原子不同的是，白金前驅物會吸附在 5-fold 鈦原子上，分解成白金後，才會開始成核成長。當缺陷多的時候，二氧化鈦(110)晶面所露出的 5-fold 鈦原子相對的變多，成核點也相對增加。【52】這解釋溫度高的製程比較容易形成連續薄膜，因溫度高時，表面的缺陷數目多，成核的數目多，所以白金奈米粒子的密度大且之間的距離小，相對於溫度低的製程，原子在表面擴散的速率較高，可快速的擴散到相鄰的白金奈米粒子形成島狀物

(較大的白金奈米粒子)，再經由原子層沉積圈數上升，進一步形成連續薄膜。然而溫度低的製程缺陷數目相對的較少，白金奈米粒子的密度小且之間的距離較大，白金奈米粒子之間不會太快連結而形成較大的白金奈米粒子，如圖 4-27 (c)。

縱向成長和橫向成長是並行的，但因為在原子層沉積製程自我侷限效應的限制，主要是以橫向成長為主，因為白金前驅物會傾向和基材上 Ti 5-fold 鍵結，再經由氧電漿還原形成白金，經由表面擴散至白金奈米粒子，使粒子側向成長。結合種種考慮，不同的參數(例如基材表面缺陷數、白金奈米粒子密度、大小、製程溫度等)，會沉積成對應的表面形貌。



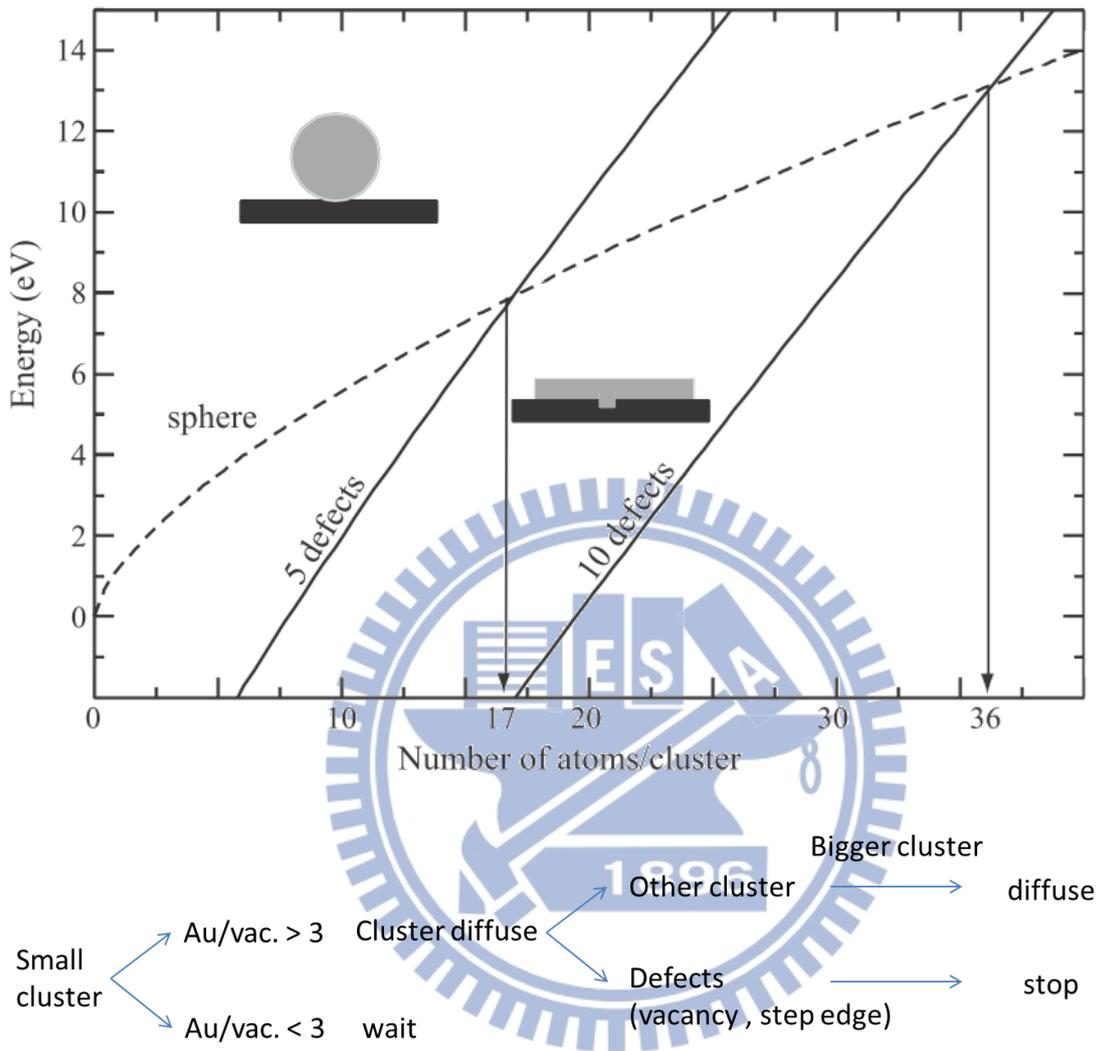


圖 4-43 金原子在二氧化鈦基材上成長之能量與每個群集有多少金原子數

的關係圖【52】

4.6 結果之討論

由製程一(200°C)材料分析之結果，可以歸納出以下幾點，隨著 ALD 圈數增加，白金奈米尺寸增加(SEM)，而白金奈米粒子尺寸增加，Pt 負載量增加(ICP-MS)，Pt (111)晶面之結晶強度也隨之增加(XRD)，白金奈米粒子尺寸減小，電荷轉移作用的區域相對於白金奈米粒子整體之面積增加(XPS)，一氧化碳較容易被氧化，抗一氧化碳毒化之能力上升，有更多的活性位置可以提供甲醇吸附，而使得白金對甲醇氧化反應之電催化特性上升。電化學分析之結果，可以歸納出以下幾點，當 Pt 尺寸增加，奈米粒子表面 Pt(111)晶面裸露之面積增加(氫吸脫附反應)，若尺寸減小，電化學活性面積增加(氫吸脫附反應與 ICP-MS)、If/Ib 上升(甲醇氧化反應)、一氧化碳氧化電位增加(一氧化碳氧化移除法，CO stripping)。

綜觀材料分析與電化學分析可得以下之趨勢，隨著 Pt 奈米粒子尺寸減小(圖 4-44)，白金負載量減少(圖 4-45)、電化學活性面積增加(圖 4-46)、電荷轉移作用區域增加(圖 4-18)、If/Ib 增加(圖 4-47)，代表 Pt 上 CO 毒化之能力上升，對甲醇氧化反應之電催化能力也就上升。但是一氧化碳氧化移除法與甲醇氧化反應之峰電流與峰電位卻不符合趨勢，若依照趨勢，由一氧化碳氧化移除法得到之一氧化碳氧化電位應該是隨著 Pt 奈米粒子尺寸下降，因抗一氧化碳毒化之程度提升，而氧化電位下降；甲醇氧化反應之峰電流應該隨著電化學活性面積之增加而增加，但卻是在特定尺寸下才有較高甲

醇氧化反應之電流，所以不可只考慮尺寸與電荷轉移之間的效應。但 Pt 表面不同之晶面對甲醇氧化反應產生之電流與反應所需之能量(反應發生之電位)不一樣，根據文獻【17】，Pt(110)比起 Pt(111)和 Pt(100)，甲醇氧化反應所產生之電流值最大，所需之電位也最高，所以推測 ALD Pt 第 30、35 圈之 Pt 表面晶面以 Pt(110)為主，如圖 4-48，而第 15、20、25 圈對甲醇氧化反應所產生之電流較小，根據文獻 Pt 表面可能是以 Pt(111)或是 Pt(100)為主。綜合 Pt 表面晶面與尺寸所影響的電荷轉移作用區域大小，才是我們從甲醇氧化反應之循環伏安圖中所得到的結果。圖 4-49 所示一氧化碳氧化電位隨著 ALD Pt 圈數減少而上升，也就是隨著 Pt 奈米粒子尺寸下降，一氧化碳氧化所需之能量隨之上升，這個實驗結果不符合隨著尺寸減小，電荷轉移作用區域增加而使一氧化碳氧化電位下降之趨勢。可能是因為 Pt 表面之主要晶面不同所造成之結果，根據文獻【48】，Pt 表面不同晶面之一氧化碳氧化活性由高至低為，Pt(111)、Pt(110)、Pt(100)，也就是說 Pt(111)對一氧化碳氧化之電位最低，Pt(110)次之，Pt(100)最高。所以根據文獻推測，第 20、25 圈一氧化碳氧化電位較高，Pt 表面可能以 Pt(100)為主，第 40、45、50 圈，Pt 表面可能以 Pt(111)為主，而第 30、35 圈，Pt 表面則以 Pt(110)為主。

以上之結果與討論有一個共通點，在 ALD Pt 圈數多的時候(第 40、45、50 圈)，Pt 表面主要之晶面為 Pt(111)，由 XRD、氫吸脫附反應、TEM 影像接有觀察到隨著 ALD Pt 圈數增加，Pt(111)越容易被觀察到。根據文獻【46】，

XPS Ti 2p 訊號形狀可知(圖 4-50, 最下層), Pt 薄膜之厚度為 3.78nm, 符合我們 XPS 第 40 圈之訊號, 所以 Pt 奈米粒子之高度不會超過 3.78nm, 再加上 TEM 第 40 圈之影像與 ALD 成長方向以側向成長為主, 可以推測第 40 圈之 Pt 奈米粒子形貌為圓盤狀(高不超過 3.78nm, 直徑為 14nm)。由第 40 圈的 TEM 影像可觀察到 Pt 奈米粒子之盤頂皆為 Pt(111)晶面。Pt(111)之表面最穩定, 而奈米粒子之表面能很大, 所以表面會選擇表面較穩定之晶面, 再加上我們使用 ALD Pt 之奈米粒子形狀為圓盤狀, 盤頂之表面積最大, 所以盤頂為 Pt(111)是合理的。而 Pt 奈米粒子之邊緣表面, 應為其他表面能較穩定之晶面, 即為 Pt(100)與 Pt(110), 所以當奈米粒子尺寸小時, Pt(111)、Pt(110)、Pt(100)之表面積差距不大, 但隨著 Pt 奈米粒子尺寸增加, 因粒子形狀為圓盤狀, 盤頂表面積增加, Pt(111)表面積增加, Pt(110)與 Pt(100)之表面積則些微增加, 與我們實驗結果大致相符。

由奈米粒子尺寸不同所造成電荷轉移作用區域大小之差別與不同尺寸 Pt 表面晶面結構之不同, 皆會影響 Pt 對甲醇氧化反應電催化之表現。Pt 奈米粒子之尺寸為最重要之關鍵, Pt 尺寸越小, 電荷轉移作用之區域增加, 抗一氧化碳毒化之能力上升, 但是 Pt 尺寸太小時, 表面晶面對一氧化碳氧化反應之活性卻又下降, 所以有一個最適合做為甲醇氧化反應電催化之尺寸, 本實驗得出之結果為 Pt 奈米粒子尺寸為 3.46nm, I_f / I_b 為 2.83, Pt 負載量為 $2.28 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 抗一氧化碳毒化之程度最好。

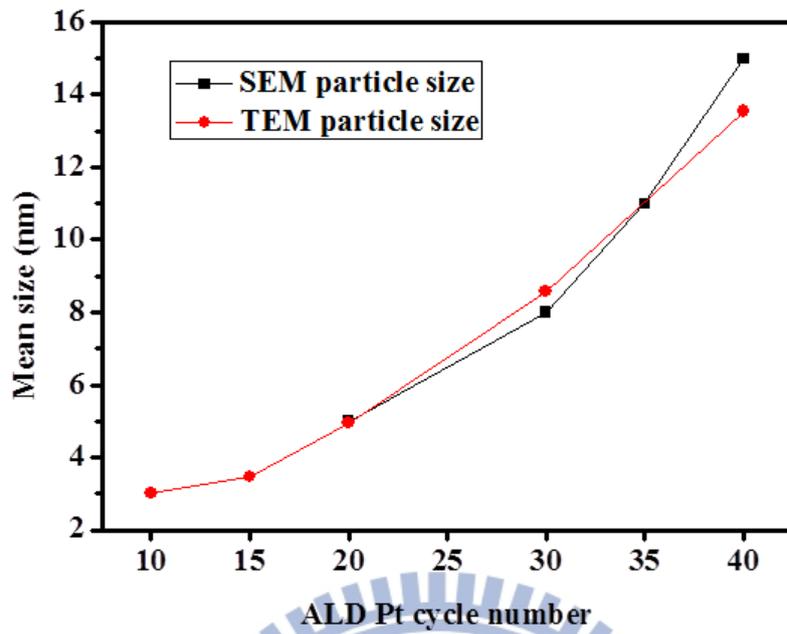


圖 4-44 SEM、TEM 尺寸 隨著 ALD Pt 圈數改變之關係圖

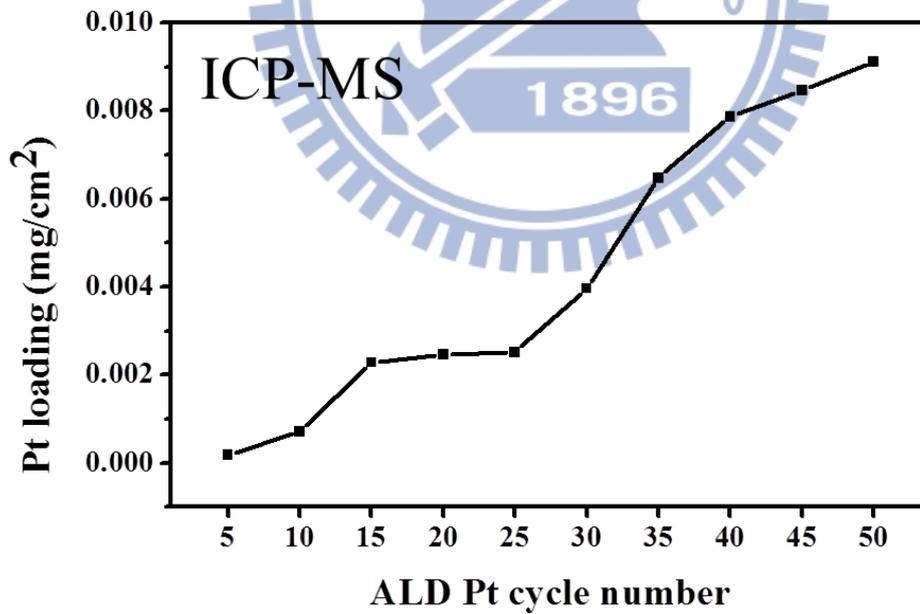


圖 4-45 ICP-MS 白金負載量隨著 ALD Pt 圈數改變之關係圖

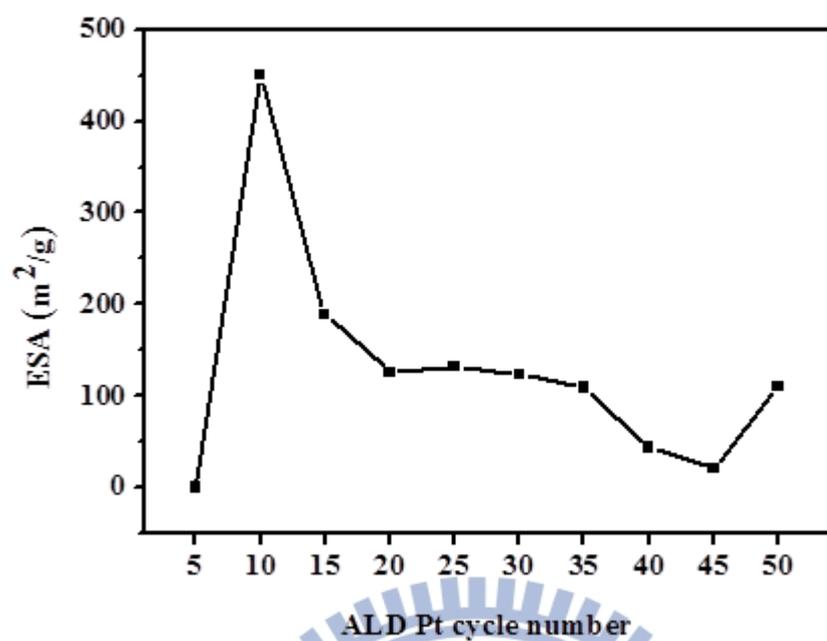


圖 4-46 電化學活性面積隨著 ALD Pt 圈數改變之關係圖

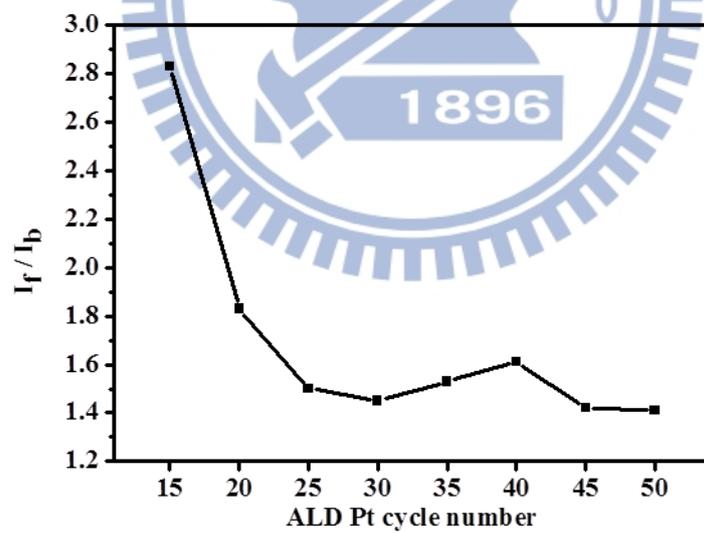


圖 4-47 I_f/I_b 隨著 ALD Pt 圈數改變之關係圖

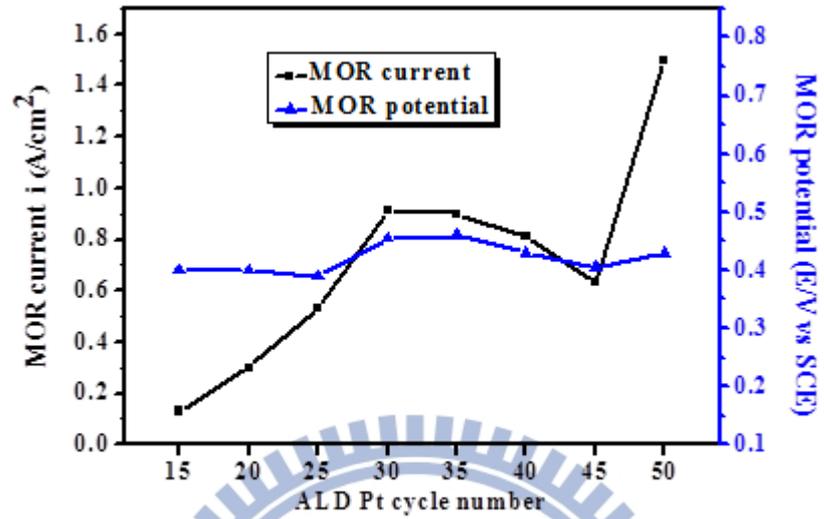


圖 4-48 甲醇氧化反應之電流與電位隨著 ALD Pt 圈數改變之關係圖

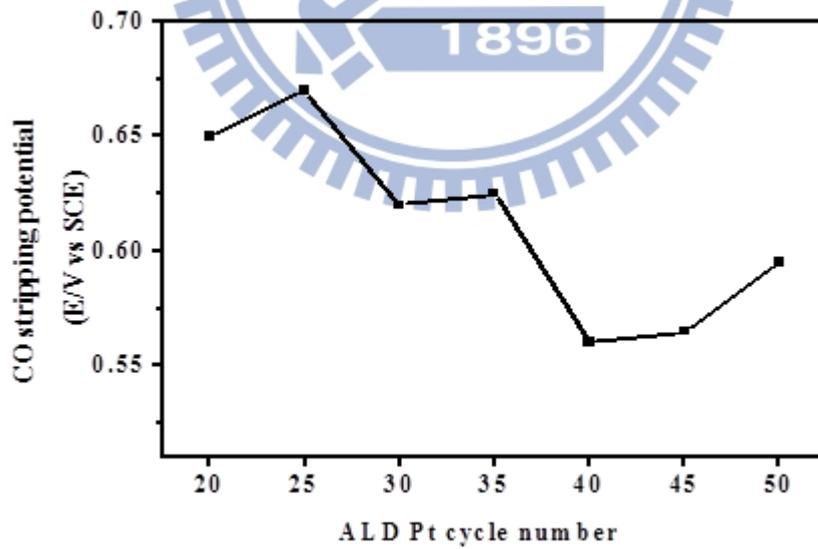


圖 4-49 一氧化碳氧化電位隨著 ALD Pt 圈數改變之關係圖

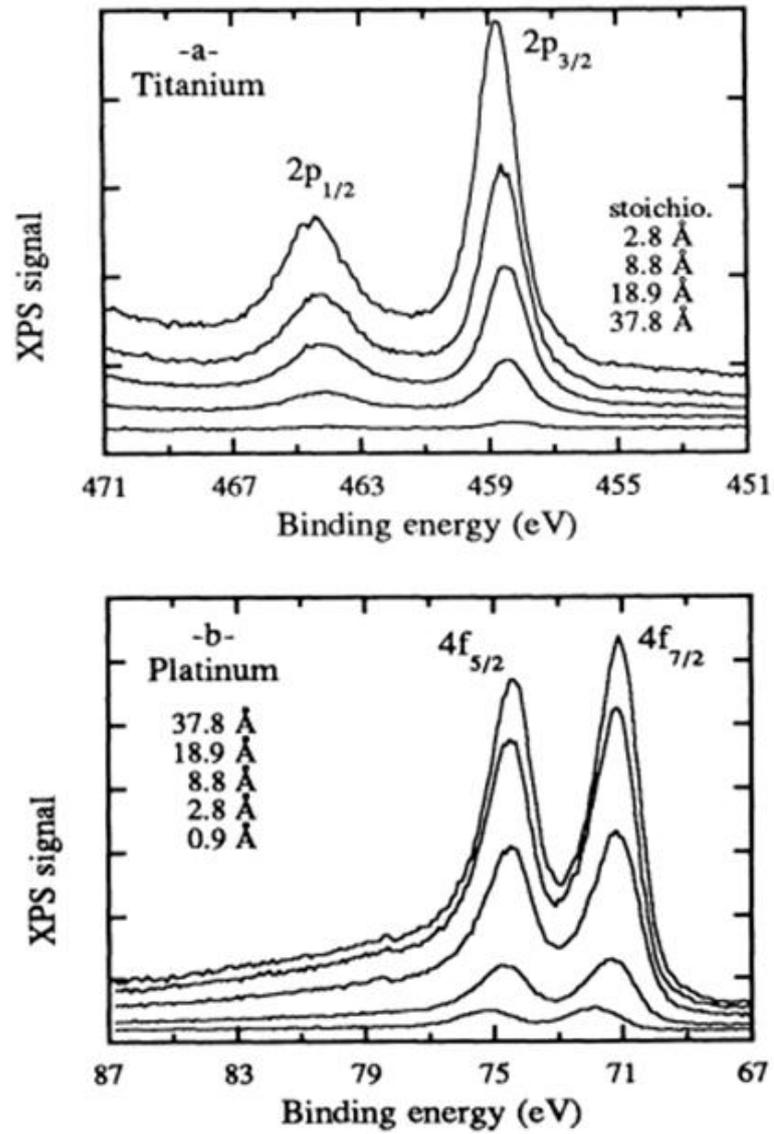


圖 4-50 在 Pt/TiO₂ 系統中隨著 Pt 薄膜厚度改變之 XPS Ti 2p 與 Pt 4f 訊號

【46】

第五章 結論與未來展望

結論

1. 成功的利用電漿輔助原子層沉積系統沉積出大面積且分散度好的白金奈米粒子於二氧化鈦和矽基材上。
2. 比較不同溫度的製程，溫度低的製程(150°C)需要比較多的原子層沉積圈數才能達到在高溫製程(200°C)較低原子層沉積圈數沉積出的白金奈米粒子大小。
3. 溫度低的製程可以沉積出較分散的白金奈米粒子，反之，溫度高的製程沉積出密度大的白金奈米粒子。
4. 由 TEM 和 SEM 影像可得知，我們可以控制原子層沉積的圈數來決定白金奈米粒子的大小，最小的白金尺寸可以控制在~3nm，並且有高的電化學活性面積。
5. 利用原子層沉積系統沉積出的白金奈米粒子之成長模式可能以側向成長為主，使得白金奈米粒子成長時，由半球狀變成圓盤狀，而圓盤狀的盤頂表面積最大，裸露出的平面因為表面能的關係，Pt(111)晶面占的面積也就最大，所以隨著奈米粒子的增加，白金奈米粒子表面以 Pt(111)晶面為主。
6. 發現在沉積條件為低原子層沉積圈數時，所沉積出的奈米粒子為氧化鉑，可能是因為尺寸太小，白金奈米粒子表面不穩定，傾向與氧鍵結，產生白金氧化物。

7. 隨著白金奈米粒子尺寸的縮小， I_f/I_b 比值上升，抗一氧化碳毒化的能力變好，歸功於白金奈米粒子與二氧化鈦基材之間的電荷轉移作用與雙官能基效應。
8. 根據 XPS 的分析結果，可以發現到白金奈米粒子和二氧化鈦基材之間的電荷轉移，這可能是弱化一氧化碳鍵結、提升一氧化碳容忍度的關鍵。
9. 利用氫電漿前處理可以在較少的原子層沉積圈數沉積出密度大的白金奈米粒子。

未來展望

將二氧化鈦基材的表面粗糙度增加或是使用高表面積的二氧化鈦基材(例如，二氧化鈦奈米顆粒)，或是利用氫電漿前處理，提升白金奈米粒子的密度，增加白金觸媒的表面積，而提升電化學活性面積，並且利用真空退火使二氧化鈦基材的導電度增加，讓甲醇氧化反應產生的電子能夠順利的傳導至外部電路。另外，根據文獻，可利用 UV 光輔助甲醇在二氧化鈦上之光催化，增加燃料電池陽極輸出之電流值。在觸媒方面，可使用二元合金(例如，Ru-Pt)，並觀察利用原子層沉積系統沉積出的二元合金在二氧化鈦基材上的甲醇氧化反應之效果。

參考文獻

- 【1】 Colin Barras, “World's smallest fuel cell promises greener gadgets”, NewScientist Tech , (2009)
- 【2】 Ai Kamitani, Satoshi Morishita, Hiroshi Kotaki and Steve Arscott , J. , “Miniaturized microDMFC using silicon microsystems techniques: performances at low fuel flow rates” ,Micromech. Microeng. 18 , 125019 (9pp) ,(2008)
- 【3】 Qi Fang,” Growth of platinum films by atomic layer deposition (ALD)”,Oxford Instruments White Paper,(2009)
- 【4】 Steven T. Christensen,Hao Feng,Joseph L. Libera,Neng Guo,Jeffrey T. Miller,Peter C. Stair,,and Jeffrey W. Elam,” Supported Ru - Pt Bimetallic Nanoparticle Catalysts Prepared by Atomic Layer Deposition”, Nano Lett. 10, 3047–3051,(2010)
- 【5】 J. W. Elam , A. V. Zinovev , M. J. Pellin , D. J. Comstock , and M. C. Hersam , ,” Nucleation and Growth of Noble Metals on Oxide Surfaces Using Atomic Layer Deposition” ,ECS Transactions, 3 (15) 271-278, (2007)
- 【6】 L. Carrette , K. A. Friedrich and U. Stimming, , ”Fuel Cells – Fundamentals and Applications”, FUEL CELLS 1, No. 1 ,1615-6846,(2001)
- 【7】 A. Kirubakaran *, Shailendra Jain, R.K. Nema, ” A review on fuel cell technologies and power electronic interface” Renewable and Sustainable Energy Reviews ,13 , 2430–2440, (2009)
- 【8】 G.F. McLean *, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali,” An assessment of alkaline fuel cell technology”, International Journal of Hydrogen Energy , 27 , 507 – 526, (2002)
- 【9】 McBreen, H. Olender, S. Srinivasan and K. V. Kordesch,” Carbon supports for phosphoric acid fuel cell electrocatalysts: alternative materials and methods of evaluation”, JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY,Volume 11, Number 6, 787-796, (1981)

- 【10】 Lukas MD; Lee KY; Ghezel-Ayagh H, ” Development of a stack simulation model for control study on direct reforming molten carbonate fuel cell power plant”, IEEE Transaction on Energy Conversion, Vol.14, No.4, (1999)
- 【11】 de Souza S; Visco SJ; De Jonghe LC, ” Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature”, Solid State Ionics., 98(1), 57-61, (1997)
- 【12】 Surbhi Sharma, Bruno G. Pollet, “Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review” Journal of Power Sources , 208, 96–119, (2012)
- 【13】 Hansan Liu, Chaojie Song, Lei Zhang, ” A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell” , Journal of Power Sources, 155, 95–110, (2006)
- 【14】 R.Parsons and T. Vandernoot, ”The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research”, J. Electron. Chem., 257, 9, (1988)
- 【15】 A.Hamnett, Catal. “Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell” Today, 38, 455, (1977)
- 【16】 N.M. Markovic, P.N. Ross Jr., “Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts” , Surface Science Reports, 45, 117-229, (2002)
- 【17】 E. Herrero, K. Franaszczuk, A. Wieckowski, “Electrochemistry of Methanol at Low Index Crystal Planes of Platinum: An Integrated Voltammetric and Chronoamperometric Study” , J. Phys. Chem., 98, 5074-5083, (1994)
- 【18】 Steven M. George, ” Atomic Layer Deposition: An Overview”, Chem. Rev., 110, 111–131, (2010)
- 【19】 Jill S. Becker and Roy G. Gordon, ” Diffusion barrier properties of tungsten nitride films grown by atomic layer deposition from bis-, tert-butylimido-bis-dimethylamido-tungsten and ammonia”, APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 82, NUMBER 14, (2003)
- 【20】 M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, and S. M. George, ”

Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition”, Chem. Mater., 16, 639-645, (2004)

【21】 Tanja Kallic, ”Lower-cost fuel cells by atomic layer deposition of catalysts”, Fuel Cells Bulletin, issue 1, 11, (2012)

【22】 Puurunen RL, ” Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process”, J. Appl. Phys. 97, 121301, (2005)

【23】 Dr. Douwe Monsma, Dr. Jill Becker, ” The Savannah ALD System - An Excellent Tool for Atomic Layer Deposition” , Material Matters 2006, 1.3, 5.

【24】 Jianhua Lia, Xinhua Lianga, David M. Kinga, Ying-Bing Jiangb, Alan W. Weimera , “Highly dispersed Pt nanoparticle catalyst prepared by atomic layer deposition” , Applied Catalysis B: Environmental 97 (2010) 220–226

【25】 Heil, S. B. S.; Kudlacek, P.; Langereis, E.; Engeln, R.; van de Sanden, M. C. M.; Kessels, W. M. M. “Silicon surface passivation by atomic layer deposited Al₂O₃” pl. Phys. Lett., 89, 131505, (2006)

【26】 Markku Leskel and Mikko Ritala, ” Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges” Angew. Chem. Int. Ed. 42, 5548 – 5554, (2003)

【27】 KNOOPS H. C. M. ; MACKUS A. J. M. ; DONDEERS M. E. ; VAN DE SANDEN M. C. M. ; NOTTEN P. H. L. ; KESSELS W. M. M. ; “Remote Plasma ALD of Platinum and Platinum Oxide Films” Electrochemical and Solid-State Letters, 12 , 7 G34-G36 ,(2009)

【28】 L. Baker, A. S. Cavanagh, D. Seghete, S. M. George, ” Nucleation and growth of Pt atomic layer deposition on Al₂O₃ substrates using (methylcyclopentadienyl)-trimethyl platinum and O₂ plasma” JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 109, 084333 , (2011)

【29】 Argile, C.; Rhead, G. E., ” Adsorbed layer and thin film growth modes monitored by Auger electron spectroscopy” Surf. Sci. Rep., 10, 277. ,(1989)

【30】 Orr BG; Kessler D; Snyder CW; Sander L, “A model for strain-induced

roughening and coherent island growth”, *Europhys. Lett.*, 19 (1), pp. 33-38, (1992)

【31】 H.C.M. Knoop, A.J.M. Mackus, M.E. Donders, M.C.M. van de Sanden, P.H.L. Notten, W.M.M. Kessels, “Remote Plasma and Thermal ALD of Platinum and Platinum Oxide Films” *ECS Transactions*, 16 (4) 209-218 (2008)

【32】 Satoru Takakusagi, Ken-ichi Fukui,* Ryugo Tero, Fumito Nariyuki, and Yasuhiro Iwasawa,” Self-Limiting Growth of Pt Nanoparticles from MeCpPtMe₃ Adsorbed on TiO₂ 110 Studied by Scanning Tunneling Microscopy” , *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 91, 066102-1~066102-4, (2003)

【33】 Rønnau, Anders “A Closer Look at the TiO₂ (110) Surface with STM” University of Aarhus, Denmark,(2003)

【34】 Wei Li , Yang Bai , Fujun Li , Chang Liu , Kwong-Yu Chan , Xin Feng and Xiaohua Lu , “Core-shell TiO₂/C nanofibers as supports for electrocatalytic and synergistic photoelectrocatalytic oxidation of methanol” , *J. Mater. Chem.*, 22, 4025 , 2012

【35】 O. I. Micic, Y. Zhang, K. R. Cromack, A. D. Trifunac and M. C. Thurnauer, “Photoinduced Hole Transfer from TiO₂ to Methanol Molecules in Aqueous Solution Studied by Electron Paramagnetic Resonance” ,*J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 13284

【36】 J.M.JAKSIC, et al. , “structural effects on kinetic properties for hydrogen electrode reactions and CO tolerance along Mo-Pt phase diagram” , *Cl&CEQ* 1 (3) 129-137 (2005)

【37】 J.Croy,S.Mostafa,J.Liu,Y.Sohn,H.Heinrich,B.Cuenya, “Support Dependence of MeOH Decomposition Over Size-Selected Pt Nanoparticles” ,*Catalysis Letters*,119 ,209-216,(2007)

【38】 Dr. Kevin R. Cooper ,” In Situ PEM FC Electrochemical Surface Area And Catalyst Utilization Measurement”, Principal Scientist, Scribner Associates Incorporated

【39】 Tran,T.D.;Langer,S.H., “Electrochemical Measurement of Platinum

Surface Areas on Particulate Conductive Supports” ,Anal.Chem.,65,1850,(1993)

【40】 Standard Indexed Diffraction Patterns for fcc Crystals- Practical Electron Microscopy and Database - An Online Book -

【41】 Han-Bo-Ram Lee and Stacey F.Bent , ”Microstructure-Dependent Nucleation in Atomic Layer Deposition of Pt on TiO₂”, Chem. Mater., 24, 279–286, (2012)

【42】 Q. Jiang, H.M. Lu , “Size dependent interface energy and its applications” , Surface Science Reports ,63 , 427–464,(2008)

【43】 S. A. Krasnikov, S. Murphy, N. Berdunov, A. P. McCoy, K. Radican and I. V. Shvets,” Self-limited growth of triangular PtO₂ nanoclusters on the Pt(111) surface ”, Nanotechnology 21,335301,(2010)

【44】 Min-Rui Gao, Zhao-Yang Lin, Jun Jiang, Chun-Hua Cui, Ya-Rong Zheng, and Shu-Hong Yu,” Completely Green Synthesis of Colloid Adams Catalyst α -PtO₂ Nanocrystals and Derivative Pt Nanocrystals with High Activity and Stability for Oxygen Reduction”, Chem. Eur. J., 18, 8423 – 8429,(2012)

【45】 Manohara,R.;Goodenough,J.B.“Methanol oxidation in acid on ordered NiTi ” ,J.Mater.Chem., 2, 875, (1992)

【46】 Steinrück HP; Pesty; Zhang; Madey TE,” Ultrathin films of Pt on TiO₂(110): Growth and chemisorption-induced surfactant effects”,physical review B, Vol 51, 4, 2427-2439, (1995)

【47】 C.-S. Chen, F.-M. Pan , “Electrocatalytic activity of Pt nanoparticles deposited on porous TiO₂ supports toward methanol oxidation” , Applied Catalysis B: Environmental, 91, 663–669, (2009)

【48】 N. M. Markovic´, C. A. Lucas, B. N. Grgur, and P. N. Ross ,” Surface Electrochemistry of CO and H₂/CO Mixtures at Pt(100) Interface: Electrode Kinetics and Interfacial Structures”, J. Phys. Chem. B, 103, 9616 – 9623,(1999)

【49】 N. M. Markovic´,B. N. Grgur,C. A. Lucas,and P. N. Ross,” Electrooxidation of CO and H₂/CO Mixtures on Pt(111) in Acid Solutions”, J.

Phys. Chem. B, 103, 487-495,(1999)

【50】 Mauricio D. Arce, José L. Fernández, , María R. Gennero de Chialvo, Abel C. Chialvo, “Fabrication, characterization and application of graphite ring ultramicroelectrodes for kinetic studies of fuel cell reactions under high mass-transport rates” , Journal of Electroanalytical Chemistry 642 (2010) 41–51

【51】 Hunt, LB. “The Story of Adams' Catalyst: Platinum Oxide in Catalytic Reductions.” ,Platinum Metals Rev., 6 (4) 150–2 ,October (1962)

【52】 Ken-ichi Fukui,y Satoru Takakusagi, Ryugo Tero, Masaki Aizawa, Yoshimichi Namai , Yasuhiro Iwasawa*” Dynamic aspects and associated structures of TiO₂ (110) and CeO₂ (111) surfaces relevant to oxide catalyses”, Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 5349–5359, (2003)

【53】 Chun-Ting Lin, Hung Ji Hung, Yu-Zheng Su, Jr-Jung Yang, Nien-Nan Chu, and Ming-Hua Shiao,” Methanol Oxidation Boosted under Various Illumination Conditions on Pt-TiO₂ Hybrid Electrodes”, IEEE,11,978-1-61284-777-1,(2011)

【54】 Drew K, Girishkumar G, Vinodgopal K, Kamat PV., “Boosting fuel cell performance with a semiconductor photocatalyst: TiO₂/Pt-Ru hybrid catalyst for methanol oxidation”, J Phys Chem B;109(24):11851-7,(2005)