

## 第四章 結果與討論

### 4.1 含浸法製備鉑奈米顆粒於碳布上

由於醇類同時具有還原與分散前驅物的效果，所以使用多元醇含浸法來還原金屬奈米粒子，成為近來研究的重心，其中又以乙二醇含浸法的研究最為廣泛。根據過去的文獻報導[13-32]，當鉑顆粒的粒徑為 2~3 nm 時，對於氧化甲醇的催化反應具有較佳的表現，故本研究嘗試控制鉑膠體溶液之 pH 值，並佐以添加 SDS(Sodium dodecyl sulfate, SDS)來提高鉑膠體粒子之間發生同質成核的困難度[51]，以期能增加鉑奈米顆粒於碳布上的負載量，並量測其電化學特性，做為合成條件控制的依據。



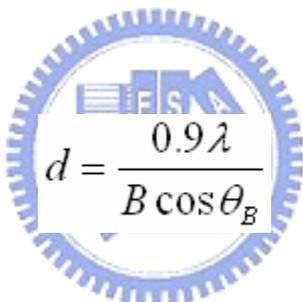
#### 4.1.1 pH 值對鉑奈米顆粒沈積行為的影響

為瞭解 pH 值對鉑奈米顆粒沈積行為的影響，本研究採用乙二醇含浸法合成鉑奈米顆粒，並以 SEM 與 XRD 分析鉑奈米顆粒於不同的 pH 值下之沈積情形，與負載於碳布上的鉑奈米顆粒之結晶結構，其結果分別如圖 4-1 與圖 4-2 所示。

使用乙二醇含浸法合成鉑奈米顆粒於碳布上的表面形貌如圖 4-1 所示，圖 4-1(a)為沒有鉑顆粒的碳布，而圖 4-1(b)為未添加 SDS 以及未控制 pH 值的反應條件下所合成出來的鉑奈米顆粒。由圖中可看出鉑奈米顆粒的粒徑約在 6~7nm 之間，顆粒大小一致且均勻地分佈在碳

纖維上，然而其粒徑未能達到 2~3 nm，勢必還有改進的空間。

為了確定碳布上的沉積物之晶體結構，將試片進行 XRD 分析，其結果如圖 4-2(a)所示。由圖中可發現，在  $2\theta$  為  $30^\circ\sim 90^\circ$  之間有 6 個主要的繞射峰，藉由與標準圖譜(ICDD no. 04-0802)比對可發現其中有 4 個繞射峰來自於鉑(111)、(200)、(220)與(311)晶面的貢獻，而  $2\theta = 43^\circ$  與  $53^\circ$  的寬繞射峰則來自於碳布的訊號，由此可證明碳布上以乙二醇含浸法所合成之沉積物確實為鉑奈米顆粒。另外由 Scherrer Equation 可估算鉑顆粒的晶粒大小約為 6.5 nm，與 SEM 結果相符，其公式如下所示：

The logo for the Scherrer Equation is a circular emblem with a gear-like border. Inside the circle, the letters 'EISA' are prominently displayed in a stylized font. Below the logo, the Scherrer Equation is presented as 
$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4-1)$$

$d$ ：粒徑大小

$\lambda$ ：入射 X 光的波長(此處使用 Cu 的  $K\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ )

$B$ ：特性繞射峰之半高寬

$\theta_B$ ：繞射峰頂對應的角度( $2\theta = 68^\circ$ 的鉑(220))

根據既有的文獻可知[52]，若控制乙二醇還原鉑前驅物的反應是在鹼性的環境下發生，則可得到更小粒徑的鉑金屬顆粒，因此，將溶有氫氧化鈉的乙二醇溶液加入反應溶液中，調整反應溶液的起始 pH 值為 11.2~11.3，反應完成後，溶液的 pH 值介於 6~7，其表面形貌如圖 4-1(c)所示，可以發現鉑顆粒的粒徑有明顯的縮減，然而顆粒的數目與

圖 4-1(b)相比卻驟降許多。在圖 4-2(b)的 XRD 結果可以看出，鉑(220)晶面繞射峰的波形變得相當不明顯，推測其原因乃是來自於鉑奈米顆粒的粒徑銳減導致的繞射峰寬化，或負載量不足所導致的訊號不明顯。

為了進一步瞭解 pH 值的調變對鉑奈米顆粒的沉積量之影響，以 zeta 電位測量儀來量測在不同 pH 值下碳布的表面電位變化情形，其結果如圖 4-3 所示。由圖中可知，當碳布處在反應溶液的起始 pH 值為 11.2~11.3 的環境時，其表面電位為 -38 mV，而反應完成後的 pH 值為 6~7，此時碳布的表面電位介於 -24 ~ -20 mV 之間。因此，藉由 zeta 電位的量測可以得知在整個反應過程中，碳布表面始終為負的電位。此外，在乙二醇含浸法合成鉑奈米顆粒的反應過程中，乙二醇因為還原鉑正四價離子成鉑金屬，本身會被氧化成乙醇酸，且由於控制了反應溶液的起始 pH 值為 11.2~11.3，故當乙醇酸產生，即會馬上被酸鹼中和成乙醇酸的共軛鹼(乙醇酸根)而帶有負電，此帶負電的乙醇酸根便會以螯合的形式包覆鉑奈米顆粒，藉此達到抑制顆粒成長的目的，而維持粒徑在 2~3nm 之間，其反應機制如圖 4-4 所示。因此鉑奈米顆粒被帶負電的乙醇酸根包圍著，而碳布的表面電位一直為負，使鉑顆粒與載體之間因為負電互斥而造成鉑在碳布上的負載量急遽降低。

#### 4.1.2 添加 SDS 對鉑奈米顆粒沈積行為的影響

為增加鉑顆粒在碳布上的負載量，同時維持鉑顆粒之粒徑於 2~3

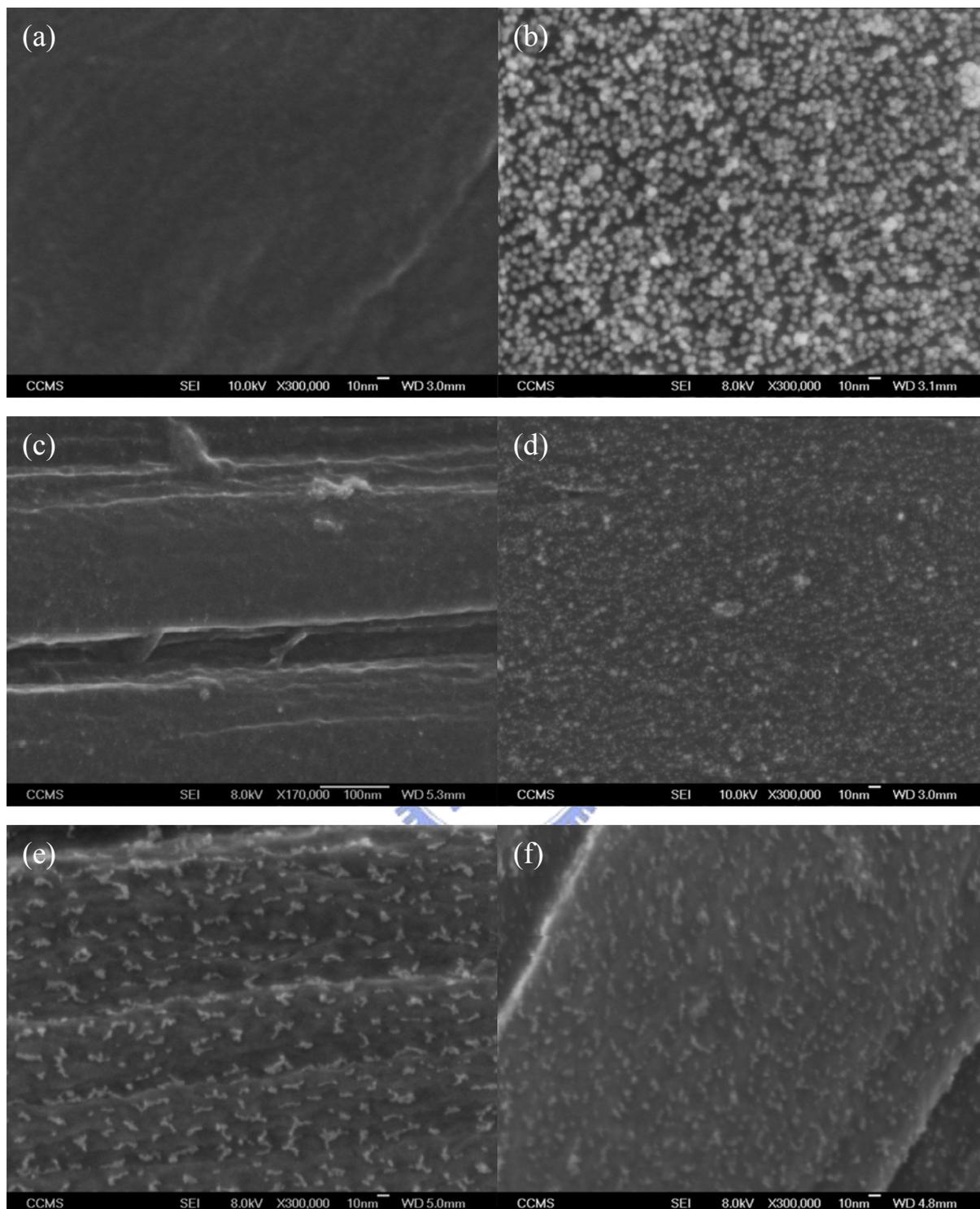


圖 4-1 鉑奈米顆粒於碳布上的表面形貌(a)碳布裡的碳纖維(b)w/o SDS and w/o pH control(c)w/o SDS and w pH control(d)w SDS and w pH control(e)w SDS and w pH control-remove SDS(f)colloidal method followed by EPD-0.1V,5hrs

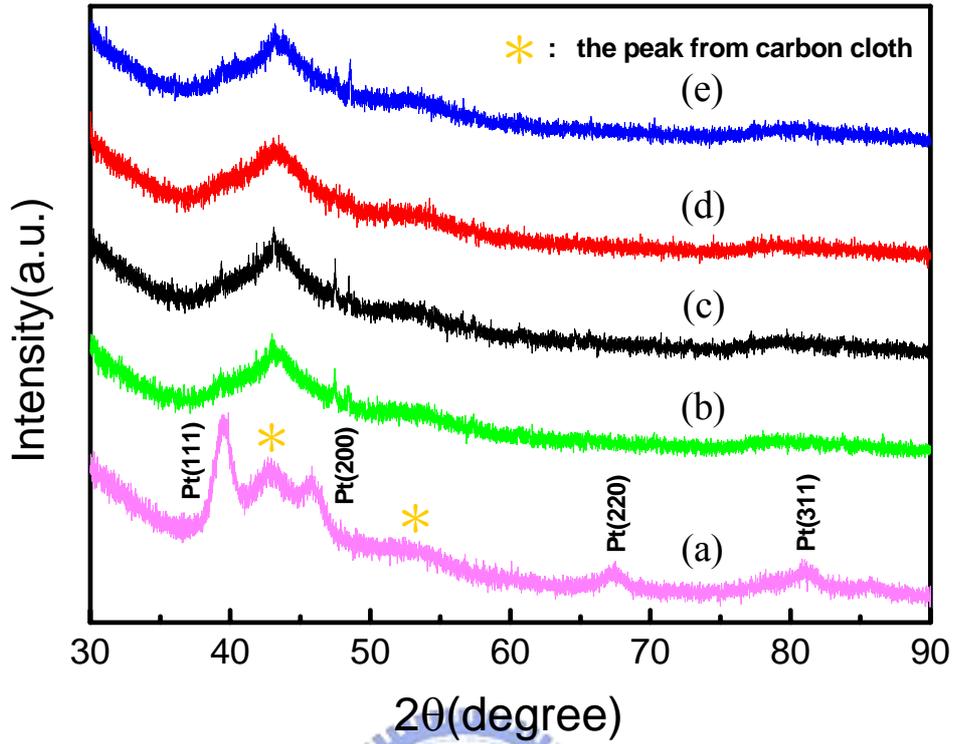


圖 4-2 鉑奈米顆粒於碳布上的 XRD 圖(a)w/o SDS and w/o pH control(b)w/o SDS and w pH control(c)w SDS and w pH control(d)w SDS and w pH control-remove SDS(e)colloidal method followed by EPD-0.1V,5hrs

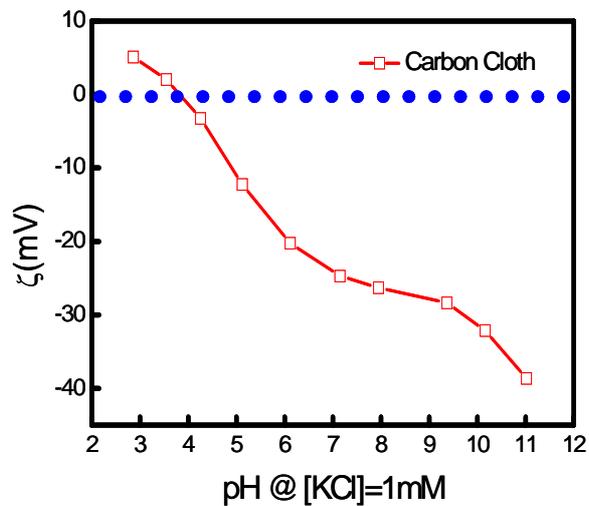


圖 4-3 碳布在不同 pH 值環境中的表面電位

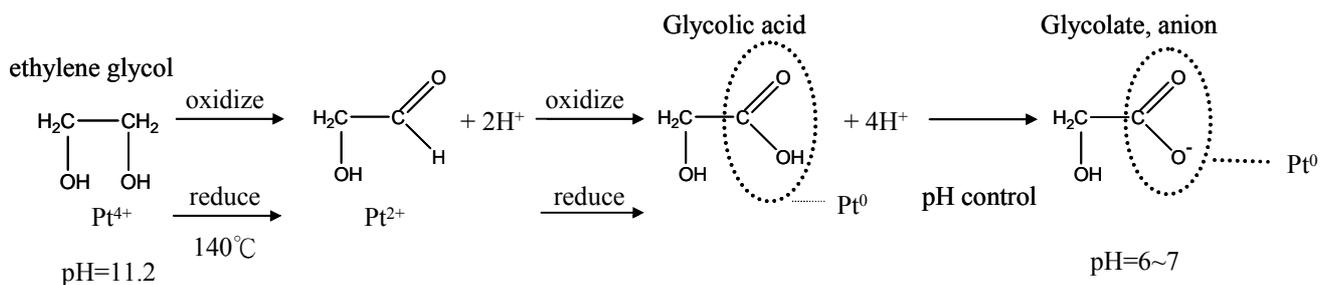


圖 4-4 乙二醇含浸法合成鉑奈米顆粒的反應機制

nm，本研究提出兩種方法加以改善，並用電化學方法驗證鉑奈米顆粒的活性表現，以找出最佳的合成方法。

首先，添加 SDS 於反應溶液中以增加鉑奈米顆粒於碳布上發生異質成核的機會，同樣使用乙二醇含浸法合成鉑奈米顆粒於碳布上，其表面形貌如圖 4-1(d)所示，跟圖 4-1(c)比較，可以明顯看出鉑奈米顆粒的負載量提升很多，粒徑仍舊維持 2~3nm，顆粒尺寸相當一致且非常均勻地分佈在碳纖維上。從圖 4-2(c)的 XRD 結果發現，當在鉑奈米顆粒的負載量大幅提升的情形下，亦無法看出鉑(220)晶面的繞射峰，故推測其訊號不明顯是由於鉑奈米顆粒的粒徑銳減所導致的繞射峰寬化，而非負載量的不足。

為探討乙二醇含浸法合成鉑奈米顆粒於碳布上的電化學特性，利用循環伏安法在  $E = -0.2\text{V} \sim 0.8\text{V}$  間，掃描速率 = 50 mV/s，測量鉑奈米顆粒在濃度為 1M 硫酸水溶液中的氧化還原表現，並以顆粒表面的氫氣吸脫附行為來推算鉑奈米顆粒的表面積，如圖 4-5 所示。電化學量

測用的參考電極使用 Ag/AgCl(3M KCl 水溶液)，其電位相對於標準氫電極為 0.207V，氫氣脫附面積列於表 4-1。待測量完氫氣吸脫附曲線後，以循環伏安法在  $E = 0V \sim 1V$  間，掃描速率 = 50 mV/s，測量鉑奈米顆粒在濃度為 1M 硫酸與 1M 甲醇水溶液中催化甲醇的活性表現，如圖 4-6 所示。為了弭平不同載體所提供的表面積差異而造成活性上的增減，此圖中的電流密度均已除以個別的氫氣脫附面積，以求客觀地比較不同反應條件所帶來的活性改變。

由圖 4-6 中可以發現添加 SDS 及控制 pH=11.2~11.3 的反應條件下所合成出來的鉑奈米顆粒，雖然由圖 4-1(d)可知負載量已大幅提升，但是其氧化甲醇的電流密度卻比未添加 SDS 的鉑奈米顆粒還要低，究其原因，可能是 SDS 雖可使負載量增加，但因為在合成好後並沒有去除而任其留在碳布表面，由於 SDS 是一個具有 12 個碳原子長碳鍊的分子，而此長碳鍊很有可能覆蓋在鉑顆粒上，阻礙鉑顆粒與甲醇分子反應，造成鉑顆粒失去活性，因此甲醇氧化的電流密度反而下降。

為了證明 SDS 是否存在於碳布表面，利用穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 直接觀察 SDS 是否會與鉑奈米顆粒糾結在一起，如圖 4-7 所示，由圖中的觀察得知鉑顆粒的周圍有一層不具結晶性的物質，其範圍約從圖中的虛線為起點向外延伸，即箭頭所標明的厚度，之後對這層結構進行 EDX(Energy Dispersive

X-ray Analysis)分析，其結果如圖 4-8 與表 4-2 所示，由於有偵測到硫元素的訊號，且硫比氧之原子比約為 1:4，與 SDS 之 $-\text{SO}_4^-$ 官能基中硫和氧的比例相符，故推測這層物質可能是 SDS。因此，嘗試以丙酮去除覆蓋在鉑奈米顆粒與碳布上的 SDS 後，所得到的表面形貌如圖 4-1(e) 所示，可以看出鉑顆粒的粒徑依舊維持 2~3nm，但顆粒間有聚集的現象發生，形貌較圖 4-1(d)不同。圖 4-9(a)為移除 SDS 後之 TEM 影像，圖中可以清楚地觀察到詳細的顆粒形貌，進一步計算其粒徑分佈情形，得到顆粒的平均粒徑為 2.99 nm，如圖 4-9(b)所示。而測量其對甲醇氧化的活性表現，由圖 4-6 可知，其電流密度比未去除 SDS 的鉑奈米顆粒要大，也比未添加 SDS 的鉑奈米顆粒要大，順利達成維持粒徑 2~3nm，增加鉑顆粒在碳布上的負載量以提升氧化甲醇的活性。

#### 4.1.3 外加電場對鉑奈米顆粒沈積行為的影響

由於在合成鉑奈米顆粒的過程中，鉑顆粒會被帶負電的乙醇酸根包圍著，於是先行合成鉑奈米顆粒，而在合成過程中不放入碳布，待合成鉑奈米顆粒後，再將碳布放入此膠體溶液中並施加一個帶正電位的電場於碳布上，另一端則接上對碳布而言帶負電位的白金電極片，使得鉑膠體顆粒因為正負電相互吸引的緣故，在溶液中泳動並沈積在帶正電的碳布上，稱為電泳。

當施加於碳布的電位為 0.1V，沈積時間 5 小時，其表面形貌如圖

4-1(f)所示，可看見粒徑為 2~3nm 的鉑奈米顆粒均勻地分佈在碳纖維上，其負載量較圖 4-1(c)有相當顯著的改善。圖 4-2(e)為其 X 光繞射圖，一樣可見鉑(220)晶面的繞射峰寬化現象。

經過循環伏安法的甲醇氧化量測後，由圖 4-6 可知其電流密度為添加 SDS 改質之含浸法的 2 倍多，而且此法可省去去除 SDS 這個步驟，因此，使用膠體法結合電泳法來製備鉑鈦奈米顆粒於奈米碳管/碳布上，並探討在電泳的過程中，鉑鈦奈米顆粒/奈米碳管/碳布對催化甲醇的活性是如何受到電泳的實驗參數所影響的。

#### 4.2 膠體法結合電泳法製備鉑鈦奈米顆粒於奈米碳管/碳布上

為了增加碳材的比表面積，本實驗以奈米碳管直接成長於碳布上的試片進行研究。根據 4.1 節中含浸法合成鉑奈米顆粒於碳布上的反應條件，可知調整反應溶液的起始 pH 值為 11.2~11.3，可以在反應的過程中控制鉑顆粒的粒徑在 2~3nm 之間，因此，利用此條件進一步製備鉑鈦奈米顆粒，待合成好顆粒後，再運用電泳方式將鉑鈦奈米顆粒沈積於奈米碳管(CNT)/碳布(CC)上。

根據文獻可知[53]，會影響電泳的實驗因子可分為兩部分，一部分為跟膠體懸浮液有關的實驗參數，像是膠體顆粒的大小、懸浮液的介電常數、懸浮液的導電性、懸浮液的黏度以及懸浮液的穩定性等；另一部份為電泳的製程參數，像是膠體顆粒在溶液中的濃度、載體的導

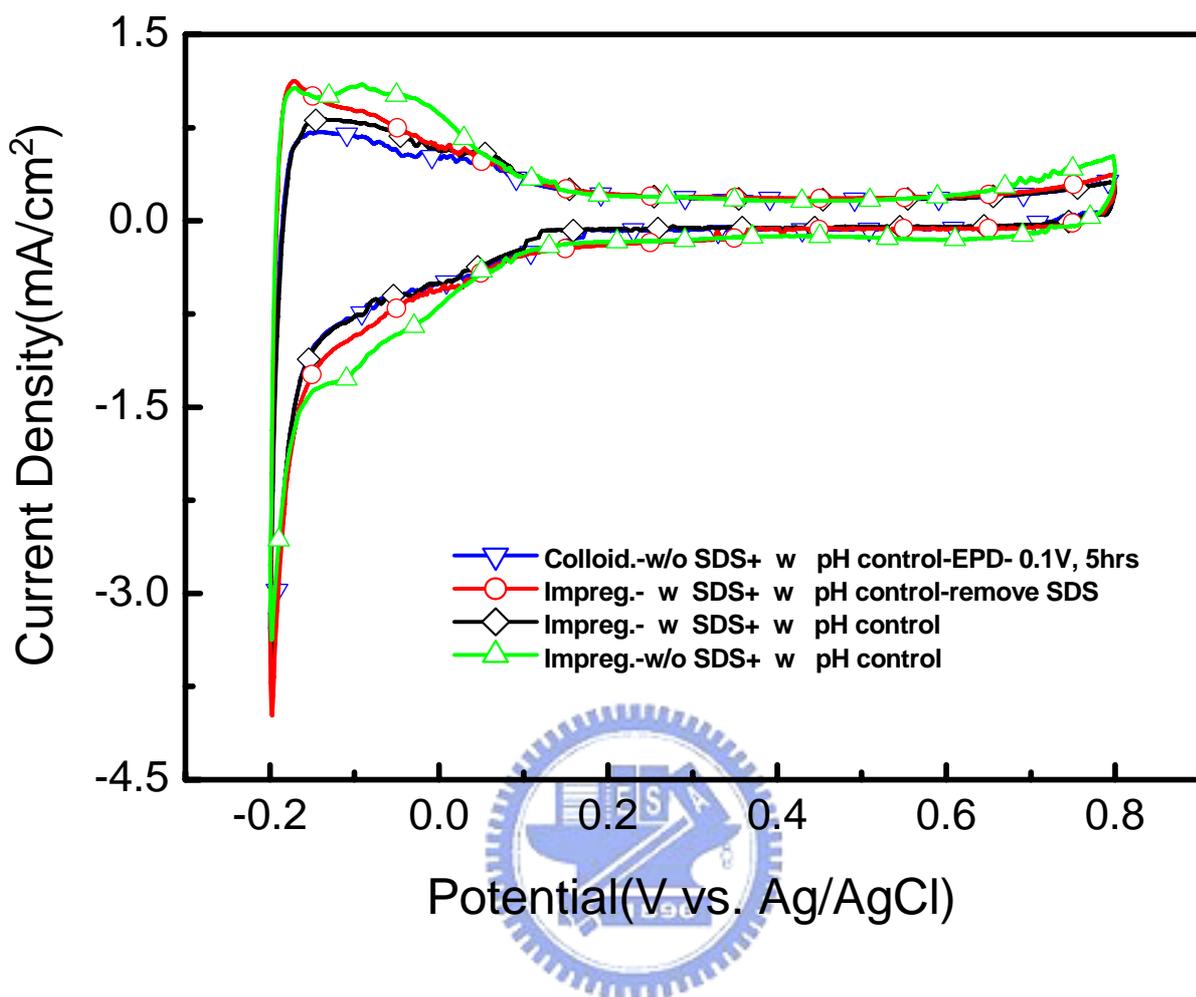


圖 4-5 鉑奈米顆粒於碳布上的氫氣吸脫附圖

表 4-1 鉑奈米顆粒於碳布上的氫氣脫附面積

反應條件	氫氣脫附面積( $\text{cm}^2$ )
Impreg.- w/o SDS and w pH control	16.90
Impreg.- w SDS and w pH control	11.57
Impreg.- w SDS and w pH control-remove SDS	14.41
Colloidal method followed by EPD-0.1V,5hrs	9.64

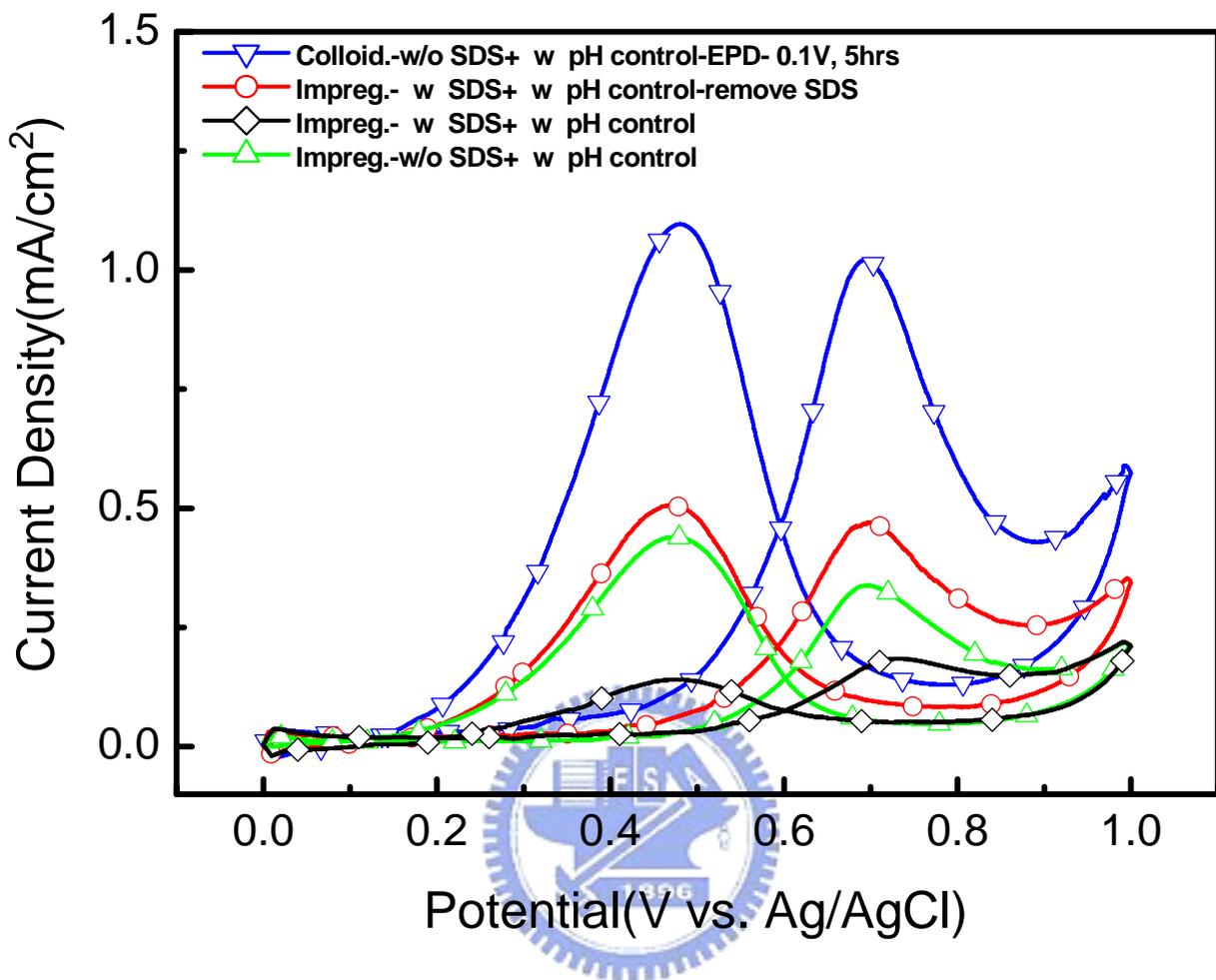


圖 4-6 鉑奈米顆粒於碳布上的甲醇氧化圖

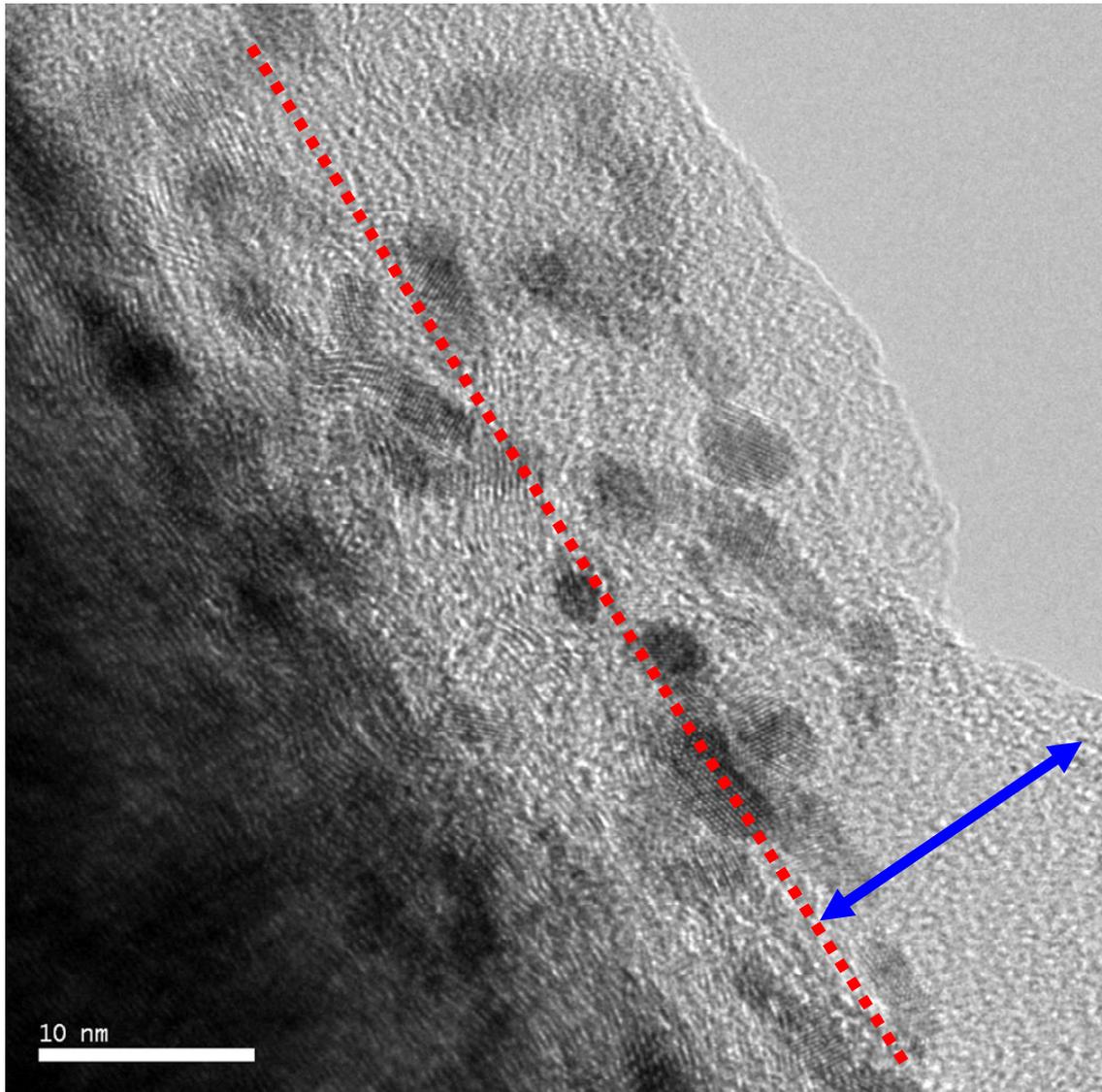


圖 4-7 鉑奈米顆粒於碳布上的 TEM 圖 - w SDS and w pH control

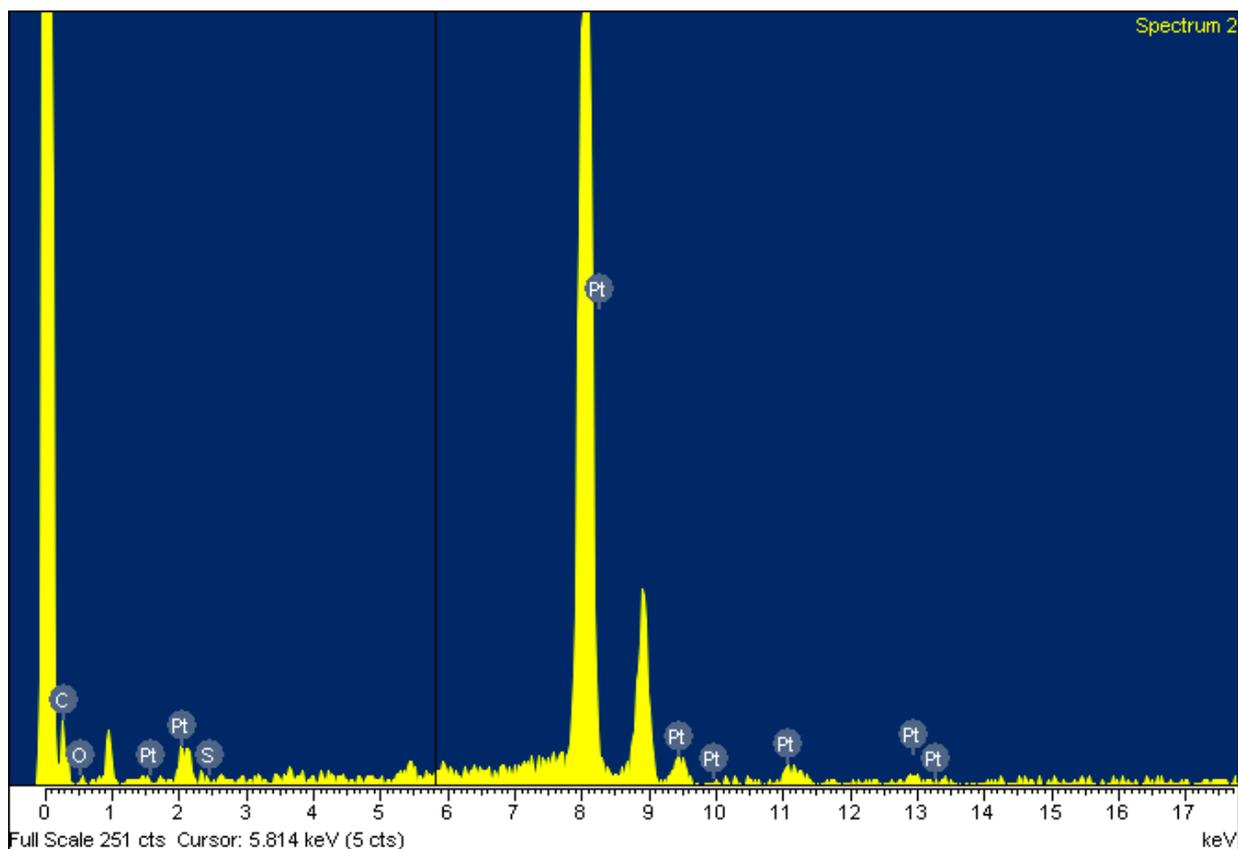
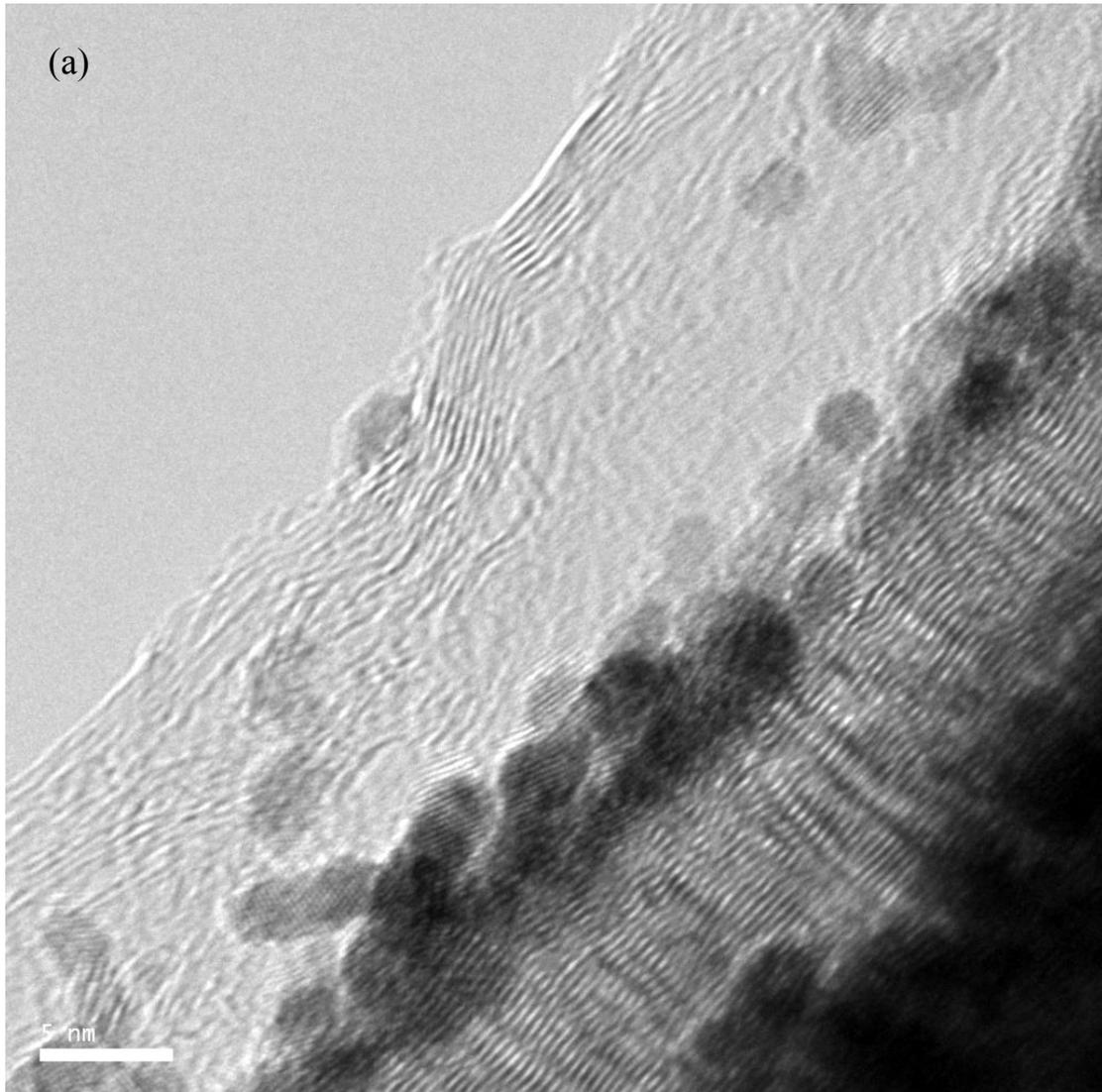


圖 4-8 鉑奈米顆粒於碳布上的 EDX 圖 - w SDS and w pH control

表 4-2 鉑奈米顆粒於碳布上的組成元素與成分比 - w SDS and w pH control

Element	Weight %	Atomic %
C K	21.72	75.62
O K	2.55	6.67
S K	1.36	1.77
Pt L	74.37	15.94
Totals	100.00	100.00



Mean particle size = 2.99 nm

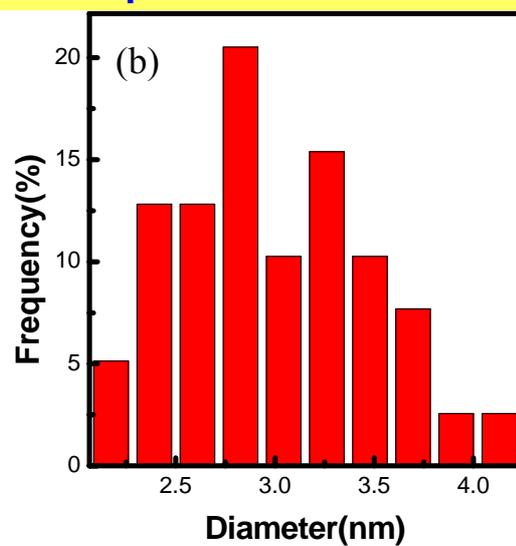


圖 4-9 (a)鉑奈米顆粒於碳布上的 TEM 圖- w SDS and w pH control-remove SDS 與(b)鉑奈米顆粒的粒徑分佈圖

電性、外加電壓以及沈積時間等。在合成鉑鈦奈米顆粒的實驗條件上，選擇乙二醇做為還原劑兼溶劑，配製含有 1mM 氯化鉑與 1mM 氯化鈦的乙二醇溶液，並加入溶有氫氧化鈉的乙二醇溶液以調變反應溶液的起始 pH 值為 11.2~11.3，待反應完成後，再利用電泳把溶液中的鉑鈦奈米顆粒沈積在奈米碳管/碳布上，在整個實驗的過程中，把跟膠體懸浮液有關的實驗參數、膠體顆粒在溶液中的濃度都固定不變，而載體選用直接成長於碳布上的奈米碳管，載體固定，其導電性也跟著固定，故本研究將探討重心放在改變外加電壓與沈積時間對鉑鈦奈米顆粒沈積於奈米碳管/碳布上的影響。

#### 4.2.1 外加電壓的改變對鉑鈦奈米顆粒沈積行為的影響

將適當大小的奈米碳管/碳布與白金電極片放入已合成好鉑鈦奈米顆粒的乙二醇溶液中，奈米碳管/碳布接於電源供應器的正極，白金電極片接於電源供應器的負極，固定兩者間的距離為 0.5cm，施加 0.1V、0.5V、1.0V、2.5V、5.0V 的正電位在奈米碳管/碳布上，沈積時間各 10 分鐘，沈積完成後的表面形貌如圖 4-10 所示。

圖 4-10(a)為 0.1V,10min 的沈積情形，可以看出在奈米碳管的管壁上分佈著一些粒徑 2~3nm 的鉑鈦奈米顆粒，至於圖 4-10(b)因為增加電壓至 0.5V，所以在同樣的沈積時間下可以沈積更多的觸媒顆粒在奈米碳管上，然而當外加電壓增加至 1.0V 時，由圖 4-10(c)可發現左半邊的

部分碳管被一些物質所附著而使得碳管與碳管間黏在一起，經推斷可能是因為 1.0V 又比 0.5V 的沈積速率更快，所以為數眾多的鉑鈥奈米顆粒沈積在奈米碳管上，由於每個顆粒都被許多的乙醇酸根包圍著，此有機分子密集地糾結在一起後，便將奈米碳管彼此間黏著住，若是增加電壓至 2.5V，可以想見碳管被黏著的情況會更嚴重，如圖 4-10(d) 所示。圖 4-10(e) 為未沈積前之奈米碳管/碳布，可以看見在一根碳纖維的表面上成長著茂密的奈米碳管，但在經過 2.5V, 10min 的沈積後，如圖 4-10(f) 所示，大部分的奈米碳管都被奈米顆粒周圍的乙醇酸根黏著與包覆住，因而大大降低了觸媒顆粒的利用率，一旦外加電壓增至 5.0V 時，所有在 2.5V 下會發生的情況都會重演，而且會漸趨嚴重，如圖 4-10(g) 所示，在此電壓下甚至會讓奈米碳管從碳布上硬生生脫落，如圖 4-10(h) 所見，每根碳纖維上只剩下零零落落的碳管，可見過大的外加電壓會摧毀奈米碳管與碳布間的鍵結，不適合用在這類的載體。

當外加電壓為 2.5V 與 5.0V 時，還會發生一些副反應，其中之一就是電解水的反應，由於外加電壓只要大於 1.23V 就會電解溶液中的水產生氫氣與氧氣，所以奈米碳管的表面會不斷地生成氧氣氣泡，也因此增加了鉑鈥奈米顆粒沈積的困難度。電解水的反應除了可以觀察從奈米碳管上冒出的氣泡外，亦可以由圖 4-11 說明之，當把電泳過程中測量到的電流與沈積時間做圖後，可以發現在 2.5V 的情況下，電流

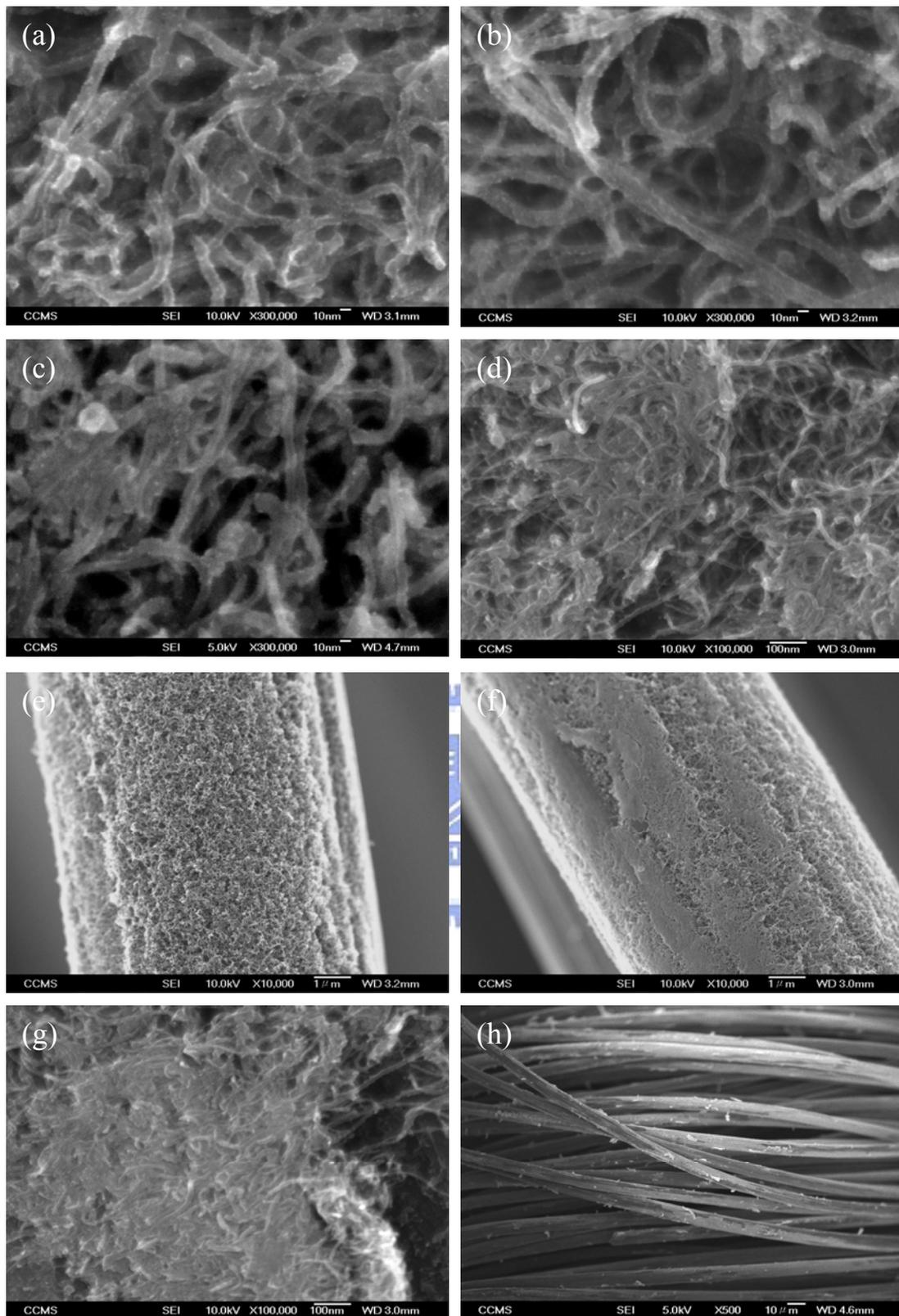


圖 4-10 不同外加電壓下的鉑鈦奈米顆粒於奈米碳管(CNT)/碳布(CC)上的表面形貌(a)0.1V,10min(b)0.5V,10min(c)1.0V,10min(d)2.5V,10min(e)未沈積前之 CNT/CC(f)經過 2.5V,10min 沈積後之 CNT/CC(g)5.0V,10min(h)經過 5.0V,10min 沈積後之 CNT/CC 整體形貌

值在沈積時間超過 250 秒後便開始遞增，並一直持續增加直到沈積時間結束，而在 5.0V 的狀態下，電流值提前在沈積時間超過 50 秒後就開始變大，其增加的幅度比 2.5V 的還大，最終電流值甚至超越起始電流值，而這些增加的電流，便是來自電解水所貢獻的，所以，在 0.1V、0.5V、1.0V 的情況下，因為電解水的反應不會發生或是微弱地發生，以致於所觀察到的電流值隨著沈積時間的增加而遞減。

在觀察過不同外加電壓下所沈積出來的觸媒形貌後，便利用循環伏安法在  $E = -0.2V \sim 0.8V$  間，掃描速率 = 50 mV/s，測量鉑鈦奈米顆粒在濃度為 1M 硫酸水溶液中的氫氣吸脫附行為，如圖 4-12 所示；隨後在  $E = 0V \sim 1V$  間，掃描速率 = 50 mV/s，測量鉑鈦奈米顆粒在濃度為 1M 硫酸與 1M 甲醇水溶液中催化甲醇的活性表現，如圖 4-13 所示。由圖 4-12 可知 0.5V,10min 的操作條件所展現出來的氫氣吸脫附面積最大，0.1V,10min 與 1.0V,10min 所得到的面積相去不遠，2.5V,10min 的面積又次之，5.0V,10min 得到的面積則最小，個別的氫氣脫附面積值列於表 4-3，在氫氣吸脫附的表現上所得趨勢，可以從圖 4-13 甲醇氧化的電流密度值高低獲得印證，也同時呼應了先前所探討的表面形貌是如何影響著後續鉑鈦奈米顆粒在催化甲醇活性上的差異，而由圖 4-13 可知 0.5V,10min 可得最大的電流密度，因此本實驗便選擇外加電壓為 0.5V，進一步探討隨著沈積時間的增加對鉑鈦奈米顆粒活性的影響。

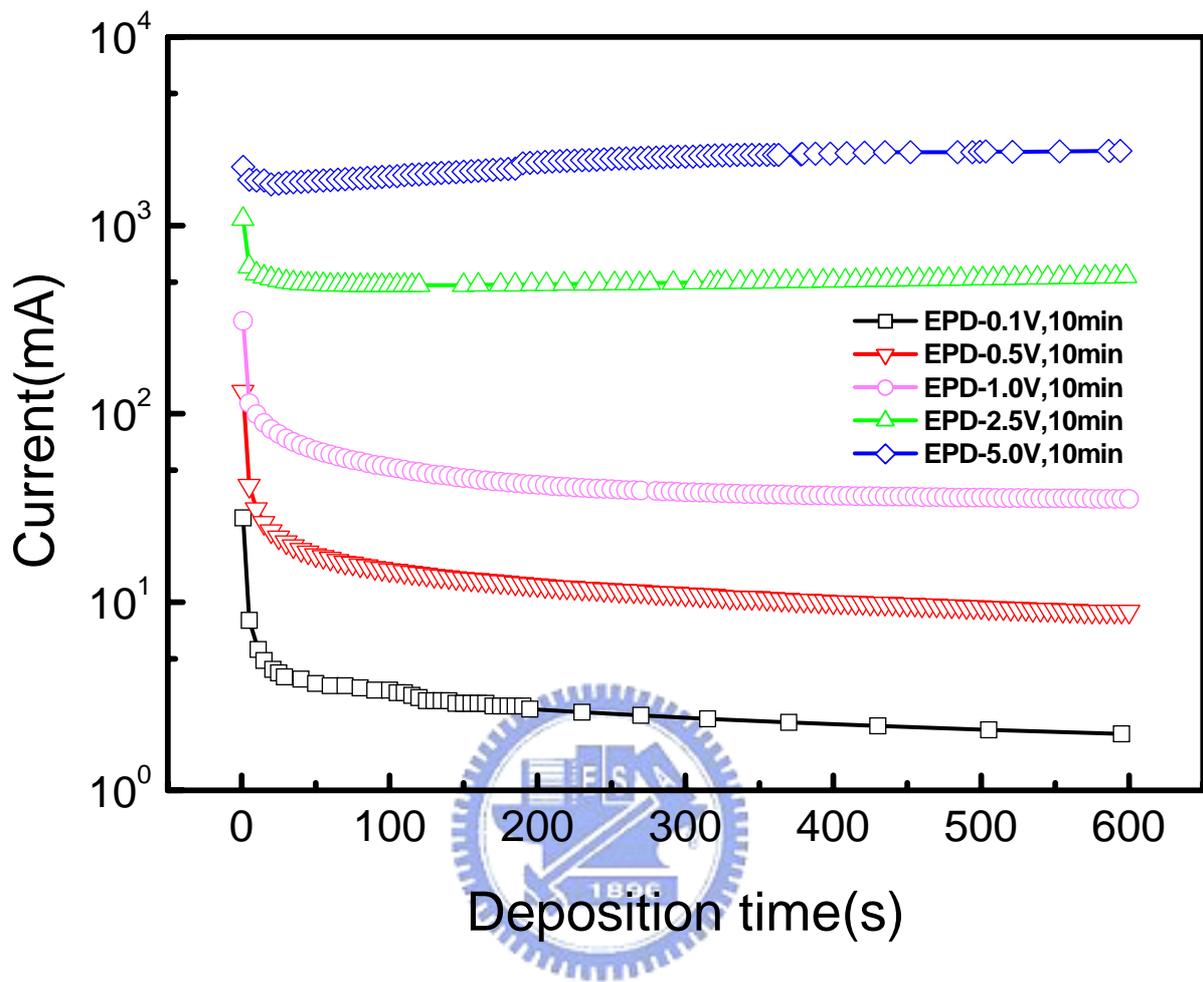


圖 4-11 不同外加電壓下的電流值變化圖

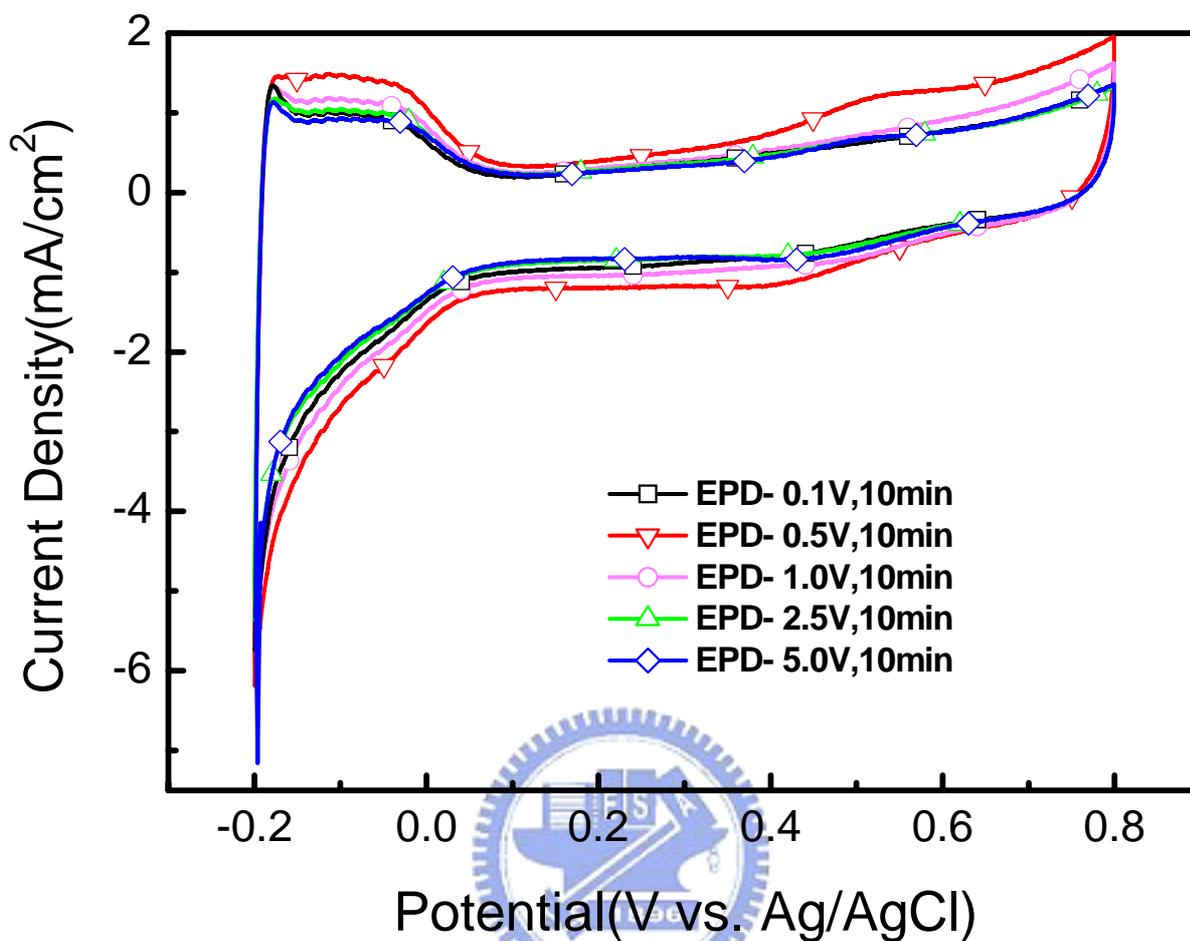


圖 4-12 不同外加電壓下的鉑鈦奈米顆粒於 CNT/CC 上的氫氣吸脫附圖

表 4-3 不同外加電壓下的鉑鈦奈米顆粒於 CNT/CC 上的氫氣脫附面積

操作條件	氫氣脫附面積( $\text{cm}^2$ )
EPD-0.1V,10min	15.31
EPD-0.5V,10min	17.69
EPD-1.0V,10min	14.28
EPD-2.5V,10min	13.55
EPD-5.0V,10min	12.27

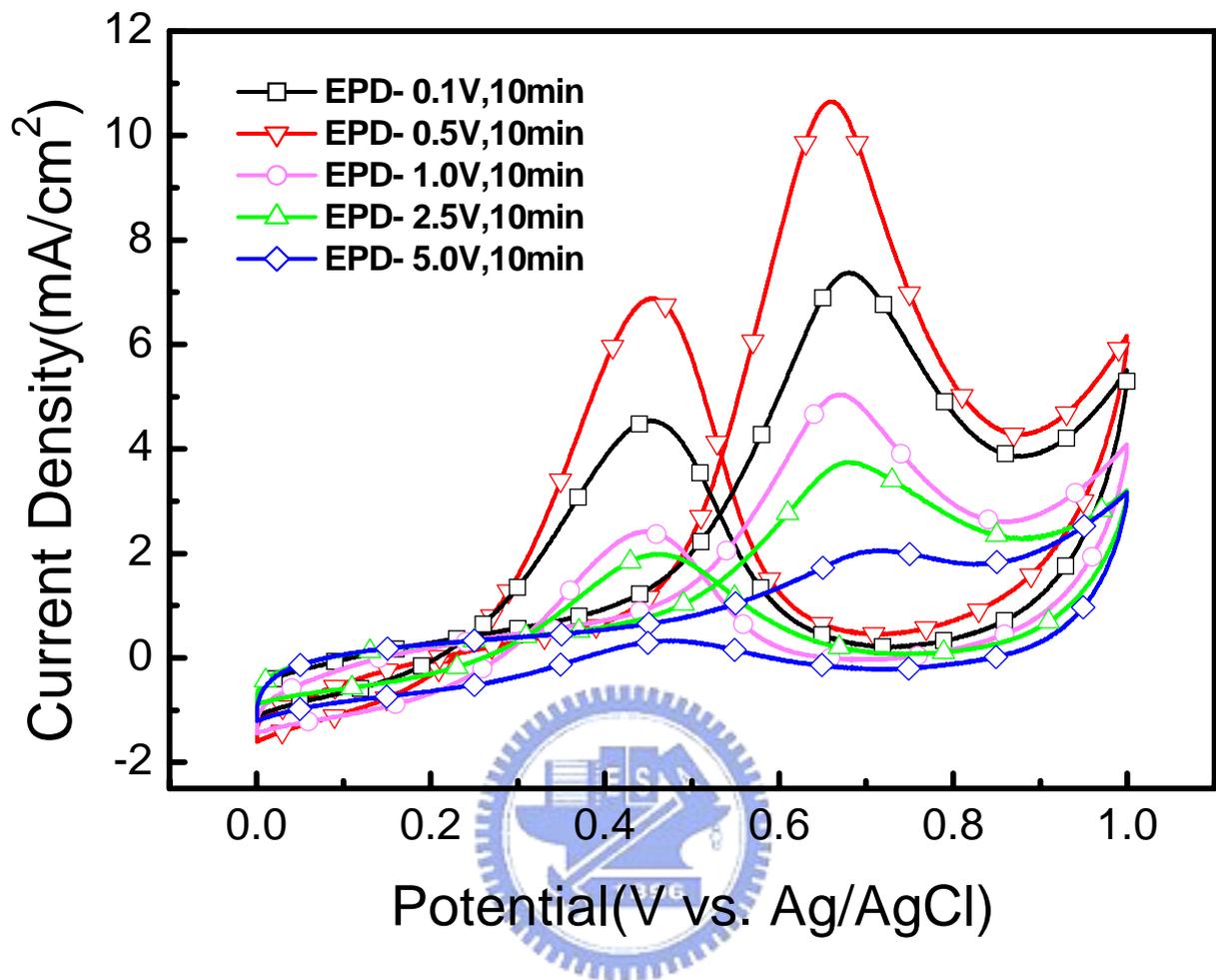


圖 4-13 不同外加電壓下的鉑鈦奈米顆粒於 CNT/CC 上的甲醇氧化圖

#### 4.2.2 沈積時間的改變對鉑鈳奈米顆粒沈積行為的影響

固定外加電壓為 0.5V 後，製作沈積時間分別為 10 分鐘、20 分鐘、40 分鐘、60 分鐘、80 分鐘和 100 分鐘的鉑鈳奈米顆粒於奈米碳管/碳布上，其表面形貌如圖 4-14 所示，從圖 4-14(a)中可以發現 0.5V,10min 的操作條件只能沈積些許觸媒顆粒在奈米碳管上，碳管的管壁還有許多空間可供觸媒顆粒沈積，故當延長沈積時間後，可發現沈積在奈米碳管上的觸媒顆粒逐漸增多，且很均勻地分佈在管壁上，如圖 4-14(b)到 4-14(f)所示，而粒徑依然維持當初由膠體法所合成好的 2~3nm 大小的顆粒，由圖 4-15(a)可以看到鉑鈳奈米顆粒於奈米碳管上的詳細形貌，而顆粒的平均粒徑為 2.08 nm，如圖 4-15(b)所示。

待觀察過不同沈積時間的觸媒表面形貌後，便依循先前章節所提到的循環伏安法與測試條件，來測量其對氫氣吸脫附的行為與氧化甲醇的活性表現，如圖 4-16 與圖 4-17 所示，從圖 4-16 可得到氫氣脫附面積從 0.5V,10min 到 0.5V,60min 呈現遞增的情況，而 0.5V,80min 的面積則小於 0.5V,60min 的值，0.5V,100min 的面積則又比 0.5V,80min 的值小，氫氣脫附面積列於表 4-4，而在氫氣吸脫附的表現上所得到的趨勢，跟在氧化甲醇的活性表現上相當吻合，從圖 4-17 可以發現氧化甲醇所產生的電流密度值，也是由 0.5V,10min 到 0.5V,60min 呈現逐漸增加的情形，而 0.5V,80min 的電流密度值比 0.5V,60min 的還低，0.5V,100

min 的電流密度值又比 0.5V,80min 的更低。因此，推測沈積時間的增加除了提高鉑鈦奈米顆粒在奈米碳管/碳布上的負載量，可能也造成了觸媒顆粒其他方面性質的改變。

因此，藉由 X 光光電子能譜儀去分析觸媒顆粒的組成與成分間的比例，來探討沈積時間的增加是否影響了觸媒的組成與成分，其測量出來的圖譜如 4-18(a)~(f)所示，經過 curve fitting 後，可以得到鉑的元素態與鉑的氧化態之間的比例，如表 4-5 所示，鉑的元素態成分若越多，催化甲醇的活性就越好，而鉑的氧化態並不具有氧化甲醇的功能，因此，鉑的氧化態成分要越少越好，從操作條件在 0.5V,10 min 到 0.5V,60 min 的過程中，元素態與氧化態間的比例變動不大，然而，當沈積時間為 80 min 時，鉑的元素態的比例下降，氧化態的比例上升，因此由於鉑的元素態成分減少，氧化甲醇的能力也就跟著減弱，觀察到的電流密度值反而不如 60 min 來的大，而當繼續延長沈積時間至 100 min 時，鉑的氧化態成分也隨之增加，以致於其電流密度值較 80 min 的更小。由此結果可知，電泳法沈積鉑鈦奈米顆粒在奈米碳管/碳布上，並不是沈積時間越長，觸媒的負載量越多，活性就越好，而是有一個沈積時間的最佳值，以減少鉑從元素態變成氧化態的可能性。

為了瞭解沈積時間對於奈米碳管/碳布之單位幾何面積上的鉑觸媒負載量的影響，使用 50 vol% 的王水將奈米碳管上的鉑鈦顆粒溶解出來

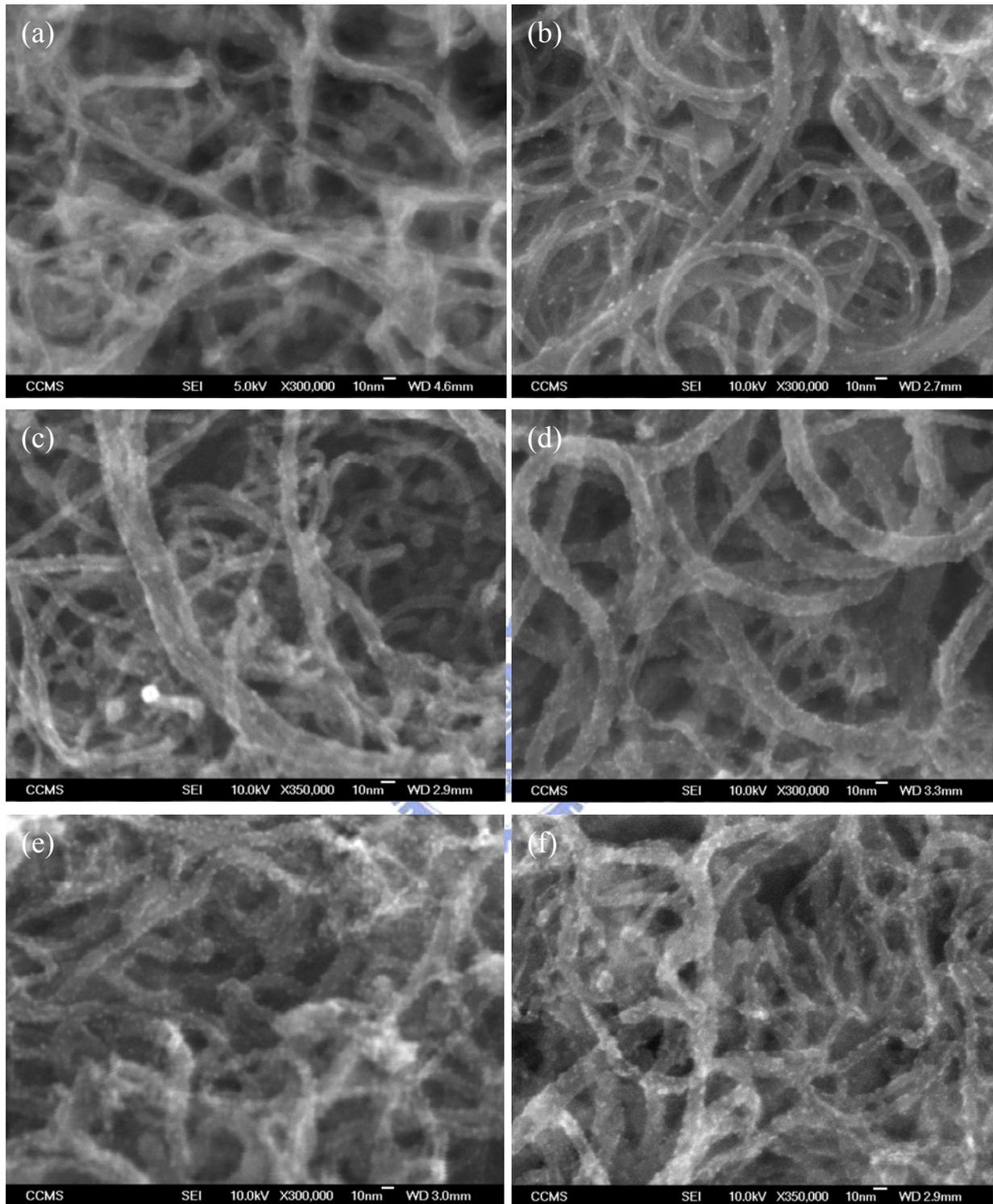
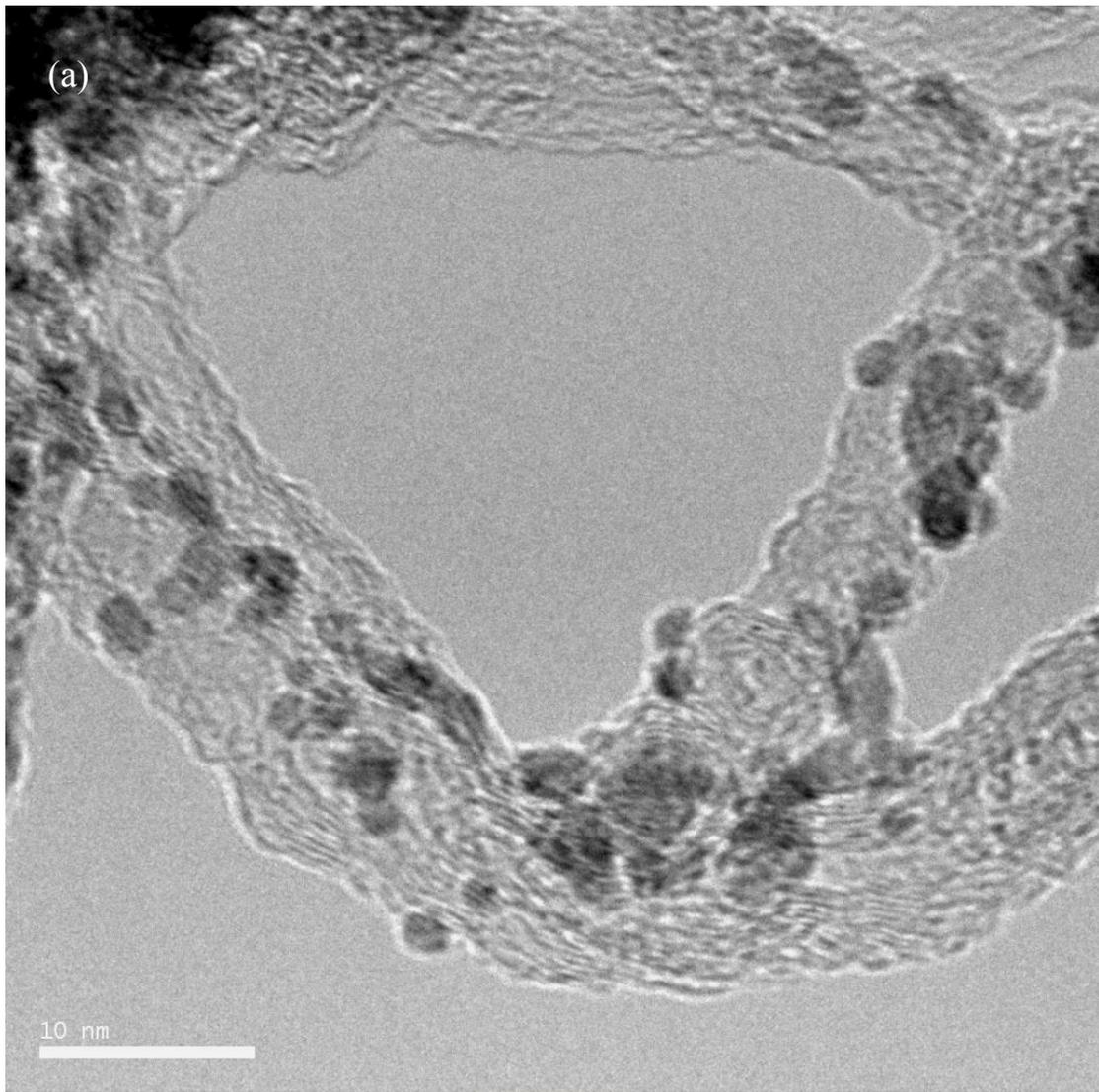


圖 4-14 不同沈積時間下的鉑鈥奈米顆粒於 CNT/CC 上的表面形貌  
(a)0.5V,10min(b)0.5V,20min(c)0.5V,40min(d)0.5V,60min(e)0.5V,80min  
(f)0.5V,100min



Mean particle size = 2.08 nm

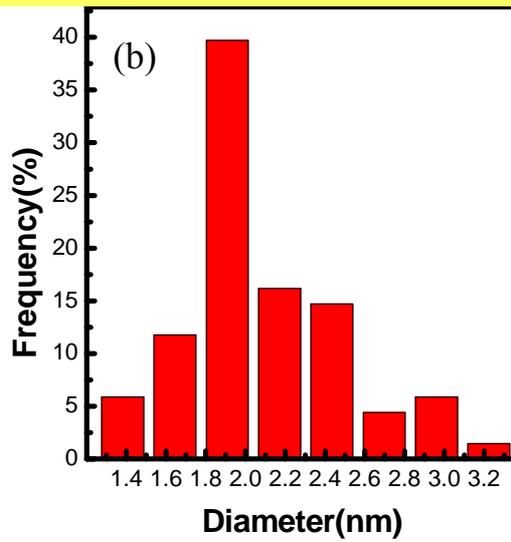


圖 4-15 (a)鉑鈳奈米顆粒於奈米碳管上的 TEM 圖與(b)鉑鈳奈米顆粒的粒徑分佈圖

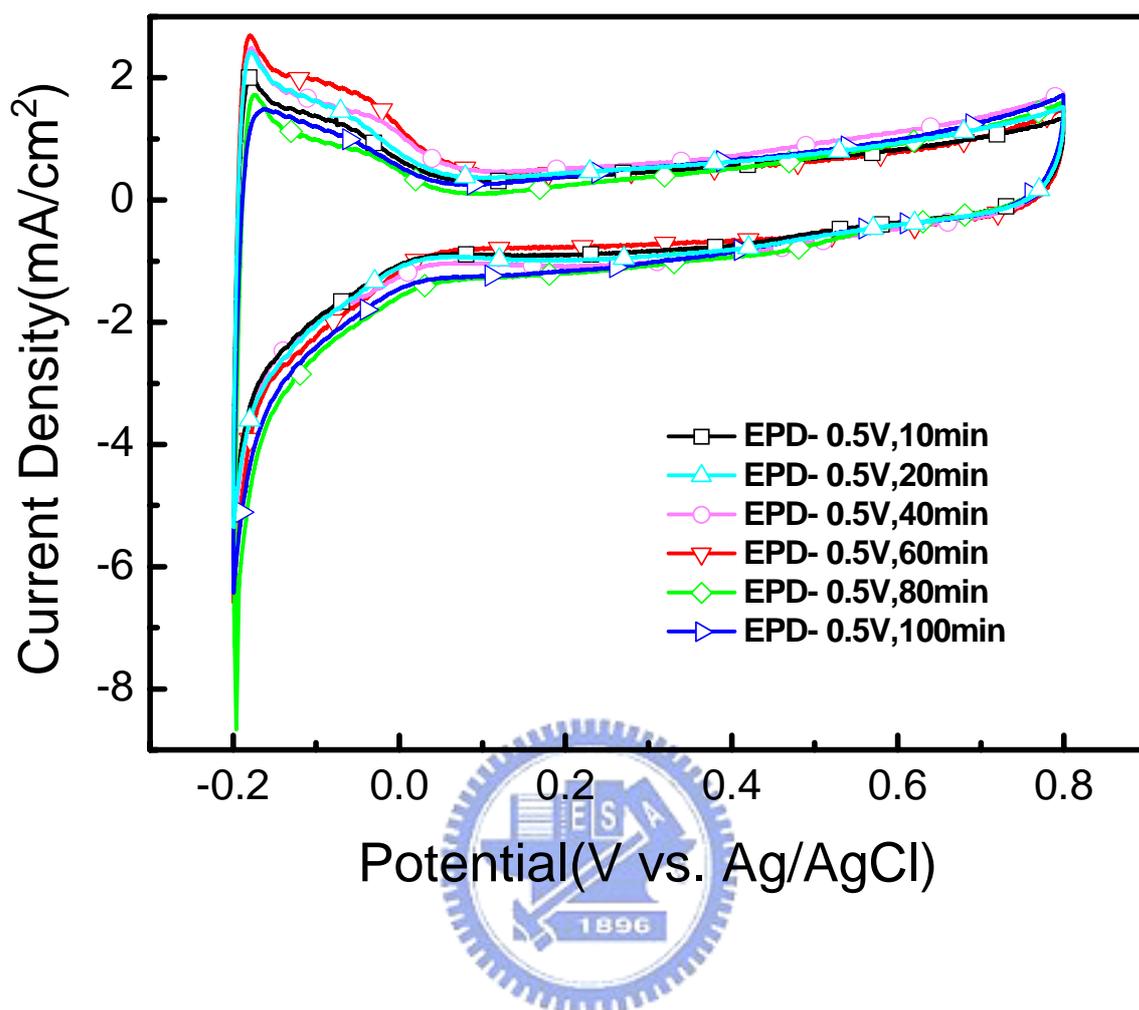


圖 4-16 不同沈積時間下的鉑鈦奈米顆粒於 CNT/CC 上的氫氣吸脫附圖

表 4-4 不同沈積時間下的鉑鈦奈米顆粒於 CNT/CC 上的氫氣脫附面積

操作條件	氫氣脫附面積( $\text{cm}^2$ )
EPD-0.5V,10min	18.24
EPD-0.5V,20min	20.57
EPD-0.5V,40min	21.86
EPD-0.5V,60min	24.97
EPD-0.5V,80min	17.48
EPD-0.5V,100min	16.31

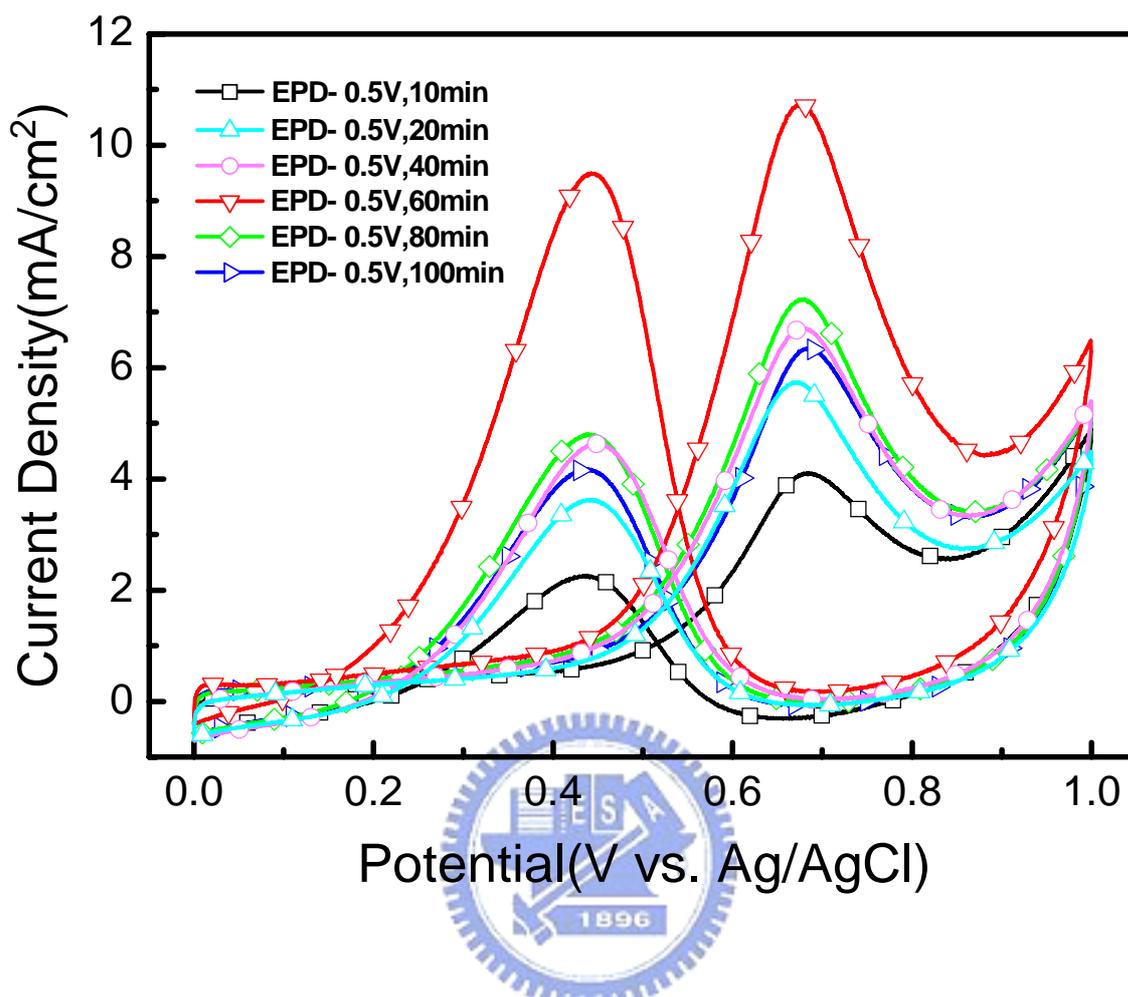


圖 4-17 不同沈積時間下的鉑鈦奈米顆粒於 CNT/CC 上的甲醇氧化圖

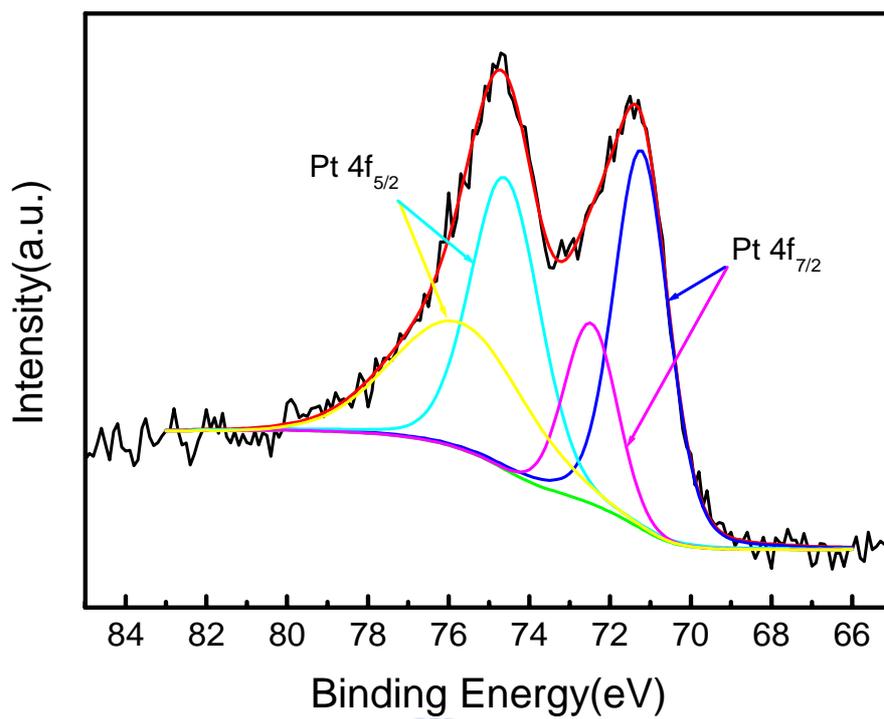


圖 4-18 (a)EPD-0.5V,10min 之鉑顆粒的 XPS 能譜圖

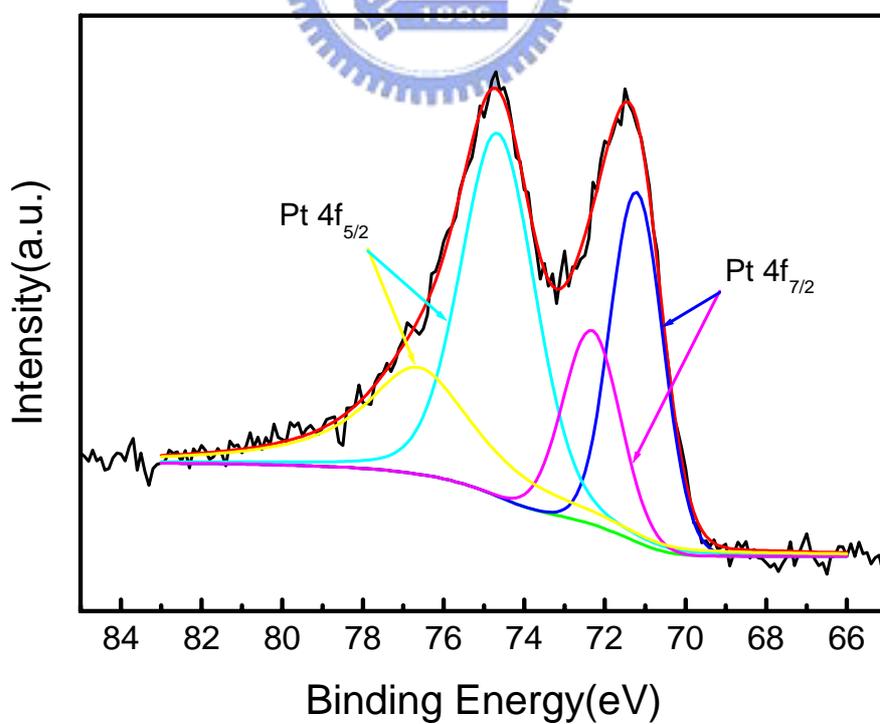


圖 4-18 (b)EPD-0.5V,20min 之鉑顆粒的 XPS 能譜圖

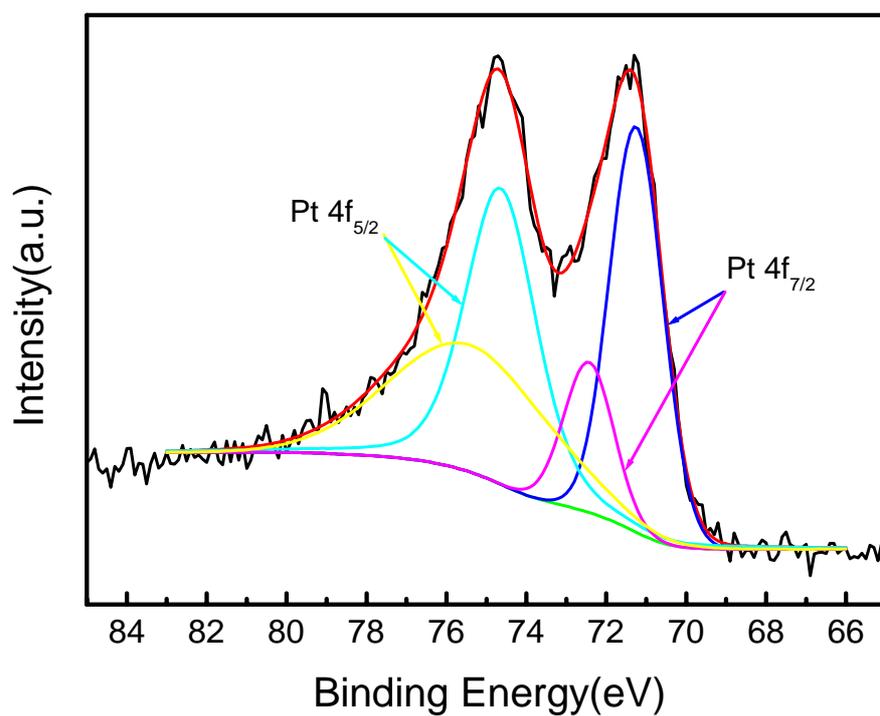


圖 4-18 (c)EPD-0.5V,40min 之鉑顆粒的 XPS 能譜圖

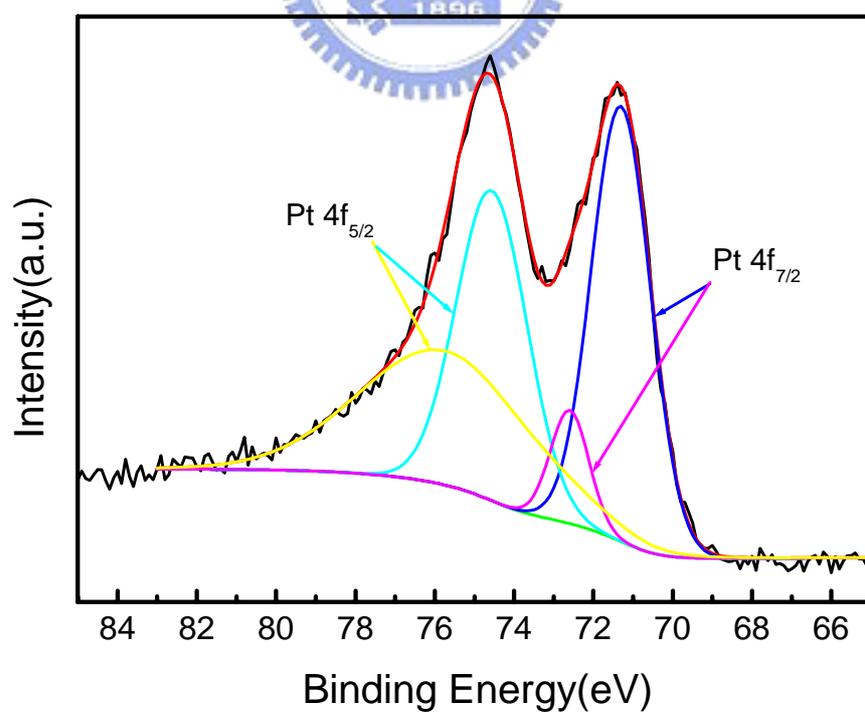


圖 4-18 (d)EPD-0.5V,60min 之鉑顆粒的 XPS 能譜圖

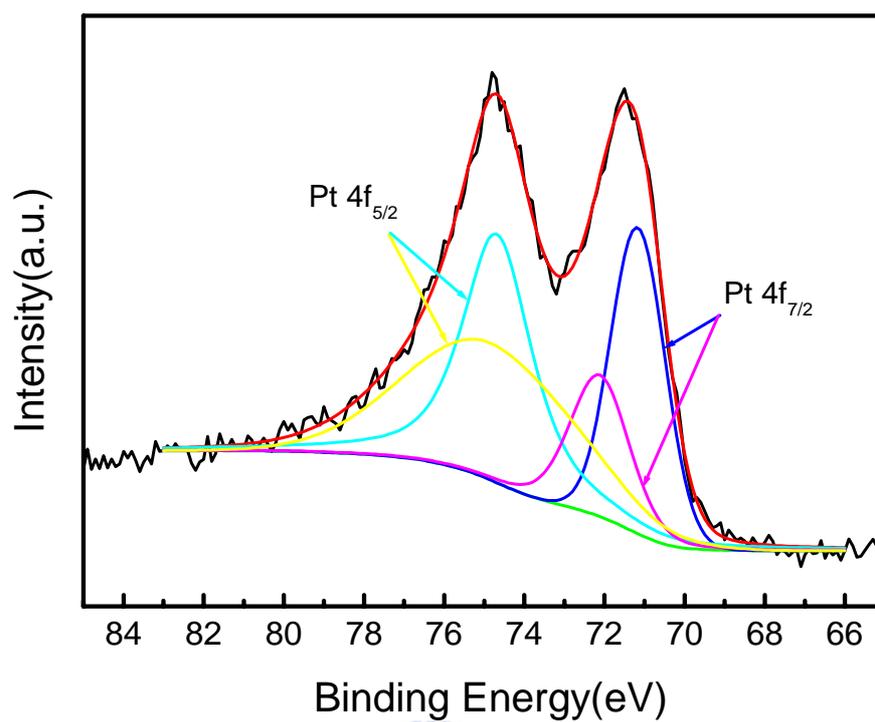


圖 4-18 (e)EPD-0.5V,80min 之鉑顆粒的 XPS 能譜圖

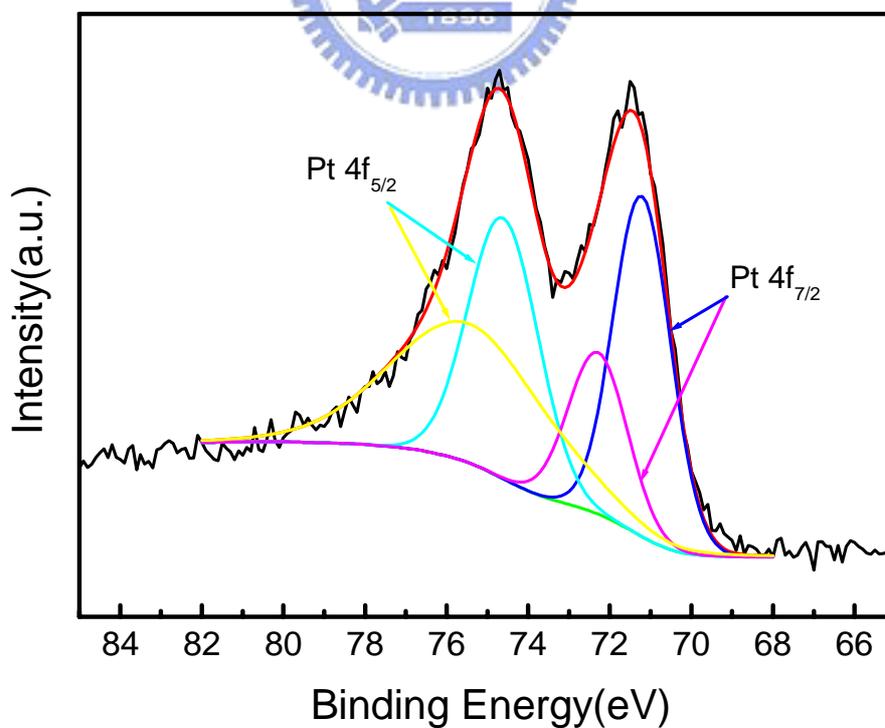


圖 4-18 (f)EPD-0.5V,100min 之鉑顆粒的 XPS 能譜圖

表 4-5 不同沈積時間下的鉑元素態與鉑氧化態於 CNT/CC 上的比值

操作條件	Pt/PtO ratio
EPD-0.5V,10min	1.70
EPD-0.5V,20min	1.69
EPD-0.5V,40min	1.65
EPD-0.5V,60min	1.71
EPD-0.5V,80min	1.21
EPD-0.5V,100min	1.17

，爾後利用感應耦合電漿原子發射光譜儀來測量溶液中鉑顆粒的質量，其與沈積時間的對應關係如圖 4-19 所示，可以看出隨著沈積時間的增加，單位面積之奈米碳管/碳布上的鉑觸媒負載量也持續增加，直到沈積時間超過 60 分鐘後，鉑顆粒的質量才漸趨飽和，這也透露著可以被觸媒顆粒所沈積的奈米碳管的表面積利用率，從低逐漸提高，最後到達一個最高值。

將圖 4-17 中 0.5V,60min 所得到最高的氧化甲醇的電流密度值，除以圖 4-19 中 0.5V,60min 所測量到的鉑觸媒負載量，可以獲得單位幾何面積上單位質量的鉑觸媒所展現的氧化甲醇的電流值，此值即為 specific activity(A/cm<sup>2</sup>/mg Pt)，經計算後得到 1.85(A/cm<sup>2</sup>/mg Pt)，若與既有文獻[54]比較，如表 4-6 所示，可知膠體法結合電泳法的合成與沈積奈米觸媒顆粒的方式所得到的活性相當不錯，且其所需時間較短，具有應用於工業上合成燃料電池中所需觸媒層的潛力。

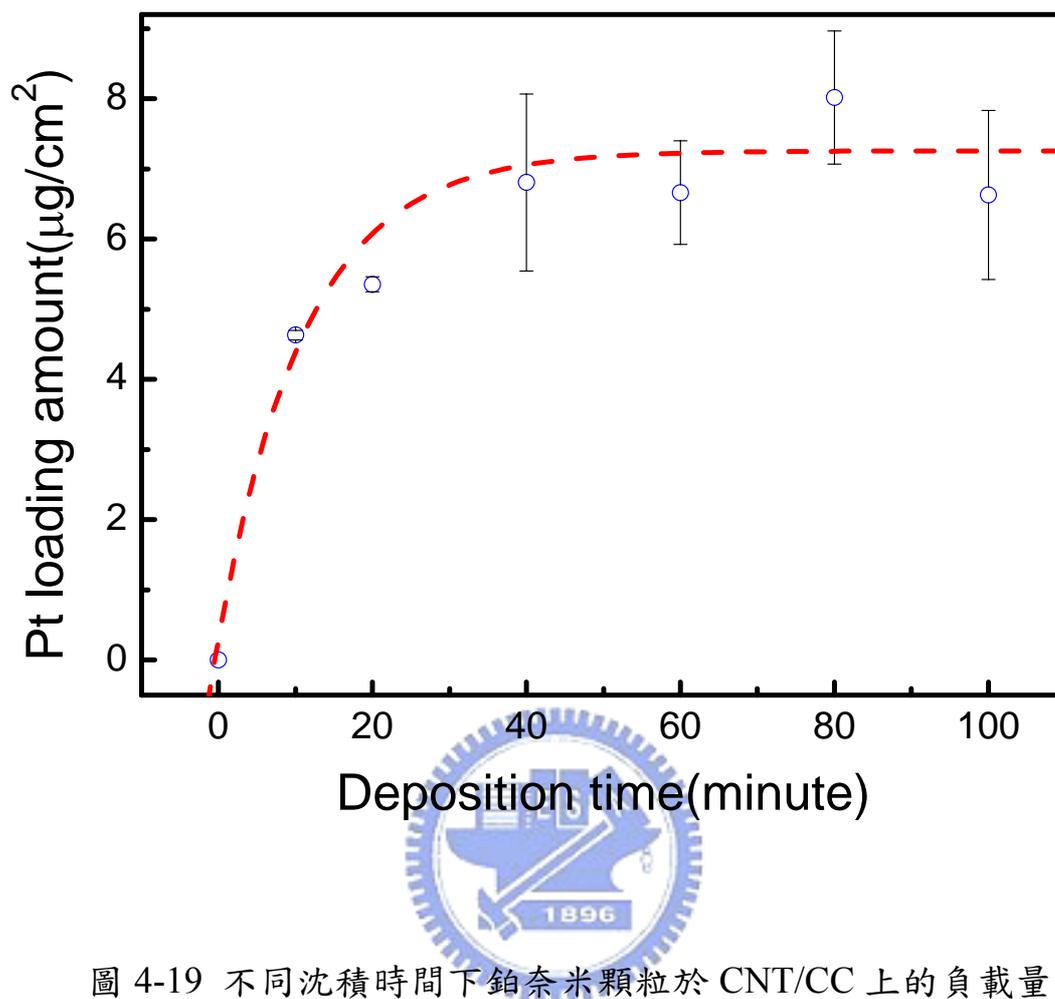


圖 4-19 不同沈積時間下鉑奈米顆粒於 CNT/CC 上的負載量

表 4-6 鉑鈦奈米顆粒於 CNT/CC 與文獻的活性比較

	RSA* (m <sup>2</sup> /g Pt)	Activity (A/cm <sup>2</sup> /mg Pt)	Pt loading (µg)	Process
PtRu/CNT[54]	395	1.89	11.9	160°C, 8hr (use citrate and acetone)
PtRu/CNT/CC	394	1.85	6.66	140°C, 2hr and EPD-0.5V, 60min

\* RSA : Real Surface Area