

國立交通大學
材料科學與工程學系

碩士論文

奈米碳載體與銀系、錳系、鈷系觸媒於鹼性燃料電池
陰極之研究

Carbonaceous Materials and Ag-, Mn-, Co-,
Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in
Alkaline Fuel Cell

研究生：林映眉

指導教授：林 鵬 教授

吳樸偉 教授

中華民國九十六年七月

奈米碳載體與銀系、錳系、鈷系觸媒於鹼性燃料 電池陰極之研究

學生:林映眉

指導教授: 林鵬 博士

吳樸偉 博士

國立交通大學 材料科學與工程研究所

中文摘要

在燃料電池之氣體擴散電極中，碳載體的選擇與觸媒種類的採用為相當重要的一環。在本研究中，我們以三種不同的碳材體（比表面積 $333 \text{ m}^2/\text{g}$ 奈米碳球 CNC、比表面積 $254 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 Vulcan XC72 與比表面積 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 Black Pearl 2000 做為氣體擴散電極，並且也利用承載同樣的觸媒後，探究其於氧氣還原反應中的催化活性。實驗結果顯示 CNC 在三者中為最佳的觸媒載體。

而後利用含浸法在奈米碳球上承載銀粒子、氧化錳、以及氧化鈷等催化劑，在極化曲線中均比無添加催化劑的 CNC 有更好的表現，三者之中銀粒子的添加表現最佳。由掃描式電子顯微鏡圖像與 X-ray 繞射圖顯示在奈米碳球中的銀粒子呈現直徑 150-280 nm 之球形且為

良好的 FCC 晶型結構。

另外我們進一步利用化學還原法還原銀粒子。穿透式電子顯微鏡照片顯示我們在無使用保護劑下，將銀粒子直徑成功縮小至 5-15 nm。並進一步顯示更好極化曲線中的表現（每單位公分 1 毫克的添加量，在電流密度 200 mA/cm^2 下，電壓輸出 0.95 V）。

Carbonaceous Materials and Ag-, Mn-, Co-, Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Fuel Cell

Student: Ying-Mei Lin

Adviser: Dr. Pang Lin

Dr. Pu-Wei Wu

Department of Material Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

The types of carbonaceous materials and electrocatalysts are crucial for gas diffusion electrode (GDE). In this study, GDEs made of catalyzed and non-catalyzed carbonaceous materials were investigated for their electrocatalytic performances in oxygen reduction reaction (ORR). Carbon nanocapsules (CNCs, 333 m²/g), Vulcan XC72 (254 m²/g), and Black Pearl 2000 (1500 m²/g) were chosen to fabricate GDEs. The results showed that CNC were an excellent catalyst support among these three candidates.

Moreover, CNCs impregnated with Ag, MnO_x, CoO_x also demonstrated significant improvements in i-V curves over non-catalyzed CNCs. Among them, the Ag-CNC exhibited the highest performance. The SEM images and X-ray diffraction pattern demonstrated that Ag embedded in CNCs was in spherical shape with 150-280 nm in diameter

showing well-crystallized FCC structure.

In addition, the wet-chemical method was used to reduce Ag^+ on CNCs. TEM images revealed that the particle size of Ag were successfully reduced to 5-15 nm without any protecting agent. Furthermore, the i-V curve showed that nano Ag-CNCs GDE exhibited superb electrocatalytic performance, delivering 0.95 V at 200 mA/cm^2 with catalyst loading of 1 mg/cm^2 .

誌謝

兩年來的研究生涯，到此告一段落了，有一點不敢相信時間過得這麼快，要進如人生的下一個階段了。首先我要感謝兩位指導教授：林鵬老師，謝謝您在兩年來孜孜不倦的教導，不只是實驗設計的邏輯訓練，抑或是上課時的專業科目的傳授，都讓我受益良多。還有感謝吳樸偉老師，很有耐心地、不厭其煩的教導我，那些來來回回改投稿論文的日子，真是辛苦老師了。另外還要感謝林鵬實驗室的李仁豪學長、高嘉駿學長，還有吳樸偉老師實驗室的張雲閔學長在我的課業以及實驗上，給我的建議與討論，真的很謝謝你們。另外還要感謝我的戰友們：小蔡同學、賴小君，在那些兩眼發黑瘋狂做實驗的日子裡，有你們並肩作戰的感覺真好，另外還有可愛的柚子寶學弟與張庭瑜學妹，謝謝你們兩位的幫忙，實驗室的將來就靠你們啦！還要感謝口試委員朝春光老師、葉均蔚教授、余昌峰教授的指導與建議。

最後我要感謝我的父母、承緯、陽學，以及永瑞，心裡一直都有你們的支持，才能讓我一直向前走下去。

目錄

第一章前言.....	1
第二章文獻回顧.....	3
2.1 燃料電池簡介.....	3
2.2 燃料電池的分類.....	4
2.2.1 高溫型燃料電池: 固態氧化物燃料電池 (SOFC) ..	5
2.2.2 高溫型燃料電池: 融熔碳酸鹽燃料電池 (MCFC) ..	5
2.2.3 中溫型燃料電池: 磷酸燃料電池 (PAFC)	6
2.2.4 低溫型燃料電池: 質子交換膜燃料電池(PEMFC)...	7
2.2.5 低溫型燃料電池: 鹼性燃料電池 (AFC)	9
2.3 氣體擴散電極結構.....	10
2.3.1 空氣陰極的結構簡介.....	10
2.3.2 氣體擴散層之碳載體.....	12
2.4 電極動力學.....	13
2.4.1 氫氣氧化反應.....	13
2.4.2 空氣陰極之氧氣還原反應.....	14
2.4.3 電池極化反應現象.....	20
第三章實驗程序.....	22

3.1 實驗試藥.....	22
3.2 實驗裝置.....	23
3.3 實驗流程.....	24
3.3.1 催化劑製備-含浸法 (impregnation method)	24
3.3.2 奈米銀/奈米碳球催化劑製備-化學還原法.....	26
3.3.3 氣體擴散膜 (gas diffusion layer) 的製備.....	27
3.3.4 空氣陰極的製作.....	28
3.4 分析儀器.....	28
3.4.1 高解析度 X 光繞射儀.....	28
3.4.2 比表面積測定儀.....	28
3.4.3 化學分析電子儀.....	30
3.4.4 掃瞄式電子顯微鏡.....	30
3.4.5 穿透式電子顯微鏡.....	30
3.4.6 電化學量測.....	31
第四章 結果與討論.....	41
4.1 不同碳載體承載銀粒子之電催化活性探討.....	41
4.1.1 不同碳載體粉末之掃瞄式電子顯微鏡觀測結果...41	
4.1.2 比表面積 (BET) 分析結果.....	41
4.1.3 含浸銀粒子後的 X 光繞射圖之結果.....	42

4.1.4 空氣陰極極化曲線測試 (<i>i</i> - <i>V</i> curve)	42
4.2 銀系、錳系、鈷系觸媒承載於奈米碳球之催化活性探討	44
4.2.1 X 光繞射儀之結果討論.....	45
4.2.2 比表面積 (BET) 分析結果.....	46
4.2.3 ESCA 化學分析結果.....	46
4.2.4 掃描式電子顯微鏡觀測結果.....	47
4.2.5 電化學測試結果-催化活性比較.....	47
4.3 利用化學還原法在奈米碳球上吸附奈米銀粒子.....	48
4.3.1 X 光繞射儀之結果討論.....	49
4.3.2 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀測結果比較.....	49
4.3.3 掃描式電子顯微鏡觀測結果.....	50
4.3.4 空氣陰極極化曲線測試 (<i>i</i> - <i>V</i> curve) 及定電流放電曲 線.....	50
第五章結論與建議.....	72
參考文獻.....	74

圖目錄

圖 2.1. 由 Grove 發明的第一個氫氧燃料電池之模型.....	3
圖 2.2. 各種不同燃料電池的反應簡易示意圖.....	4
圖 2.3. SOFC 之基本原理。a.內電路，b.電子-離子傳導途徑，c.陽極， d.電解質，e,陰極.....	5
圖 2.4. MOFC 之簡易示意圖.....	6
圖 2.5. 磷酸燃料電池之簡易示意圖.....	7
圖 2.6. 質子交換膜燃料電池之簡易示意圖.....	8
圖 2.7. 鹼性燃料電池之簡易示意圖.....	9
圖 2.8.催化層中不同 PTFE 用量的電極極化曲線.....	11
圖 2.9. 氧氣擴散機制.....	15
圖 2.10.氧原子還原反應之細部分解圖.....	16
圖 2.11. 氧氣之直接還原反應之細部分解圖.....	17
圖 2.12. 氧還原生成過氧化氫離子反應之細部分解圖.....	18
圖 2.13 氧還原以 side-on 形式生成過氧化氫離子反應.....	19
圖 2.14. 電池極化現象之示意圖.....	21
圖 3.1. 總實驗流程圖.....	33
圖 3.2.奈米碳球上吸附銀粒子之實驗流程圖.....	34

圖 3.3. 奈米碳球上含浸氧化錳 (MnO_x) 之實驗流程圖.....	35
圖 3.4. 奈米碳球上吸附氧化鈷 (CoO_x) 之實驗流程圖.....	36
圖 3.5. 奈米碳球上吸附奈米銀粒子之實驗流程圖 (化學還原法)	37
圖 3.6. 氣體擴散催化層的製作流程圖.....	38
圖 3.7. 電極製作示意流程圖.....	39
圖 3.8. 電化學量測裝置圖.....	40
圖 4.1. 高解析穿透式電子顯微鏡 (HRTEM) 下之奈米碳球.....	52
圖 4.2. 掃描式電子顯微鏡下之奈米碳球粉末.....	52
圖 4.3. 掃描式電子顯微鏡下之 BP2000 粉末.....	53
圖 4.4. 掃描式電子顯微鏡下之 XC72 粉末.....	53
圖 4.5 Ag-CNCs (Ag 佔 13 wt%) 之 XRD 繞射圖.....	54
圖 4.6 Ag-BP2000 (Ag 佔 20 wt%) 之 XRD 繞射圖.....	55
圖 4.7 Ag-XC72 (Ag 佔 20 wt%) 之 XRD 繞射圖.....	55
圖 4.8 不同碳載體之陰極極化曲線圖.....	56
圖 4.9 Ag-CNCs 與 Ag-BP2000 之陰極極化曲線圖.....	57
圖 4.10 Ag-XC72 與 Ag-CNCs 之陰極極化曲線圖.....	58
圖 4.11 Ag-CNCs (Ag 佔 20 wt%) 之 XRD 繞射圖.....	59
圖 4.12 MnO_x -CNCs 之 XRD 繞射圖.....	59
圖 4.13 CoO_x -CNCs 之 XRD 繞射圖.....	60

圖 4.14 MnO _x -CNCs 之 ESCA 能譜圖.....	61
圖 4.15 CoO _x -CNCs 之 ESCA 能譜圖.....	62
圖 4.16. 掃描式電子顯微鏡下之 Ag-CNCs GDE.....	63
圖 4.17. 掃描式電子顯微鏡下之 MnO _x -CNCs GDE.....	63
圖 4.18. 掃描式電子顯微鏡下之 CoO _x -CNCs GDE.....	64
圖 4.19. Ag-CNCs、MnO _x -CNCs 及 CoO _x -CNCs 之陰極極化曲線圖.....	65
圖 4.20. Ag-CNCs GDE 之定電流放電圖.....	66
圖 4.21. MnO _x -CNCs GDE 之定電流放電圖.....	66
圖 4.22. CoO _x -CNCs GDE 之定電流放電圖.....	67
圖 4.23. nano Ag-CNCs 之 XRD 繞射圖.....	68
圖 4.24 穿透式電子顯微鏡下的含浸法 Ag-CNCs.....	69
圖 4.25 穿透式電子顯微鏡下的化學還原法 nano Ag-CNC.....	69
圖 4.26. nano Ag-CNCs 之高解析度 TEM 影像.....	70
圖 4.27. 掃描式電子顯微鏡下之 nano Ag-CNC.....	70
圖 4.28 nano Ag-CNCs 之陰極極化曲線比較圖.....	71
圖 4.29. Nano Ag-CNCs 之定電流放電圖.....	72

表目錄

表 4.1 比表面積 BET 測量結果列表.....	54
表 4.2 不同碳載體之 <i>i</i> -V 極化曲線輸出電壓差異表.....	56
表 4.3. Ag-CNCs 與 Ag-BP2000 之 <i>i</i> -V 極化曲線輸出電壓差異表.....	57
表 4.4. Ag-CNCs 與 Ag-XC72 之 <i>i</i> -V 極化曲線輸出電壓差異表.....	58
表 4.5 MnO _x -CNCECA 表面分析結果列表.....	61
表 4.6 CoO _x -CNCECA 表面分析結果列表.....	62
表 4.7. CNCs 上不同催化劑之 <i>i</i> -V 極化曲線輸出電壓差異表.....	65
表 4.8 定電流放電實驗下之不同催化劑電壓差異表.....	67
表 4.9 Nano Ag-CNCs 與含浸法 Ag-CNCs 之極化曲線電壓差異表.....	71

第一章 前言

人們享受著生活的便利性，不管是每天一按開關就有的電器設備、抑或交通運輸，可以說食衣住行皆來自各種不同形式的能源消耗。近年來國際原油價格飛漲，在今年 2007 年 7 月國際原油一桶已經超過了 70 美金，使得能源成本提升，民生物價波動。並且地球所藏的石油中有朝一日終究會消耗殆盡，而這些消耗的石油類能源，也顯著地影響著地球上的居住環境，最衝擊我們的生活的就是二氧化碳排放所造成的溫室效應進而造成全球的氣候逐漸改變，抑或是生活環境上的空氣品質的惡化。日前已有許多先進國家簽署在 2008 年至 2012 年間溫室氣體排放量比 1990 減少 5.2% 二氧化碳的京都協議書，並呼籲各國政府制定有關政策以減少現有原油的浪費以及新能源的開發，主要策略有低碳能源的開發、再生能源的發展、能源效率的提升以及二氧化碳的減量方法及儲存。

因此開發新一代轉換能源效率高、蘊藏豐富、可以方便使用零污染的潔淨能源技術，不只讓人們的發展免於受限，還能維持良好的生活環境，是世界各地的人們與科學家致力的目標之一。其中燃料電池、太陽能電池、風力發電等，都為具有環保價值的能源供應開闢一個新的契機。

燃料電池的發明至今已有一個多世紀的歷史，但是由於價格昂貴，能源轉換率低等因素限制其發展。直至美國太空總署阿波羅登月計畫中使用鹼性燃料電池發電，才又引起世人的目光。但是其價格成本依舊居高不下，佔據的體積又太過於龐大。

鹼性燃料電池與其他種類的燃料電池一樣，陰極部分牽涉的氣體擴散電極，之中氧氣藉由外界擴散到氣體擴散電極中與電解質形成異相反應區，而氧氣還原反應更是造成燃料電池過電位無法降低，為能源轉換效率不夠的主因之一。

本研究藉此探討奈米碳載體於氣體擴散電極的應用及效能探討，並進一步利用三種觸媒來檢視其於氧氣還原反應催化活性的研究。

第二章 文獻回顧

2.1 燃料電池簡介

燃料電池是一種直接將化學能轉換成電能的裝置。顧名思義燃料電池是一種只要隨時補充燃料產生電化學反應，則可以持續的運轉發電的一種裝置。而電化學反應伴隨電荷轉移、經過異相界面完成反應，其中電子與離子使用不同的傳導途徑，此外陰極陽極的反應物不可互相混合，而是分別注入燃料電池電極之中，且均需要觸媒的催化作用提升反應速率。

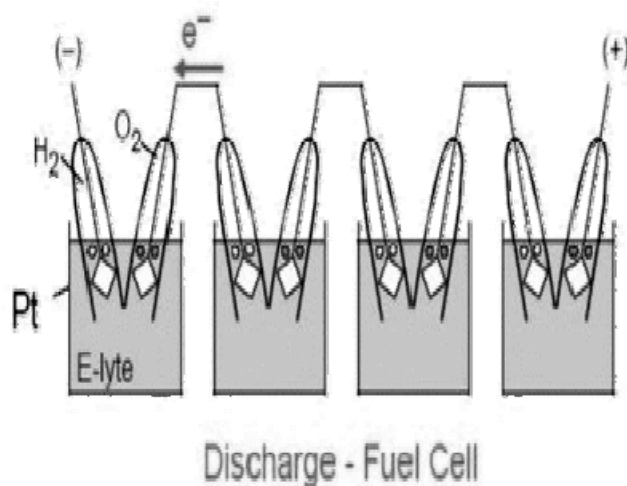


圖 2.1. 由 Grove 發明的第一個氫氧燃料電池之示意圖【1】。

自從 1839 年由 William Grove 發明第一個氫氧燃料電池，其裝置如圖 2.1【1】。發展至今日燃料電池可利用不同的電池材料、電解質、以及整體設計的不同，來因應不同的使用場所、系統需求以及輸出功

率的要求。如圖 2.2 【2】

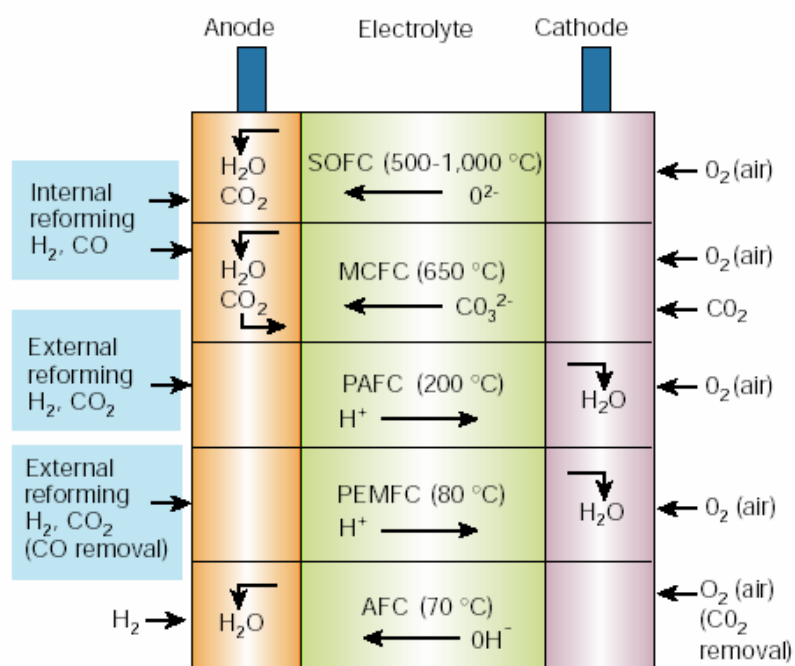


圖 2.2. 各種不同燃料電池的反應簡易示意圖 【2】。

2.2 燃料電池的分類

一般燃料電池類型係以不同的電解質來區分，也因電解質材料的不同，而連帶影響其操作溫度，而分為高溫、中溫、及低溫型的燃料電池。如下列所示：

2.2.1 高溫型燃料電池: 固態氧化物燃料電池(SOFC)圖 2.3 【3】

SOFC 是以氧化鈣、氧化鈮、氧化鋯等固體金屬氧化物為電解質導體的燃料電池，操作溫度約為 500~1200°C，因為

這些金屬氧化物需在如此高溫下才有足夠氧離子的傳導性，也因為如此使用於此種燃料電池的各項材料也必須具備耐高溫的穩定性及安定性。此燃料電池的優點是觸媒也無須採用貴重金屬，發出的餘熱可與蒸汽渦輪發電構成複合發電系統來提高總發電效率，未來期望用於大型的發電機廠。

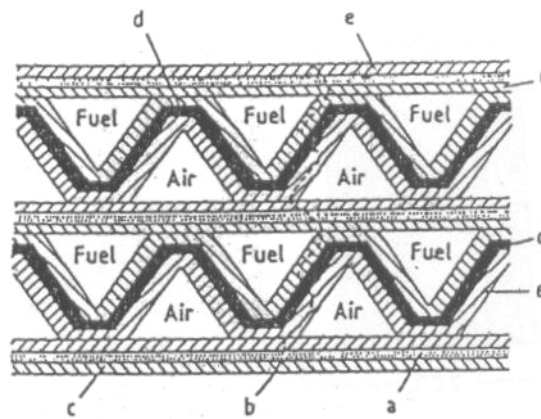


圖 2.3. SOFC 之基本原理。a.內電路，b.電子-離子傳導途徑，c.陽極，d.電解質，e.陰極【3】。

2.2.2 高溫型燃料電池：融熔碳酸鹽燃料電池(MCFC)圖 2.4【4】

融熔碳酸鹽燃料電池的原理為使用常溫下的為白色固體電解質混合碳酸鉀、碳酸鋰等兩種以上碳酸鹽類來降低熔點。而這些電解質約在 650°C 的操作溫度下，會融熔成液

體狀態。而其中的碳酸根離子(CO_3^{2-})扮演電荷載體從陰極(空氣與二氧化碳的混合氣體,反應產生碳酸根離子)移往陽極(含氫氣的燃料氣體)而在陽極產生二氧化碳與水。故為了確保電池穩定的工作,必須持續不斷的將陽極產生的二氧化碳送回陰極。至今為止融熔碳酸鹽燃料電池的製備技術已趨成熟,也在材料的改進下希望未來可能與其他料電池發電技術相競爭。

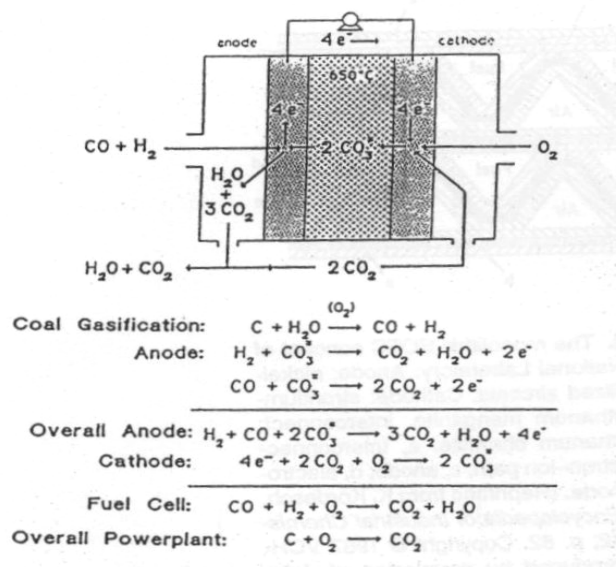


圖 2.4. MOFC 之簡易示意圖【4】。

2.2.3 中溫型燃料電池: 磷酸燃料電池(PAFC)圖 2.5【5】

PAFC 是以採用碳化矽合聚四氟乙烯製備的微孔結構隔膜浸泡濃硫酸溶液為電解質氫氧電極組合而成的燃料電池,

其操作溫度為 150~200°C。在酸性介質中，酸中的陰離子吸附現象會影響氧氣在電催化劑上的還原反應速率，故在相同的電流密度下，酸性電解質中的極化大於鹼性電解質中的極化，另外抗腐蝕的材料的選用及研究也是重要的課題之一。不過由於啟動磷酸燃料電池耗時較長，不如可以隨時啟動的質子交換膜燃料電池便利，而其所操作的溫度不夠將餘熱轉換其他能源應用，此方面也不及固態氧化物燃料電池，故在近年的研究以及發展速率上有逐漸緩慢的趨勢。

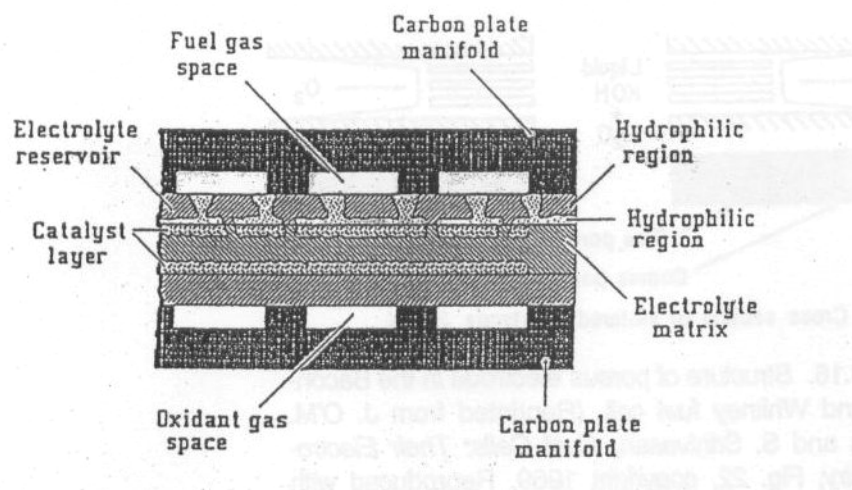


圖 2.5. 磷酸燃料電池之簡易示意圖【5】。

2.2.4 低溫型燃料電池：質子交換膜燃料電池(PEMFC)

其電解質為離子交換膜，薄膜的表面塗有可以加速反應之

觸媒(大部分為白金)，薄膜兩側分別供應氫氣及氧氣，氫分子被分解為兩個質子及兩個電子，質子被氧吸引，而移動到陰極。再和經由外電路到達此處之電子還原形成水分子，因此此燃料電池的唯一生成物是水，腐蝕問題相當小，同時其操作溫度介於 80 至 100°C 之間，安全上之顧慮較低。然而，最大的缺點即為觸媒白金價格昂貴，成本太高。目前已有利用 PEMFC 運用在汽車工業的技術與商品。

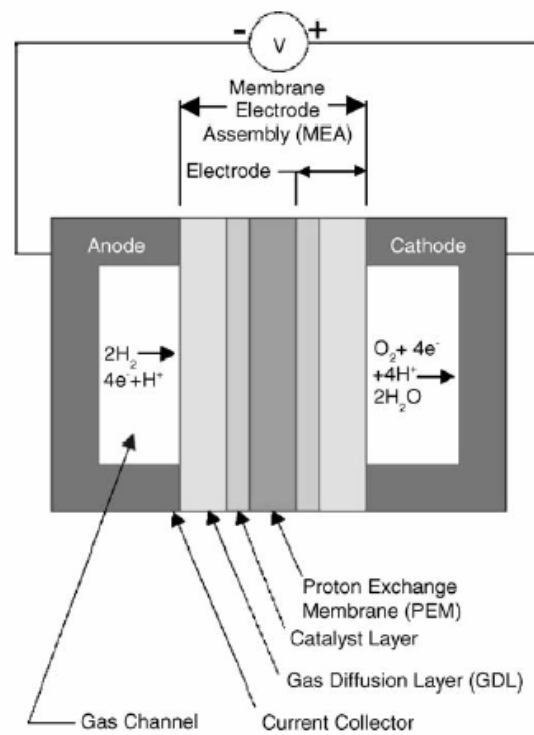


圖 2.6. 質子交換膜燃料電池之簡易示意圖【6】。

2.2.5 低溫型燃料電池：鹼性燃料電池(AFC)

鹼性燃料電池之陽極為氫氣氣體擴散電極，陰極為氧氣氣體擴散電極，其電解質為氫氧化鉀鹼性溶液。氧氣的還原反應速率，比起酸性電解液，在鹼性電解質環境中更為迅速，另外在鹼性溶液下，金屬的腐蝕速度也較酸性溶液下大幅降低，因此可以使用非白金系統的觸媒來降低成本，為其最大的優勢。其操作溫度約 70°C ，屬於低溫型燃料電池，而其能量轉換速率也是所有電池中最高的(高達 55~60%)。鹼性燃料電池早期應用在美國、蘇聯等國家的太空計畫中，且成功完成任務，是燃料電池在發展初期首先受到注目的研究。

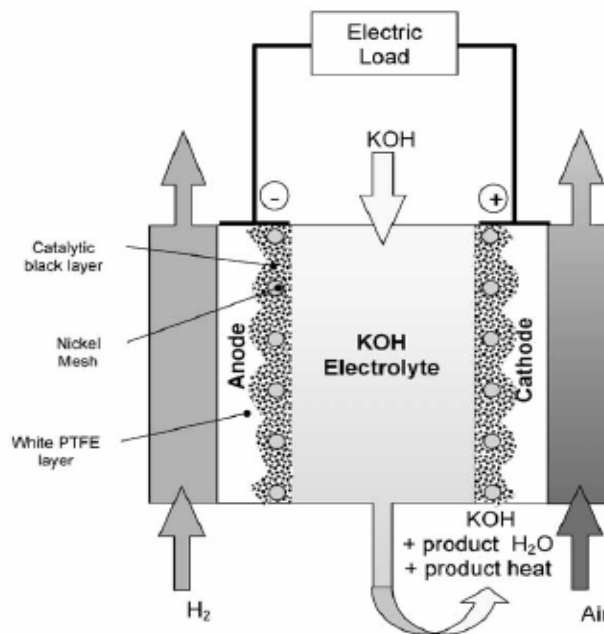


圖 2.7. 鹼性燃料電池之簡易示意圖【7】。

2.3 氣體擴散電極結構

2.3.1 空氣陰極的結構簡介

空氣陰極為具有高孔隙度及高的比表面積，並能維持穩定三相(氣-固-液)平衡之電極。目前大多採用多孔氣體擴散電極，其結構較為複雜，為在含有高度分散催化劑之載體中，添加疏水性之黏結劑(如 PTFE)後與具有氣體擴散功能之擴散層壓合，成為一薄型的空氣電極，通常包含以下幾個步驟：氣體的溶解→擴散→吸附→電化學反應→反應物剝離進入溶液。其結構包含擴散層、集電網、催化層和隔離膜。

- (一)擴散層：又稱為氣體供應層，使氣體均勻分佈而擴散進入催化層，並添加有疏水性的 PTFE 以防止電解液漏出。一般為了使空氣極的性能提高，通常會將擴散層的厚度降低，讓能通過擴散層而在電極上反應的氣體增加，另外亦可加入無機鹽或金屬粉末為造孔劑【8】，提升氣體通過的機會。
- (二)集電網：它具有收集電流、輸送氣體的作用，必須重量輕、強度夠及能抗腐蝕的材料，本實驗採用發泡式鎳網，其導電率、抗腐蝕性佳【9】。
- (三)催化層：又稱為反應層，負責氧的催化。此層需與電解液達到好的界面接觸，故不能添加太多的疏水性材料。此層包含高比表面積之載體、黏結劑 PTFE 和催化劑。

1. 載體：一般選用碳材當作空氣極的載體，。Massoud Pirjamali 等人將不同的碳材做前處理，發現經由處理過的碳材能有較高的電池性能【10】。此外，載體的比表面積增加，可使電極的催化活性增加，因而使電池性能提升【11】。
2. 黏結劑：採用聚四氟乙烯(Polytetrafluoro ethylene, PTFE)作為黏結劑，其特性為化學穩定性和以及疏水性能有效防止電解液外漏形成穩定的三項反應區。由圖 2.8 可知 PTFE 的含量會影響電極的性能。

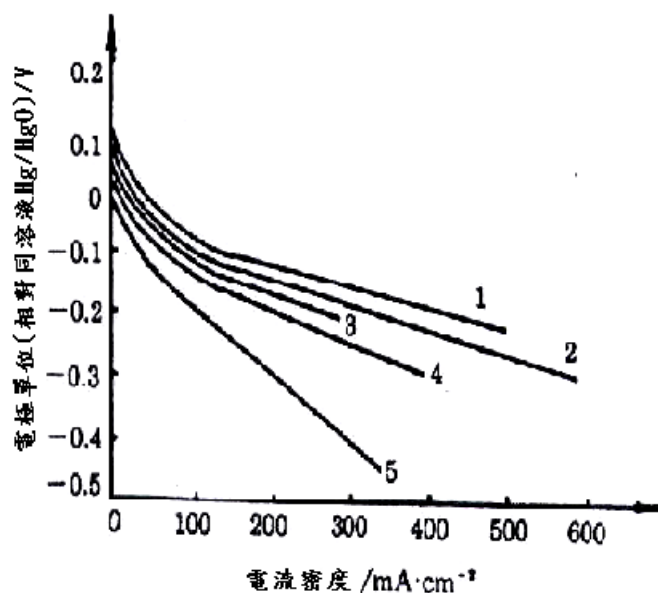


圖 2.8. 催化層中不同 PTFE 用量的電極極化曲線【12】。

3. 催化劑：催化劑的選擇必需考量到(1)具有高 O_2 和 HO_2^- 還原催化能力；(2)在鹼性電解液中化學穩定佳；(3)大電流放電下、工作壽命長；(4)製程簡單；(5)成本便宜、重複使用性高、無污染【13】。

(四)隔離膜：其作用為避免陰陽極直接接觸而短路，並同時傳導離子，

所以厚度必須越小越好，Eniya Listiani Dewi 等研究團隊發表出一種僅能使 OH⁻離子通過的高分子膜，使用在鋅空氣電池上有很好的表現【14】。

2.3.2 氣體擴散層之碳載體

許久以來不同形式的碳材被廣泛研究於觸媒載體的應用【15,16】。其範圍由 Vulcan XC72、BP 2000、Shawiningan Blacks 以及活性碳等傳統種類的活性碳黑至較少見的玻璃質碳(glassy carbon)、碳纖維、硬質碳球(hard carbon spherules)【17-19】。對於各種不同碳材的優缺點可見於 Dicks 研究團隊在文獻【20】中精闢的探討。近年來，對於新型的碳載體的發現，如奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs)，以及奈米碳球(carbon nanocapsules, CNCs)【21,22】，引起世人對此碳材結構的高度好奇心。奈米碳管擁有相當高的機械強度、絕佳的導電度以及熱傳導性質之外，也具備化學穩定度以及高比表面積。這些皆符合作為觸媒載體的條件與要求。奈米碳管在觸媒方面的研究也已經受到相當多的注目，如 Kongkanand 等研究團隊【23】報導在單壁碳管上承載白金粒子而在催化活性上的效果顯著提升。相關的研究報導，例如 Che 研究團隊貢獻如何提升奈米碳管的觸媒承載及提高內部面積。除此之外，碳載體的混合使用也見於 Huang【24】等研究中，其研究團隊利用混

合性的奈米碳管碳載體材料，並加上觸媒白金的使用，使得催化活性亦有明顯的增進。

另一方面，目前鮮少有研究報導關於奈米碳球作為陰極材料以及觸媒碳載體上。在本文中，我們探討奈米碳球與其他兩種常見的商用碳材作為比較。

2.4 電極動力學

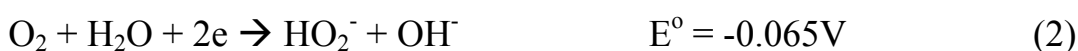
2.4.1 氫氣氧化反應(hydrogen oxidation reaction, HOR)

鹼性燃料電池的陽極部分為氫氣氧化反應(hydrogen oxidation reaction, HOR)。氫氣從電池外側擴散至與電解質交會觸媒的表面，而產生氧化反應，生成物為電子與質子(Proton, 氫離子)。其中電子經由電極導引至外部迴路產生電流，而質子則藉由高分子質子交換膜傳導到陰極。總反應式為 $\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$ 。

2.4.2 空氣陰極之氧氣還原反應(oxygen reduction reaction, ORR)

鹼性燃料電池以及金屬空氣燃料電池的陰極部分為氧氣還原反應

的過程。該過程的反應又分為直接還原反應(direction reduction)，為涉及四個電子轉移的反應(4-electron pathway)以及氧氣先得到兩個電子還原成雙氧水後再進一步反應成水的過程(peroxide pathway)【25】，反應是如下列所示：



或雙氧水直接分解反應：



旋轉電極法為常用來辨別反應中是否有雙氧水等中間物的產生等方法【26,27】。而實際上在電極表面氧氣所進行的反應機構十分複雜，而所隨著電池材料與催化劑材料的不同，反應特性也可能不同，氧氣在電極表面所牽涉的反應機制如圖 2.9 所示，大體上可分為以下步驟【28】：

1. 氧氣從空氣中氣體擴散層(gas diffusion layer，以下簡稱 GDE)外部擴散至 GDE 的表面。
2. 氧氣由 GDE 的外部進入到 GDE 的內部氣體擴散孔洞間擴散吸附至與電解質交會的三相反應區。
3. 或者氧氣擴散吸附至 GDE 中的活性觸媒物質表面與電解質交會的界面上。
4. 吸附之反應物氧氣進行電荷轉移步驟(charge transfer)，接受電子進

行還原反應成生成物 OH^- 或 HO_2^- 。

5. 生成物(OH^- 或 HO_2^-)進行更進一步的還原或分解反應後擴散通過電雙層進入電解質中。

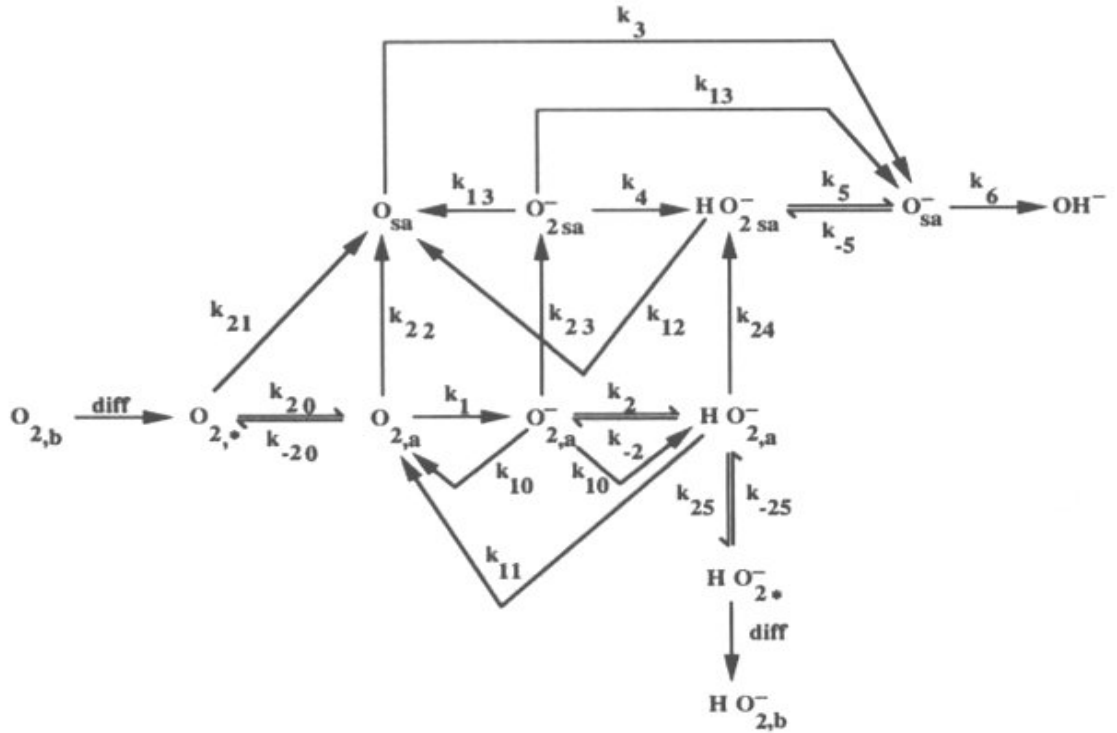


圖 2.9. 氧氣擴散機制【27】。

Goldstein 和 Tseung【29】提出，若反應為直接還原反應(四電子的轉移路徑)表示兩個氧原子都化學吸附在催化劑表面上，以 side-on 的形式出現。由於在鹼性電解液中，催化劑表面會吸附很多 OH^- 離子，氧分子通過擴散層吸附在電極表面且從外界電路進行部分電子轉移，以單鍵鍵結成 $\text{O}-\text{O}$ ，如圖 2.10 之(1)所示；接下來 $\text{O}-\text{O}$ 會和鄰近的 OH^- 形成氫鍵，若在電極表面上有晶格缺陷或不純物產生易形成 kink site，而在 kink site 的 OH^- 則容易和鄰近的水分子形成氫鍵，如圖 2.10 之(2)

所示：再來則會因為電子傳遞而將 O-O 鍵和水分子打斷，如圖 2.10 之 (3)所示：最後則會打斷 OH-鍵並在電極表面上重新排列，如圖 2.10 之 (4)所示。

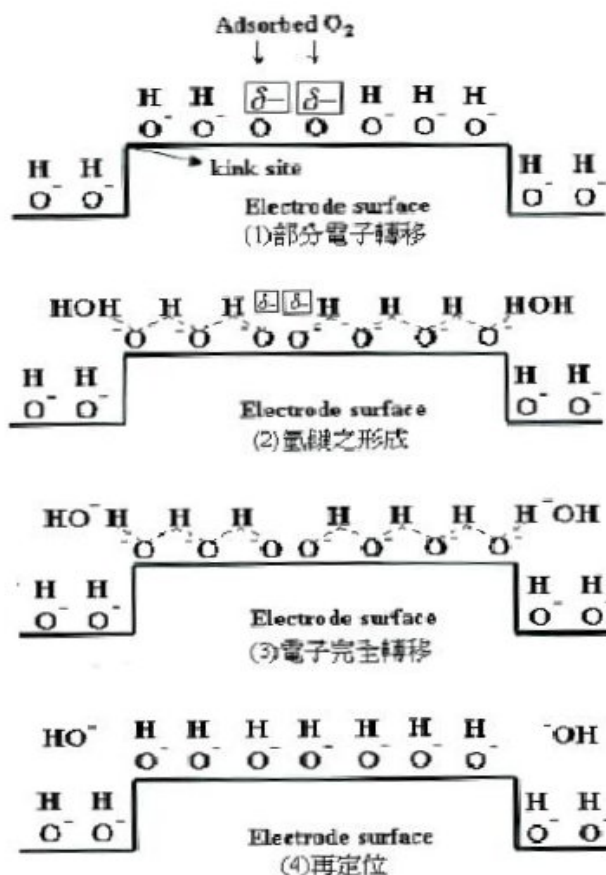


圖 2.10. 氧原子還原反應之細部分解圖【29】。

此外 Evans、Tseung 和 Bevan【30,31】認為氧分子有可能會吸收熱能而分解為氧分子，如圖 2.11 之(1)~(4)所示，氧分子會先偽分離 (pseudo-splitting) 形成氧原子，並吸附在電極表面上：皆下來在 kink site 的氧原子和水分子進行還原反應，如圖 2.11(5)所示。

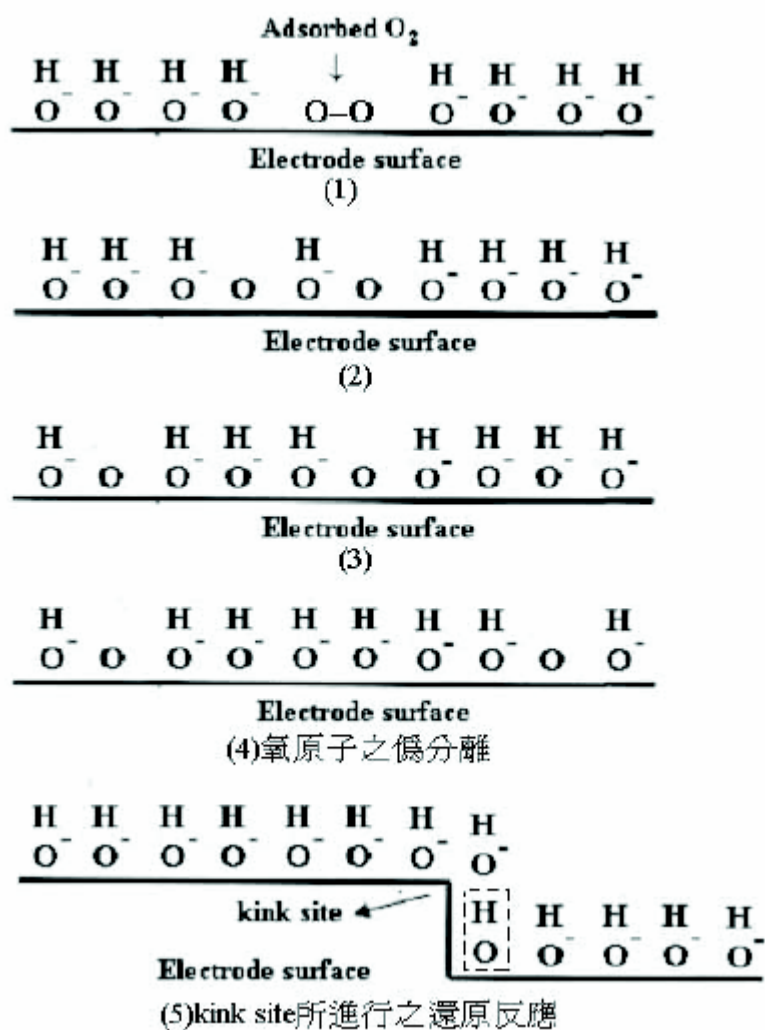
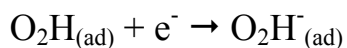
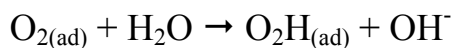
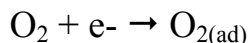
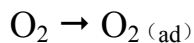


圖 2.11. 氧氣之直接還原反應之細部分解圖【30】。

Goldstein 和 Tseung【29】認為氧分子也有可能在此催化劑表面上以 end-on 的形式出現，進行雙氧水路徑的反應，如圖 2.12 所示。首先一個氧原子以化學吸附在電極表面，另一氧原子裸露在外，也是從外界電路進行部分電子轉移，與相鄰的 OH 形成氫艦，再來則會因電子傳

遞而將水分子打斷，最後則會打斷 OH 鍵，產生 HO₂⁻ 離子之中間產物。

其中細部反應機制表示如下【32,33】：



此外 Goldstein 和 Tseung【29】認為氧分子也有可能 在催化劑表面上以 side-on 的形式出現而進行產生 HO₂⁻ 雙氧水 路徑反應，如圖 2.13 所示。

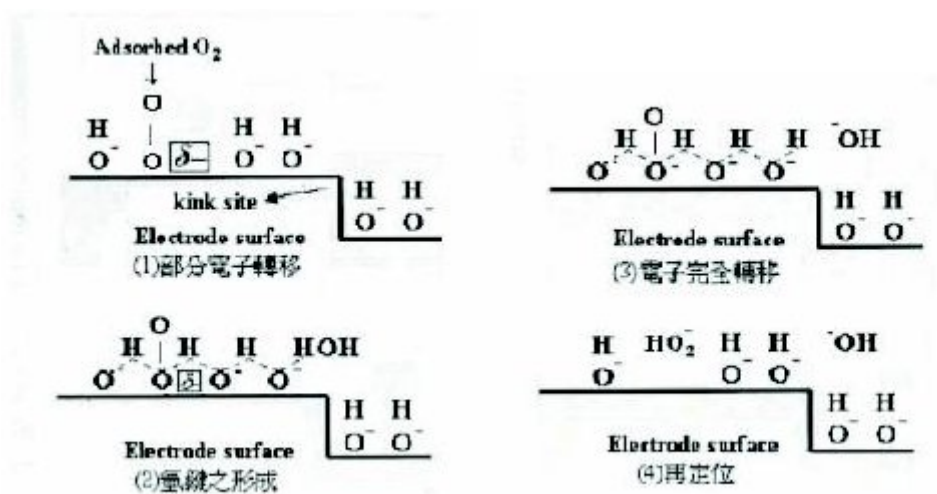


圖 2.12. 氧還原生成過氧化氫離子反應之細部分解圖【29】。

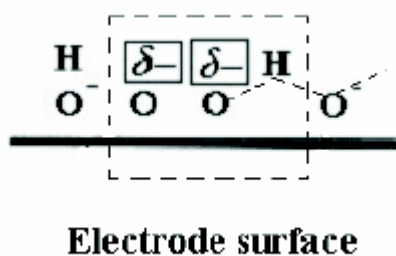


圖 2.13 氧還原以 side-on 形式生成過氧化氫離子反應【29】

氧氣的電子轉移步驟為反應速率決定步驟 (rate-determining step)，如何找出加速其反應的催化劑，為一直以來大家致力研究的重要目標之一，觸媒材料大致上可分為金屬(如 Pt, Ag)【34-39】，混合金屬合金(如 Pt-Pd、PtNi 等等)，金屬氧化物(metal oxides，如氧化銻 RuO₂、二氧化錳 MnO₂、氧化鈷 CoO₃等等)【40-44】，鈣鈦礦化合物 perovskites (LaCoO₃、La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃)【45-57】，尖晶石化合物 (spinel Ni_xAl_{1-x}Mn₂O₄、Ni₂Co₂O₄、Mn_{3x}Co_{3-3x}O₄)【48-50】，以及金屬螯合物型催化劑 pyrolyzed N-4 chelate compound(CoTMPP)【51】。而其中貴重金屬催化劑多半屬於四個電子轉移的直接還原反應，如鉑、鈀、銀等等。而過渡金屬氧化物與一般的碳材多屬於二電子的雙氧水間接反應，如石墨、碳黑、二氧化錳、氧化鈷，另外包括金屬螯合物催化劑。

2.4.3 電池極化反應現象

燃料電池從熱力學理論的角度推斷下理應具有相當良好的發電效率，但實際上卻只有 40~50%的工作效率，其造成效率降低的主要因素為電極表面電化學反應產生的極化反應現象，此為電化學反應中不可

逆的能量損失，而造成實際工作電池電位偏離理想平衡狀態的電池電位。

造成極化現象的主因可大致上分為以下三大類型：

- (1) 由於牽涉到反應物電荷轉移過程的限制，造成電荷轉移困難，此極化現象稱為活性極化(activation polarization)或稱電化學極化。
- (2) 因反應物或產物的緩慢擴散而形成濃度梯度的變化所造成的極化，為濃度極化(Concentration polarization)或稱擴散極化(Diffusion polarization)。
- (3) 電極的內電阻或者是電解質的內電阻在因通電後所造成的電壓降，稱為歐姆極化(Ohmic polarization)。

燃料電池在發電的過程中伴隨著此三種主要的極化現象造成電極效率下降，如圖 2.14 所示【52】

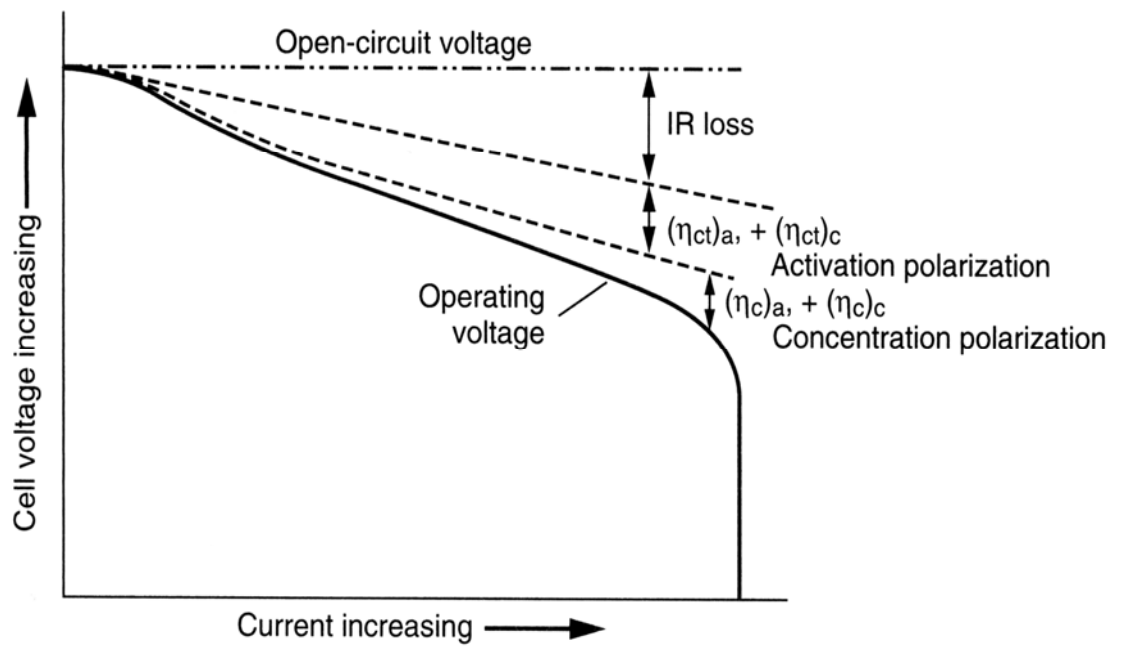


圖 2.14. 電池極化現象之示意圖【52】。

我們可以表示為 $E_{loss} = \eta_{activation} + \eta_{ohmic} + \eta_{concentration}$

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

第三章 實驗程序

3.1 實驗試藥

1. 硝酸銀(AgNO_3) : SHOWA , 99.8%
2. 硝酸鈷($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) : Mallinckrodt , 95%
3. 過錳酸鉀(KMnO_4) : SHOWA , 99.3%
4. 奈米碳球(Carbon nanocapsules) : 中正大學合成提供
5. 分散劑(Triton X100) : Sigma-Aldrich , 98%
6. 氯化氫(HCl) : Merck , 37%
7. 碳黑(Carbon black) : Cabot , Vulcan XC72
8. BP2000(Black pearl 2000) : 台灣電力公司綜合研究所提供
9. 聚四氟乙烯(PTFE) : DUTAI , 60 wt%
10. 氫氧化鈉(KOH) : J. T. Baker , 45 wt%
11. 酒精(ethanol) : 景明化工 , 95%
12. 檸檬酸鈉(trisodium citrate) : Riedel-deHaen , 99.5%
13. 硼氫化鈉(sodium borohydride) : Sigma-Aldrich , >98.5%

3.2 實驗裝置

1. 電子天平 : Precisa , model XS 225A
2. 加熱攪拌器 : COFNING
3. 電化學系統 : Solartron , SIC 1287
4. 小型滾壓機 : 怡生機械有限公司
5. 油壓機 : CARVER
6. 全電池測試模具組 : 台灣電力公司綜合研究所提供
7. 發泡鎳網(nickle foam) : 台灣電力公司綜合研究所提供
8. 去離子水機 : SUNTEX , RM-220
9. 超強混合機 : THINKY AR-250 , 7200rpm
10. 離心機 : HSIANGTAI , CN : 2200
11. X-ray 繞射儀 : Bede D1 , Cu K_{α} =1.54 Å
12. 掃瞄式電子顯微鏡 : Hitachi JSM 6700F
13. 穿透式電子顯微鏡 : Philip TECNAI 20
14. BET 表面積測定儀 : Quantachrome NOVA 1000e
15. 管型箱型爐 : Carbolite CTF 12/65/550
16. 箱型爐 : Carbolite RHF 1600

3.3 實驗流程

圖 3.1 為總實驗流程圖。

圖 3.2、3.3、3.4 為催化劑製備實驗流程圖。

3.3.1 催化劑製備-含浸法(impregnation method)

(1) 奈米碳球/Vulcan XC72/BP2000 上吸附銀粒子

1. 製備 5 wt%之 Triton X100 水溶液 30 ml
2. 秤取 3 g 奈米碳球(carbon nanocapsules, CNCs)，並加入上述之 Triton X100 溶液中。使之均勻攪拌
3. 依 CNCs：Ag 重量比為 3：1 的比例秤取硝酸銀，加至 10 ml 的去離子水徹底溶解。
4. 將步驟三之硝酸銀水溶液緩慢加入正在攪拌中的均勻分散的 CNCs 懸浮液中，反應時間約 1 小時。
5. 取 8.4 ml 之氫氯酸 (HCl, 37%)，與去離子水 10 ml 稀釋成濃度即為 0.6 M 的 HCl 水溶液
6. 將 HCl 水溶液緩慢滴入步驟四溶液中。之後均勻攪拌放置 6 小時
7. 將步驟 5 之水溶液放置於 70 °C 烘箱中烘乾。

8. 烘乾並置於爐管中，通入 5% 氫氣與 95% 氮氣，以升溫速率 5 °C/min 加熱至 700 °C，持溫 4 小時。
9. 至爐冷後取出至於保存罐中儲存。
10. 同樣的製程重複於碳材部分替換成碳黑(Vulcan XC72)與 BP2000。

(2). 奈米碳球上吸附 MnO_x

1. 製備 5 wt% 之 Triton X100 水溶液 30ml
2. 秤取 3g CNCs，並加入上述之 Triton X100 溶液中。使之均勻攪拌約 1 小時
3. 依 CNCs:Mn 重量比為 3 : 1 的比例秤取 $KMnO_4$ ，加至 10 ml 的去離子水徹底溶解。
4. 將步驟三之過錳酸鉀水溶液緩慢加入正在攪拌中的均勻分散的 CNCs 溶液中，並伴隨著攪拌放置約 6 小時。
5. 將步驟 4 之水溶液放置於 70 °C 烘箱中烘乾。
6. 烘乾並置於爐管中，通入 99.9% 氮氣，以升溫速率 5 °C/min 加熱至 800 °C，持溫 4 小時。
7. 至爐冷後取出，用大量去離子水沖洗直至沖洗後的水溶液呈 pH 值為中性。
8. 烘乾，置於保存罐中儲存。

(3). 奈米碳球上吸附 CoO_x

1. 製備 5 wt% 之 Triton X100 水溶液 30ml。
2. 秤取 3 g CNCs，並加入上述之 Triton X100 溶液中。使之均勻攪拌約 1 小時
3. 依 CNCs : Co 重量比為 3 : 1 的比例秤取 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，加至 10 ml 的去離子水徹底溶解。
4. 將步驟三之硝酸鈷水溶液緩慢加入正在攪拌中的均勻分散的 CNCs 溶液中，攪拌放置約 6 小時。
5. 將步驟 4 之水溶液放置於 70 °C 烘箱中烘乾。
6. 烘乾並置於爐管中，通入 99.9% 氮氣，以升溫速率 5 °C/min 加熱至 800 °C，持溫 4 小時。
7. 至爐冷後取出至於保存罐中儲存。

3.3.2 奈米銀/奈米碳球催化劑製備-化學還原法(wet-chemical reduction method)

1. 秤取 CNCs 3 g 加入至 100 ml 乙醇中，用高速混合機均勻攪拌。
2. 秤取適量的檸檬酸鈉溶於 80 ml 的乙醇中。
3. 秤取一定比例的硝酸銀先溶於 20 ml 去離子水中。
4. 將步驟 2 中取出 60 ml 的溶液與步驟 3 的溶液混合後加入步驟 1

的奈米碳球分散液中，持續攪拌 1 小時，持溫 10 °C。

5. 取適量的硼酸氫鈉溶於 20 ml 的檸檬酸鈉乙醇溶液中，降溫至 0 °C，攪拌 30 分鐘。
6. 將步驟五的硼酸氫鈉溶液加入步驟 4 的溶液中，持溫 10 °C，維持兩個小時持續攪拌。
7. 將步驟 6 的溶液離心過濾後，用去離子水徹底清洗後置於真空烘箱中烘乾，此為所製備的催化劑。實驗流程如圖 3.5。

3.3.3 氣體擴散層(gas diffusion layer)的製備

1. 取 80 wt% 催化劑-碳載體粉末，加入 15 ml 的乙醇混合，而後放進高速攪拌機中，混合 1 分鐘。
2. 取 20 wt% 之 PTFE(60 wt% 之 PTFE 溶液)，加入 15 ml 的乙醇後，倒入已高速混合後的步驟 1 懸浮液中，在經由高速混合 3 分鐘，脫泡 1 分鐘，接著混合一分鐘。
3. 取出上述的混合物，於加熱攪拌器上攪拌並將酒精揮發去除。
4. 此時混合物會凝聚成像麵團一樣，接著在滾壓機中，滾壓成約 0.2 mm 的膜，即為氣體擴散層。
5. 製作過程如圖 3.6

3.3.4 空氣陰極的製作

1. 將以製作好氣體擴散膜與發泡式鎳網利用油壓機壓合在一起，壓合力量為 1 噸重。壓合好後 即為氣體擴散電極。
2. 再將電極放入 350 °C 的高溫箱型爐中，熱處理 10 分鐘。
3. 熱處理後的氣體擴散電極即為電化學量測時的工作電極 (working electrode)。實驗流程如圖 3.7。

3.4 分析儀器

3.4.1 高解析度 X 光繞射儀(High Resolution X-Ray Diffractometer)

【53】

試樣在受到單色 X 光(波長為 $\lambda=1.54\text{\AA}$)照射時，當試樣中待測物之面(hkl)間距 d ，對入射 X 光剛好傾斜 θ 角，符合布拉格(Bragg's)公式： $n\lambda=2d\sin\theta$ 時，此時入射之 X 光會產生繞射。將所得結果與 JCPDS-98 軟體對照，找出觸媒之晶體結構資料。操作條件為每 1 秒掃 0.1 度，掃描區間為 20~80 度。

3.4.2 比表面積測定儀(BET, Quantachrome NOVA 1000e)

在氮氣正常沸點(-195.8°C or 77K), 低於 1atm 下的數個壓力而達到平衡時, 量取氮氣在物質表面上的吸附量, 並根據 Brunauer-Emmett-Teller(BET)公式來求取比表面積, 吸附原理如下:

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

其中 W: 在相對壓力 P/P₀ 時, 吸附氣體的重

W_m: 固體分子的表面覆蓋的吸附劑重

P₀: 在吸附溫度下, 液化氣體的飽和蒸氣壓

C: 在某特定溫度下, 氣-固系統中與吸附熱相關之常數

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

$$S = \frac{C-1}{W_m C} \text{ 和 } i = \frac{1}{W_m C} \quad \circ$$

由斜率和截距可解出單層吸附的吸附氣體重量 W_m, $W_m = \frac{1}{s+i}$

利用吸附氣體重量 W_m 與分子吸附係數和每個分子的投影面積 A_{cs} 可得

$$\text{到總表面積 } S_t, \quad S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M}$$

其中 N: Avogadro's number (6.023 × 10²³ molecules/mole)

M: 吸附氣體的分子量

A_{cs}: 吸附氣體為氮氣時 A_{cs} = 16.2 Å²/molecules

3.4.3 化學分析電子儀(electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)

其基本原理即是光電效應，利用 X 光光束照射固態樣品表面可以游離發射光電子(photoelectron)，量測光電子動能 $E_{ph} = h\nu - \phi$ ，即可用此判定光電子之原子元素種類及化學態。測定光電子動能範圍大約是 50-2000 eV 左右。此儀器為試片表面特性狀態相當靈敏的分析工具。

3.4.4 掃瞄式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)

SEM 主要利用電子槍產生電子束，經過三個電磁透鏡所組成的電子光學系統，聚集成一微小電子束照射至試片的表面。試片表面原子受到入射電子的撞擊，會產生二次電子、反射電子、歐傑電子等等。而試片產生出的二次電子，其能量小於 50 eV 的低能量電子，只有在試片深度 50-500 Å 才可能逃離試片表面而受到偵測，且其數量也會受到試片表面起伏所影響。故藉由觀察二次電子的影像可以瞭解試片表面之形貌特徵。

3.4.5 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)

穿透式電子顯微鏡具有極高的穿透能力及高解析度，已成為材料

科學研究上極有效的工具之一。藉由穿透式電子顯微鏡進行材料分析主要可得到以下三種訊息：(1)擷取穿透物質的電子(transmitted electron)或彈性散射電子(elastic scattering electron)而成像；(2)由電子繞射圖樣(diffraction pattern)，作為微細組織和晶體結構之研究；(3)搭配 X-光能譜分析儀(EDS)或電子能量散失分析儀(electron energy loss spectroscopy, EELS)作化學成份分析。

3.4.6 電化學量測

1. 電流-電壓極化曲線(*i*-*V* curve, galvanodynamic experiment)

電流-電壓極化曲線極為固定在測試中逐漸改變電流輸出量，測量相對輸出電壓的改變，以此電流與電壓之變化量做圖。由此極化曲線可顯示實際電池操作的特性好壞，極化現象為偏離理想電極特性行為的表現，且可藉此判斷觸媒電極特性優劣。在本研究中，使用三電極的半電池反應；其中以氣體擴散陰極為工作電極，電極反應面積為 3 cm²；輔助電極為鍍上氧化鈦與氧化鋇的鈦網；參考電極為鋅棒。

2. 定電流放電實驗(galvanostatic experiment)

同樣採用三電極的半電池反應，定電流放電實驗為在空氣陰極的給予固定的電流，觀測其電壓輸出值之穩定性，以此可得知實際電池

運作時的穩定度與持久度。整體的電化學裝置可見於圖 3.8。

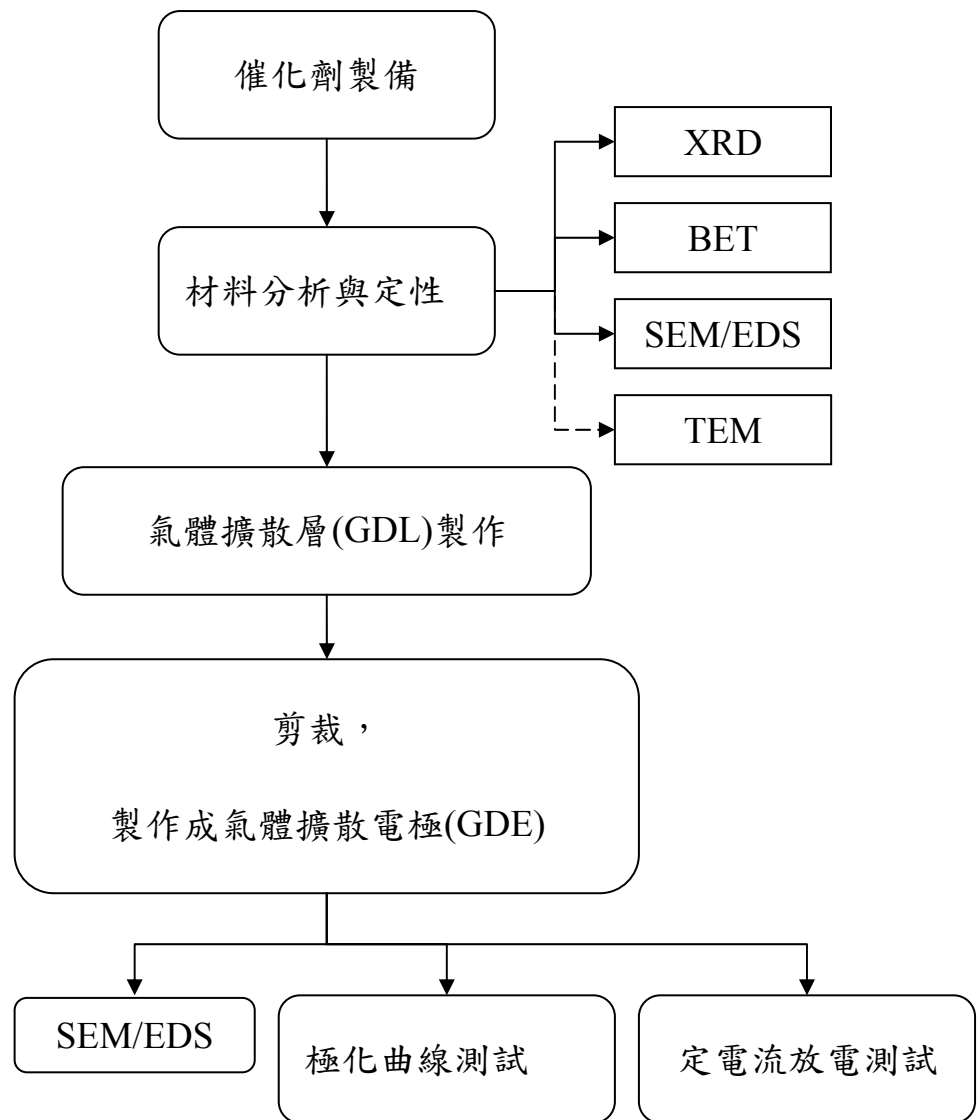
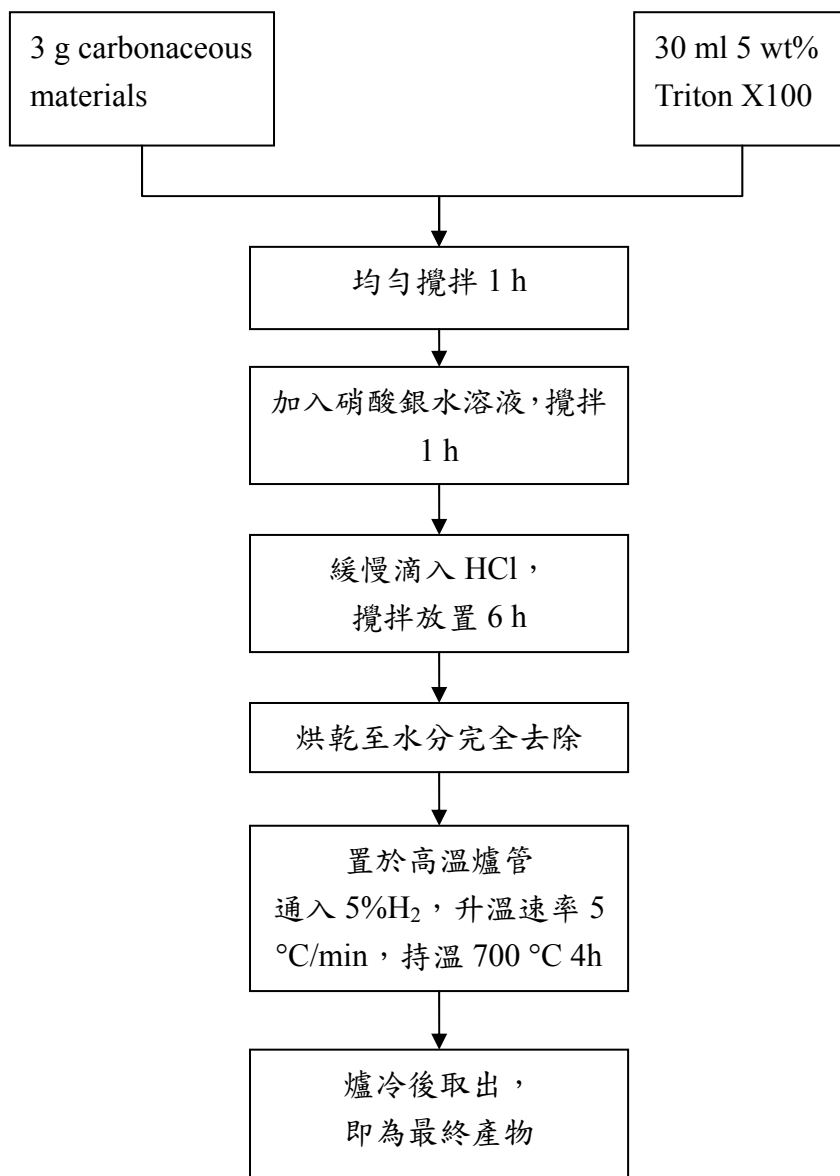


圖 3.1. 總實驗流程圖。



圖

3.2. 奈米碳球上吸附銀粒子之實驗流程圖。

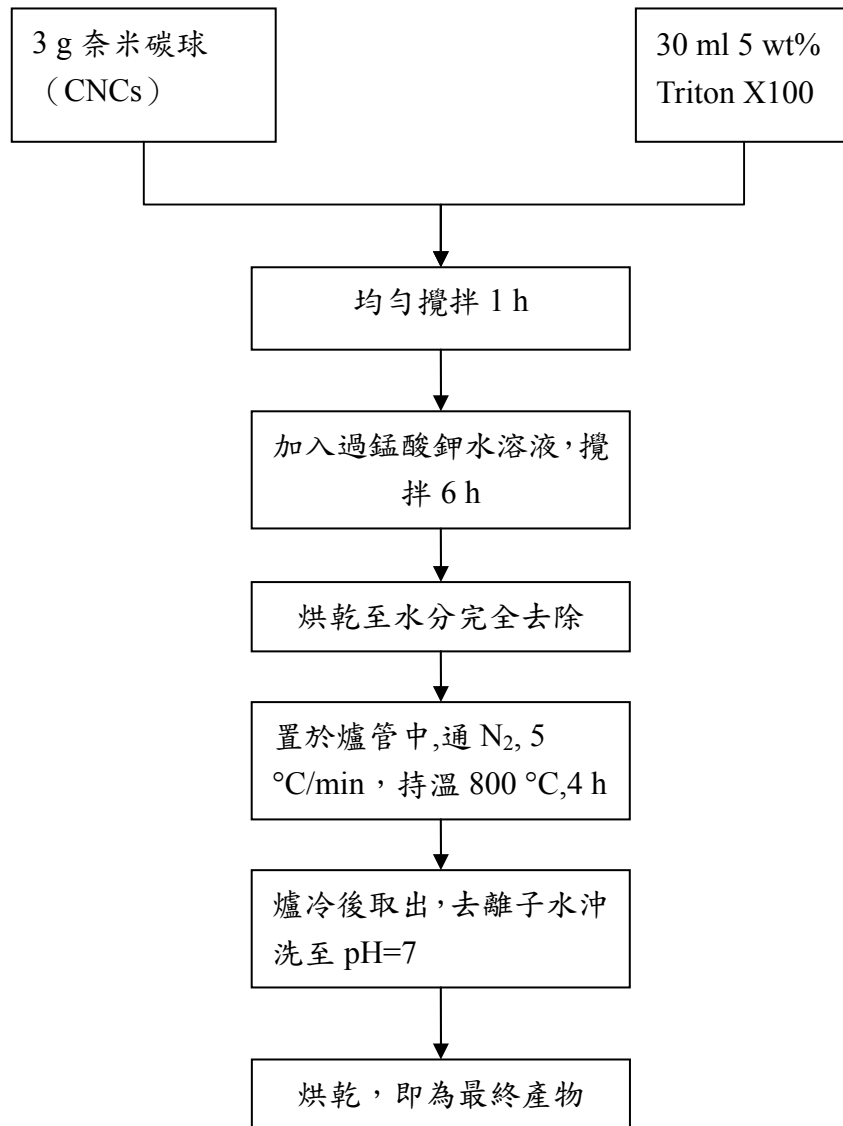


圖 3.3. 奈米碳球上含浸氧化錳(MnO_x)之實驗流程圖。

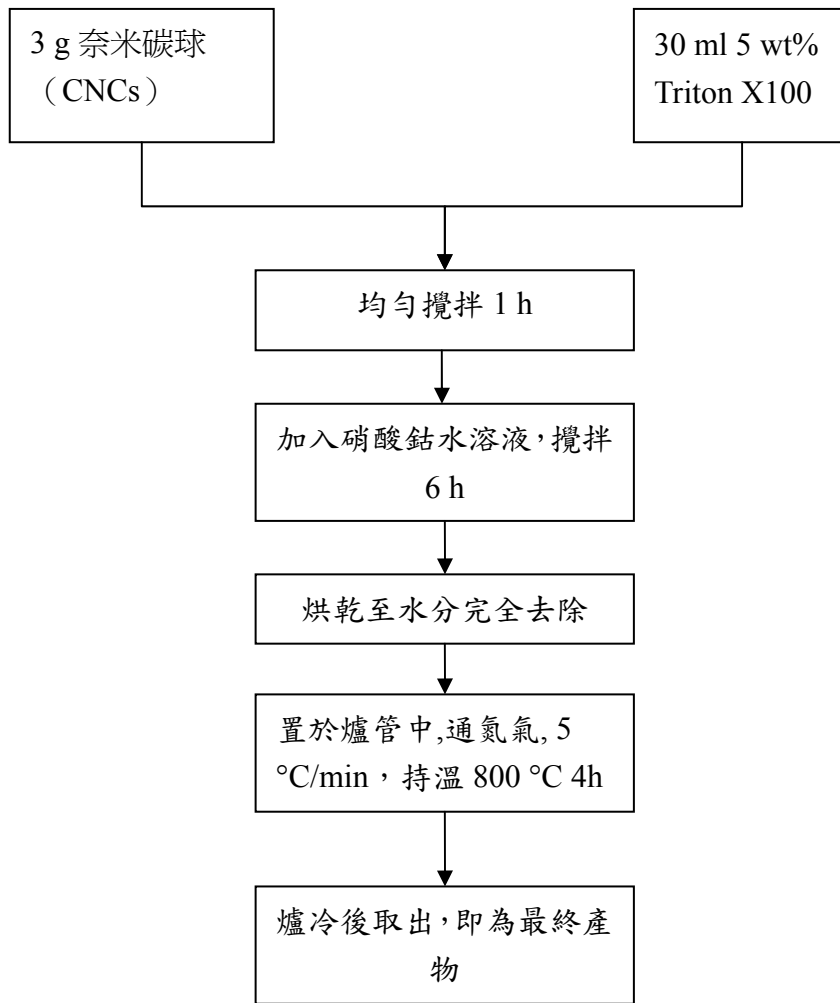


圖 3.4. 奈米碳球上吸附氧化鈷(CoO_x)之實驗流程圖。

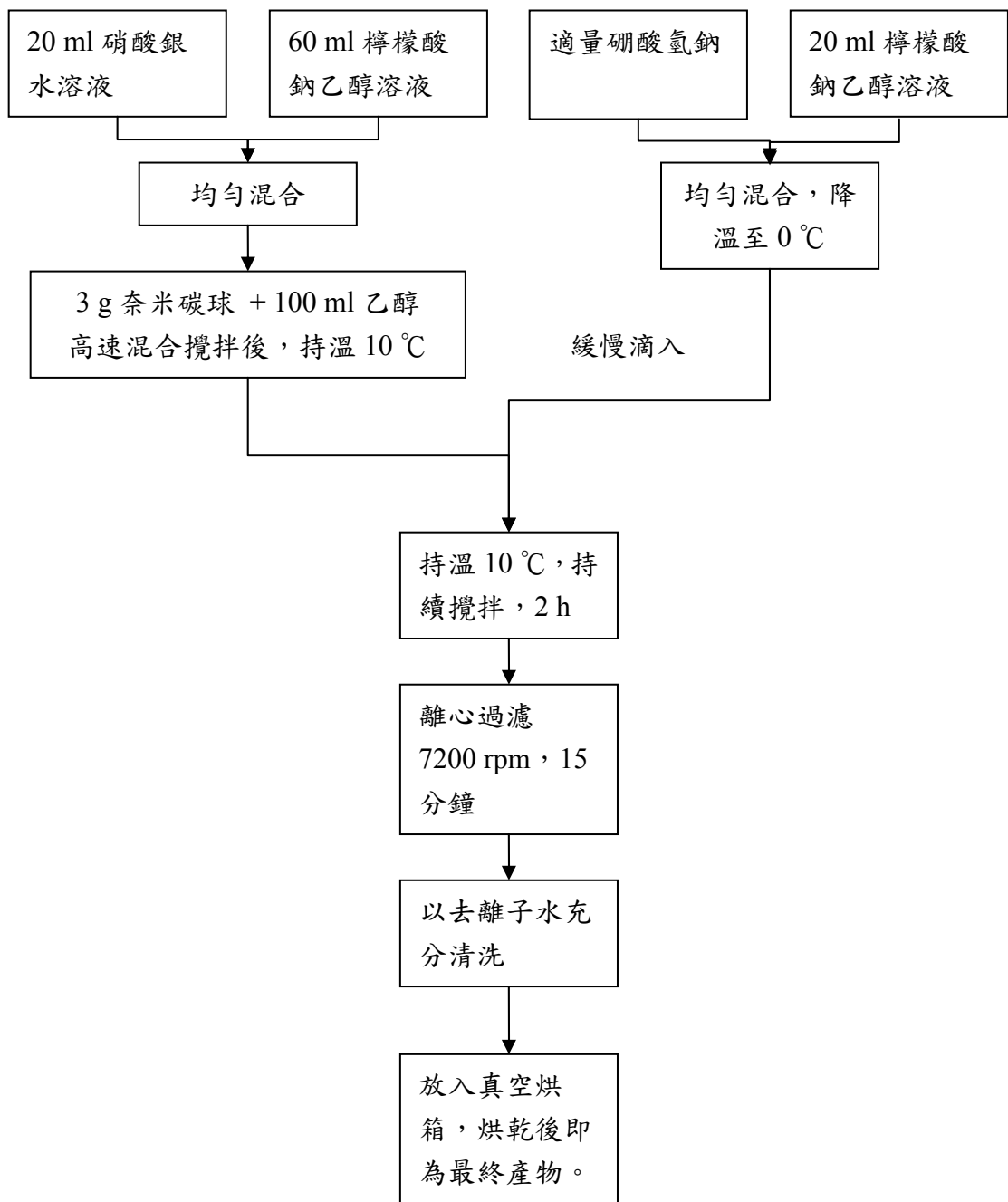


圖 3.5. 奈米碳球上吸附奈米銀粒子之實驗流程圖(化學還原法)。

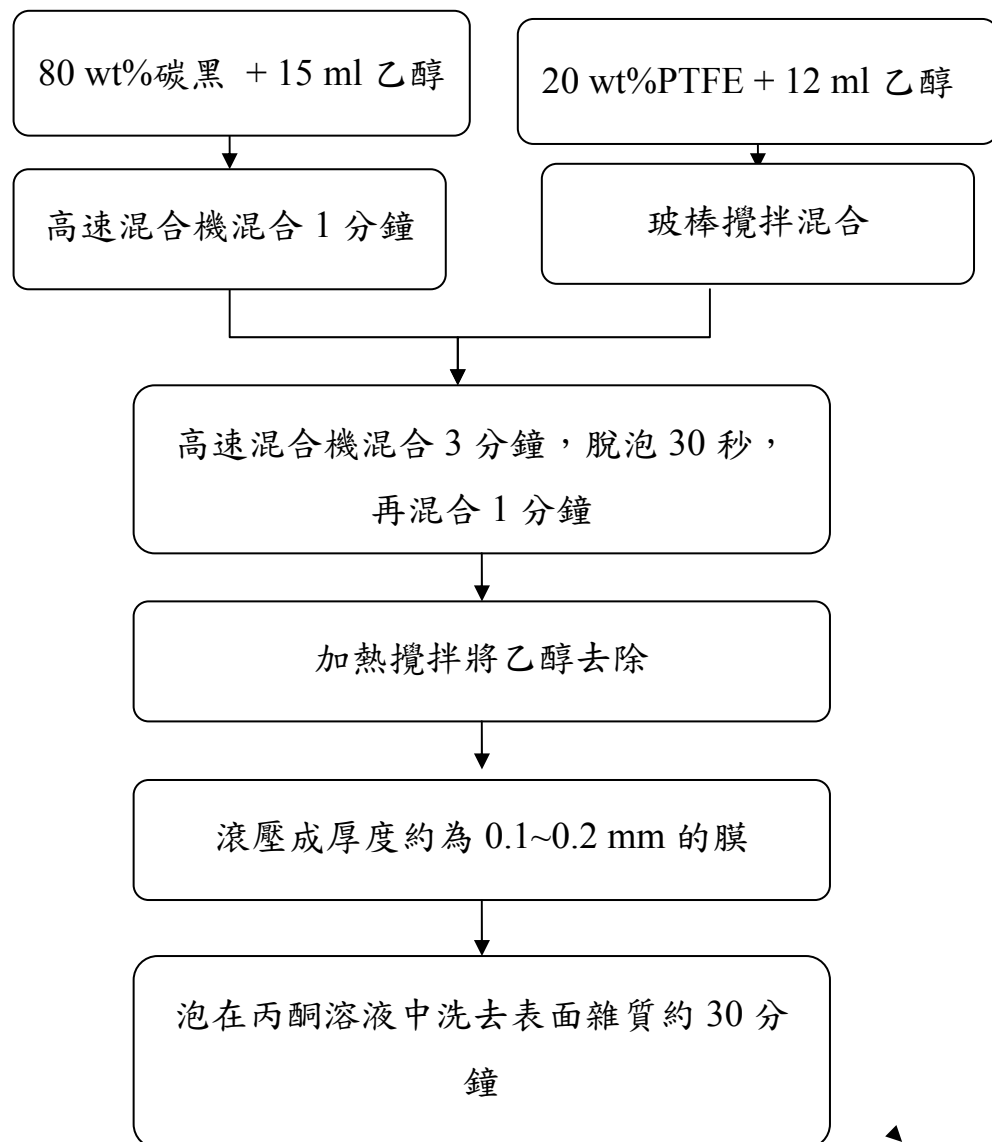


圖 3.6. 氣體擴散催化層的製作流程圖。

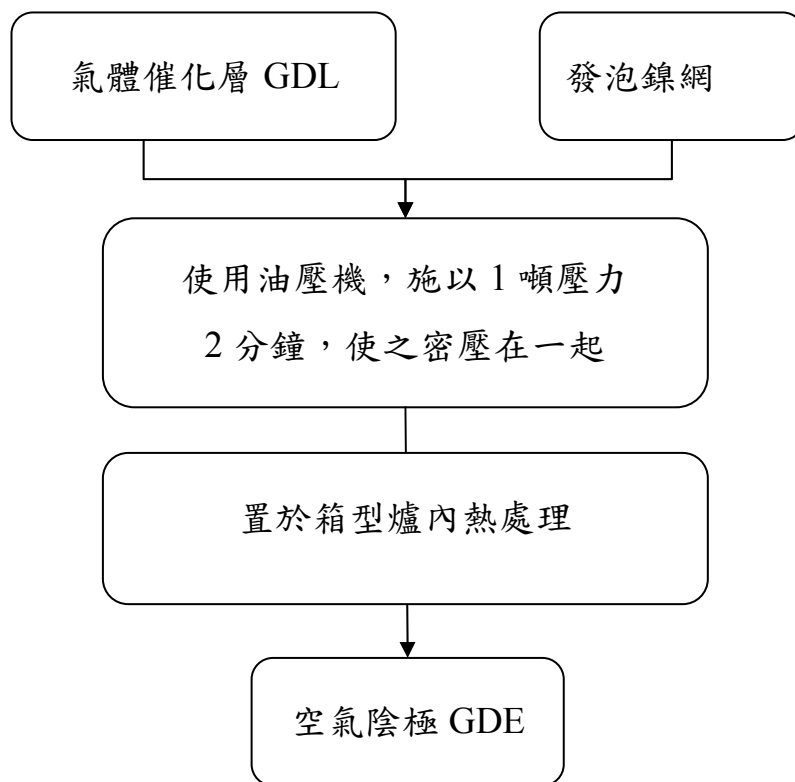


圖 3.7. 電極製作示意流程圖。

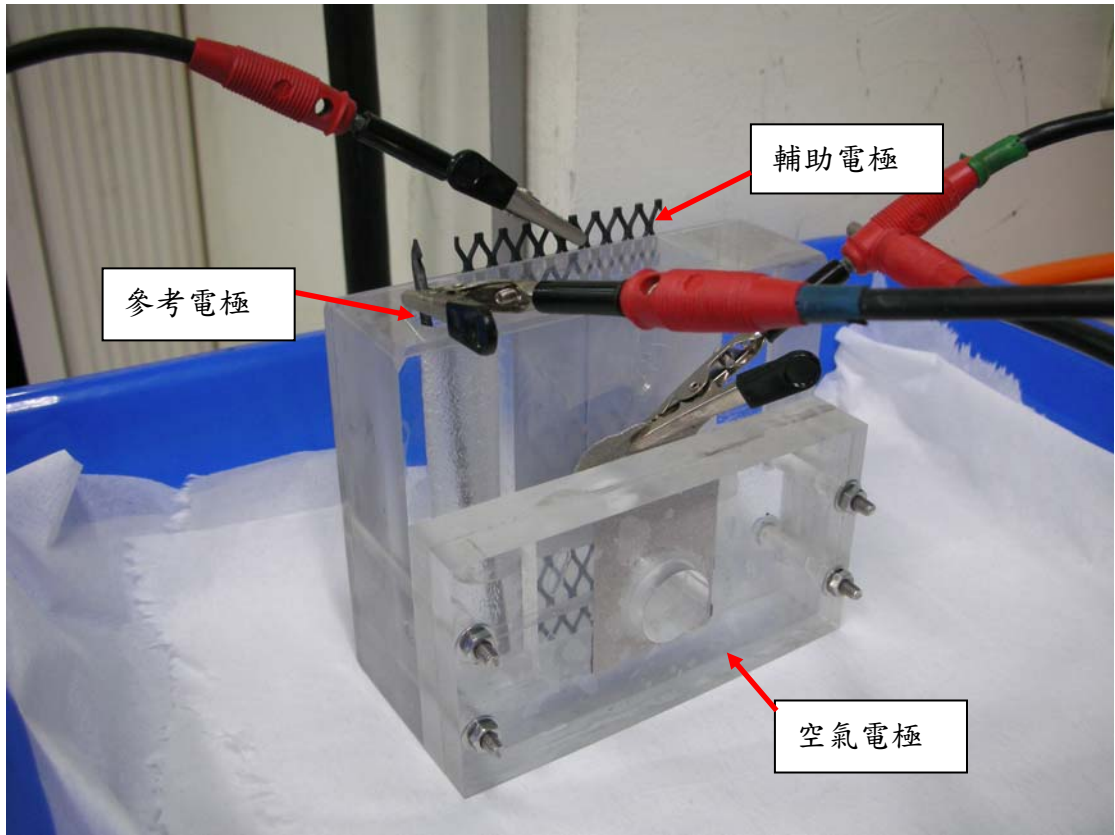


圖 3.8. 電化學量測裝置圖。

第四章結果與討論

4.1 不同碳載體承載銀粒子之電催化活性探討

奈米碳球本身為高表面積之類球形碳粒，從 TEM 照片中(見圖 4.1)【54】可看出表層為石墨結構，石墨化結構有助於傳導電性，而內層空心的結構則可有效降低密度。因此我們可以推測奈米碳球可成為下一個燃料電池中良好的碳載體，而其與市售的碳黑(XC72、BP2000)作為觸媒載體之實驗結果比較如下：

4.1.1 不同碳載體粉末之掃描式電子顯微鏡觀測結果

圖 4.2、圖 4.3、圖 4.4 分別為奈米碳球(CNCs)、BP2000 以及碳黑(XC72)之 SEM 照片，可由其中觀察到 CNCs 與 BP2000 的顆粒大小十分均勻，CNCs 的粒子大小約為 15~30 nm，而 BP2000 約為 10~15 nm 左右的球型粒子。而 XC72 粒子大小不均，小則有 10 nm，大至 50 nm 或以上，且形狀也不太規則(近圓形或多角形)。另外 XC72 與 BP2000 聚集的情形稍較 CNCs 明顯。

4.1.2 比表面積(BET)分析結果

分別測得 CNCs 以及 XC72 的比表面積為 $333 \text{ m}^2/\text{g}$ 、以及 $240 \text{ m}^2/\text{g}$ ，此測試結果與其粉末表面之 SEM 照片比照之下大致符合。而 BP2000 的比表面積為市售商品規格中提供之平均比表面積 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ，為 CNCs 與 XC72 之 4~5 倍以上。見表 4.1。

4.1.3 含浸銀粒子後的 X 光繞射圖之結果

緊接著我們利用含浸相同的催化劑，藉此探討 CNCs、XC72、BP2000 是否為電催化劑之良好承載材料。我們由圖 4.5、圖 4.6 與圖 4.7 得知利用含浸法所得的銀粒子在 CNCs、XC72 以及 BP2000 上，都呈現良好的 FCC 結構。2 θ 角 38.1 度為銀的 (111) 面的繞射峰、44.3 度為銀 (200) 面繞射峰、64.4 度為 (220) 之繞射峰以及 77.3 度為 (311) 面繞射峰，而在 25 度之繞射峰為碳之特性峰。

4.1.4 空氣陰極極化曲線測試(*i*-V curve)

1. 未加入催化劑之碳載體擴散層

圖 4.8 為 80 wt% 之 CNCs、BP2000、XC72 粉末與 20 wt% 之 PTFE 製程的氣體擴散電極之空氣陰極極化測試 *i*-V 曲線圖。由圖 4.8 可觀測到碳材本身之電催化性表現最好的是 BP2000，而奈米碳球 CNCs 則介

於 BP2000 與 XC72 之間，其在不同電流密度下之輸出電壓的差異可見於表格 4.2。在低電流密度 10 mA/cm^2 、 50 mA/cm^2 下，BP2000 的整體表現高於 CNCs 約 $100\sim 150 \text{ mV}$ ，高於 XC72 約 $190\sim 340 \text{ mV}$ 。然而隨著電流密度大於 175 mA/cm^2 ，BP2000 GDE 之輸出電壓開始略低於 CNCs GDE。

2. 含浸銀粒子後之碳載體氣體擴散電極電催化活性比較

圖 4.9 為催化劑 Ag 含量單位克數相近的銀-奈米碳球 (Ag-CNCs ; Ag 單位克數： 2.56 mg/cm^2) 與銀-BP2000 (Ag-BP200 ; Ag 單位克數： 2.56 mg/cm^2) 以及其未添加催化劑的碳材空氣電極之 i -V 極化曲線圖。我們可以看到，添加催化劑銀使得 CNCs 在初始的低電流密度 10 mA/cm^2 輸出電壓方面提升了 280 mV (從 $0.96 \text{ V} \rightarrow 1.24 \text{ V}$)，在 200 mA/cm^2 下也有將近 130 mV 的增加量。而在添加催化劑銀後的 Ag-BP2000，也有明顯的提升。在低電流密度 10 mA/cm^2 輸出電壓方面提升了 120 mV (從 $1.12 \text{ V} \rightarrow 1.24 \text{ V}$)，在 200 mA/cm^2 下也有將近 100 mV 的增加量。兩者輸出電壓比較可見於表 4.3。

圖 4.10 為相近 Ag 催化劑承載量下的銀-奈米碳球 (Ag-CNCs ; Ag 單位克數： 3.64 mg/cm^2) 與銀-碳黑 Ag-XC72 ; Ag 單位克數： 3.81 mg/cm^2) 之碳材空氣電極之 i -V 極化曲線圖。我們可以看到在添加觸媒銀之後，在 CNCs GDE 與 XC72 GDE 皆有相當好的輸出電壓提升

量，在 10 mA/cm^2 電流密度下，Ag-CNCs 之輸出電壓為 1.23 V （較無催化劑之 CNC 提升約 270 mV ）；Ag-XC72 之輸出電壓為 1.18 V （較無催化劑之 XC72 GDE 提升約 400 mV ）。但 Ag-CNCs GDE 在高電流密度 200 mA/cm^2 下，還有 200 mV （ $0.68 \text{ V} \rightarrow 0.88 \text{ V}$ ）左右的穩定電壓提升量，反之 Ag-XC72 僅約 80 mV 的電壓提升量（ $0.59 \text{ V} \rightarrow 0.67 \text{ V}$ ），兩者不同電流密度下的電壓差異可見表 4.4。由上述得知銀粒子對於氧氣還原反應有良好電化學催化性，在這三種碳材上均有良好的實驗結果，另外奈米碳球對於催化性的承載效果也比商用的碳黑 Vulcan XC72 以及高比表面積的 BP2000 來的顯著，顯示出奈米碳球 CNCs 為一良好的電化學催化劑承載體(catalyst support)。

4.2 銀系、錳系、鈷系觸媒承載於奈米碳球之催化活性探討

我們利用高溶解度的硝酸銀(AgNO_3)水溶液，加入分散均勻的奈米碳球懸浮液中，使部分氯化銀(AgCl)的低溶解度，緩慢滴入過量的 Cl^- 水溶液，使其析出沈澱在碳球上，再經過烘乾多餘的水分後，所得的粉體放入高溫爐管中經過 700 度的還原氣氛下，除了將 AgCl 還原成奈米銀粒子外，另外也分解了碳球的分散劑，此為利用含浸法 (impregnation method) 製備的銀-奈米碳球粉體催化劑。

錳金屬可以有多重氧化態 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 等等。不同氧化態

之錳有不同之催化性。因此若可以造得奈米級之錳氧化物，其催化性是可以預見的。我們在奈米碳球之懸浮液中溶入適量之高溶解度的過錳酸鉀(KMnO_4)，在完全溶解與混合後乾燥箱中預乾，把多餘水分排出，得到之塊/粉狀顆粒，再放入高溫爐中鍛燒得到分解後之錳氧化物。此為氧化錳-奈米碳球粉體催化劑(以下簡稱 $\text{MnO}_x\text{-CNCs}$)。

同樣地，鈷金屬其與錳金屬一樣的多重氧化態 CoO 、 Co_3O_4 催化活性亦是可以被期待的。我們一樣利用高溶解度的硝酸鈷 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶解於奈米碳球的懸浮液中，在將其鍛燒與分解所得為氧化鈷-奈米碳球粉體催化劑(以下簡稱 $\text{CoO}_x\text{-CNCs}$)。

4.2.1 X 光繞射儀之結果討論

圖 4.5 與圖 4.11 為不同銀含浸比例製作成催化劑 Ag-CNCs 之 X 光繞射圖。由圖中可以看出在碳球上析出的銀粒子為結晶良好的 FCC 結構， 2θ 角 38.1 度為銀的 (111) 面的繞射峰、 44.3 度為銀 (200) 面繞射峰、 64.4 度與 77.3 度分別代表銀的 (220) 與 (311) 面繞射峰，而在 25 度之繞射峰為碳球之特性峰。圖 4.12 為氧化錳析出於碳球上的 X 光繞射圖為非定形結構，圖 4.13 為氧化鈷於碳球上的 X 光繞射圖，同樣也得到非定型的結構。

4.2.2 比表面積(BET)分析結果

由表 4-1，BET 的量測結果摻雜了銀的奈米碳球其表面積由 333 m^2/g 下降至 275 m^2/g ，由此可知銀粒有效的承載在高表面積之碳球上，而承載了 CoO_x 與 MnO_x 的碳米碳球比表面積也分別降至 275 m^2/g 及 99 m^2/g 。

4.2.3 ESCA 化學分析結果

分析者可由在 ESCA 能譜中各元素光電子訊號峰面積大小，來決定試片表面元素成分的原子濃度。由於 $\text{CoO}_x\text{-CNCs}$ 與 $\text{MnO}_x\text{-CNCs}$ 未能在 X 光繞射圖中有良好的結晶繞射峰，於是我們採用化學分析儀來判定 $\text{MnO}_x\text{-CNCs}$ 表面錳與氧以及 $\text{CoO}_x\text{-CNCs}$ 表面鈷與氧的原子濃度比例。利用 $\rho_n / \rho_m = (I_n / I_m)(K_m / K_n)$ 其中 ρ 值為元素的原子密度 (atoms/cm^3)、K 值代表相對靈敏度 (relative sensitivity factor)。由圖 4.14、圖 4.15 內的 Mn 訊號鋒、Co 訊號鋒、O 訊號鋒加以面積積分分析，實驗數據如表 4.5 及表 4.6。得知在 $\text{MnO}_x\text{-CNCs}$ 粉末表面 Mn : O 約為 1 : 4； $\text{CoO}_x\text{-CNCs}$ 粉末表面 Co : O 約為 1 : 4.8 左右。

4.2.4 掃描式電子顯微鏡觀測結果

圖 4.16 為 Ag-CNCs GDE 之 SEM 照片，從圖我們可以清楚觀察到奈米碳球、PTFE 以及銀粒子的分佈，其中銀粒子大小約在 150~280 nm 之間，形狀大都呈現圓形。圖 4.17 為 MnO_x -CNCs GDE 之 SEM 照片、圖 4.18 為 CoO_x -CNCs GDE 之 SEM 照片，可以分別的觀測到除了 15-30 nm 之奈米碳球與 PTFE 之外， MnO_x 與 CoO_x 為不規則的形狀、大小約在 100~150 nm 之間。

4.2.5 電化學測試結果-催化活性比較

Ag-CNCs、 MnO_x -CNCs、 CoO_x -CNCs 與未添加催化劑的奈米碳球之電催化活性表現比較可見於極化曲線 i - V 圖 4.19、催化劑的單位克數以及不同電流密度下的輸出電壓差異值於表 4.7。其中可以觀察到在四者之中，Ag-CNCs 具有最好的電催化表現，雖然在一開始的起始電壓略低於 CoO_x -CNCs 但在電流密度 50 mA/cm^2 之輸出電壓為 1.12 V、電流密度為 200 mA/cm^2 下輸出 0.88 V 的電壓值。而 MnO_x -CNCs 的電催化活性表現在電流密度 50 mA/cm^2 時輸出電壓為 1.11V，而 200 mA/cm^2 時則略低於 Ag-CNC，輸出約 0.85 V 的電壓。 CoO_x -CNCs 在低電流密度時曾有最佳的電流輸出 50 mA/cm^2 為 1.12V，起始電壓約 1.28 V，但在高電流密度下電壓降差距較大 200 mA/cm^2 下已降至 0.74 V 左右。不過三者比起未添加催化劑的奈米碳球，輸出電壓效能均有顯著

提升。

接著我們利用定電流放電來確認每一種催化劑的穩定度，電流密度由 10 mA/cm^2 ，10 分鐘至 200 mA/cm^2 ，持續放電 10 分鐘。由圖 4.20 至圖 4.22，我們可以看到在低電流放電時，放電曲線非常的穩定，在高電流密度下，也是呈現大致上直線的穩定平穩放電圖，而各電流密度下的 Ag-CNCs、 MnO_x -CNCs、與 CoO_x -CNCs 之電壓差異值可見表 4.8，放電電壓值最高者依舊是 Ag-CNCs。

4.3 利用化學還原法在奈米碳球上吸附奈米銀粒子

由上述的實驗結果可以推斷出銀粒子是很有潛力的催化劑之一，從先前的 SEM 照片可以看到銀粒子的顆粒大小約在 $150\sim 280 \text{ nm}$ ，的確有相當好的電催化性質，電化學反應是在液、固、氣三相界面的化學反應，我們相信若能將銀粒子在縮小增加其催化反應表面積，必可以達到更佳空氣陰極之電化學表現。

利用化學還原方法，將整個實驗還原溫度降低至 10°C ，減少整體溶液硝酸銀莫耳濃度，再利用螯合劑檸檬酸鈉螯合銀離子，接著利用離心過濾的方式，將還原出的銀奈米粒子有效的吸附在奈米碳球上，之後再用去離子水反覆的清洗，此方法可有效製備出小顆粒的銀粒子在碳材上，並得到較佳之電化學活性。

4.3.1 X 光繞射儀之結果討論

圖 4.23 為還原於奈米碳球上的銀粒子之 X 光繞射圖， 2θ 角 38.1 度為銀的 (111) 面的繞射峰、44.3 度為銀 (200) 面繞射峰、64.4 度與 77.3 度分別代表銀的 (220) 與 (311) 面繞射峰，22 度之繞射峰為碳球之特性峰。可以推測還原出的銀粒子為純銀且為良好的 FCC 結構。

4.3.2 穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測結果比較

圖 4.24 是用含浸法，在 700 °C 還原氣氛下還原出來的銀粒子之低倍率 TEM 照片，可以看到銀粒子為約 270 nm 直徑的球形。圖 4.25 為用上述還原法得到的銀粒子分佈在碳球中的低倍率 TEM 照片，圖 4.26 為銀粒子之高解析度的 TEM 照片(HRTEM)，其中銀粒子均勻分佈於奈米碳球之中，大致上均為 5~10 nm，最大至 18 nm 左右的球形粒子。

4.3.3 掃瞄式電子顯微鏡觀測結果

從圖 4.27 奈米銀-奈米碳球(nano Ag-CNCs)之 SEM 觀測照片中，與原本圖 4.2 奈米碳球粉末的 SEM 比較之下，可以很清楚的發現有很多小於 10 或將近 10 nm 左右的小顆粒分佈在奈米碳球之中，由上述

TEM 照片的觀測結果我們可以知道銀奈米粒子的大小大部分都是小於奈米碳球 (直徑 15~25 nm)，因此推斷這些小顆粒應該是奈米銀粒子之分佈。

4.3.4 空氣陰極極化曲線測試 (*i*-V curve) 及定電流放電曲線

我們將製作好的奈米 Ag-CNCs 的氣體擴散電極，測試其陰極極化曲線，並與先前的兩種銀觸媒承載量與為催化的 CNCs 的測試結果一起做比較圖，如圖 4.28 所示，我們可以清楚的看到 nano Ag-CNCs 的銀承載量為每單位平方公分 1 毫克銀 (1 mg/cm^2) 其對於氧氣還原反應的電催化活性有顯著的效果，於電壓 1.30 V 開始，在 10 mA/cm^2 電流密度下輸出電壓為 1.27 V， 50 mA/cm^2 電流密度下輸出電壓為 1.17 V，在高電流密度下輸出電壓為 0.95 V (各電流密度下的輸出電壓可見表 4.9)，且比起承載量每平方公分 3.64 毫克之 Ag-CNCs 效果更好。圖 4.29 為 nano Ag-CNCs 的定電流放電圖，可以觀察到從低電流密度至高電流密度放電下，均呈現穩定的電壓輸出。

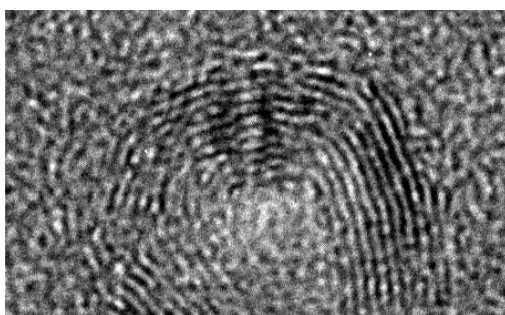


圖 4.1. 高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)下之奈米碳球【54】。

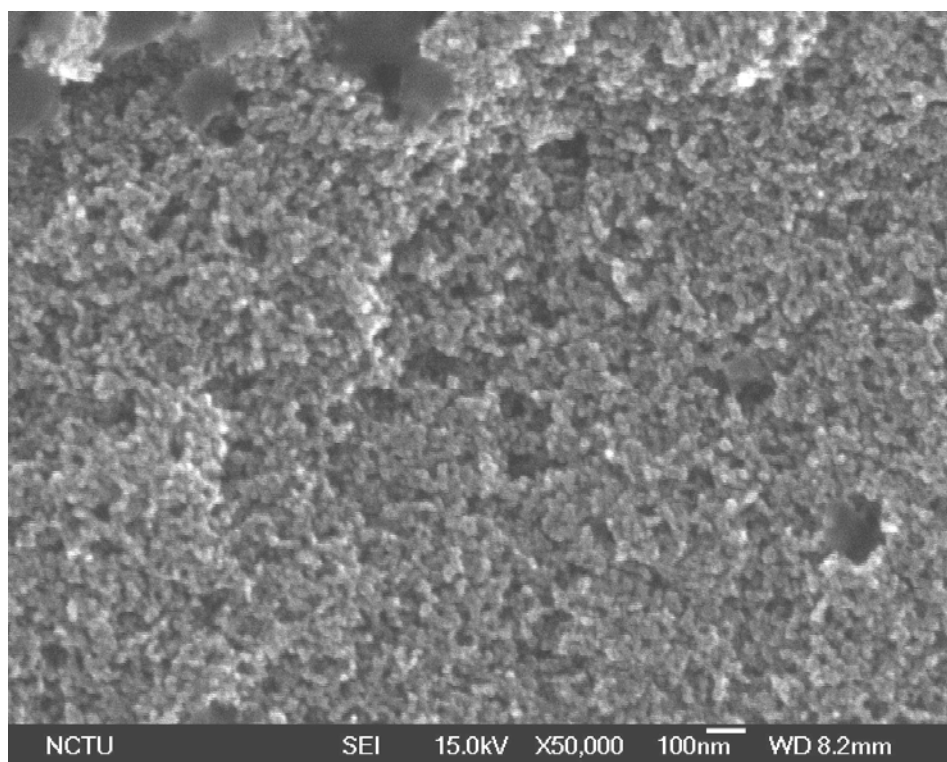


圖 4.2. 掃描式電子顯微鏡下之奈米碳球粉末。

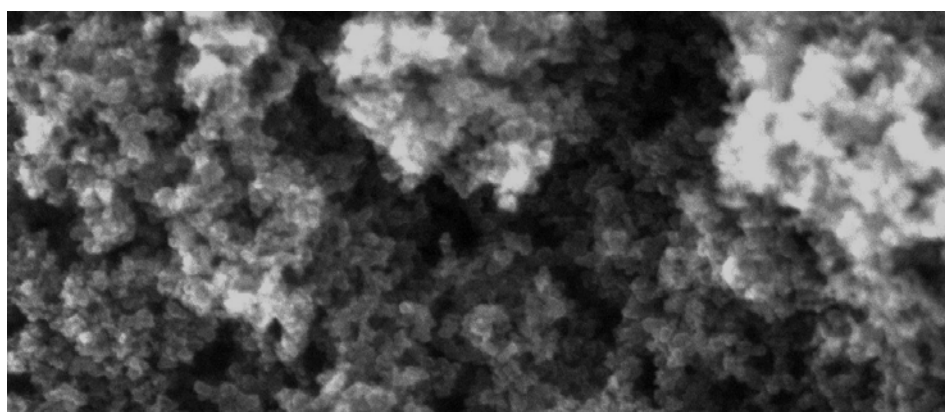


圖 4.3. 掃描式電子顯微鏡下之 BP2000 粉末。

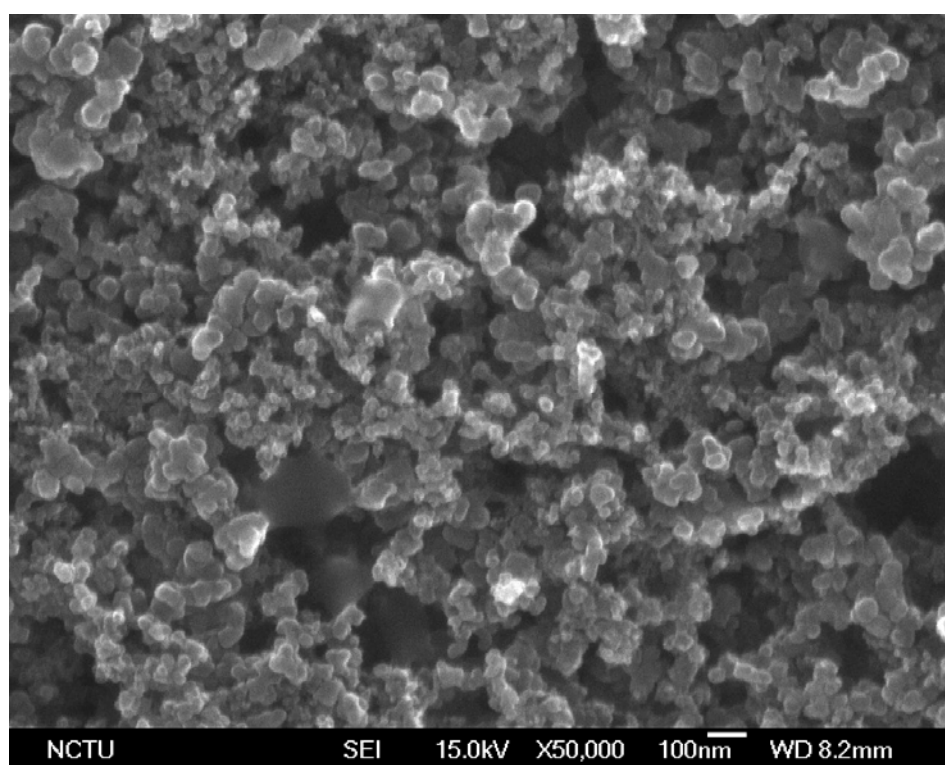


圖 4.4. 掃描式電子顯微鏡下之 XC72 粉末。

Sample ID	比表面積 specific surface area (m ² /g)
-----------	--

Carbon nanpcapsules(CNCs)	333
Vulcan XC72	254
BP2000	1500
Ag-CNCs	275
CoOx-CNCs	298
MnOx-CNCs	99

表 4.1 比表面積 BET 測量結果列表。

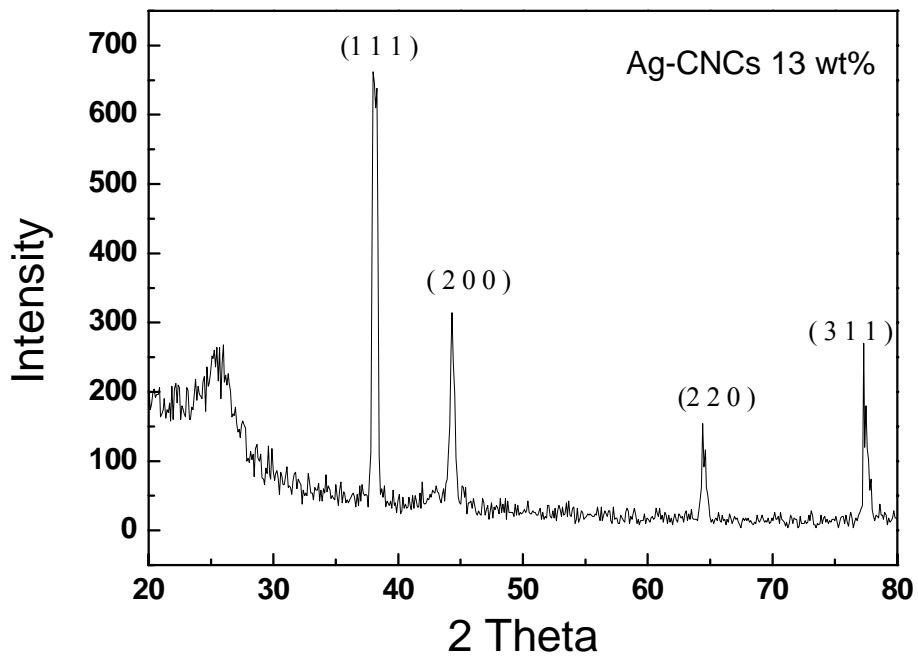


圖 4.5 Ag-CNCs (Ag 佔 13 wt%)之 XRD 繞射圖。

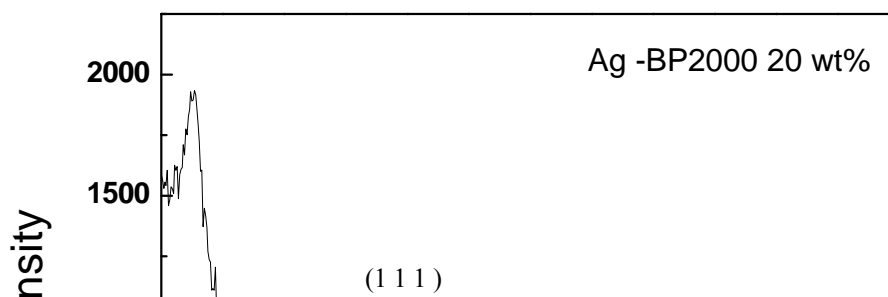


圖 4.6 Ag-BP2000 (Ag 佔 20 wt%)之 XRD 繞射圖。

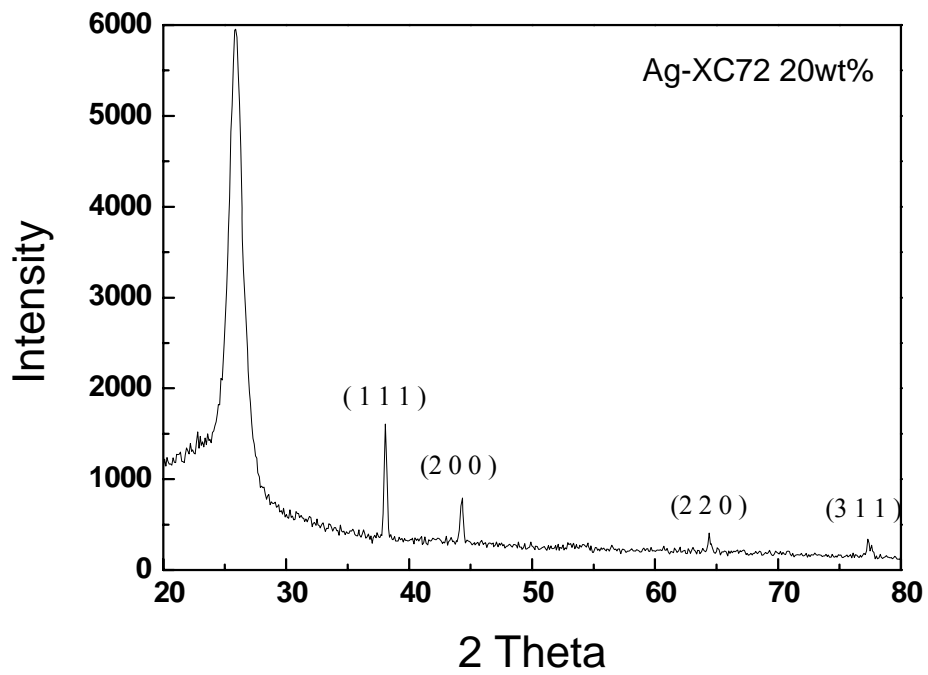


圖 4.7 Ag-XC72 (Ag 佔 20 wt%)之 XRD 繞射圖。

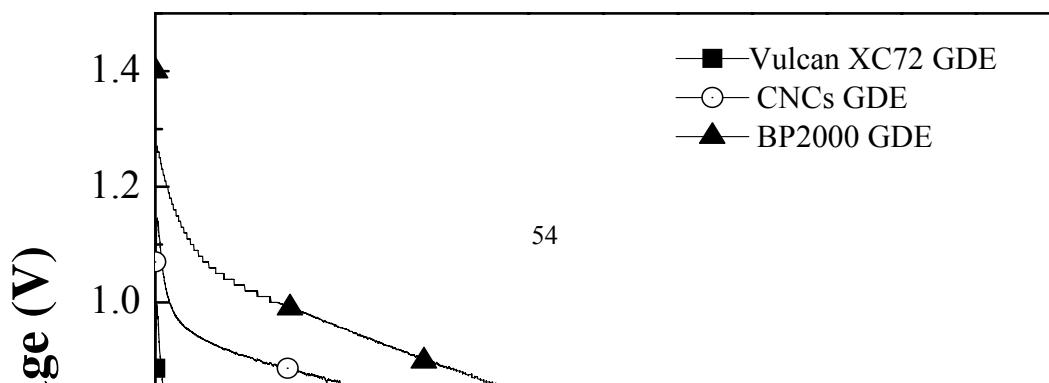


圖 4.8 不同碳載體之陰極極化曲線圖。

sampleID / catalyst loading	<i>i</i> -V curve / 輸出電壓(V)				
	電流密度 (mA/cm ²)				
	10	50	100	150	200
CNCs/ NA	0.96	0.88	0.81	0.74	0.68
XC72/ NA	0.78	0.77	0.73	0.68	0.59
BP2000/ NA	1.12	0.98	0.88	0.79	0.65

表 4.2 不同碳載體之 *i*-V 極化曲線輸出電壓差異表。

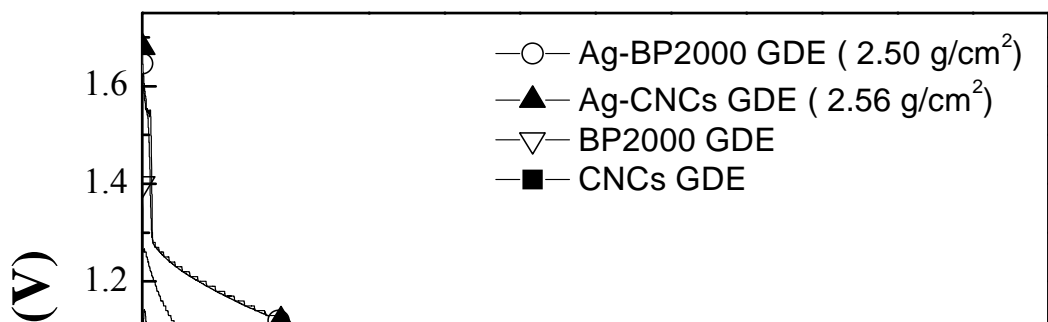


圖 4.9 Ag-CNCs 與 Ag-BP2000 之陰極極化曲線圖

sample ID/catalyst loading	<i>i</i> -V curve / 輸出電壓(V)				
	電流密度 mA/cm ²				
	10	50	100	150	200
CNCs/ NA	0.96	0.88	0.81	0.74	0.68
BP2000/ NA	1.12	0.98	0.88	0.79	0.65
Ag-CNCs /2.56mg/cm ²	1.24	1.07	0.99	0.89	0.81
Ag-BP2000 /2.50mg/cm ²	1.24	1.11	0.99	0.90	0.80

表 4.3. Ag-CNCs 與 Ag-BP2000 之 *i*-V 極化曲線輸出電壓差異表。

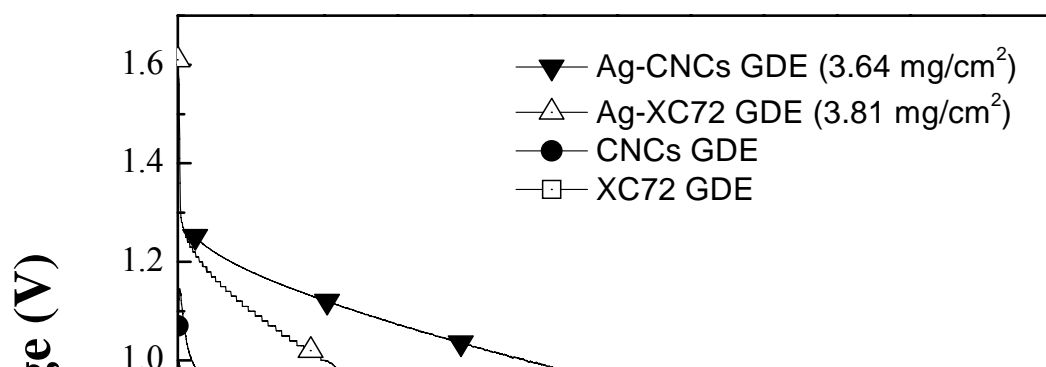


圖 4.10 Ag-XC72 與 Ag-CNCs 之陰極極化曲線圖。

sample ID/catalyst loading	<i>i</i> -V curve / 輸出電壓(V)				
	電流密度 mA/cm ²				
	10	50	100	150	200
CNCs/ NA	0.96	0.88	0.81	0.74	0.68
XC72/ NA	0.78	0.77	0.73	0.68	0.59
Ag-CNCs/ 3.64mg/cm ²	1.23	1.12	1.03	0.95	0.88
Ag-XC72/ 3.81mg/cm ²	1.18	1.00	0.85	0.74	0.67

表 4.4. Ag-CNCs 與 Ag-XC72 之 *i*-V 極化曲線輸出電壓差異表。

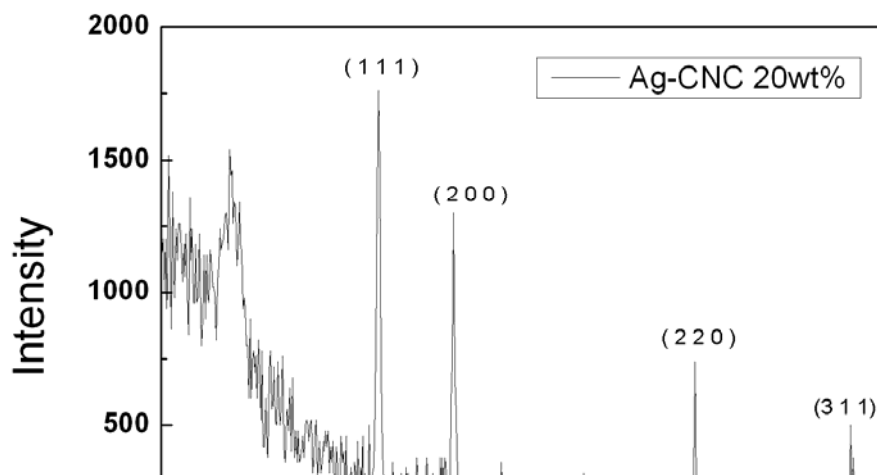


圖 4.11 Ag-CNCs (Ag 佔 20 wt%)之 XRD 繞射圖

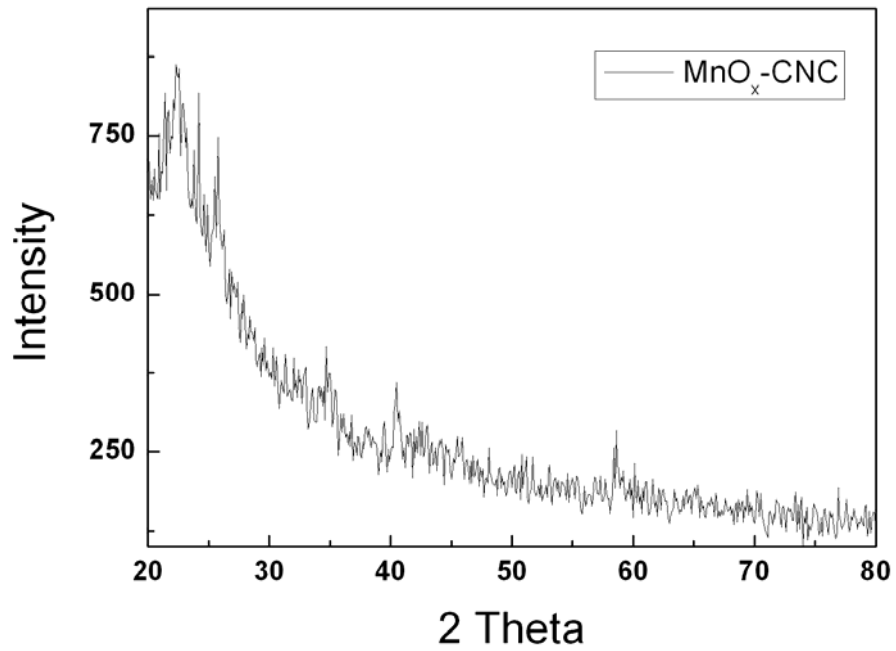


圖 4.12 MnO_x-CNCs 之 XRD 繞射圖

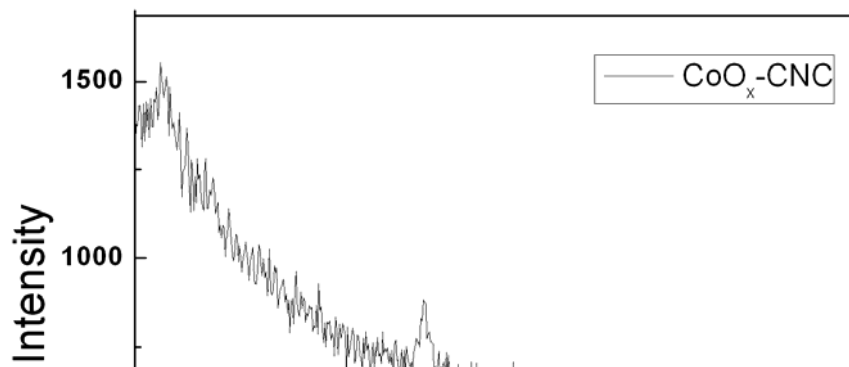


圖 4.13 CoO_x-CNCs 之 XRD 繞射圖

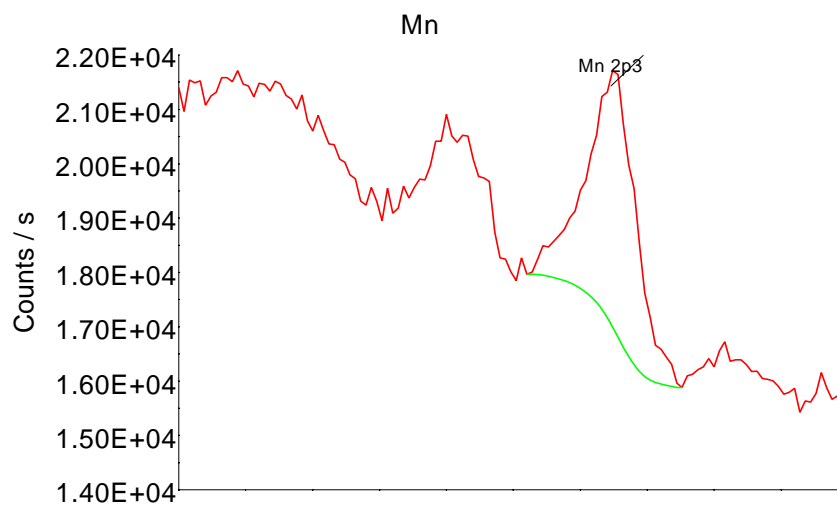


圖 4.14 MnO_x-CNC 之 ESCA 能譜圖。

Name	Start BE	Peak BE	End BE	Height Counts	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Area (N)	Atom%
C 1s	290	284.95	282	44095.4	1.48	104393.8	174.1	81.03
O 1s	537.4	530.84	527.8	7181.63	2.39	35016.07	32.74	15.24
Mn 2p3	649	642.49	637.4	4667.79	3.81	20715.61	8.03	3.74

表 4.5. MnO_x-CNCs 之 ESCA 表面分析結果列表。

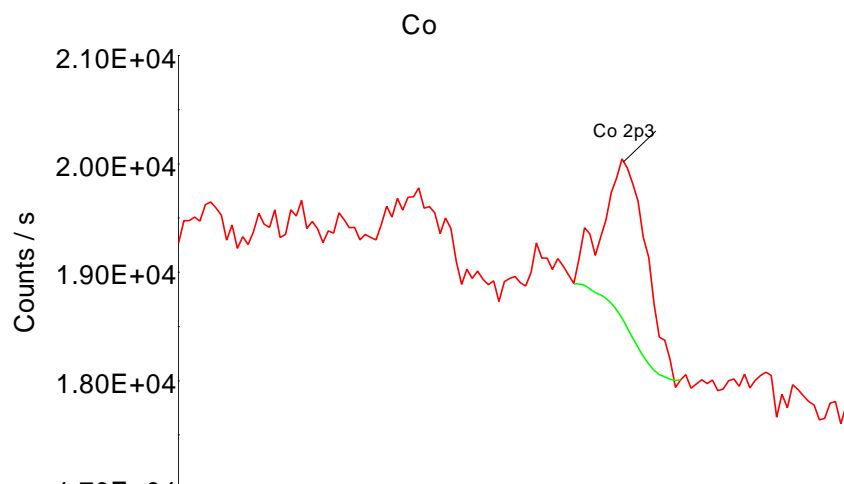


圖 4.15 CoO_x-CNC 之 ESCA 能譜圖

Name	Start BE	Peak BE	End BE	Height Counts	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Area (N)	Atom %
C 1s	289.2	285.26	282	39852.16	1.95	91157	152.1	91.31
O 1s	537	533.14	529.2	3095.46	3.76	12771.26	12	7.2
Co 2p3	785.4	781.33	777.4	1485.53	3.51	5728.31	2.47	1.48

表 4.6. CoO_x-CNCs 之 ESCA 表面分析結果列表

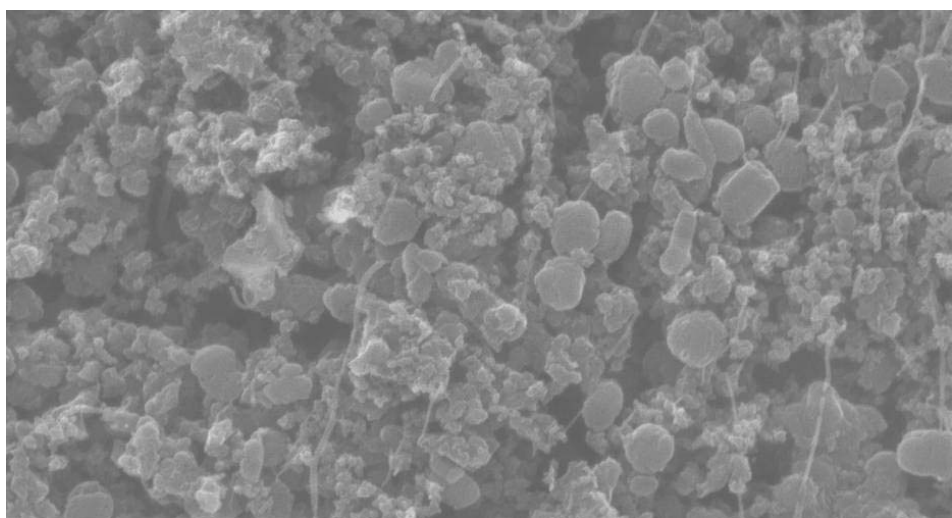


圖 4.16. 掃描式電子顯微鏡下之 Ag-CNCs GDE。

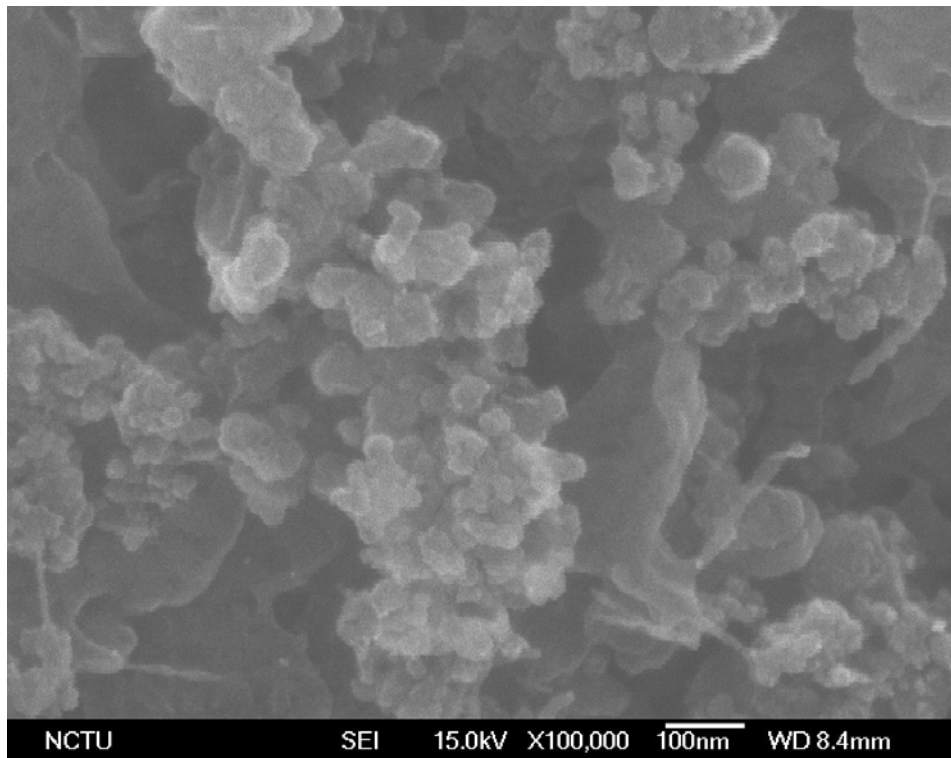


圖 4.17. 掃描式電子顯微鏡下之 MnO_x -CNCs GDE。

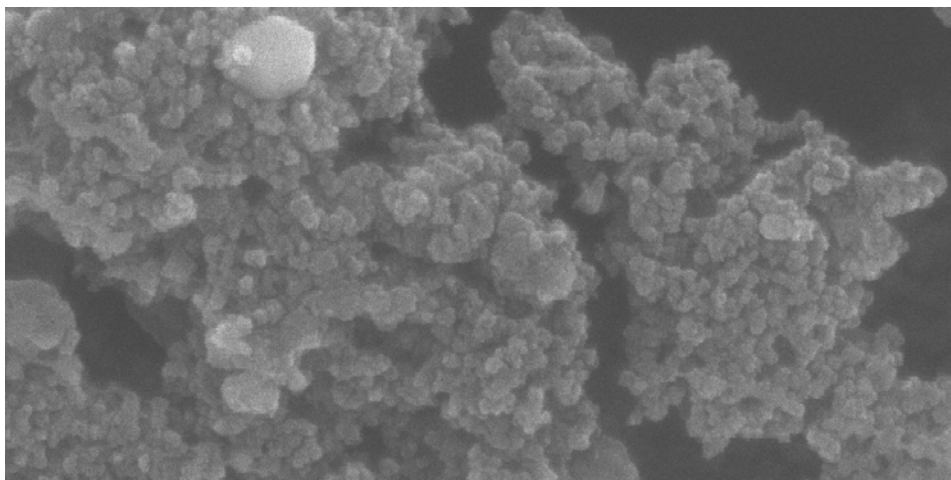


圖 4.18. 掃描式電子顯微鏡下之 CoO_x -CNCs GDE。

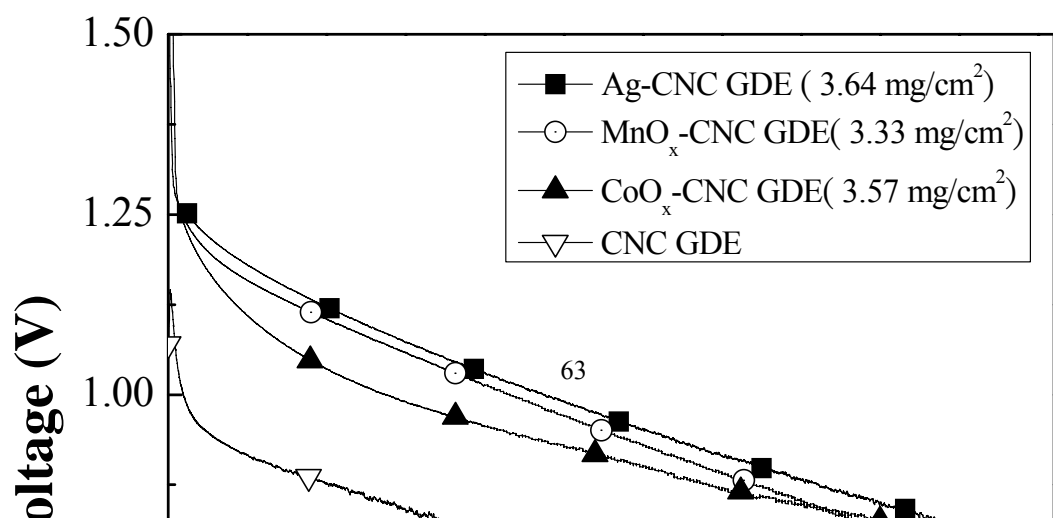


圖 4.19. Ag-CNCs、MnO_x-CNCs 及 CoO_x-CNCs 之陰極極化曲線圖。

sample ID/catalyst loading	<i>i</i> -V curve / 輸出電壓(V)				
	電流密度 mA/cm ²				
	10	50	100	150	200
CNCs/ NA	0.96	0.88	0.81	0.74	0.68
Ag-CNCs /3.64mg/cm ²	1.23	1.12	1.03	0.95	0.88
MnO _x -CNCs /3.33mg/cm ²	1.21	1.11	1.01	0.93	0.85
CoO _x -CNCs /3.57mg/cm ²	1.28	1.12	0.99	0.87	0.74

表 4.7. CNCs 上不同催化劑之 *i*-V 極化曲線輸出電壓差異表。

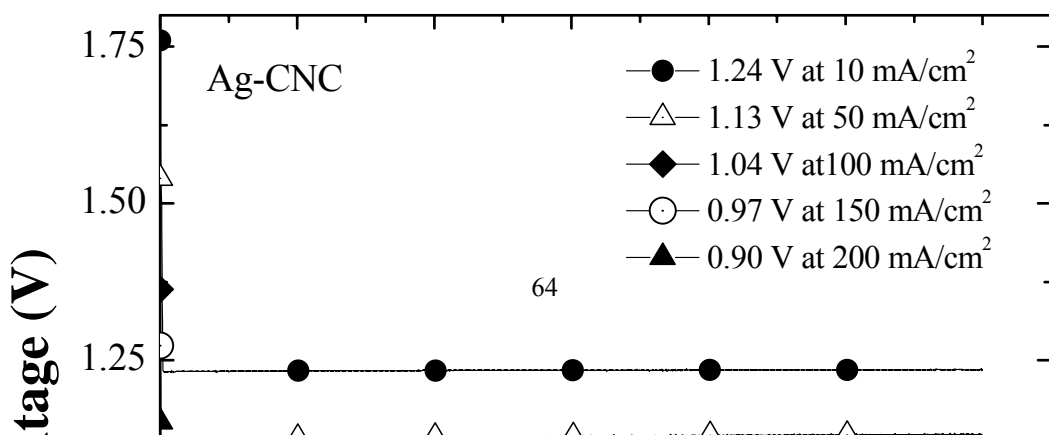


圖 4.20. Ag-CNCs GDE 之定電流放電圖

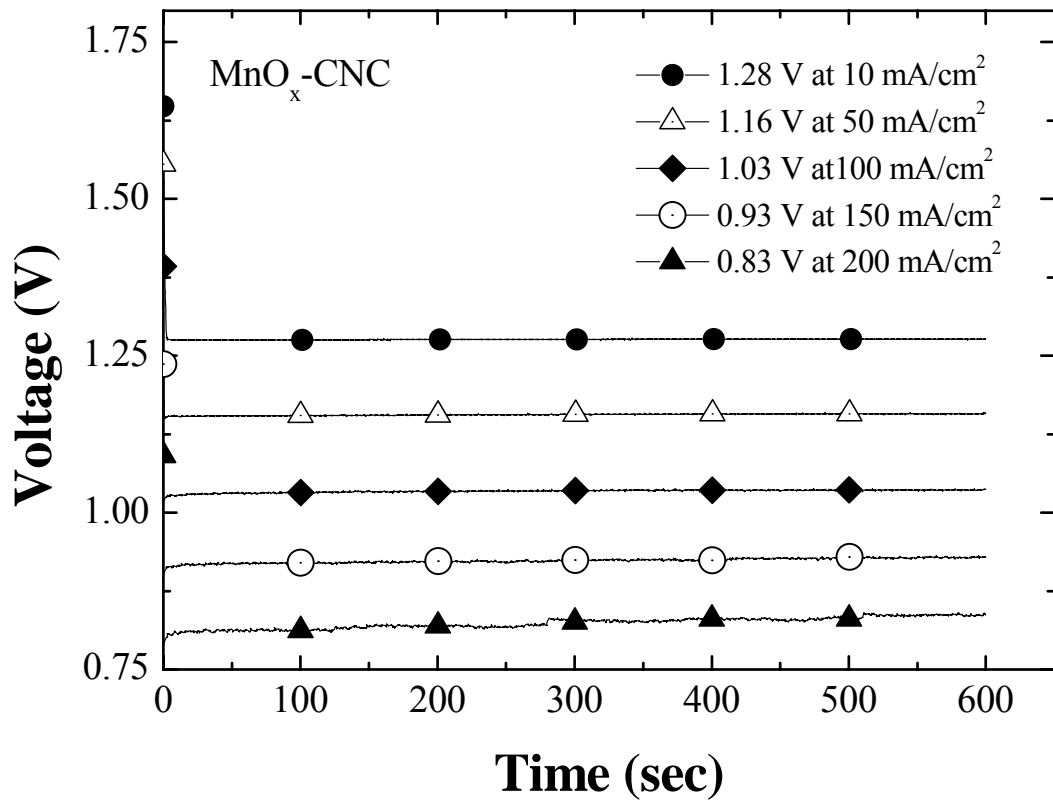


圖 4.21. MnO_x-CNCs GDE 之定電流放電圖。

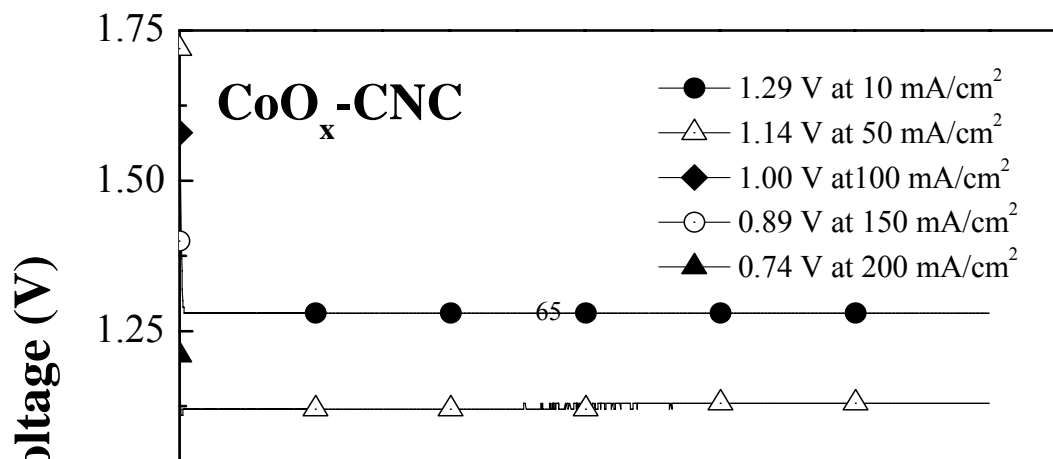


圖 4.22. CoO_x-CNCs GDE 之定電流放電圖

表 4.8 定電流放電實驗下之不同催化劑電壓差異表

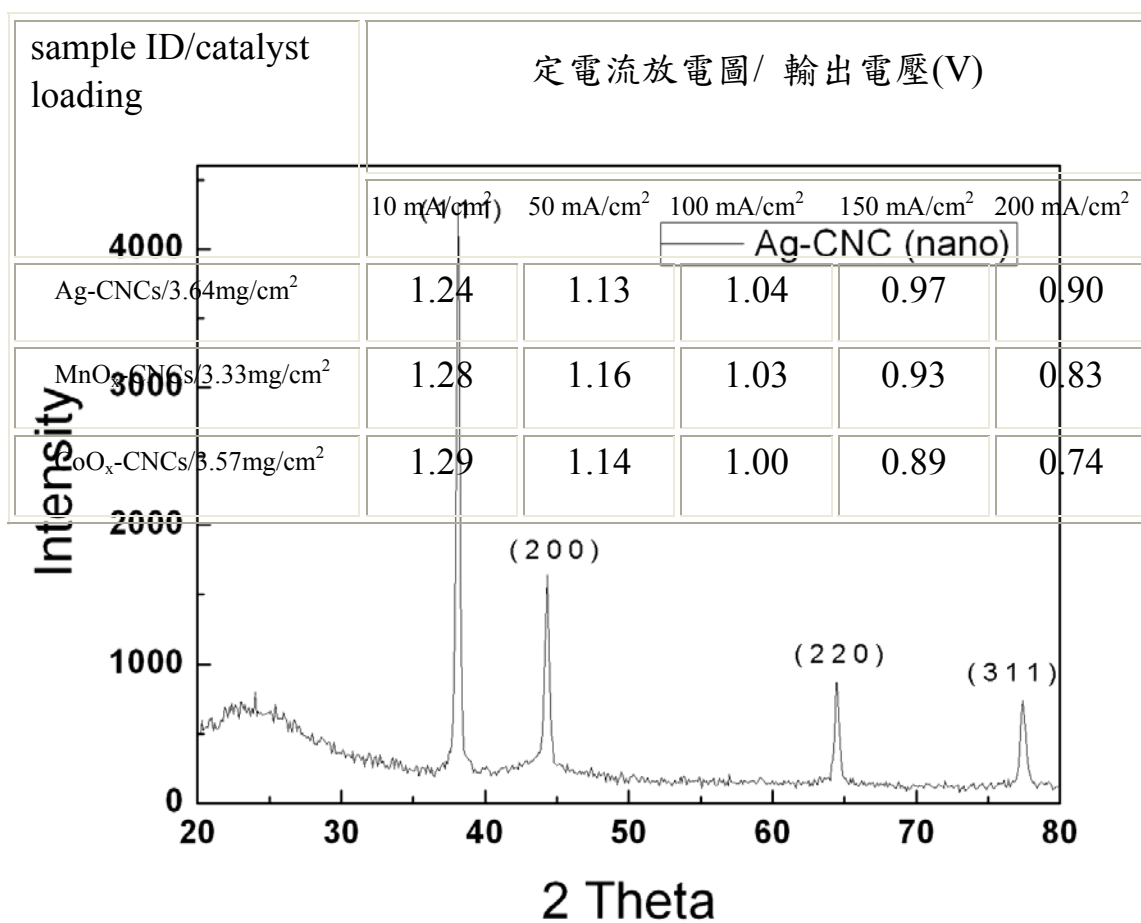


圖 4.23. Nano Ag-CNCs 之 XRD 繞射圖

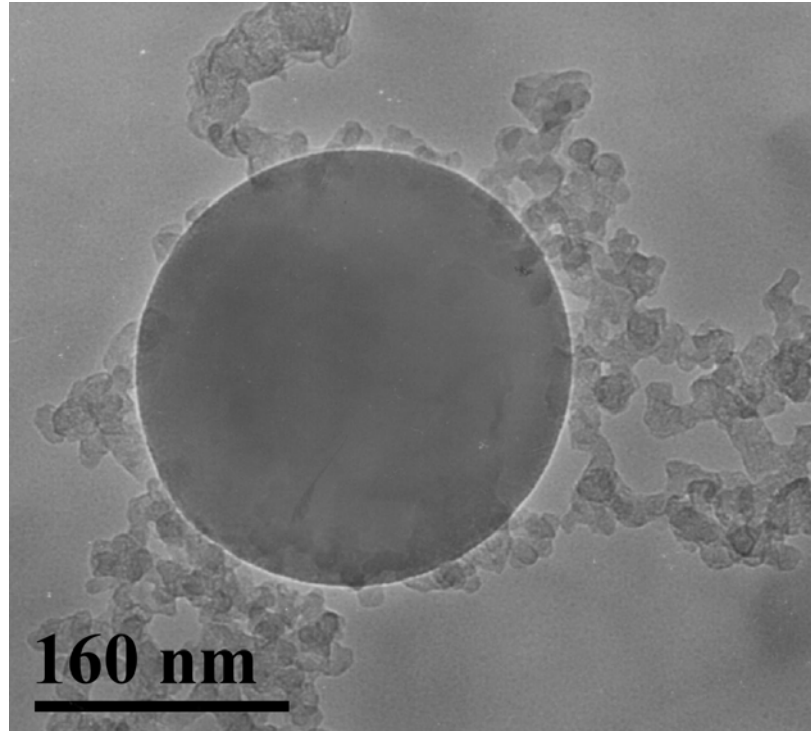


圖 4.24 穿透式電子顯微鏡下的含浸法 Ag-CNCs。

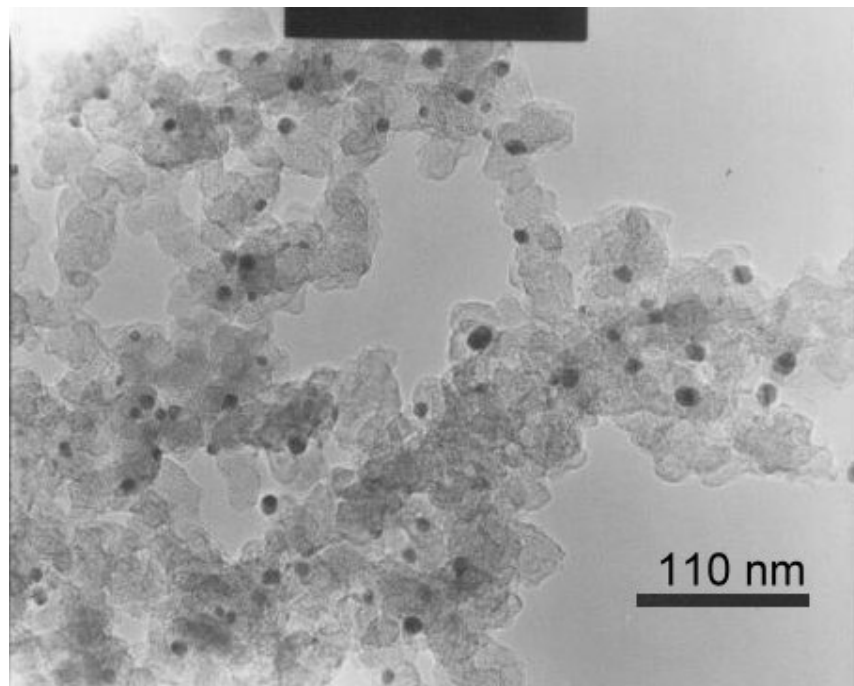


圖 4.25 穿透式電子顯微鏡下的化學還原法 nano Ag-CNC

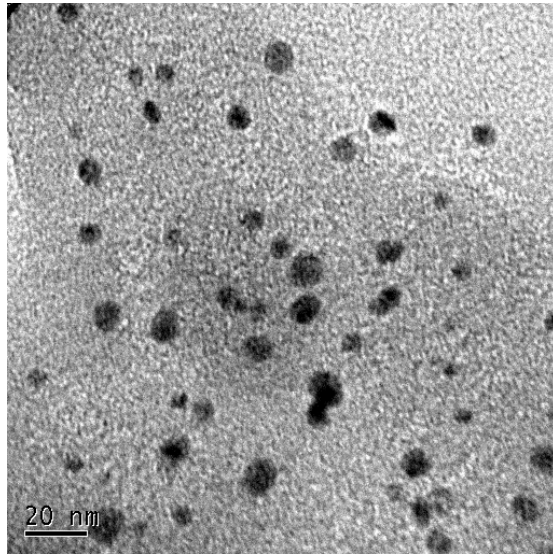


圖 4.26.nano Ag-CNC 之高解析度 TEM 照片

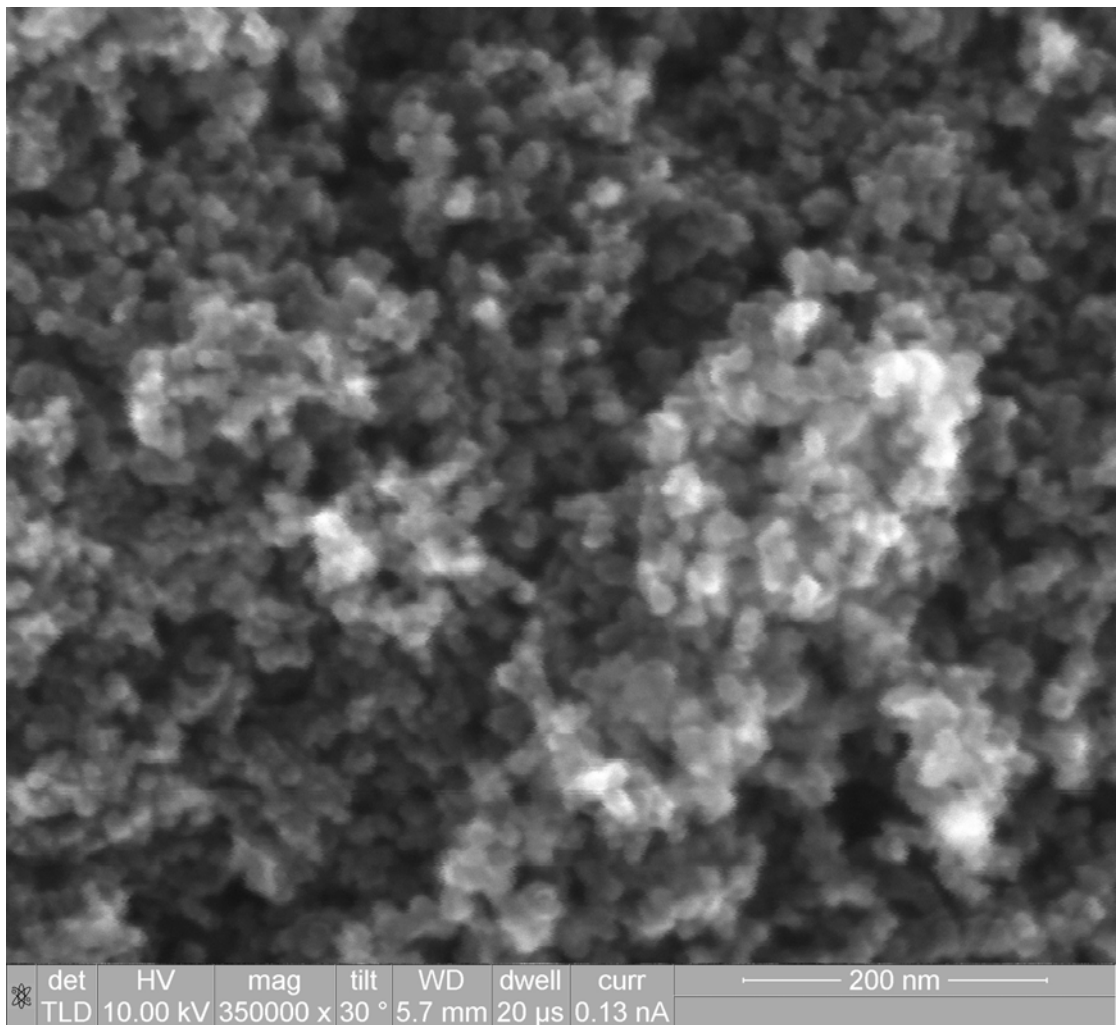


圖 4.27.掃瞄式電子顯微鏡下之 nano Ag-CNCs。

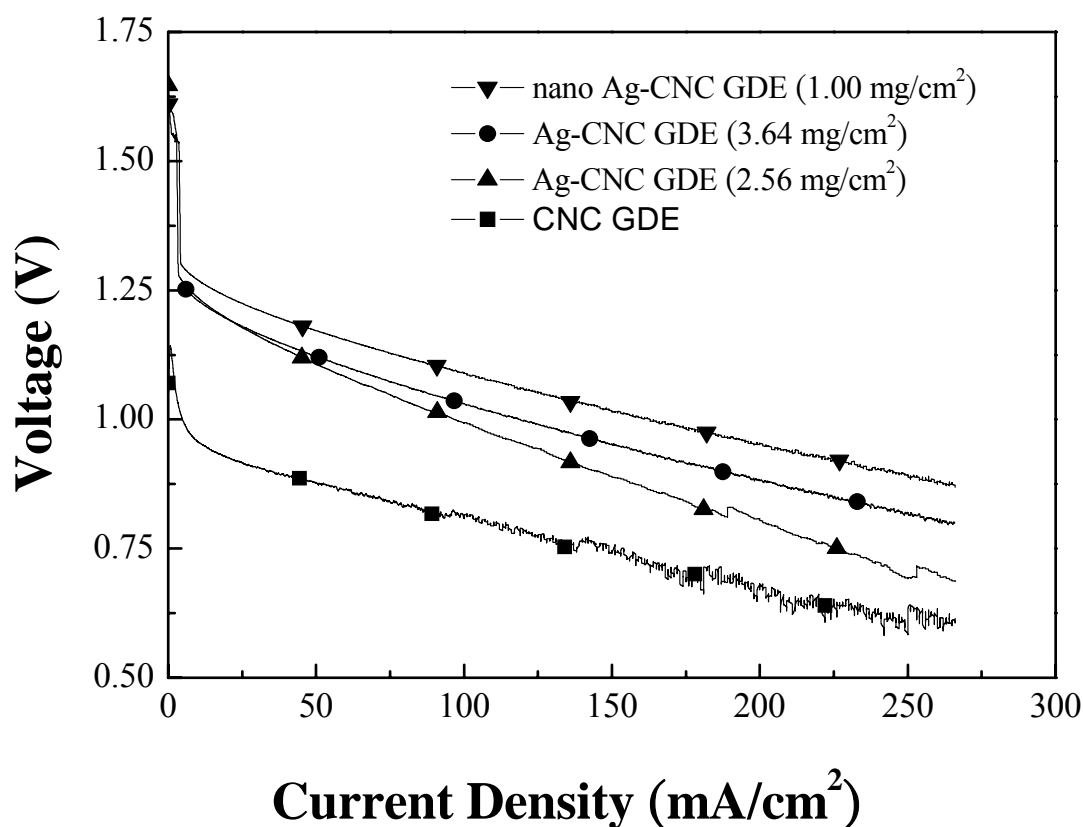


圖 4.28 Nano Ag-CNCs 之陰極極化曲線比較圖。

sample ID /catalyst loading	<i>i</i> -V curve / 輸出電壓(V)				
	電流密度 mA/cm ²				
	10	50	100	150	200
CNCs/ NA	0.96	0.88	0.81	0.74	0.68
Ag-CNCs /2.56mg/cm ²	1.24	1.07	0.99	0.89	0.81
Ag-CNCs /3.64mg/cm ²	1.23	1.12	1.03	0.95	0.88
nano Ag-CNCs /1.0mg/cm ²	1.27	1.17	1.09	1.01	0.95

表 4.9. Nano Ag-CNCs 與含浸法 Ag-CNCs 之極化曲線電壓差異表。

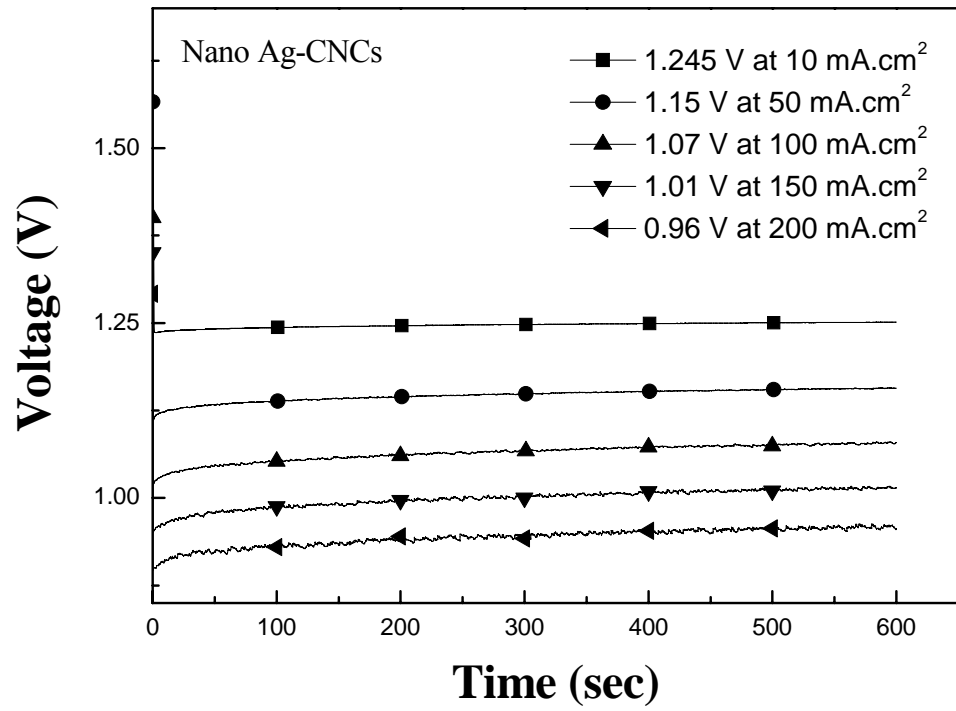


圖 4.29. Nano Ag-CNCs 之定電流放電圖。

第五章 結論與建議

5.1 實驗結果探討

1. 奈米碳球本身為高表面積之球形碳粒，從 TEM 照片中可看出表層為石墨結構，此有助於傳導電性；而空心的內層有效降低密度、球形的碳球使整個電極能有效緊密堆積。由實驗結果得知，雖然奈米碳球 CNCs 之比表面積 ($333 \text{ m}^2/\text{g}$) 高於活性碳黑 XC72 ($254 \text{ m}^2/\text{g}$)，在極化曲線 i - V 圖中其電催化性較佳。然而相較於比表面積高出將近 4 倍的 BP2000 ($1500 \text{ m}^2/\text{g}$)，CNCs 的電催化活性由於比表面積效應的影響，在低電流密度時雖不及 BP2000，但在高電流密度下，兩者 i - V 極化曲線有趨近的傾向，甚至在 $175 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 之後，電壓值略高於 BP2000。顯示出 CNCs 在本質上的催化性確實比這兩種商用碳材好，不單只是比表面積效應的影響。
2. CNCs、BP2000、XC72 作為觸媒載體方面，三者以同樣的製程含浸銀粒子，在電催化活性上，在相似的催化劑承載量下，Ag-CNCs 輸出電壓的增加量皆優於 Ag-BP2000 以及 Ag-XC72，這顯示 CNCs 相較於其他兩者為更優良的觸媒載體。與尚未添加催化劑的 CNCs 電極相較之下，有銀粒子的添加的確會提高電極的效能，並且從 X 光繞射圖可看出我們以含

浸法製備的銀粒子有良好的 FCC 結構。

3. 由實驗數據中，以 CNCs 作為觸媒載體，利用含浸法承載氧化錳、氧化鈷這兩種常見的氧氣還原反應觸媒以及銀粒子，結果顯示銀粒子的催化活性在三者之上。另外我們可以由 SEM 圖觀測到以含浸法製備的銀粒子直徑為 150~250 nm 的球形粒子，而製備的氧化錳以及氧化鈷顆粒大小為約 100 nm 上下的不規則塊狀，且從 X-ray 繞射圖顯示為非晶質的結構。進一步利用化學分析原子儀 (ESCA) 作粉末的表面分析與定性，得到錳與氧的原子比例為 1；3.5；鈷與氧的原子比例為 1；4。
4. 進一步利用化學還原法製備的奈米銀粒子，於 TEM 照片中可觀測到其大致均勻分散於奈米碳球之中，其大小 60% 以上皆小於 10 nm。而電化學分析數據顯示，其催化劑承載量由原本的 3.64 mg/cm^2 下降至 1.00 mg/cm^2 ，整體的輸出電壓皆有顯著提升。在高電流密度 200 mA/cm^2 下，其輸出電壓值從原本的 0.88 V 提升至 0.95 V，推測是由於銀粒子顆粒縮小進一步提高其催化有效表面積所致。

參考文獻

- [1]. M. Stuve, 'Fuel Cell Engineering Course Notes', 1998.

- [2]. B.C.H. Steele, A. Heinzl, 'Materials for fuel cell technologies', Nature, v414, p.345, 2001.
- [3]. K.Kordesch: 'Ulmann's encyclopedia of industrial chemistry', Vol.A12, p.82, John Wiley & Sons, 1987.
- [4]. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, 'Fuel cell handbook', p.540, John Wiley & Sons, 1993.
- [5]. J. O'M. Bockris and S. Srinivasan, 'Fuel Cell', p.179, McGraw-Hill, 1993.
- [6]. S. Litster and G. McLean, 'PEM fuel cell electrodes', J. Power Sources, v130, p.61, 2004.
- [7]. G.F. McLean ., T. Niet, S. Prince-Richard, and N. Djilali, 'An assessment of alkaline fuel cell technology', International Journal of Hydrogen Energy, v27, p.507, 2002.
- [8]. 周震濤，王剛，「電池」，v33，p.6，2003。
- [9]. 劉霖錡，「鋅空氣電池空氣極的製備與性能」，私立逢甲大學碩士論文. 2003
- [10]. Massoud Pirjamali, Yohannes Kiros，J. Power Sources, v109, p.446, 2002.
- [11]. Mario Maja, Claudio Orecchia, Morela Strano, Paolo Tosco, Marco Vanni, Electrochim. Acta., v46, p.423, 2000
- [12]. 辛毓真，「鑷鈣銅氧相關系列催化劑在鋅-空氣電池中還原反應之研究」，國立交通大學碩士論文，2006。
- [13]. 呂秉錚，「可機械充電式鋅空氣電池之電鍍鋅電極製程與其電

- 化學行為之研究」，國立清華大學碩士論文. 2001.
- [14]. Eniya Listiani Dewi, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide, and Eishun Tsuchida, *J. Power Sources*, v115, p.149, 2003.
- [15]. K. Tomantschger, R. Findlay, M. Hanson, K. Kordes, S. Srinivasan, 'Degradation modes of alkaline fuel cells and their components', *J. Power Sources*, v39, p.21, 1992.
- [16]. N. Staud, P.N. Ross, 'The corrosion of carbon black anodes on alkaline electrolyte', *J. Electrochem. Soc.*, v133, p.1079, 1986.
- [17]. T.J. Schmid, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, 'Rotating disk electrode measurements on the CO tolerance of a high-surface area Pt/vulcan carbon fuel cell catalyst', *J. Electrochem. Soc.*, v146, p.1296, 1999.
- [18]. G. Nadeau, X.Y. Song, M. Masse, A. Guerfi, G. Brisard, K. Kinoshita, K. Zaghbi, 'Effect of heat-treatment and additives on the particles and carbon fibers as anodes for lithium-ion batteries', *J. Power Sources*, v108, p.86, 2002.
- [19]. R. Yang, X. Qiu, H. Zhang, J. Li, W. Zhu, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, 'Monodispersed hard carbon spherules as a catalyst support for the electrooxidation of methanol', *Carbon*, v43, p.11, 2005.
- [20]. A.L. Dicks: 'The role of carbon in fuel cells', *J. Power Sources*, v156, p.128, 2006.
- [21]. S. Iijima, 'Helical microtubules of graphitic carbon', *Nature*, v354, p.56, 1991.
- [22]. T.C. Liu, Y.Y. Li, 'Synthesis of carbon nanocapsules and carbon nanotubes by an acetylene flame method' *Carbon*, v44, p.2405 2006.
- [23]. A. Kongkanand, S. Kuwabata, G. Girishkumar, P. Kamat,

- 'Single-wall carbon nanotubes supported platinum nanoparticles with improved electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction', Langmuir, v22, p.2392, 2006.
- [24]. H. Huang, W. Zhang, M. Li, Y. Gan, J. Chen, Y. Kuang, 'Carbon nanotubes as a secondary support of a catalyst layer in a gas diffusion electrode for metal air batteries', J. Colloid and Interface Sci., v284, p.593, 2005.
- [25]. E. Yeager, 'Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure', J. Mol. Catal., v38, p.5, 1986.
- [26]. J. Maruyama , M. Inaba, and Z. Ogumi, 'Rotating ring-disk electrode study on the cathodic oxygen reduction atNafion®-coated gold electrodes', Journal of Electroanalytical Chemistry, v 458, p.175–182, 1998.
- [27]. U.A. Paulus , T.J. Schmidt , H.A. Gasteiger , and R.J. Behm, 'Oxygen reduction on a high-surface area Pt:Vulcan carboncatalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study', Journal of Electroanalytical Chemistry, v495, p.134–145, 2001.
- [28]. Kinoshita, and Kim, 'Electrochemical oxygen technology' , John Wiley & Sons, New York,1992.
- [29]. J. R. Goldstein, and A. C. C. Tseung, Nature., v222, p. 869. 1969.
- [30]. U. R. Evans, Nature, v218, p.602, 1968.
- [31]. A. C. C. Tseung, and H. L. Bevan, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v45, p. 429, 1973.
- [32]. Y. Matsumoto, H. Yoneyama, and H. Tamura, Bull. Chem. Soc.Jpn., v51 , p.1927, 1978.

- [33]. Y. Matsumoto, and E. Sato, *Electrochimica Acta*, v25,p.585, 1980
- [34]. X. Li, I.-M. Hsing, ‘The effect of the Pt deposition method and the support on Pt dispersion on carbon nanotube’. *Electrochim. Acta*, v51, p.5250, 2006.
- [35]. E. Lafuente, E. Muñoz, A.M. Benito, W.K. Maser, M.T. Martínez, F. Alcaide, L. Ganborena, I. Cendoya, O. Miguel, J. Rodríguez, E.P. Urriolabeitia, and R. Navarro, Single-walled carbon nanotube-supported platinum nanoparticles as fuel cell electrocatalysts. *J. Mater. Res.*, v21, p.2841, 2006.
- [36]. J. Ding, K.Y. Chan, J. Ren, and F.S. Xiao, ‘Platinum and platinum–ruthenium nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon and their electrocatalytic performance for fuel cell reactions’. *Electrochim. Acta*, v50, p.3131, 2005.
- [37]. S. Gamburgzev, K. Petrov, and A.J. Appleby, ‘Silver–carbon electrocatalyst for air cathodes in alkaline fuel cells’, *J. Appl. Electrochem.*, v32, p.805, 2002.
- [38]. K.-S. Chou, C.-Y. Ren, Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method’, *Mater. Chem. Phys.*, v64, p.241, 2000.
- [39]. Z. Tang, S. Liu, S. Dong, and E. Wang, ‘Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles on functional carbon surface’, *J. Electroanal. Chem.*, v502, p.146, 2001.
- [40]. S. Ardizzone, M. Falcicola, and S. Trasatti, ‘Effect of the nature of the precursor on the electrocatalytic properties of thermally prepared ruthenium oxide’, *J. Electrochem. Soc.*, v136, p.1545, 1989.
- [41]. V.S. Bagotzky, N.A. Shumilova, and E.I. Khrushcheva,

- ‘Electrochemical oxygen reduction on oxide catalysts’. *Electrochim. Acta*, v21, p.919, 1975.
- [42]. Z.D. Wei, W.Z. Huang, S.T. Zhang, J. Tan, ‘Induced effect of Mn_3O_4 on formation of MnO_2 crystals favorable to catalysis of oxygen reduction’. *J. Appl. Electrochem.*, v30, p.1133, 2000.
- [43]. S.K. Tiwari, P. Chartier, R.N. Singh, ‘Preparation of perovskite-type oxides of cobalt by the malic acid aided process and their electrocatalytic surface properties in relation to oxygen evolution’. *J. Electrochem. Soc.*, v142, p.148, 1995.
- [44]. S. Müller, K. Striebel, and O. Haas, ‘ $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$: a stable and powerful catalyst for bifunctional air electrodes’, *Electrochim. Acta*, v39, p.1661, 1994.
- [45]. N.L. Wu, W.R. Liu, and S.J. Su, ‘Effect of oxygenation on electrocatalysis of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$ in bifunctional air electrode’, *Electrochim. Acta*, v48, p.1567, 2003.
- [46]. C.K. Lee, K.A. Striebel, F.R. McLarnon, E.J. Cairns, ‘Thermal treatment of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ perovskites for bifunctional air electrodes’. *J. Electrochem. Soc.*, v144, p.3801, 1997.
- [47]. J.O’M. Bockris and T. Otagawa, ‘The electrocatalysis of oxygen evolution on perovskites’. *J. Electrochem. Soc.*, v131, p.290, 1984.
- [48]. J. Ponce, J.-L. Rehspringer, G. Poillerat, J.L. Gautier, ‘Electrochemical study of nickel–aluminium–manganese spinel $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Electrocatalytical properties for the oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction in alkaline media’. *Electrochim Acta*, v46, p.3373, 2001.
- [49]. M. Sugawara, M. Ohno, and K. Matsuki, ‘Oxygen reduction

- catalysis of Mn–Co spinel oxides on a graphite electrode in alkaline solution’, J. Mater. Chem., v7, p.833, 1997.
- [50]. M.E. Baydi, S.K. Tiwari, R.N. Singh, J.– L. Rehspringer, P. Caritier, J.F. Koenig, and G. Poillerat, ‘High specific surface area nickel mixed oxide powders LaNiO_3 (perovskite) and NiCo_2O_4 (spinel) via sol-gel type routes for oxygen electrocatalysis in alkaline media’. J. Solid State Chem., v116, p.157, 1995.
- [51]. F. Zhao, F. Harnisch, U. Schröder, F. Scholz, P. Bogdano, and I. Herrmann, ‘Application of pyrolysed iron(II) phthalocyanine and CoTMPP based oxygen reduction catalysts as cathode materials in microbial fuel cells’. Electrochem. Commun., v7, p.1405, 2005.
- [52]. 辛毓真，「鑷鈣銅氧相關系列催化劑在鋅-空氣電池中還原反應之研究」，國立交通大學碩士論文，2006
- [53]. 汪建民主編，「材料分析」，中國材料科學學會. 2004.
- [54]. T.C. Liu, Y.Y. Li, ‘Synthesis of carbon nanocapsules and carbon nanotubes by an acetylene flame method’ Carbon, v44, p.2405 2006