

國立台灣師範大學化學系
Department of Chemistry,
National Taiwan Normal
碩士論文

乙醇電氧化在過渡金屬上反應研究

The investigation of ethanol
electrooxidation reaction on
transition-metal catalysts

研究生：林星榮

指導教授：王禎翰 教授

中華民國一百零二年七月

摘要

本研究，利用一系列的金屬催化劑，包括 Rh、Ir、Pd、Pt、Au、Ru、Cu、Co、Ni、Ag 等十種金屬，在酸性和鹼性條件下對乙醇電氧化反應做有系統的研究。

利用含浸還原法製備金屬催化劑，並加入 NaBH_4 當作還原劑，使金屬還原並吸附在 Vulcan XC-72 上。合成出來的樣品粉末會先經由 XRD、SEM、EDX 和 TEM 的測試，藉此來確認它們的結構、組成、和顆粒大小，接著在把合成出來的金屬觸媒吸附到玻璃碳電極上做電化學的測試。利用循環伏安法做電化學的測試，藉由掃描出來的圖譜，可以得到氫氣吸脫附和 CO 脫除的訊號，經由計算可以得到金屬催化劑的表面活性面積。金屬催化劑對乙醇電氧化反應活性的研究，則利用循環伏安法和計時安培法，在包含 1M 乙醇的酸性($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$)和鹼性(0.1M KOH)溶液當中，測試電氧化活性和抗毒化的能力。

綜合電化學的結果可以得到幾個結論：(1) 一般認為 Pt 在酸性條件下，而 Pd 在鹼性條件下時，對於乙醇電氧化能力是較好的金屬催化劑；Au 則具有不錯的抗毒化能力。(2) 當金屬催化劑的顆粒大小越小時，乙醇電氧化的效能會越好；而提高金屬的比例不一定就會提升乙醇電氧化的效能。(3) 乙醇電氧化的起始氧化電位越低，氧化峰的電位也會越低，氧化峰的電流強度會越高。

關鍵字：電氧化、過渡金屬、乙醇、一氧化碳脫除

Abstract

In this study, electrooxidation of ethanol on a series of metal-based catalysts, including, Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Ru, Cu, Co, Ni and Ag, have been systematically investigated in both acidic and alkaline media.

The electrocatalyst were prepared by the impregnation reduction method, as metals were reduced by NaBH_4 and deposited on Vulcan XC-72. The fabricated sample powder were initially examined by XRD, SEM, EDX and TEM to confirm their microstructure, chemical composition and particle size and deposited on glassy carbon electrode for the electrochemical measurement. The electrochemical measurement by cyclic voltammograms (CVs) for hydrogen adsorption/desorption and CO stripping, were used to calculate the metal active surface of the working electrode. The promoting activity of catalysts for ethanol electrooxidation reaction was examined by CV and chronoamperometry (CA) measurements for 1M ethanol in boths acidic ($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$) and alkaline (0.1M KOH) conditions to investigate the electrooxidation active and antipoisoning stability of the catalysts, respectively.

The electrochemical results can be obtained in several conclusions : (1) Pt and Pd sre considered as the best catalysts for ethanol electrooxidation acidic and alkaline media, repectively; while Au shows excellent antipoisoning behavior. (2) The smetallic catalysts with smaller particle sizes can provide better electro-catalytic

performance: while their loadings play insignificant role. (3)The lower onset potential for ethanol oxidation will reduce and increase the oxidation peak potential and its current intensity, respectively.

keywords : electrooxidation 、 transition-metal 、 ethanol 、 CO stripping

致謝

兩年的碩士生活一下子就過去了，在這裡首先我要感謝我的指導教授王禎翰教授，給予了機會讓我在實驗室裡學習和研究。這兩年的期間，讓我學習到了，實驗上遇到了問題，該如何檢討如何改善，以便實驗能夠順利進行，並且每周花費兩個時段，與我們討論實驗結果和進度，使我們能夠有效率的完成研究。

再來是感謝已畢業學長政良、興立、偉峰、翊凱，在碩一的日子裡帶領我適應實驗室以及學習實驗上的方法和技巧。接著要感謝實驗室的同學，柏宇、重志、鴻穎，感謝在課業上與實驗上彼此的加油打氣，使我兩年研究所生活更加的豐富、多采多姿。還要感謝學妹皓文、慈瑛，學弟福星、佳弦、卓亮，實驗室有他們的加入更加的熱鬧，並感謝他們在實驗上的幫助，使我的實驗可以更加地順利。最後感謝我的父母和親友的支持與鼓勵，並在我實驗低迷時給我加油打氣，這兩年有他們的支持，使我可以更專心的在研究上，並順利的完成研究。

目錄

摘要.....	II
Abstract.....	III
致謝.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XII
第一章理論基礎與文獻回顧.....	1
1-0 緒論.....	1
1-1 燃料電池.....	2
1-1-1 燃料電池的發展.....	2
1-1-2 燃料電池種類.....	3
1-2 直接乙醇燃料電池(Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC).....	6
1-2-1 直接乙醇燃料電池的工作原理.....	6
1-2-2 直接乙醇燃料電池陽極反應機構.....	9
1-2-3 陽極催化劑討論.....	13
1-3 研究動機與目的.....	20

第二章 實驗設備與方法.....	22
2-1 實驗藥品與器材.....	22
2-1-1 金屬前驅物藥品.....	22
2-1-2 實驗用其餘藥品.....	23
2-1-3 實驗用氣體.....	23
2-1-4 實驗器材.....	24
2-2 儀器介紹.....	25
2-2-1 粉末 X 光繞射儀 (Powder X-Ray Diffractometer ; XRD)	25
2-2-2 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope ; SEM)	26
2-2-3 能量散射光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer ; EDS)	26
2-2-4 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy ; TEM)	27
2-2-5 電化學循環伏安法(Cyclic Voltammetry : CV).....	28
2-3 觸媒製備方法.....	33
2-3-1 含浸法觸媒製造.....	33
2-3-2 奈米觸媒製造.....	35
2-4 材料鑑定與分析.....	38
2-4-1 材料鑑定.....	38

2-4-1-1 XRD 分析	38
2-4-1-2 SEM 與 EDX 分析	39
2-4-1-3 TEM 分析	40
2-4-2 電化學特性測試.....	41
2-4-2-1 電極製備.....	42
2-4-2-2 循環伏安.....	43
2-4-2-3 乙醇氧化-計時安培法	44
第三章 結果與討論.....	45
3-1 金屬觸媒材料之鑑定.....	45
3-1-1 XRD 分析	45
3-1-2 TEM 分析	48
3.1.3 SEM 與 EDS 分析	58
3-2 電化學特性測量結果.....	70
3-2-1 循環伏安法分析.....	70
3-2-2 電催化乙醇氧化循環伏安法.....	95
3-2-3 乙醇氧化之計時安培法.....	120
第四章 結論.....	131
第五章 未來展望.....	133

文獻.....	134
---------	-----

圖目錄

圖 1-1、不同類型燃料電池的電化學反應示意圖.....	5
圖 1-2、直接乙醇燃料電池工作原理.....	7
圖 1-3、乙醇電化學氧化的平行機構.....	12
圖 1-4、乙醇電催化氧化的循環伏安法圖：(a)Pt、(b)Pd.....	15
圖 1-5、(a)不同 pH 值下乙醇在 Pd 電極上電氧化的循環伏安曲線(b)峰電流密度與溶液 pH 值的關係曲線.....	15
圖 1-6、乙醇在 Pd 電極上電氧化反應機構示意圖.....	16
圖 1-7、Au 電極在 0.1 M NaOH at 50 mV/s: (•) 沒乙醇; (—) 含 0.01 M 乙醇; (O) 含 0.1 M 乙醇。.....	17
圖 1-8、乙醇在 Au 電極上電氧化反應機構.....	17
圖 1-9、(a) 乙醇分子吸附在 Rh(111) 和 Pd(111)表面的示意圖 (b) Pt/C 和 Rh/C 催化劑在 1.0 M KOH + 1.0 M ethanol 溶液中的 CV 圖。.....	18
圖 1-10、(a) Ir/C 和 Pt/C 催化劑在 0.5M H ₂ SO ₄ +1M ethanol 溶液中的 CV 圖，掃描速率為 50mVs ⁻¹ 。(b) Ir/C 和 Pt/C 催化劑在 0.5M H ₂ SO ₄ +1M ethanol 溶液中，將電位固定在 0.44V vs RHE 的 CA 圖。.....	19

圖 1-11、Ni 電極(a)0.1M KOH (b)0.1M KOH+0.5M methanol.	20
圖 2-1、(a) XRD 原理 (b)XRD 儀器	25
圖 2-2、米勒指標之三維晶面圖示	26
圖 2-3、SEM 加裝 EDX 儀器(a)蒸鍍機(b)加裝的 EDX(c)SEM 與 EDX 儀器	27
圖 2-4、Potential-time behavior of typical cyclic voltammetry.	28
圖 2-5、CV of polycrystalline Pt in 0.5M H ₂ SO ₄ solution.	30
圖 2-6、Com-Pt/C 在 0.1M KOH+ 1M ethanol solution 的循環伏安法	31
圖 2-7、Pt/C 催化劑 CO stripping 的 CV 圖，第一圈有 CO 的吸附，第二圈沒有 CO 吸附，兩者的差異為 CO 氧化反應造成。	33
圖 2-8、實驗步驟流程圖	35
圖 2-9、金屬奈米觸媒製造流程圖	37
圖 2-10、材料鑑定流程圖	38
圖 2-11、壓錠裝置(a)壓錠成型機(b)碳化鎢鋼模具	39
圖 2-12、(a)樣品置於載台示意圖 (b)載台放置儀器口示意圖	39
圖 2-13、(a)TEM 樣品 (b)銅網	40
圖 2-14、電化學特性測試流程圖	41
圖 2-15、電極性能測試的簡易裝置圖(a)電位儀儀器(b)測試用容器(c)裝置簡圖	42

圖 2-16、電極製備(a)觸媒醬料(b)工作電極(c)製備流程圖	43
圖 3-1、金屬觸媒的 XRD 圖(a)Com-Pt/C vs Pt/C (b) Au/C vs nano-Au/C (c) Ag/C80% vs Ag/C vs nano-Ag/C	45
圖 3-2、金屬觸媒的 XRD 圖(a)其他金屬觸媒(b)Ni/C 的 XRD(c)Co/C 的 XRD ..	47
圖 3-3、TEM 影像(a)Com-Pt/C (b)Pt/C	48
圖 3-4、TEM 影像(a) Au/C (b) nano-Au/C	49
圖 3-5、TEM 影像(a) Ag/C (b) nano-Ag/C(c)Ag /C 80%	50
圖 3-6、TEM 影像(a) Co/C (b) Ni/C(c)Cu /C	52
圖 3-7、TEM 影像(a) Pd/C (b) Rh/C (c) Ru/C (d) Ir/C	54
圖 3-8、金屬催化劑 vs particle size 的分布圖	57
圖 3-9、SEM 與 EDS (a)Com-Pt/C (b)Pt/C	59
圖 3-10、SEM 與 EDS (a) Au/C (b) nano-Au/C	60
圖 3-11、SEM 與 EDS (a) Ag/C (b) nano-Ag/C(c)Ag /C 80%	62
圖 3-12、SEM 與 EDS (a) Co/C (b) Ni/C(c)Cu /C(d) Pd/C (e) Rh/C (f) Ru/C (g) Ir/C	66
圖 3-13、各種金屬觸媒比例直條圖	69
圖 3-14 (a)文獻的 CV 圖(b)實驗 CV 圖	70

圖 3-15、在 0.1M KOH 水溶液下的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N ₂ (a)Com-Pt/C，(b)Pt/C	72
圖 3-16、在 0.5M H ₂ SO ₄ 水溶液下的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N ₂ (a) Com-Pt/C，(b)Pt/C	74
圖 3-17、在 0.1M KOH 水溶液下的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N ₂ (a) Au/C，(b)nano-Au/C	74
圖 3-18、在 0.5M H ₂ SO ₄ 水溶液下的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N ₂ (a) Au/C，(b)nano-Au/C	75
圖 3-19、在 0.1M KOH 水溶液下的循環伏安法圖(a) Ag/C、nano-Ag/C 和 Ag/C 80% (b)Ag/C、(c) nano-Ag/C、(d) Ag/C 80% 為 CO 脫除實驗的結果	76
圖 3-20、在 0.5M H ₂ SO ₄ 水溶液下的循環伏安法圖(a) Ag/C、nano-Ag/C 以及 Ag/C 80% (b) Ag/C (c) nano-Ag/C (d) Ag/C 80% 為 CO 脫除實驗的結果	78
圖 3-21、Co/C 的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N ₂ (a) in 0.1M KOH，(b) in 0.5M H ₂ SO ₄	79
圖 3-22、Ni/C 的循環伏安法圖(a)(b) in 0.1M KOH，(c)(d) in 0.5M H ₂ SO ₄ ；(b)(d) 為 CO 脫除實驗的結果	81
圖 3-23、Cu/C 的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N ₂ (a) in 0.1M KOH，(b) in 0.5M H ₂ SO ₄	82

圖 3-24、Pd/C 的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N ₂ (a) in 0.1M KOH，(b) in 0.5M H ₂ SO ₄	84
圖 3-25、Rh/C 的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N ₂ (a) in 0.1M KOH，(b) in 0.5M H ₂ SO ₄	85
圖 3-26、Ir/C 的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N ₂ (a) in 0.1M KOH，(b) in 0.5M H ₂ SO ₄	86
圖 3-27、Ru/C 的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N ₂ (a) in 0.1M KOH，(b) in 0.5M H ₂ SO ₄	87
圖 3-28、Pd、Rh、Ir 以及 Ru 的 EAS vs metal 分佈圖	88
圖 3-29、Pt、Pd、Rh、Ir 以及 Ru 的 EAS vs metal 分佈圖	94
圖 3-30、0.5M H ₂ SO ₄ +1M ethanol 溶液下的循環伏安法。黑線：文獻 Pt/C，紅線：Com-Pt/C	95
圖 3-31、0.1M KOH +1M ethanol solution 的 CV 圖(a) Com-Pt/C (b) Pt/C。	96
圖 3-32、0.5M H ₂ SO ₄ +1M ethanol solution 的 CV 圖(a) com-Pt/C (b) Pt/C	97
圖 3-33、0.1M KOH +1M ethanol solution 的 CV 圖(a) Au/C (b) nano-Au/C。	98
圖 3-34、0.5M H ₂ SO ₄ +1M ethanol solution 的 CV 圖(a) Au/C (b) nano-Au/C。 ..	99
圖 3-35、0.1M KOH +1M ethanol solution 的 CV 圖(a) Ag/C (b) nano-Ag/C(c) Ag/C 80%。	100

圖 3-36、0.5M H ₂ SO ₄ +1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) Ag/C (b) nano-Ag/C(c) Ag/C 80% °	102
圖 3-37、Co/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H ₂ SO ₄ °	103
圖 3-38、Ni/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H ₂ SO ₄ °	104
圖 3-39、Cu/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H ₂ SO ₄ °	105
圖 3-40、Pd/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H ₂ SO ₄ °	106
圖 3-41、Rh/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H ₂ SO ₄ °	107
圖 3-42、Ir/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H ₂ SO ₄ °	108
圖 3-43、Ru/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H ₂ SO ₄ °	109
圖 3-44、1M ethanol (a)in 0.1M KOH (b) in 0.5M H ₂ SO ₄ ; Com-Pt/C 與 Pt/C 的起始 氧化電位(E _{onset})放大圖.....	111

圖 3-45、在鹼性條件下 Com-Pt/C 和 Pt/C vs current density 的分佈圖	112
圖 3-46、0.1M KOH +1M ethanol solution (a)Au/C vs nano-Au/C、(b) 起始氧化電 位(E_{onset})放大圖.....	113
圖 3-47、在鹼性條件下 nano-Au/C 和 Au/C vs current density 的分佈圖	113
圖 3-48、在鹼性條件下 nano-Ag/C、Ag/C 和 Ag/C 80% vs current density 的分佈 圖.....	114
圖 3-49、金屬觸媒的起始氧化電位-氧化峰電位圖.....	117
圖 3-50、金屬觸媒的起始氧化電位-氧化峰電流圖(a) Pd、Pt 以及 Au/C(b)Cu、Co、 Ni 以及 Ag/C.....	118
圖 3-51、chronoamperometry (a) com-Pt/C (b)Pt/C	120
圖 3-52、chronoamperometry (a) nano-Au/C (b) Au/C	121
圖 3-53、chronoamperometry (a) Ag/C (b) nano-Ag/C (c) Ag/C 80%	122
圖 3-54、chronoamperometry (a) Co/C (b) Ni/C (c) Cu/C.....	123
圖 3-55、chronoamperometry (a) Pd/C (b) Ru/C (c) Rh/C (d) Ir/C	124
圖 3-56、poisoning rate 圖(a) vs E_{onset} (b) vs E_{peak} (c) vs j_{peak}	128

表目錄

表 1-1、常見燃料電池的種類及特徵.....	6
表 2-1、文獻 Pt/C 的 EAS 值.....	32
表 2-2、各種金屬前驅物秤取的重量.....	34
表 3-1、含浸還原法合成不同金屬的 particle size.....	57
表 3-2、(a)文獻 particle size (b) 文獻 EAS (c)實驗結果.....	71
表 3-3、Co/C vs Cu/C 計算的 EAS.....	83
表 3-4、Pd/C、Rh/C、Ir/C 以及 Ru/C 的 EAS.....	88
表 3-5、Com-Pt/C 以及 Pt/C 的 EAS.....	89
表 3-6、Au/C 以及 nano-Au/C 的 EAS.....	91
表 3-7、文獻 Pt/C 的 EAS 值.....	93
表 3-8、金屬觸媒的 EAS.....	93
表 3-9、Co/C、Ni/C 以及 Cu/C 的 CV 結果.....	105
表 3-10、Pd/C、Rh/C、Ru/C 以及 Ir/C 的 CV 結果.....	110
表 3-11、Com-Pt/C 與 Pt/C 的 EOR 結果.....	111
表 3-12、Au/C 以及 nano-Au/C 的 EOR 結果.....	112
表 3-13、Ag/C、nano-Ag/C 以及 Ag/C 80%的 EOR 結果.....	114
表 3-14、各種金屬觸媒的 EOR 結果.....	116

表 3-15、Com-Pt 以及 Pt/C 的 CA 結果	126
表 3-16、Au/C 以及 nano-Au/C 的 CA 結果	126
表 3-17、Ag/C、nano-Ag/C 以及 Ag/C 80%的 CA 結果	127
表 3-18、各種金屬觸媒的 CA 結果.....	127

第一章理論基礎與文獻回顧

1-0 緒論

自從十八世紀工業革命起，隨著科技快速的發展，人類日常生活因而日益便捷與舒適，能源需求也急速增加，至近兩百年來，皆是以石化燃料為主要來源。且隨著全球工業及人口之劇增，但是地球的資源並非是取之不盡，用之不竭的，石化資源總有一天會被人類使用殆盡。為了解決能源危機，開發嶄新的能源技術是全世界的發展目標。

基於能源的危機以及環保意識抬頭的今日，世界各國的再生能源研發經費比例屢創新開，潔淨的取代能源是科學家優先考慮的方向，目前所重視的替代能源有風力發電(wind power generator)、太陽能電池(solar cell)與燃料電池(fuel cell)等等。太陽能轉換效率不高且成本昂貴，而風力發電會受限於地形，相較於燃料電池的零污染、高效率的優勢，使得燃料電池被視為最具發展潛力的發電系統之一。

燃料電池是一種把化學能直接轉換成電能的裝置，中間不需要經過一連串的作用，避免不必要的能源浪費，且只要將燃料與氧化物不斷的供給進入陽極(anode)與陰極(cathode)，部會發生電化學反應，便可到持續地輸出電力。常見的燃料電池燃料如氫氣、甲醇、乙醇、天然氣等，氧化劑則可以用空氣中的氧氣，電池在宮殿之虞所產生的副產物是熱、純水或較少量的二氧化碳，相當的環保。

1-1 燃料電池

1-1-1 燃料電池的發展

燃料電池的最早起源可追溯到 1839 年，由英國 William Robert Grove 爵士發現逆電解水的反應產生電，開啟燃料電池理論。1889 年，Ludwig Mond 和 Charles Langer 以工業煤氣和空氣為反應物，試圖發展出燃料電池的雛形，且首次將此反應裝置命名為「FUEL CELL」。1960 年，太空梭雙子星號利用燃料電池做為太空任務的動力來源，加上其產生的副產物為水，更可以做為太空人飲用，至此開始，逐漸由特殊需求走向生活必需而研究。

燃料電池做為新取代能源較傳統電力來源有許多優勢，如下：

- (1) 高轉換效率：因為燃料電池直接將燃料中的化學能轉換成電能，不受熱力學上卡諾循環的限制，氫氣燃料電池轉換效率高達 83%，跟其他發電裝置相比，少了層層的轉化步驟，減少了能量的損失，具有相當高的能量轉化效率的優點。
- (2) 低汙染：使用的燃料相當多樣，如氫氣、甲醇、甲烷、天然氣等，若使用氫氣為燃料，副產物為水；若用碳氫化合物為燃料，雖然會產生 CO_2 ，但相對於其他高發電效率，仍屬於低汙染發電裝置。
- (3) 攜帶性：高轉換效率亦代表攜帶少許燃料，即可維持相當長的供電時間，再加上低間的特性，尤其適用期移動式電源供應。
- (4) 小型發電廠：燃料電池為免充電電池，與一般電池將電能儲存在儲能元件中，

需使用時再釋放出電能，會隨著時間而流逝電力，需充電才能再利用。而燃料電池是由燃料中提供化學能不用儲存與本體中，只要持續不端地提供燃料，就可以持續供電不中斷，圖 1-1 為各種燃料電池的電化學反應示意圖。

1-1-2 燃料電池種類

燃料電池依據電解質的不同，可區分為鹼液型(Alkaline Fuel Cell，簡稱 AFC)、磷酸型(Phosphoric Acid Fuel Cell，簡稱 PAFC)、熔融碳酸鹽型(Molten Carbonate Fuel Cell，簡稱 MCFC)、固態氧化物型(Solid Oxide Fuel Cell，簡稱 SOFC)、質子交換膜型(Proton Exchange Fuel Cell，簡稱 PEMFC)等五種。

固態燃料電池(SOFC)

SOFC 是使用固態金屬氧化物當作電解質材料，由於全電池皆為固態，電解質沒有腐蝕及溢漏等問題，它的操作溫度介於 500 至 800 °C 之間，在高溫下，電極反應快速，不需要使用貴金屬作為電極材料，且由於本身內重能力強，燃料適應性強，含氫碳氫化合物皆可做為燃料。可做為小容量的分散性電池或中型發電廠。

熔融碳酸鹽電池(MCFC)

此為以熔融態的碳酸鹽為電解質的燃料電池，操作溫度約為 600 至 700 °C，因溫度相當高，至使在常溫下呈現白色固體狀的碳酸鹽溶解為透明液體，而發揮電解質之功用。因為其反應溫度高且使用非白金系的觸媒，使其進料的範圍非常廣泛，可採用氫氣及一氧化碳做為燃料而增加其應用範圍。

磷酸燃料電池(PAFC)

此為以濃磷酸為電解質的酸性液燃料電池，所以電池性能不受二氧化碳的影響，因此可將空氣直接提供給陰極，陽極進料(如天然氣、甲醇)必須要重整，燃料氣體中 CO 的濃度必須小於 0.5%，避免觸媒中毒。

質子交換膜燃料電池(PEMFC)

PEMFC 是以質子導電度佳的固態高分子膜作為電解質，其表面大多塗上白金當作催化劑，唯一的液體為水，使腐蝕問題降低。其操作溫度約為 60~80°C，使得電池啟動時間短。但由於使用到白金，造成成本增加，如果降低白金含量卻會使得操作溫度上升，且白金易與一氧化碳反應產生毒化作用，適合車輛動力、移動電源等用途。

鹼性燃料電池(AFC)

鹼性燃料電池一般被運用在人工衛星、航太及軍事用途上。由於氧氣在鹼性溶液中的活性大於在酸性溶液中，所以基本上可以使用非貴金屬(non-noble)如銀、鎳等作為電極材料，觸媒種類多且價格便宜。但是鹼液會與大氣中的二氧化碳生成碳酸鹽類而沉積在多孔性電極上，造成堵塞所以不能使用大氣作為氧化劑，必須以純氫做陽極燃料，純氧作為陰極的氧化劑。

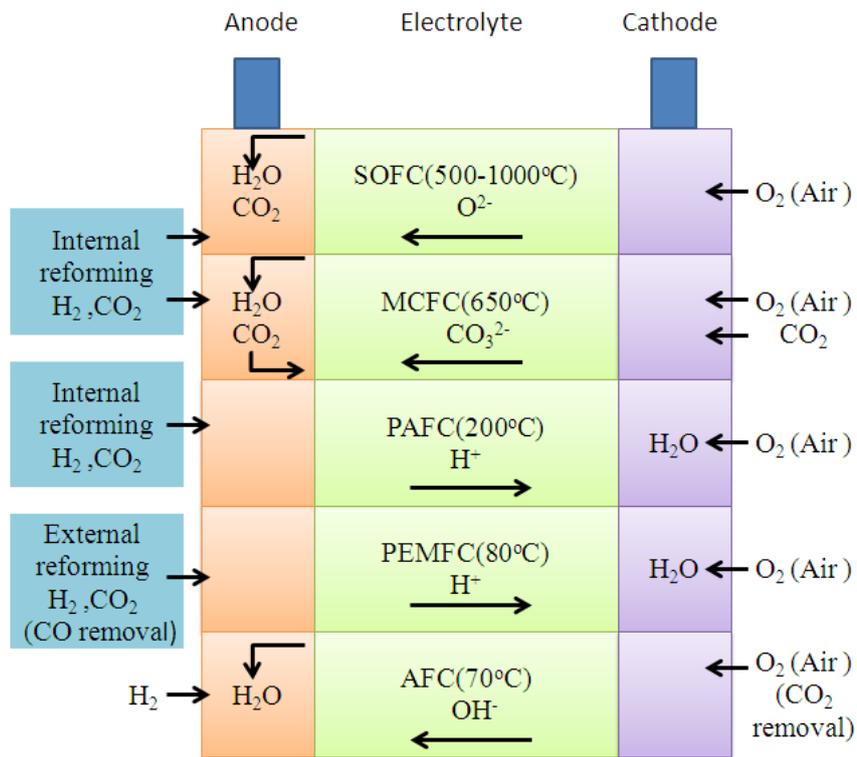


圖 1-1 不同類型燃料電池的電化學反應示意圖 [1]

表 1-1 常見燃料電池的種類及特徵 [2]

溫度	低溫			高溫	
種類	質子交換膜型	鹼液型	磷酸型	熔融碳酸鹽型	固體氧化物型
操作溫度	70~80°C	80~100°C	200~220°C	600~650°C	800~1000°C
發電效率	40%	40%	40%	50%	50%
電解質	高分子	KOH	H ⁺	LiCO ₃ -K ₂ CO ₃	ZrO ₂
流動離子	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
可能應用領域	小型移動設備 3kw~100kw	軍事、航 太交通載 具	大型載具 靜置型	發電廠電氣設 備	電器設備交通 載具
優勢	功率密度高快 速啟動操工作 溫度低 腐蝕性低	航太使用 相對成本 低與高效 率	抗 CO 毒化 靜置型優勢 於小型供電 效率高	較高效率式發 電廠燃料使用 彈性高	抗 CO 毒化陶瓷 電解質耐腐蝕 性燃料彈性高
劣勢	對 CO 敏感運轉 效率叫其他燃 料電池低且觸 媒成本高	對 CO 敏 感需高純 度燃料，適 合太空工 業	暖機時間常 體積重量大 電流、功率 較低	高溫亦早成腐 蝕問題高溫之 觸媒貴重金屬 使用問題	尺寸較大暖機 時間長熱管理 問題
技術領先 廠商	Ballard IFC	NASA IFC	IFC	FCE(Fuel Cell Energy)	西屋 Delphi/BMW

1-2 直接乙醇燃料電池(Direct Ethanol Fuel Cell，DEFC)

1-2-1 直接乙醇燃料電池的工作原理

直接醇類燃料電池(DAFC)與質子交換膜燃料電池(PEMFC)結構相似，只是不用氫氣為燃料，而是直接以甲醇或乙醇做為燃料。以往的研究大多針對直接甲

醇燃料電池(DMFC)。甲醇做為燃料雖然具有來源豐富、價格低廉、儲存和運送方便等優點，但是他有易揮發、高易燃、有毒性，且易透過質子交換膜等缺點。而乙醇基本沒有毒性，沸點比甲醇高，來源豐富，價格可以甲醇競爭，能量密度(8.01kW·h/kg)要高於甲醇(6.09kW·h/kg)，且在 Nafion 膜的穿透率遠低於甲醇，所以用乙醇代替甲醇的直接乙醇燃料電池(DEFCE)日益受到關注。

直接乙醇燃料電池的工作原理可用下圖 1-2 [3]表示：將燃料——一般是乙醇的水溶液或者汽化乙醇和水蒸氣的混合物輸送至陽極，在陽極發生電催化氧化反應，乙醇被氧化生成水和二氧化碳，同時釋放出氫質子和電子。電子經由外電路傳送到陰極，與此同時氫質子通過質子交換膜傳導至陰極，在陰極，質子、電子和氧氣發生反應、氧被電催化還原生成水。

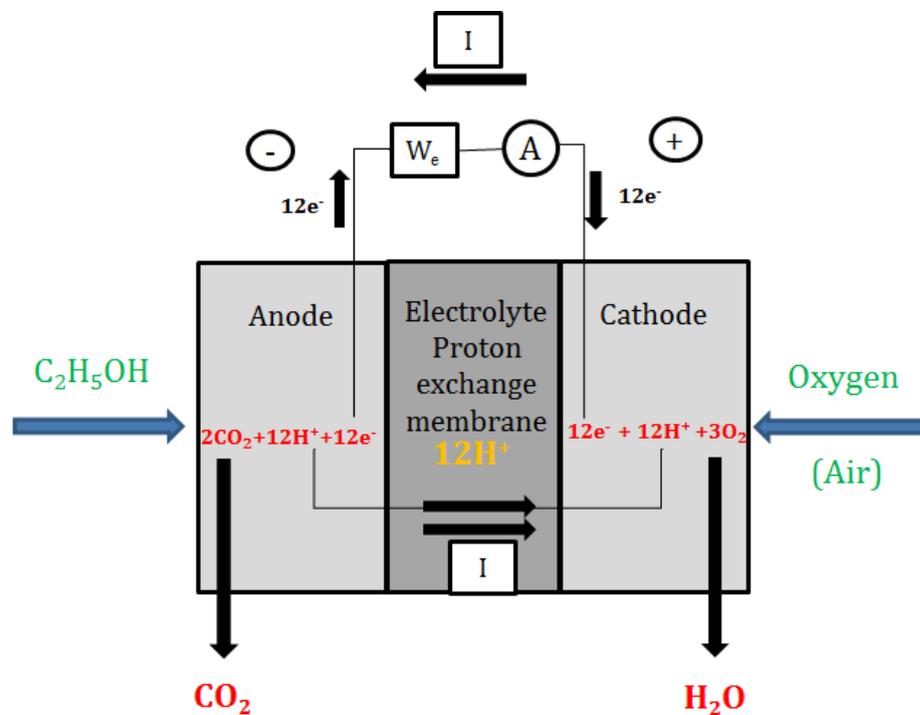
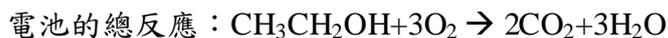
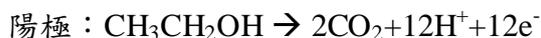


圖 1-2 直接乙醇燃料電池工作原理 [3]

在直接乙醇燃料電池(DFEC)中電極與電池反應如下：



在標準狀態下，根據反應物和產物的吉布斯自由能，可計算陽極反應的吉布

斯自由能變化量 $-\Delta G_1^0$ ：

$$\begin{aligned} -\Delta G_1^0 &= 2\Delta G_{f, \text{CO}_2}^0 - 2\Delta G_{f, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^0 - 3\Delta G_{f, \text{H}_2\text{O}}^0 \\ &= -2 \times 394.4 + 174.8 + 3 \times 237.1 = 97.3(\text{kJ/mol}) \end{aligned}$$

乙醇陽極氧化的標準電極電位為：

$$E_a^0 = \frac{-\Delta G_1^0}{12F} = \frac{97.3 \times 10^3}{12 \times 96485} = 0.084\text{V vs RHE}$$

對於陰極氧化還原反應，其標準電極電位為：

$$E_c^0 = \frac{-\Delta G_2^0}{4F} = \frac{1422.6 \times 10^3}{4 \times 96485} = 1.229\text{V vs RHE}$$

DFEC 在標準狀態下的理論平衡電位 E^0 為：

$$E^0 = E_c^0 - E_a^0 = 1.229 - 0.084 = 1.145\text{V}$$

總的電池反應的吉布斯自由能變化量 $\Delta G^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = -1325(\text{kJ/mol})$ ，理論

能量密度為：

$$W_e = -\frac{\Delta G^0}{3600 \times M} = \frac{1325 \times 10^3}{3600 \times 0.046} \approx 8.00(\text{kWh/kg})$$

其中M為乙醇的分子量。以純電催化氧化的標準熱焓值 $\Delta H^0 = -1367(\text{kJ/mol})$ 。

DFEC 在標準狀態下的理論能量轉換效率：

$$\varepsilon = \frac{-\Delta G^0}{\Delta H^0} = 0.969$$

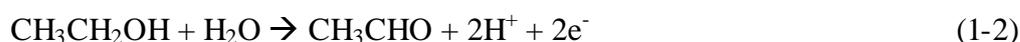
從上述數據可以看出，DEFC 的理論能量轉換效率接近於 1，理論電壓較高，基本上與氫氣燃料電池相近。但在實際使用時，由於電極極化和電池內電阻引起的歐姆損失，DEFC 的輸出電壓遠小於標準狀態下的理論電壓，實際能量轉換效率也低許多。

1-2-2 直接乙醇燃料電池陽極反應機構

乙醇的完全電催化氧化涉及到 12 個電子和 12 個質子的釋放和轉移，圖時還西澳斷裂分子中的 C-C 鍵，過程複雜，中間產物多，另外由於乙醇在不同催化劑上反應的複雜性，目前尚沒有完全確定的結果。

目前，乙醇電化學氧化機構方面的研究中，主要利用原位紅外光譜(in-situ FT-IR)，高效液相色譜(HPLC)或微分電化學質譜(DEMS)等方法來檢測乙醇氧化的中間產物和最終產物，並據此推測乙醇電氧化的反應機構。

在酸性溶液中，乙醇在 Pt 電極上，會先發生化學吸附，然後解離為強吸附性中間產物(如 CO_{ads})吸附在 Pt 電極上而導致電極迅速被毒化，其他的吸附物種，包括中間產物乙醛和乙酸以及其他的副產物均可通過紅外光譜和色譜技術檢測到[4-7]。根據這些研究，乙醇電催化反應機構如下：

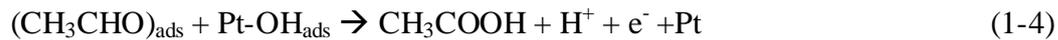


在高電位區($E > 0.8$ vs RHE)主要發生(1-1),Pt 表面的水分子易被活化成氧化

的中間物種：在低電位區($E < 0.6$ vs RHE)主要發生反應(1-2) [4]。介於 0.6 與 0.8 之間的電位區間內，會發生水的解離吸附：



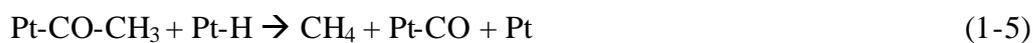
因此，反應過程中產生的吸附態 CH_3CHO 就可能進一步氧化為乙酸：



將乙酸進一步氧化為 CO_2 是比較困難的，尤其是在純 Pt 電極表面，此時，有少量的乙酸可以被氧化為 CO 或 CO_2 ，但大多數的乙酸直接託付或者與乙醇發生紙化反應生成乙酸乙酯後脫離 Pt 電極表面，而 CO 則強吸附在 Pt 電極表面。由於 CO_{ads} 毒化物種的存在，利用紅外反射光譜[7]和氣相色譜技術仍能檢測到少量的 CO_2 和微量的甲烷產生。 CO_2 和甲烷的形成可能與水分子解離吸附，中間產物甲醛分子解離吸附和解離吸附分子之間的表面反應有關， CO_2 的生成反應式：

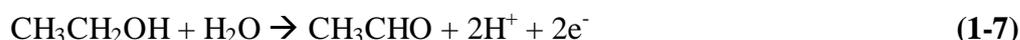


至於甲烷的形成，有多種反應途徑產生，但都與含 CH_3 基團物種中的 C-C 鍵的斷裂有關。Iwasita 等人[4]利用紅外反射光譜已經證實，在乙醇電氧化過程中存在 Pt-CO，Pt-CO- CH_3 和 Pt-O CH_2 - CH_3 等有機基團吸附物種，而當電位掃描至低電位(<0.05V)，尚未佔據的 Pt 位置上可迅速被氫原子覆蓋，形成 Pt-H 的吸附物種，Pt-H 能與有機基團吸附物種反應生成甲烷或乙烷，即：



反應將使電極催化劑表面留下 CO 吸附物種(即 CO_{ads})。

乙醇在酸性溶液中，Pt 電極上氧化產生的產物不僅與電極電位有關，與乙醇的濃度也有關。Wang 等人[8]利用在線質譜儀測試時發現，乙醇濃度越低，產物中 CO₂ 所佔的比例越大，氧化越徹底，但乙醇濃度的降低勢必會引起反應物傳質困難，從而造成電池性能下降。Hitmi 等人[4]對乙醇氧化動力學的研究結果表明：當乙醇濃度不同時，以下反應的速度是不相等的。



當乙醇濃度大於 0.05mol/L 時，(1-7)式的反應速度大於(1-8)式，使得乙醛為主要產物；乙醇濃度小於 0.05mol/L 時，則相反，此時乙酸為主要產物。文獻[9]的研究結果顯示，乙醇在 Pt 電極上氧化的產物的分佈與乙醇的濃度有關。當乙醇濃度較高時，主要產物為乙醛；當乙醇濃度較低時，主要產物為乙酸和二氧化碳。推測其可能的原因是乙醇的羟基中僅含有一個氧原子，要氧化為乙酸和 CO₂ 時，還需要一個額外的氧原子，也就是在 Pt 表面上發收水的解離吸附：



而乙醇氧化為乙醛的話，則不需要額外的氧原子，所以乙醇濃度較高時的行程，Pt 電極上覆蓋的有機物會比較多，阻止了 Pt 表面活性位置上 Pt-OH，對乙酸和 CO₂ 形成不利，所以主要產物為乙醛；反之，當乙醇濃度較低時，即水含量較高時，有利於 Pt-OH 的行程，乙酸和 CO₂ 就會變成主要產物，以下為乙醇

氧化平行機構圖 1-3：

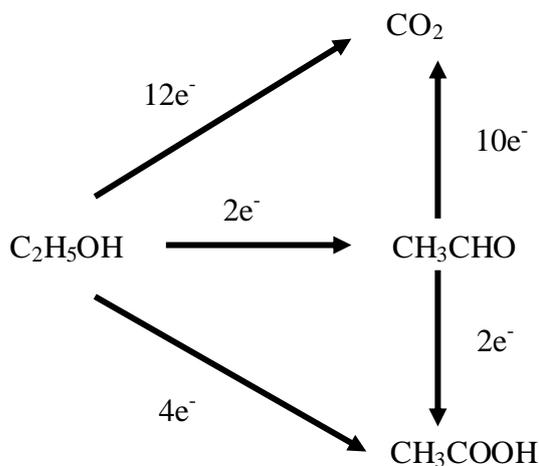


圖 1-3 乙醇電化學氧化的平行機構 [9]

另外，由於乙醇氧化反應的第一個步驟為脫氫反應，但是在酸性溶液中，很多金屬的脫氫能障太高，所以在酸性溶液下，對於乙醇的氧化反應並不會具有催化活性，但是在鹼性溶液下，因為 OH 基物種較豐富，對於乙醇氧化反應的第一個脫氫步驟能夠降低能障(1-9)，使得在鹼性溶液下，能夠使用的金屬來源變得比較多元，且在鹼性溶液下，乙醇氧化反應的中間產物會有 $^-\text{CH}_2\text{CHO}$ 的形成(1-10)，此產物的形成，使得 C-C 鍵的斷裂較酸性溶液中來的容易，因此所能提供的電池效能會比在酸性溶液中來的高。根據文獻[10]的研究，在鹼性溶液下，乙醇氧化反應推測的機構：





因為在鹼性條件下，乙醇氧化的中間產物乙醛(CH_3CHO)，容易形成 $^-\text{CH}_2\text{CHO}$ ，使得 C-C 鍵的斷裂會相較於，直接由乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 來的容易，所以比較容易生成 CH_x 和 CO ，在進一步氧化成 CO_2 。

1-2-3 陽極催化劑討論

1-2-3-1 Pt 系貴金屬催化劑

在直接醇類燃料電池當中，Pt 最先被作為氫以及有機小分子電催化氧化反應的催化劑，在酸性介質中對乙醇的電化學氧化具有較高的活性與穩定性，但由於乙醇的不完全氧化產生的中間產物如 CO 等對 Pt 電極表面會有強吸附作用，佔據著 Pt 電極表面的活性位置，使得 Pt 電極的催化活性迅速降低減少電池效能。

為了解決 Pt 電極表面 CO 的強吸附造成的毒化作用以及提高催化劑的活性，開始了對 Pt 參雜其他金屬，形成二元催化劑的研究。參雜的金屬有很多種，像 Ru[11, 12]、Mg[13]、Ti[14, 15]、Ce[16]、Rh[17, 18]、Mo[19]、Pd[20]、Re[21]、W[22]跟 Sn[23, 24]。利用參雜其他金屬合成出來的二元金屬觸媒與 Pt 電極相比，對於乙醇氧化反應有較高的催化活性以及較高的電池效能，但還最好的二元金屬觸媒還是 PtSn/C 以及 PtRu/C。二元金屬觸媒對乙醇電催化氧化的活性大致上為 PtSn/C > PtRu/C > PtW/C > PtPd/C > Pt/C[25]。而三元金屬觸媒的研究，目前集中在 PtSn/C 或 PtRu/C[26]上再添加第三種金屬，如 PtRuSn/C、PtRuNi/C 以及

PtRuIr/C 等，與純的 Pt 電極相比，這些三元金屬觸媒性能都有不同程度的提高，有的性能甚至還超過了 PtSn/C 催化劑。

1-2-3-2 低貴金屬陽極材料

由於 Pt 系貴金屬價格昂貴，資源稀少，使得燃料電池的成本較高，難以實現商業化。因此研究低鉑和完全替代鉑類貴金屬的催化材料對於直接乙醇燃料電池的實際應用具有重大的意義。對於非鉑類催化劑，Ru、Rh、Ir、Pd、Au 以及 Ag 等低貴金屬，由於具有高催化活性和選擇性且價格相對低廉，成為具有發展前景的非鉑類低貴金屬催化材料。

1-2-3-2-1 Pd 陽極材料

文獻研究[27]表明，在鹼性環境中 Pd 對乙醇氧化具有比 Pt 還要高的催化活性，如圖 1-4，可以清楚看到，Pd/C 在鹼性溶液下對與乙醇電催化氧化具有良好的催化活性，甚至比 Pt/C 的效能還要高出許多。另外一方面，Pd 在地球上的豐度比 Pt 高，價格比 Pt 低。因此，以 Pd 代替 Pt 作為直接乙醇燃料電池的催化劑更有利於直接乙醇燃料電池的商業化。

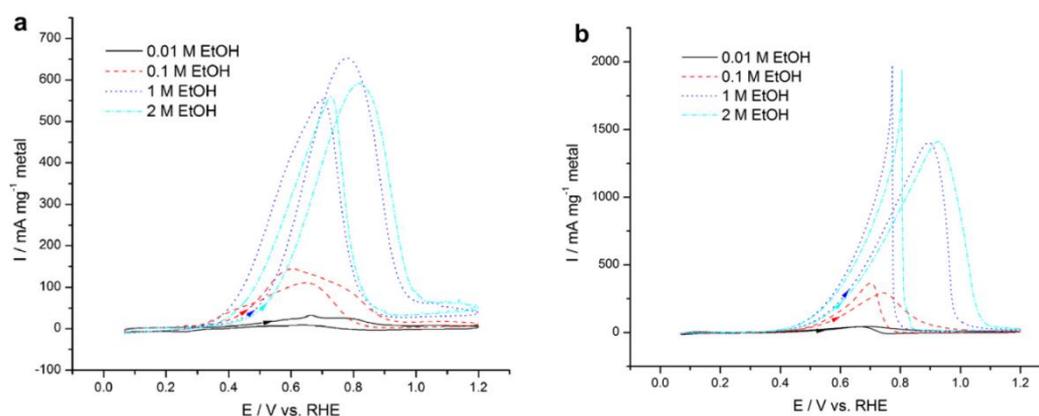


圖 1-4 乙醇電催化氧化的循環伏安法圖：(a)Pt、(b)Pd. [27]

文獻[28]利用 Pd 當作電極，改變溶液的 pH 值，如圖 1-5，去對乙醇氧化反應作探討，發現到說，當 pH 值 >12 的時候，可以在正向掃描負向掃描的過程當中觀察到乙醇電氧化的兩個特徵峰，隨著 pH 值增大，兩個峰的強度越來越大，說明 Pd 對乙醇的催化活性隨著 pH 值增大而逐漸增大。另一方面，在酸性(pH=0.0)與中性(pH=7.0)的環境中，Pd 對乙醇完全沒有催化活性，與 Xu[29]等在 Pd 奈米顆粒上得到的實驗結果相符。

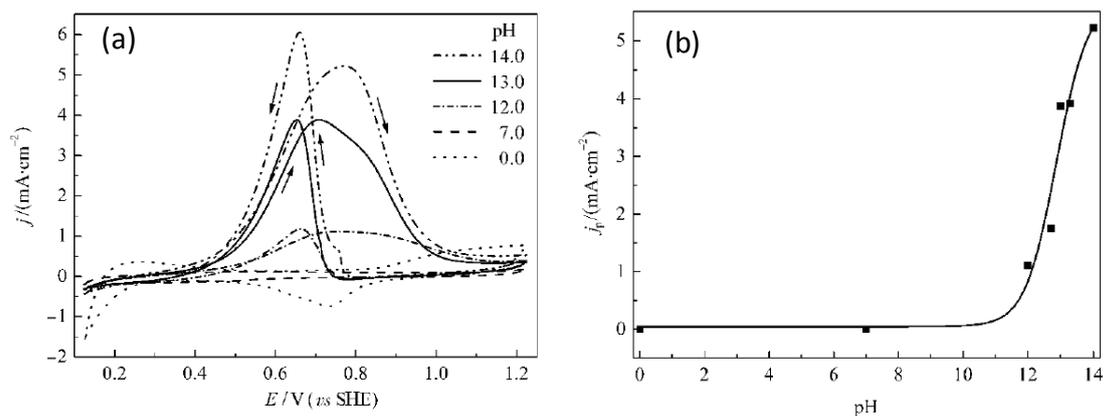


圖 1-5 (a)不同 pH 值下乙醇在 Pd 電極上電氧化的循環伏安曲線(b)峰電流密度與溶液 pH 值的關係曲線 [28]

針對不同 pH 值下的產物，利用在線紅外光譜來分析，在 pH=14.00 時情況下，乙醇在 Pd 電極上的電氧化過程中，C-C 鍵並不能斷裂，產物為乙酸鹽。在 pH=12.00 時情況下，C-C 鍵易斷裂。pH=7.00 時情況下，乙醇則沒有被氧化。因此，以 Pd 為電極對乙醇氧化反應當中，在高的 pH 值下，C-C 鍵在乙醇的電氧化過程中不易斷裂，產物為乙酸鹽；而在低 pH 值下(仍然在鹼性環境中)，C-C

鍵易斷裂，但此時 Pd 電極對乙醇的催化活性很低，說明在這種情況下乙醇的氧化活性很低，根據不同 pH 值下的結果，推測的反應機構如下：

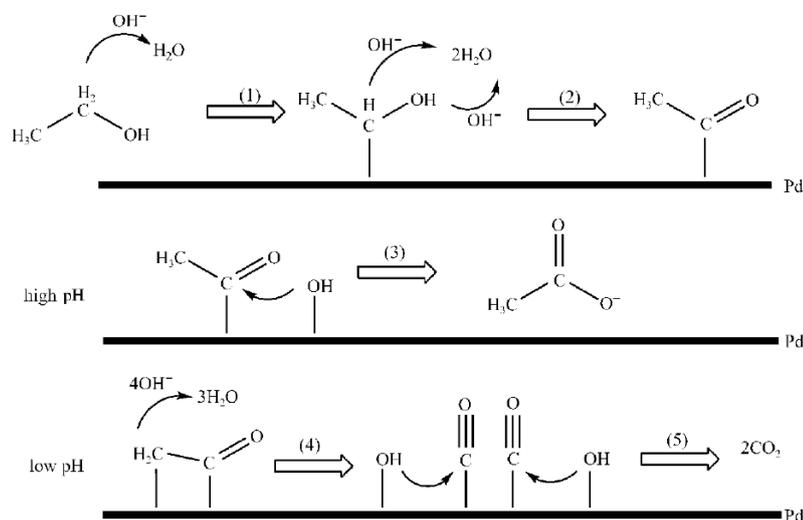


圖 1-6 乙醇在 Pd 電極上電氧化反應機構示意圖 [28]

1-2-3-2-2 Au 陽極材料

Tremiliosi-Dilho G 等人[30]研究發現，儘管 Au 的電催化性能不及 Pt 系貴金屬，但在催化小分子醇類如乙醇，Au 在鹼性環境中比在酸性中，具有較強的電催化氧化的能力。在鹼性環境中通過電化學與色譜相結合，證明了乙醇在 Au 電極表面氧化的產物為乙酸。

文獻利用 Au 電極，在 0.1 M NaOH 溶液中加入不同濃度的乙醇，Au 電極對乙醇電催化氧化反應的催化活性，如下圖 1-6。從圖中可以清楚看到，當乙醇濃度為 0.01M 的時候，在 1.3V 的乙醇氧化訊號並不明顯，與不包含乙醇的訊號差不多；而當乙醇濃度為 0.1M 時，在 1.2V 時有明顯的乙醇氧化訊號，並在負掃描 1.05V 時，有第二根氧化訊號，但在低濃度的乙醇時並沒有，因為在低濃度時，

表面的還原比氧化的速度還快。

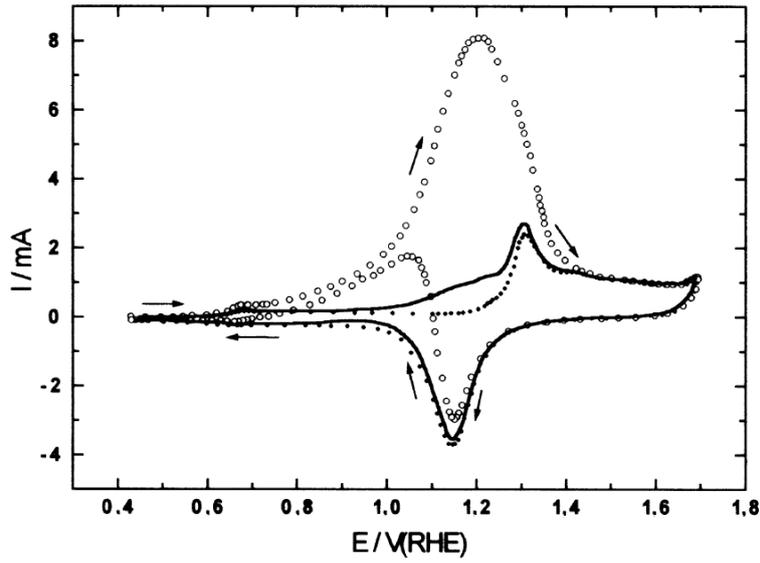


圖 1-7、Au 電極在 0.1 M NaOH at 50 mV /s: (•) 沒乙醇; (—) 含 0.01 M 乙醇; (O) 含 0.1 M 乙醇。 [30]

根據文獻[30]假設 Au 電極得電催化反應機構，如下圖 1-7。乙醇電催化氧化反應的第一個步驟與 pH 值有關，在酸性環境中 1' 會是主要的步驟；在鹼性環境中 1 為主要步驟。

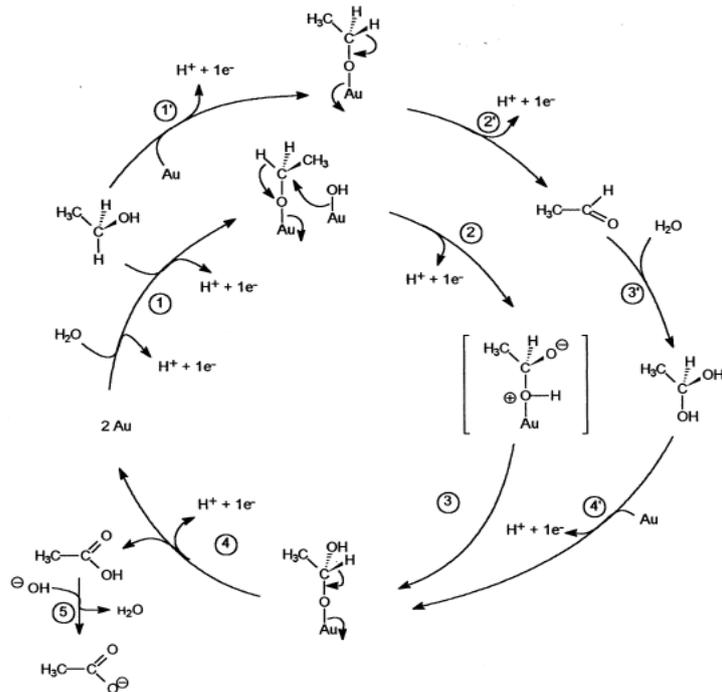


圖 1-8、乙醇在 Au 電極上電氧化反應機構 [30]。

1-2-3-2-3 Rh 陽極材料

另外像Rh也是常用來研究的材料。Rh/C[31]在乙醇電催化氧化的反應當中，容易使得C-C鍵斷裂，因為其吸附的方式不同於其他金屬，像Pd、Pt等，如下圖1-9所示，可是Rh-CO的鍵結又比較強，所以在整個的氧化反應當中並無法提供很好的效能。

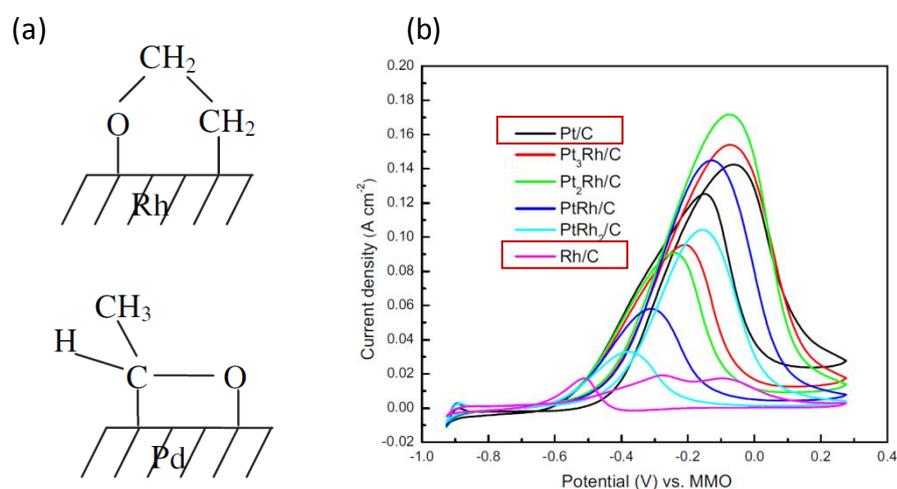


圖1-9、(a) 乙醇分子吸附在Rh(111) 和Pd(111)表面的示意圖 (b) Pt/C和Rh/C催化劑在1.0 M KOH + 1.0 M ethanol溶液中的CV圖。 [31]

1-2-3-2-4 Ir 陽極材料

Ir/C在[32]乙醇電催化氧化的反應當中，在較低電位中具有相較於Pt/C還要好的催化活性，所以起始氧化電位會比較早，因此在低電位中能夠提供比Pt/C還要好的效能，但是僅限在低電位當中，如圖1-10所示。

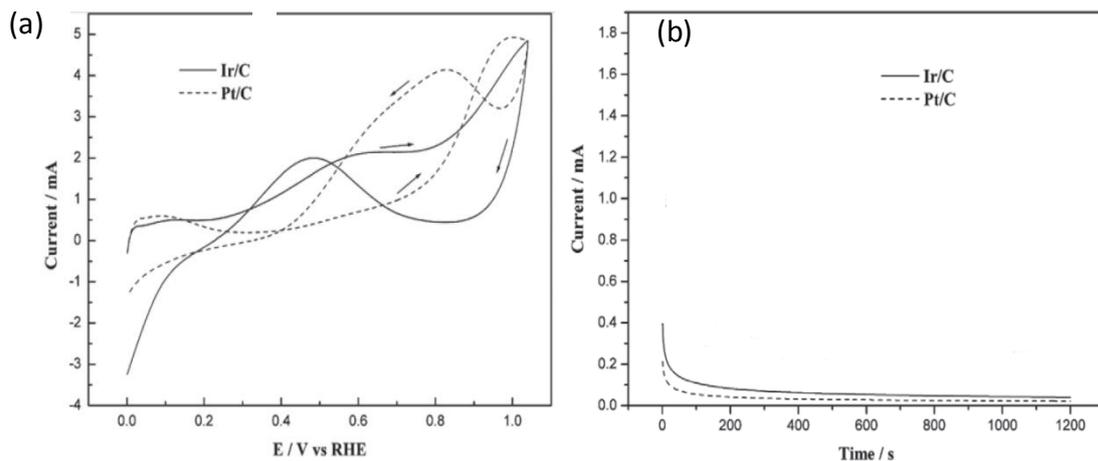


圖 1-10、(a) Ir/C和Pt/C催化劑在0.5M H₂SO₄+1M ethanol溶液中的CV圖，掃描速率為50mVs⁻¹.(b) Ir/C和Pt/C催化劑在0.5M H₂SO₄+1M ethanol溶液中，將電位固定在0.44V vs RHE的CA圖。 [32]

1-2-3-3 非貴金屬催化劑 Co、Ni、Cu

在為燃料電池開新的較為低廉的催化劑的工作中，以 Co、Ni 以及 Cu 類過渡金屬元素為活性成分的材料一直是令人感興趣的。近年來，Ni 電極用做直接乙醇燃料電池陽極催化劑的報導越來越多[33, 34]。研究認為，塊狀 Ni 對乙醇電化學氧化幾乎不具有催化活性，但是修飾過的 Ni 電極，像 Ni 奈米顆粒、Ni 奈米線等對乙醇表現出一定的催化活性。

文獻中[35]，利用電沉基法製備出來的 Ni 電極，在鹼性溶液下，測試對甲醇電催化氧化的效能，如圖 1-11。在鹼性溶液下，對於醇類的氧化並非是用 Ni-OH 的型態去與醇類反應，而是利用 NiO-OH 的型態，與吸附在表面的醇類進行氧化反應。因為在低電位的時候會先生成 Ni(OH)₂，無法與醇類進行氧化反應；在較高電位時 Ni(OH)₂ 會氧化成 NiO(OH)，如圖 1-11(a)的 a₂，接著再與吸附在金屬表面的醇類進行氧化反應，如圖 1-11(b)。

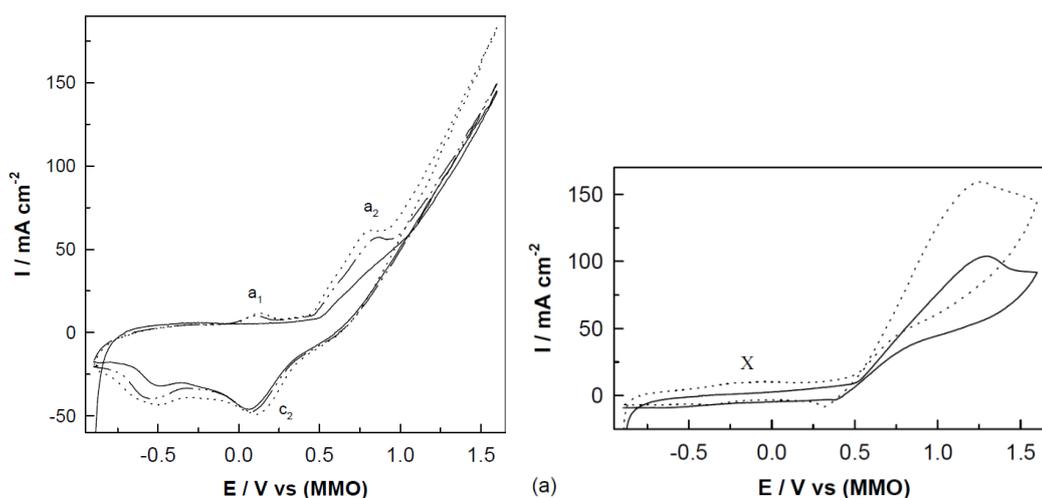


圖 1-11 Ni 電極(a)0.1M KOH (b)0.1M KOH+0.5M methanol. [35]

Ni 電極對醇類電催化氧化，是以 M^{3+} 型態去反應，與文獻[35]相同，且不只 Ni 是用 M^{3+} 型態去反應，還有 Cu[36]以及 Co[37]也都是以 M^{3+} 型態去與醇類進行氧化反應，所以三者和低電位下皆對醇類氧化不具催化活性，在高電位下對於醇類氧化才具有良好催化活性。

雖然非貴金屬催化劑再催化活性和穩定性方面比 Pt 催化劑、低貴金屬催化劑低許多，但仍是一類潛在的可部分替代貴金屬 Pt 的廉價電催化材料。

1-3 研究動機與目的

直接乙醇燃料電池的陽極催化材料一直以來是研究的重點之一。目前知道就單金屬而言，Pt 是公認對於乙醇電催化氧化反應具有很高的催化活性，但是在溶液中對於抗 CO 等中間產物毒化的能力較弱。其次，其昂貴的價格限制了 Pt 貴金屬的產業化。因此，研究降低 Pt 金屬的用量，和完全替代 Pt 貴金屬的催化材料對於直接乙醇燃料電池的實際應用具有重大意義。

過去文獻當中，也發現到了，在鹼性環境中 Pd 低貴金屬對於乙醇電催化氧化反應的效能比 Pt 還要出色，因此對於材料的進一步修飾，很多研究皆將 Pt 以及 Pd 參雜過渡元素，做二元合金或三元合金等等，藉由 d-band 部分因素影響，提升材料的效果。

根據文獻，得知 Pt 附近的 9 種金屬其特性最為接近，也為較多人研究討論，所以本研究選用 10 種過渡元素作為研究：Co、Ni 以及 Cu(第三週期)，Ru、Rh、Pd 以及 Ag(第四週期)，Ir、Pt 以及 Au(第五週期)，利用含浸還原法將各種金屬先驅物用 NaBH_4 還原，使其吸附在 Vulcan XC-72 carbon black 上，提高表面積；另外也將 Au 以及 Ag 嘗試合成較小的顆粒以及提高金屬在碳黑上的比例，比較其差異性。並且在酸性以及鹼性環境下，比較不同金屬催化劑、不同顆粒大小和不同比例，對於乙醇電催化氧化反應的活性好壞，藉由實驗結果幫助之後對於乙醇電催化氧化反應提供基本資訊。

第二章 實驗設備與方法

以下是本實驗中所使用到的藥品

2-1 實驗藥品與器材

2-1-1 金屬前驅物藥品

金屬	藥品名稱	化學式	純度(wt%)	廠商
Ru	Ruthenium(III) chloride	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.9%	URegion
Co	Cobalt(II) chloride	CoCl_3	99.9%	Alfa Aesar
Rh	Rhodium(III) chloride	RhCl_3	98%	ALDRICH
Ir	Iridium(III) chloride hydrate	$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.9%	URegion
Ni	Nickel(II) chloride hexahydrate	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Alfa Aesar
Pt	Dihydrogen hexachloroplatinate(IV) hexahydrate	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9%	URegion
Pd	Palladium(II) nitrate hydrate	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.9%	URegion
Cu	Copper(II) chloride hydrate	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.9%	Sigma Aldrich
Ag	Silver nitrate	AgNO_3	99.9%	J.T.Baker
Au	Hydrogen tetrachloroaurate	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.9%	URegion

2-1-2 實驗用其餘藥品

藥品名稱	英文名稱	化學式	純度(wt%)	廠商
硼氫化鈉	Sodium borohydride	NaBH ₄	≥98%	Sigma Aldrich
氫氧化鈉	Sodium Hydroxide	NaOH		
氫氧化鉀	Potassium Hydroxide	KOH		
碳黑	Vulcan XC-72	C		Cobot
黏著劑	Perfluorosulfonic acid-PTFE copolymer		5%	Alfa Aesar
市售鉑觸媒	Platinum normally 20% on carbon black		20%	Alfa Aesar
乙醇	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	99.9%	J.T. Baker
硫酸	Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	95-97%	Sigma Aldrich
去離子水	Water	H ₂ O		

2-1-3 實驗用氣體

氣體	英文名稱	純度(wt%)	供應商
氮氣	Nitrogen	99.9%	豐明
一氧化碳	Carbon monoxide	99.9%	豐明

2-1-4 實驗器材

名稱	型號/代理商
精密電子天平	Mettler Toledo AG104
加熱攪拌器	Thermometer
超音波震盪機	DELTA [®] D150
恆電位儀	Radiometer Copenhagen PDP201
微量吸量管	SOCOREX
玻璃碳電極(工作電極)	歲鏡
銀/銀氯化銀電極(參考電極)	詠欣
白金線(輔助電極)	Alfa Aesar

2-2 儀器介紹

2-2-1 粉末 X 光繞射儀 (Powder X-Ray Diffractometer ; XRD)

X 光粉末繞射適用於樣品之組成分析、相分析、結晶粒子狀態或其集合型態之分析。其原理是利用電子槍將儀器中的鈹材激發出入射光(單一波長 λ)，其入射光(單一波長 λ)X 光照射到粉末時，入射的 X 光與樣品中的部份晶格面(Lattice Plane)之間距 d 在傾斜角(Bragg's angle)繞射現象符合布拉格繞射原理(Bragg's Law)，如圖 1 所示。以下為布拉格繞射原理(Bragg's Law)表示式：

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2-1)$$

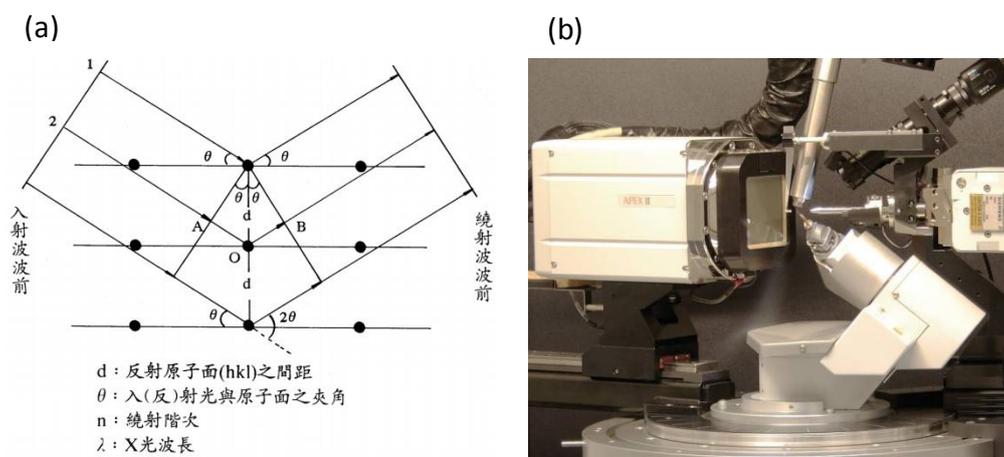


圖 2-1、 (a) XRD 原理 (b)XRD 儀器

一般以 XRD 對樣品進行定性分析，可將未知的樣品之繞射峰與已經物質的繞射做(JCPDS)相互對照比較，以鑑定樣品組成種類。晶格可以看成由一組原子面在同一個特定方向重複排列所組成。而這些特定的方向，可以利用米勒指數(Miller index)之(hkl)來命名，如圖 2-2 所示。

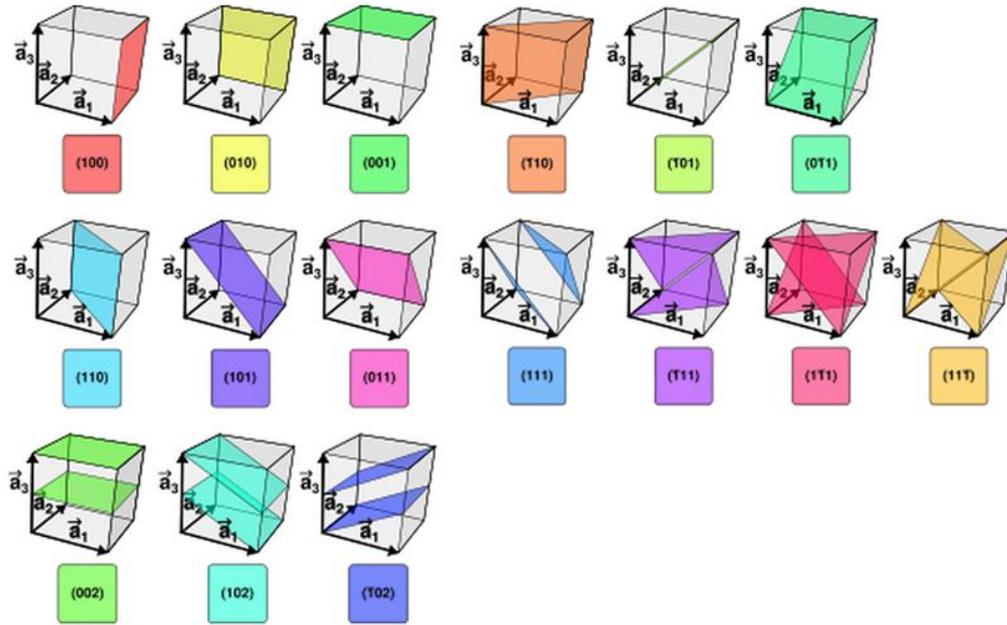


圖 2-2、米勒指標之三維晶面圖示

藉由 X 光繞射儀計算出晶格大小，可以由謝勒公式(Scherrer equation)：

$$D = 0.9 \lambda / \beta_{2\theta} \cdot \cos\theta \quad (2-2)$$

依據繞射峰的半高寬，與 Scherrer equation 可以估計出晶體的顆粒大小。

2-2-2 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope；SEM)

SEM 的主要工作原理為電子鎗透過熱游離或是場發射原理產生高能電子束，經過電磁透鏡組後，可以將電子束聚焦至試片上，利用掃描線圈偏折電子束，在試片表面上做二度空間的掃描。當電子束與試片作用時，會產生的二次電子(SEI)以及背向散射電子(BEI)訊號，將訊號經過放大處理後即可成像觀察。如圖 4 所示。

2-2-3 能量散射光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer；EDS)

EDS 主要利用電子束所激發的特性 X 光來進行待測樣品的定性或半量化

學成份分析。當原子的內層電子受到外來能量源的激發而脫離原子時，原子的外層電子將很快的遷降至內層電子的空穴並釋放出兩能階差能量。被釋出的能量可能以 X 光的形式釋出，或者此釋出的能量將轉而激發另一外層電子使其脫離原子。由於各元素之能階差不同，因此分析此 X 光的能量即可鑑定待測樣品的各個組成元素進而得到材料的成份組成，確認所合成出來樣品的金屬比例與目標比例是否相符。本實驗使用 JEOL JSM-6510 加裝 EDS 的機台。如圖 4 所示。



圖 2-3、SEM 加裝 EDX 儀器(a)蒸鍍機(b)加裝的 EDX(c)SEM 與 EDX 儀器

2-2-4 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy；TEM)

我們申請國科會到國立台灣大學貴儀中心測試，其型號為 Hitachi H-7100

Transmission Electron Microscope，其原理是利用加速電壓發射電子，當加速電子碰撞到樣品時會產生反射及折射到偵測器，根據樣品的表面高低會有明暗之差

別。我們利用此原理來比較不同金屬觸媒的粒子大小。

2-2-5 電化學循環伏安法(Cyclic Voltammetry : CV)

循環伏安法(Cyclic Voltammetry，簡稱 CV)圍在所有研究電化學反應的方法中，被大多數研究者廣泛採用的方法之一。其基本觀念為對工作電極提供一連續且循環的電位變化，使其與溶液中之電活性物質發生氧化還原反應(及法拉第反應)，其中並包括物質的吸附、脫附及由於電雙層電荷(double layer charging)所產生之電容電流(capacitive current)。此外 CV 除了可了解電極表面反應的特性外，尚可得知電極上的活性面積(active area)、反應大小及其動力學等資訊。首先就先前提過之電極連續循環電位變化加以說明，如圖 2-4，其中包括下列操作參數：

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), $v = \left| \frac{dE}{dt} \right|$

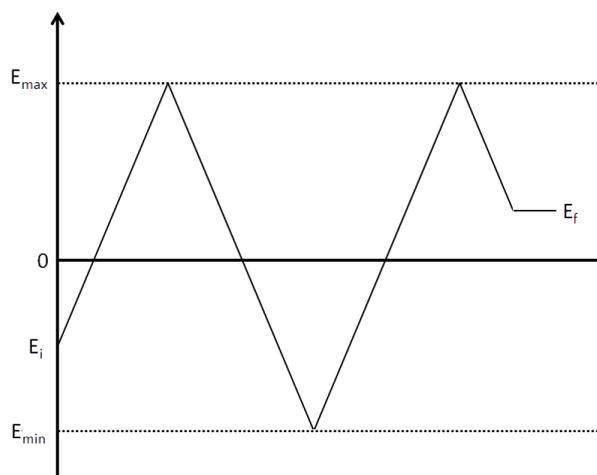


圖 2-4、Potential-time behavior of typical cyclic voltammetry. [38]

最大以及最小電位的選擇則與使用的參考電極和溶液中之反應物有關係，若選擇

動態氫電極當作參考電極，在 25°C 下，0.5M 硫酸水溶液為反應物時，則最小電位可選擇 0 V (此為氫氣吸脫附反應電位)，最大電位則可選擇 1.3 V (因為電解水而產生氧氣的反應電位為 1.229 V)。

而由於所得到的電流變化包含了：(1).發生電極反應所得之法拉第電流(I_f)，(2).電雙層電荷所產生的電容電流(I_c)，所以觀察到的總電流應為：

$$I = I_c + I_f = C_d \frac{dE}{dt} + I_f = v \cdot C_d + I_f \quad (2-3)$$

其中 C_d : differential capacity of double layer

而掃描電位大小與反應量及電流大小間之關係則會遵循 Nernst equation。

如可逆反應： $O + ne^- \rightarrow R$

$$\text{Nernst equation : } \frac{[O]}{[R]} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (2-4)$$

其中

O : 電極活性物質的氧化狀態 ; R : 電極活性物質的還原狀態

n : 價位 ; E : 掃描電位

F : 法拉第常數 ; E^0 : formal potential

因此，由上是可知決定該電極活性物質之反應發生與否，取決於掃描電位是否大於 E^0 ，亦即若有波峰發生則此時之電位即為該反應之 E^0 。

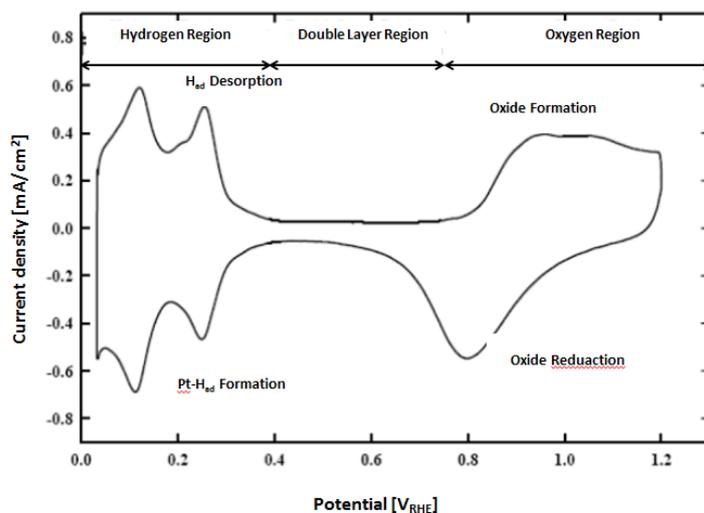


圖 2-5、CV of polycrystalline Pt in 0.5M H₂SO₄ solution. [38]

而從 CV curve 所能得到的訊息，可由上圖加以說明。由途中可明顯看出中間有一較薄的區域，稱電雙層區(double layer region)，將圖形分成左右兩部份。其左半部為氫化物區(hydride region)，分為下半段的氫離子還原反應 ($H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$)，為氫吸附區，及上半段的氫離子氧化反應 ($H_{ads} \rightarrow H^+ + e^-$)，為氫脫附區。不同的波峰位置代表需要不同反應電位之反應，而最左下端的電流現象為析氫反應 ($2H_{ads} \rightarrow H_2$) 所造成的。CV curve 的右半部為氧化物區(oxide region)，分為上半段之氧化物形成區 ($Pt + H_2O \rightarrow PtO + 2H^+ + 2e^-$)，及下半段之氧化物還原區 ($PtO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Pt + H_2O$)。此外，由途中上可看出左版不知上下段圖形略為對稱且反應電位相近，此表示其為一可逆反應，亦即氫離子吸、脫附反應為可逆反應；相反地，右半部上下段圖形不對稱且反應電位相差甚遠，故氧原子之吸、脫附為一不可逆反應。

而乙醇氧化的循環伏安法原理也差不多，只是因為溶液中多加了乙醇進去，而金屬表面的吸附的分子變成了 OH 以及 CH₃CH₂OH，當吸附在表面的 OH 以及

CH₃CH₂OH 發生反應，則乙醇會發生氧化，產生 CO₂ 並釋放 12 個電子，進而產生電流，由於乙醇的氧化可能產生乙醛或是乙酸跟其他的中間產物，這些未氧化完全的分子會再還原電位的區域，再次的發生氧化，所以並不會看到還原的訊號。

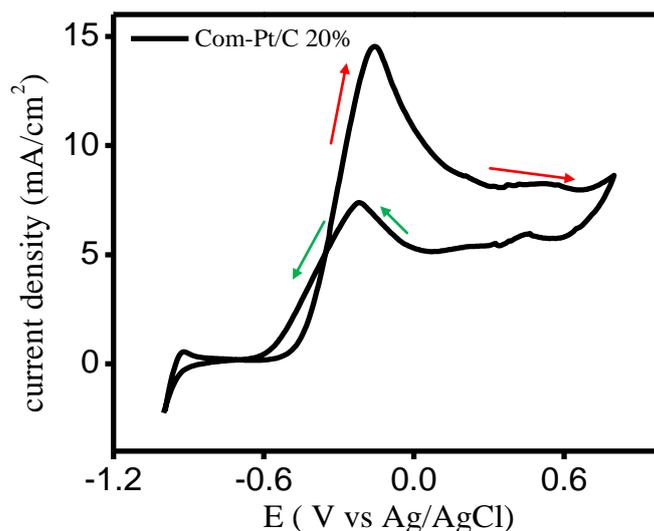


圖 2-6、 Com-Pt/C 在 0.1M KOH+ 1M ethanol solution 的循環伏安法

利用循環伏安法所做的乙醇氧化反應如圖 2-6 中表示，紅色箭頭為正掃描，正掃描所得到的氧化峰為乙醇氧化成乙醛或乙酸的訊號；綠色箭頭為負掃描，負掃描所得到的氧化峰，現在仍然爭執不斷，一方認為是在正掃描時，沒有氧化完全的在氧化訊號，如果是在氧化的話，則訊號強度需要越強越好；另一方認為是 CO 毒化的訊號，如果是 CO 毒化的訊號，訊號強度則需要越弱越好。

所以由 CV curve 能利用可以的氫離子吸、脫附反應來計算 H⁺在電極表面的脫附量，如圖 2-5 中電位範圍為 0~0.4V 中的訊號，並換算為電極活性面積，此方法乃依據電極表面電子轉移(即產生法拉第電流)之庫倫數轉換而來。其計算方

式如下：

$$\text{固定一掃瞄速率 } v = \frac{dE}{dt}, \text{ 即 } dt = \frac{dE}{v} \quad (2-5)$$

$$\text{且因為 } Q_H = \int I \cdot dt \quad (2-6)$$

$$\text{將(2-5)公式帶入(2-6)則可得 } Q_H = \int \frac{I \cdot dE}{v} \quad (2-7)$$

$$\text{故 } Q_H \cdot v = \int I \cdot dE \quad (2-8)$$

將 CV curve 積分該反應區所得之面積，再除以掃瞄速率 v ，即可求出 Q_H 值，根據 Tran [39]的文章中得知單位 Pt 表面積之脫氫電量為 $210\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，故將 Q_H 值除以 $210\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 可換算得 Pt 之活性面積。相同地，由 Markovic' [40]研究結果可知，在 CO 剝除實驗時積分 CO 氧化峰除掃瞄速率求得之 Q_{CO} ，再除以單位面積 CO 吸附電量 $410\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，則可得觸媒吸附 CO 之面積，如圖 2-6 所示。最後根據 A. Pozio [41]的研究結果可知，由氫離子吸、脫附反應來計算出來的電極活性面積與 CO 剝除實驗所得到的觸媒吸附 CO 之面積，兩者方式所得到的面積值會相差無幾，所以可以擇一方法來計算觸媒的活性面積，其結果如表 2-2-1 所示。

表 2-1 文獻 Pt/C 的 EAS 值[41]

Electrode surface obtained by means of different techniques			
Catalysts	EAS(m^2g^{-1})		Surface area XRD(m^2g^{-1})
	H2 adsorption	CO stripping	
ETEK	106±17	97±23	108±16
ENEA4	100±9	92±13	93±14
ENEA3	90±12	79±13	81±12
ENEA2	60±5	66±15	49±7

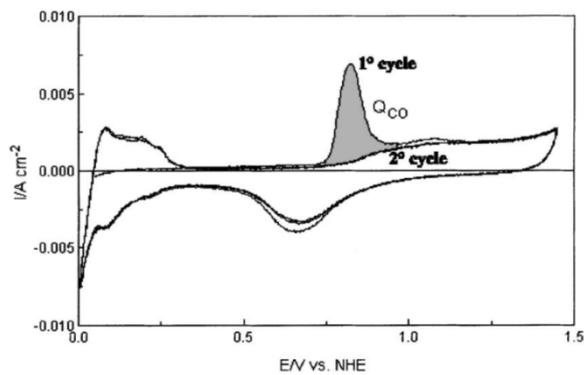


圖2-7、Pt/C催化劑CO stripping的CV圖，第一圈有CO的吸附，第二圈沒有CO吸附，兩者的差異為CO氧化反應造成。 [41]

2-3 觸媒製備方法

本研究之實驗方法主要是利用含浸還原法[42]，將碳黑含浸於目標合成的金屬鍍液中(取適量的金屬氯化物溶於 50 mL 蒸餾水中)，利用 5% NaOH_(aq)調配溶液的 pH 值到 10，在以還原劑 1% NaBH_{4(aq)}還原之，接著再過濾乾燥製得觸媒。最後再利用 XRD、SEM、TEM 以及電化學方法分析其結構資訊以及電化學特性之關連性。

2-3-1 含浸法觸媒製造

- (1) 取 60mg carbon black 加入蒸餾水 100mL 至錐形瓶
- (2) 取 15mg 含量之金屬氯化物溶於 50mL 蒸餾水，加入 step1.瓶中
- (3) 超音波震盪 30 分鐘，再 Stir 4hr
- (4) 滴入 5% NaOH_(aq) 使溶液 pH 值達到 10
- (5) 緩慢加入過量 1% NaBH_{4(aq)}
- (6) 超音波震盪 30 分鐘，再 stir 1hr
- (7) 靜置 12hr 後，以 500mL 蒸餾水沖洗並過濾

(8) 陰乾後即得 M-C 20% powder

表 2-2 各種金屬前驅物秤取的重量

金屬	金屬前驅物	重量 (mg)
Ru	$\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (金屬元素含量:41.4%)	36.2
Co	CoCl_3	33.1
Rh	RhCl_3	25.4
Ir	$\text{IrCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (金屬元素含量:58.9%)	22.3
Ni	NiCl_2	60.0
Pt	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	31.5
Pd	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (金屬元素含量:39.35%)	38.1
Cu	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40.0
Ag	AgNO_3	24.0
Au	HAuCl_4 (aq) (0.024M)	取 3mL

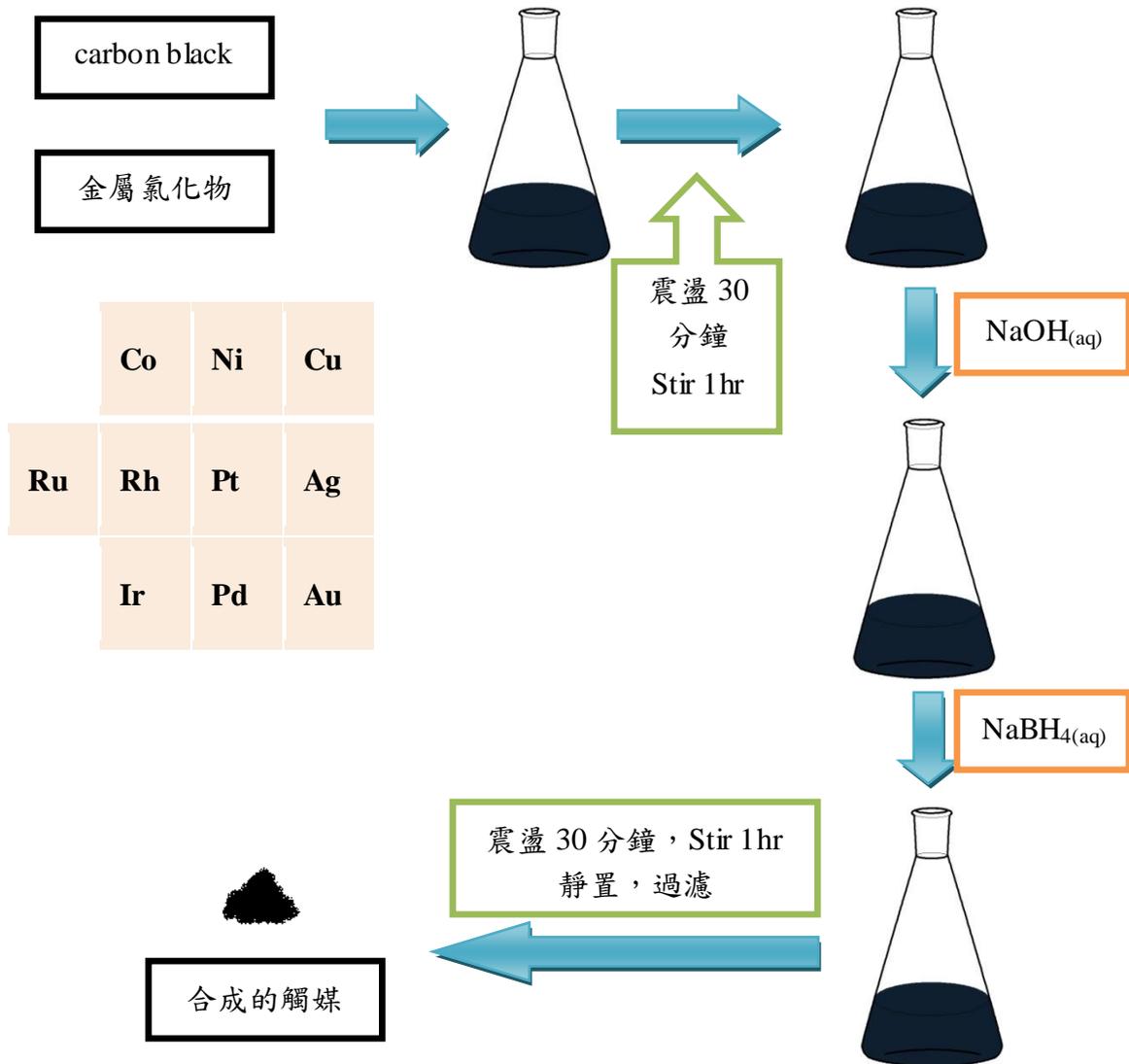


圖 2-8 、實驗步驟流程圖

2-3-2 奈米觸媒製造

由於使用含浸法所製造的觸媒，有某些金屬觸媒再循環伏安法的測試當中其效果並不理想，又因為觸媒的表面活性面積的大小會影響測定的結果。因此我們挑了金跟銀兩種金屬，改變其製程來合成金、銀奈米觸媒來做對比。

2-3-2-1 金奈米觸媒製造

- (1) 取 60mg carbon black 加入蒸餾水 50mL 至錐形瓶，超陰波震盪 30 分鐘。
- (2) 同時配製 0.024M H_{AuCl₄} 溶液，並取 3.17mL 金屬溶液至錐形瓶中，加入 50mL 的蒸餾水，再秤取 21.18mg 的 TSC 加入金屬溶液中，超陰波震盪 30 分鐘。
- (3) 將上述 step2 的溶液加入 step1 溶液中，並 stir 4hr。
- (4) 緩慢加入 4mL 的 1% NaBH_{4(aq)}。
- (5) 超音波震盪 30 分鐘，再 stir 1hr。
- (6) 靜置 12hr 後，以 500mL 蒸餾水沖洗並過濾。
- (7) 陰乾後即可得到 Au-C 20%的奈米觸媒粉末，如圖 2-7 所示。

2-3-2-2 銀奈米觸媒製造

- (1) 取 60mg carbon black 加入蒸餾水 50mL 至錐形瓶，超陰波震盪 30 分鐘。
- (2) 同時秤取 24mg AgNO₃ 加入 50mL 蒸餾水於錐形瓶中，再秤取 0.1246g 的 TSC 加入金屬溶液中，超陰波震盪 30 分鐘。
- (3) 將上述 step2 的溶液加入 step1 溶液中，並 stir 4hr。
- (4) 加入 0.015g 的 AA。
- (5) 超音波震盪 30 分鐘，再 stir 1hr。
- (6) 靜置 12hr 後，以 500mL 蒸餾水沖洗並過濾。
- (7) 陰乾後即可得到 Ag-C 20%的奈米觸媒粉末，如圖 2-7 所示。

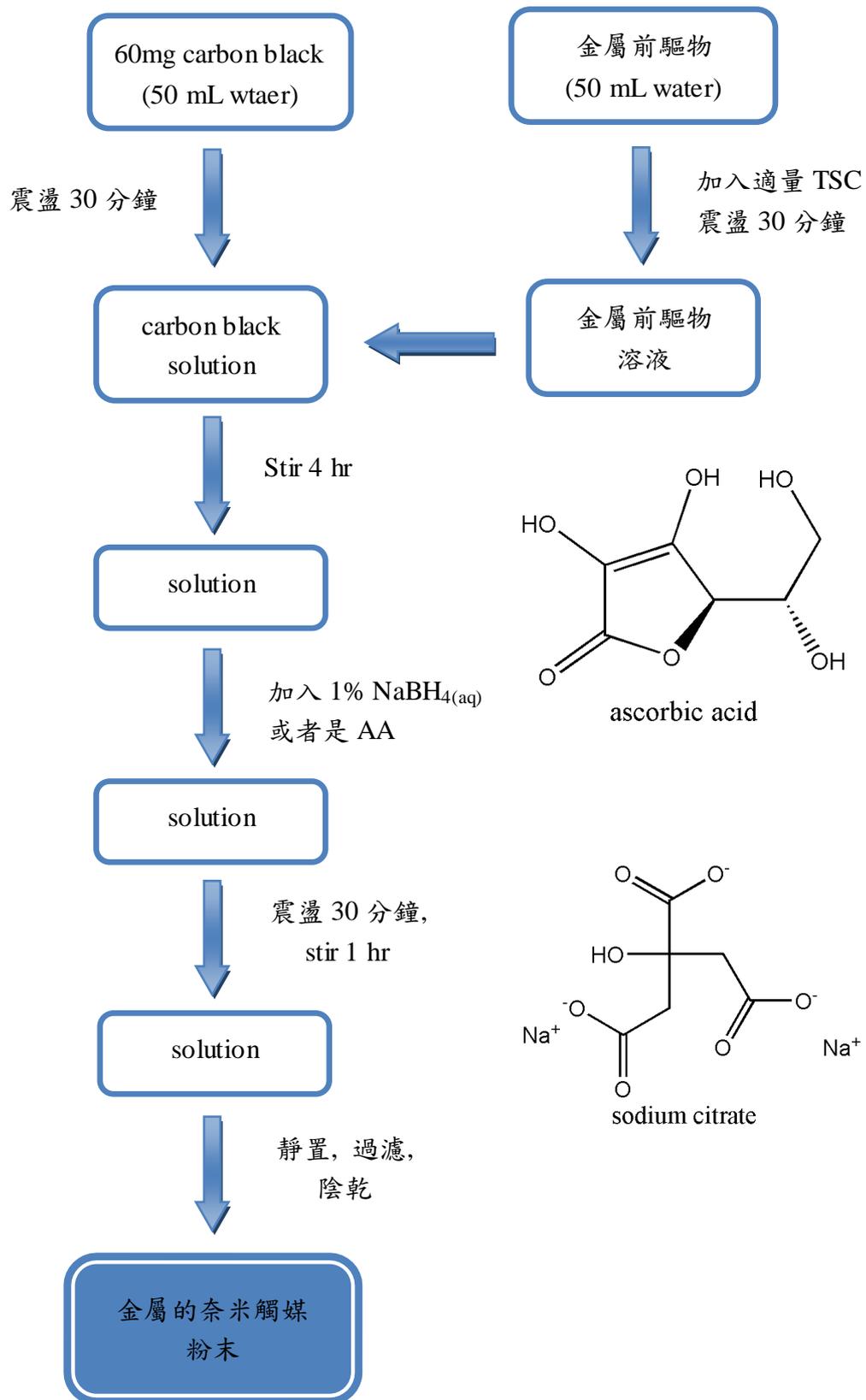


圖 2-9、金屬奈米觸媒製造流程圖

2-4 材料鑑定與分析

2-4-1 材料鑑定

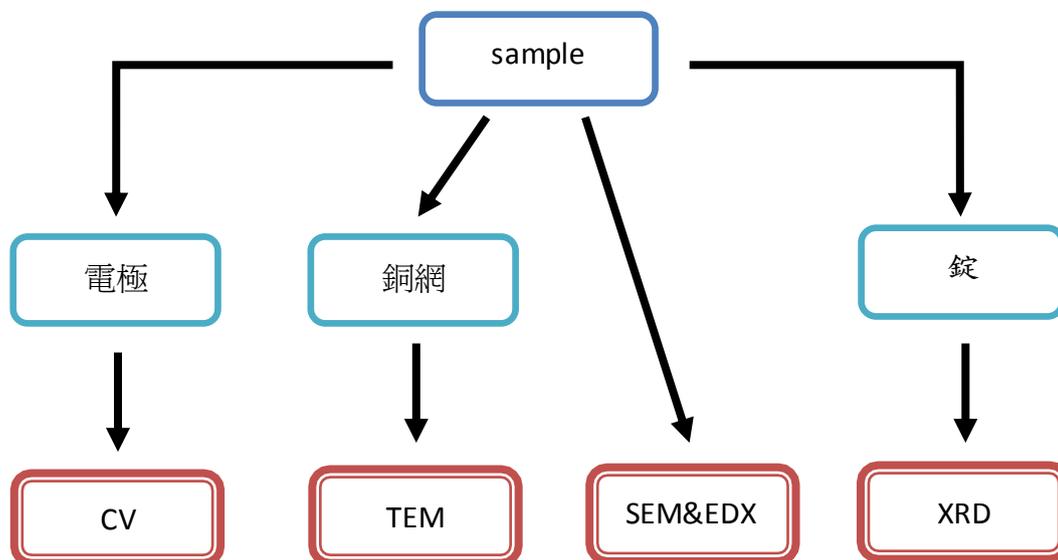


圖 2-10、材料鑑定流程圖

2-4-1-1 XRD 分析

將待測樣品以壓錠成型機壓製成錠狀，再以黏土將其平貼在標準 Holder 上。

如圖 6 所示。操作條件為 $\text{CuK}_\alpha(1.541838\text{\AA})$ 為入射的 X-Ray，工作電加 40kv、電流 30mA，使用 $\theta/2\theta$ 之廣角模式，掃描速度 0.1s/step，掃描角度 (2θ) 從 $20\sim 80^\circ$ ，每 0.06° 記錄一點，每個樣品掃描時間並無固定，會根據訊號強弱掃描圈數而有改變，當雜訊很多時，會掃描 30 圈；較少時，則掃描 15 圈。將測得的 XRD 圖譜與 JCPDS 資料庫上的標準圖做比對。

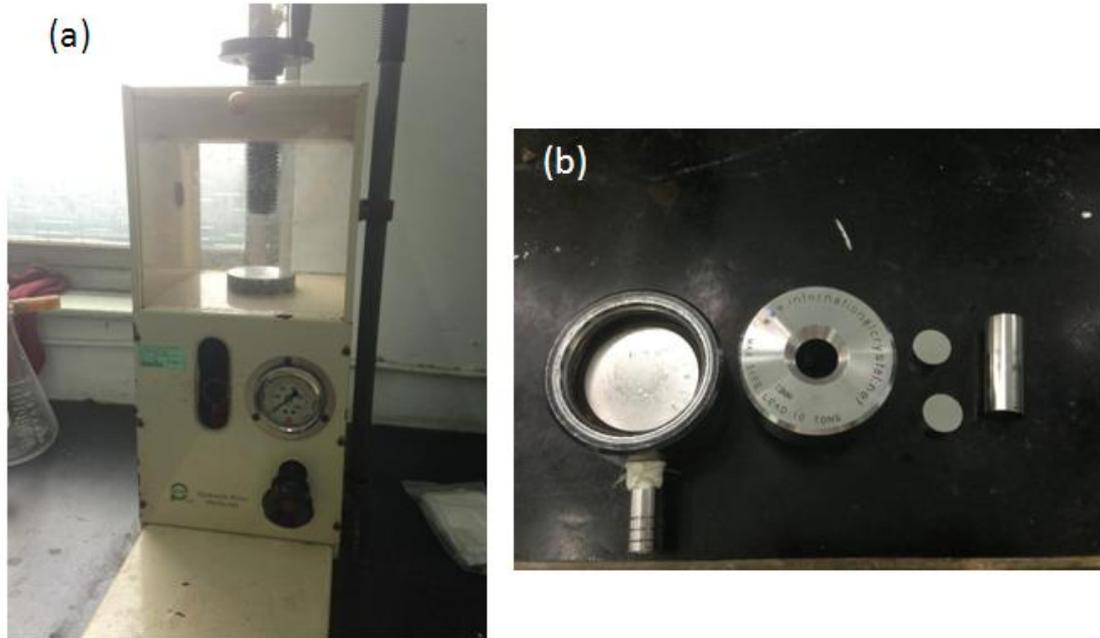


圖 2-11、壓錠裝置(a)壓錠成型機(b)碳化鎢鋼模具

2-4-1-2 SEM 與 EDX 分析

將待測樣品先黏在銅膠上固定，之後再以 Pt 蒸鍍機蒸鍍以增加導電性，即可利用掃描式電子顯微鏡觀察樣品的顆粒大小，以及使用能量散射光譜儀，對樣品進行元素分析，確定樣品內金屬與碳黑的比例，使用電壓為 20 kV，工作距離為 10mm，樣品放大倍率為 2000 倍下觀測。

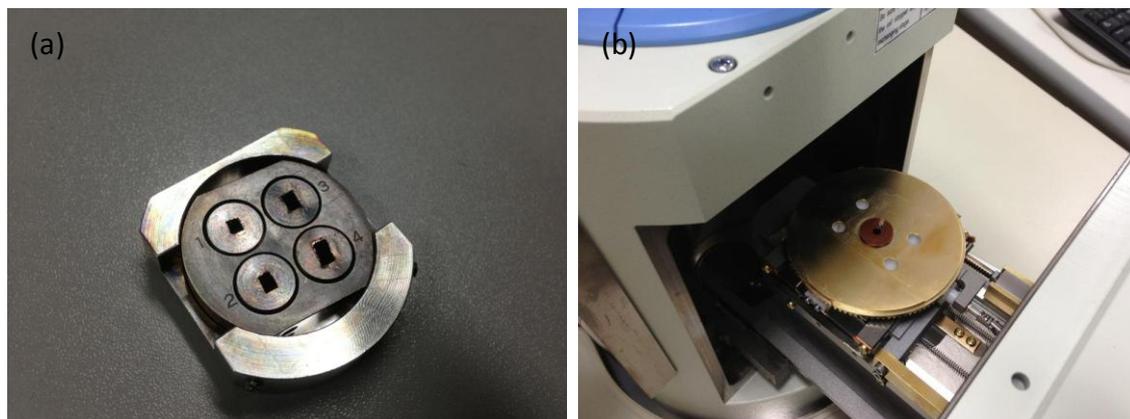


圖 2-12、(a)樣品置於載台示意圖 (b)載台放置儀器口示意圖

2-4-1-3 TEM 分析

樣品的製備，先取少量的觸媒與適量的水混合，超音波震盪 1 小時，使其均勻分散，在吸取少量的液體滴在銅網上，置於室溫下乾燥。即可使用 TEM 來觀測合成的觸媒粒子大小。

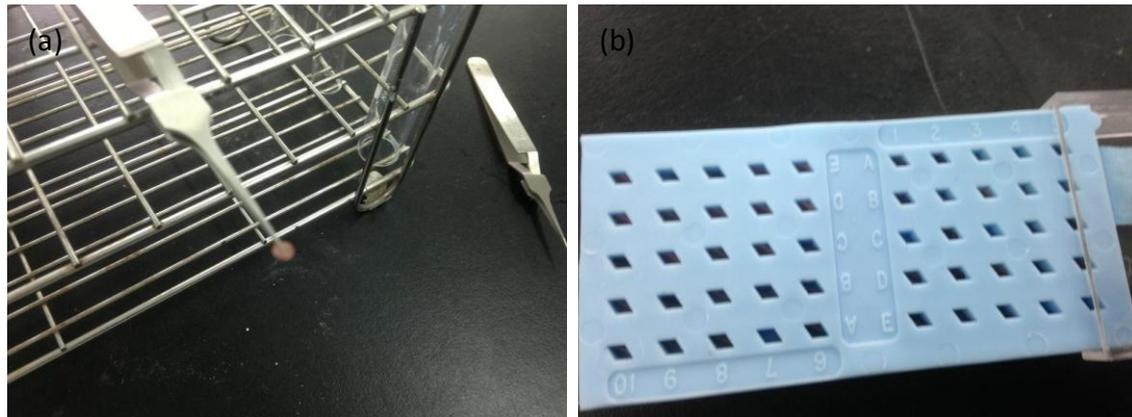


圖 2-13、(a)TEM 樣品 (b)銅網

2-4-2 電化學特性測試

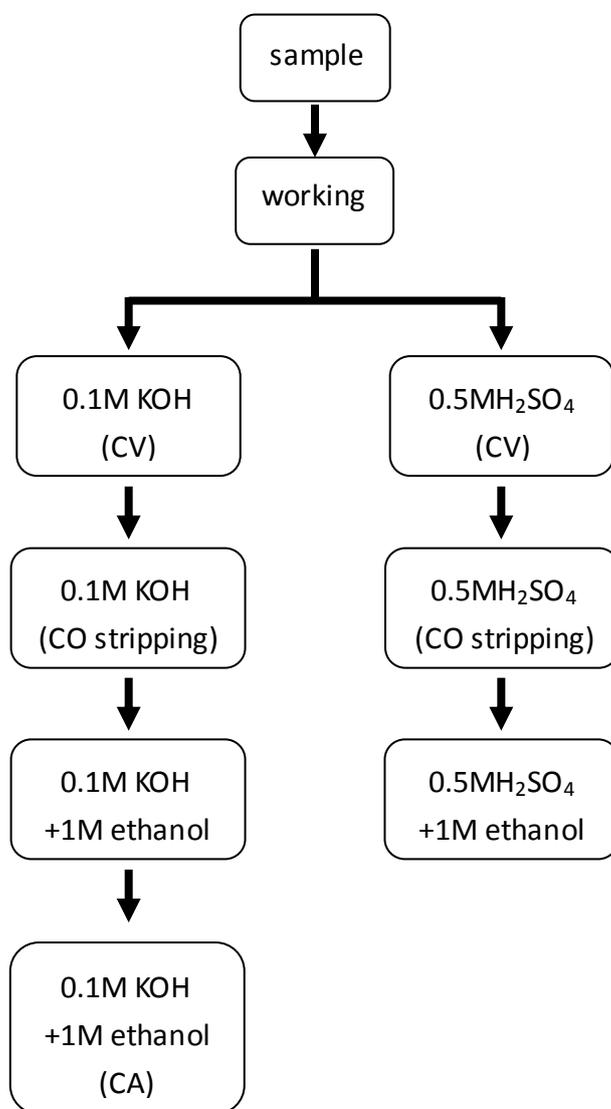


圖 2-14、電化學特性測試流程圖

圖 2-15 為電極性能測試的簡易裝置圖，此裝置是利用玻璃碳(Glassy Carbon, GC)旋轉盤電極(Rotating Disk Electrode, RDE)當作工作電極(Working Electrode)，白金線當作輔助電極(Counter Electrode)，銀/氯化銀電極作參考電極(Reference Electrode)，而另一個孔則作為曝氣所用。使用的溶液為 0.5M 硫酸和 0.5M 硫酸

於 1M 乙醇中，以及含有 1M 乙醇與 0.5M 硫酸溶液和含有 1M 乙醇與 0.1M 氫氧化鉀溶液。

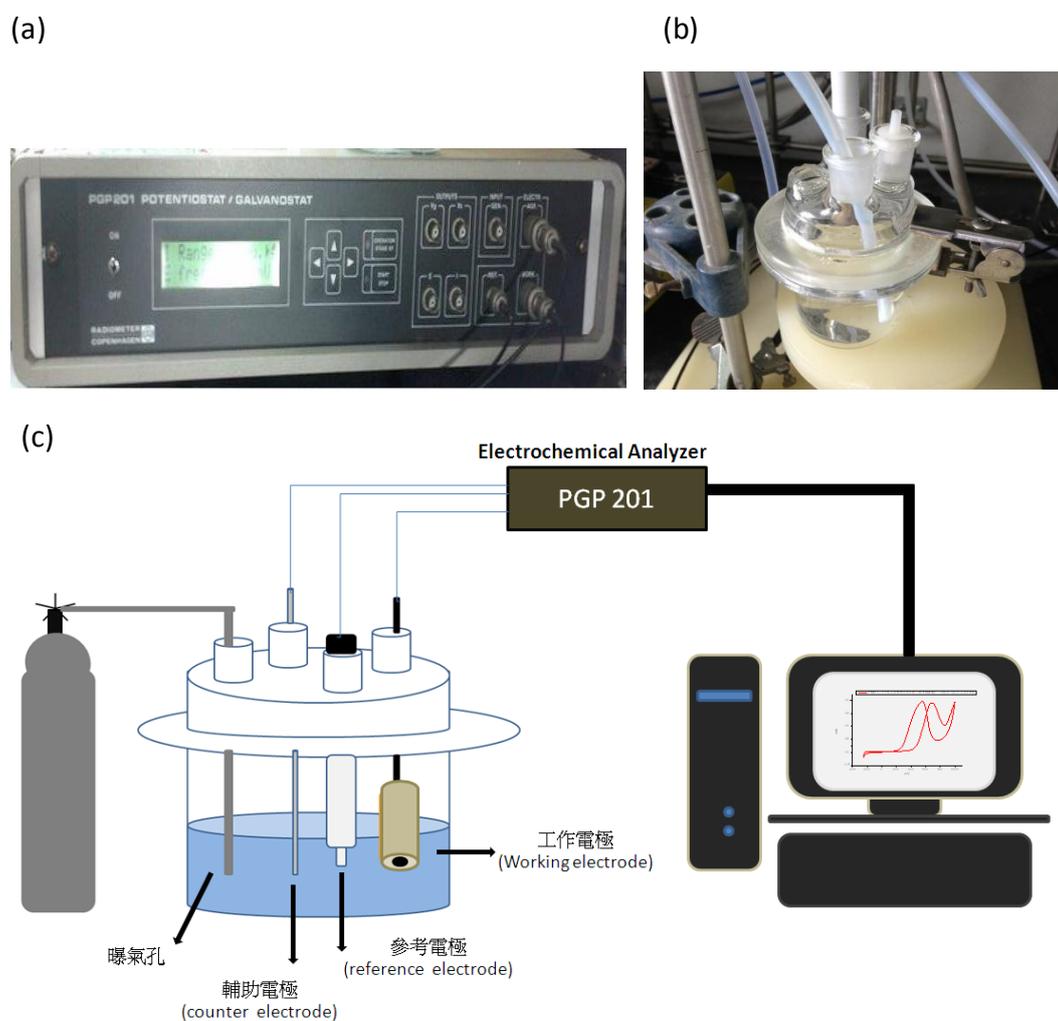


圖 2-15、電極性能測試的簡易裝置圖(a)電位儀器(b)測試用容器(c)裝置簡圖

2-4-2-1 電極製備

- (1) 秤取 10mg 的觸媒於 10mL 的樣品瓶中，加入 3mL 二次水和 2mL 乙醇，以超音波震盪機先震盪 15 分鐘，使其分散均勻。
- (2) 將上述漿料再加入 0.5 wt% Nafion 溶液 2 μ L，再以超音波震盪機震盪 15 分鐘，

即可使用。

- (3) 取 3 μ L 的漿料滴至工作電極上，放置於室溫下使其乾燥，重複 5 次，即可實驗使用。

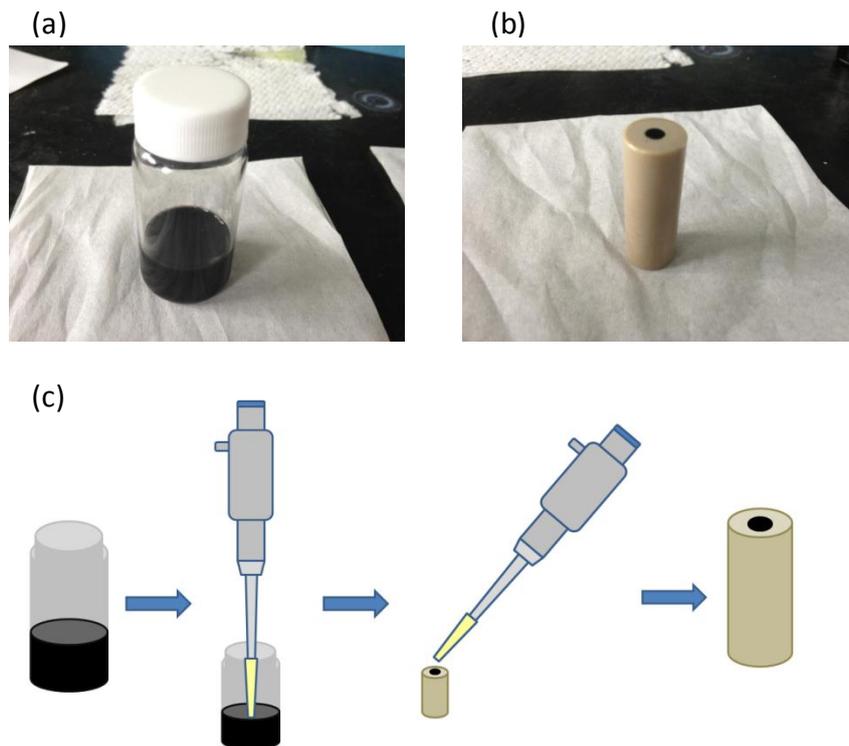


圖 2-16、電極製備(a)觸媒醬料(b)工作電極(c)製備流程圖

2-4-2-2 循環伏安

此實驗使用 0.5M 硫酸以及 0.1M 氫氧化鉀溶液：

- (1) 前處理：溶液通入氮氣 30 分鐘，以除去溶液中的氧氣。以 10mV/s 的掃描速率，在酸性條件下，掃描範圍為 -0.25~1V 之間，鹼性條件下，掃描範圍為 -1V~1V 之間，掃循環伏安 30 分鐘(每種金屬觸媒的掃描範圍會依金屬的特性而有些微變動)。

- (2) 觸媒循環伏安：前處理完之後，以 10mV/s 的掃描速率在酸性條件下，掃描範圍為-0.25~1V 之間，鹼性條件下，掃描範圍為-1V~1V 之間，掃循環伏安 30 分鐘(每種金屬觸媒的掃描範圍會依金屬的特性而有些微變動)。

循環伏安之一氧化碳脫除

此實驗的條件與上述的循環伏安實驗一樣，經過了前處理後：

- (1) 在工作電極置於溶液中的情況下，施加對應的恆電位並同時通入一氧化碳 (CO)，以 0.06 s 的掃描速率測試 30 分鐘，使一氧化碳吸附於工作電極上。
- (2) 將吸附好的工作電極，以 10mV/s 的掃描速率在酸性條件下-0.25~1V，鹼性條件下-1V~1V 的範圍下掃循環伏安，則可得到 CO 的氧化峰。

循環伏安之乙醇氧化

此實驗的條件在循環伏安實驗的條件中多加入了 1M 乙醇，經過了前處理後：

- (1) 乙醇氧化-循環伏安：以 10mV/s 的掃描速率在酸性條件下-0.25~1V，鹼性條件下-1V~1V 的範圍下掃循環伏安 1 圈(每種金屬觸媒的掃描範圍會依金屬的特性而有些微變動)，即可得乙醇電氧化的訊號。

2-4-2-3 乙醇氧化-計時安培法

此實驗使用含有 1M 乙醇+0.1M 氫氧化鉀溶液，經過了與循環伏安實驗一樣的前處理後：

- (1) 乙醇氧化-計時安培法：以 0.06 s 的掃描速率，施加對應的恆電位測試 1 小時。

第三章 結果與討論

3-1 金屬觸媒材料之鑑定

3-1-1 XRD 分析

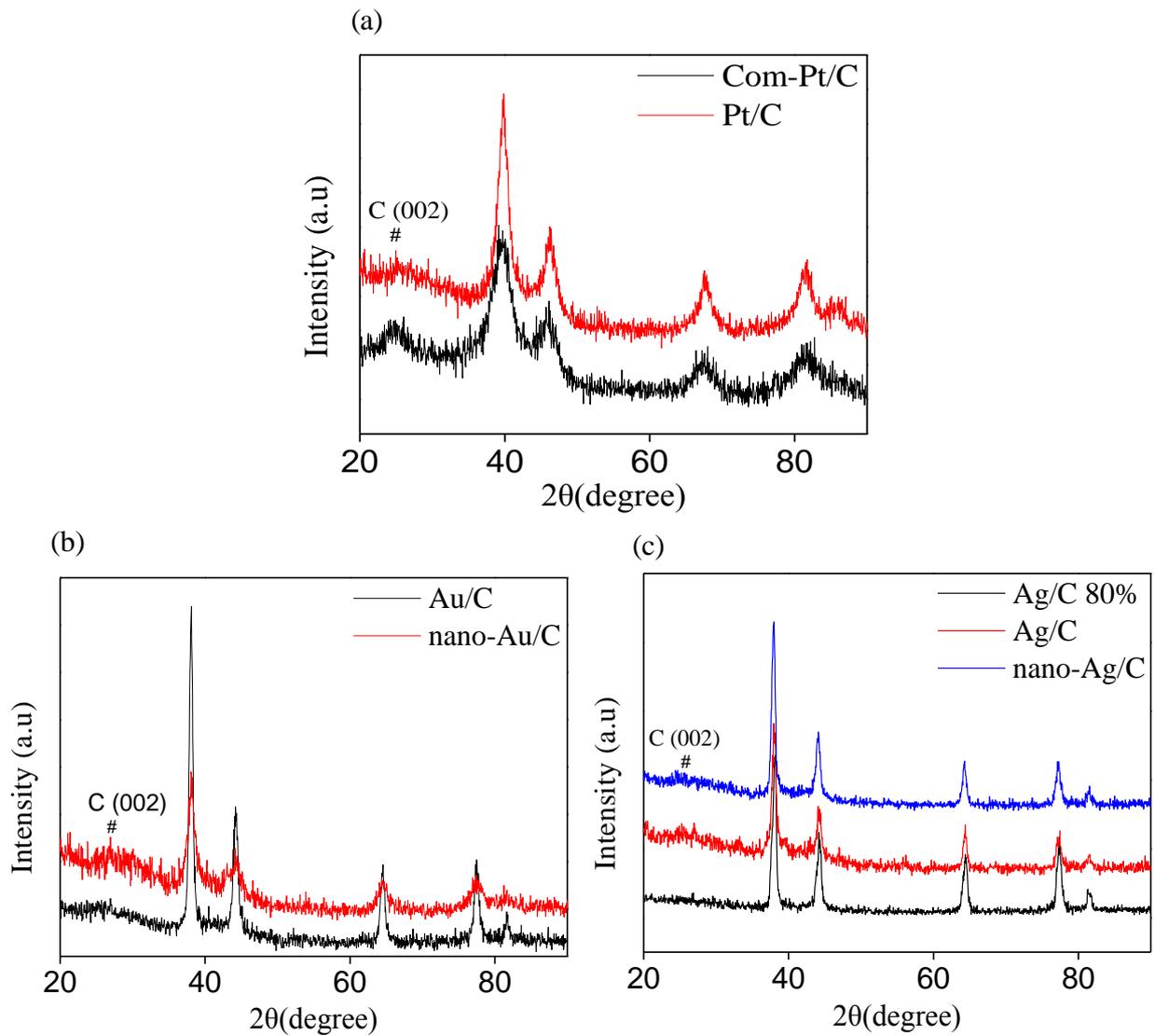
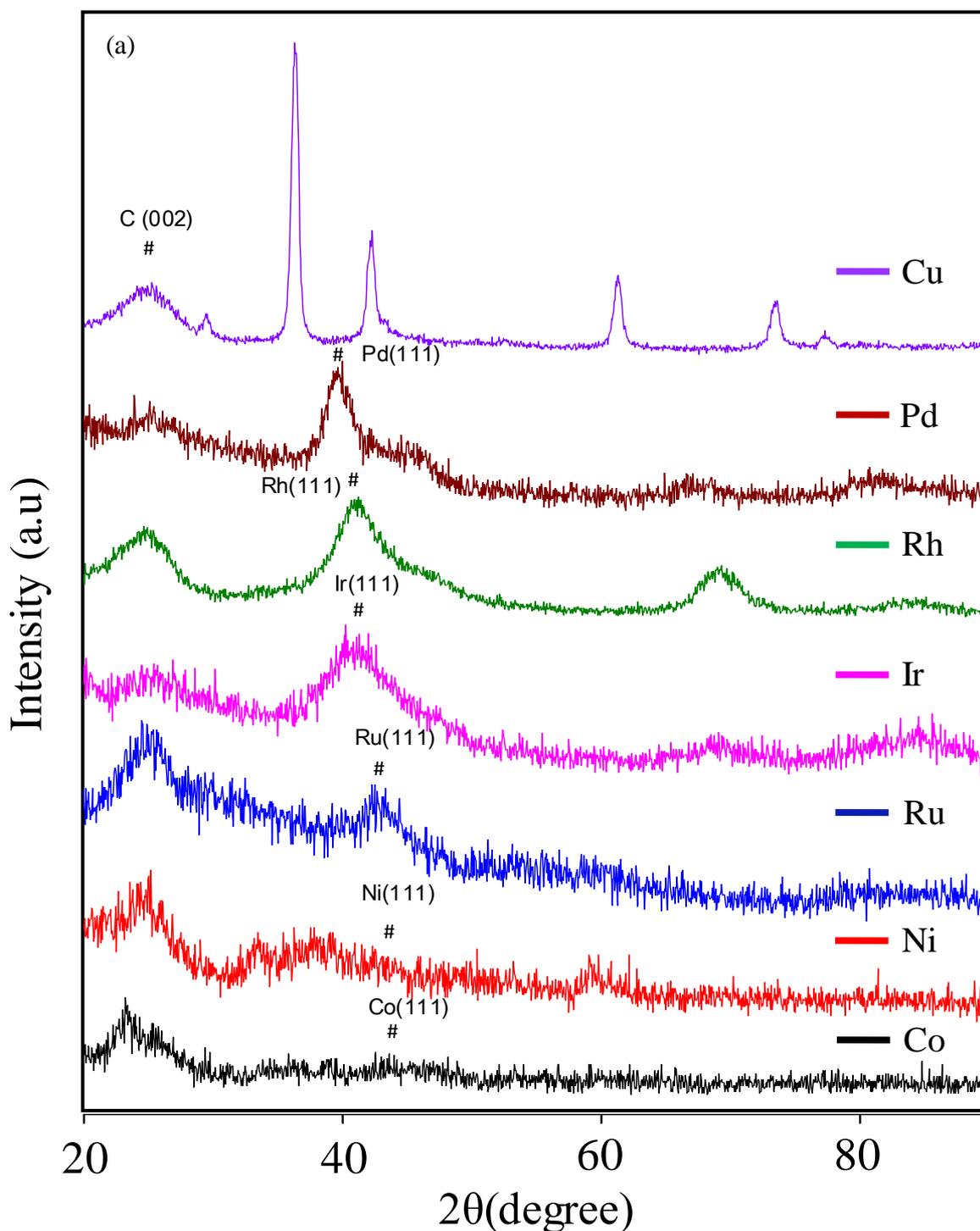


圖 3-1、金屬觸媒的 XRD 圖 (a)Com-Pt/C vs Pt/C (b) Au/C vs nano-Au/C (c)

Ag/C80% vs Ag/C vs nano-Ag/C

圖 3-1 (a)-(c)依序為 Pt、Au 以及 Ag 金屬觸媒的 XRD 結果，在 25° 附近為碳黑(002)的訊號。從圖(a)可以看到利用含浸還原法合成的 Pt/C 與 Com-Pt/C 的訊

號是一樣的。由此可以確認，利用含浸還原法方法可以使金屬吸附在碳黑上；圖(b)以及(c)中，可以看到奈米觸媒製程合成出來的金屬催化劑訊號與利用含浸還原法合成出來的一樣，由此可以確定，兩種方法皆可以使金屬吸附在碳黑上，且都能完全還原；並且，將金屬的比例提高到 80%，仍能有效合成金屬觸媒。



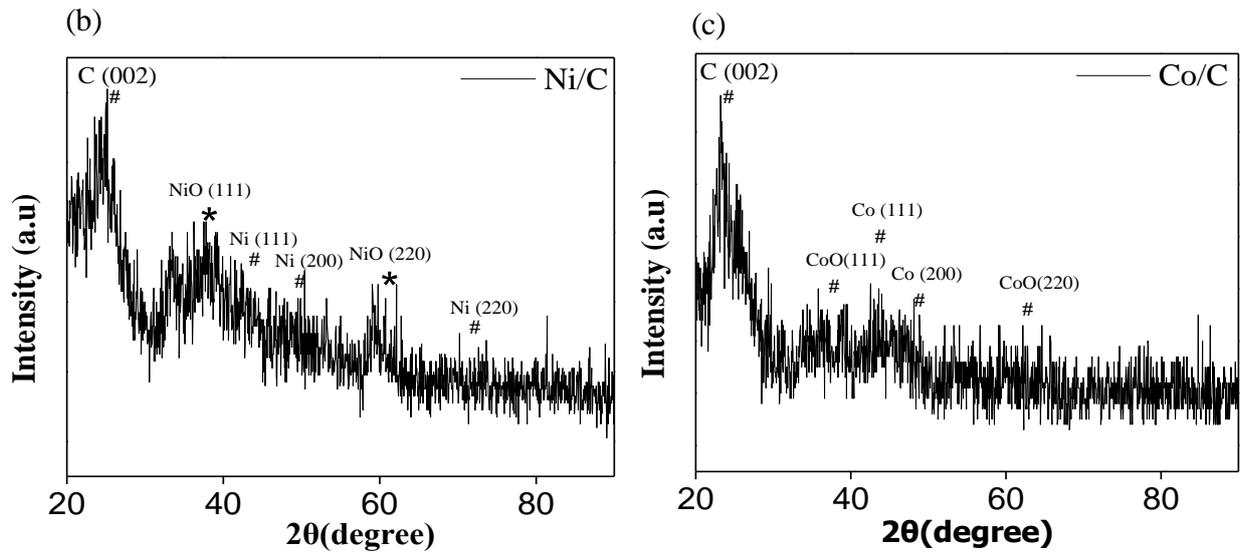


圖 3-2、金屬觸媒的 XRD 圖(a)其他金屬觸媒(b)Ni/C 的 XRD(c)Co/C 的 XRD

圖 3-2 為利用含浸還原法合成的其他金屬觸媒的 XRD 圖，從(a)圖上可以確認到，含浸還原法對於其他金屬種類。基本上，一樣可以有效的將金屬還原並吸附在碳黑上，形成金屬觸媒。雖然從 XRD 圖上來看，有些合成出來的金屬觸媒的 XRD 訊號並不強烈，像圖(b)以及(c) Ni/C 以及 Co/C 一樣，經過與資料庫的比對，會同時有金屬以及金屬氧化物的訊號，難以分辨，因此後續還利用了 EDS 來做再一次確認。

3-1-2 TEM 分析

3-1-2-1 市售 Pt 觸媒與含浸還原法合成的 Pt 觸媒

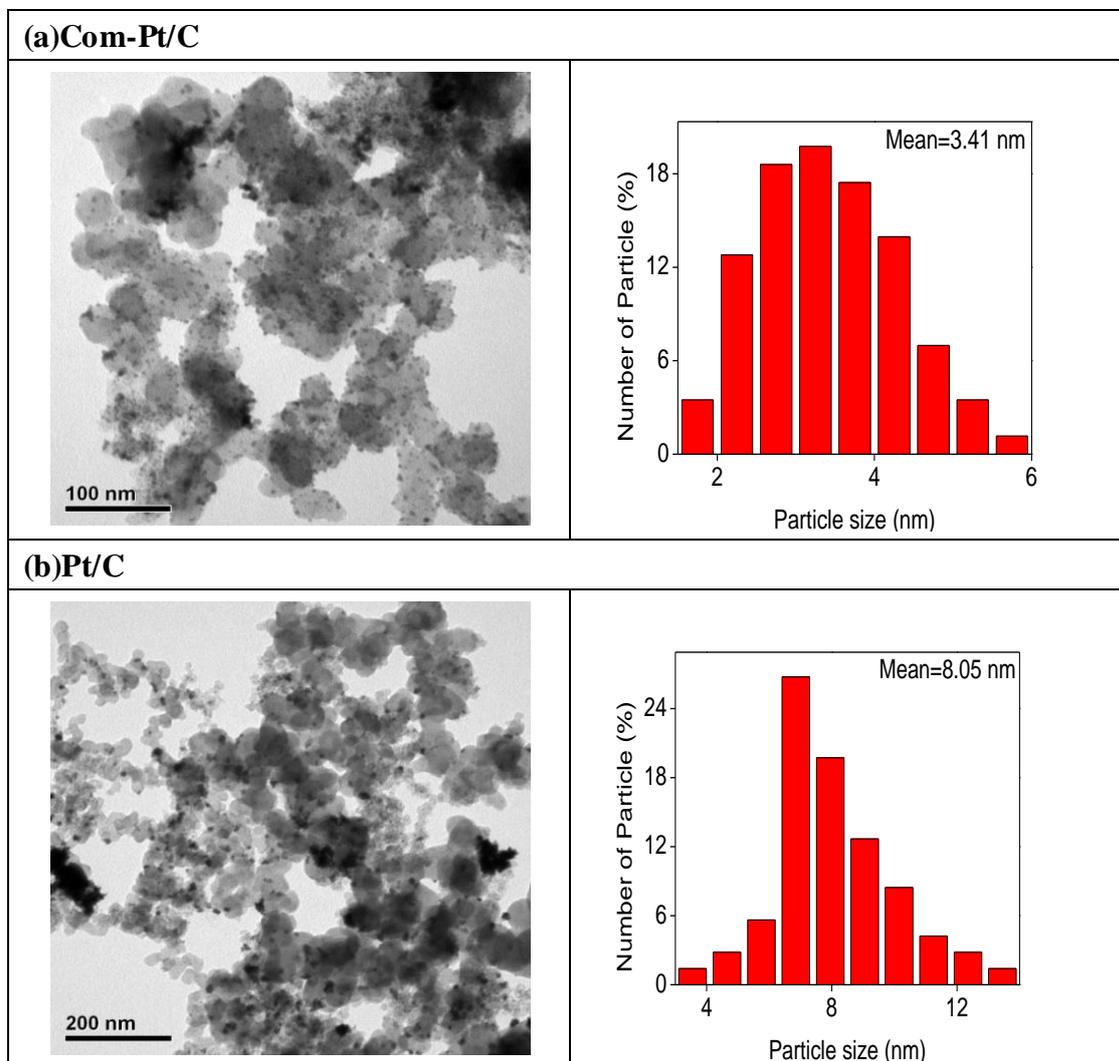


圖 3-3 TEM 影像(a)Com-Pt/C (b)Pt/C

圖 3-3 為 Com-Pt/C 與 Pt/C 的 TEM 影像，清楚的看到兩者個分散性都不錯，但是 Com-Pt/C 的結果還是好一點，比較沒有聚集的現象發生。右邊的直條圖分佈為 Com-Pt/C 與 Pt/C 的顆粒大小分佈，從直條圖可看到 Com-Pt/C 的顆粒大小主要分布在 2.5~4nm 之間，而 Pt/C 的是在 6.5~9.5 nm 之間，平均的顆粒大小依序為 3.41 nm 與 8.05 nm。Com-Pt/C 不管事在顆粒大小還是分散性都較合成出來

的 Pt/C 還要好。

3-1-2-2 含浸還原法合成 Au/C 以及 nano-Au/C

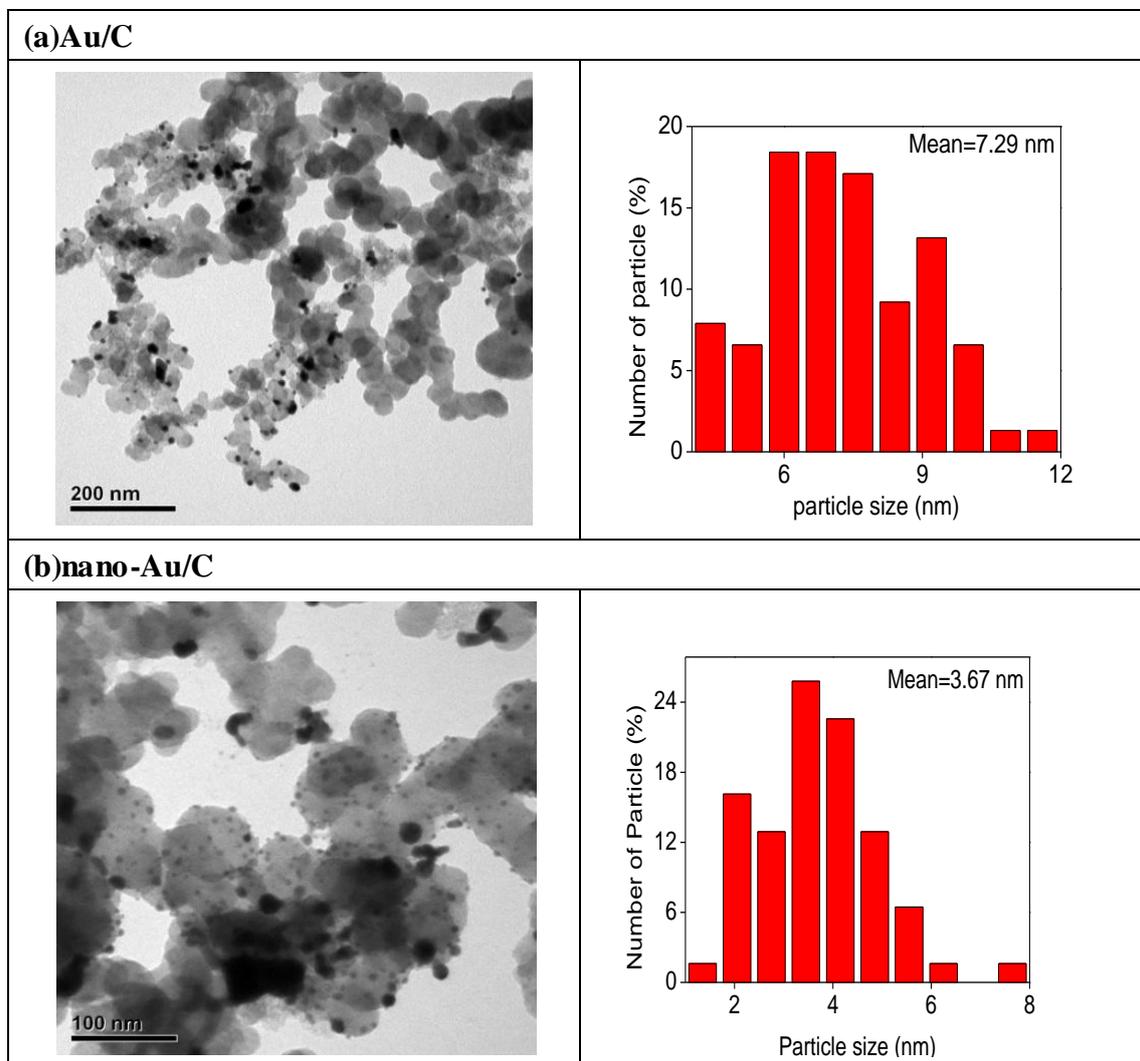


圖 3-4 、TEM 影像(a) Au/C (b) nano-Au/C

圖 3-4 為 Au/C 與 nano-Au/C 的影像，清楚的看到 Au/C 的分散性較 nano-Au/C 還要來的差，顆粒大小也較大，聚集的現在較為明顯。右邊的直條圖分佈為 Au/C 與 nano-Au/C 的顆粒大小分佈，從直條圖的分佈可清楚看到，Au/C 的顆粒大小主要分佈在 12~15.5 nm，而 nano-Au/C 的顆粒大小主要分佈在 2~4.5 nm 之間，平均顆粒大小依序為 13.13 nm 與 3.67 nm，兩者因為製程的不同，使得合成出來

的顆粒大小有如此大的差異。

3-1-2-3 含浸還原法合成 Ag/C 、 nano-Ag/C 以及不同比例的 Ag/C

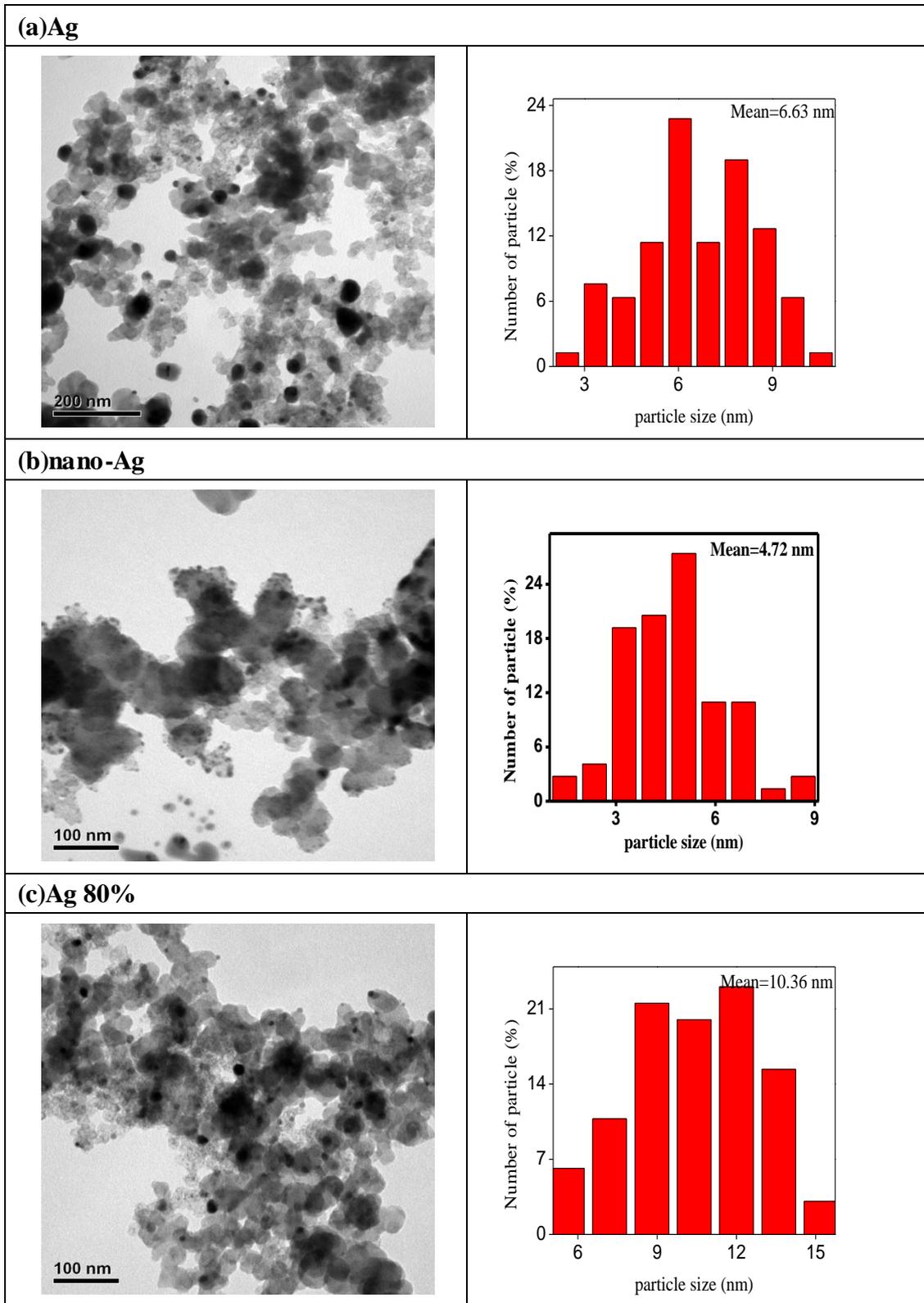


圖 3-5 、 TEM 影像(a) Ag/C (b) nano-Ag/C(c)Ag /C 80%

圖 3-5 為 Ag/C 與 nano-Ag/C 以及 Ag /C 80% 的 TEM 影像，三者的分散性不如前面 Pt 及 Au 的效果來的好。三者的顆粒大小明顯的不一樣，單就兩者來講，nano-Ag/C 的分散性與 Ag/C 相比，有稍微的好一點，聚集的現象較差，顆粒大小較小。從右邊的直條圖可以看到兩者顆粒大小的分佈，Ag/C 的顆粒大小主要分佈在 6~9nm，nano-Ag/C 的顆粒大小主要分佈在 3~6nm，平均顆粒大小依序為 6.63nm 與 4.72nm，nano-Ag/C 的顆粒大小還是較小一點。

而 Ag/C 與 Ag /C 80% 兩者，可以看到，Ag/C80% 的分散性比較好，因為金屬比例較高的關係，同時從右側的直條圖可以看到，Ag/C 的顆粒大小主要分佈在 6~8nm，Ag/C80% 的顆粒大小分佈主要在 9~12 nm 之間；因此可以知道，當金屬比例越高的時候，顆粒大小會越大。

3-1-2-4 含浸還原法合成不同金屬

3-1-2-4-1 Co、Ni、Cu

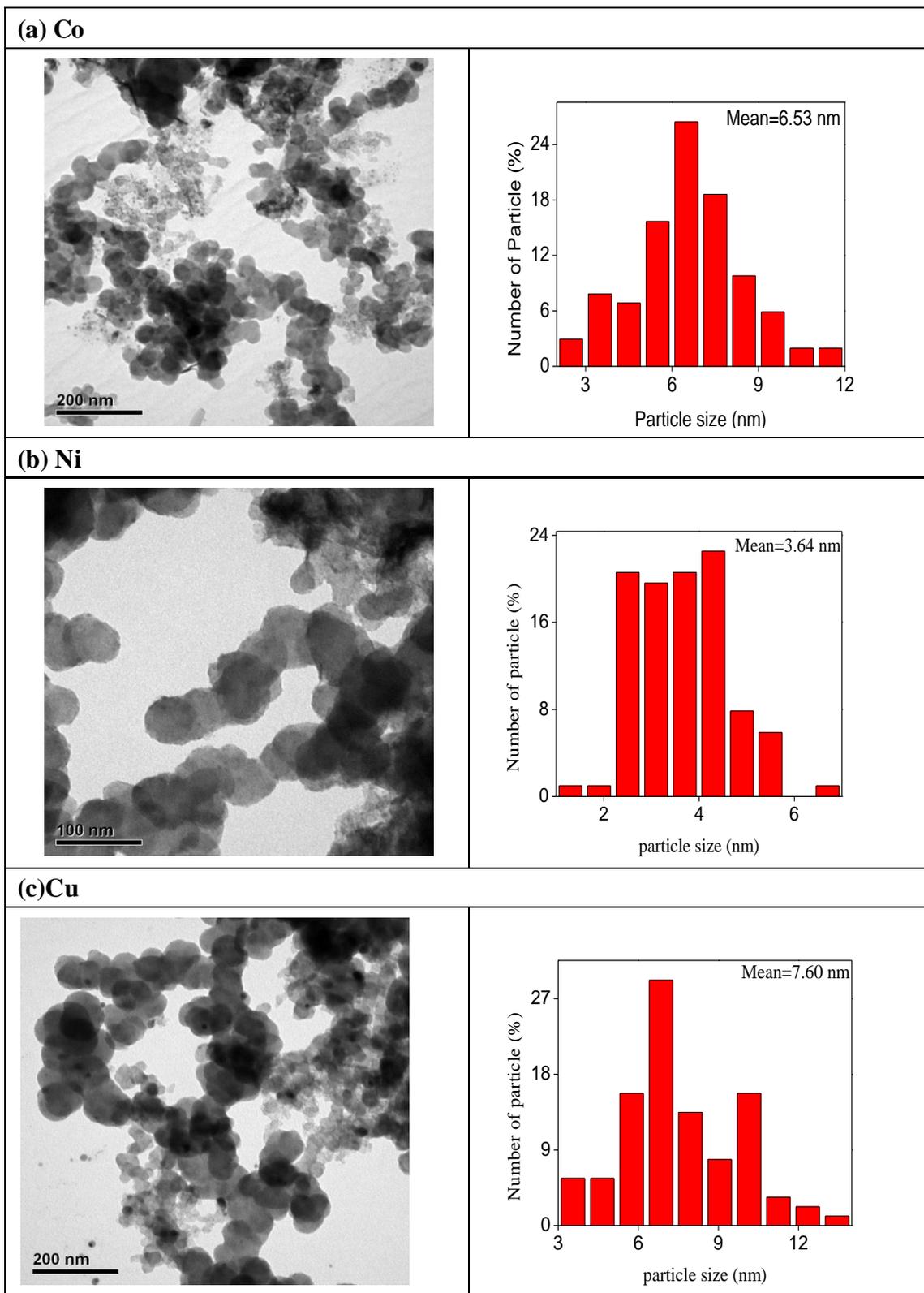


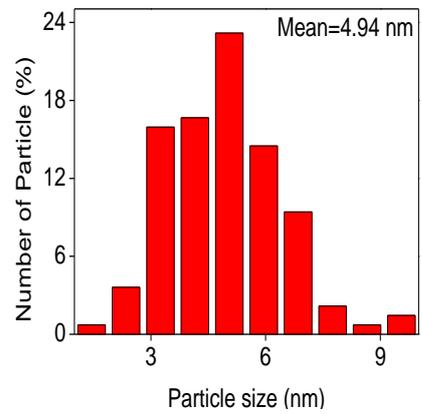
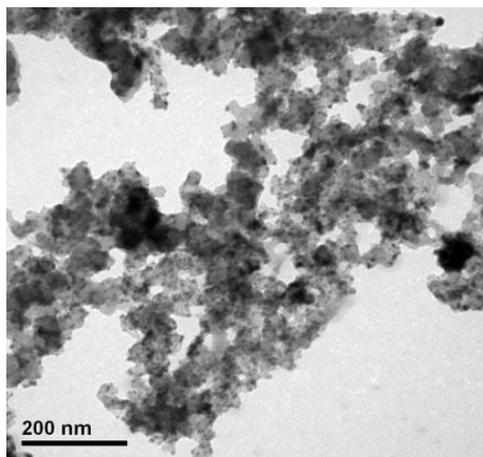
圖 3-6、TEM 影像(a) Co/C (b) Ni/C(c)Cu/C

從圖 3-6 可以看到，Co/C、Ni/C 以及 Cu/C 三者的分散性以及顆粒大小皆差不多，只是 Ni/C 的顆粒大小，相對上來講比較小一點。Co/C 的顆粒大小主要分

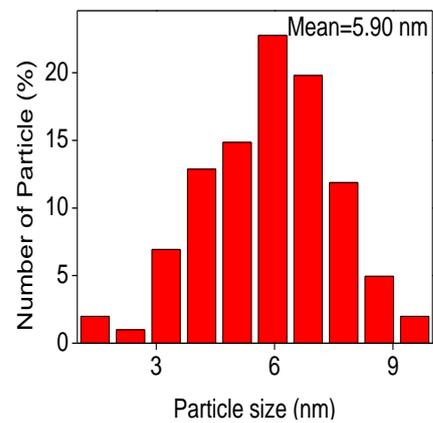
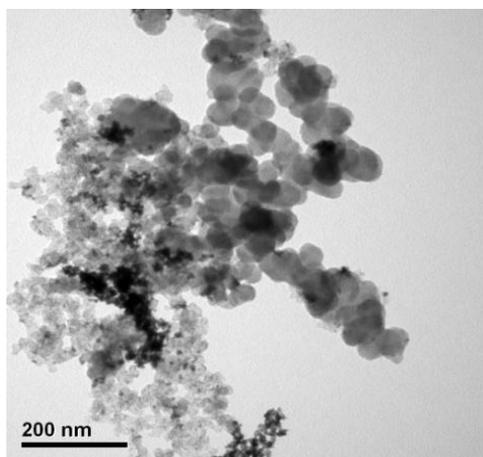
佈在 5~7nm，平均大小為 6.53nm；Ni/C 的顆粒大小主要分佈在 3~4.5nm，平均大小為 3.64nm；Cu/C 的顆粒大小主要分佈在 6~8nm，平均顆粒大小為 7.60nm。

3-1-2-4-2 Pd、Rh、Ru、Ir

(a)Pd



(b)Rh



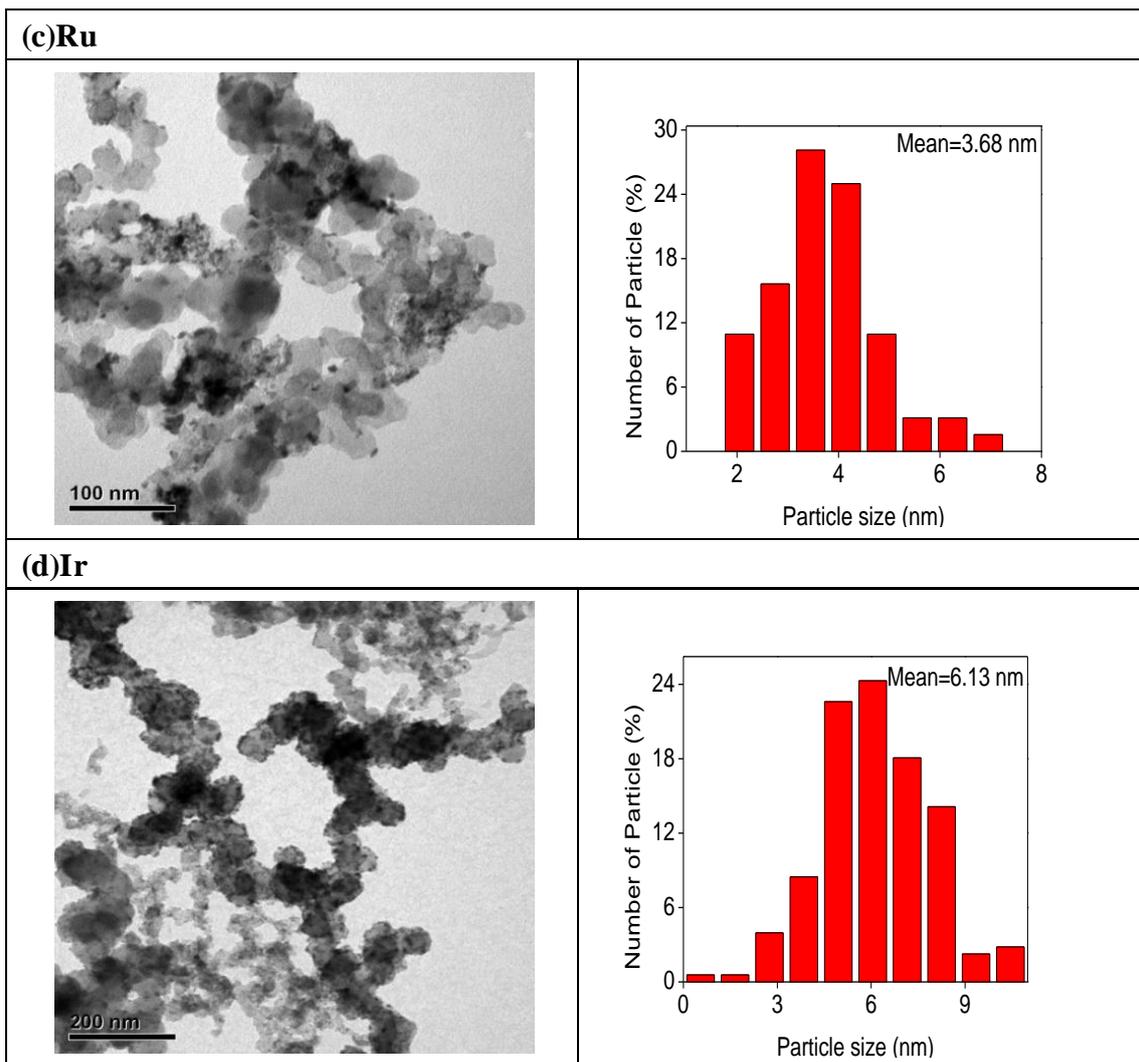


圖 3-7、TEM 影像(a) Pd/C (b) Rh/C (c) Ru/C (d) Ir/C

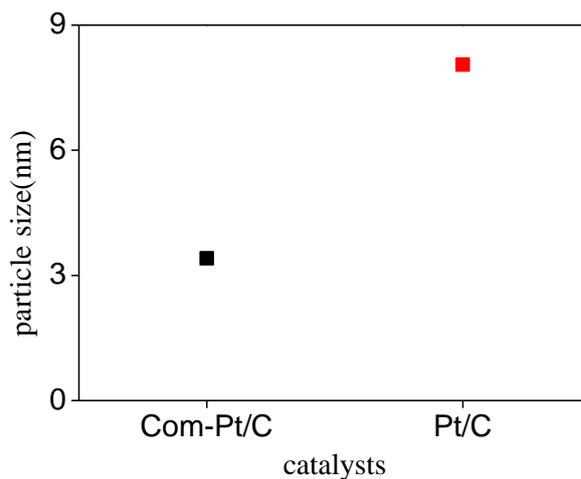
圖 3-7 為 Pd/C、Rh/C、Ru/C 以及 Ir/C 的影像，清楚看到四者個分散性都不錯，平均顆粒大小在 3~6.5 nm 之間，沒有嚴重的聚集現象發生。右邊的直條圖可看到各種金屬的顆粒大小分佈，Pd/C 的顆粒大小主要分佈在 3~6 nm，Rh/C 的顆粒大小主要分佈在 5~7 nm 之間，Ru/C 的分佈主要在 2.5~4.5 nm 之間，而 Ir/C 的分佈主要在 5~7 nm 之間，其平均的顆粒大小依序為 4.94、5.90、3.68 以及 6.13 nm。從 TEM 的影像來看，Pd/C 與 Ir/C 的分散性都不錯，顆粒大小最小的為 Ru/C。

3-1-2-5 TEM 分析結果

【市售 Pt 觸媒與含浸還原法合成的 Pt 觸媒】

從圖 3-1 清楚看到 Com-Pt/C 與 Pt/C 之間，Com-Pt/C 的分散性較好，不僅金屬顆粒分散均勻且沒有聚集的現象發生。由直條圖分佈可看到，Com-Pt/C 的顆粒要分布在 2.5~4nm 之間，而 Pt/C 的是在 6.5~9.5 nm 之間。

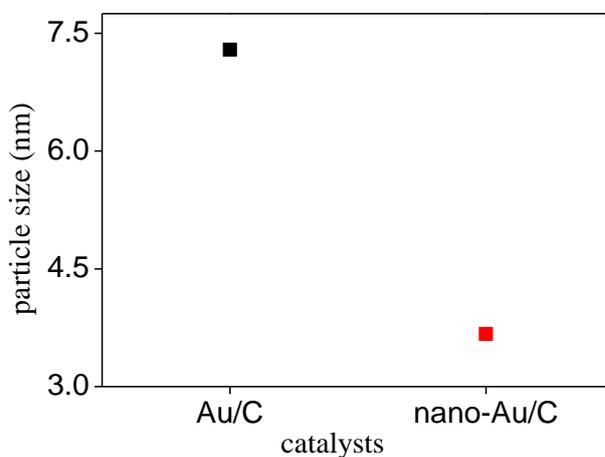
平均顆粒	Com-Pt/C	Pt/C
大小 (nm)	3.41	8.05



【含浸還原法合成 Au/C 以及 nano-Au/C】

從圖 3-2 清楚看到 Au/C 與 nano-Au/C 之間，Au/C 的分散性較 nano-Au/C 還要來的差，顆粒大小也較大，聚集的現在較為明顯。由直條圖分佈可看到，Au/C 的顆粒大小主要分佈在 12~15.5 nm，而 nano-Au/C 的顆粒大小主要分佈在 2~4.5 nm 之間。由於兩者因為製程的不同，所以合成出來的顆粒大小有如此大的差異。

平均顆粒	Au/C	nano-Au/C
大小 (nm)	7.29	3.67

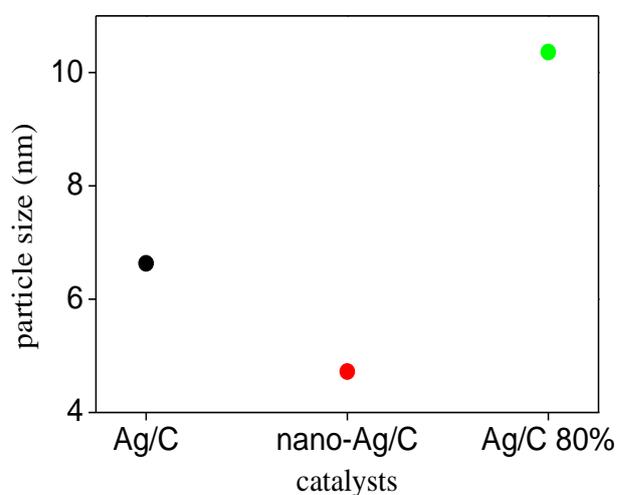


【含浸還原法合成 Ag/C 、 nano-Ag/C 以及不同比例的 Ag/C】

從圖 3-3 清楚看到 Ag/C 與 nano-Ag/C 之間， nano-Ag/C 的分散性相對於 Ag/C，有稍微的好一點，聚集的現象較差，顆粒大小較小。由右邊的直條圖可以看到，Ag/C 的顆粒大小主要分佈在 6~9nm，nano-Ag/C 的顆粒大小主要分佈在 3~6nm。

而 Ag/C 與 Ag /C 80%兩者，可以看到，Ag/C80%的分散性比較好，顆粒大小也比較大，因為金屬比例較高的關係，同時從右側的直條圖可以看到，Ag/C80%的顆粒大小分佈主要在 9~12 nm 之間；因此可以知道，當金屬比例越高的時候，顆粒大小會越大。

平均顆粒	Ag/C	nano-Ag/C	Ag/C 80%
大小 (nm)	6.63	4.72	10.36



【含浸還原法合成不同金屬】

將十種皆利用含浸還原法製備的金屬催化劑的 particle size 整理於表格 3-1：

表 3-1 含浸還原法合成不同金屬的 particle size

Particle	Rh	Ir	Pd	Pt	Au
Size (nm)	5.90	6.13	4.94	8.05	7.29
Particle	Ru	Cu	Co	Ni	Ag
Size (nm)	3.68	7.60	6.53	3.64	6.63

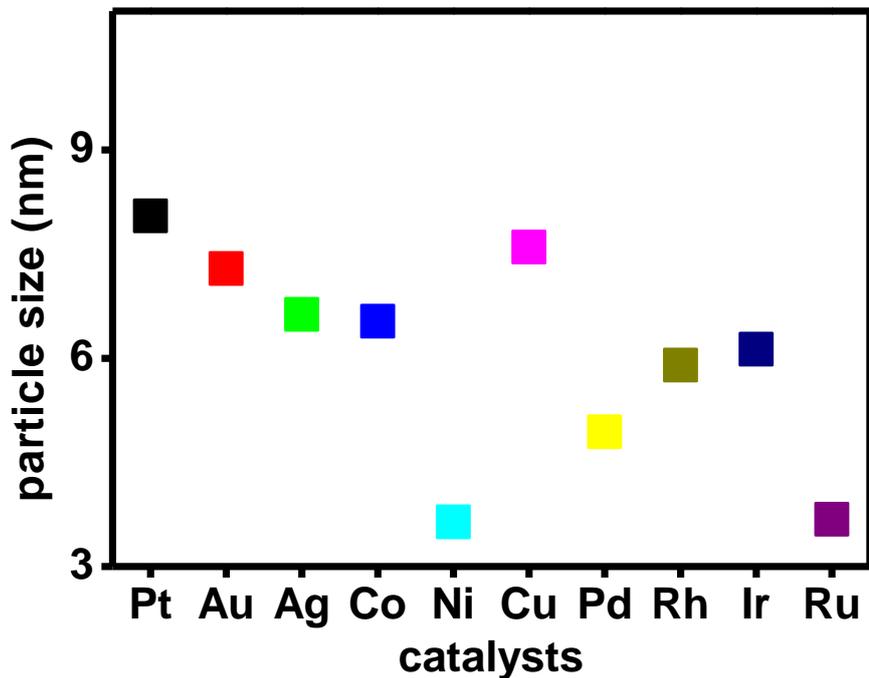


圖 3-8、金屬催化劑 vs particle size 的分布圖

從表格 3-1 和圖 3-8 可以清楚看到，使用含浸還原法合成的金屬催化劑的 particle size。從表格中可以看到，所合成的十種金屬催化劑，經由 TEM 鑑定看到，十種金屬催化劑的平均 particle size 大約再 3.5nm~8nm 之間，除 Au 較大之外，其他金屬催化劑的 particle size 都差不多。

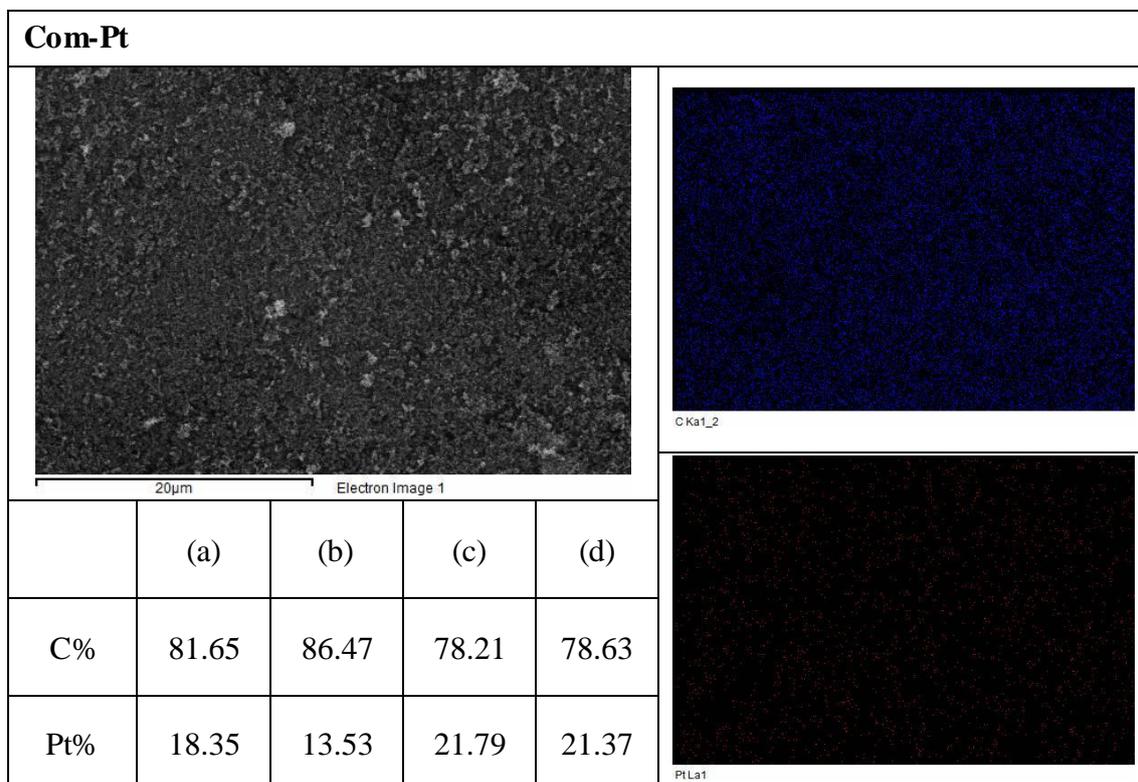
由前面 TEM 的影像可以看到每種金屬的顆粒大小分佈，其中 Pt/C、Pd/C 以

及 Ir/C 這三種金屬催化劑的分散性相對於其他金屬催化劑而言，分散性較好，；而同樣製程的 Co、Cu 和 Ag，三者的分散性由 TEM 的影像來看是較差的幾種，雖然他們的 particle size 也較大一點，但並沒有像 Au 一樣。

經由相同製備程序合成的金屬催化劑，平均的顆粒大小範圍在 3.5nm~8nm 之間，相差並不大，但分散性比較有差。因此可以知道，使用同一種的製備程序，製備出來的樣品的分散性和顆粒大小，與金屬本身的性質有關。

3.1.3 SEM 與 EDS 分析

3-1-3-1 市售 Pt 觸媒與含浸還原法合成的 Pt 觸媒



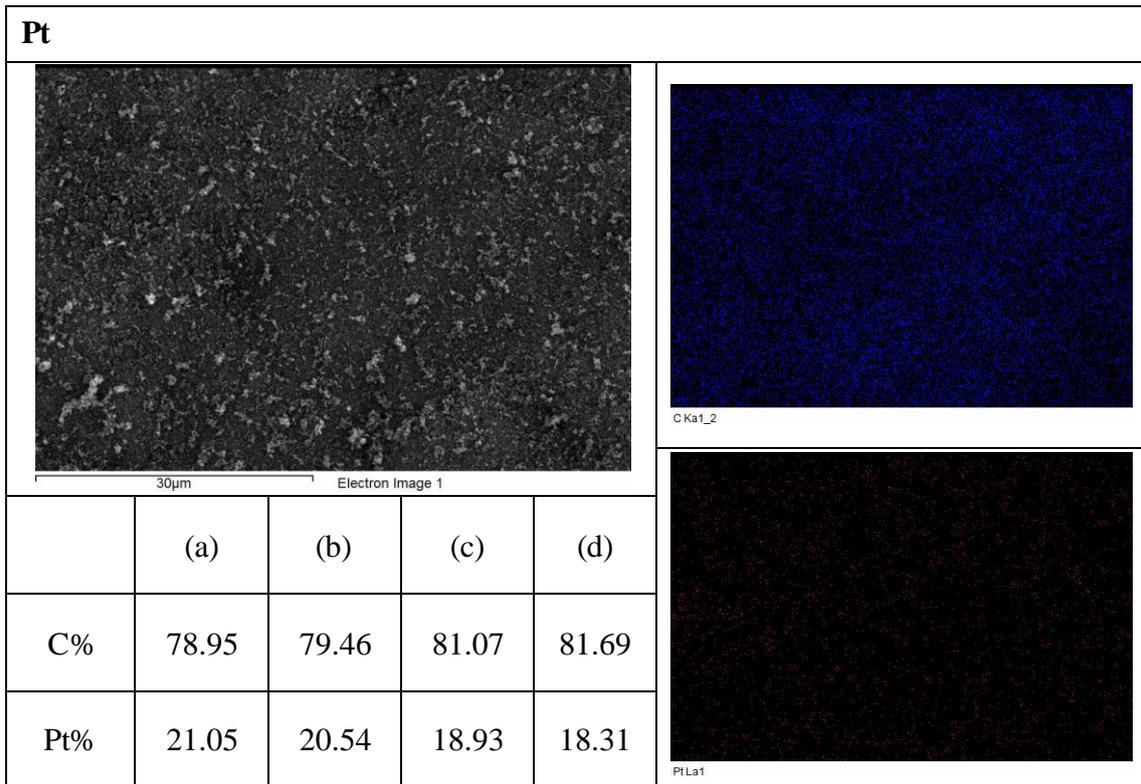


圖 3-9、SEM 與 EDS (a)Com-Pt/C (b)Pt/C

從上面 SEM 與 EDS 的分析當中，可以看到 com-Pt 與利用含浸還原法合成出來的 Pt 兩者的分散性的金屬跟碳黑的比例。清楚的看到 com-Pt 的金屬比例與利用含浸還原法合成出來的 Pt 相比，利用含浸還原法合成出來的金屬與碳黑的比例皆在 1:4，與目標相當接近，甚至比 com-Pt 的還要好。而從 EDS 的 Mapping 分析中，能夠清楚看見，不管是 com-Pt 還是利用含浸還原法合成出來的 Pt，兩者個分散性皆很不錯。

3-1-3-2 含浸還原法合成 Au/C 以及 nano-Au/C

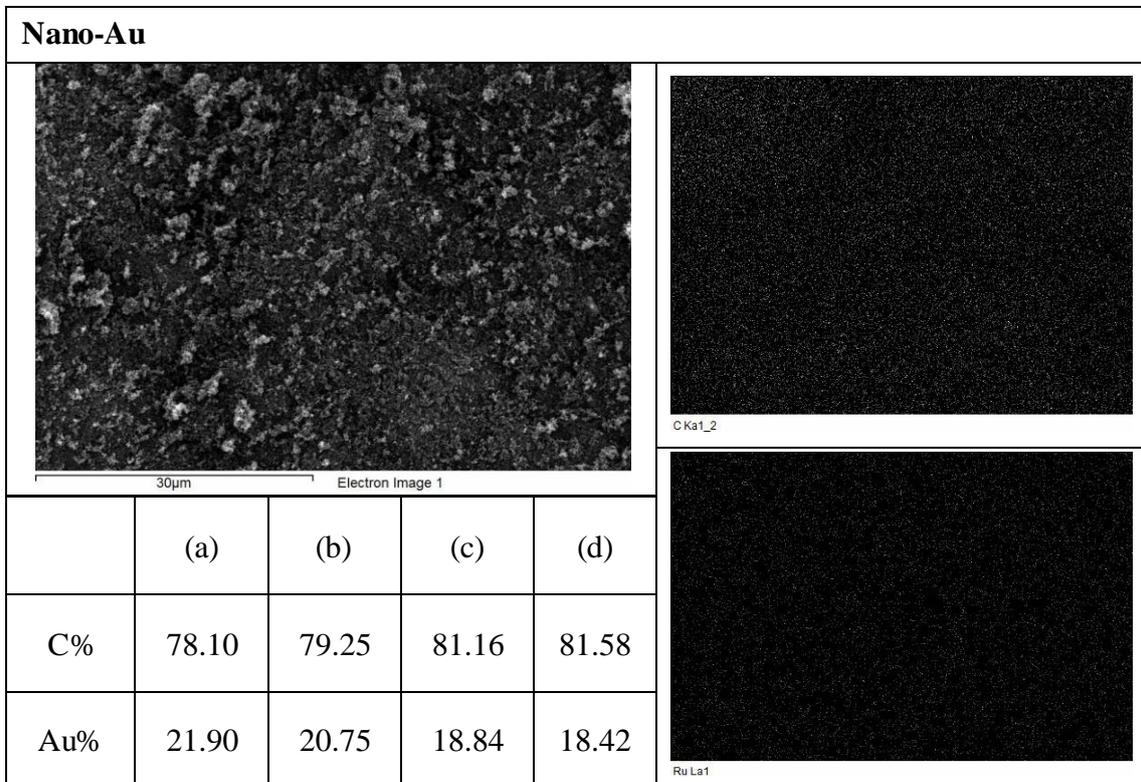
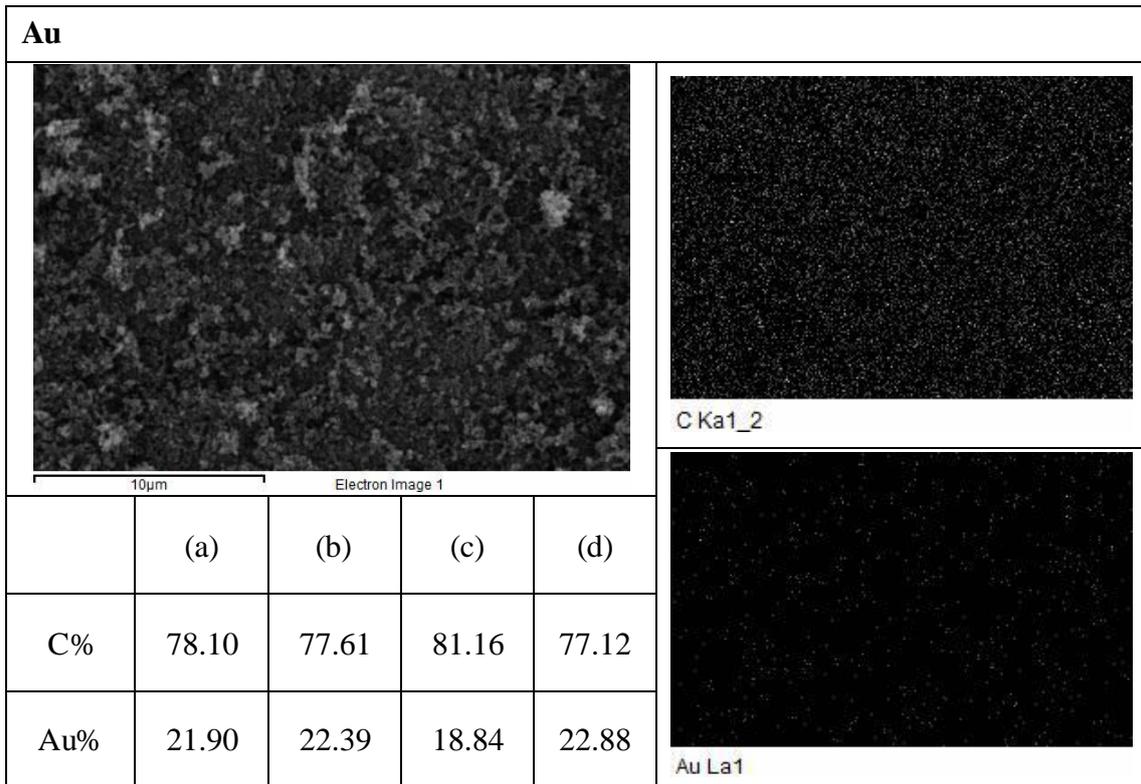
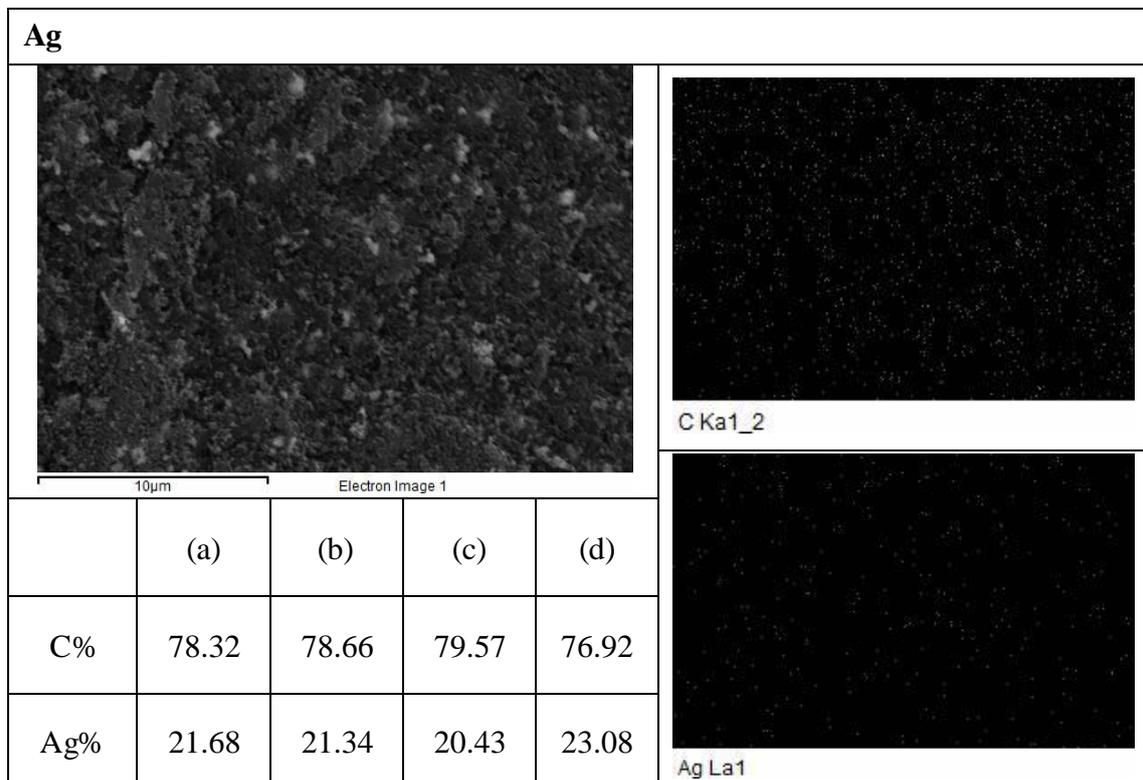


圖 3-10、SEM 與 EDS (a) Au/C (b) nano-Au/C

從上面 SEM 與 EDS 的分析當中，可以看到與用含浸還原法合成出來的 Au 以及 nano-Au 兩者的分散性的金屬跟碳黑的比例。清楚的看到利用含浸還原法合成出來的 Au 以及 nano-Au 兩者，金屬與碳黑的比例皆在 1：4，與目標相當接近。而從 EDS 的 Mapping 分析中，能夠清楚看見，不管是 Au 還是 nano-Au，兩者個分散性皆很不錯。

3-1-3-3 含浸還原法合成 Ag/C、nano-Ag/C 以及不同比例的 Ag/C



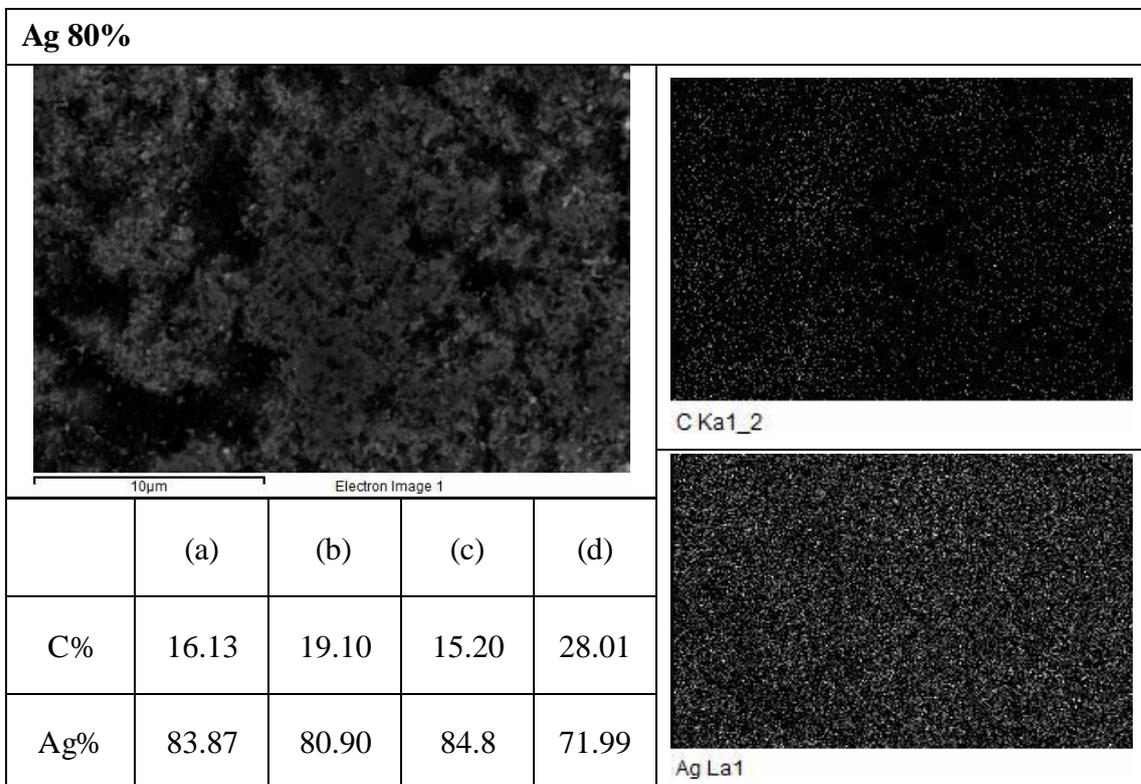
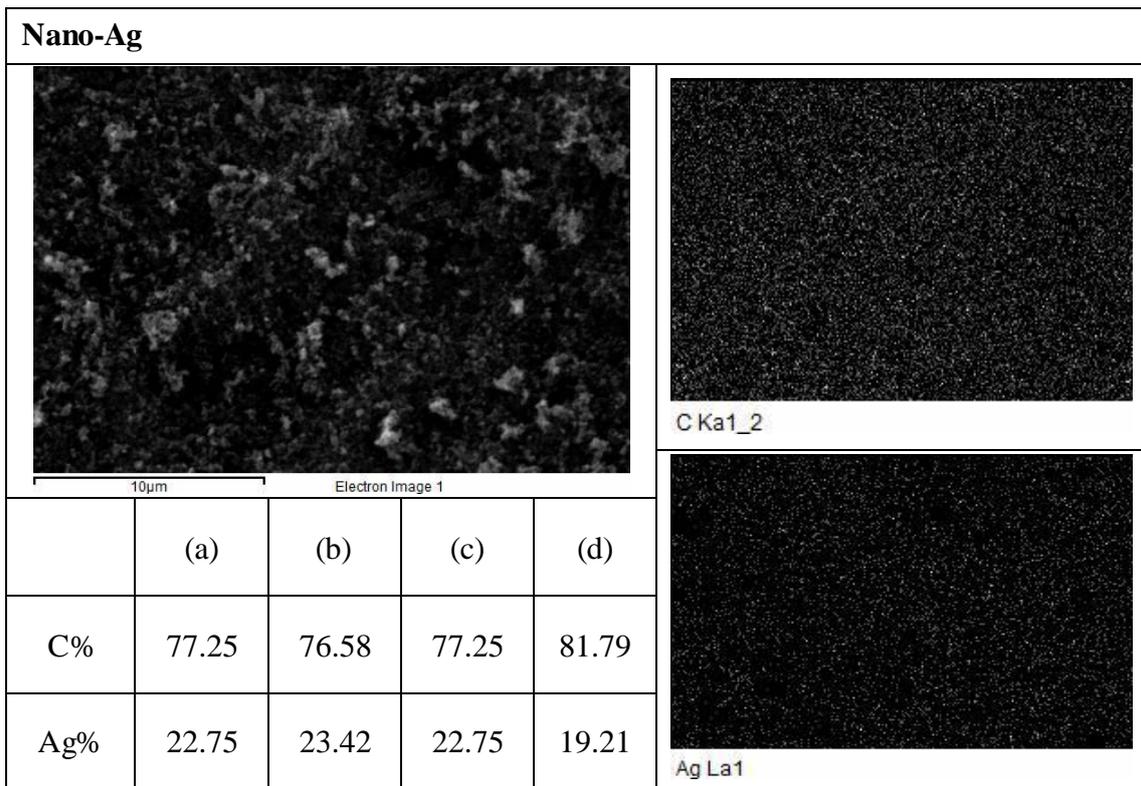
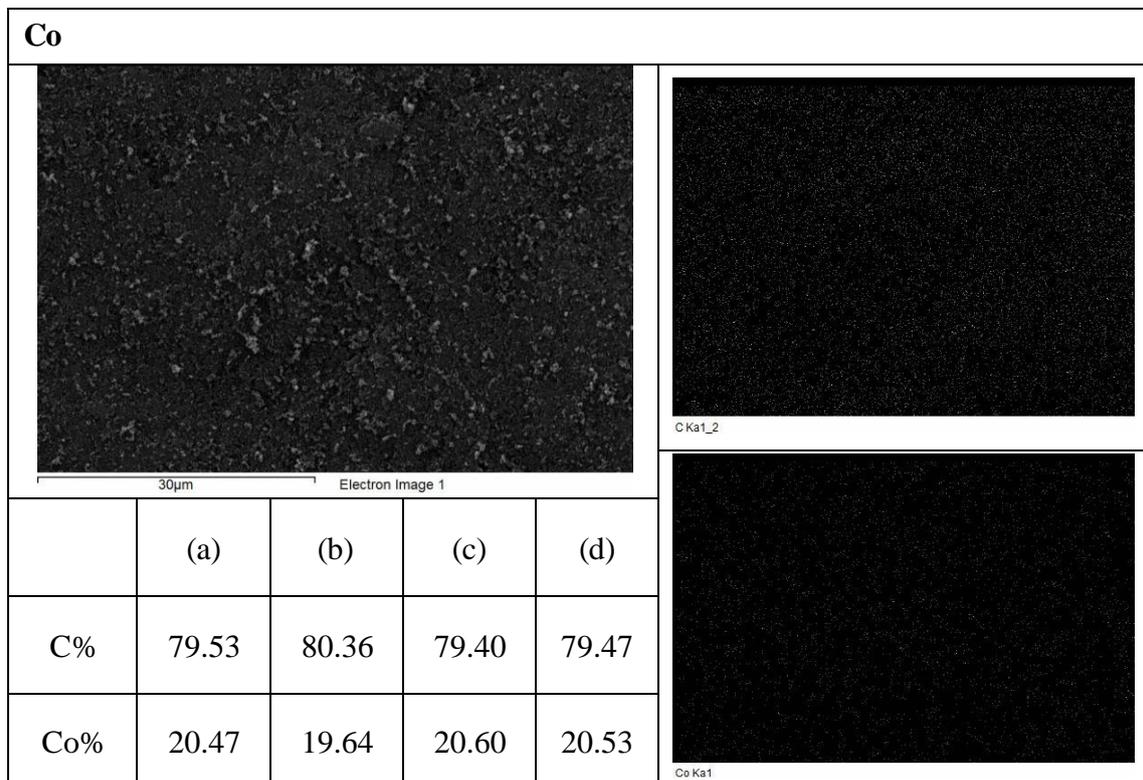


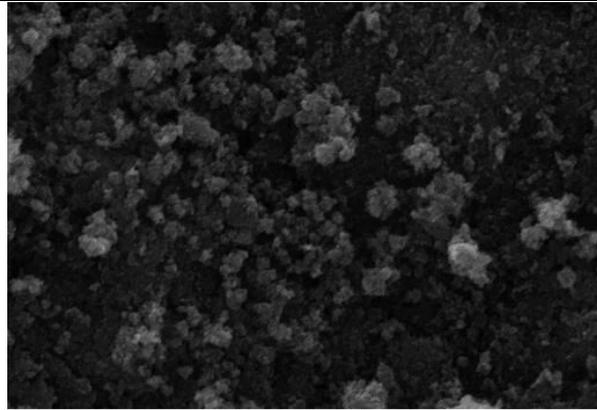
圖 3-11、SEM 與 EDS (a) Ag/C (b) nano-Ag/C(c)Ag /C 80%

從上面 SEM 與 EDS 的分析當中，可以看到與用含浸還原法合成出來的 Ag、nano-Ag 以及 Ag80% 三者的分散性的金屬跟碳黑的比例。清楚的看到利用含浸還原法合成出來的 Ag 以及 nano-Ag 兩者，金屬與碳黑的比例皆在 1:4，還有 Ag80% 金屬與碳黑的比例為 4:1，與目標相當接近。而從 EDS 的 Mapping 分析中，能夠清楚看見，不管是 Ag、nano-Ag 還是 Ag80%，三者個分散性皆很不錯。

3-1-3-4 含浸還原法合成不同金屬



Ni



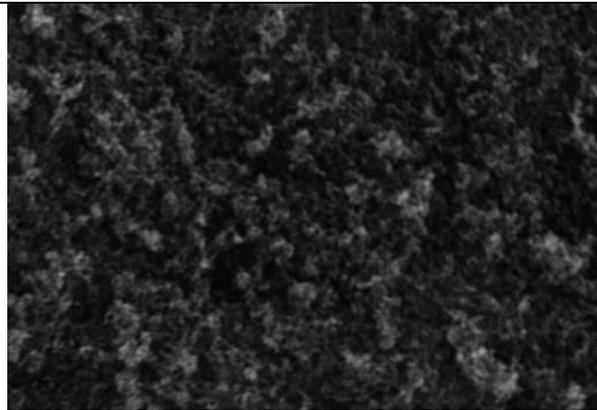
C Ka1_2



Ni Ka1

	(a)	(b)	(c)	(d)
C%	78.48	77.41	77.13	77.07
Ni%	21.52	22.59	22.87	22.90

Cu

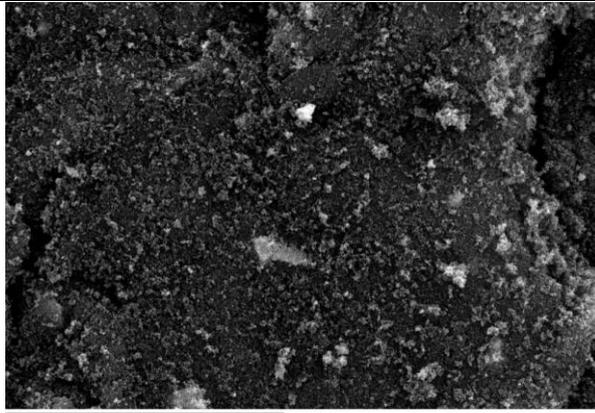


C Ka1_2



Cu Ka1

	(a)	(b)	(c)	(d)
C%	80.59	82.82	77.68	81.05
Cu%	19.41	17.18	22.32	18.95

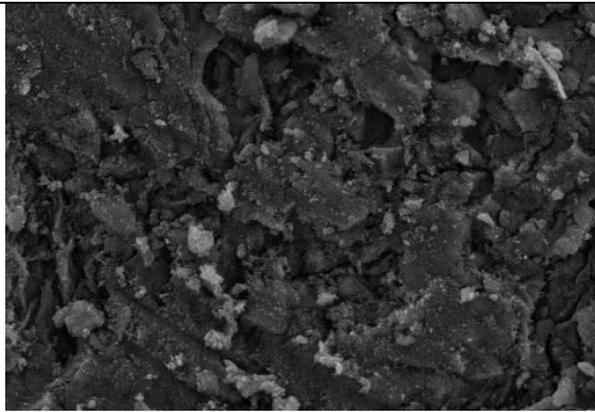
Pd

C Ka1_2



Pd La1

	(a)	(b)	(c)	(d)
C%	75.66	80.79	81.76	79.44
Pd%	24.34	19.21	18.24	20.56

Rh

C Ka1_2



Rh La1

	(a)	(b)	(c)	(d)
C%	81.81	83.05	80.21	80.27
Rh%	18.19	16.95	19.79	19.73

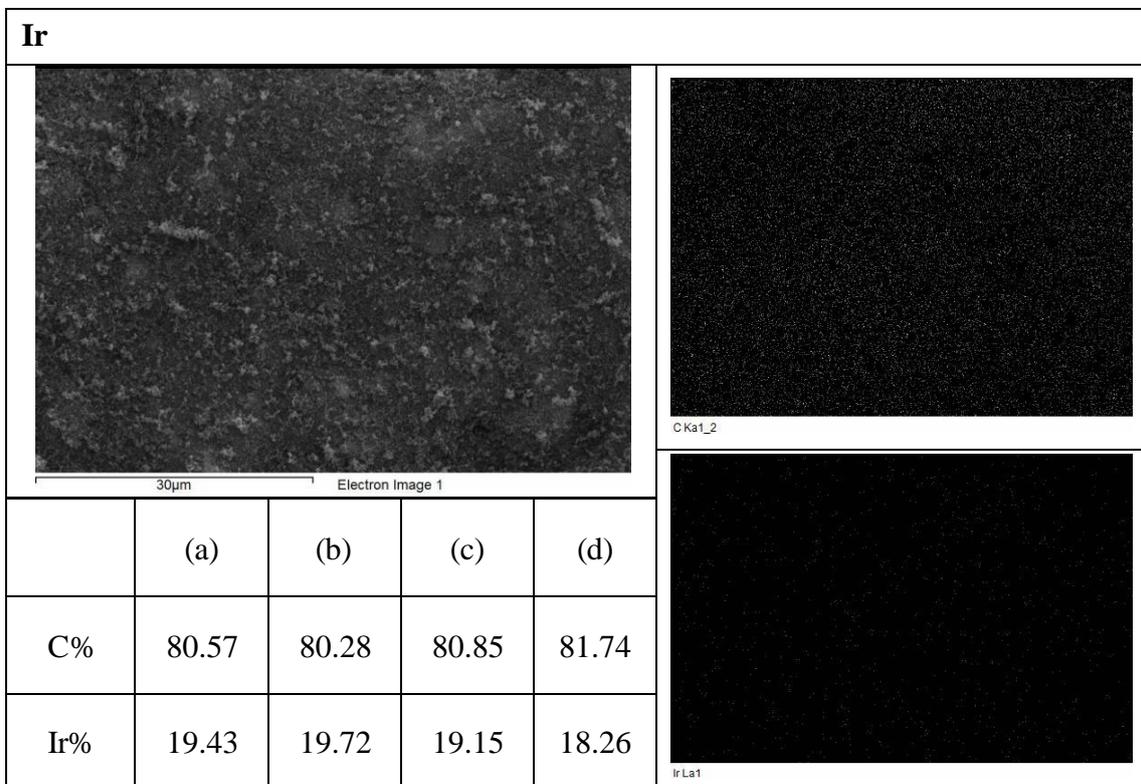
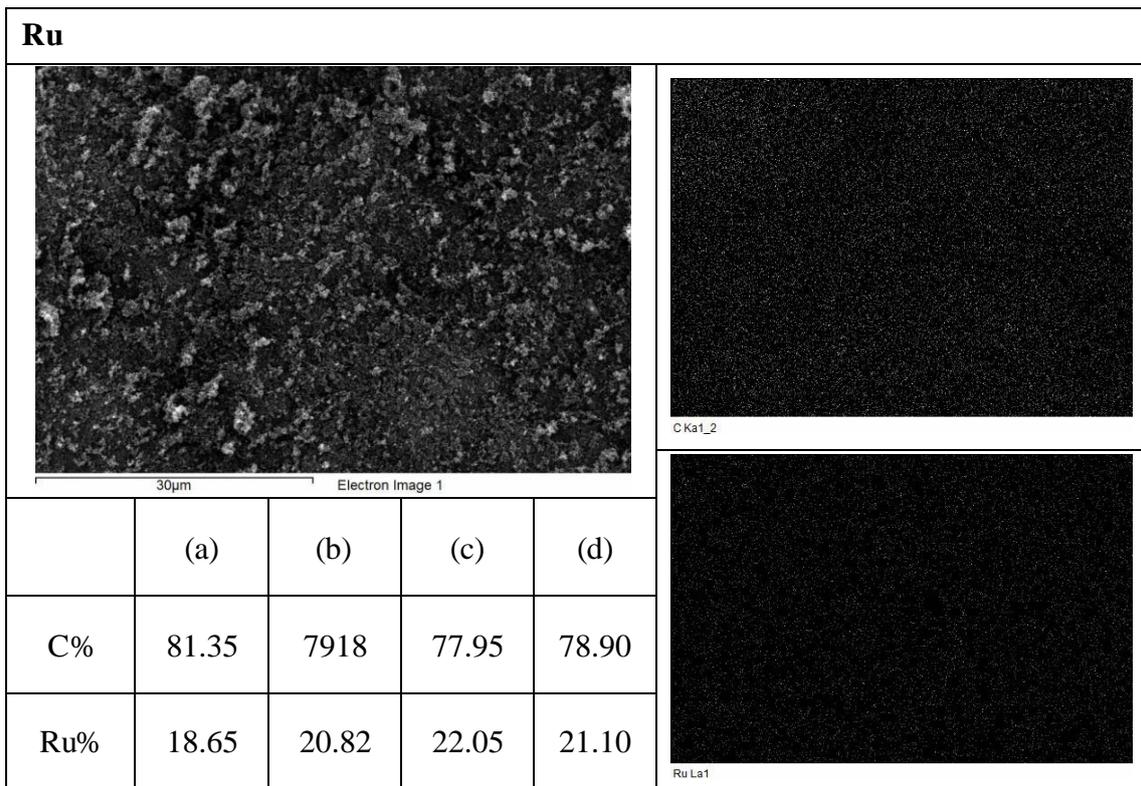


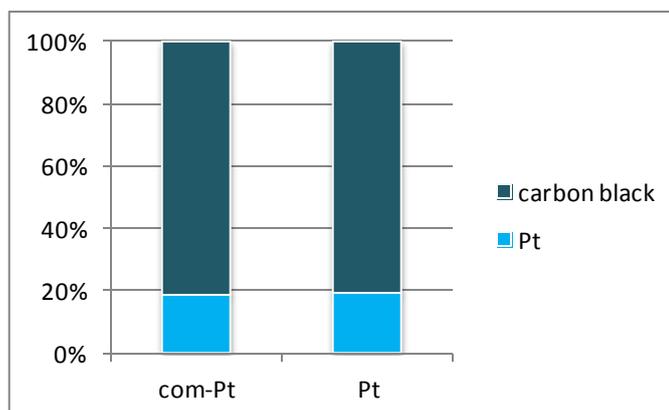
圖 3-12、SEM 與 EDS (a) Co/C (b) Ni/C(c)Cu /C(d) Pd/C (e) Rh/C (f) Ru/C (g) Ir/C

從上面 SEM 與 EDS 的分析當中，可以看到與用含浸還原法合成出來的 Co、Ni、Cu、Pd、Rh、Ru 以及 Ir 這些金屬觸媒的分散性以及金屬和碳黑的比例。可以看到合成出來的金屬觸媒中金屬與碳黑的比例皆為 1:4，與目標比例很接近。從 EDS 的 Mapping 分析中，能夠清楚看見，合成出來的金屬觸媒分散性皆很不錯。

3-1-3-5 SEM&EDS 分析結果

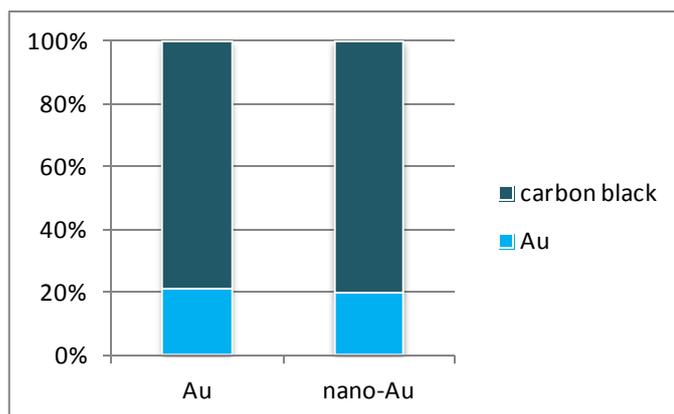
【市售 Pt 觸媒與含浸還原法合成的 Pt 觸媒】

從 Mapping 的結果可以看到 com-Pt 以及利用含浸還原法合成出來的 Pt 兩者，不管是金屬還是碳黑的分散性皆很平均，並沒有聚集的現象。由 EDS 的分析，金屬跟碳黑的比例皆與目標比例很接近為 1:4。



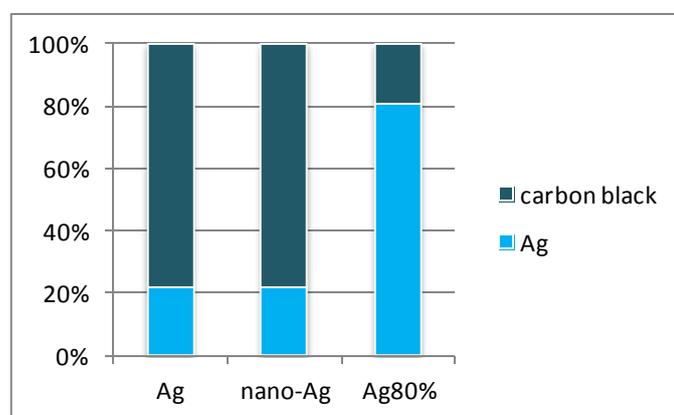
【含浸還原法合成 Au/C 以及 nano-Au/C】

從 Mapping 分析當中，可以看到與用含浸還原法合成出來的 Au 和 nano-Au 兩者不管是金屬還是碳黑的分散性皆很平均。由 EDS 的分析，Au 和 nano-Au 兩者，金屬與碳黑的比例皆在 1:4，與目標相當接近。



【含浸還原法合成 Ag/C 、nano-Ag/C 以及不同比例的 Ag/C】

從 Mapping 分析當中，可以看到與用含浸還原法合成出來的 Ag、nano-Ag 以及 Ag80% 三者的金屬和碳黑的分散性都很好。由 EDS 的分析，清楚的看到 Ag 以及 nano-Ag 兩者，金屬與碳黑的比例皆在 1：4 ；而 Ag80% 金屬與碳黑的比例為 4：1，與目標相當接近。



【含浸還原法合成不同金屬】

將利用含浸還原法合成出來的十種金屬催化劑，由 EDS 鑑定出來的元素比例結果，與平均值做圖，可得下圖 3-1。從上面的 SEM 與 EDS 的分析，能夠確認到合成出來的各種金屬觸媒中金屬與碳黑的重量比皆與目標的 1：4 很接近，與預測的比例符合。且從 EDS 光譜中並沒有看到並沒有其他的元素在裡面，證

實了過濾的時候，有把其他的元素皆沖掉了。另外，可清楚看到合成出來的樣品，
碳黑與金屬的分散性都不錯，並沒有聚集成一團的情形發生，分散性非常良好。

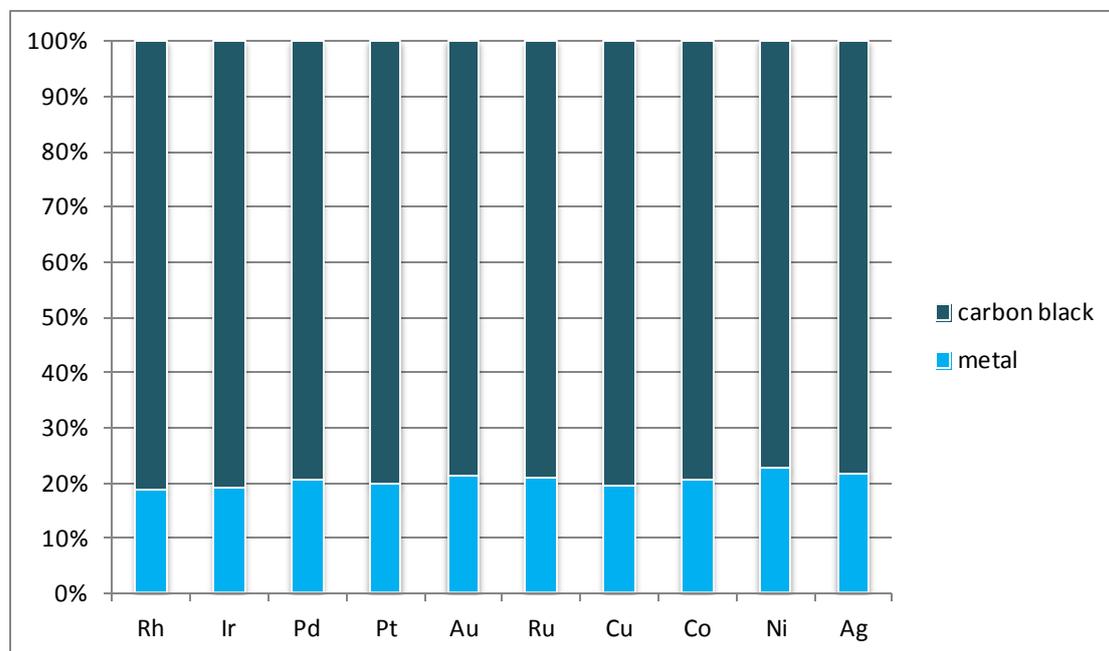


圖 3-13、各種金屬觸媒比例直條圖

3-2 電化學特性測量結果

3-2-1 循環伏安法分析

金屬觸媒初步的電化學特性可由其在 0.5M H₂SO₄ 以及 0.1M KOH 水溶液中
之循環伏安行為來探討，大致上可分成三個區域，分別是氫氣吸脫附區域、金屬
觸媒之電雙層區域以及水和氧之氧化還原區域。

利用此電化學特性，我們將利用含浸還原法合成出來的十種金屬觸媒樣品
(Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pt、Pd、Cu、Ag、Au)以及 Au、Ag 的奈米觸媒樣品和
市售的 Pt 觸媒，在 0.5M H₂SO₄ 以及 0.1M KOH 水溶液中之循環伏安行為，來
比較各種金屬觸媒在 CV 中掃出來的氫氣吸脫附範圍大小，並積分氫氣吸脫附面
積除以掃描速率可得氫氣吸脫附電量 Q_H，再除以各種金屬單層 H 吸附電量，可
換算得各個金屬觸媒的活性表面積。

經由文獻[41]結果的對照，如下圖 3-14 所示，可以看到兩者的 CV 圖是差不
多的；另外經由 EAS 的對照如下表 3-2 [41]，可以看到當顆粒大小差不多時，計
算出來的 EAS 值是差不多的，確認到實驗與計算方式是正確的。

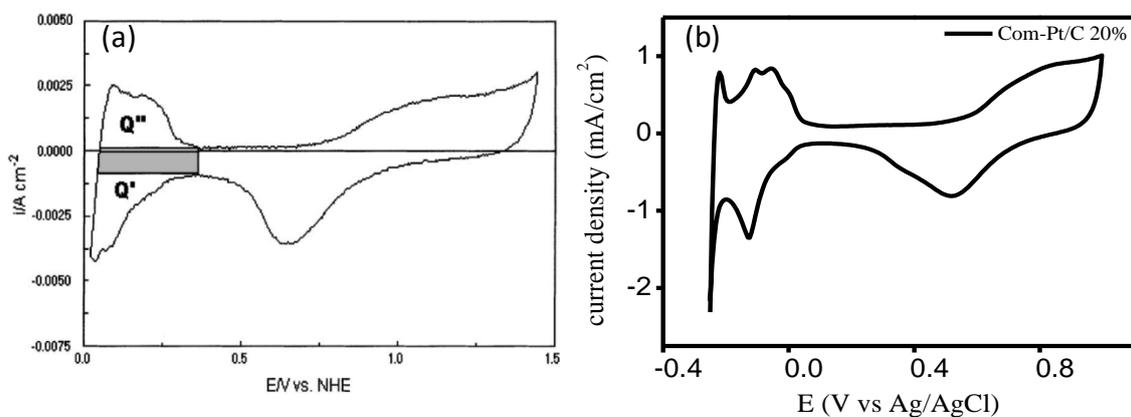


圖 3-14 (a)文獻的 CV 圖(b)實驗 CV 圖 [41]

表 3-2：(a)文獻 particle size (b) 文獻 EAS (c)實驗結果 [41]

(a)

Average particle size of catalysts form XRD data of Fig. 1

Catalysts	Average particle size (nm)	Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
E TEK	2.6±0.4	108±16
ENE A4	3.0±0.5	93±14
ENE A3	3.5±0.5	81±12
ENE A2	5.7±0.9	49±7

(b)

Electrode surface obtained by means of different techniques

Catalysts	EAS($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		Surface area XRD($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
	H ₂ adsorption	CO stripping	
E TEK	106±17	97±23	108±16
ENE A4	100±9	92±13	93±14
ENE A3	90±12	79±13	81±12
ENE A2	60±5	66±15	49±7

(c)	Particle size (nm)	EAS($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) - H region
Com-Pt/C	3.41 (nm)	110.3

根據由 Markovic' [40]研究結果可知，金屬觸媒在 CO 剝除實驗時積分 CO 氧化峰除掃瞄速率求得之 Q_{CO} ，再除以單位面積 CO 吸附電量 $410\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，則可得觸媒吸附 CO 之面積。又加上 A. Pozio[41]的文獻中，同時有計算 H 的活性表面積，以及金屬觸媒吸附 CO 之面積，其兩種方式所計算出來的金屬觸媒活性表面積的值，兩者差異不大。故在這裡，會將合成出來的金屬觸媒分別利用此兩種方式來計算金屬觸媒的活性表面積，並比較其結果。

下面大致上會分成四個區塊來比較，市售的 Pt 觸媒與含浸還原法合成的 Pt

觸媒、奈米觸媒與含浸還原法合成的 Ag 還有 Au，和同樣利用含浸還原法但金屬比例不同，以及利用含浸還原法合成不同金屬的比較。

3-2-1-1 市售 Pt 觸媒與含浸還原法合成的 Pt 觸媒

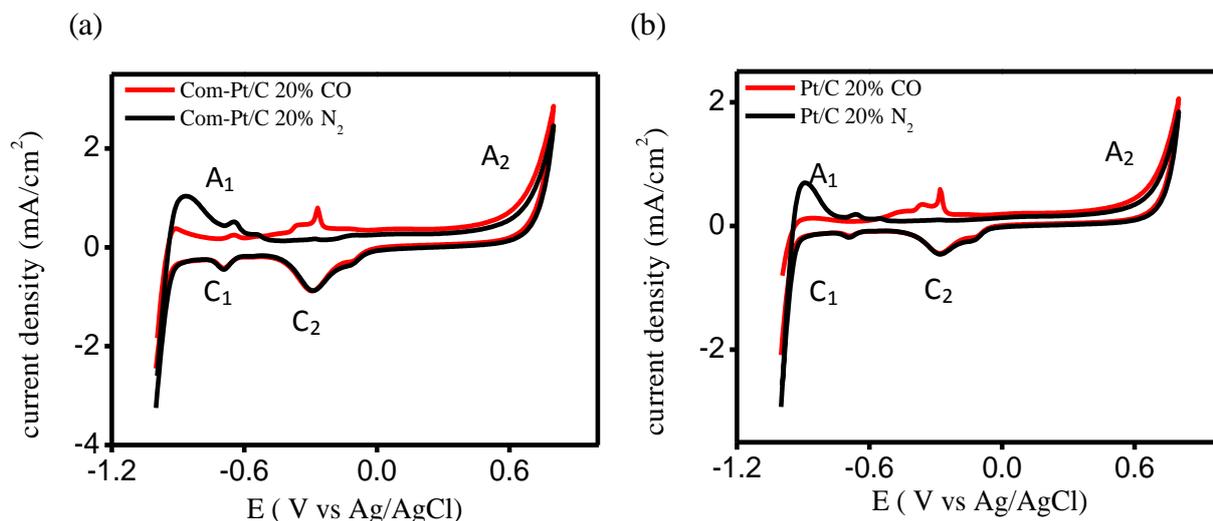
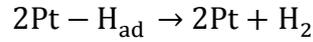
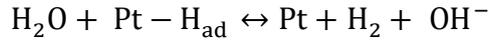
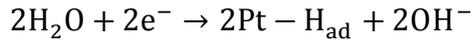


圖 3-15、在 0.1M KOH 水溶液下的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N₂(a)Com-Pt/C，(b)Pt/C

在此主要比較 Com-Pt/C 與 Pt/C 的差異，由圖 3-15(a)與 (b) 可以看到 Com-Pt/C 與 Pt/C 在 0.1M KOH 水溶液中，兩者的訊號差不多，皆有明顯的氫氣吸脫附區域、金屬觸媒之電雙層區域以及水和氧之氧化還原區域。電位在 -1V~-0.5V 的範圍內(A₁，C₁)為氫氣吸脫附區域；電位在 -0.5V~-0.4V 的範圍為電雙層區域；電位在 -0.4V~1V 的範圍內(A₂，C₂)為水和氧之氧化還原區域。文獻[41]上指出，積分氫氣吸脫附面積除以掃描速率可得到氫氣脫氫電量 Q_H，再去除以 Pt 單層吸附的值 210 uC/cm² 算出來的值代表可以提供反應的活化面積。其反應式如下：

H₂ 吸脫附的反應式：



此外，紅線為 CO 脫除實驗，為測試對於 CO 氧化的催化活性，將通完 30 分鐘 CO 氣體的電極，在 0.1M KOH 水溶液下測試循環伏安法。將紅線與黑線兩者相比，相較於黑線，紅線多出來的訊號為 CO 的氧化峰；相較於紅線，黑線多出來的訊號為本來被 CO 佔據的氫氣吸脫附位置。

從圖(a)(b)中可以看到，Com-Pt/C 與 Pt/C 對於 CO 的氧化皆具有良好的催化活性，根據文獻 A. Pozio[41]的研究，CO 氧化面積(A₃)除以掃描速率可得到氧化電量 Q_{CO}，再除以 480 uC/cm²，兩者得到的值可以相互比較。其反應式如下：

CO 脫除反應式：

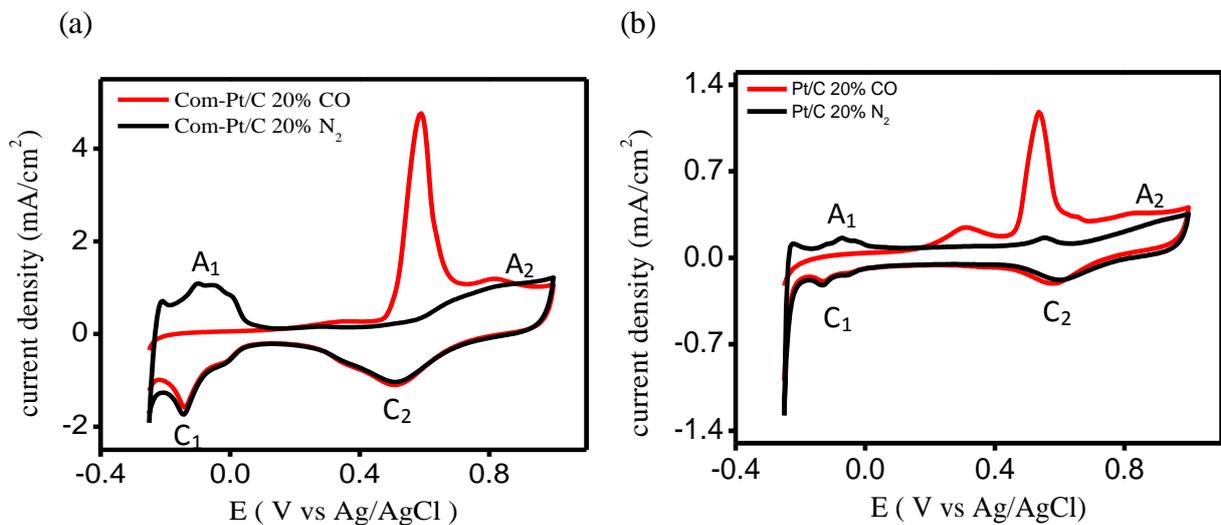
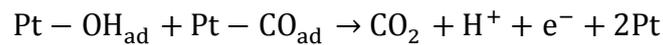
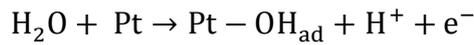


圖 3-16、在 0.5M H₂SO₄ 水溶液下的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N₂ (a) Com-Pt/C，(b)Pt/C

由圖 3-14 可以看到 Com-Pt/C 與 Pt/C 兩者在 0.5M H₂SO₄ 水溶液的循環伏安法的結果與在 0.1M KOH 水溶液中的差不多。電位在 -0.25V~-0.1V 的範圍內(A₁，C₁)為氫氣吸脫附區域；電位在 0.1V~0.3V 的範圍為電雙層區域；電位在 0.3V~1V 的範圍內(A₂，C₂)為水和氧之氧化還原區域。

紅線為 CO 脫除實驗，Com-Pt/C 與 Pt/C 兩者在 0.5M H₂SO₄ 水溶液下，對於 CO 的氧化仍然具有良好的催化活性。

3-2-1-2 含浸還原法合成 Au/C 以及 nano-Au/C

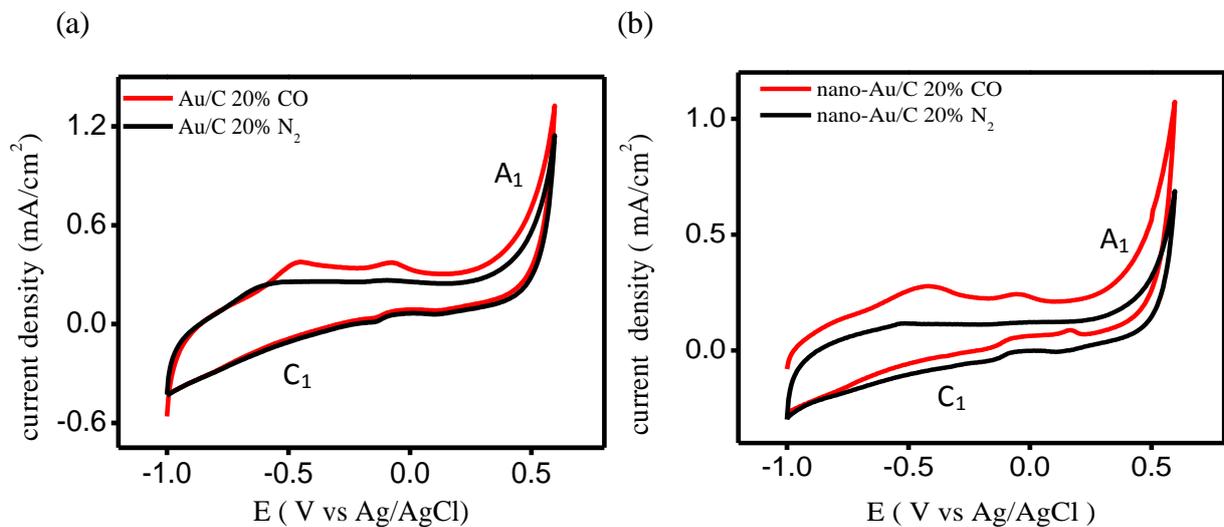


圖 3-17、在 0.1M KOH 水溶液下的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N₂ (a) Au/C，(b) nano-Au/C

Au/C 與 Au-nano /C 在 0.1M KOH 水溶液中的循環伏安法圖(a)、(b)與文獻 [43]相似，A₁ 為金屬的氧化訊號，C₁ 是金屬氧化物的還原訊號。

此外，紅線為 CO 脫除實驗，為測試對於 CO 氧化的催化活性，將通完 30 分鐘 CO 氣體的電極，在 0.1M KOH 水溶液下測試循環伏安法，將紅線與黑線兩者相比，相較於黑線，紅線多出來的訊號為 CO 的氧化峰；相較於紅線，黑線多出來的訊號為本來被 CO 佔據的氫氣吸脫附位置。

從圖(a)、(b)中可以看到，Au/C 與 Au-nano/C 在 0.1M KOH 水溶液中，皆對 CO 氧化有催化活性。

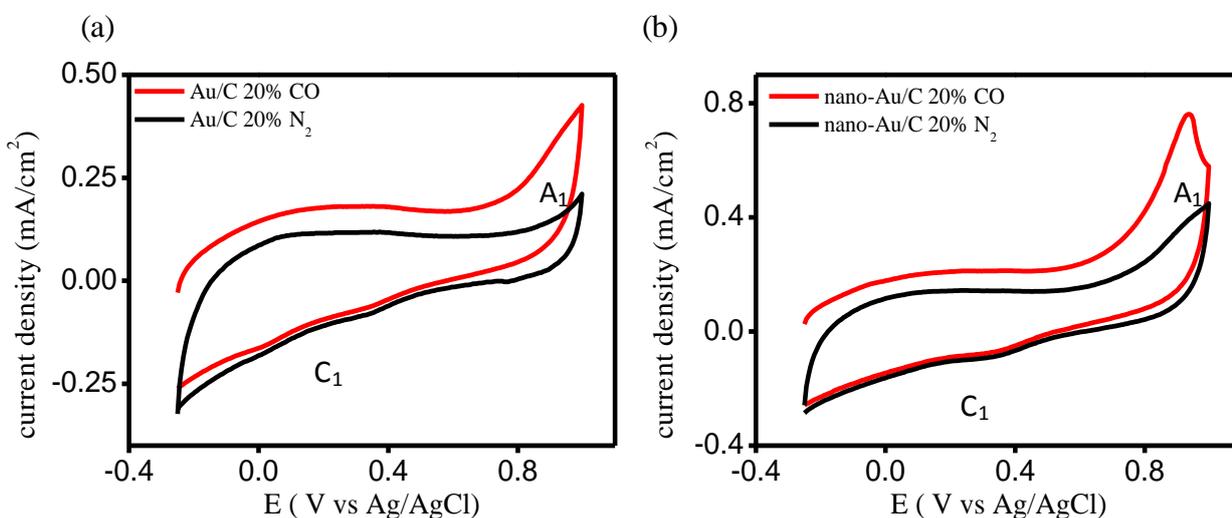


圖 3-18、在 0.5M H₂SO₄ 水溶液下的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N₂ (a) Au/C，(b) nano-Au/C

Au/C 與 nano-Au/C 在 0.5M H₂SO₄ 水溶液中的循環伏安法圖，兩者訊號一樣，A₁ 為金屬的氧化訊號，C₁ 是金屬氧化物的還原訊號。

紅線為 CO 脫除實驗，Au/C 與 nano-Au/C 兩者在 0.5M H₂SO₄ 水溶液下，對於 CO 的氧化仍然具有的催化活性。nano-Au/C 因為提供的表面面積比較多的關係，在酸性溶液中，CO 氧化峰的訊號一樣比 Au/C 來的明顯。

3-2-1-3 含浸還原法合成 Ag/C、nano-Ag/C 以及不同比例的 Ag/C

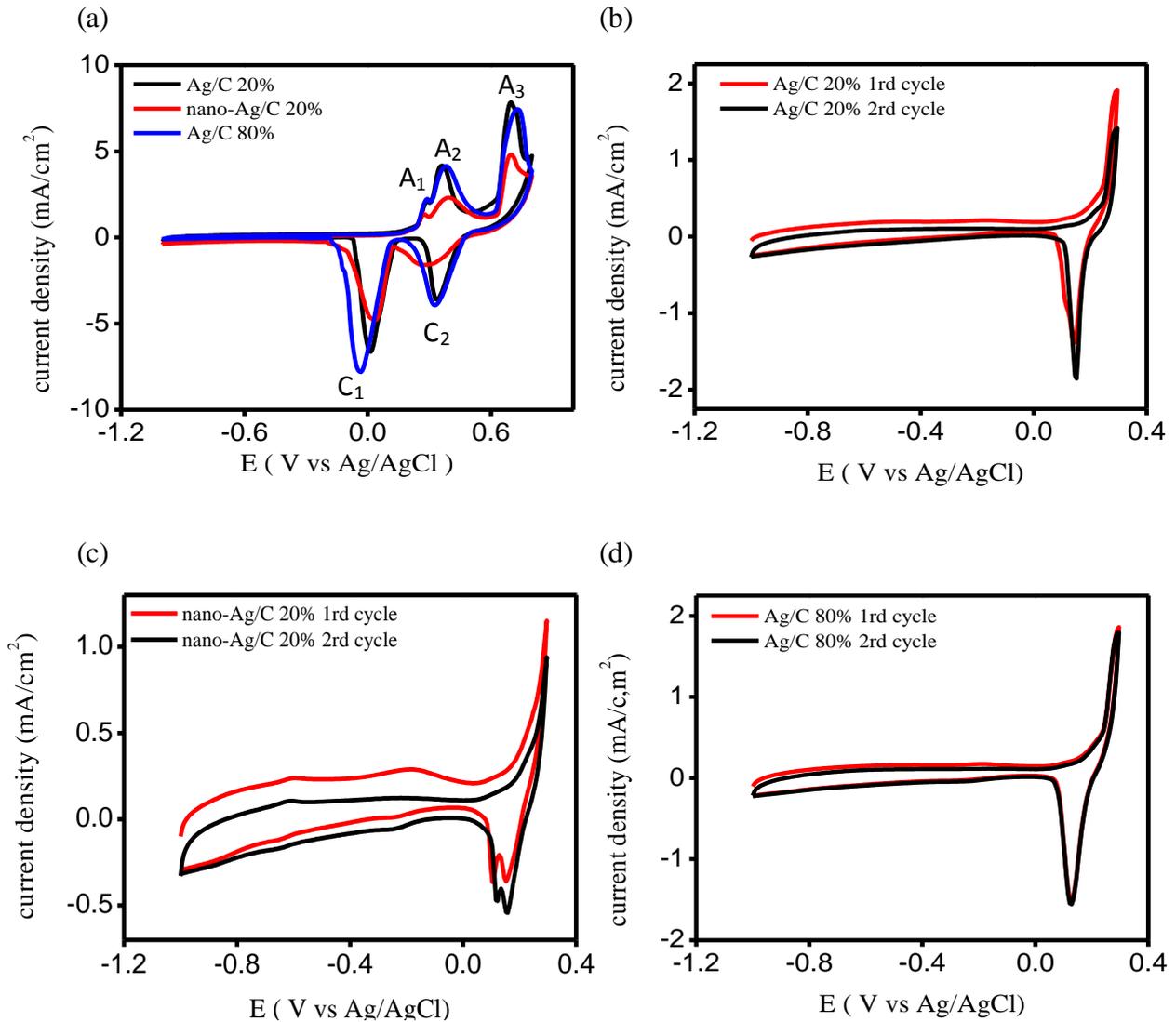
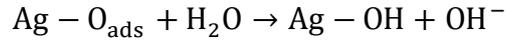


圖 3-19、在 0.1M KOH 水溶液下的循環伏安法圖(a) Ag/C、nano-Ag/C 和 Ag/C

80% (b)Ag/C、(c) nano-Ag/C、(d) Ag/C 80% 為 CO 脫除實驗的結果

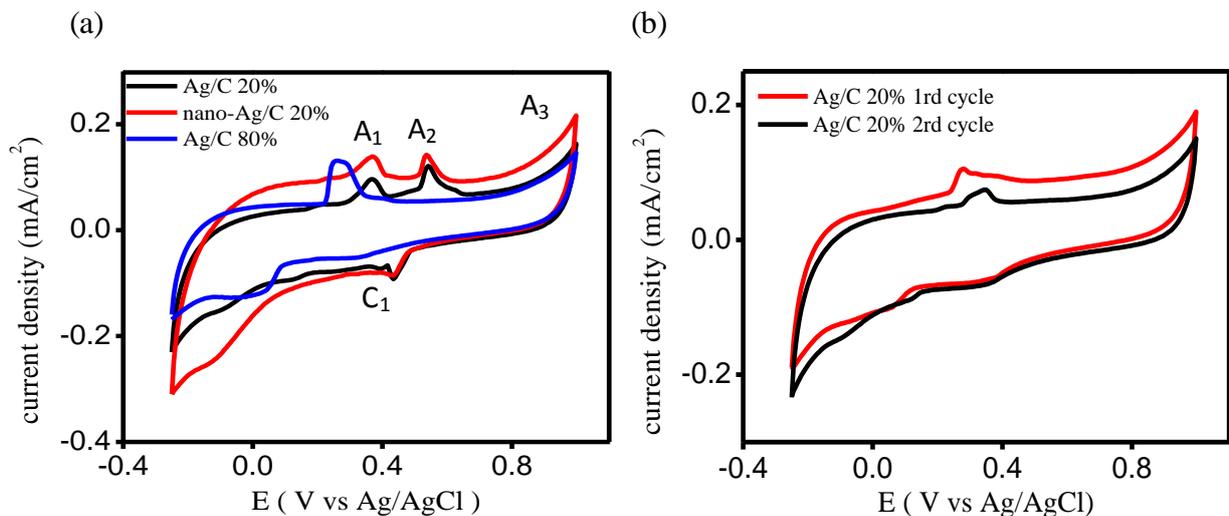
圖 3-19 為 Ag/C、nano-Ag/C 以及 Ag/C 80% 在 0.1M KOH 水溶液下的循環伏安圖，在(a)三圖，可以看到有 3 個氧化訊號，根據 Guo et al. [44]認為 Ag 會在表面上形成薄膜 (A₁)，接著會生成 AgOH(A₂)和 Ag₂O(A₃)在 bulk 中。C1 區域 Savinova et al. [45]認為這裡會 Ag-O_{ads} 會還原 Ag-OH，此反應會與氧氣還原競爭，

使氧氣還原效果下降。



此外，圖(b)、(c) 以及(d)為 CO 脫除實驗，為測試對於 CO 氧化的催化活性，將通完 30 分鐘 CO 氣體的電極，在 0.1MKOH 水溶液下測試循環伏安法，紅線(1rd cycle)為測試的第一圈，黑線(2rd cycle)為第二圈，兩者相比，相較於黑線(2rd cycle)，紅線(1rd cycle)多出來的訊號為 CO 的氧化峰；相較於紅線(1rd cycle)，黑線(2rd cycle) 多出來的訊號為本來被 CO 佔據的氫氣吸脫附位置。

(b)、(c) 以及(d)三圖，可看到有 CO 的氧化峰，但是面積不大，因為 Ag 這個金屬本身的催化活性很低，與文獻[46]的結果相似。



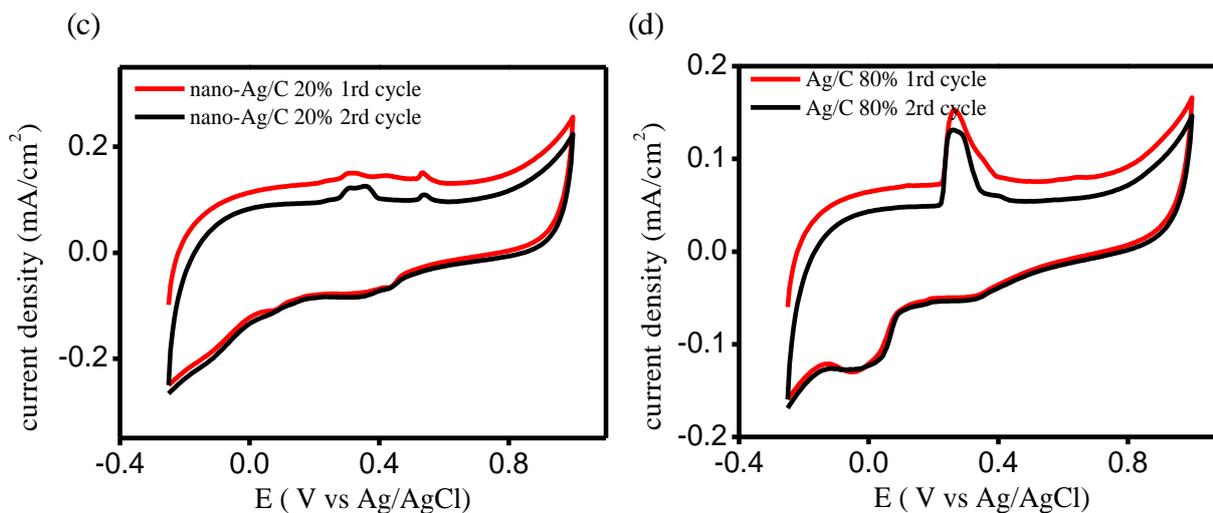


圖 3-20、在 0.5M H₂SO₄ 水溶液下的循環伏安法圖(a) Ag/C、nano-Ag/C 以及 Ag/C 80% (b) Ag/C (c) nano-Ag/C (d) Ag/C 80% 為 CO 脫除實驗的結果

圖 3-20 為 Ag/C、nano-Ag/C 以及 Ag/C 80% 在 0.5M H₂SO₄ 水溶液下的循環伏安圖，在(a)圖，可以看到有 3 個氧化訊號，與在 0.1M KOH 水溶液的結果一樣。

圖(b)、(c) 以及(d)為 CO 脫除實驗，Ag/C、nano-Ag/C 以及 Ag/C 80% 三者 在 0.5M H₂SO₄ 水溶液下，對於 CO 的氧化仍然具有的催化活性。nano-Ag/C 因為提供的表面面積比較多的關係，在酸性溶液中，CO 氧化峰的訊號一樣比 Ag/C 來的明顯。

3-2-1-4 含浸還原法合成不同金屬

在這裡剩下會討論前面沒有討論到的金屬(Co、Ni、Cu、Pd、Rh、Ir 以及

Ru)，根據文獻的研究[47]，Co、Ni 以及 Cu 三種金屬催化劑會在表面形成一層氧化物，因而抑制了氫氣吸脫附，所以此三種金屬不管在酸性條件下還是鹼性條件下，在氫氣吸脫附的範圍內並無訊號，所以在下面的討論會分成兩個區塊：一個是沒有氫氣吸脫附的 Co、Ni 以及 Cu 三種金屬催化劑，另一個則為其他有氫氣吸脫附的 Pd、Rh、Ir 以及 Ru 四種金屬催化劑。

3-2-1-3-1 Co、Ni、Cu

Co/C

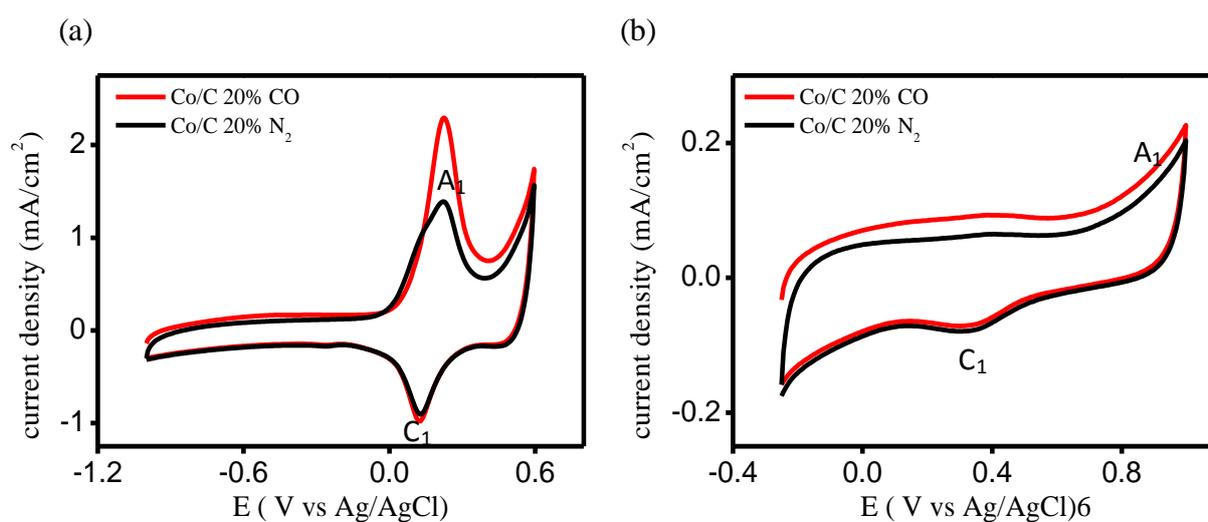
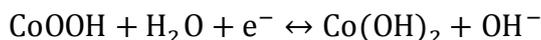


圖 3-21、Co/C 的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N₂ (a) in 0.1M KOH，(b) in 0.5M H₂SO₄

圖 3-21 中，(a)、(b)圖中的 A₁ 為金屬的氧化訊號，C₁ 為金屬氧化物的還原訊號。在鹼性條件下，A₁ 區域代表金屬 Co 會先氧化成 CoOOH，接著在氧化成 Co(OH)₂，C₁ 則為其的逆反應。

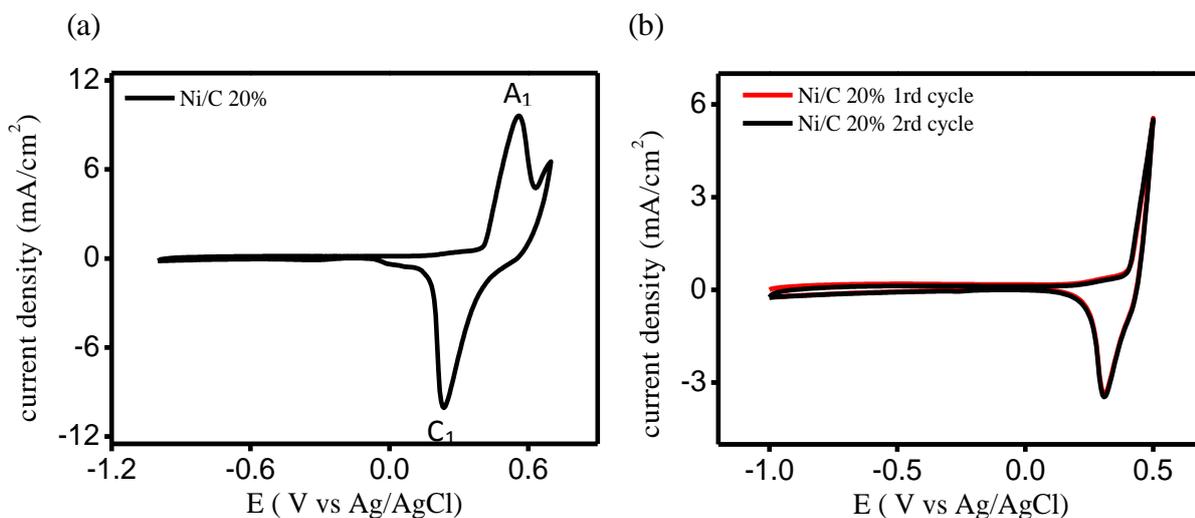
金屬氧化還原反應式：



此外，紅線為 CO 脫除實驗，為測試對於 CO 氧化的催化活性，將通完 30 分鐘 CO 氣體的電極，在 0.1M KOH 或 0.5M H₂SO₄ 水溶液下測試循環伏安法，將紅線與黑線，兩者相比，相較於黑線，紅線多出來的訊號為 CO 的氧化峰；相較於紅線，黑線多出來的訊號為本來被 CO 佔據的氫氣吸脫附位置。

從圖上可以清楚看到，圖(a)與圖(b)中 CO 氧化的訊號，在 0.1M KOH 水溶液中 CO 的氧化峰明顯許多，而 0.5M H₂SO₄ 水溶液中卻很微弱，推測是因為在酸性溶液中，吸附在金屬表面的 OH_{ads} 量太少，以至於對 CO 氧化的催化活性低。而在 0.1M KOH 水溶液中 CO 的氧化峰明顯是因為，在鹼性條件下，金屬會提早氧化的關係，所以 CO 氧化的訊號才會比較明顯。

Ni/C



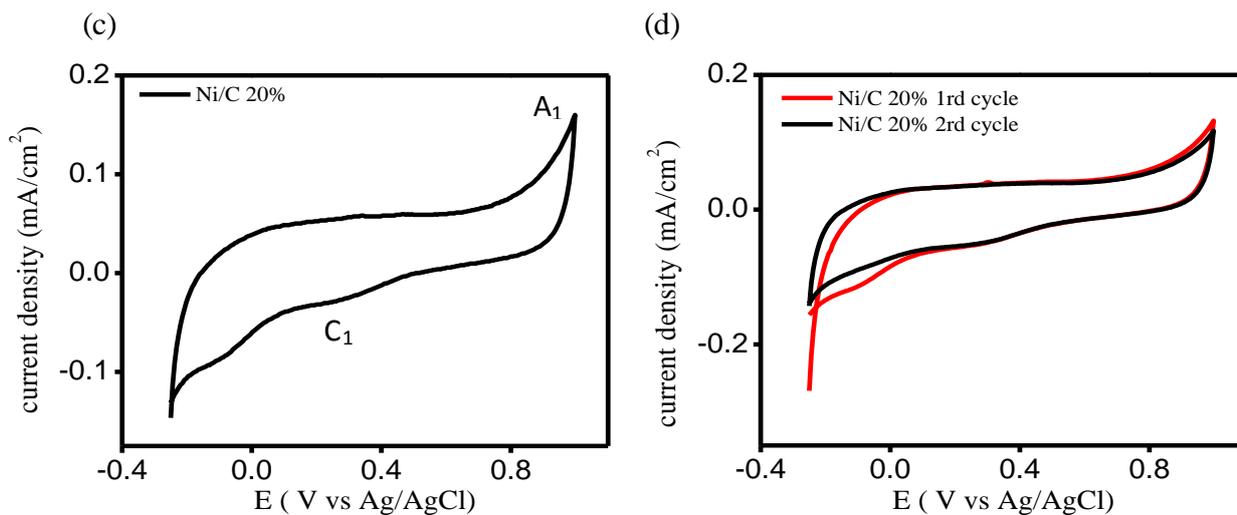


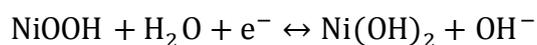
圖 3-22、Ni/C 的循環伏安法圖(a)(b) in 0.1M KOH ，(c)(d) in 0.5M H₂SO₄ ；(b)(d)

為 CO 脫除實驗的結果

圖 3-22 中，(a)、(b)圖中的 A₁ 為金屬的氧化訊號，C₁ 為金屬氧化物的還原訊號。Ni 與 Co 的氧化還原訊號相似，其反應式也類似。在鹼性條件下，A₁ 區域代表金 Ni 會先氧化成 NiOOH，接著在氧化成 Ni(OH)₂，C₁ 則為其的逆反應。

反應式如下如下：

金屬氧化還原反應式：



圖(b)、(d)為 CO 脫除實驗，可以發現到不管在 0.1M KOH 還是 0.5M H₂SO₄ 水溶液中，皆無 CO 氧化的訊號，推測 Ni/C 的催化活性很低。

Cu/C

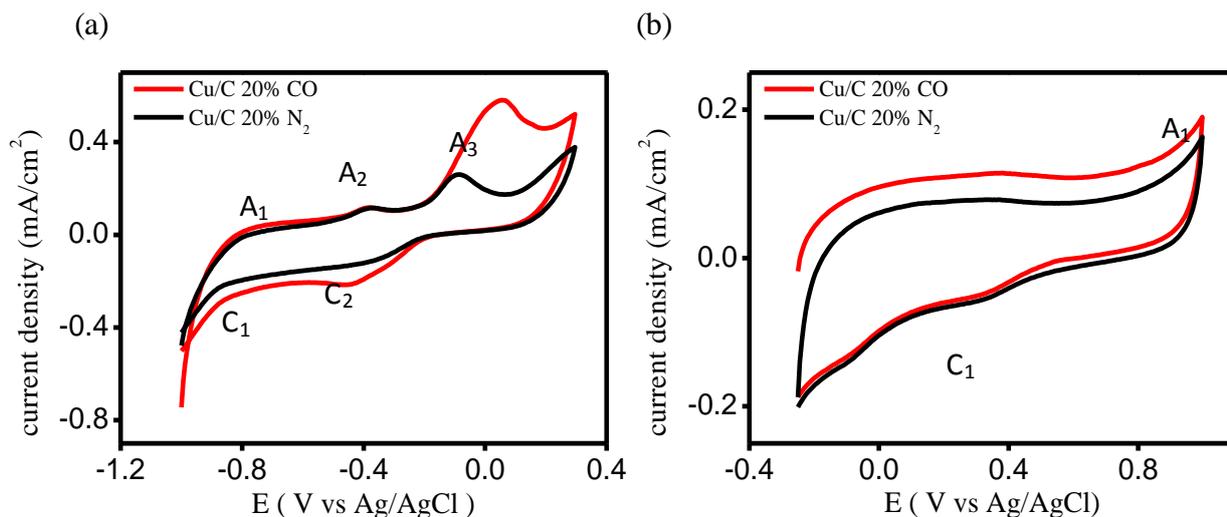
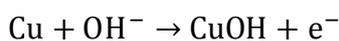


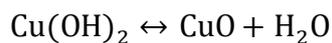
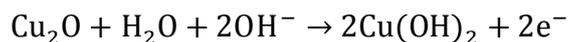
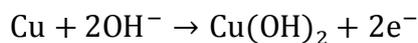
圖 3-23、Cu/C 的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N₂ (a) in 0.1M KOH，(b) in 0.5M H₂SO₄

從圖中可以看到，氧化的訊號變多了，分別是 A₁、A₂ 以及 A₃ 皆為金屬氧化的訊號；C₁ 及 C₂ 為金屬氧化物的還原訊號，其反應式分別如下：

A₁ 區域是 Cu/Cu^I 氧化，其反應式：



A₂ 區域是 Cu/Cu^{II} 和 Cu^I/Cu^{II} 的反應：



A₃ 區域反應式：



C₂ 區域則是 Cu^{II}/Cu^I，C₁ 區域是 Cu^I/Cu 的還原訊號。

此外，紅線為 CO 脫除實驗，為測試對於 CO 氧化的催化活性，將通完 30 分鐘 CO 氣體的電極，在 0.1M KOH 或 0.5M H₂SO₄ 水溶液下測試循環伏安法，紅線與黑線，兩者相比，相較於黑線，紅線多出來的訊號為 CO 的氧化峰；相較於紅線，黑線多出來的訊號為本來被 CO 佔據的氫氣吸脫附位置。

從圖上可以清楚看到，圖(a)與圖(b)中 CO 氧化的訊號，在 0.1M KOH 水溶液中 CO 的氧化峰明顯許多，而 0.5M H₂SO₄ 水溶液中卻很微弱，推測是因為在酸性溶液中，吸附在金屬表面的 OH_{ads} 量太少，以至於對 CO 氧化的催化活性低。而在 0.1M KOH 水溶液中 CO 的氧化峰明顯是因為，在鹼性條件下，金屬會提早氧化的關係，所以 CO 氧化的訊號才會比較明顯。

根據文獻的研究以及實驗的結果，Co、Ni 以及 Cu 三種金屬催化劑並不會有氫氣吸脫附的訊號，但不代表就是沒有催化活性，根據 CO 脫除實驗的結果，證實了，是金屬的催化活性較低，將 Co、Ni 以及 Cu 三種金屬觸媒分別在酸性與鹼性條件下的 CO 脫除整理於以下表格 3-3：

表 3-3、Co/C vs Cu/C 計算的 EAS

	H ₂ SO ₄ -CO region	KOH-CO region
Co/C	1071(μ C/cm ²)	15240(μ C/cm ²)
Cu/C	1396(μ C/cm ²)	10070(μ C/cm ²)

由於 Ni/C 的訊號並不明顯，所以就沒有計算 CO 脫除的結果。從上面的表格可以看到，Co/C 以及 Cu/C 兩者對 CO 的脫除活性，經由 EAS 公式的計算後

可以發現，在鹼性條件下所計算出來 EAS_{CO} 的值；由於 Co/C 以及 Cu/C 三者金屬觸媒的活性很低，所以在酸性條件下因為缺乏 OH 基，所以計算出來的 EAS_{CO} 值較低。

3-2-1-4-2 Pd、Rh、Ir、Ru

Pd/C

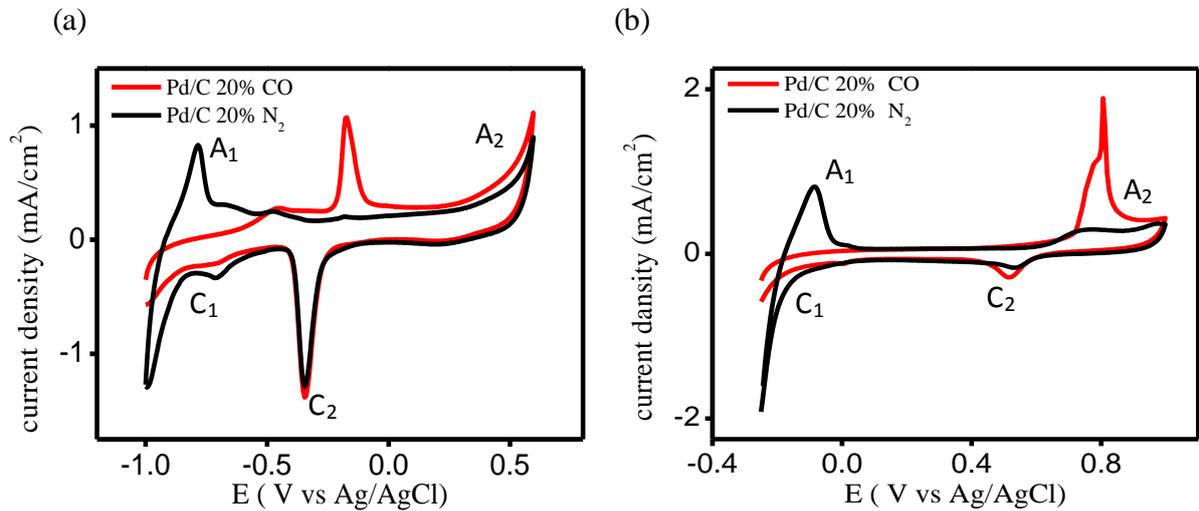
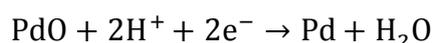


圖 3-24、Pd/C 的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N₂ (a) in 0.1M KOH，(b) in 0.5M H₂SO₄

在(a)圖，0.1M KOH 水溶液中，電位在-1V~-0.5V 的範圍內(A₁，C₁)為氫氣吸脫附區域；電位在-0.5V~-0.4V 的範圍為電雙層區域；電位在-0.4V~1V 的範圍內(A₂，C₂)為水和氧之氧化還原區域。在(b)圖，0.5M H₂SO₄ 水溶液中，電位在-0.25V~-0.1V 的範圍內(A₁，C₁)為氫氣吸脫附區域；電位在 0.1V~0.4V 的範圍為電雙層區域；電位在 0.4V~1V 的範圍內(A₂，C₂)為水和氧之氧化還原區域。

A1、C1 區域為氫氣吸脫附區域，Hara[48]文章得知脫氫電量為 133 uC/cm^2 ，藉此可以算出活性表面積，但後來發現此方法計算的活性表面積不準確，所以後來大多是計算 C₂ 的訊號，也就是 PdO 的還原訊號，來作為 Pd 的活性表面積的計算，其還原電荷為 430 uC/cm^2 。



此外，從圖中可以看到，Pd/C 不管在 0.1M KOH 還是 0.5M H₂SO₄ 水溶液中，皆對 CO 氧化有催化活性。

Rh/C

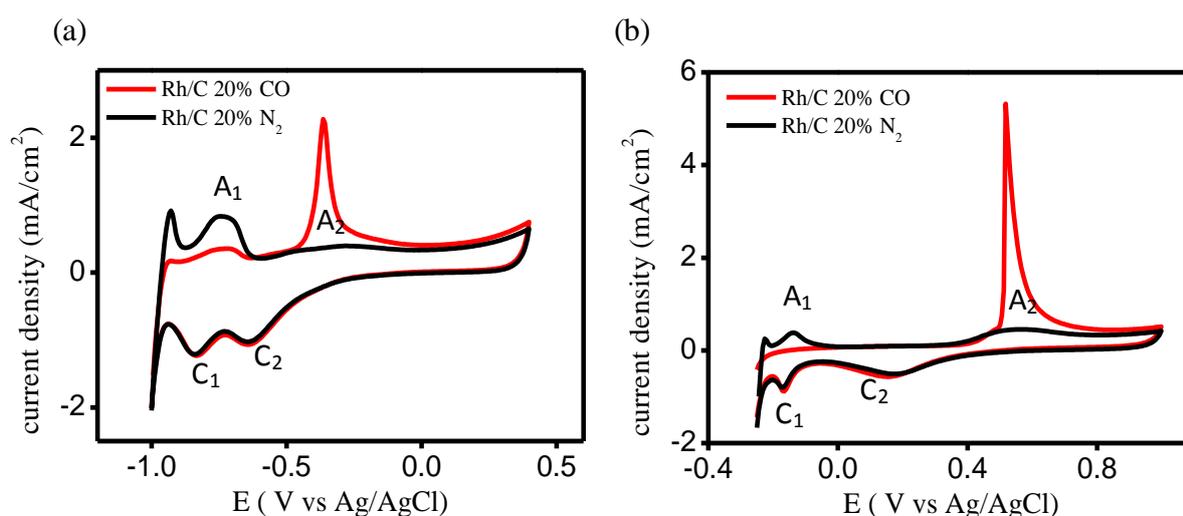


圖 3-25、Rh/C 的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N₂ (a) in 0.1M KOH，(b) in 0.5M H₂SO₄

Rh/C 金屬觸媒，在圖上可以清楚看到不管在酸性條件還是在鹼性條件下，皆有明顯的訊號。在(a)圖 0.1 M KOH 水溶液中，A₁、C₁ 為氫氣吸脫附區域，A₂ 是金屬氧化區域、C₂ 為金屬氧化物還原區域；在(b)圖 0.5M H₂SO₄ 水溶液中，A₁、

C_1 為氫氣吸脫附區域， A_2 是金屬氧化區域、 C_2 為金屬氧化物還原區域，與文獻 [49] 相似。根據文獻 [50] 內容，認為主要的氧化物為 RhO ，但 Peuckert [51] and Jerkiewicz [52] 認為是會先生成 $RhOH$ 接著這在生成 $Rh(OH)_3$ 。其中氫氣吸脫附的計算將以 $220 \mu C/cm^2$ 去做計算。

紅線為 CO 脫除實驗，可以看到不管在酸性溶液還是在鹼性溶液中， Rh/C 對於 CO 的氧化皆具有良好的催化活性。

Ir/C

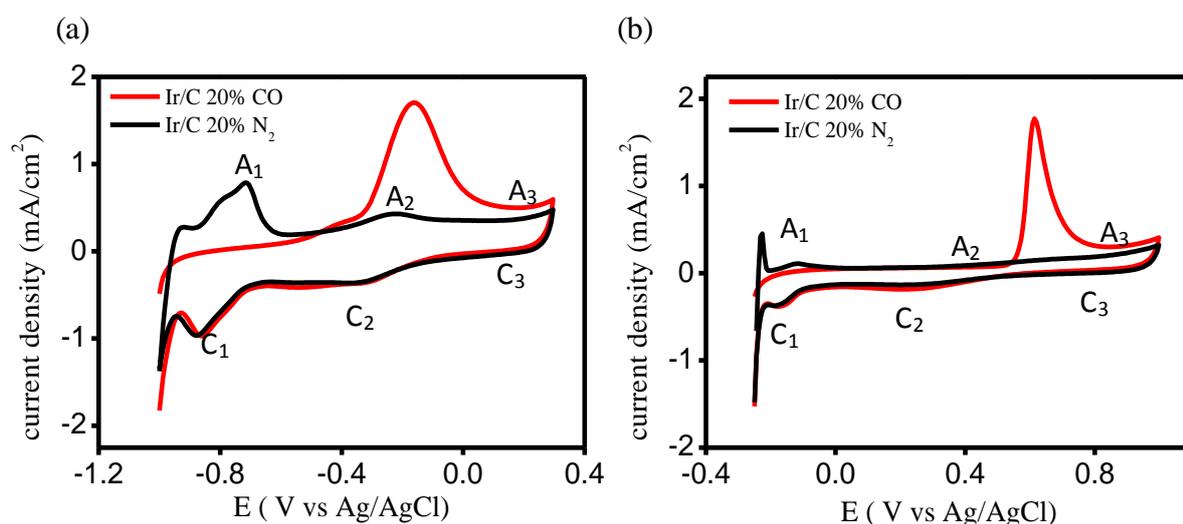


圖 3-26、Ir/C 的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N_2 (a) in 0.1M KOH ，(b) in 0.5M H_2SO_4

Ir/C 的循環伏安法圖，在鹼性條件下還是酸性條件下都有明顯的訊號。圖(a) 在 0.1M KOH 水溶液中， A_1 、 C_1 為氫氣吸脫附區域， A_2 、 A_3 為金屬氧化的訊號、 C_2 、 C_3 為金屬氧化物還原的訊號；圖(b)在 0.5M H_2SO_4 水溶液中， A_1 、 C_1 為氫氣吸脫附區域， A_2 、 A_3 為金屬氧化的訊號、 C_2 、 C_3 為金屬氧化物還原的訊號。其

中 A₂ 金屬的氧化，根據文獻[53]認為 Ir 在 A₂ 會氧化成形成 Ir(OH)₃，之後隨著電位到 A₃ 氧化成 Ir(IV)氧化物，而 Ir(IV)氧化物的生成為一不可逆反應。

紅線為 CO 脫除實驗，可以看到不管在酸性還鹼性下，對於 CO 的氧化都具有催化活性。

Ru/C

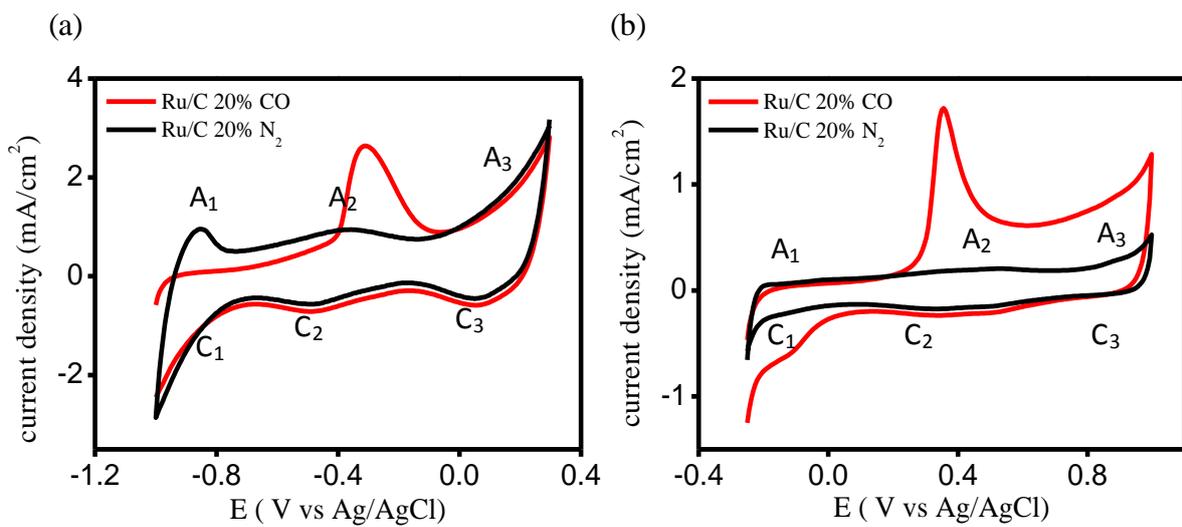


圖 3-27、Ru/C 的循環伏安法圖，紅線是 CO 脫除實驗；黑線是通 N₂ (a) in 0.1M KOH, (b) in 0.5M H₂SO₄

Ru/C 金屬觸媒，在圖上可以清楚看到不管在酸性條件還是在鹼性條件下，皆有明顯的訊號。在(a)圖 0.1 M KOH 水溶液中，A₁、C₁ 為氫氣吸脫附區域，A₂、A₃、C₂、C₃ 為氧化物區域；在(b)圖 0.5M H₂SO₄ 水溶液中，A₁、C₁ 為氫氣吸脫附區域，A₂、A₃、C₂、C₃ 為氧化物區域。根據文獻[54]的研究結果，認為 A₂ 是生成 Ru(III)氧化物然後到較高電位時(A₃)會再進一步氧化成 Ru(IV)。

紅線為 CO 脫除實驗，可以看到不管在酸性還鹼性下，對於 CO 的氧化都具有

有催化活性。

根據以上 CV 圖的結果，將 Pd/C、Rh/C、Ir/C 以及 Ru/C 的 CO 脫除實驗結

果，整理成下述表格 3-3：

表格 3-3

	H ₂ SO ₄		KOH	
	H region	CO region	H region	CO region
Pd/C	72.5	77.5	70.6	65.4
Rh/C	99.8	102.0	112.4	96.4
Ir/C	129.1	139.6	114.6	100.2
Ru/C		81.3		88.5

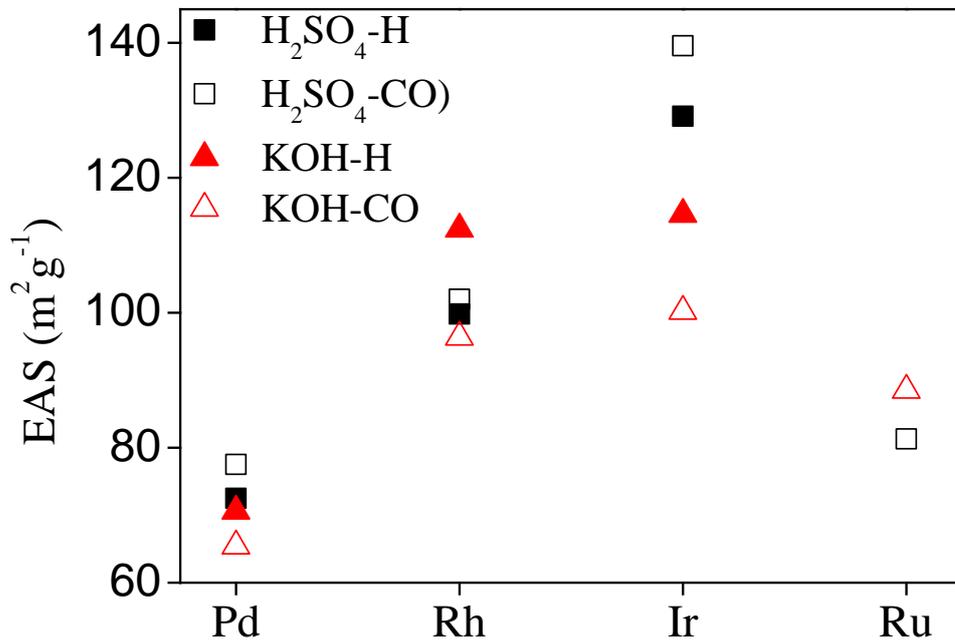


圖 3-28、Pd、Rh、Ir 以及 Ru 的 EAS vs metal 分佈圖

從上面的表格可以看到，Pd/C、Rh/C 以及 Ir/C 三者皆具有氫氣吸脫附面積以及

對 CO 脫除有明顯活性，經由 EAS 公式的計算後可以發現，所計算出來的 EAS_H

以及 EAS_{CO} 兩者的值很相近。

3-2-1-5 循環伏安法結果分析

【市售 Pt 觸媒與含浸還原法合成的 Pt 觸媒】

針對在酸性及鹼性溶液中的循環伏安法所測得的氫氣吸脫附以及 CO 氧化峰的訊號，利用積分曲線下面積來計算電化學活性表面面積(electrochemical active surface area : EAS)。利用積分氫氣吸脫附面積除以掃描速率可得到氫氣脫氫電量 Q_H ，再去除以 0.21 mC/cm^2 ，可以得到 Com-Pt/C 與 Pt/C 兩者的電化學活性表面面積，以及 CO 氧化峰的積分，再除以 0.48 mC/cm^2 ，可以得到 Com-Pt/C 與 Pt/C 兩者對 CO 氧化的催化活性，兩者計算方式的結果如表 3-1，其計算公式如下：

$$EAS(\text{m}^2\text{g}^{-1}) = \frac{Q_H}{0.21M_{Pt}}$$

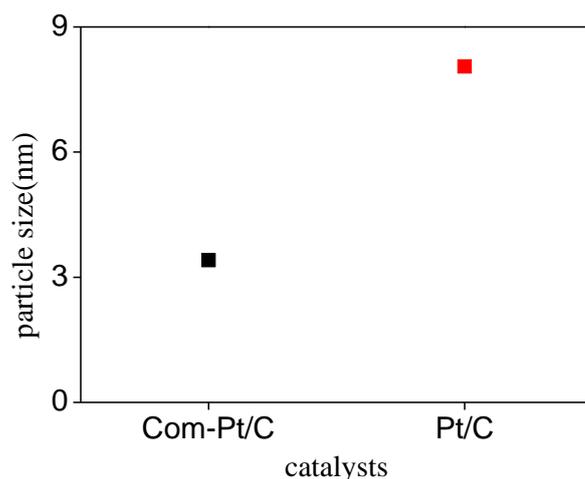
$$EAS(\text{m}^2\text{g}^{-1}) = \frac{Q_{CO}}{0.48M_{Pt}}$$

Q_H : Coulombic charge for Hydrogen adsorption and desorption

Q_{CO} : Coulombic charge for CO desorption

表 3-5、Com-Pt/C 以及 Pt/C 的 EAS

	H_2SO_4		KOH	
	H region	CO region	H region	CO region
Com-Pt	110.3	103.6	101.5	95.7
Pt	54.3	56.8	50.6	47.4



根據表 3-5 的數據，發現到 Com-Pt/C 所得的 EAS_H 以及 EAS_{CO} 皆 Pt/C 的還要大，其原因可以從 TEM 分析知道，因為 Pt/C 的顆粒大小為 8.05nm，而 Com-Pt/C 的顆粒大小為 3.41nm，com-Pt/C 的顆粒大小為 Pt/C 的一半，而從上述表格計算的 EAS 值可以看到，com-Pt/C 所計算出來的 EAS 也比 Pt/C 還要大上一倍。因此從這裡可以知道，顆粒大小會直接影響 CV 的結果，而化學效果與分散性的影響比較沒有那麼直接或者強烈的影響。

$$\text{particle number} = \frac{\text{weight}}{4\pi r^3}$$

$$\frac{1}{r^3} \times r^2 = \frac{1}{r}$$

此外，在表 3-1 發現，酸性溶液中所得的 EAS_H 以及 EAS_{CO} 皆比鹼性溶液中還要大，其推測的原因是因為 OH^- 濃度會影響金屬表面，使得金屬表面面積下降。因為 com-Pt/C 的顆粒較小、表面面積較大，所以所受到的 OH^- 濃度的影像較為深刻，以至於酸鹼溶液中，所得到的值的差異會較為劇烈。

【含浸還原法合成 Au/C 以及 nano-Au/C】

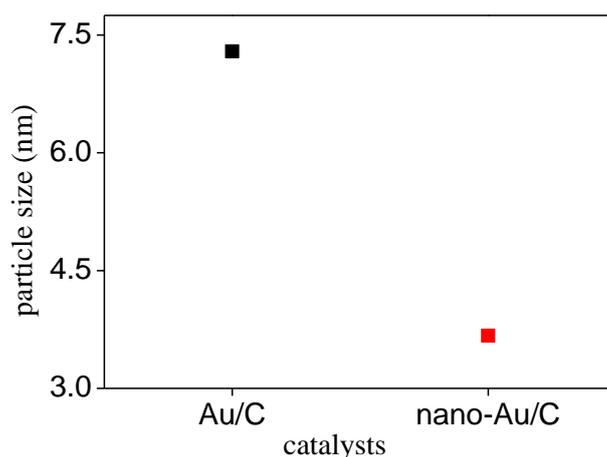
根據 CO 脫除實驗的結果，發現到不管在酸性溶液還是在鹼性溶液中，

nano-Au/C 所得的 CO 氧化峰訊號皆比 Au/C 的還要大，其原因可以從 TEM 分析知道， nano-Au/C 的顆粒大小為 3.67nm，而 Au/C 的顆粒大小為 7.29nm， nano-Au/C 的顆粒大小為 Au/C 的一半且金屬的分散性也較 Au/C 還要分散， nano-Au/C 的 CO 的催化活性會比 Au/C 得值要來的大，其結果與論文[43]的研究結果一樣，改變構型或形狀來提升面積，可提高催化活性。

將上述 CO 脫除實驗結果，計算 CO 脫除的面積如下，從 CO 脫除的面積清楚看到 nano-Au/C 的活性比 Au/C 要大上一倍，結果與 com-Pt/C 和 Pt/C 比較的結果一樣，顆粒大小直接影響 CV 的結果；如下述表格 3-6：

表 3-6、Au/C 以及 nano-Au/C 的 EAS

	H ₂ SO ₄ -CO region	KOH-CO region
Au/C	5210(μ C/cm ²)	2860(μ C/cm ²)
nano-Au/C	9680(μ C/cm ²)	5271(μ C/cm ²)



【含浸還原法合成 Ag/C、nano-Ag/C 以及不同比例的 Ag/C】

根據 CO 脫除實驗的結果，發現到不管在酸性溶液還是在鹼性溶液中， nano-Ag/C 所得的 CO 氧化峰訊號比 Ag/C 的還要大，其原因可以從 TEM 分析知

道，因為 nano-Ag/C 的顆粒大小比 Ag/C 小了三分之一，且金屬的分散性也較 Ag/C

還要分散，所以 nano-Ag/C 的 CO 的催化活性會比 Ag/C 得值要來的大。

從上述 Au 與 Ag 的實驗結果相比，改變顆粒大小皆可以明顯的提升催化活性，

而可以發現到一樣將顆粒大小便小之後，nano-Ag/C 的效能沒有像 nano-Au/C 提

升的那麼大，推測是因為 Ag 本身的催化活性就比較低的原因。

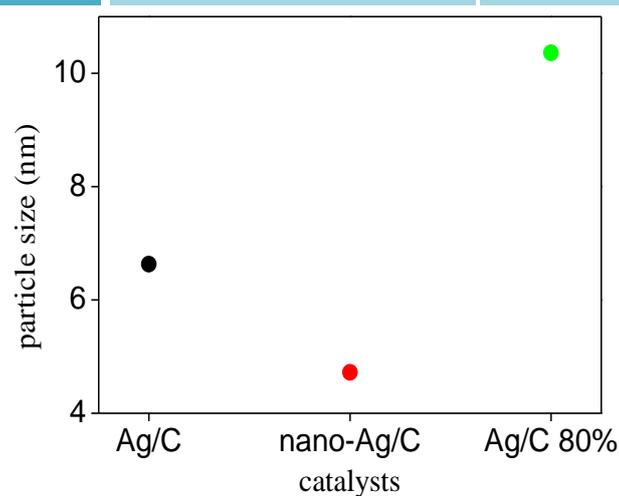
而 Ag/C 與 Ag/C 80% 兩者的 CO 脫除實驗計算出來的 CO 面積，Ag/C 的面

積還比 Ag/C 80% 的還要大，由 TEM 的結果可以知道，因為提升的金屬的比例

之後，使得顆粒大小變大，而顆粒大小會直接以想 CV 的結果，因為 Ag/C 80%

顆粒比較大，所以 CO 面積才會比較小。

	H ₂ SO ₄ -CO region	KOH-CO region
Ag/C	1234(μ C/cm ²)	5893(μ C/cm ²)
nano-Ag/C	1439(μ C/cm ²)	8331(μ C/cm ²)
Ag/C 80%	867(μ C/cm ²)	2972(μ C/cm ²)



【含浸還原法合成不同金屬】

一般研究中，會以氫氣吸脫附的範圍去換算 EAS，來比較金屬的可以提供

的反應面積大小，而 Pd 的氫氣吸脫附的訊號認為是不準確的，所以對於 Pd 來講，計算其反應活性面積是利用 PdO 的還原訊號來推算。可是並非是沒有氫氣吸脫附的金屬，其就不具有催化活性。

像上述實驗的 Co、Ni、Cu、Ag 以及 Au 五種金屬，其就因為在表面上會覆蓋一層金屬氧化物，而去抑制了氫氣的吸脫附，但是不具有氫氣的吸脫附並非代表就代表不具有催化活性；從 CO 脫除實驗的結果可以看到，不具有氫氣吸脫附的五種金屬除了 Ni 以外，對於 CO 的氧化仍具有催化活性。

而根據文獻 A. Pozio[41]的研究中顯示，計算了氫氣吸脫附的 EAS_H 以及 CO 脫除實驗得到的 EAS_{CO} ，兩者數據經由比較，發現到兩者的數質差異性不大，如下表 3-7，並整理上述的實驗數據於表 3-8：

表 3-7、文獻 Pt/C 的 EAS 值

Electrode surface obtained by means of different techniques			
Catalysts	EAS($m^2 g^{-1}$)		Surface area XRD($m^2 g^{-1}$)
	H ₂ adsorption	CO stripping	
ETEK	106±17	97±23	108±16
ENE4	100±9	92±13	93±14
ENE3	90±12	79±13	81±12
ENE2	60±5	66±15	49±7

表 3-8、金屬觸媒的 EAS

	H ₂ SO ₄		KOH	
	H region	CO stripping	H region	CO stripping
Pd/C	72.5	77.5	70.6	65.4
Pt/C	54.3	56.8	50.6	47.4
Rh/C	99.8	102.0	112.4	96.4
Ir/C	129.1	139.6	114.6	100.2
Ru/C		81.3		88.5

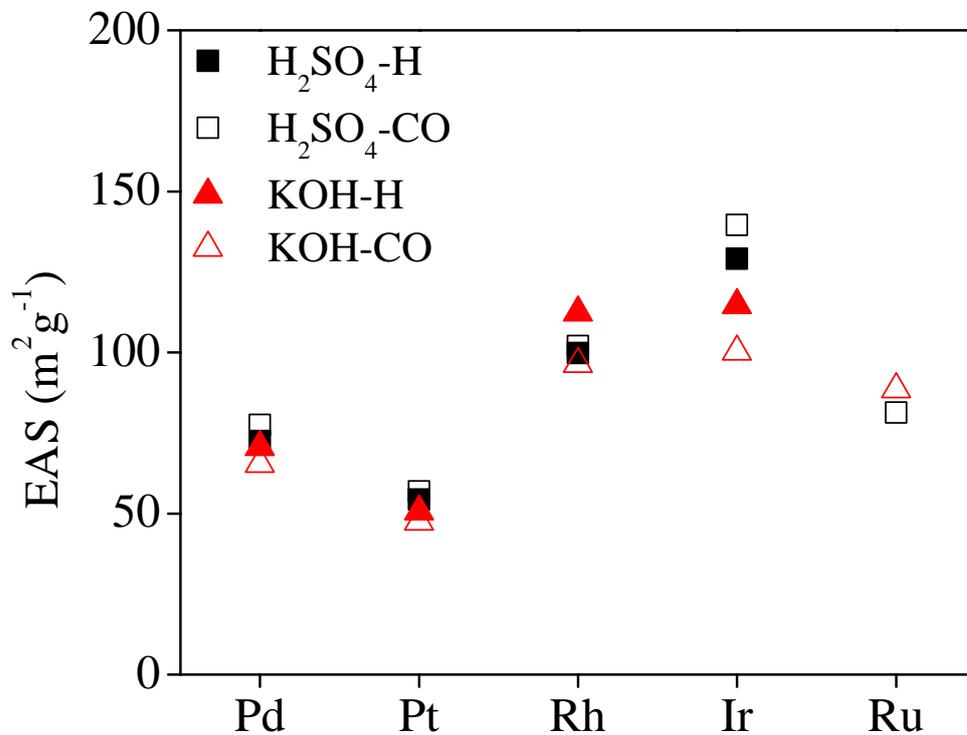


圖 3-29、Pt、Pd、Rh、Ir 以及 Ru 的 EAS vs metal 分佈圖

根據表 3-8 的整理以及圖 3-29 的分佈結果，可以看到在酸性以及鹼性條件下，所計算出來的 EAS 值差異不大，且利用氫氣吸脫附以及 CO 脫除兩者方法計算出來的 EAS 值，一樣很相近。因此，認為在計算金屬的表面活性面積大小時，可以利用 CO stripping 的方法，因為此方法也可計算並不含有氫氣吸脫附訊號金屬的表面活性面積。

3-2-2 電催化乙醇氧化循環伏安法

乙醇氧化反應(ethanol oxidation reactions, EOR)的測試當中，大至上會分成兩個部份。第一個部份，也就是往正電位掃描時得到的氧化峰，此氧化峰代表乙醇氧化的訊號；第二個部份，則是往負電位掃描時得到的氧化峰，此氧化峰代表的反應至今仍還處於爭論的階段，有些學者認為是CO毒化的訊號，亦有些學者認為是乙醇氧化不完全的中間產物再氧化的訊號，以至於現在還無法確定其代表的反應為何。

經由文獻[55]與 Com-Pt/C 的結果相互比較，如下圖 3-26，可以看到兩者個差異不大，可以確認到實驗操作的正確。

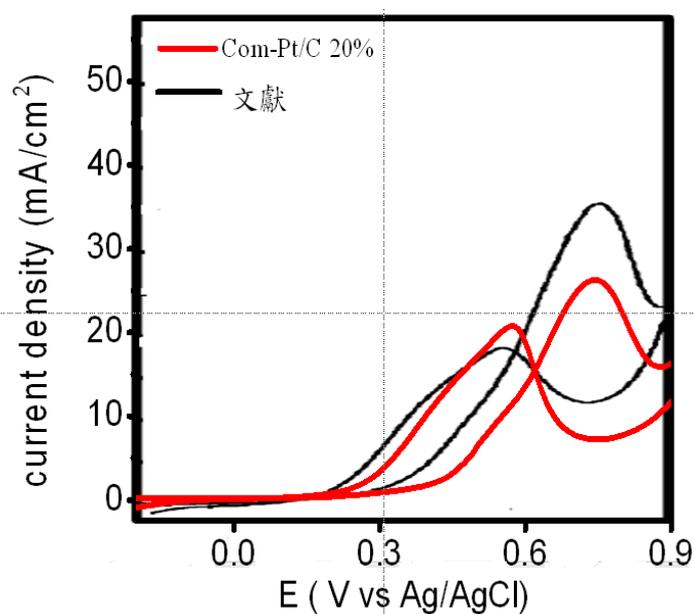


圖 3-30、0.5M H₂SO₄+1M ethanol 溶液下的循環伏安法。黑線：文獻 Pt/C，紅線：Com-Pt/C

這裡會討論合成出來的十種金屬觸媒材料，以及 Au、Ag 的奈米觸媒樣品和

市售的 Pt 觸媒對乙醇氧化反應(EOR)的比較，由於每種金屬觸媒的活性不同，相對的對於乙醇氧化的反應也不盡相同，所以在此會放上測試的結果並討論之。

下面大致上會分成四個區塊來比較，市售的 Pt 觸媒與含浸還原法合成的 Pt 觸媒、奈米觸媒與含浸還原法合成的 Ag 還有 Au，和同樣利用含浸還原法但金屬比例不同，以及利用含浸還原法合成不同金屬的比較。

3-2-2-1 市售 Pt 觸媒與含浸還原法合成的 Pt 觸媒

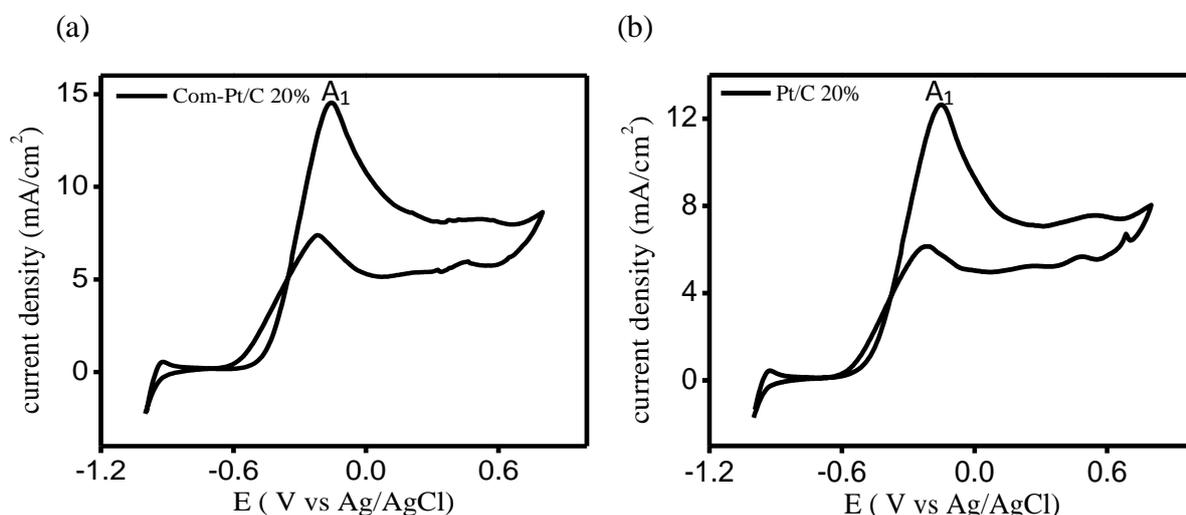


圖 3-31 0.1M KOH +1M ethanol solution 的 CV 圖(a) Com-Pt/C (b) Pt/C。

從圖 3-31 中可以看到 Com-Pt/C 與 Pt/C 兩者在 0.1M KOH +1M ethanol solution 中，兩者的訊號結果很相似，皆有看到有乙醇氧化的訊號產生。

由圖 3-3 的結果可以看到，Com-Pt/C 與 Pt/C 對於乙醇氧化的起始氧化電位 (Onset potential : E_{onset})依序分別為-443mV 與-460mV；乙醇氧化峰的 current density (j_{peak})分別為 14.54 mA/cm² 以及 12.64 mA/cm²，乙醇氧化峰的 current density (j_{peak})對應的氧化電位(E_{peak})分別為-160mV 與-154mV。

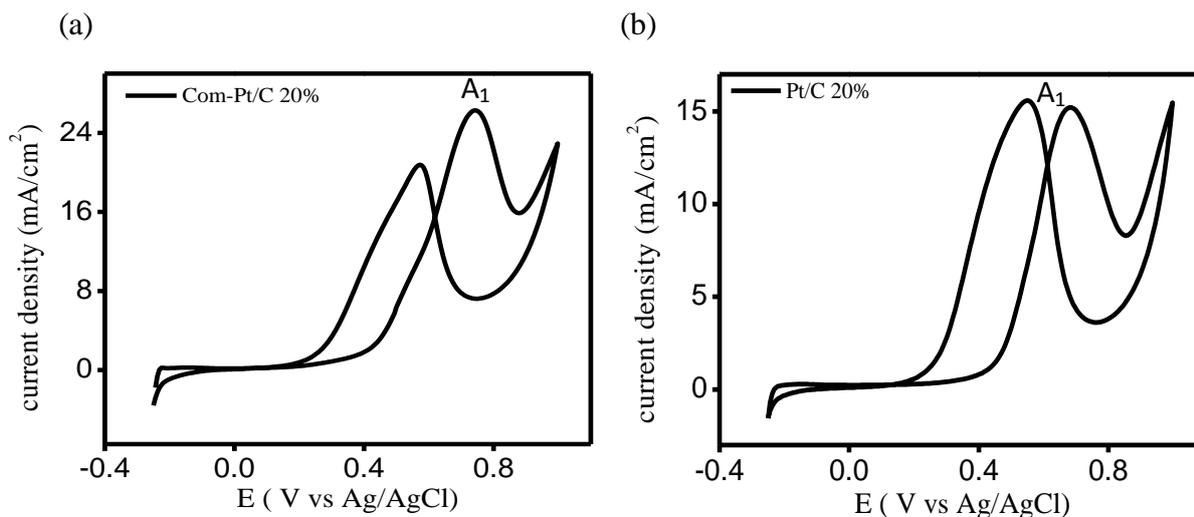


圖 3-32、0.5M H₂SO₄ +1M ethanol solution 的 CV 圖(a) com-Pt/C (b) Pt/C

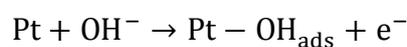
圖 3-32 為 Com-Pt/C 與 Pt/C 兩者在 0.5M H₂SO₄ +1M ethanol solution 中的訊號，可以看到說 Com-Pt/C 與 Pt/C 兩者在酸性溶液下的結果一樣差異不大。

此外，兩者在酸性溶液中的訊號與在鹼性溶液中差不多，兩者皆有看到有乙醇氧化的訊號產生，只是酸鹼之間還是有些微的差異。

在鹼性溶液中的 E_{onset} 相較於酸性溶液中來的小很多，根據文獻[10]的研究中，問為是因為在電極表面的 OH_{ads} 較多的因素造成的。而酸性溶液的 current density 會比在鹼性溶液中還要強的原因[28]，認為在酸性溶液下，乙醇的氧化會比較完全，有機會完全氧化成 CO_2 ；而在鹼性溶液中，因為 OH 較豐富的關係，乙醇只會氧化到乙酸。

Com-Pt/C 與 Pt/C 在鹼性與酸性條件下所測得的 CV 圖與文獻[10, 56]很相似，

圖 3-31、3-32 中的 A_1 是乙醇氧化的訊號，以鹼性條件下其反應式如下：





從上面的實驗結果中可清楚看到，Com-Pt/C 與 Pt/C 兩者的訊號不管是在酸性還鹼性溶液下的訊號基本上都是一樣的，只是產生的 current density 強度稍微差了一點，可以從 TEM 的分析推測應該是 Com-Pt/C 的顆粒較小以及分散性較好的關係，使得雖然為同一種金屬觸媒，可是產生的 current density 卻比較強。

3-2-1-2 含浸還原法合成 Au/C 以及 nano-Au/C

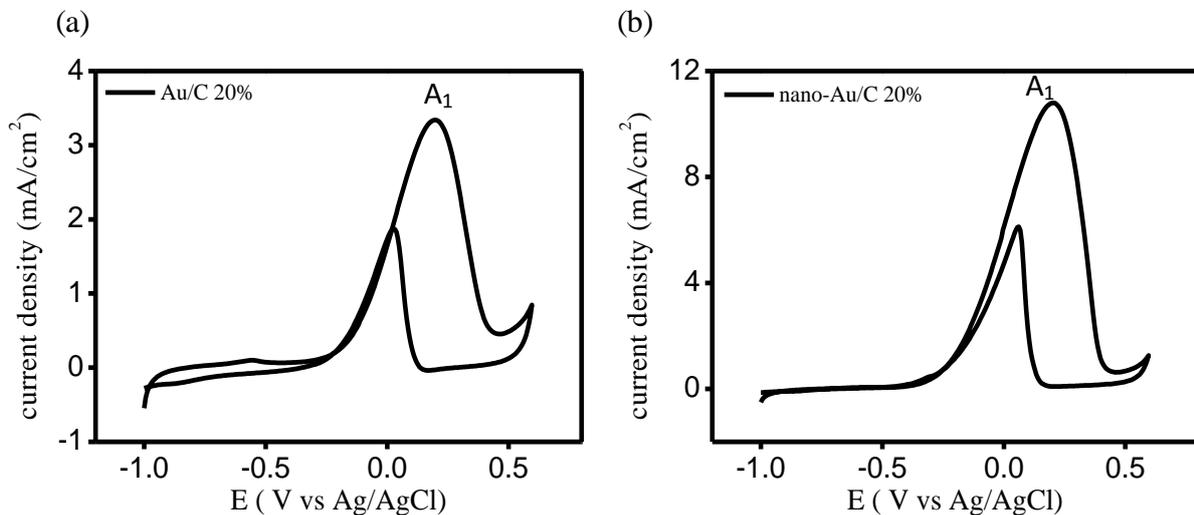


圖 3-33 、0.1M KOH +1M ethanol solution 的 CV 圖(a) Au/C (b) nano-Au/C 。

圖 3-33 的結果來看，Au/C 與 nano-Au/C 兩者在 0.1M KOH +1M ethanol solution 中，對於乙醇則具有不錯的催化活性，根據文獻[30]的研究結果，認為 Au/C 在乙醇氧化反應中，並不會產生 C-C 鍵的斷裂，氧化最終的產物也只會是乙酸。

Au/C 與 nano-Au/C 兩者在 0.1M KOH +1M ethanol solution 中所得的結果，Au/C 的 E_{onset} 比 nano-Au/C 的還要大，且產生的 current density (j_{peak})也較

nano-Au/C 的還要小，推測是因為 nano-Au/C 的顆粒大小比較小、表面面積較大，可以提供反應的活化位置較多的關係；此結果與文獻[57]的結果一致，當顆粒越小的時候，則表面積越大，所以金屬觸媒的表面活化位置也會相對地增加，所以 nano-Au/C 的效果會比 Au/C 來的好。

圖 3-33 中的 A_1 ，為乙醇氧化反應產生的訊號，其反應式如下：

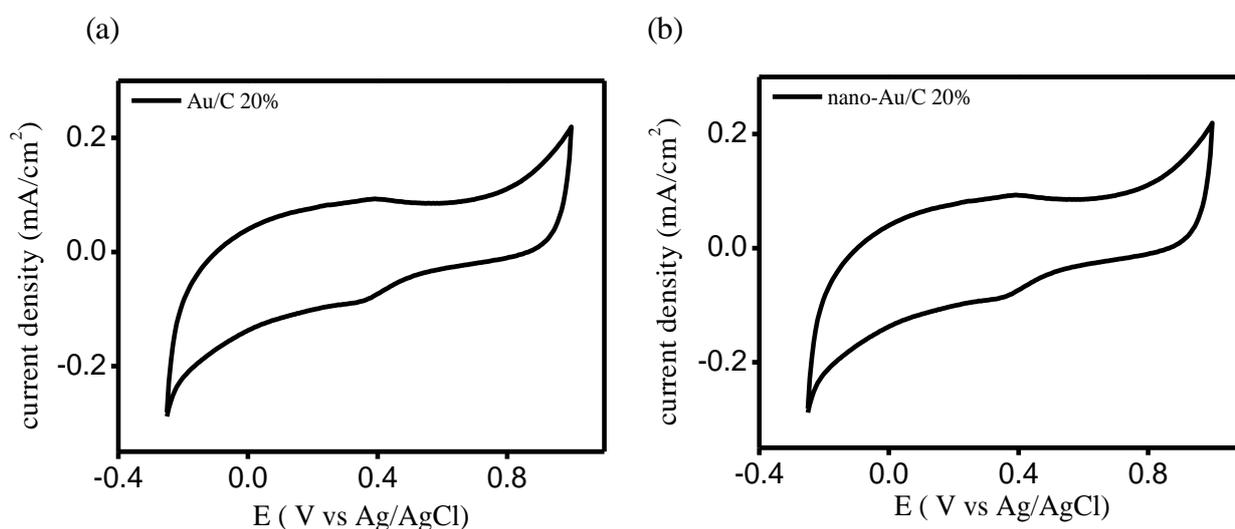


圖 3-34、0.5M H_2SO_4 + 1M ethanol solution 的 CV 圖(a) Au/C (b) nano-Au/C。

從圖 3-34 可以看到，不管是 Au/C 還是 nano-Au/C 在酸性溶液中，對於乙醇並無催化活性。推測與金屬本身活性有關，與提供的表面活性位置的多寡無關。

3-2-2-3 含浸還原法合成 Ag/C、nano-Ag/C 以及不同比例的 Ag/C

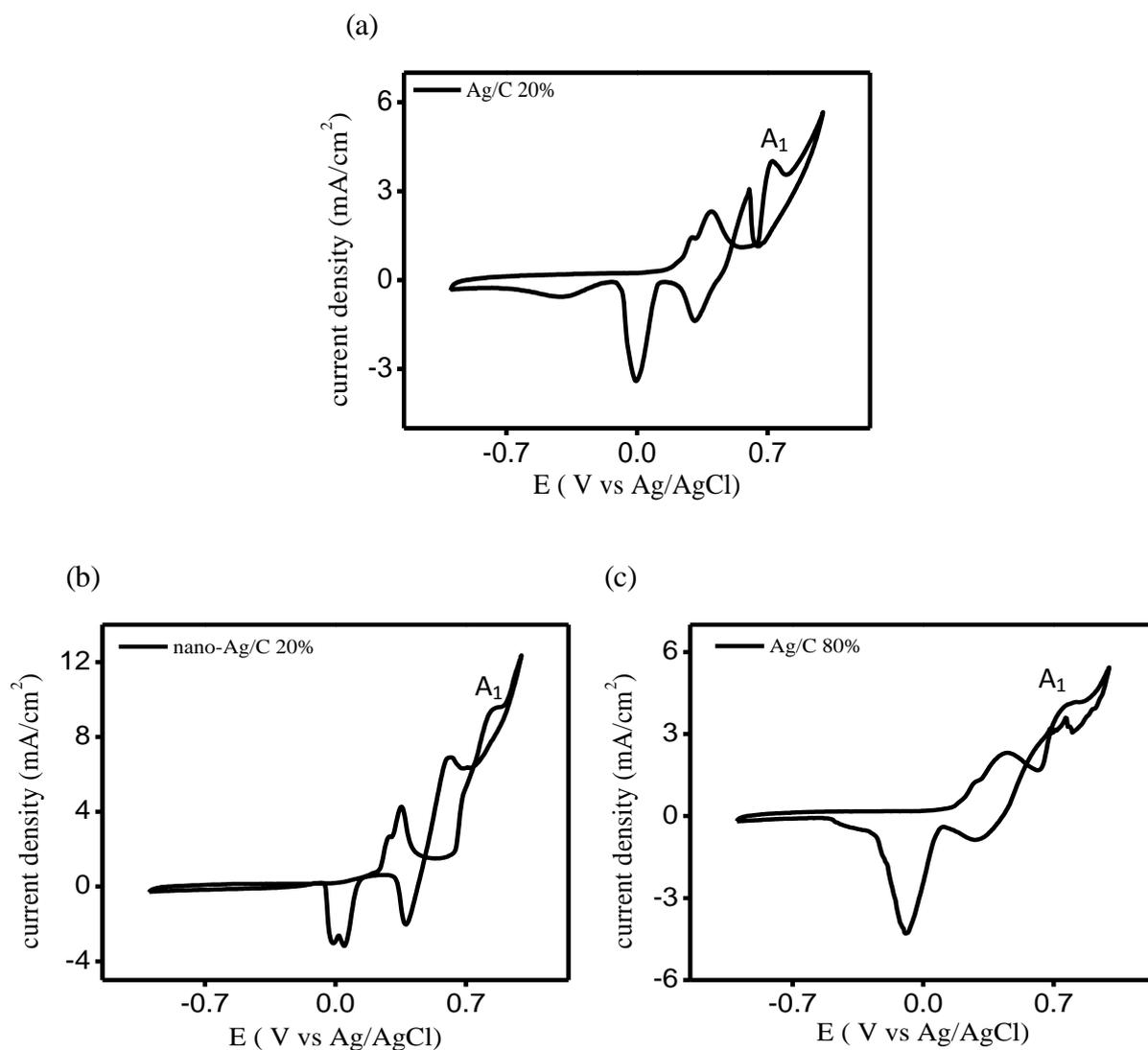


圖 3-35 0.1M KOH +1M ethanol solution 的 CV 圖(a) Ag/C (b) nano-Ag/C(c) Ag/C

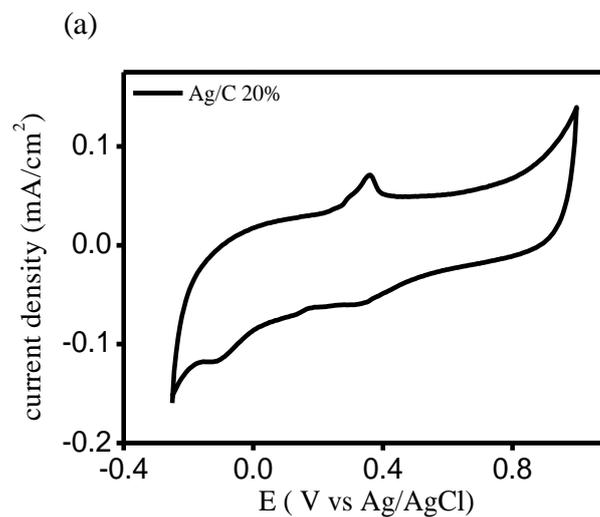
80%。

從圖 3-35 中，Ag/C、nano-Ag/C 以及 Ag/C 80% 在 0.1M KOH +1M ethanol solution 下，三者的 CV 圖很像，根據文獻[44]的研究結果，Ag/C 在沒有包含乙醇的鹼性溶液中會有 Ag₂O 與 AgOH 兩者氧化物的存在。根據 CV 圖的結果以及在鹼性溶液中會有 AgOH 氧化物的存在，所以推測圖 3-7 中的 A₁ 有可能為乙醇

氧化的訊號，只是對乙醇氧化的催化活性很低。

Ag/C 與 Ag/C 80% 在 0.1M KOH + 1M ethanol solution 下，乙醇氧化產生的 current density 兩者差不多，或者可以說 Ag/C 80% 的效果比較差一點。而 Ag/C 與 nano-Ag/C 而言，nano-Ag/C 對於乙醇氧化所產生的 current density 高達 9.58 mA/cm²，遠高於 Ag/C 的 4.51 mA/cm²；因為提高金屬的比例會使的顆粒大小變大，表面活性面積減少；所以不如提高金屬的表面活性面積，對效能提升會有很大的幫助。

乙醇氧化反應推測的反應式如下：



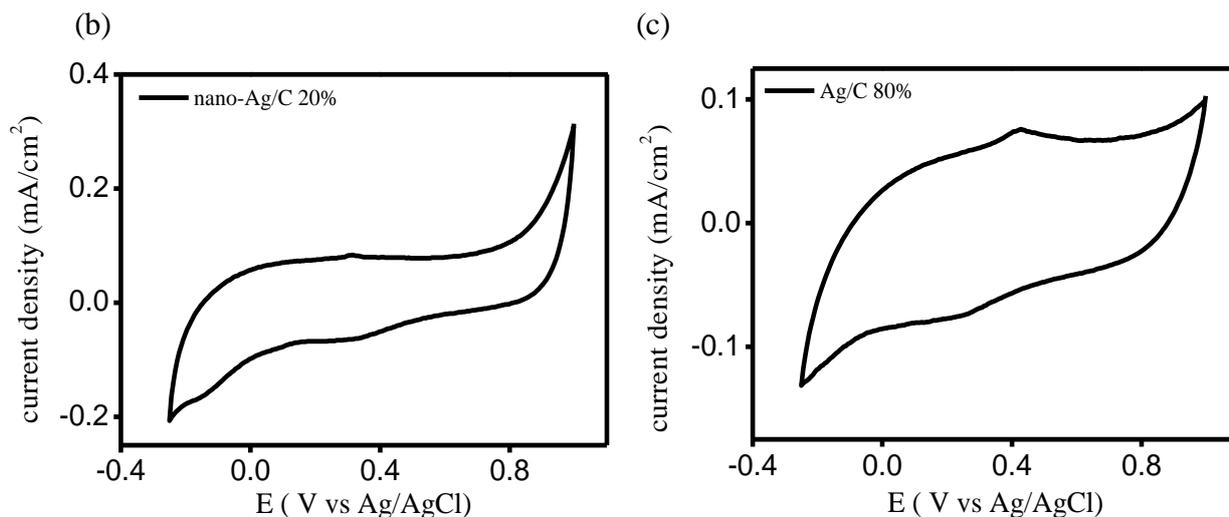


圖 3-36 0.5M H₂SO₄ + 1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) Ag/C (b) nano-Ag/C (c)

Ag/C 80%。

從圖 3-36 可以看到，在酸性溶液中，不管是 Ag/C、nano-Ag/C 以及 Ag/C 80% 在 0.5M H₂SO₄ + 1M ethanol solution 中，對於乙醇的氧化並無催化活性。

3-2-1-4 含浸還原法合成不同金屬

在這裡剩下會討論前面沒有討論到的金屬 (Co、Ni、Cu、Pd、Rh、Ir 以及 Ru)，一樣會再分成兩個部分來討論：一個部分為 Co、Ni 以及 Cu，除了上述說的，會在表面形成一層氧化層之外，此三種金屬對於乙醇的氧化而言，是用 MO-OH 的金屬氧化物去與乙醇進行氧化反應，而另一個部分則為 Pd、Rh、Ir 以及 Ru 的討論。

3-2-1-4-1 Co、Ni、Cu

Co/C

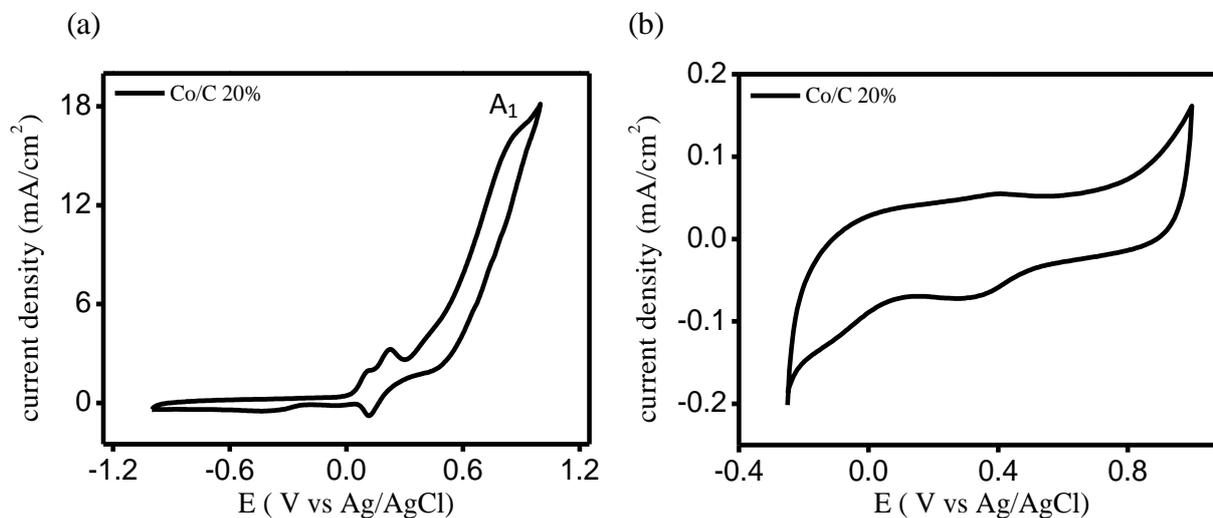
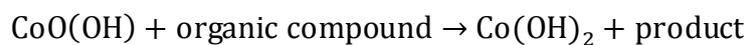


圖 3-37、Co/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H₂SO₄。

從圖 3-37 中可以明顯的看到 Co/C 在 0.1M KOH +1M ethanol 以及 0.5M H₂SO₄ +1M ethanol 溶液下，兩者的訊號差很多，推測在酸性溶液下，脫氫的速率太慢以及 OH 濃度太低的關係，所以在酸性溶液中並沒有乙醇氧化的訊號產生。

而在 0.1M KOH +1M ethanol 溶液下，對於乙醇的氧化反應會有催化的效果，

圖 3-37(a) 中的 A₁ 為乙醇氧化的訊號，推測反應式如下：



Ni/C

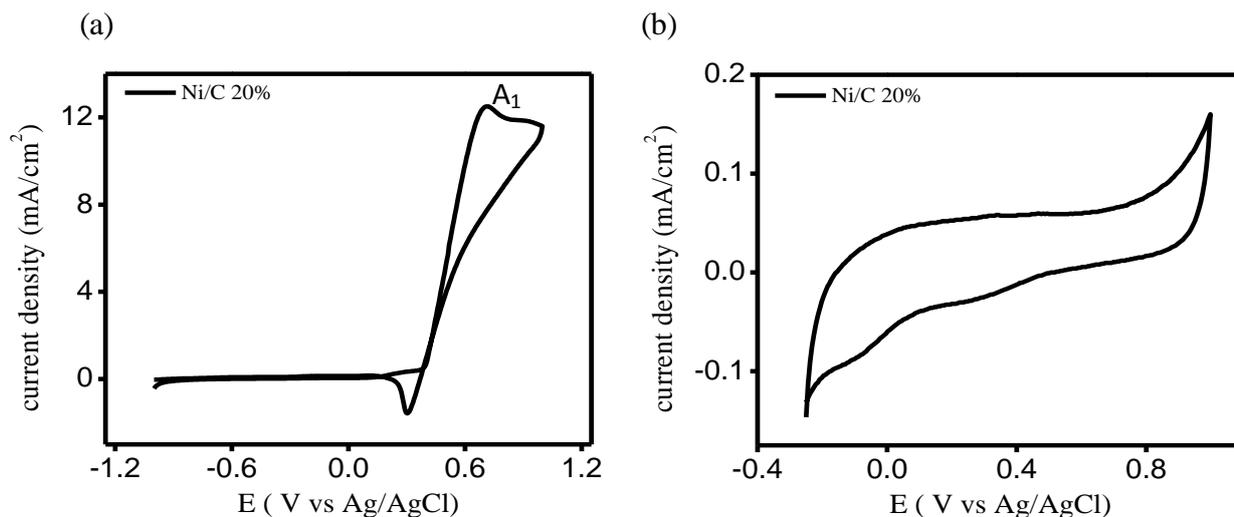
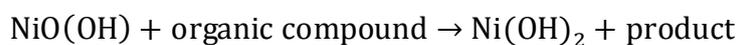


圖 3-38 、Ni/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖(a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H₂SO₄。

從圖 3-38 中可以明顯的看到 Ni/C 在鹼性溶液下，對於乙醇的氧化反應會有催化的效果，反觀在酸性溶液中，並看觀察不到乙醇氧化的訊號，推測應該是由於，Ni/C 催化活性並不高，所以在酸性溶液中，並沒有乙醇氧化的訊號出現。

Ni/C 金屬觸媒在鹼性條件下所測得的 CV 圖與文獻[35]相似，圖 3-38(a)中的 A₁ 是乙醇氧化的訊號，其反應式如下[58]：



Cu/C

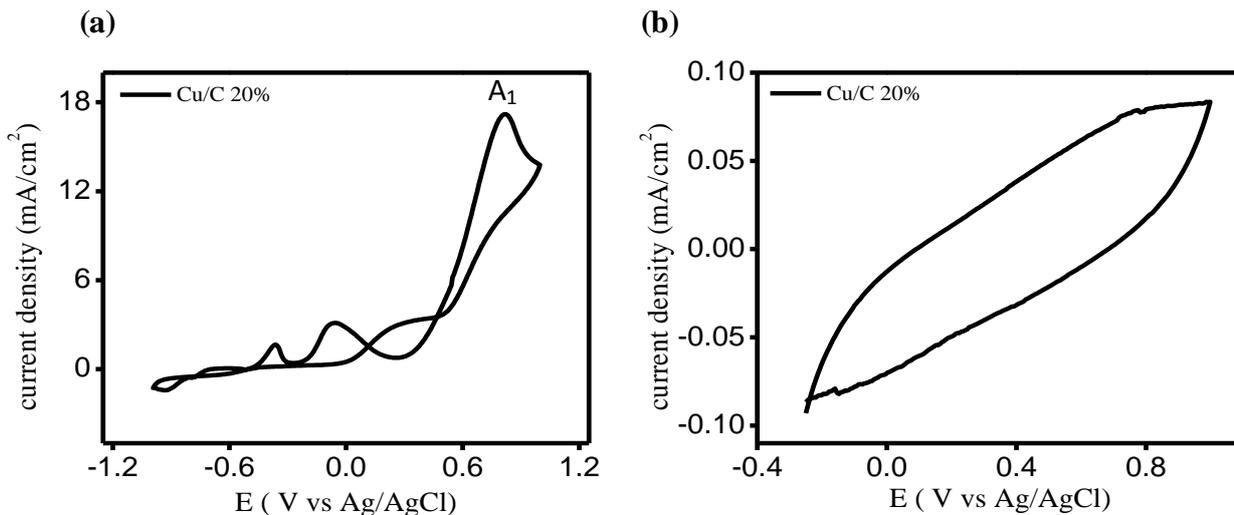
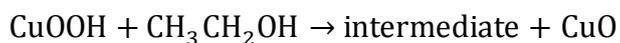


圖 3-39 、Cu/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H₂SO₄。

從圖 3-39 中可以看到 Cu/C 在鹼性跟酸性溶液中的結果與 Ni/C 很相似，所以在酸性下並沒有乙醇氧化的訊號的推測與 Ni/C 的一樣。

Cu/C 金屬觸媒在鹼性條件下所測得的 CV 圖與[36]很相似，圖 3-39(a)中的 A₁ 是乙醇氧化的訊號，其反應式如下[36]：



將上述 Co/C、Ni/C 以及 Cu/C 在 0.1M KOH+1M ethanol solution 測試的結果，整理於下表 3-8：

表 3-9、Co/C、Ni/C 以及 Cu/C 的 CV 結果

	Cu/C	Co/C	Ni/C
E_{onset}	358mV	400mV	415mV
E_{peak}	818 mV	886 mV	710 mV
j_{peak}	17.2	16.28	12.5
j_f/j_b			

從表3-9可看到Cu/C、Co/C以及Ni/C三者的起始氧化電位(E_{onset})都比較高，推測是因為，三者對乙醇電催化氧化反應的活性在低電位中並不高，而在高電位中具有較高的反應活性。另外，Cu/C、Co/C以及Ni/C三者皆是以 M^{3+} ，MO-OH的形式與乙醇進行氧化反應，其中效能最好的為Cu/C的17.2。

3-2-1-4-2 Pd、Rh、Ir、Ru

Pd/C

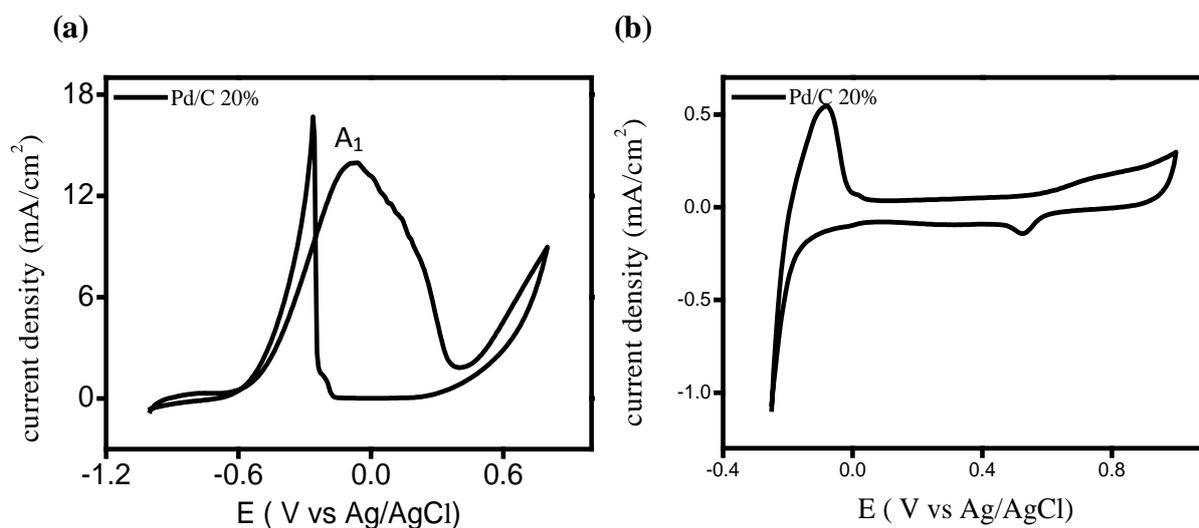
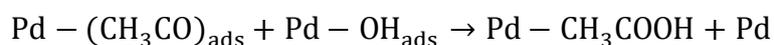
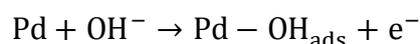


圖 3-40 、Pd/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖(a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H_2SO_4 。

從圖 3-40 中清楚看到，Pd/C 金屬觸媒在圖 3-40(b)酸性溶液下對乙醇並沒有催化活性，所以沒有乙醇氧化的訊號，與文獻[28]的結果相同。而在鹼性溶液下，可以看到有很強的乙醇氧化的訊號。

在圖 3-40(a)中，A₁ 是乙醇氧化的訊號，其主要的產物推測為乙酸，其反應式[59]如下：



Rh/C

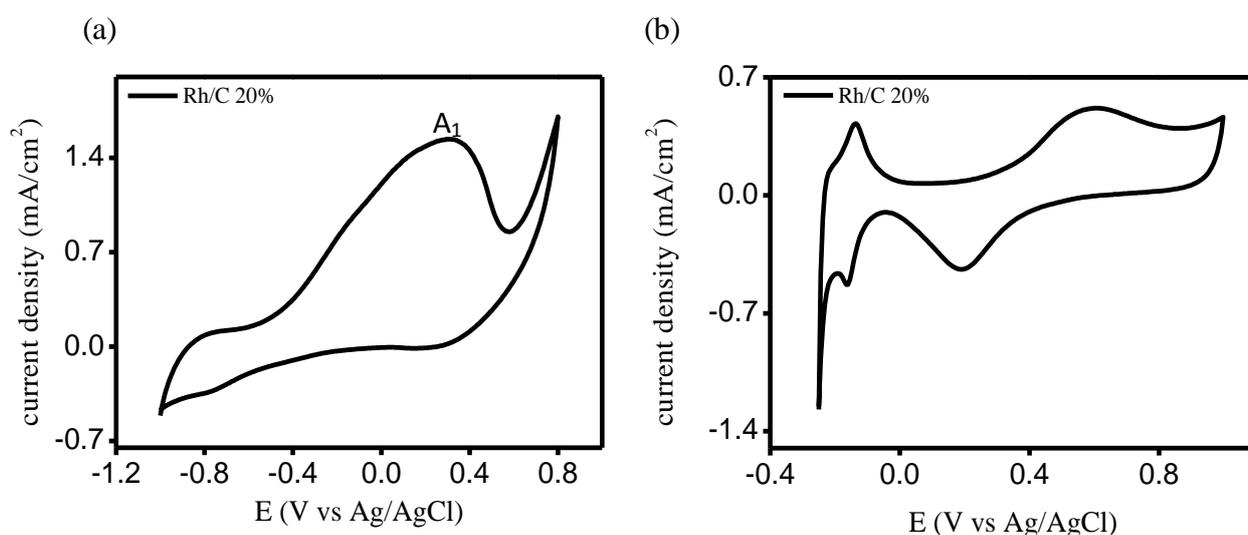


圖 3-41、Rh/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H₂SO₄。

從圖 3-41 的結果顯示，Rh/C 金屬觸媒在酸性溶液的條件下，對於乙醇氧化的催化活性並不高，與文獻[60]相同。而在鹼性條件中，對於乙醇氧化會有催化

活性，只是催化活性並不高，但還是可以從 CV 圖的差異上來做確認，其結果與文獻[31]的相似。

圖 3-41(a)中的 A₁ 為乙醇氧化的訊號，其可能的反應式如下：



Ir/C

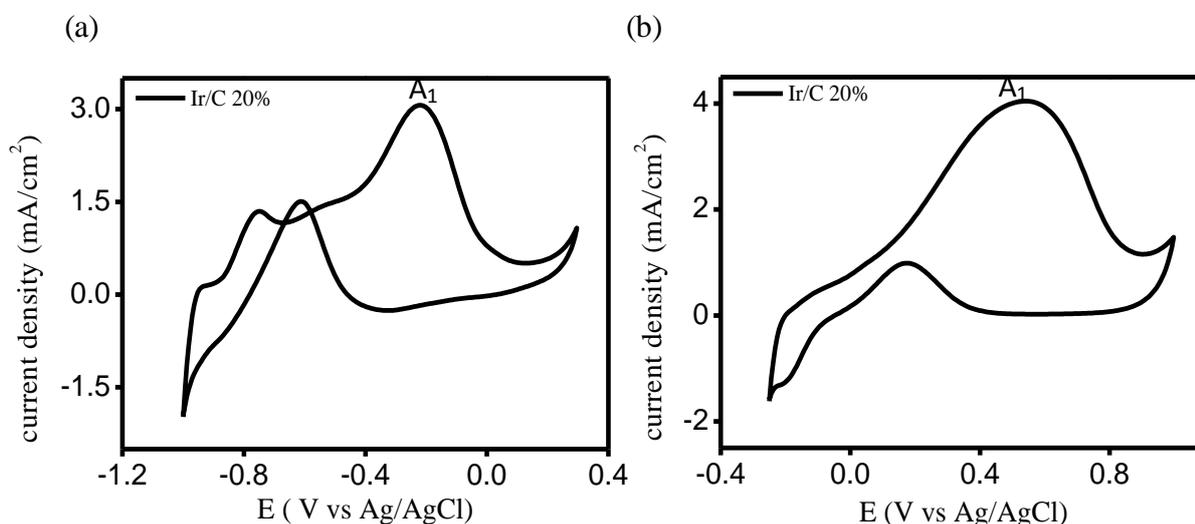
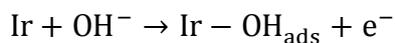


圖 3-42 、Ir/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H₂SO₄。

從圖 3-42 的結果可得知，與文獻[32, 61]相似，Ir/C 金屬觸媒不管在酸性條件還是在鹼性條件下，都會對乙醇氧化具有催化活性，只是在酸性的條件下，其催化活性較高。圖 3-42 中的 A₁ 為乙醇氧化的訊號，其可能的反應式如下：



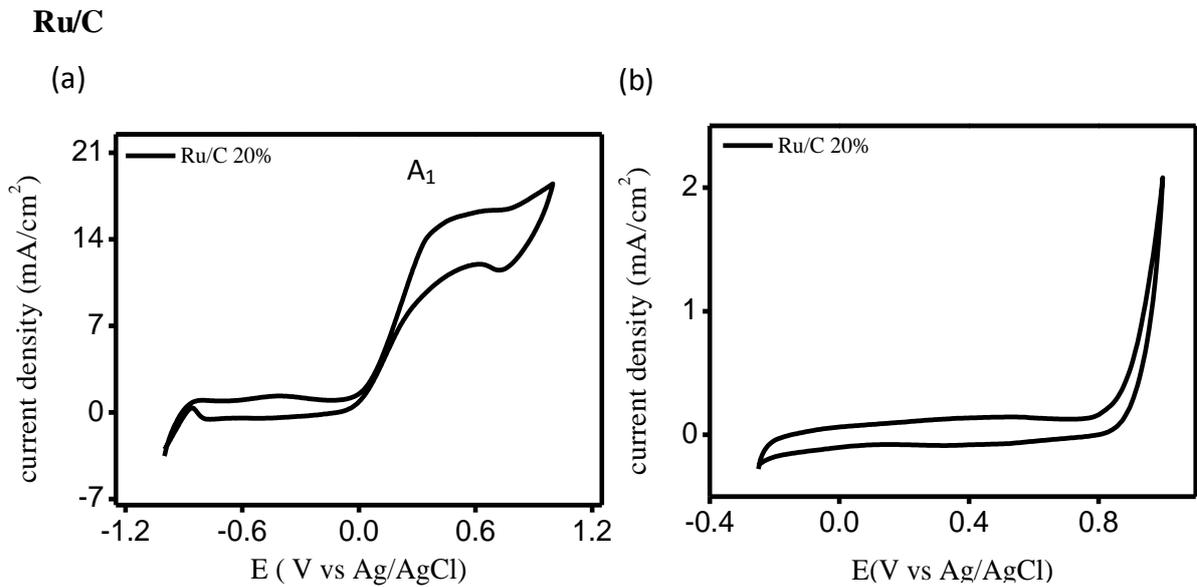
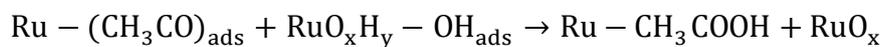


圖 3-43、Ru/C 再包含 1M ethanol solution 的 CV 圖 (a) in 0.1M KOH (b) in 0.5M H₂SO₄。

從圖 3-43 的結果可以發現，Ru/C 金屬觸媒不管是在鹼性條件下還是在酸性條件下，乙醇的氧化必須要在較高的電位下才會發生。

根據論文[62, 63]，推測的反應式如下：



將上述 Pd/C、Rh/C、Ru/C 以及 Ir/C 在 0.1M KOH+1M ethanol solution 測試的結果，整理於下表 3-10：

表 3-10、Pd/C、Rh/C、Ru/C 以及 Ir/C 的 CV 結果

	Pd/C	Rh/C	Ru/C	Ir/C
E_{onset}	-549 mV	-608 mV	40 mV	-574 mV
E_{peak}	-64 mV	308 mV	686 mV	-220 mV
j_{peak}	13.95	1.54	16.35	3.06
$j_{\text{f}}/j_{\text{b}}$	0.85		1.36	2.04

從上述表格能夠清楚看到，Pd/C、Rh/C 以及 Ir/C 在 0.1M KOH+1M ethanol solution 中，對乙醇電催化氧化反應的起始電位是比較小的，而 Ru/C 相對來講是比較高一點的，推測是因為 Ru/C 與乙醇反應是以 $\text{RuO}_x\text{H}_y\text{-OH}_{\text{ads}}$ 形式的關係，金屬需要在較高電位下才能形成 $\text{RuO}_x\text{H}_y\text{-OH}_{\text{ads}}$ ，所以 Ru/C 的起始氧化電位會較高。而這四種金屬觸媒中，Pd/C 對乙醇電催化氧化的效果最好，起始氧化電位低且產生的電流又大。

3-2-1-5 電催化乙醇氧化循環伏安法結果分析

【市售 Pt 觸媒與含浸還原法合成的 Pt 觸媒】

根據 Com-Pt/C 與 Pt/C 與兩者在酸性以及鹼性溶液下，對乙醇電催化氧化的反應結果放大於圖 3-44，並將數據列於表格 3-11 中：

表 3-11、Com-Pt/C 與 Pt/C 的 EOR 結果

0.1M KOH	Com-Pt/C	Pt/C	0.5M H ₂ SO ₄	Com-Pt/C	Pt/C
E_{onset}	-440mV	-460mV	E_{onset}	420mV	480mV
E_{peak}	-160mV	-154mV	E_{peak}	740mV	680mV
j_{peak}	14.54	12.64	j_{peak}	26.26	15.2
j_f/j_b	1.97	2.05	j_f/j_b	1.26	1

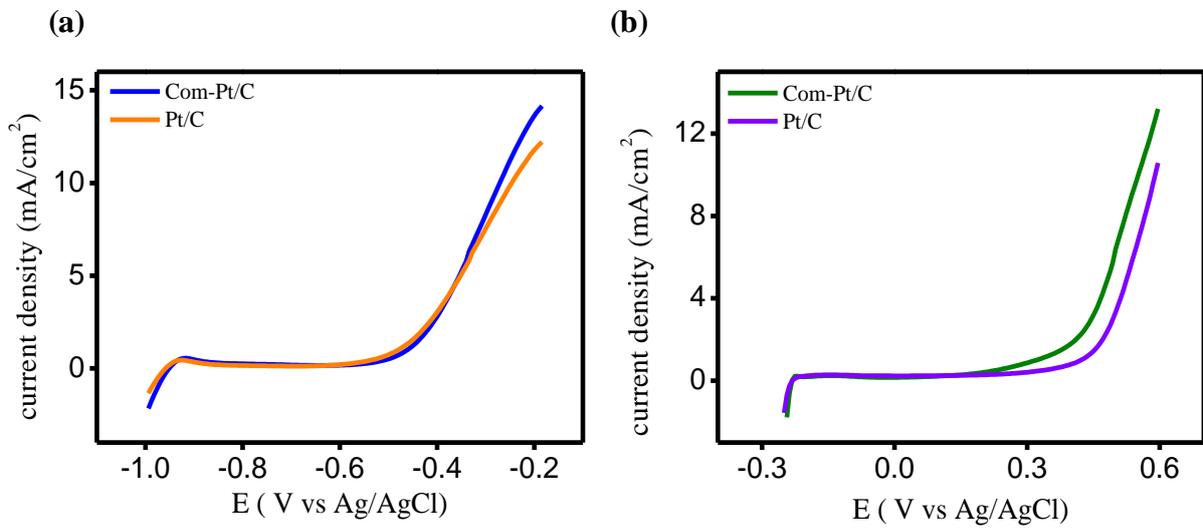


圖 3-44、1M ethanol (a)in 0.1M KOH (b) in 0.5M H₂SO₄；Com-Pt/C 與 Pt/C 的起始氧化電位(E_{onset})放大圖

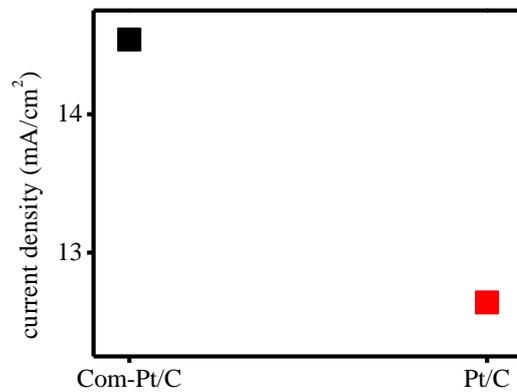


圖 3-45、在鹼性條件下 Com-Pt/C 和 Pt/C vs current density 的分佈圖

從圖 3-44、3-45 與表格 3-11 可以清楚看到，Com-Pt/C 與 Pt/C 在酸性以及鹼性溶液下，對乙醇電催化氧化反應的起始氧化電位，兩者是差不多的。但是在 j_{peak} 的強度，皆是 Com-Pt/C 的效果比較好，兩者的訊號強度與顆粒大小不成比例，推測可能是化學效應的影響，可是 j_f/j_b 的值兩者是差不多，從 TEM 分析的結果推測，因為 Com-Pt/C 的顆粒大小比較小，能提供反應的表面活性位置較多的關係。

【含浸還原法合成 Au/C 以及 nano-Au/C】

將上述的 Au/C 以及 nano-Au/C 在 0.1M KOH + 1M ethanol solution 所得到的結果，整理於表格 3-12：

表 3-12、Au/C 以及 nano-Au/C 的 EOR 結果

	Au/C	nano-Au/C
E_{onset}	-172 mV	-188mV
E_{peak}	200 mV	200 mV
j_{peak}	3.34	10.8
j_f/j_b	1.78	1.76

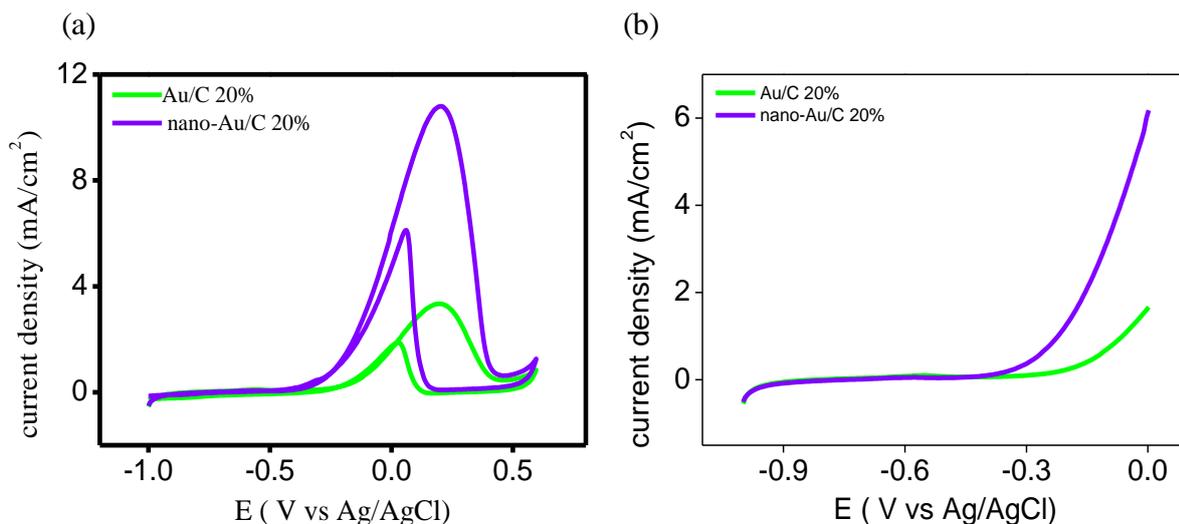


圖 3-46、0.1M KOH + 1M ethanol solution (a)Au/C vs nano-Au/C、(b) 起始氧化電位(E_{onset})放大圖

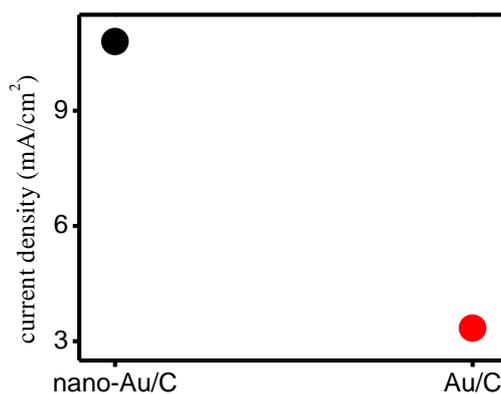


圖 3-47、在鹼性條件下 nano-Au/C 和 Au/C vs current density 的分佈圖

從上面的整理，可以清楚看到 nano-Au/C 與 Au/C 在鹼性溶液下，對於乙醇電催化氧化反應的起始氧化電位，nano-Au/C 比 Au/C 小了 84mV，且 j_{peak} 的強度依序為 10.8 以及 3.34，而 $j_{\text{f}}/j_{\text{b}}$ 的值兩者差不多。由 TEM 分析的結果，推測原因是顆粒大小的關係，nano-Au/C 的顆粒大小為 3.67nm，而 Au/C 的顆粒大小為 13.13nm，顆粒越小，能提供的表面活性位置越多，因此 nano-Au/C 的效果比 Au/C 好，但兩者的訊號強度與顆粒大小不成比例，推測除了顆粒大小的關係之外，也

有化學效應的影響。

【含浸還原法合成 Ag/C、nano-Ag/C 以及不同比例的 Ag/C】

將上述的 Ag/C、nano-Ag/C 以及 Ag/C 80% 在 0.1M KOH + 1M ethanol solution

所得到的結果，整理於表格 3-13：

表 3-13、Ag/C、nano-Ag/C 以及 Ag/C 80% 的 EOR 結果

	Ag /C	nano-Ag/C	Ag/C 80%
E_{onset}	626mV	613mV	623 mV
E_{peak}	728 mV	872mV	818 mV
j_{peak}	4.51	9.58	4.17
j_f/j_b			

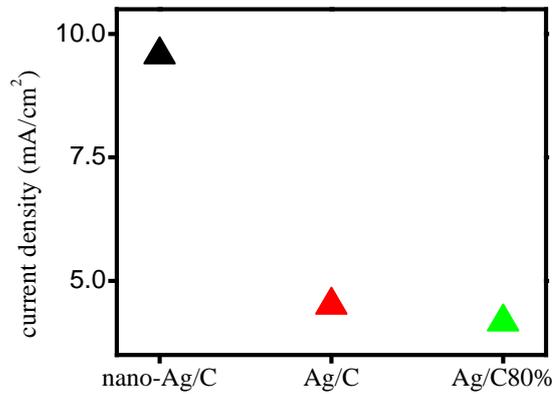


圖 3-48、鹼性條件下 nano-Ag/C、Ag/C 和 Ag/C 80% vs current density 的分佈圖

由圖 3-48 和表格 3-13，可以清楚看到 Ag/C 以及 nano-Ag/C 兩者的結果，與前面 Pt 及 Au 一樣，都是因為顆粒大小比較小的關係，所以 nano-Ag/C 的效果比 Ag/C 還要好。而 Ag/C 與 Ag/C 80% 的結果，從表格上可看到，增加金屬在

碳黑中的比例到 80%，並沒有因此而提高效能，因為增加了金屬的比例也使得顆粒大小變大，使得表面活性面積減少了；三者的訊號強度與顆粒大小不成比例，推測除了顆粒大小的關係之外，也有化學效應的影響。

【含浸還原法合成不同金屬】

根據以上酸鹼溶液下的實驗結果，可以發現到，在酸性條件下，對於乙醇氧化的反應當中，大部分的金屬皆無乙醇氧化的訊號，金屬催化活性低。以 Pd/C 為例子，在鹼性條件下對於乙醇的氧化具有高的催化活性，但是在酸性條件下，對乙醇氧化反應的活性卻極低，可是在酸性溶液當中，CO 的脫除實驗當中，卻仍可以看到 CO 的氧化峰，因此，並非是不具有催化活性，而是因為乙醇氧化反應的第一步為脫氫反應，Pd/C 對於乙醇的脫氫步驟有較高的反應能障，此高反應能障造成乙醇氧化反應在 Pd/C 上之活性極低。

因為大部分的金屬催化劑，在酸性條件下，對乙醇氧化反應的脫氫步驟有較高的反應能障，所以沒有乙醇氧化的訊號。因此，下面主要整理皆利用同樣的含浸還原法製備同樣比例的十種金屬觸媒在鹼性條件下的訊號比較，表 3-14。

表 3-14、各種金屬觸媒的 EOR 結果

	Rh/C	Ir/C	Pd/C	Pt/C	Au/C
E_{onset}	-608 mV	-574 mV	-549 mV	-460mV	-172mV
E_{peak}	308 mV	-220 mV	-64 mV	-154mV	200 mV
j_{peak}	1.54	3.06	13.95	12.64	3.34
j_f/j_b		2.04	0.85	2.05	1.78
	Ru/C	Cu/C	Co/C	Ni/C	Ag/C
E_{onset}	40 mV	358 mV	400 mV	415 mV	626mV
E_{peak}	686 mV	818 mV	886 mV	710 mV	728 mV
j_{peak}	16.35	17.2	16.28	12.5	4.51
j_f/j_b	1.36				

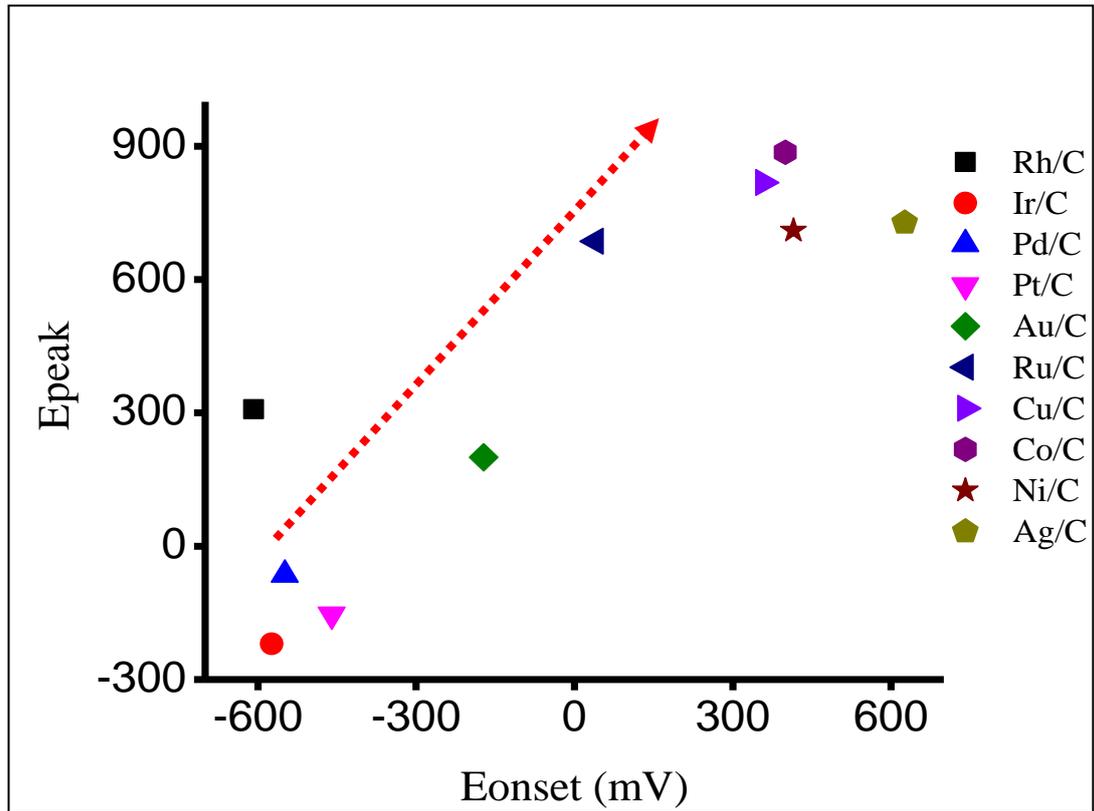


圖 3-49、金屬觸媒的起始氧化電位-氧化峰電位圖

由上面分佈圖，可以清楚的看到，各個金屬觸媒對於乙醇氧化發生的起始電位，以及氧化峰產生的電位。

從上述的分佈圖可以看到，當起始氧化電位越早發生，則氧化峰電位也會越小；而起始氧化電位較高的金屬觸媒，像 Ru/C、Cu/C、Co/C、Ni/C 以及 Ag/C 等，這些金屬觸媒因為是以金屬氧化物的型態與乙醇進行氧化反應，所以起始氧化電位較高，但是氧化峰的電位差異不大。

將十種金屬觸媒一起比較的話，可以觀察到，當起始氧化電位越低時，則金屬觸媒對乙醇氧化反應的氧化峰電位也會較低。

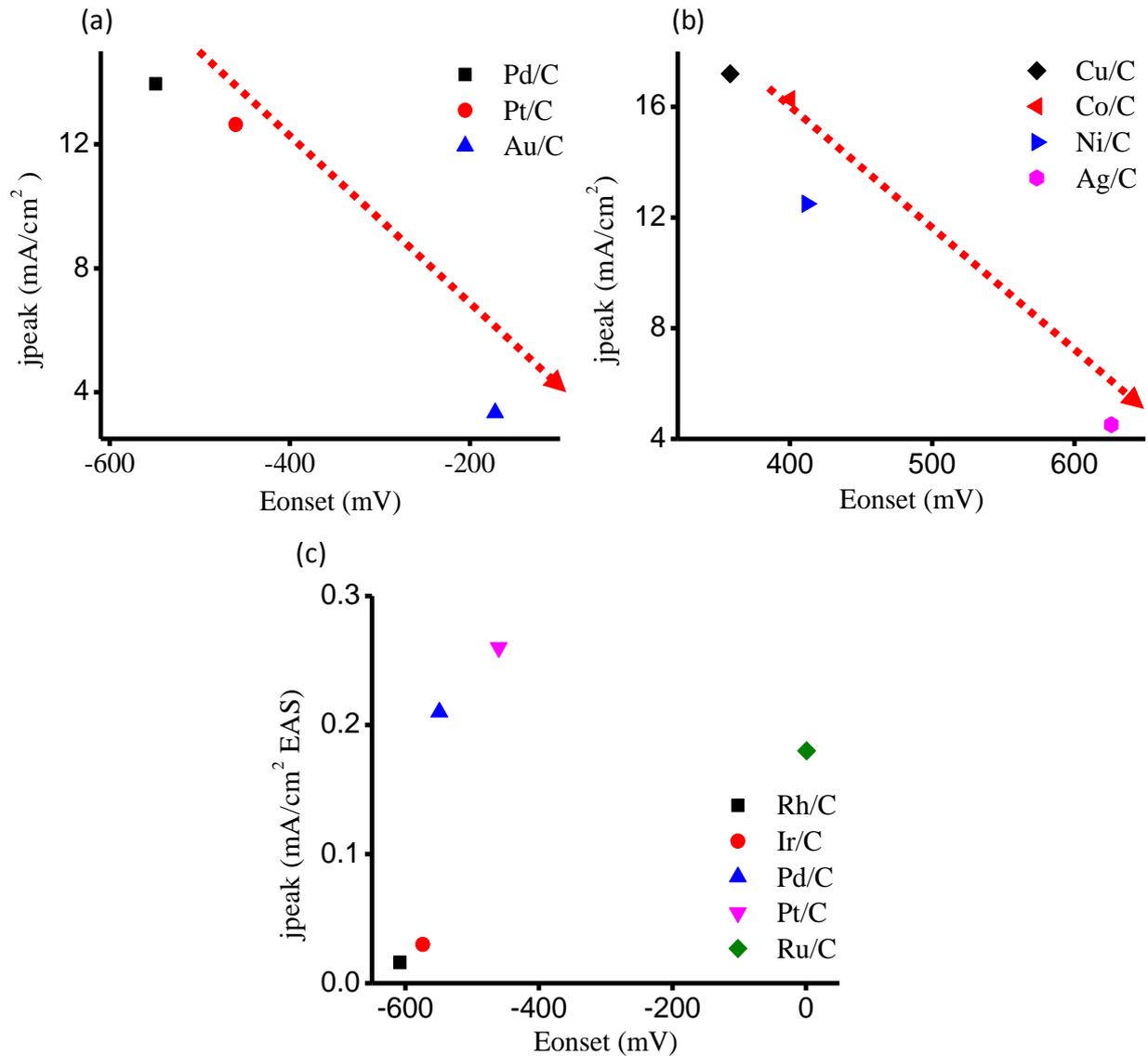


圖 3-50、金屬觸媒的起始氧化電位-氧化峰電流圖(a) Pd、Pt 以及 Au/C(b)Cu、Co、Ni 以及 Ag/C (c) 金屬觸媒的起始氧化電對-氧化峰電流/EAS 圖。

由上面分佈圖，可以清楚的看到，各個金屬觸媒對於乙醇氧化發生的起始電位，以及氧化峰產生的電流。

從上述的分佈圖(c) 中，並看不到認合的趨勢；而在圖(a)(b)中可以看到，當起始氧化電位越早發生，則氧化峰電流的強度就會越強，像 Pd/C、Pt/C 以及 Au/C 而言，產生的電流強度排序為 Pd/C > Pt/C > Au/C；或者是說像 Cu/C、Co/C、Ni/C

以及 Ag/C 的電流強度排序為 $\text{Cu/C} > \text{Co/C} > \text{Ni/C} > \text{Ag/C}$ 。

經由上面的起始氧化電位-氧化峰電位圖以及起始氧化電位-氧化峰電流圖，可以知道，當金屬觸媒的起始氧化電位越小，則金屬觸媒對乙醇氧化的氧化峰電位就會越小；當金屬觸媒的起始氧化電位越小，則金屬觸媒對乙醇氧化的氧化電流強度會越強。

3-2-3 乙醇氧化之計時安培法

乙醇燃料電池中包含了陽極、陰極以及電解質，要做一個好的催化劑則必須在固定電壓下，能夠提供一個穩定的電流。所以利用計時安培法來測試合成出來的金屬觸媒的穩定性，由於所合成出來的金屬觸媒，大部份在酸性條件下對乙醇氧化並無催化活性或者是催化活性較低，所以在計時安培法的測試當中，會把條件設定在鹼性條件下來做長時間的比較。在此實驗會選取 3 個電位，分別是靠近 E_{onset} 、 E_{onset} 與 E_{peak} 的中間電位，以及 E_{peak} 靠近三種電位，觀察金屬觸媒隨著電位的提高，電流的變化。

3-2-3-1 市售 Pt 觸媒與含浸還原法合成的 Pt 觸媒

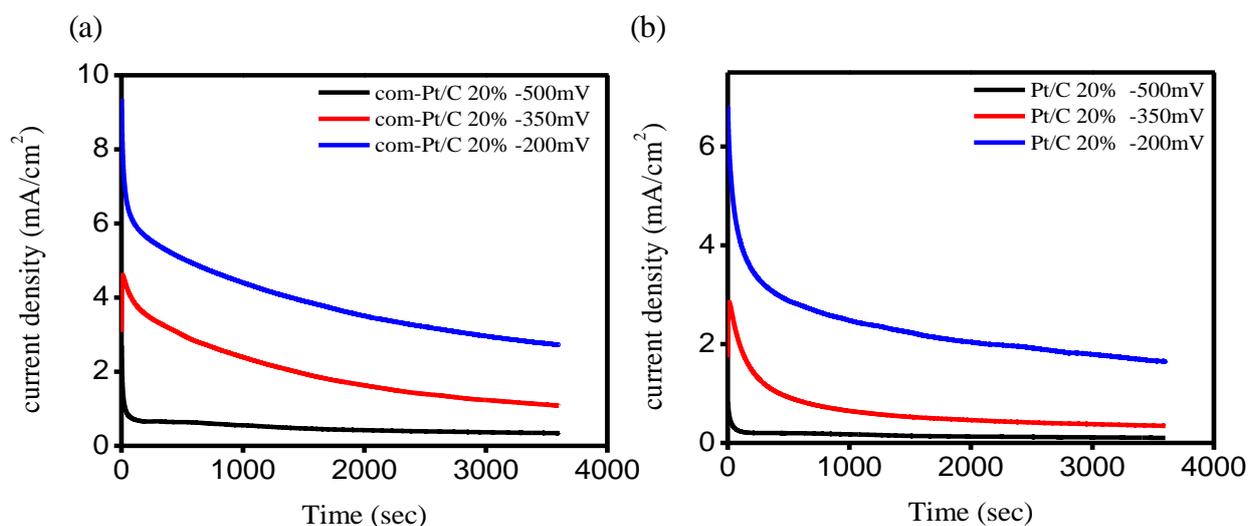


圖 3-51、chronoamperometry (a) com-Pt/C (b)Pt/C

從圖 3-51 可以看到，com-Pt/C 與 Pt/C 在長時間不同電位下的測試結果，產生的電流會隨著電位的提高而增加，隨便時間越長而電流越小。Com-Pt 不管是在 -500mV、-350mV 還是 -200mV 的電位下，在經過了 3600 秒的測試之後，能提

供的電流仍然比 Pt/C 的還要高，其差異與前述的一樣，因為顆粒較小且分散性較好的關係。

3-2-3-2 含浸還原法合成 Au/C 以及 nano-Au/C

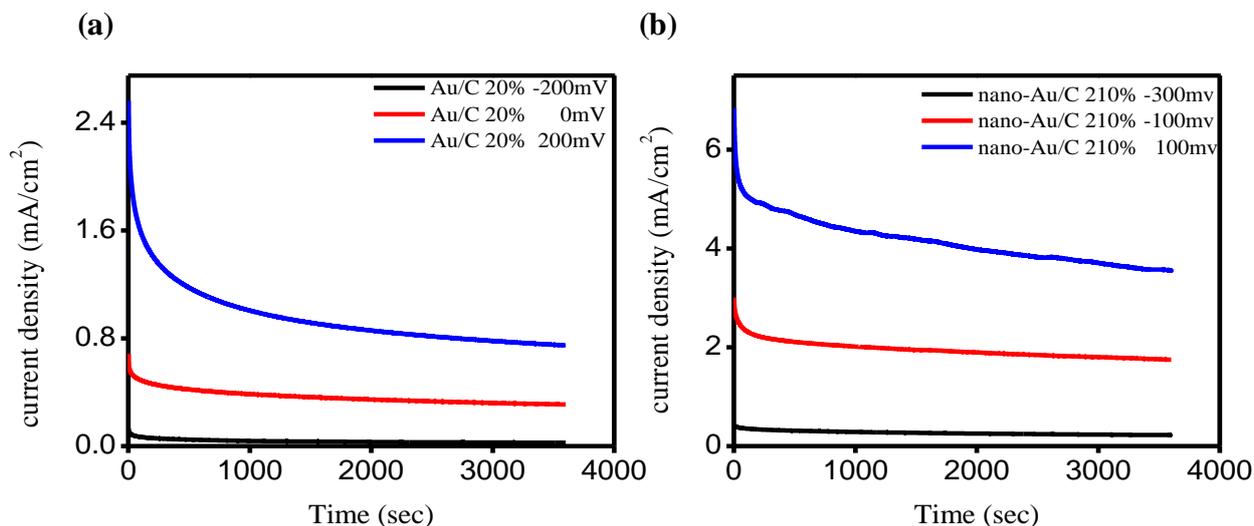


圖 3-52、chronoamperometry (a) nano-Au/C (b) Au/C

圖 3-52、可以看到 Au/C 與 nano-Au/C 在各種電位下得測試中，nano-Au/C 不管是在一開始提供的電流，還是經過了 3600 秒的測試之後，能提供的電流仍遠大於 Au/C，結果與前面的實驗相符合。證實了，當同種金屬材料，其能提供的表面活性位置越多，則反應性會越好。

3-2-3-3 含浸還原法合成 Ag/C、nano-Ag/C 以及不同比例的 Ag/C

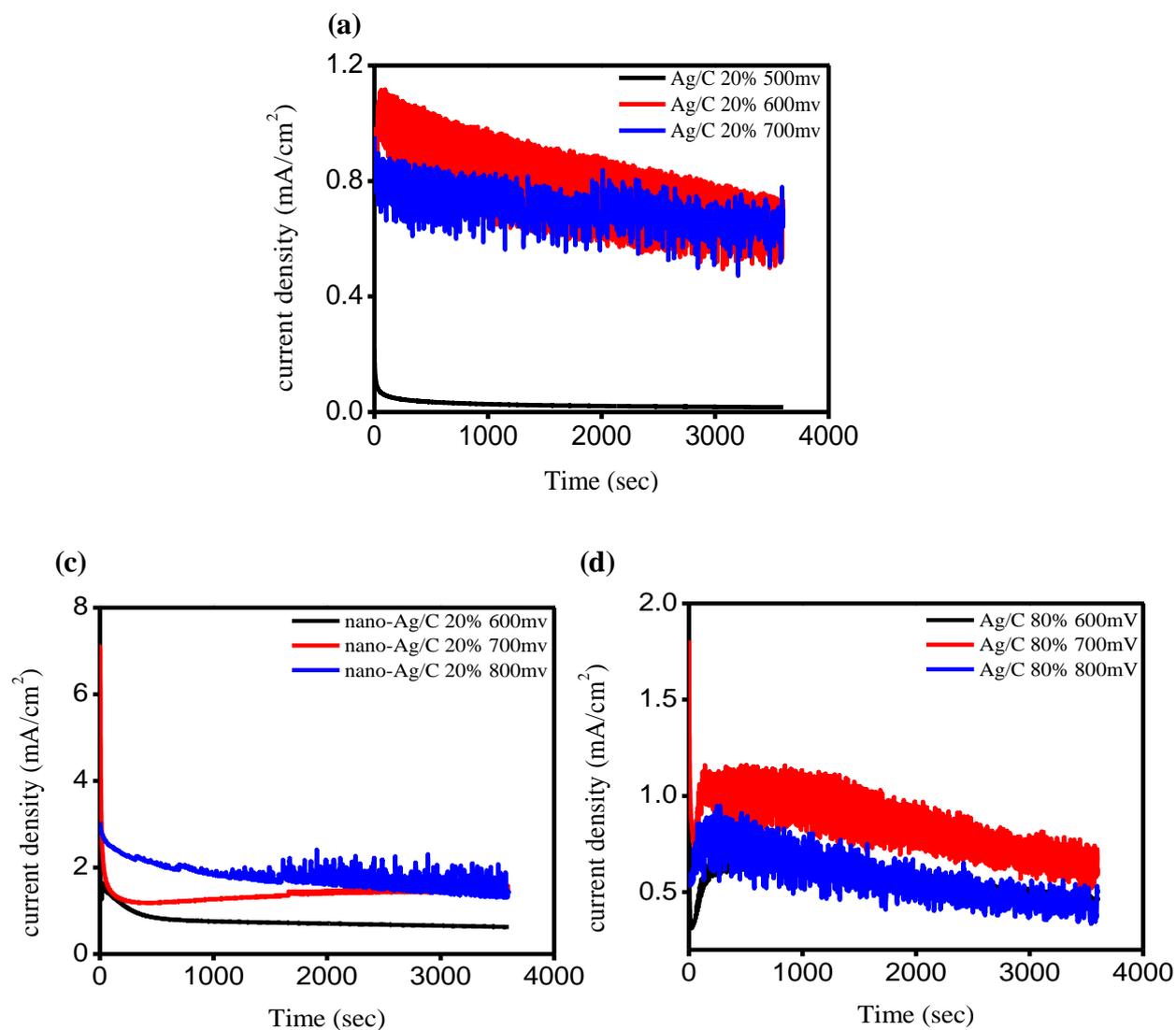


圖 3-53、chronoamperometry (a) Ag/C (b) nano-Ag/C (c) Ag/C 80%

從圖 3-53 看到，不管是 Ag/C、nano-Ag/C 或 Ag/C 80%，在計時安培法的測試當中，提供的電流訊號很不穩定，推測是因為反應的電位除了是乙醇氧化電位之外，也是 Ag 氧化的電位造成的原因。而 nano-Ag/C 提供的電流較穩定，從前面的實驗結果推斷，因為與其他兩者相比，nano-Ag/C 對於乙醇氧化的催化活性較高的關係。

Ag/C 與 Ag/C 80% 的結果，發現兩者能提供的電流大小差不多，與前面的實驗結果一樣，提高金屬的比例，會使得顆粒大小變大，因此反而會使得效能降低。

反觀，Ag/C 與 nano-Ag/C，金屬的比例相同，顆粒較小的 nano-Ag/C，能提供較大的電流，與 Au 的結果一樣。

3-2-3-4 含浸還原法合成不同金屬

3-2-3-4-1 Co、Ni、Cu

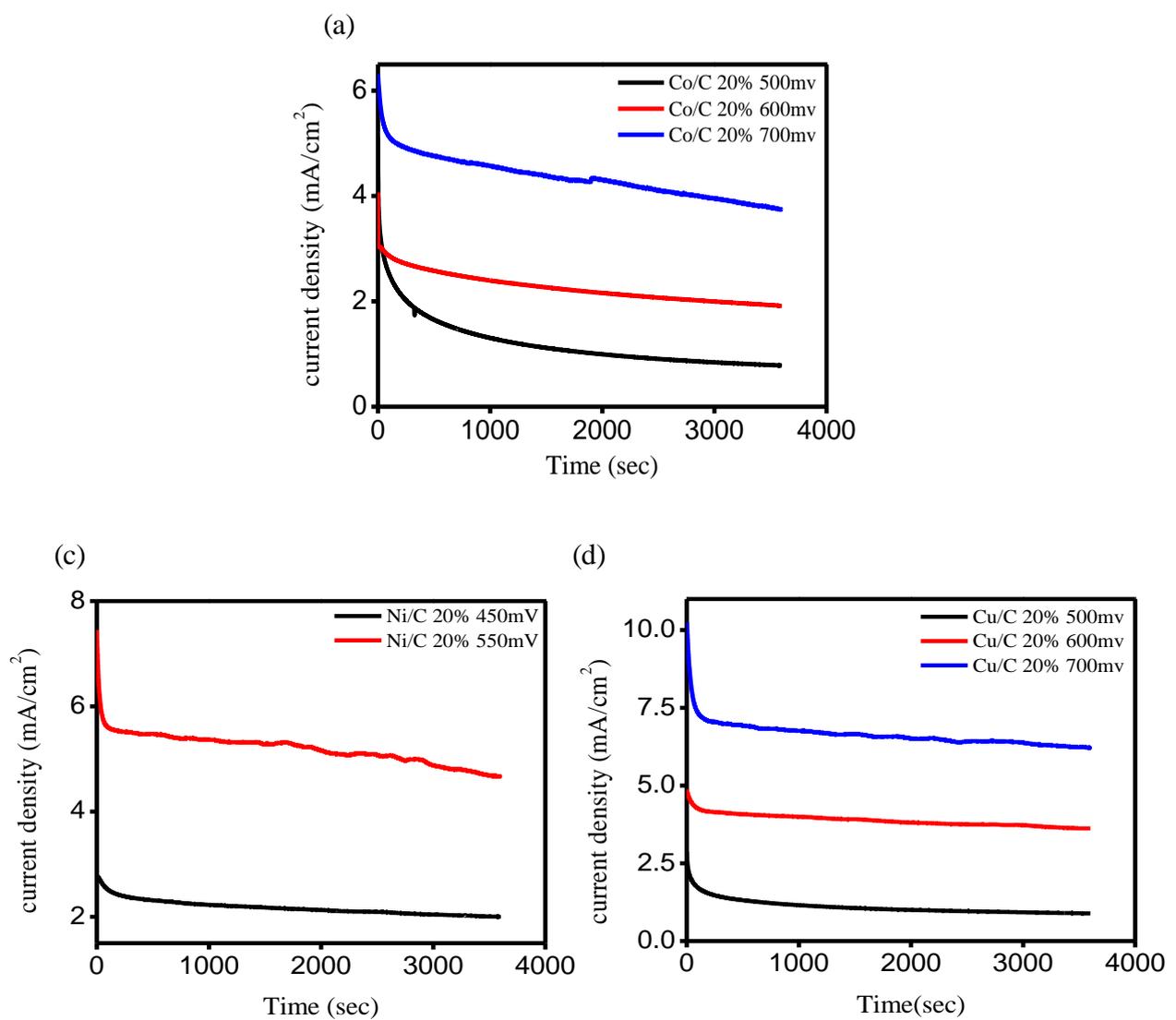


圖 3-54、chronoamperometry (a) Co/C (b) Ni/C (c) Cu/C

圖 3-47 為 Co/C、Ni/C 以及 Cu/C 的計時安培法，一樣皆會隨著電位的提高，而電流也會有所提高。Cu/C 為經過了 3600 秒的測試之後，能提供的電流為較高得一個，其結果與前面的實驗相符。

3-2-3-4-2 Pd、Rh、Ru、Ir

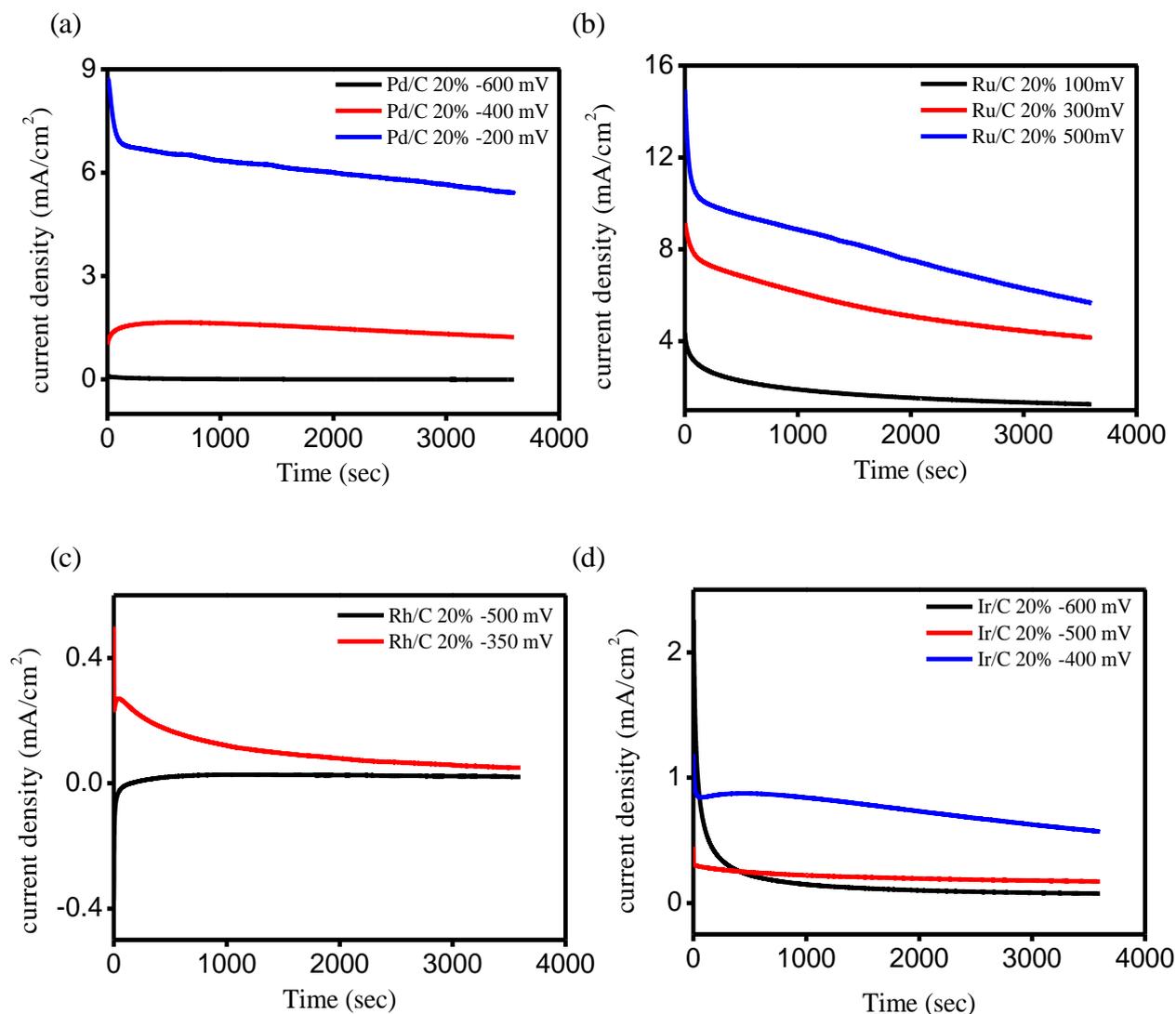


圖 3-55、chronoamperometry (a) Pd/C (b) Ru/C (c) Rh/C (d) Ir/C

根據圖 3-55Pd、Rh、Ru 以及 Ir 的計時安培法測試中，可以看清楚看到，美種金屬接隨的電位的提高而電流增大，而有些的 CA 是先提高再降低，推操是因

為電極還尚未穩定造成的關係。Pd/C 以及 Ru/C 在經過了 3600 秒的測試之後，能提供的電流為較大的兩個，與前面的實驗相符。

3-2-3-5 CA 結果

從上面的實驗中，可以看到幾乎每種金屬觸媒在 CA 的穩定性的測試中，皆會隨著電位的提高，而產生的電流也會伴隨增加，但是會隨著時間越長，電流越小。對於乙醇氧化的反應當中，會產生一些中間產物，有些中間產物會繼續反應，有些會佔據的表面的活性位置，像 CO 這類的中間產物，就會佔據著反應活性位置，使得金屬表面的活性位置減少、效能下降。

根據文獻[64] [65]的研究，利用計時安培法的測試，可以計算金屬催化劑的毒化速率。而在此，也對所有的樣品計算毒化速率做比較，以下是毒化速率的計算公式：

$$\delta = \frac{100}{i_0} \times \left(\frac{di}{dt} \right)_{t > 500s} \quad (\% \text{ per } s)$$

δ : long-term poisoning rates

$\left(\frac{di}{dt} \right)_{t > 500s}$: slope of the linear portion of the current decay

i_0 : the current at the start of polarization back-extrapolate form the linear current decay

【市售 Pt 觸媒與含浸還原法合成的 Pt 觸媒】

利用毒化速率的公式計算，可得 Com-Pt 以及 Pt/C 每秒所受到的毒化百分比，取在 -200 mV 下的計時安培法數據，利用毒化公式計算得到的毒化速率。依據計

算的結果，兩者的毒化速率差不多，Com-Pt 每秒的毒化速率為 0.0165%，而 Pt/C 每秒的毒化速率為 0.0155%，Pt/C 所受到的毒化速率稍微低了一點，計算結果如表 3-15：

表 3-15、Com-Pt 以及 Pt/C 的 CA 結果

	Com-Pt/C	Pt/C
Poisoning rate(%)	0.0165	0.0155

【含浸還原法合成 Au/C 以及 nano-Au/C】

利用毒化速率的公式計算，可得 Au/C 以及 nano-Au/C 每秒所受到的毒化百分比，而所取的數據依序是在 200 mV 以及 100 mV 下的計時安培法數據，利用毒化公式計算得到的毒化速率。從計算出來的結果，兩者的毒化速率有明顯差異，Au/C 每秒的毒化速率為 0.0095%，而 nano-Au/C 每秒的毒化速率為 0.008%，nano-Au/C 所受到的毒化速率叫較低，推測因為提高了表面活性位置的數量，使得 EOR 反應更加完全，因而效能提升、毒化效果降低。計算結果如表 3-16：

表 3-16、Au/C 以及 nano-Au/C 的 CA 結果

	Au/C	Nano-Au/C
Poisoning rate(%)	0.0095	0.008

【含浸還原法合成 Ag/C 、nano-Ag/C 以及不同比例的 Ag/C】

利用毒化速率的公式計算，可得 Ag/C、nano-Ag/C 以及 Ag/C 80% 每秒所受到的毒化百分比，而所取的數據依序是在 700 mV、800 mV 以及 700 mV 下的計

時安培法數據，利用毒化公式計算得到的毒化速率。從計算出來的結果，Ag/C 與 Ag/C 80% 兩者的毒化速率沒有明顯差異，Ag/C 每秒的毒化速率為 0.0158%，而 Ag/C 80% 每秒的毒化速率為 0.0167%；而 Ag/C 與 nano-Ag/C 兩者的毒化速率則有明顯差異，nano-Ag/C 所受到的毒化速率每秒 0.0105%，明顯低了很多，推測原因與上述的 Au 一樣。計算結果如表 3-17：

表 3-17、Ag/C、nano-Ag/C 以及 Ag/C 80% 的 CA 結果

	Ag/C	nano-Ag/C	Ag80%
Poisoning rate(%)	0.0158	0.0105	0.0167

【含浸還原法合成不同金屬】

將利用含浸還原法合成的十種金屬催化劑一起比較，並利用毒化速率公式計算，而每種金屬催化劑所取的數據為最接近 E_{peak} 的電位來做計算，十種金屬催化劑計算出來的毒化速率如下表 3-18 以及圖 3-56；

表 3-18、各種金屬觸媒的 CA 結果

Poisoning	Rh	Ir	Pd	Pt	Au
rate(%)	0.021	0.011	0.0055	0.0155	0.0095
Poisoning	Ru	Cu	Co	Ni	Ag
rate(%)	0.0122	0.0029	0.0062	0.0036	0.0158

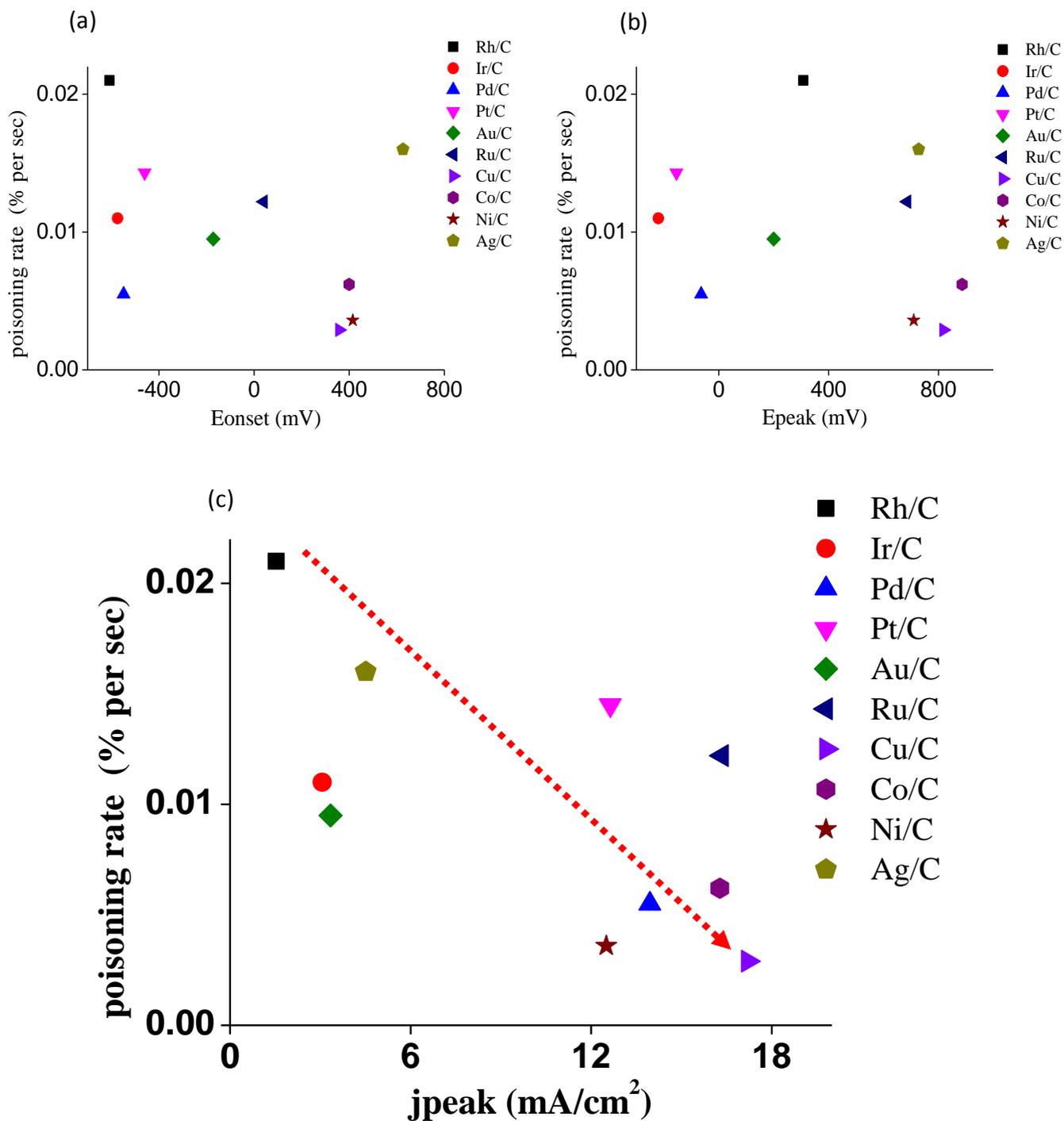


圖 3-56、poisoning rate 圖(a) vs Eonset (b) vs Epeak (c) vs jpeak

由上面的 poisoning rate 圖，可以看到每種金屬催化劑在乙醇氧化的反應中所受到的毒化效果。從圖(a)上結果可以知道，對於不同種類金屬觸媒，毒化的程度與前述的起始氧化電位無關；從圖(b)中，可以看到與氧化峰電位無關；

但從圖(c)可以看到，當氧化峰電流越大時，毒化速率也會越小。

由上圖結果，毒化效果最嚴重的為 Rh/C，根據文獻[31]認為是因為 Rh/C 相較於其他觸媒會較易斷 C-C 鍵，但是與 CO 的鍵結太強，不易脫除的關係；而 Pt/C 毒化效果也是因為 C-C 鍵易斷裂，卻不易氧化成 CO₂ 的原因。另外 Ir/C 以及 Ru/C，會造成強烈的毒化效果是因為金屬提供的表面活性位置減少的關係；Ir/C 在高電位時會發生聚集[66]，而 Ru/C 在高電位會生成不可以逆的金屬氧化物[63, 67]。另外 Cu/C、Co/C、Ni/C 以及 Ag/C 四者，只有 Ag/C 每秒受到的毒化速率最為嚴重，推測可能是因為 Ag/C 本身對於乙醇電催化氧化的活性本來就低，又加上乙醇的氧化電位也是 Ag 氧化電位，由於對乙醇氧化活性太低，所以 Ag 會傾向生成金屬氧化物，所以毒化速率較高。

另外，一般在研究上，常用的金屬催化劑有 Pt/C、Pd/C 以及 Au/C 三種材料，從圖上可看到，Pd/C 是常用的材料當中，再乙醇電化學氧化反應當中，受到的毒化程度是較輕的一個，所受到的毒化速率為 0.0055；而其他兩者 Pt/C 以及 Au/C，在乙醇電化學氧化反應當中，所受到的毒化速率依序為 0.0155 以及 0.0095，兩者所到的毒化程度都遠高於 Pd/C 的 0.0055。

根據前面的實驗結果，Pt/C 以及 Pd/C 在乙醇氧化反應的測試當中，Pt/C 的效能與 Pd/C 效能差不多，但是 Pt 所受到的毒化程度也是較嚴重的，由文獻上的研究結果，推測是因為 Pt/C 在乙醇電化學氧化的反應當中，相較於 Pd/C 較容易斷 C-C 鍵，因此反應當中會有較多的 CH_x 以及 CO 的產生，因為較多的 CH_x 以

及 CO，使得 Pt/C 受到的毒化較嚴重，所以在長時間的使用下 Pd 的效能會比 Pt 還要穩定。

第四章 結論

本論文中，利用含浸還原法以及奈米觸媒製成合成的樣品，經由 TEM 的結果，可以確認奈米觸媒製成可以有效的縮小金屬觸媒的顆粒大小，而且在循環伏安法以及 CO 脫除實驗結果，可以比較到 Com-Pt/C、nano-Au/C 以及 nano-Ag/C，在同種金屬觸媒 Pt/C、Au/C 以及 Ag/C 中因為顆粒大小比較小，所以計算出來的金屬觸媒的表面活性面積會比較大，而 Ag/C 80% 因為金屬比例較高所以顆粒會越大，表面活性面積會比較小，計算出來的 EAS 直接與顆粒大小有成比例的關係。

在乙醇氧化反應(EOR)結果當中，也可以發現到 Com-Pt/C、nano-Au/C 以及 nano-Ag/C 因為提供的表面活性面積較大的關係，所以效能比 Pt/C、Au/C 以及 Ag/C 的還要來的好，而 Ag/C 80% 表面活性面積會比較小，所以效能會更差；在單純的 CV 實驗中顆粒大小的不同，跟訊號強度會有成比例的關係，但在 EOR 實驗中並無此關聯，推測是跟化學效應有關。而在十種金屬觸媒 Rh、Ir、Pd、Pt、Au、Ru、Cu、Co、Ni 以及 Ag 在 EOR 的結果，可以發現到，當金屬觸媒的起始氧化電位越小時，則乙醇氧化峰的電位也會越小，而乙醇氧化產生的電流會有較大的趨勢，像 Pd、Pt 以及 Au 的起始氧化電位依序為 -549mV、-460mV 以及 -139mV，產生的電流強度依序為 $13.95\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $12.64\text{mA}/\text{cm}^2$ 以及 $3.34\text{mA}/\text{cm}^2$ ；而 Ru、Cu、Co 以及 Ni 等金屬，因為是以 $\text{MO}_x\text{-OH}$ 的形式去與乙醇進行氧化反應，所以起始氧化電位都比較高，但是也符合此趨勢。

在計時安培法(CA)的結果當中，可以發現到，nano-Au/C 以及 nano-Ag/C 因為顆粒較小，所以提高反應的表面活性位置較多，因此受到的毒化程度也較 Au/C 以及 Ag/C 來的低。而在不同種的金屬觸媒當中，可以看到，當氧化峰電流越大時，毒化速率會越小。Rh/C、Ir/C 以及 Pt/C 因為在乙醇氧化反應中斷 C-C 鍵的趨勢較其他金屬來的大，所以受到的毒化也較嚴重，而 Rh/C 斷 C-C 鍵的能力又較為傑出，且 CO 的吸附較強，所以毒化程度最嚴重；Cu、Co 以及 Ni 等金屬，因為以 MO_x-OH 的形式去與乙醇進行氧化反應，所以受到的毒化較低。

第五章 未來展望

可以嘗試文獻的修飾方法[68-70]，在觸媒的製備前，將 carbon black 先經由不同溶液的處理後，可以使得合成出來的金屬觸媒效能更好，藉此來比較其差異。另外經過了上述 10 種金屬觸媒對乙醇電催化氧化的比較結果，進一步可以比較不同種金屬單一晶面，或者同種金屬的不同晶面對於乙醇電催化氧化的反應結果。還是利用本次的實驗結果，合成不同比例的二元合金來修飾金屬觸媒，研究其效能的差異。也可以嘗試改變金屬的顆粒大小，比較乙醇電催化氧化反應的結果，找出能提供最好效能的顆粒大小。再配合產物的分析，可以更清楚每個金屬觸媒的反應路徑，進而劃分且區別。

參考文獻

1. Carrette, L., Friedrich, K.A, and Stimming, U., *Fuel Cell-Fundamentals and Application*. Fuel Cell, 2001. **1**: p. 5-39.
2. P., H.M., *Catalysis for low temperature fuel cells. Part III: Challenges for the direct methanol fuel cell*. Platinum Metals Review, 2002. **46**((4)): p. 146.
3. Lamy, C., et al., *Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)*. Journal of Power Sources, 2002. **105**(2): p. 283-296.
4. Hitmi, H., et al., *A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium*. Electrochimica Acta, 1994. **39**(3): p. 407-415.
5. Iwasita, T. and E. Pastor, *A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum*. Electrochimica Acta, 1994. **39**(4): p. 531-537.
6. Chang, S.C., L.W.H. Leung, and M.J. Weaver, *Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces*. The Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(15): p. 6013-6021.
7. Perez, J.M., et al., *In situ infrared reflectance spectroscopic study of the early stages of ethanol adsorption at a platinum electrode in acid medium*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1989. **262**(1??): p. 251-261.
8. Wang J., W.S., Savinell R.F., *Evaluation of Ethanol,1-propanol,2-propanolin a Direct Oxidation Polymer-Electrolyte Fuel Cell.A Real-time Mass spectrometry Study*. J.Electroanal. Soc., 1995. **142**: p. 4218-4224.
9. Camara, G.A. and T. Iwasita, *Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **578**(2): p. 315-321.
10. Lai, S.C.S., et al., *Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction*. Catalysis Today. **154**(1??): p. 92-104.
11. Schmidt, V.M., et al., *Electrochemical Reactivity of Ethanol on Porous Pt and PtRu:??Oxidation/Reduction Reactions in 1 M HClO4*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(45): p. 17901-17908.
12. Fujiwara, N., K.A. Friedrich, and U. Stimming, *Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry*.

- Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. **472**(2): p. 120-125.
13. Xu, C., et al., *Enhanced activity for ethanol electrooxidation on Pt? 遷 gO/C catalysts*. *Electrochemistry Communications*, 2005. **7**(12): p. 1305-1308.
 14. Song, H., et al., *Ethanol electro-oxidation on catalysts with TiO₂ coated carbon nanotubes as support*. *Electrochemistry Communications*, 2007. **9**(6): p. 1416-1421.
 15. Song H, Q., Li X, Li F, Zhu W, Xhen L,, *TiO₂ Notubes Promoting Pt/C catalysts for Ethanol Electro-oxidation in Acidic Media*. *Power Sources*, 2007. **170**: p. 50-54.
 16. Neto, A.O., et al., *Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/CeO₂? 靜 electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process*. *Electrochemistry Communications*, 2008. **10**(9): p. 1315-1317.
 17. de Souza, J.P.I., et al., *Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. **106**(38): p. 9825-9830.
 18. Gattrell, M., N. Gupta, and A. Co, *A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006. **594**(1): p. 1-19.
 19. Oliveria Neto A, G.M., Perez J, Ticianelli EA, Gonzalez ER., *The Electro-oxidation of Ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo Particles Supported on High-Surface-Area Carbon*. *Electrochemistry Society*, 2002. **149**(3): p. A272-9.
 20. Xu, C., P.k. Shen, and Y. Liu, *Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide*. *Journal of Power Sources*, 2007. **164**(2): p. 527-531.
 21. Vigier, F., et al., *On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004. **563**(1): p. 81-89.
 22. Zhang D, M.Z., Wang G, Konstantinov K, Yuan X, Liu A., *electro-oxidation of Ethanol on Pt-WO₃/C Electrocatalyst*. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2006. **9**: p. A423-426.
 23. Delime, F., J.M. L 矇 ger, and C. Lamy, *Enhancement of the electrooxidation of ethanol on a Pt? 禪 EM electrode modified by tin. Part I: Half cell study*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999. **29**(11): p. 1249-1254.
 24. Vigier, F., et al., *Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004. **34**(4): p. 439-446.

25. Zhou, W.J., et al., *Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells*. Journal of Power Sources, 2004. **131**(1??): p. 217-223.
26. Li, H., et al., *Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(24): p. 6622-6629.
27. Ma, L., D. Chu, and R. Chen, *Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media*. International Journal of Hydrogen Energy. **37**(15): p. 11185-11194.
28. 方翔, 沈., *乙醇在钯电极上的电氧化机理*. Acta Phys. Chim. Sin, 2009. **25**(9): p. 1933-1938.
29. Liu, J.Y., J. ; Xu, C. ;Jiang,S.P.;Tong,Y., *Electrochem.commun.*, 2007. **9**: p. 2334.
30. Tremiliosi-Filho, G., et al., *Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **444**(1): p. 31-39.
31. Shen, S.Y., T.S. Zhao, and J.B. Xu, *Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy. **35**(23): p. 12911-12917.
32. Cao, L., et al., *Carbon-supported IrSn catalysts for a direct ethanol fuel cell*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(10): p. 2541-2546.
33. Hameed, R.M.A. and K.M. El-Khatib, *Ni²⁺ and Ni²⁺ modified carbon catalysts for methanol electro-oxidation in KOH solution*. International Journal of Hydrogen Energy. **35**(6): p. 2517-2529.
34. Jafarian, M., et al., *Electro-oxidation of alcohols on nickel dispersed in poly-o-aminophenol modified graphite electrode*. Journal of Electroanalytical Chemistry. **652**(1??): p. 8-12.
35. Abdel Rahim, M.A., R.M. Abdel Hameed, and M.W. Khalil, *Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium*. Journal of Power Sources, 2004. **134**(2): p. 160-169.
36. Heli, H., et al., *Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(27): p. 4999-5006.
37. Du, H., et al., *Structure and electrochemical properties of ball-milled Co-carbon nanotube composites as negative electrode material of alkaline rechargeable batteries*. Journal of Power Sources. **196**(13): p. 5751-5755.
38. 彭文權, *以沉積法製備甲醇燃料電池用之 Pt-Ru 雙金屬觸媒*. 元智大學, 1997.
39. Tran, T.D. and S.H. Langer, *Electrochemical measurement of platinum*

- surface areas on particulate conductive supports*. Analytical Chemistry, 1993. **65**(13): p. 1805-1807.
40. Markovi, N.M., et al., *Electrooxidation of CO and H₂/CO Mixtures on Pt(111) in Acid Solutions*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(3): p. 487-495.
 41. Pozio, A., et al., *Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry*. Journal of Power Sources, 2002. **105**(1): p. 13-19.
 42. 陈滢, 唐., 高颖, 刘长鹏, 邢巍, 陆天虹, *用改进液相还原法制备炭载 Pd 催化剂*. CHINESE JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY, 2009. **26**(8): p. 985-988.
 43. Lee, Y.W., et al., *Synthesis and Electrocatalytic Activity of Au-Pd Alloy Nanodendrites for Ethanol Oxidation*. The Journal of Physical Chemistry C. **114**(17): p. 7689-7693.
 44. Guo, J., et al., *Improving Oxygen Reduction Reaction Activities on Carbon-Supported Ag Nanoparticles in Alkaline Solutions*. The Journal of Physical Chemistry C. **114**(10): p. 4324-4330.
 45. E.R. Savinova, P.K., B. Pettinger, K. Doblhofer, J. Electroanal.Chem., 1997. **430**: p. 47.
 46. Nguyen, S.T., et al., *Enhancement effect of Ag for Pd/C towards the ethanol electro-oxidation in alkaline media*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **91**(1-2): p. 507-515.
 47. Conway, B.E. and G. Jerkiewicz, *Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the volcano curve for cathodic H₂ evolution kinetics*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(25-26): p. 4075-4083.
 48. Lin, Y.-C., et al., The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**: p. 9197-9205.
 49. Fereydoon Gopal, R.A., *Electrodeposited Rh and Rh-Cu Alloys as Ethanol-Tolerant Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Alkaline Media*. ElectroCatal, 2011. **2**: p. 42-51.
 50. M. Lukaszewski, H.S., A. Czerwinski, Electrochim Acta, 2007. **52**: p. 4560.
 51. Peuckert, M., Surf Sci, 1984. **141**: p. 500.
 52. G. Jerkiewicz, J.J.B., Langmuir, 1993. **9**: p. 2202.
 53. Reier, T., M. Oezaslan, and P. Strasser, *Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials*. ACS Catalysis. **2**(8): p. 1765-1772.

54. Juodkazytė, J., et al., *EQCM Study of Ru and RuO₂ Surface Electrochemistry*. *Electroanalysis*, 2007. **19**(10): p. 1093-1099.
55. Zhou, W., et al., *Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. **46**(2): p. 273-285.
56. F. Vigier, C.C., F. Hahn, E.M. Belgsir, C. Lamy, *On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004. **563**: p. 81–89.
57. Dimos, M.M. and G.J. Blanchard, *Evaluating the Role of Pt and Pd Catalyst Morphology on Electrocatalytic Methanol and Ethanol Oxidation*. *The Journal of Physical Chemistry C*. **114**(13): p. 6019-6026.
58. Berchmans, S., H. Gomathi, and G.P. Rao, *Electrooxidation of alcohols and sugars catalysed on a nickel oxide modified glassy carbon electrode*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995. **394**(1??): p. 267-270.
59. Liang, Z.X., et al., *Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(8): p. 2203-2208.
60. Li, M., et al., *The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂*. *Electrochimica Acta*, (0).
61. Meng Li, D.A.C., ‡ Kotaro Sasaki, † Nebojsa S. Marinkovic, § Karren More, ‡ and and Radoslav R. Adzic*, *Ternary Electrocatalysts for Oxidizing Ethanol to Carbon Dioxide: Making Ir Capable of Splitting C-C Bond*. *J. Am. Chem. Soc*, 2013. **135**: p. 132-141.
62. Hubert A. Gasteiger, N.M.M., and Philip N. Ross, Jr., *H₂ and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating Disk Electrode Studies of the Pure Gases Including Temperature Effects*. *J. Phys. Chem.*, 1995. **99**: p. 8290-8301.
63. Velázquez-Palenzuela, A., et al., *Carbon monoxide, methanol and ethanol electro-oxidation on Ru-decorated carbon-supported Pt nanoparticles prepared by spontaneous deposition*. *Journal of Power Sources*. **225**(0): p. 163-171.
64. Datta, J., A. Dutta, and S. Mukherjee, *The Beneficial Role of the Cometals Pd and Au in the Carbon-Supported PtPdAu Catalyst Toward Promoting Ethanol Oxidation Kinetics in Alkaline Fuel Cells: Temperature Effect and Reaction Mechanism*. *The Journal of Physical Chemistry C*. **115**(31): p.

15324-15334.

65. Guo, J.W., et al., *Development of PtRu-CeO₂/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **156**(2): p. 345-354.
66. Du, W., et al., *Highly Active Iridium/Iridium Oxide in/Tin Oxide Heterogeneous Nanoparticles as Alternative Electrocatalysts for the Ethanol Oxidation Reaction*. Journal of the American Chemical Society. **133**(38): p. 15172-15183.
67. Walker, R.C., M. Bailes, and L.M. Peter, *A study of the anodic behaviour of ruthenium by potential modulated reflectance spectroscopy*. Electrochimica Acta, 1998. **44**(8??): p. 1289-1294.
68. Su, H., B. Zhang, and L. Chen, *Preparation and Characterization of Platinum Supported on Carbon Nanotubes with Different Tube Diameter for Cathode Catalysts of Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Journal of Materials Science & Technology. **26**(6): p. 529-534.
69. Wang, M.-x., et al., *Investigation of carbon corrosion in polymer electrolyte fuel cells using steam etching*. Materials Chemistry and Physics. **123**: p. 761-766.
70. Antolini, E., *Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **88**: p. 1-24.