



國立臺灣大學理學院化學研究所

碩士論文

Department of Chemistry


College of Science

National Taiwan University

Master Thesis

直接甲醇燃料電池用鈀-碳-鐵合金觸媒之開發  
及其特性研究

Development and Characterization of Pd-C-Fe  
Electrocatalysts Used in Direct Methanol Fuel Cells

The seal of National Taiwan University is a circular emblem. It features a central design with a scale of justice and a bell. The text '國立臺灣大學' (National Taiwan University) is written around the perimeter. In the center, there is a smaller circle containing the characters '發揚' (Develop) and '光華' (Glorify).

葉雲傑

Yun-Chieh Yeh

指導教授：劉如熹 博士

Advisor: Ru-Shi Liu, Ph.D.

中華民國 98 年 6 月

June, 2009

## 謝 誌

兩年前母親抱病參加我的大學畢業典禮，我還記得當時的她戴著學士帽穿著學士服與我合照，她那引以為傲的神情間接的告訴我四年的努力絕對絕對值得。兩年後，真的很遺憾的這次她無法穿我的碩士服了，但我相信她一定在一個安祥和平的地方看到我順利畢業和我一期分享這一刻的喜悅。碩士班兩年與家人共同經歷失去母親的椎心之痛，傷心難過不在話下，但家人總是共同扶持一同度過這低潮期，感謝你們我親愛的爸爸和妹妹，感謝你們的支持，希望我的表現我沒讓你們失望，今後我也一定會牢記你們的鼓勵一直努力下去。

兩年來要感謝的人太多了，首先誠摯感謝劉如熹教授、北海道大學朝倉清高(Kiyotaka Asakura)教授、工研院盧敏彥博士及陳彥至副研究員無私的指導，謝謝你們帶我進入觸媒的領域學習觸媒合成、效率量測及結構鑑定等技巧使我奠定穩健厚實的研究基礎亦令我養成步步踏實、實事求是的研究態度。實驗室方面，感謝智文學長協助工研院觸媒計畫順利進行、浩銘學長指導吸收光譜量測、景弘學長參與數據分析以及其他實驗室同仁於實驗過程之鼎力相助，你們的陪伴讓那數不清的通霄實驗及討論得以安然順利度過，那份堅貞的革命情感絕對永難忘懷，感謝大家。最後，感謝志盟、宗佑、育愷、林秀珠博士、莫德政博士、袁輔德博士及孫安正博士於碩士研究期間給予指導及幫忙，雖然即將各奔東西，但是這麼多年來所累積的兄弟情感使我們如兄弟一般互相幫忙、體恤，以後的日子中只要有你們的陪伴相信我絕對都能挺下去，希望未來的日子裡我也能為你們貢獻我一份力量，大家都可以實現當初我們竭盡心力努力追求的共同夢想。

## 摘要

目前全球能源需求日益提升，於取得能源同時對於環境之威脅亦相對提升，有鑑於此，目前世界各國正極力投入燃料電池相關研究藉以開發新型之綠色能源。

燃料電池乃藉化學反應以產生電能，其中電化學觸媒於燃料分解反應中扮演不可或缺之角色。傳統甲醇燃料電池用觸媒乃為鉑金屬及其相關合金粒子並使用不同碳材做為載體以增加該觸媒之催化效能，然而鉑金屬價格高昂、蘊藏量短少且於操作過程中具甲醇毒化之缺點，此對該觸媒之普及無疑為一大威脅，因此，非鉑觸媒之發展以逐漸受到重視。據目前文獻指出鈀金屬觸媒具高抗甲醇毒化特性，該特性對於甲醇燃料電池壽命之延長具相當之助益；為提升鈀金屬之催化活性，於鈀金屬中參雜不同之過渡金屬乃為一有效之方法，然而對於電化學活性提升之現象目前仍未有一正確之機制提出。

本研究以含浸法製備 PdCFe/C 觸媒，並以 X 光吸收光譜進行樣品結構分析以建立觸媒合成機制；觸媒氧氣還原活性及甲醇穿透測試方面乃以循環伏安電位儀進行測試，並配合理論計算以建立氧氣於還原過程中之行為；由於觸媒於酸性電解質下操作觸媒粒子及碳材將因酸蝕作用而流失，有鑑於此，本研究分別以含浸法及逐滴添加法還原金單層(Au monolayer)於 PdCFe/C 表層以期觸媒抗酸能力之提升並以感應耦合電漿原子吸收光譜儀測試觸媒抗酸能力，由研究結果顯示，藉金原子層之保護，觸媒抗酸能力得以提升顯示其為一有效保護觸媒並延長期使用壽命之方式。

## Abstract

With global energy demand growth and human impacts on the environment, to raise the requirements of each country on fuel cell research and development is increasing.

A fuel cell is a device that generates electricity by a chemical reaction. With the help of electrocatalyst, efficient decomposition of fuel could be utilized. Platinum and its alloys supported on different kind of carbon supports were used as traditional electrocatalyst in direct methanol fuel cells (DMFCs). However, the high cost and the limited abundance are showing potential threat for further application in real life. Moreover, platinum-based catalyst suffered serious methanol-poisoning problem during cell operation. In this regard, non-platinum catalyst has received a great attention during these years. Recent research has shown that Pd-based catalyst has higher tolerance to methanol than Pt-based catalyst. It may generate higher operational efficiency and can prolong the operation period to the DMFCs. Most of recent investigations on Pd-based catalyst focus on how alloying effect between Pd and other kinds of transition metals affected the catalytic efficiency. However, the real reason for the improvement of catalytic efficiency to these Pd-M alloy (M= transition metal) is so far not fully understood.

In the present thesis, PdCFe/C electrocatalyst was facilitated by impregnation method. X-ray absorption spectroscopy (XAS) was applied for the structural investigations. The electrochemical behaviours towards oxygen reduction reaction (ORR) and the methanol crossover effect were studied by cyclic voltammery (CV). The formation mechanism of PdCFe/C electrocatalyst and its catalytic activity were facilitated by above studies and theoretical calculations. The corrosion of electrocatalysts and damage of carbon support are commonly occurring during the operation of fuel cells.

To increase the acid tolerance and prolong the life time of electrocatalyst, Au monolayer was deposited on the surface of PdCFe/C by modified impregnation (IM) method and drop-by-drop (DBD) method. To perform the acid tolerance test, the Inductively couple plasma- atomic emission spectroscopy (ICP-AES) was applied. Based on ICP-AES test results, the suppression of metal leaching was observed. It has also been proved that the Au deposition method is the effective method for catalyst protection during the cell operation under acid electrolytic conditions.



## 總目錄

總目錄.....	I
圖目錄.....	IV
表目錄.....	X
<b>第一章 緒論.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 石化能源之歷史.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 燃料電池之介紹.....</b>	<b>3</b>
1.2.1 燃料電池發展史.....	3
1.2.2 燃料電池之分類.....	5
1.2.3 磷酸燃料電池(phosphoric acid fuel cell, PAFC) .....	7
1.2.4 熔融碳酸鹽燃料電池(molten carbonate fuel cell, MCFC) .....	8
1.2.5 固態氧化物燃料電池(solid oxide fuel cell, SOFC) .....	9
1.2.6 質子交換膜燃料電池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) .....	10
1.2.7 直接甲醇燃料電池(Direct metanol fuel cell, PEMFC) .....	11
<b>1.3 傳統燃料電池用陰極觸媒催化效率之探討.....</b>	<b>13</b>
1.3.1 甲醇毒化機制.....	13
1.3.2 傳統 PtRu 觸媒之發展.....	14
<b>1.4 非鉑觸媒之相關文獻回顧.....</b>	<b>18</b>
<b>1.5 本研究之動機與目的.....</b>	<b>29</b>
<b>第二章 實驗步驟與儀器分析原理.....</b>	<b>31</b>
<b>2.1 化學藥品.....</b>	<b>31</b>
<b>2.2 PdCFe/C 觸媒之製備方式與電化學活性測試實驗之配置.....</b>	<b>32</b>
2.2.1 PdCFe/C 觸媒製備方式.....	32

2.2.2 PdCFe/C 觸媒沉積金單層製備方式.....	34
<b>2.3 觸媒電化學量測.....</b>	<b>37</b>
2.3.1 電化學量測配置及電極製備.....	37
2.3.2 觸媒活性量測.....	39
2.3.3 觸媒甲醇穿透測試.....	40
<b>2.4 PdCFe/C 樣品之鑑定與分析.....</b>	<b>41</b>
2.4.1 粉末 X-光繞射儀(X-ray Diffraction; XRD) .....	42
2.4.2 電子顯微鏡(Electron Microscope) .....	46
2.4.3 循環伏安電位儀(Cyclic Voltmmetry; CV) .....	49
2.4.4 同步輻射光源.....	52
2.4.5 X 光吸收光譜(X-ray Absorption Spectroscopy; XAS) .....	54
2.4.6 感應耦合電漿-原子發射光譜儀 (Inductively Coupled Plasma -Atomic Emission Spectrometer; ICP-AES) .....	58
2.4.7 X 光吸收光譜(Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDS) .....	60
<b>第三章 結果與討論.....</b>	<b>62</b>
<b>3.1 材料結構鑑定觸媒物性分析.....</b>	<b>63</b>
3.1.1 PdCFe/C 觸媒晶體結構分析.....	63
3.1.2 PdCFe/C 觸媒 TEM 分析.....	67
<b>3.2 觸媒 X 光吸收精細結構分析.....</b>	<b>71</b>
3.2.1 X 光吸收近邊緣結構(X-ray absorption near edge structure; XANES) .....	71
3.2.2 延伸 X 光吸收精細結構(Extend X-ray absorption fine structure; EXAFS) .....	81
<b>3.3 PdCFe/C 觸媒電化學測試.....</b>	<b>96</b>
3.3.1 PdCFe/C 觸媒氧氣還原活性(oxygen reduction reaction, ORR)活性	



測試.....	96
3.3.2 PdCFe/C 觸媒塔弗曲線(Tafel plot)量測及 Koutecky-Levich 理論計算.....	99
3.3.3 PdCFe/C 觸媒甲醇穿透(methanol crossover)測試.....	104
<b>3.4 Au/PdCFe/C 觸媒合成及特性分析.....</b>	<b>105</b>
3.4.1 Au/PdCFe/C 系列觸媒表面電位及結構鑑定.....	105
3.4.2 Au/PdCFe/C 系列觸媒抗酸能力分析.....	108
3.4.3 Au/PdCFe/C 觸媒氧氣還原活性(oxygen reduction reaction, ORR)活性測試.....	109
3.4.4 Au/PdCFe/C 觸媒甲醇穿透(methanol crossover)測試.....	110
3.4.5 Au/PdCFe/C 觸媒塔弗曲線(Tafel plot)量測及 Koutecky-Levich 理論計算.....	113
<b>第四章 結論.....</b>	<b>116</b>
<b>參考文獻.....</b>	<b>118</b>



## 圖目錄

圖 1.1.1 1970 年至 2006 年全球石油價格走勢圖.....	2
圖 1.2.1 (a)C. F. Schonbein 教授 (b)William R. Grove 爵士.....	3
圖 1.2.2 William R. Grove 爵士設計之氣體電池實驗裝置.....	4
圖 1.2.3 美國杜邦公司所生產之 Nafion 高分子薄膜之(a) 化學結構式 (b) 質子傳遞通道示意圖.....	5
圖 1.2.4 氫燃料電池工作示意圖.....	6
圖 1.2.5 磷酸燃料電池.....	8
圖 1.2.6 SOFC 裝置示意圖.....	9
圖 1.2.7 PEMFC 裝置示意圖.....	10
圖 1.2.8 質子交換膜燃料電池電壓與電流密度之特徵曲.....	11
圖 1.2.9 直接甲醇燃料電池之構造及作用原理示意圖.....	12
圖 1.3.1 於 0.76 V 擴散控制電流與合金電極成分組成關係.....	15
圖 1.3.2 PtRu 觸媒(a) 甲醇濃度(b) 於甲醇環境下操作時間與電池電壓關係圖.....	16
圖 1.3.3 以三電極模組量測之極化圖譜(a) 以純氫為參考電極於富氧硫酸水溶液下量測之 ORR 極化圖譜(b) 以純氫為參考電極於富氧之甲醇/硫酸水溶液中量測之 ORR 極化圖譜.....	17
圖 1.4.1 Pd-Co-Au(70:20:10)與 Pd-Ti(50:50)樣品經不同溫度退火後之 ORR 極化曲線比較圖.....	18
圖 1.4.2 (a)PdFe/C (ETEK)、Pt/C(ETEK)及 Pd <sub>3</sub> Fe/C 於 0.1M 過氯酸中量測 ORR 極化曲線比較圖(b)Pd <sub>3</sub> Fe/C 於甲醇/過氯酸環境前(紅線)、後(藍線)之極化曲線比較圖.....	19
圖 1.4.3 以三電極模組量測之 ORR 極化圖譜(a)PdFeIr/C、Pd <sub>3</sub> Fe/C、Pd/C 及 Pt/C 於過氯酸水溶液中所測得之極化曲線(b)PdFeIr/C 及 Pt/C 於甲醇	

/過氯酸水溶液中所測得之極化趨線.....	20
圖 1.4.4 鈦金屬系列觸媒經氫氣下熱退火 2 小時後，於 0.1M 過氯酸溶液中量測之極化曲線.....	21
圖 1.4.5 (a)Au/Pt/C(b)Pt/C 於 CV 掃描 30000 圈前後之氧氣還原曲線活性比較圖.....	29
圖 1.4.6 Au/Pt/C 及 Pt/C 觸媒於不同操作電壓下 XANES 吸收邊緣強度變化.....	29
圖 2.2.1 PdCFe/C 觸媒製備流程圖.....	33
圖 2.2.2 含浸法製備 Au/PdCFe/C 觸媒流程圖.....	36
圖 2.2.3 逐滴添加法製備 Au/PdCFe/C 觸媒流程圖.....	36
圖 2.3.1 電化學量測設備.....	37
圖 2.3.2 工作電極製備流程.....	38
圖 2.3.3 氫電極製備流程.....	38
圖 2.3.4 觸媒活性量測流程.....	39
圖 2.3.5 觸媒甲醇穿透測試流程.....	40
圖 2.4.1 X 光原理示意圖.....	43
圖 2.4.2 (a) 倫琴(W. C. Roentgen)、(b) 勞厄(Max Laue)、(c) 小布拉格(W. L. Bragg).....	43
圖 2.4.3 X 光繞射之示意圖.....	44
圖 2.4.4 X'Pert PRO 型 X 光粉末繞射儀.....	45
圖 2.4.5 電子與物質作用產生之訊號.....	46
圖 2.4.6 萬有曲線(universal curve).....	47
圖 2.4.7 TEM (a) 繞射成像圖 (b) 影像成像圖.....	47
圖 2.4.8 循環伏安法之波形圖.....	49
圖 2.4.9 循環伏安法之電流圖.....	49

圖 2.4.10 標準電池電位及效能對電化學電流反應之主要極化損失..	51
圖 2.4.11 同步輻射光源設施.....	53
圖 2.4.12 典型 X 光吸收光譜實驗裝置圖.....	54
圖 2.4.13 電子(a) 多重散射 (b) 一次散射示意圖.....	55
圖 2.4.14 入射與反射光電子波間相位差之干涉示意圖.....	57
圖 2.4.15 同步輻射中心 01C2 光束線光學元件配置圖.....	57
圖 2.4.16 ICP-AES 架構原理圖.....	59
圖 2.4.17 感應耦合電漿激發源之構造示意圖.....	59
圖 2.4.18 特性 X 光之命名方式.....	60
圖 3.1.1 Pd <sub>3</sub> Fe 晶體結構圖.....	64
圖 3.1.2 PdCFe/C 系列觸媒(a) XRD 繞射圖譜(b) (111)峰放大圖.....	65
圖 3.1.3 XRD 數據配合 GSAS 軟體計算所得 Pd-Pd bond distance 對鐵含量之變化趨勢圖.....	66
圖 3.1.4 未經退火處理之 Pd/C 觸媒(a) TEM 照片(b) 粒徑分布直方圖.....	67
圖 3.1.5 PdCFe/C 70:30 觸媒(a) TEM 照片(b) 粒徑分布直方圖.....	68
圖 3.1.6 PdCFe/C 70:30 觸媒之 EDS 分析圖譜.....	68
圖 3.1.7 PdCFe/C 80:20 觸媒(a) TEM 照片(b) 粒徑分布直方圖.....	69
圖 3.1.8 PdCFe/C 80:20 觸媒之 EDS 分析圖譜.....	69
圖 3.1.9 PdCFe/C 90:10 觸媒(a) TEM 照片(b) 粒徑分布直方圖.....	70
圖 3.1.10 PdCFe/C 90:10 觸媒之 EDS 分析圖譜.....	70
圖 3.2.1 不同氧化價數之 Mn K-edge XANES 光譜圖.....	72
圖 3.2.2 PdCFe/C 系列合金觸媒於 Pd K-edge 之 X 光吸收光譜近邊緣結構光譜.....	73
圖 3.2.3 Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 經(a)k <sup>1</sup> 、(b) k <sup>3</sup> ，Co foil 經(c)k <sup>1</sup> 、(d)k <sup>3</sup> 加權後經傅立葉轉	

換 R-space 震盪光譜.....	74
圖 3.2.4 離場(ex situ)量測 PdCFe/C 系列合金觸媒 Pd K-edge 延伸 X 光吸收精細結構光譜圖傅立葉轉換之 R-space 振盪.....	76
圖 3.2.5 離場(ex situ)量測 PdCFe/C 系列合金觸媒 Pd K-edge 延伸 X 光吸收精細結構光譜圖經加權後之 K-space 振盪.....	76
圖 3.2.6 PdCFe/C 系列合金觸媒於 Fe K-edge 之 X 光吸收光譜近邊緣結構光譜.....	78
圖 3.2.7 PdCFe/C 系列合金觸媒根據 Fe K-edge 之 X 光吸收光譜近邊緣結構光譜所計算之價數變化趨勢.....	79
圖 3.2.8 離場(ex situ)量測 PdCFe/C 系列合金觸媒 Fe K-edge 延伸 X 光吸收精細結構光譜圖傅立葉轉換之 R-space 振盪.....	80
圖 3.2.9 吸收光譜圖之一次微分.....	82
圖 3.2.10 原始光譜(實線)及背景函數(虛線)圖.....	82
圖 3.2.11 扣除背景值所得 $k^n \chi(k)$ 與 $k$ 關係圖.....	83
圖 3.2.12 $\chi_{data}(R)$ 於 R 空間之配適結果.....	84
圖 3.2.13 離場(ex situ)量測 PdCFe/C 系列合金觸媒 Pd K-edge 延伸 X 光吸收精細結構光譜圖反傅立葉轉換之 R-space 振盪(●)與配適(○).....	86
圖 3.2.14 離場(ex situ)量測 PdCFe/C 系列合金觸媒 Pd K-edge 延伸 X 光吸收精細結構光譜圖反傅立葉轉換之 k-space 振盪(●)與配適(○).....	87
圖 3.2.15 離場(ex situ)量測 PdCFe/C 系列合金觸媒 Fe K-edge 延伸 X 光吸收精細結構光譜圖反傅立葉轉換之 R-space 振盪(●)與配適(○) (以 Fe-Fe 及 Fe-Pd 為路徑).....	89
圖 3.2.16 離場(ex situ)量測 PdCFe/C 系列合金觸媒 Fe K-edge 延伸 X	

光吸收精細結構光譜圖反傅立葉轉換之 R-space 振盪(●)與配適(○) (以 Fe-Fe、Fe-Pd 及 Fe-O 為路徑) .....	89
圖 3.2.17 離場(ex situ)量測 PdCFe/C 系列合金觸媒 Fe K-edge 延伸 X 光吸收精細結構光譜圖反傅立葉轉換之 R-space 振盪(●)與配適(○) (以 Fe-Fe、Fe-Pd 及 Fe-C 為路徑) .....	90
圖 3.2.18 離場(ex situ)量測 PdCFe/C 系列合金觸媒 Pd K-edge 延伸 X 光吸收精細結構光譜圖反傅立葉轉換之 k-space 振盪(●)與配適(○) (以 Fe-Fe、Fe-Pd 及 Fe-C 為路徑) .....	90
圖 3.2.19 PdCFe/C 系列合金觸媒合成機制圖 .....	95
圖 3.3.1 本研究所製備 PdCFe/C 觸媒之氧氣還原反應極化曲線 .....	96
圖 3.3.2 PdCo/C 催化氧氣還原之理論計算結果示意圖 .....	97
圖 3.3.3 商用白金觸媒於不同轉速下之氧氣還原反應極化曲線 .....	99
圖 3.3.4 商用白金觸媒於不同電位下塔弗曲線計算結果(a)0.6V(b)0.7V (c)0.8V (d)0.9V .....	101
圖 3.3.5 PdCFe/C 70:30 觸媒於不同轉速下之氧氣還原反應極化曲線 .....	102
圖 3.3.6 PdCFe/C 70:30 觸媒塔弗曲線計算結果(a)0.5V (b)0.6V (c)0.7V (d)0.8V .....	102
圖 3.3.7 本研究推論鈰鐵雙金屬合金觸媒之催化機制 .....	103
圖 3.4.1 觸媒粉體及金前驅物於不同 pH 質下之表面電位變化 .....	106
圖 3.4.2 本研究所合成 Au/PdCFe/C 系列觸媒之 XRD 繞射圖譜 .....	107
圖 3.4.3 本研究所合成 Au/PdCFe/C 系列觸媒之氧氣還原極化曲線 .....	109
圖 3.4.4 Au/PdCFe/C 系列觸媒甲醇穿透 CV 測試 .....	110
圖 3.4.5 Au/PdCFe/C 系列觸媒於甲醇溶液中量測之氧氣還原極化圖譜 .....	111

圖 3.4.6 觸媒於甲醇溶液中量測氧氣還原極化圖譜比較圖(a)Pt/C (b) PdCFe/C 70:30 (c)IM-Au/PdCFe/C 70:30 (d)DBD-Au/PdCFe/C 70:30.....112

圖 3.4.7 IM-Au/PdCFe/C 70:30 觸媒之於不同轉速下之氧氣還原反應 (ORR)極化曲線.....114

圖 3.4.8 IM-Au/PdCFe/C 觸媒塔弗曲線計算結果(a)0.5V (b)0.6V (c)0.7V (d)0.8V .....114

圖 3.4.9 DBD-Au/PdCFe/C 70:30 觸媒之於不同轉速下之氧氣還原反應 (ORR)極化曲線.....115

圖 3.4.10 DBD-Au/PdCFe/C 觸媒塔弗曲線計算結果(a)0.5V (b)0.6V (c)0.7V (d)0.8V.....115



## 表目錄

表 1.1 各種燃料電池之技術性能參數.....	6
表 2.1 本研究所使用之化學藥品.....	31
表 3.1 PdCFe/C 70:30 觸媒之 EDS 成分分析結果.....	68
表 3. 2 PdCFe/C 80:20 觸媒之 EDS 成分分析結果.....	69
表 3.3 PdCFe/C 90:30 觸媒之 EDS 成分分析結果.....	70
表 3.4 PdCFe/C 系列合金觸媒之 Pd K-edge 延伸 X 光吸收精細結構配適結果.....	88
表 3.5 PdCFe/C 系列合金觸媒之 Fe K-edge 延伸 X 光吸收精細結構配適結果.....	91
表 3.6 由配適結果推估鈰、碳及鐵三元合金觸媒之相對組成.....	90
表 3.7 PdCFe/C 系列觸媒其結構配適數據經散亂合金方程式計算結果.....	92
表 3.8 PdCFe/C 系列觸媒結構均勻度計算結果.....	93
表 3.9 觸媒抗酸測試結果.....	108



## 第一章 緒論

工業革命後，人類對於石化能源之依賴與日劇增。根據科學家之估算，未來 50 年內地球上之石油將完全耗盡，藉時再豪華之轎車終將形同廢鐵。早在 19 世紀初期，燃料電池即被科學家發現。然礙於當時燃料電池技術尚未成熟能量轉換效率過低，距實際應用相差甚遠。但自 1973 年爆發石油危機以來，各國深深體認能源之重要性，因此紛紛制訂新型能源開發政策，冀望藉此降低對石化燃料之依賴。其中在考量以能源多元化與提升能源使用效率前提下，燃料電池再度引發科學家興趣，其技術之發展史具顯著之進步。

### 1.1 石化能源之歷史

自十七世紀英國第一次工業革命起，人類以機械取代人力，並開採與使用大量之煤炭，自此蒸氣時代來臨。飛梭、改良蒸汽機、汽船與火車相繼發明，其共同特點乃以燃燒煤炭以取得動力，並排放大量之二氧化碳及其它硫與氮化物。英國首都倫敦為工業革命之發源地，又因泰晤士河流經倫敦市區帶來之水氣，工業廢氣加上水氣造成長期霧氣籠罩，因此造就霧都之稱號。

十九世紀中葉以後，工業革命進入另一新階段，以電力、重工與化工為主，此為第二期工業革命，又稱為電氣時代。電話、電燈、汽車與飛機即為此時代產物。一八五九年人類發現石油，並於二十世紀福特公司發明汽車，石油使用量逐漸大增，因此過度依賴石油之工業就此發展，科技自此跨一大步，產品日新月異。

隨時間推移，人類對石化能源依賴與日俱增，然而此現象卻導致兩大問題。其一為石化能源燃燒造成之環境問題，異常氣候嚴重威脅人類生存空間。各國飽受水災、旱災、熱浪等異常氣候侵襲，世界各國深深瞭解乾淨能源之重要性，紛紛積極制訂開發新乾淨能源之政策。全球共同於 1997 年 12 月於日本京都通過執行「京都議定書」，目

前共 156 個國家通過此條款，其主要目的乃冀望降低溫室氣體之排放。其二乃為石油使用壽命之議題，近年印度與大陸崛起，石油市場呈現一個供不應求狀態導致石油價格持續飆漲，圖 1.1.1 為 Chart of the Day 於 2006 年公布之「全球石油價格走勢圖」<sup>(1)</sup>，圖中顯示石油歷史最高價出現於 1980 年，相當於一桶 100 美元，其原因乃因伊朗革命爆發出現第二次石油危機。然而自 2002 年起，石油價格持續上漲，至今為止 (2008 年 4 月) 石油價格已突破每桶 100 美元之價格，台積電董事長張忠謀亦表示高油價時代以來臨，以此走勢石油價格每桶突破 200 美元僅是“指日可待”。伴隨石油價格飆漲，民生問題逐漸浮出檯面，首當其衝即為交通運輸工具，高性能之汽車走入歷史，各家車廠紛紛推出油電混合省油車款以因應局勢變遷，包括豐田 Prius 與本田 Civic 等，然而這些變化都將只為過渡時期之產品，其燃料仍舊為石油，一旦石化能源耗盡，國與國之間距離即成為天涯海角。故研發新替代性能源乃為一刻不容緩之議題。

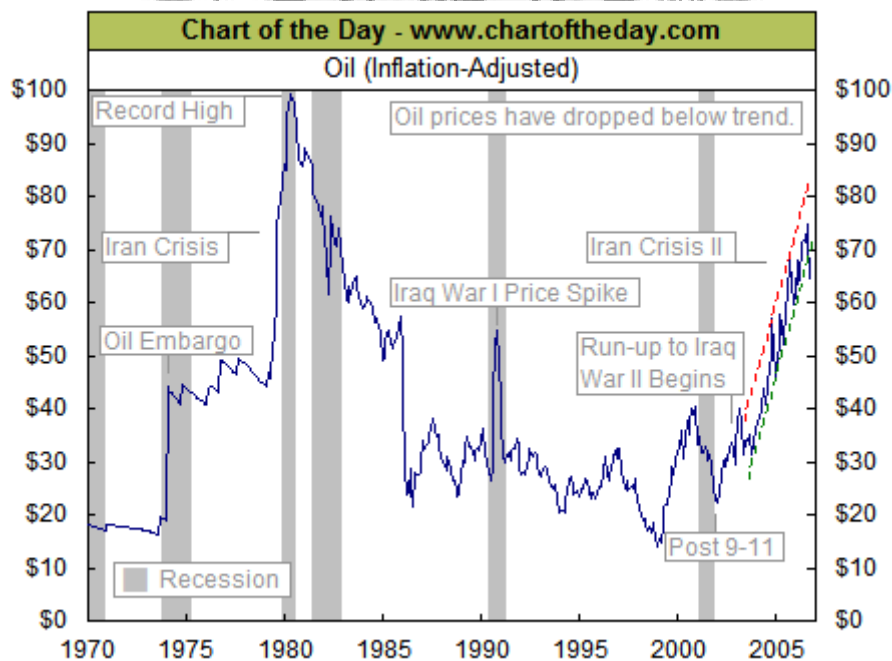


圖 1.1.1 1970 年至 2006 年全球石油價格走勢圖<sup>1</sup>

## 1.2 燃料電池之介紹

### 1.2.1 燃料電池發展史<sup>(2)</sup>

燃料電池 (fuel cell) 係將燃料內含化學能透過電化學反應直接轉換成電能之裝置。其發展歷史可追溯至十九世紀初兩位歐洲科學家 C. F. Schonbein 教授(如圖 1.2.1 (a)所示)及 William R. Grove 爵士(如圖 1.2.1 (b)所示)。一般認為最早之燃料電池係由 Grove 於 1839 年所設計之氣體電池(gas voltaic battery)實驗期裝置圖如圖 1.2.2 所示，而燃料電池之電化學相關理論則係由 Schonbein 教授於 1838 年提出並於 1839 年一月報導氫氣與吸附於白金電極上之氧氣與氯氣進行電化學反應後將可產生電流，此現象之產生 Schonbein 教授認為係因極化反應(polarization effect)所致，其結果被稱為燃料電池之起源。<sup>(2)</sup>



Christian Friedrich Schonbein 1799-1868

(a)



William R. Grove 1811-1896

(b)

圖 1.2.1 (a) C. F. Schonbein 教授與(b) William R. Grove 爵士<sup>(2)</sup>

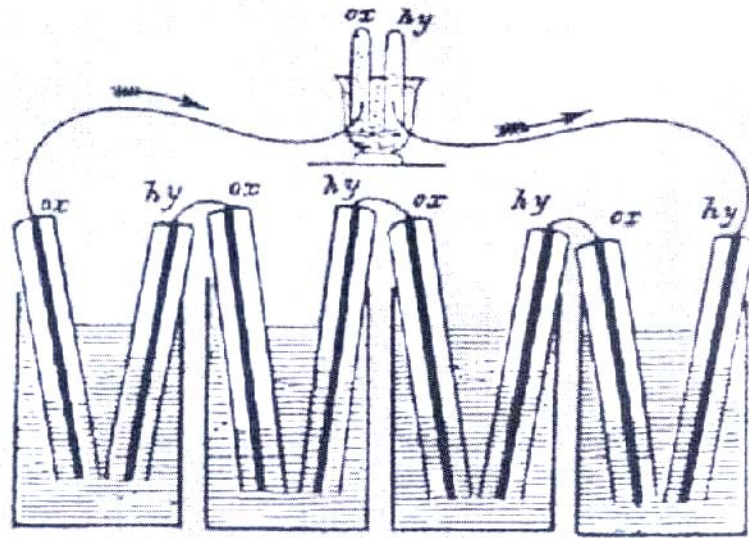


圖 1.2.2 William R. Grove 爵士設計之氣體電池實驗裝置<sup>(2)</sup>

近代燃料電池之發展與美國航空太空總署(NASA)太空科技發展息息相關，NASA 因需尋找適合作為載人太空船之動力源因而進行各種動力源發電特性之比較。根據實驗結果顯示氫氣燃料電池為最適合做為太空船之動力來源，NASA 並於 1965 年正式將氫氣燃料電池應用於雙子星五號(GEMINI V)太空任務中。其後為數不少之民營公司與政府部門亦投入燃料電池之相關研究並有相當之成果產出。1972 年美國杜邦公司(DuPont)所開發之燃料電池用高分子電解質隔離膜 Nafion (如圖 1.2.3 a 所示)，根據其結構顯示 Nafion 為親、疏水兩種基團共存之結構，即於疏水性碳氟高聚物主鏈區中包含親水性之磺酸基團，其中碳氟高聚物主鏈具優良之熱穩定性及化學穩定性可進而提升質子交換膜之使用壽命，而親水性之磺酸基團則可作為吸附水之介質，並且提升質子膜層之導電率已做為質子傳輸通道(ion channel)之用 (如圖 1.2.3 b 所示)。



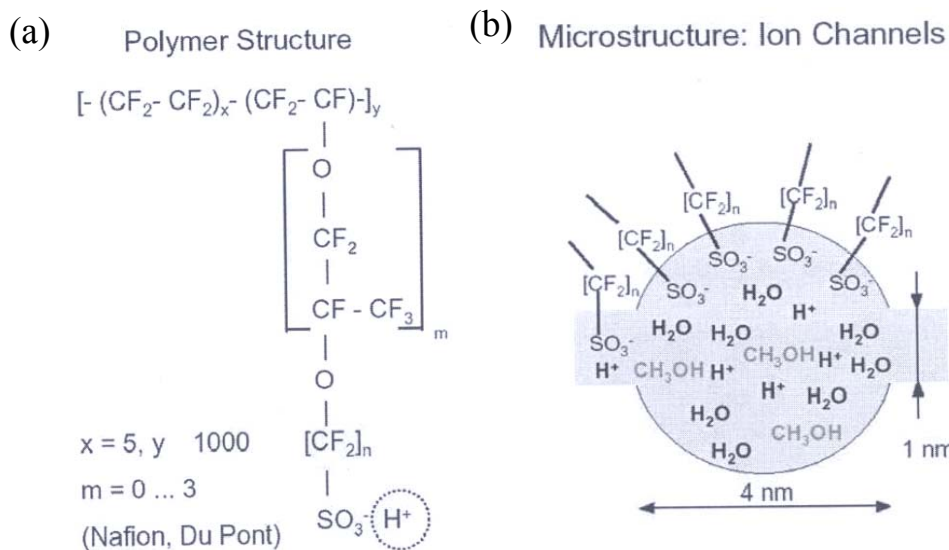
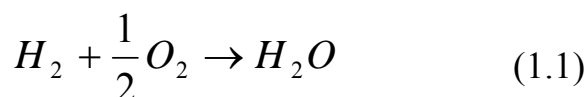


圖 1.2.3 美國杜邦公司所生產之 Nafion 高分子薄膜之(a)化學結構式(b)質子傳遞通道示意圖<sup>(3)</sup>

## 1.2.2 燃料電池之分類

燃料電池與一次或二次電池皆屬化學電池，基本上電池分為陰極及陽極兩大部分，兩極間以電解質相隔離，燃料電池電能之產生乃藉由電池內燃料發生燃燒反應以將化學能轉變為電能；於陽極部分，除作為燃料及電解質之共同介面外其亦對陽極燃料進行氧化催化反應，而陰極部分則為氧氣與電解質之共同介面並且進行氧氣還原催化反應。

以氫氧燃料電池為例(如圖 1.2.4 所示)，陽極部分燃料為氫氣，經氧化反應後生成質子及電子，電子將經外電路傳導至陰極；質子則經質子半透膜往陰極移動以溝通電路，陰極部分則發生氧氣還原反應將氧氣還原為水，其總反應式如式 1.1 所示，即為電解水之逆反應，藉此原理燃料電池變可源源不斷向外部輸電以為日常生活所用。



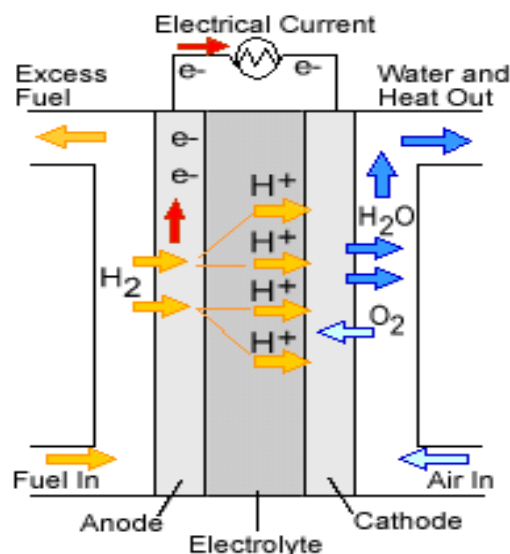


圖 1.2.4 氫氧燃料電池工作示意圖<sup>(4)</sup>

經 170 年之演進，燃料電池依其電解質之種類可分為磷酸燃料電池 (phosphoric acid fuel cell, PAFC)、熔融碳酸鹽燃料電池 (molten carbonate fuel cell, MCFC)、質子交換膜燃料電池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)、直接甲醇燃料電池 (direct methanol fuel cell, DMFC)、鹼性燃料電池 (alkaline fuel cell, AFC)、固態氧化物燃料電池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 等，若依操作溫度為區分，質子交換膜燃料電池、鹼性燃料電池與磷酸燃料電池屬於低溫型，操作溫度介於攝氏 80~200 度之間；而熔融碳酸鹽燃料電池與固態氧化物燃料電池則分別為中、高溫型，操作溫度介於攝氏 500~1,000 度間，如表 1.1 所示，後續將針對特定燃料電池做詳盡之介紹。

表 1.1 各種燃料電池之技術性能參數<sup>(5)</sup>

	鹼性燃料電池	高分子薄膜燃料電池	磷酸燃料電池	熔融碳酸鹽燃料電池	固態氧化物燃料電池
適用溫度範圍	60~90°C	50~80°C	160~220°C	620~660°C	800~1000°C
效率	50~60%	50~60%	55%	50~65%	50~80%
陽極	白金/碳	白金/碳	白金/碳	鎳/鉻	鎳/鋯 Ni/YSZ
陰極	白金/碳	白金/碳	白金/碳	氧化鎳	錳酸鋁LSM
電解質	35~50% KOH	高分子薄膜 Nafion/Dow	濃縮磷酸	熔融碳酸鹽	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
應用範圍	太空及交通	太空及交通	發電	發電	發電

### 1.2.3 磷酸燃料電池 (phosphoric acid fuel cell, PAFC) <sup>(6)</sup>

磷酸燃料電池乃最早商業化之燃料電池技術，因此又稱為第一代燃料電池。磷酸燃料電池屬於中溫型燃料電池，工作溫度約維持於 180~210°C 之間，不但具有發電效率高、清潔、無噪音等特點，而且還以熱水形式回收大部分反應熱，發電效率可達 40%，熱電合併系統效率更可以達到 60~70%。其主要用以提供飯店、醫院、學校、商業中心等大型場所所需之熱與電力，亦可作為不間斷電源(uninterrupted power supply, UPS)應用，如圖 1.2.5 所示，其發電功率可達約數百至數萬千瓦，但由於 PAFC 啟動時間需要數小時，作為緊急用電源或交通工具不太有利。

美國能源部(DOE)、燃氣研究所(GRI)和電力研究所於 1976~1986 年間進行 GRI-DOE 計畫共同開發 PC18 磷酸燃料電池發電站，其後由 ONSI 於美國能源部和燃氣研究所資助下開發了 200kW 之商業化磷酸燃料電池電站 PC25。目前為止，世界上 19 個國家已有超過 245 台。其中安裝在美國某公司之 1 號機與安裝於日本大阪田中心大阪煤氣公司 2 號機，運行時間已突破 4 萬小時，達到燃料電池長時間運轉之目標。

磷酸燃料電池屬於高度成熟之技術，具低電荷時仍然可以保持高發電效率、安裝簡單省時及電廠擴充容易等優點。但目前仍處於商業化前期，其所需之氫氣燃料雖可利用天然氣(主成分為甲烷)重組反應獲得。由於反應器本體有成本、複雜度及占用空間過高之缺點，則需要不斷技術進步與大量生產來提高 PAFC 發電站之可靠性與壽命。

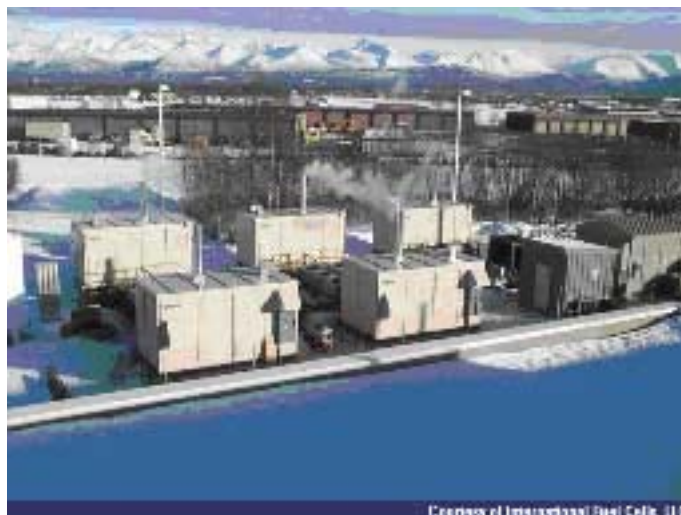


圖 1.2.5 磷酸燃料電池<sup>(6)</sup>

#### 1.2.4 熔融碳酸鹽燃料電池 (molten carbonate fuel cell, MCFC)<sup>(7)</sup>

熔融碳酸鹽燃料電池係屬第二代燃料電池，主要以鹼金屬（鋰、鉀、鈉）碳酸鹽為電解質，因鹼金屬碳酸鹽只有在熔融狀態時，才得發揮離子傳導之功能故操作溫度須在熔點以上，介於 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 之間，屬於高溫型之燃料電池。在操作溫度下，陰極之二氧化碳與氧氣發生反應，形成 $\text{CO}_3^{2-}$ 離子。 $\text{CO}_3^{2-}$ 經電解質移動至陽極與氫氣反應，生成二氧化碳及水蒸氣。二氧化碳再經陽極回收後，可再循環至陰極使用。由於熔鹽燃料電池反應容易，不需以昂貴之金屬做為觸媒，使用鎳及氧化鎳即可。在燃料使用方面，除氫氣之外，一氧化碳含量高亦可使用，因此適合與煤炭氣化技術結合。熔融碳酸鹽燃料電池優點為電池性能良好、活化極性小、總熱效率高與廢熱溫度超過 $500^{\circ}\text{C}$ ，適合後發電循環（bottoming cycle）或工業製程加熱等用途。

#### 1.2.5 固態氧化物燃料電池(solid oxide fuel cell, SOFC)<sup>(8)</sup>

固態氧化物燃料電池屬第三代燃料電池，其為高溫下直接將儲存於燃料和氧化劑中之化學能高效轉化成電能之全固態化學發電裝置其裝



置示意圖如圖 1.2.6 所示。與第一代燃料電池(PAFC)及第二代燃料電池(MCFC)相較有以下優點：(1)較高之電流密度和功率密度，電化學反應效率非常高(可達 80%)；(2)可直接使用含氫氣、甲烷、甲醇之燃料(如：天然氣、沼氣)，而不必使用貴金屬(如：白金等)作催化劑；(3)避免中、低溫燃料電池之酸鹼電解質或熔鹽電解質之腐蝕及封接問題；(4)陶瓷電解質要求中、高溫運行(600~1000°C)，高溫意即此種電池得抵禦一氧化碳之毒化現象，此外高溫亦加快了電池反應進行，亦得提供高質餘熱加以循環利用，並讓多種碳氫燃料氣體於內部還原，簡化設備；其經反應所產生之高溫蒸氣可實現汽—電共生，效率達 70%以上，整體能源之效率高；(5)廣泛採用陶瓷材料作電解質、陰極和陽極，具有全固態結構(70%以上為氧化物)，在正常情形下使用可操作數年而無需維修或更換，雖然操作溫度高導致電池啟動慢，且需更多保溫設備以維持電池高溫，因而不適用於交通工具與隨身攜帶。由於其瑕不掩瑜之潛力，SOFC 仍被普遍認為在未來與 PEMFC 一樣得到廣泛普及應用之一種燃料電池。

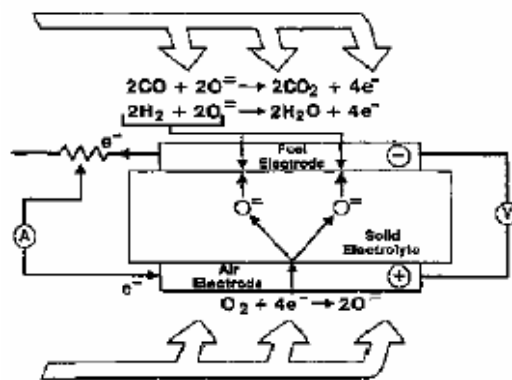


圖 1.2.6 SOFC 裝置示意圖<sup>(8)</sup>

### 1.2.6 質子交換膜燃料電池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) <sup>(9)</sup>

質子交換膜燃料電池最早乃由美國通用動力公司發展，曾用於太空計畫中，具高功率、能源密度、高效率等優點。質子交換膜燃料電池之電解質層乃包含一片聚合物膜(如 perfluorosulphonic acid 之聚合物)與質子所能滲透但不導電之 Nafion 為電解質，而電極部份則由白金觸媒層組成，氫氣流入燃料電池到達陽極，陽極觸媒則促使氫氣氧化生成氫離子（質子）及電子並釋出電子至外部電路，供給電力，氫離子則通過電解質滲透至陰極，而於陰極部份，陰極觸媒則催化使質子、氧氣和電子結合而還原生成水其作用機制如圖 1.2.7 所示。

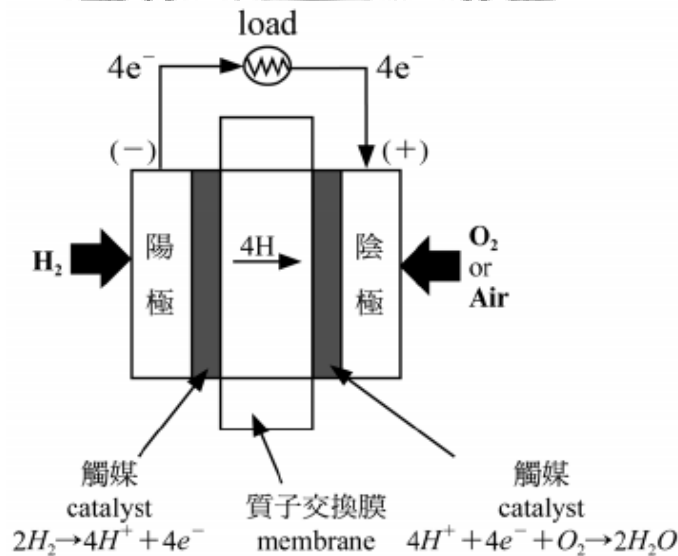


圖 1.2.7 PEMFC 裝置示意圖<sup>(9)</sup>

受到內外因素之影響，目前質子交換膜燃料電池輸出功率並未能達到理論電壓值(1.229V)，如圖 1.2.8 所示，若以電壓對電流密度做圖，依照其不同斜率值分三區塊 A、B 與 C，不同之影響因素導致不同之區塊，於 A 區塊，電流密度很小之情況下，電壓未達理論值之原因在於一化學反應發生，均必須先克服活化能，此活化過電位之存在導致電壓下降，為改善此種情況，增加觸媒接觸面積或增加溫度使反應速率

增加均為可能之方法。B 區塊主要為整個電池阻抗所造成之電壓降，所以與電流成正比之趨勢下降。要減少阻抗，則須就不同裝置中之參數，諸如厚度與孔洞結構中做調整。於 C 區，電壓急遽下降，在電壓為零所對應到之電流，稱為極限電流密度。此為受質量傳送之限制所導致，因為在電流密度很大時，反應氣體在燃料電池膜極體(membrane electrode assembly, MEA)質傳速率趕不上在反應介面瞬間氣體反應之量，會使得反應氣體供應不足，過電位快速上升。而欲提升極限電流密度，必須改善影響質傳之因素，諸如在陰極有效率之除水、設計流道提高氣體擴散速率、縮小觸媒顆粒增大接觸表面積等，以提高質傳速率。

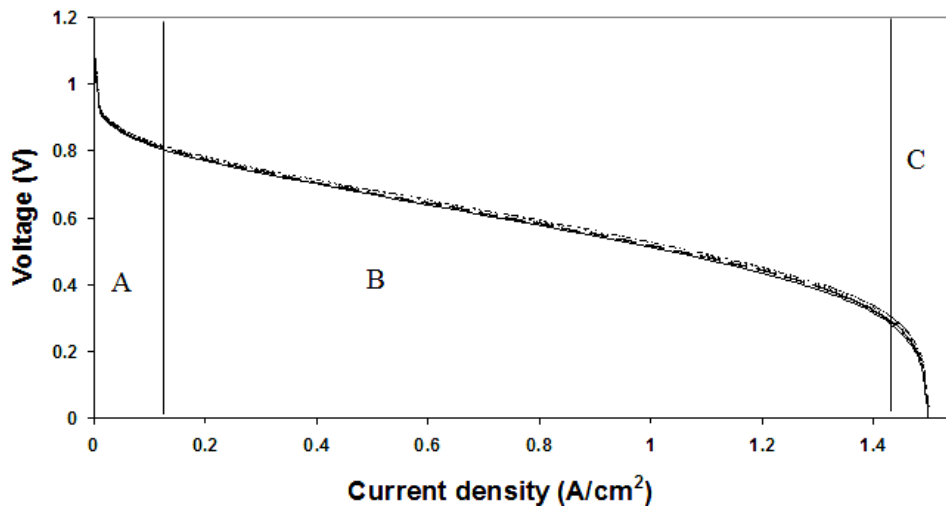


圖 1.2.8 質子交換膜燃料電池電壓與電流密度之特徵曲線<sup>(10)</sup>

### 1.2.7 直接甲醇燃料電池(direct methanol fuel cell, DMFC)

直接甲醇燃料電池係屬質子交換膜燃料電池之一分支，於其裝置中直接使用液態甲醇作為陽極燃料而不需透過重組氣重組甲醇、汽油或天然氣等石化燃料以得氫氣以為燃料所用如圖 1.2.9 所示，相較於質子交換膜燃料電池，直接甲醇燃料電池具低溫生電、燃料安全性高及生電系統簡單等特性故逐漸成為可攜式電子產品之主流。直接甲醇燃料電池工作原理乃承襲質子交換膜燃料電池包括陰陽兩極與具滲透性之離子交換膜三大部分。於膜層表面塗附可加速燃料分解反應之觸媒，陽極部分以甲醇為燃料於觸媒表面進行氧化反應生成  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}^+$ ，反應過程中所釋放之電子由外電路傳導到陰極，氫離子則通過質子交換膜擴散至陰極表面並與氧氣及外電路傳遞之電子反應形成水。

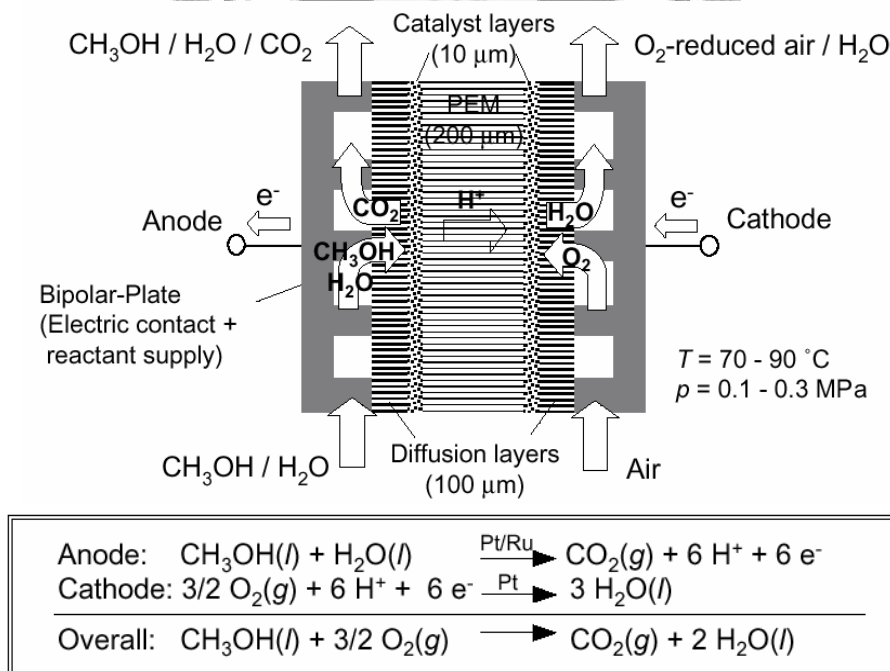


圖 1.2.9 直接甲醇燃料電池之構造及作用原理示意圖<sup>(11)</sup>

隨石化能源大量開採所衍生能源短缺與環境污染之隱憂，能源工程及環境保護關係未來二十一世紀人類文明之發展。能否由現行以石化燃料為基礎之碳能循環逐步朝向綠色能源發展，燃料電池乃扮演關鍵

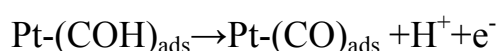
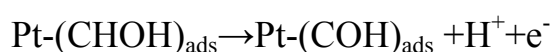
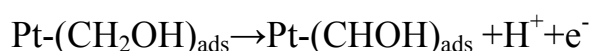
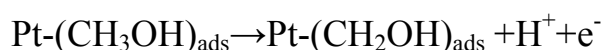
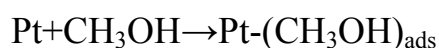
之角色且可能成為二十一世紀重要能源裝置。於今日，燃料電池已可初步應用於巴士上，但礙於現今燃料電池技術有限且燃料電池設備成本問題無法有效突破故仍無法邁入量產階段。歐、美、日等各國政府目前已積極投入燃料電池相關研究，包括燃料電池模組改良、燃料電池用新型觸媒之開發等領域，期望能有關鍵性技術之突破以取代現行以電力網之供電模式。

### 1.3 傳統燃料電池用陰極觸媒催化效率之探討

#### 1.3.1 甲醇毒化機制

未來可攜式電子產品之替代能源以直接甲醇燃料電池為主，直接甲醇燃料電池包含陰陽兩極與具滲透性之離子交換膜三大部分，電池裝置之工作效率乃決定於觸媒催化效率之高低，傳統直接甲醇燃料電池陰極觸媒為以鉑金屬合金為主，目前直接甲醇燃料池之發展瓶頸除鉑金屬價格過高外，電池裝置於操作過程中陽極燃料(甲醇)亦將穿過離子交換膜至陰極使鉑觸媒毒化失活。

根據 Schultz 等人<sup>(11)</sup>於 2001 年所提出之甲醇毒化機制，甲醇分子進行氧化反應生成二氧化碳必須轉移六個電子，由於此一過程反應動力學弱，必須以觸媒將開闢新反應途徑以加速反應，根據吸附假設，甲醇在鉑觸媒表面吸附/脫離氫過程之反應機如下：



當最後一個質子離開鉑表面後，將留下  $\text{Pt}-(\text{CO})_{\text{ads}}$  之產物，而鉑觸媒本

身將無法進行任何催化反應，因而形成觸媒毒化失活現象。此外，直接甲醇燃料電池之工作溫度需控制於 80°C 上下，此乃因當溫度超過 80°C 時離子交換膜內水分蒸發速率將大於其生成速率。膜內水分之減少質子傳輸將嚴重受阻電池效率亦將明顯降低，此種低溫條件相較於高溫環境下操作之中、高溫型燃料電池其鉑觸媒抵抗 CO 毒化之能力相對減弱，於燃料中需嚴格限制 CO 濃度以降低觸媒失活機率。

### 1.3.2 傳統 PtRu 觸媒之發展

鉑本身具有高活性，即使於低電位條件下操作亦可輕易釋放質子與電子，面對觸媒 CO 永久吸附於鉑觸媒表上之毒化問題，根據文獻紀錄得於鉑觸媒中加入第二觸媒以減緩觸媒毒化現象之發生。通常第二觸媒之添加可將兩種金屬熔為合金亦或是直接將第二觸媒以物理或化學方式直接沈積於鉑電極上，後者雖可改善電極之吸附特性，然對甲醇之氧化活性影響小，且只有在較低工作電壓下，才能有效增強鉑催化活性。故目前 DMFC 之陽極觸媒設計普遍採用合金製作方式。

目前 Pt-Ru 乃為最普遍之二元合金觸媒，也是目前應用最廣之觸媒形式，據研究結果<sup>(12)</sup>指出 Ru 主要：

- (a) 調整觸媒電子性質，使鉑與表面媒介之化學鍵減弱。
- (b) 因 Pt-Ru 合金不穩定，部分 Ru 會滲出，形成網狀且具高度活性之表面此可增加與甲醇之電吸附能力同時亦可使 Pt-OH<sub>ads</sub> 生成更為容易，因此 Pt 化活性將較純 Pt 為高。
- (c) 由於 Ru 自身能於更低之電位下形成-OH<sub>ads</sub>，並提供給鄰近之 Pt 解毒，對於整體觸媒活性之提升助益相當。

根據 Toda<sup>(13)</sup>等人提出之理論於鉑中摻雜不同之過渡金屬，根據摻雜金屬元素及摻雜量不同，Pt 合金觸媒催化活性呈現一火山型曲線 (volcano curve) 之趨勢(如圖 1.3.1 所示)，即各摻雜量對催化活性將有一

最適值，此種觸媒活性表現主要可歸因於以下幾點：<sup>(14)</sup>

(a) 幾何學效應(geometrical effect)：

此效應主要強調觸媒表面活性原子之幾何架構與吸附於觸媒表面之反應物分子之排列關係，此理論之適用性有其限制。因反應過程中極難控制觸媒表面之活性原子排列而其他因素維持一定，故金屬表面之原子架構對觸媒催化反應速率影響可藉由不同結晶面進行反應研究以獲得證實。此理論之最大貢獻乃可說明各競爭反應間所需活性位置之數目與排列影響反應選擇性之重要性。

(b) 電子學效應(electronic effect)

此效應乃根據化學吸附包括電子雲扭曲或位移之現象發展而成，換言之，觸媒反應速率主要受觸媒可用電價載體(即電子或電洞)數目多寡及於晶格中移去或授予電子之難易度影響。其將直接影響物種於觸媒表面行化學性吸附之難易度，由如利用價代理論解釋金屬與半導體間之關係。

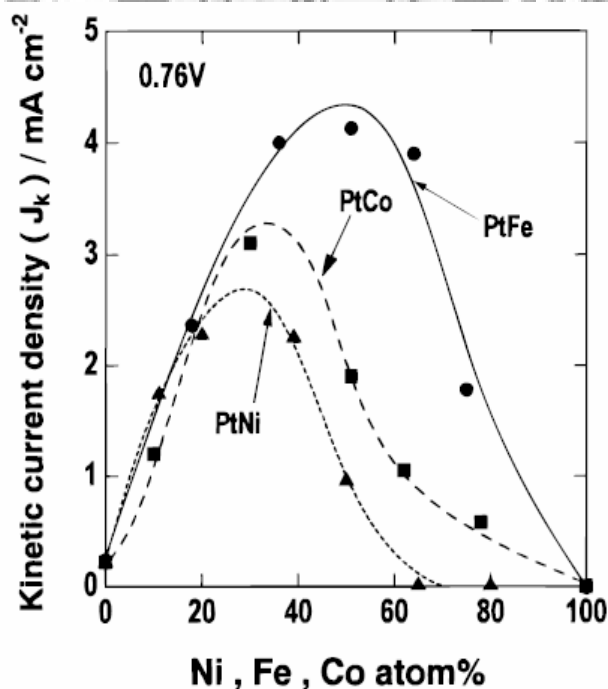


圖1.3.1 於0.76 V擴散控制電流與合金電極成分組成關係圖<sup>(13)</sup>

根據以上原因 Pt-Ru 之組成比例將影響整體觸媒活性，但根據合成

方法不同 PtRu 最佳組成比例並無明確數值，不同之退火溫度、還原方式、金屬前驅物等因素均影響觸媒達最佳效果之相對比例不同，Gasteiger 等人分別在 1993 年<sup>(15)</sup>及 1994 年<sup>(16)</sup>於 25°C 及 60°C 下試驗，分別以 Ru 原子數量比例 10% 及 30% 最佳；Arico 等人<sup>(17)</sup>於 2002 年在 130°C 之環境下試驗，以接近 50:50 之電催化活性最佳，目前商業化 Pt-Ru 觸媒也是以 50:50 之比例生產。

根據文獻，於白金中摻雜銦金屬使之形成合金，此種合金觸媒因銦金屬與水親合性佳可先吸附水分子其後再釋出 OH 基團轉移至 Pt 活性點(active site)上協助吸附於 Pt 活性點上之 CO 基團形成 CO<sub>2</sub> 脫附故得以延長白金觸媒使用壽命，為了解 PtRu 觸媒於甲醇溶液中操作之穩定度，Olah 等人<sup>(18)</sup>於硫酸/甲醇溶液中模擬不同甲醇穿透濃度及於硫酸/甲醇水溶液中對觸媒進行長時間操作(如圖 1.3.2 所示)，於其實驗結果揭示隨甲醇濃度提升電池電壓質將隨之下降。

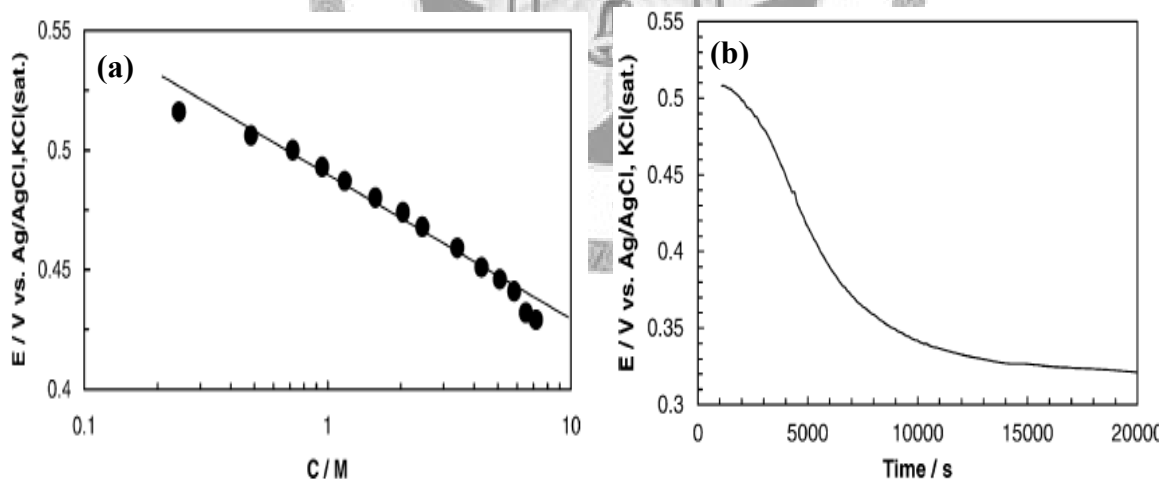


圖 1.3.2 PtRu 觸媒(a)甲醇濃度(b)於甲醇環境下操作時間與電池電壓關係圖<sup>(18)</sup>

1998 年 Küver<sup>(19)</sup>等人之研究指出，Pt-Ru 觸媒於甲醇/硫酸環境下進行氧氣還原反應及單純於硫酸溶液下進行此測試模擬甲醇穿透(crossover)之結果相較(如圖 1.3.3 (a)所示)，由圖中可知半波電位將因甲



醇之參與而往較低電位偏移。此外，由氧氣還原反應 (oxygen reduction reaction; ORR) 極化圖譜顯示(如圖 1.3.3(b)所示)，因甲醇之參與，其於極化曲線中可見明顯之氧化電流，此氧化電流(於電壓大於 700 mV 時)係因甲醇氧化所致。故於甲醇與氧氣共存之環境下，此兩物種將同時競爭與觸媒反應分解，因此氧氣於觸媒上之吸附將因甲醇之出現而受壓抑，進而無法將氧氣分解完全。甲醇之氧化亦將消耗部分電子，使觸媒催化效率大幅降低，電池之效率因而大幅下降，此即一般認為甲醇穿透將造成燃料電池衰退之原因。

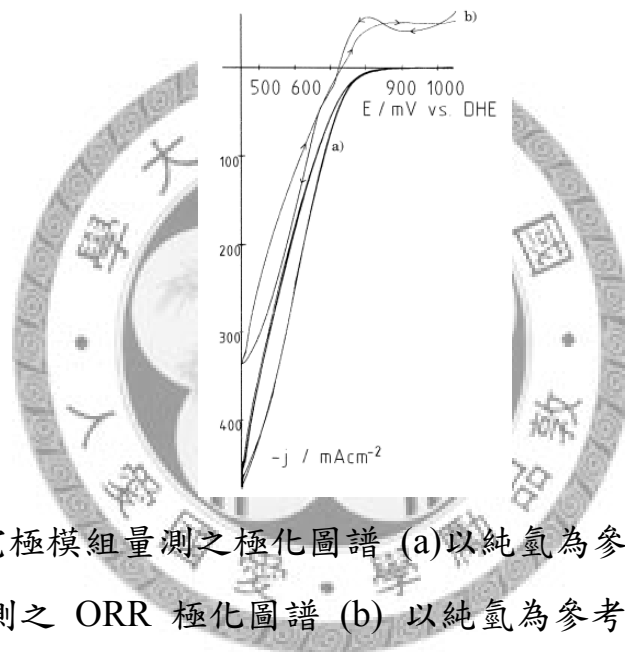


圖 1.3.3 以三電極模組量測之極化圖譜 (a)以純氫為參考電極於富氧硫酸水溶液下量測之 ORR 極化圖譜 (b) 以純氫為參考電極於富氧之甲醇/硫酸水溶液中量測之 ORR 極化圖譜<sup>(19)</sup>

由以上文獻報導可證實 PtRu 觸媒雖可提升觸媒使用壽命，但於高甲醇濃度下操作毒化現象仍嚴重。隨操作時間延長，觸媒將失去活性損失電池工作效能。故未來觸媒設計需朝低成本及高抗甲醇毒化方向發展以配合未來燃料電池得以普及趨勢。

#### 1.4 非鉑觸媒之相關文獻回顧

有鑑於目前應用燃料電池之金屬觸媒均為鉑金屬及其相關之合金(Pt-M)，即使鉑-鈦(Pt-Ru)已被證實具較高之催化活性與催化穩定性，然而，鉑金屬及相關合金觸媒原料價格仍相當昂貴且於長時間操作過程中效率將逐漸降低不利燃料電池裝置之普及。因此目前燃料電池觸媒設計與發展重要課題乃為尋找非貴金屬(non-noble)系列；金屬觸媒用以取代目前貴金屬系列金屬觸媒以有效降低生產成本、加速燃料電池之商業化。

2005年 Fernandez<sup>(20)</sup>等人證實將鈰金屬與鈦(Ti)、鈷(Co)與金(Au)合金形成奈米合金金屬觸媒，其均較商用觸媒具較高或相當之催化活性。圖 1.4.1 為 Pd-Co-Au 與 Pd-Ti 金屬觸媒和商用白金觸媒之氧氣還原曲線(ORR)，由圖揭示，鈰金屬與其他金屬所形成之合金觸媒均較商用白金觸媒具較佳或相當之催化活性。

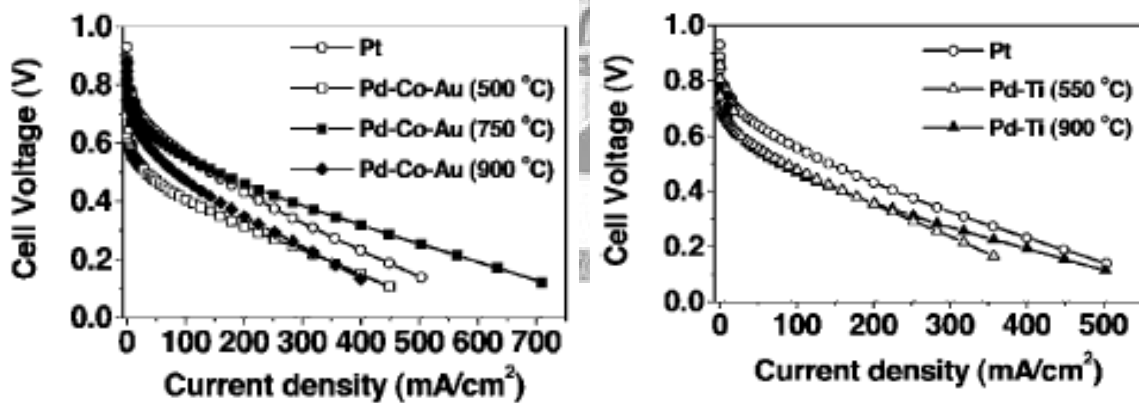


圖 1.4.1 Pd-Co-Au(70:20:10)與 Pd-Ti(50:50)樣品經不同溫度退火後 ORR 極化曲線比較圖<sup>(20)</sup>

於 2006 年，Shao<sup>(21)</sup>等人證實以鈰-鐵(Pd-Fe)合金作為燃料電池觸媒較商用之鉑金屬觸媒具高催化活性，其氧還原反應(ORR)測試之結果如圖 1.4.2 所示，由圖中知鈰-鐵合金較商用鉑金屬具較高之催化活性。文中並探討鈰-鐵金屬觸媒中相對組成對催化活性之影響，結果發現其比

例為 3:1 時( $\text{Pd}_3\text{Fe}$ )其催化活性將較合金商用白金觸媒高。因此合金觸媒之相對組成於催化活性之表現扮演一重要之角色；於該研究中作者亦探討甲醇穿透效應，於甲醇環境下操作， $\text{Pd}_3\text{Fe}/\text{C}$  觸媒其半波電位 (half-wave potential) 並無明顯偏移亦無氧化電流之出現此顯示該觸媒的確具抵抗甲醇毒化之特性。然而，此研究並未探討其再現性與經過多次循環之穩定性，其結果仍有待商確。

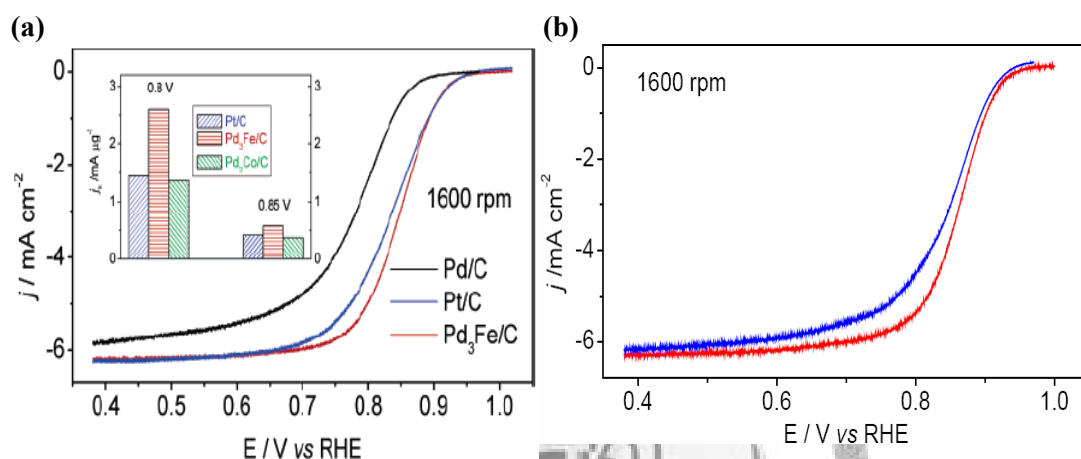


圖 1.4.2 (a) $\text{PdFe}/\text{C}$ (Etek)、 $\text{Pt}/\text{C}$ (Etek)及  $\text{Pd}_3\text{Fe}/\text{C}$  於 0.1M 過氧酸中量測 ORR 極化曲線比較圖(b)  $\text{Pd}_3\text{Fe}/\text{C}$  於甲醇環境前(紅線)、後(藍線)之極化曲線比較圖<sup>(21)</sup>

於 2008 年初，Wang<sup>(22)</sup> 等人於鈀金屬中摻雜鐵及鈷元素，並以高溫熱處理之方式使鈀金屬與鐵及鈷元素形成合金，此合金具氧氣還原催化活性，由圖 1.4.3 之 CV 圖譜結果顯示， $\text{PdFeIr}/\text{C}$  合金觸媒之氫氣吸脫附面積較純鈀金屬觸媒為大。於合金中加入鈷金屬將有助於電化學活性點之分散，因此使活性面積增加。於鈀鐵合金觸媒方面，與  $\text{Pt}/\text{C}$  觸媒相較，其半波電位偏移至較低電位區段，由此結果顯示鈀鐵觸媒之活性較鉑差。此外，其亦分別於富氧之過氧酸水溶液及甲醇/過氧酸水溶液中進行氧氣還原反應測試；由其結果顯示， $\text{Pt}/\text{C}$  觸媒於甲醇溶液中操作，於極化曲線中具明顯氧化電流之出現。此現象係因先行吸附於  $\text{Pt}/\text{C}$  上之甲醇分子，因電化學儀所施加之偏壓而分解造成。於  $\text{Pt}/\text{C}$

觸媒因甲醇毒化於半波電位部分，與於富氧之過氯酸水溶液所量次之極化曲線相較，至少朝較低電位偏移 200 mV，且觸媒催化效率明顯降低。而以鈀金屬為基底之觸媒即使於甲醇溶液中操作，其往低電位偏移之程度大附降低約為 40 mV，極化曲線中亦無觀察到明顯之氧化電流，由此結果可知，鈀金屬系列之觸媒的確具有高抗甲醇毒化之性質。

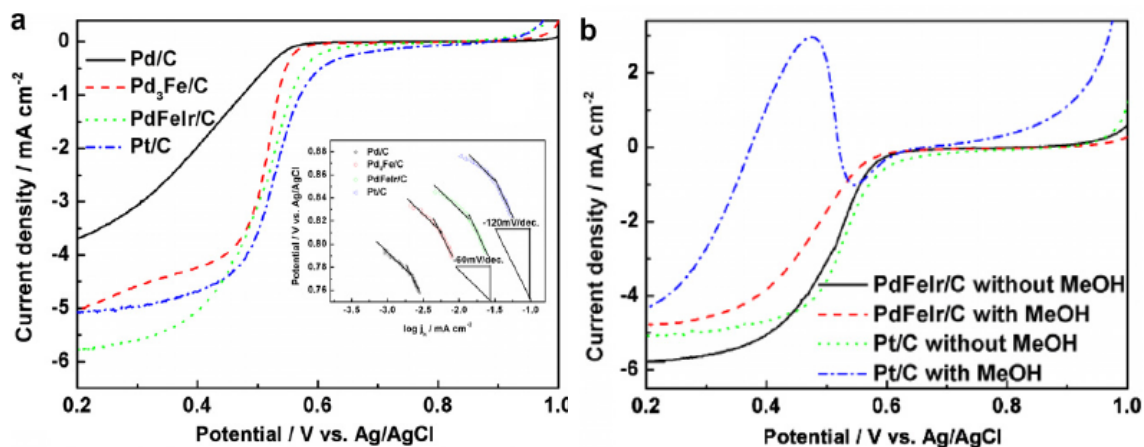


圖 1.4.3 以三電極模組量測之 ORR 極化圖譜 (a)PdFeIr/C、Pd<sub>3</sub>Fe/C、Pd/C 及 Pt/C 於過氯酸水溶液所測得之極化曲線 (b) PdFeIr/C 及 Pt/C 於甲醇/過氯酸水溶液所測得之極化曲線<sup>(22)</sup>

於 2007 年，Shao<sup>(23)</sup> 等人提出以理論計算之方式推算觸媒之活性，於其研究結果提出，催化氧氣分解效率之高低取決於氧氣之有效吸附於觸媒表面且經電化學催化分解後所得之產物如 H<sub>2</sub>O 或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等物種亦須有效脫附。經理論計算結果 Pd<sub>3</sub>Fe(111)面因其吸附能較低，故可有效吸附氧氣，經一系列電子傳遞後，造成氧氣分子之斷鍵進而催化氧氣還原反應，如圖 1.4.4 所示。由理論計算與實驗數據相較，PdFe/C 觸媒其半波電位與白金相較，其往較低電位偏移，作者提出，觸媒除須提供較低之吸附能以利氧氣吸附外。此外，Pd-Pd 鍵成亦會造成氧氣有效分解之關鍵，故將氧氣轉移至化金屬上進行分解須有效調變 Pd-Pd 鍵長。

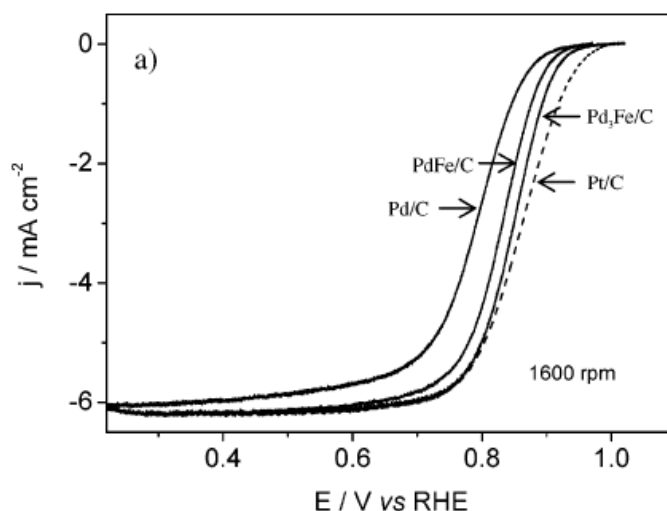


圖1.4.4 鈀金屬系列觸媒經氫氣下熱退火2小時後，於0.1M過氯酸溶液中量測之極化曲線<sup>(23)</sup>

近年來以鈀金屬(Pd)為主體藉非貴重過渡金屬之摻雜調控觸媒幾何及電子效應以期觸媒催化效率提升之相關研究以受到各界之高度重視，目前已有多篇文獻發表，如表 1-2 所示：

表 1-2 非鉑金屬合金觸媒之文獻回顧

<i>Submission Date</i>	<i>Journal</i>	<i>Group</i>	<i>System</i>	<i>Conclusion</i>
2003/12/23	<i>J. Phys. Chem. B</i> <b>108</b> , 10955 (2004).	J. Zhang, Y. Mo, M. B. Vukmirovic, R. Klie, R. R. Adzic USA	Pt/Pd	以賈法尼置換方式於Pd粒子上包附白金單層，因Pt與Pd間之晶格匹配(lattice mismatch)氧氣於此觸媒上吸附性增加。Omset potential = 0.9 V (vs RHE)

2004/08/19	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>127</b> , 357 (2004)	L. Fernandez, A. D. Walsh, A. J. Bard USA	M-Co M=Pd,A g,Au	以組合式化學之觀念配合 SECM 量測系統同時製備多個不同比例之觸媒並進行 ORR 活性測試
2004/12/07	<i>Electrochem. Commun.</i> <b>10</b> , 523 (2008).	R. Wang, S. Liao, Z. Fu, S. Ji South Africa	PdFeIr	以反式微胞法還原 PdFeIr 觸媒於活性碳上，其觸媒具小之粒徑 (<3nm) 及分散性佳等特性。催化活性方面，PdFeIr 之半波電約高於白金 100mV 且於甲醇環境下操作仍具催化活性

2005/04/07	<p><i>J. Electrochem. Soc.</i> <b>153</b>, A20 (2006).</p>	<p>K. Lee, O. Savadogo, A. Ishihara, S. Mitsushima Japan</p>	Pd-Ni,Cu Cr	<p>以鍍膜方式鍍製 PdM 合金並探討 ORR 催化活性及抗甲醇能力，文中揭示，M 之莫耳百分比介於 40-60% 間具最佳之催化活性，且此三觸媒於甲醇環境下操作之催化活性均較白金觸媒為高，起使電位介於 0.7~0.8V 間略低於白金觸媒</p>
2005/05/01	<p><i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>128</b>, 3504 (2006)</p>	<p>S. Liao, K.-A. Holmes, H. Tsapraillis, V. I. Birssa USA</p>	PdTi 、 PdCoAu	<p>鈦金屬與鈦 (Ti)、鈷(Co)與金(Au)金屬所形成之合金觸媒均較商用白金觸媒催化活性高之 (起始電位=0.91 V)</p>

2006/01/09	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>128</b> , 3526 (2006)	M. H. Shao, K. Sasaki, R. R. Adzic USA	PdFe	探討鈀-鐵金屬觸媒中鈀與鐵之相對組成對催化活性之影響，其中 Pd 與 Fe 相對比例為 3:1 時(Pd <sub>3</sub> Fe) 其催化活性將較合金商用白金觸媒高(半波電位約高於白金觸媒 0.1V)。
2006/02/27	<i>Electrochem. Commun.</i> <b>8</b> , 807 (2006).	V. Raghuvver, P. J. Ferreira, A. Manthiram USA	PdCoAu	經硼氫化鈉還原後之觸媒不具合金相，須經至少 650°C 退火處理後才有合金相出現，但粒徑也將大幅增加，反式微胞法不須經過退火將有結晶相生成平均粒徑為 18nm，ORR 活



				性以反式微胞法所合成之觸媒為佳(半波電位約高於直接還原之觸媒 0.15 V)。
2006/09/25	<i>Electrochimica Acta</i> <b>52</b> , 3008 (2007).	L.Zhang, K. Lee, J. Zhang Canada	PdCo	PdCo/C 之氧氣催化活性因退火溫度不同而異(主要影響觸媒結晶性及粒徑大小)，於 300°C 退火後有最佳催化活性。
2006/11/09	<i>J. Power Source</i> <b>167</b> , 243 (2007)	W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou, X. Zhang China	PdCo	以 EG 還原 Pd 及 Co 於 XC-72R 上，由於 EG 之還原性較弱還原反應初期成核點較少，故可以得到分散應較佳之觸媒。

2006/12/28	<p><i>J. Phys. Chem. B</i> <b>111</b>, 6772 (2007).</p>	<p>M. Shao, P. Liu, J. Zhang, R. Adzic USA</p>	PdM	<p>以 Pd 為基底於其中添加不同過渡金屬可以調控 Pd Fermi-level 之能階及氧氣在此觸媒上之吸附力，在同時考慮此兩效應下，選擇適當之過渡金屬與 Pd 形成合金將可得到具最佳催化活性之雙金屬觸媒</p>
2007/03/30	<p><i>J. Electrochem. Soc.</i> <b>154</b>, B1100 (2007).</p>	<p>J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani India</p>	PdCoM M=Au,Ag,Pt	<p>以反式微胞法合成三元觸媒，平均粒徑為 20nm，並以 Pd:Co:M=70:20:10 具最佳之 ORR 催化活性 (onset potential = 0.85 V)，PdCoPt 方面，</p>

				相較於商用白金觸媒，其抗甲醇毒化能力大幅提升
2007/12/17	<i>J. Electrochem. Soc.</i> <b>155</b> , B602 (2008).	X. wang, N. Kariuki, J. T. Vaughey, J. Goodpaster USA	Pd-Cu	將 Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 及 Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 為前驅物與 XC-72R 含浸並於還原氣氛下退火對於 Pd:Cu 相對比例不同催化活性亦有所不同，但是總體催化活性均比白金商用觸媒為差 (onset potential 低於白金觸媒約 0.2 V)
2007/05/02	<i>Electrochimica Acta</i> <b>52</b> , 7964 (2007).	L. Zhang, K. Lee, J. Zhang Canada	PdCo	探討不同還原劑對於還原 Pd 及 Co 於活性碳上之形態及催化活性之差異，其中以乙

				二醇還原性最弱，所製得之觸媒分散性及催化活性均較佳
--	--	--	--	---------------------------

除上表所述之文獻整理外，直接甲醇燃料電池觸媒尚具觸媒操作穩定性之缺點有待解決。由於觸媒需於酸性電解質下運作，運作過程中因酸蝕作用致使觸媒流失而使催化效率相對下降，此種觸媒流失現象於非貴重過渡金屬參雜之合金觸媒中尤為明顯。有鑑於此，於 2007 年初 Zhang<sup>(24)</sup> 等人發現於白金觸媒之表面沈積單一原子金屬層(Au)將可解決白金觸媒經過多次循環後溶解之問題，如圖 1.4.5(a)所示為白金觸媒表面包覆金單原子層觸媒經 30000 次循環後之還原曲線，其催化活性並無顯著之改變。圖 1.4.5(b)為白金觸媒表面未包覆任何金屬之觸媒，結果揭示經 30000 次循環後，其催化活性經過多次循環後具顯著之改變，即催化活性較未包覆金為差。

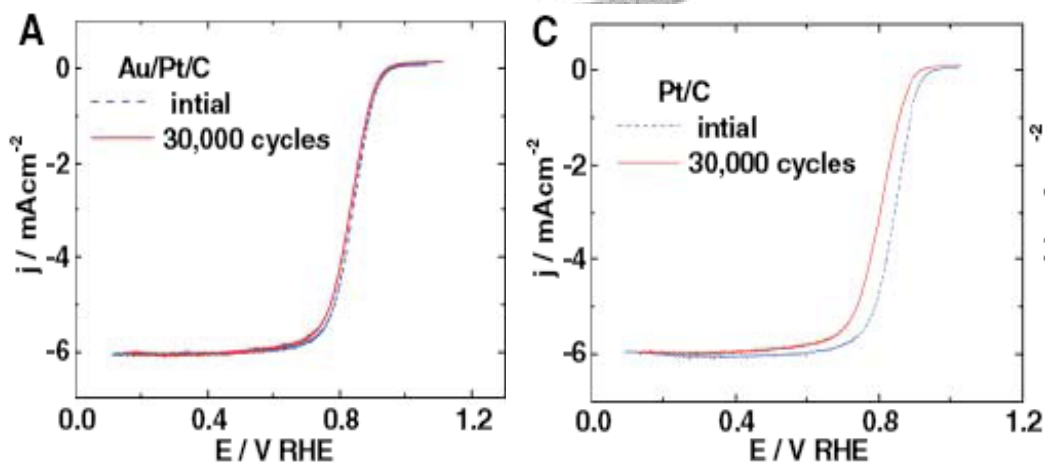


圖 1.4.5 (a)Au/Pt/C (b) Pt/C 於 CV 掃描 30000 圈前後之氧氣還原曲線活性比較圖(掃描速率: 10 mV/s，電極轉速: 1600 rpm)<sup>(24)</sup>

此外，該作者更進一步以 X 光吸收光譜(X-ray absorption spectrum; XAS)證實上述機制。圖 1.4.6 為 Pt L<sub>3</sub> edge 之 X 光吸收光譜，於不同電位下之吸收光譜。由圖 1.4.6 中揭示，隨電位之增加，白金觸媒之氧化數快速增加，然於表面包覆金單原子層之白金金屬觸媒其氧化數增加緩慢，由此吸收光譜證實，經表面包覆之白金觸媒其相對未包覆之觸媒穩定。

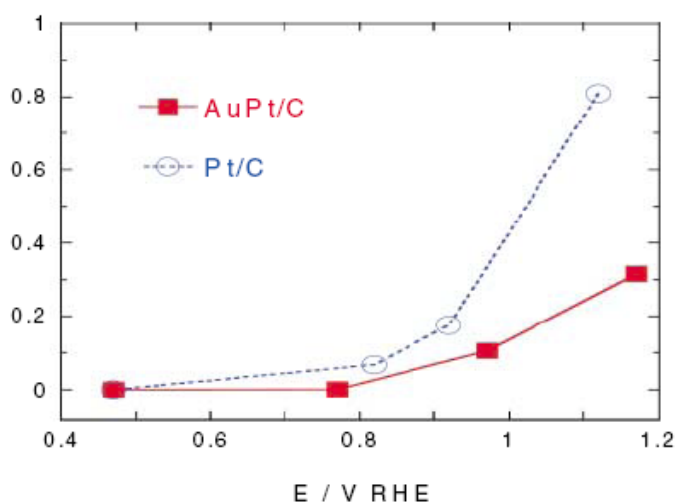


圖 1.4.6 Au/Pt/C 及 Pt/C 觸媒於不同操作電壓下 XANES 吸收邊緣強度變化<sup>(24)</sup>

以上所述乃以低電位沉積(under potential deposition, UPD)之方式包附金單層，其主要缺點為觸媒產率相對較低且金之包附均勻度無法有效控制，若可以選擇性較高之還原方式進行還原將觸媒金屬部份完全包附將對於觸媒之穩定度提升助益良多

## 1.5 研究動機與目的

近年來，石油短缺之能源問題日益嚴重，環保議題逐漸受到重視，對於環境以及經濟效益之考量，尋找可替代之綠色能源已成為當下刻不容緩之要務。

一般燃料電池以甲醇或氫氣為陽極燃料，氧氣為陰極燃料，經由觸媒催化反應進行，將燃料分解並且釋出電能，其產物為水或少量之

二氧化碳；相較於傳統發電方式，燃料電池對環境之威脅可以大幅降低，並具有下列數項重要特性，包括能量轉換效率高、操作溫度低與燃料儲存較容易且安全，故成為未來主要替代性綠色能源之一。

若欲使燃料電池效率增加則須於模組中加入觸媒，藉以催化燃料分解反應之進行。目前應用於燃料電池之金屬觸媒為鉑金屬(Pt)及其相關合金(Pt-M; M代表非鉑金屬)，但因鉑金屬價格逐年高漲，故欲將其普遍應用於燃料電池，以經濟效益考量，則其價格實為昂貴。此外，鉑觸媒因具甲醇毒化問題，無法長時間使用於甲醇燃料電池中，即使是目前已被證實可增加白金之催化活性與催化穩定性之鉑-鈦(Pt-Ru)觸媒，但於甲醇環境下操作，仍會因其與甲醇作用而失活，隨時間增加受甲醇毒化之影響亦會加劇。因甲醇毒化之故，其將於電池放電過程中，造成電壓及電流之輸出降低，則逐漸喪失其放電能力。

本研究以開發兼具製程穩定度與提升觸媒性能之非鉑金屬觸媒以及處理流程簡易之觸媒製備方法為主要目的。初步以鈀(Pd)金屬為主體，鐵為取代原子，製備一系列不同濃度組成之鈀碳鐵合金觸媒(PdCFe)，藉以尋找該合金觸媒最佳化濃度，並利用同步輻射光源對所合成之合金觸媒進行吸收光譜分析，進而研究合金觸媒之細微結構，以瞭解觸媒催化氧氣分解之機制，並藉此發展出具低成本與高催化活性之新穎金屬觸媒。

為增加觸媒之操作穩定性本研究亦藉由還原方法將亞硫酸金離子還原並且附著於鈀碳鐵合金觸媒之表面，藉此增加合金觸媒抗酸能力，以其觸媒於燃料電池模組中之使用壽命得以提升，由氧氣還原極化曲線測試中顯示於合金觸媒表面沉積金粒子並不影響極化曲線之半波電位，只有擴散電流部分有些許差異，藉由沉積金於觸媒表面可望於保留觸媒催化活性之前提下增加觸媒本身之使用壽命。

## 第二章 實驗步驟與儀器分析原理

### 2.1 化學藥品

本研究所使用之化學藥品皆為試藥級以上之純度，故使用前未經純化步驟。其藥品名稱、純度及製造廠商如表 2.1 所示。

表 2.1 本研究所使用之化學藥品

藥品	純度	廠商
商用鈀觸媒 (Pd/C)	20 wt% loading	E-TEK
硝酸鐵 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ )	99%	J. T. Baker
過氯酸 ( $\text{HClO}_4$ )	70%	Acros
Nafion	5 wt%	工研院提供
亞硫酸金 ( $\text{Au}_2\text{SO}_3$ )	100g Au/ liter	Metalor Technologies
抗壞血酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )	99.8%	Acros

本研究所採用之二次去離子水為經 Millipore 公司之 Milli-Q 純水系統所處理，其電阻值為 18 M $\Omega$ -cm。

## 2.2 PdFe/C 觸媒之製備方式與電化學活性測試實驗之配置

### 2.2.1 PdFe/C 觸媒製備方式

本研究主要於商用鈀金屬觸媒中添加不同量之非貴重過渡金屬之方式合成觸媒粉體並藉由同步輻射光源解析觸媒粒子之微結構變化。因不同合成方法對於載體上金屬粒子之分布情況及觸媒之活性有顯著影響，故本研究選擇與文獻製備觸媒相同之合成法—含浸法，藉以降低因合成方法不同所造成之影響。

本研究首先以商用鈀金屬觸媒(Pd/C 20 wt% loading)為前驅物並且以鈀金屬之含量為計量基準加入不同量之硝酸鐵水溶液使觸媒粉體之鈀鐵莫耳比分別為 7:3、8:2 及 9:1，混合完成之溶液以超音波震盪方式震盪之粉體完全均勻分散；其後將均勻混和溶液置於烘箱中空氣氣氛下持溫 80°C 蒸乾溶劑。此時原本存於硝酸鐵水溶液中之鐵前趨物將存留於觸媒粉體之表面，藉研磨方式將粉體研磨均勻後將粉體置於船型坩鍋中並且於 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 氣氛下以升溫速率 5°C/min 升溫至 500°C 並持溫 5 小時進行退火處理五小時以利合金觸媒之形成；其後以 5°C/min 之降溫速率降溫至室溫，最後將製得之觸媒置入樣品瓶中密封保存，步驟如下圖 2.2.1 所示。





圖 2.2.1 PdCFe/C 觸媒製備流程圖

### 2.2.2 PdCFe/C 觸媒沉積金單層製備方式

由於 PdCFe/C 觸媒主要係以鈀金屬為主體晶格並於中摻雜鐵金屬以調控觸媒本身之電子效應(electronic properties)及幾何效應(geometric properties)，於 PdCFe/C 三元觸媒中所摻雜之非貴金屬與鈀金屬相比其抗酸能力較差於酸性電解質下操作其將因酸蝕作用而流失並壞其本體結構。此外，燃料電池之操作需於觸媒層上施加偏壓以利催化反應進行此操作將更加速觸媒本體之流失及破壞，故為改善觸媒之抗酸能力。本研究嘗試以還原方法於觸媒外層包附金單層以期於維持觸媒原有之催化活性下增加期抗酸能力以增加觸媒之使用效率。

本研究分別以含浸法(impregnation method)及逐滴添加法(drop by drop method)製備 PdCFe/C 觸媒，於含浸法方面：本研究係將 PdCFe/C 70:30 觸媒先行分散於 0.1 M 抗壞血酸溶液中，並且以超音波震盪以使 PdCFe/C 觸媒吸附抗壞血酸，其後以抽去過濾將多餘之抗壞血酸溶液移除，最後將已吸附抗壞血酸溶液之 PdCFe/C 觸媒粉體置入亞硫酸金溶液中以將金粒子還原於 PdCFe/C 上以製得 Au/PdCFe/C 觸媒；逐滴加入法方面，本研究係將 PdCFe/C 觸媒先行分散於 0.1 M 抗壞血酸溶液中，並以超音波震盪分散，其後將觸媒溶液改以磁攪拌並於觸媒溶液中逐滴加入亞硫酸金溶液以將金粒子還原於 PdCFe/C 上製得 Au/PdCFe/C 觸媒。實驗詳細步驟如圖 2.2.2 及圖 2.2.3 所示。

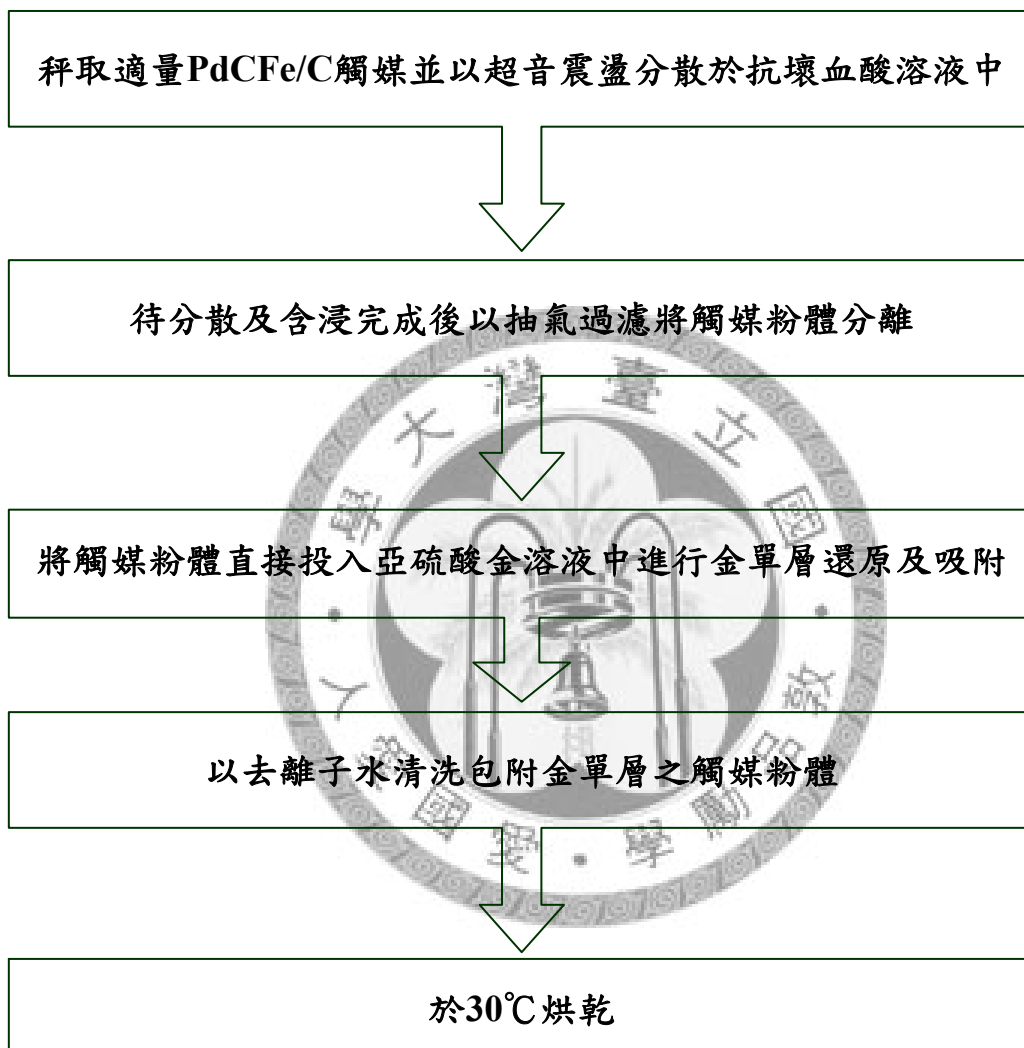


圖 2.2.2 含浸法製備 Au/PdCFe/C 觸媒流程圖



圖 2.2.3 逐滴添加法製備 Au/PdCFe/C 觸媒流程圖

## 2.3 觸媒電化學量測

### 2.3.1 電化學量測配置及電極製備

本研究以電化學儀量測觸媒粉體之氧氣還原(oxygen reduction reaction, ORR)活性，以下為本研究實驗裝置之實景圖，如圖 2.3.1 所示。

本研究之電化學測試係於 0.1M 過氯酸電解液中以三電極模組進行，分別以塗附觸媒層之玻璃碳電極為工作電極、白金板為輔助電極及標準氫電極為參考電極；工作電極製備方面係將觸媒粉體先行分散於去離子水中並以超音波震盪之觸媒完全分散以得均勻之漿料，其後漿料取出滴於玻璃碳電極上於 40°C 空氣氣氛下烘乾最後於烘乾之玻璃碳電極上覆蓋 Nafion 層並於氫氣氛下室溫乾燥方得工作電極(如圖 2.3.2 所示)；參考電極製備方面係於氫電極中先行填充去離子水並確認管中無氣泡後以定電流-0.1 安培之方式進行電解至氣柱與電解液液面同高方完成氫電極之製備(如圖 2.3.3 所示)。



圖 2.3.1 電化學量測設備



圖 2.3.2 工作電極製備流程

圖 2.3.3 氫電極製備流程

### 2.3.2 觸媒活性量測

觸媒電化學測試係以 0.1 M 過氯酸水溶液為電解液先通以氮氣半小時後再將工作電極置於浸於該電解液中以掃描循環伏安電位圖(cyclic voltammetry, CV)20 圈，其後將氧氣通入電解液中約 20 分鐘後於飽和氧氣氣氛下量測觸媒 ORR 活性。實驗詳細步驟如圖 2.3.4 所示。

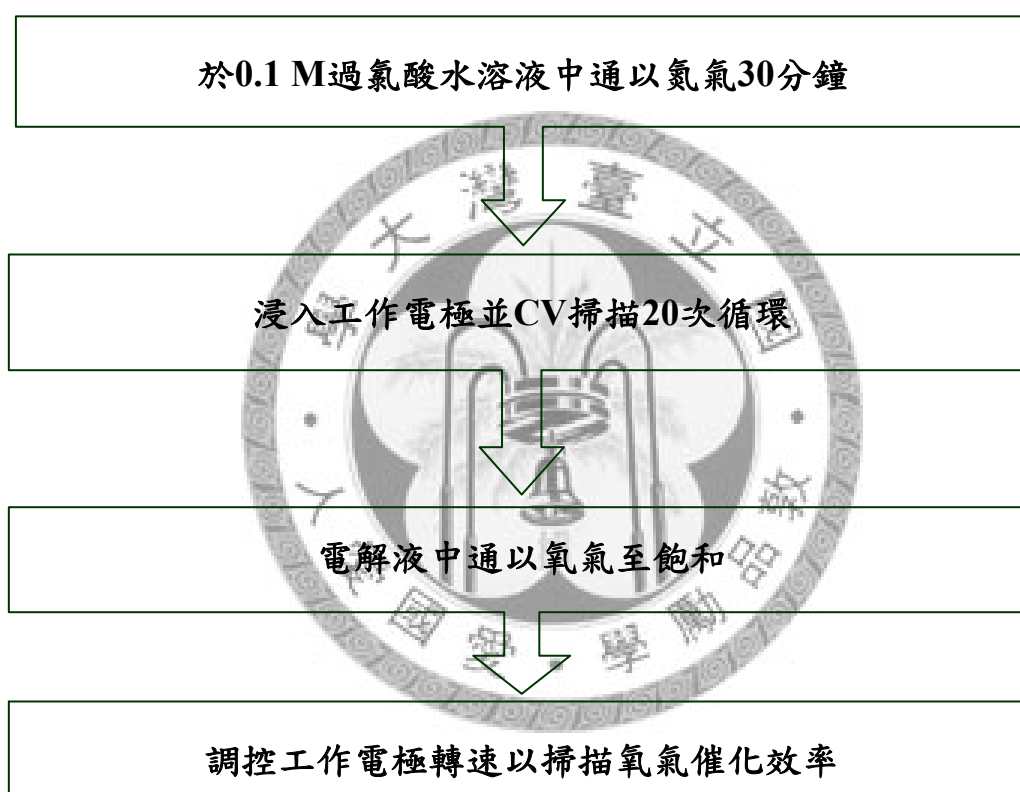


圖 2.3.4 觸媒活性量測流程

### 2.3.3 觸媒甲醇穿透測試

觸媒甲醇穿透測試係於 0.5 M 甲醇/0.1 M 過氯酸混合電解液中進行，於電解液中先通以氮氣半小時再將工作電極置於浸於該電解液中以掃描循環伏安電位圖(cyclic voltammetry, CV)30 圈，其後再將氧氣通入電解液中約 20 分鐘後於飽和氧氣氣氛下量測觸媒 ORR 活性。實驗詳細步驟如圖 2.3.5 所示。



圖 2.3.5 觸媒甲醇穿透測試流程



## 2.4 PdCFe/C 樣品之鑑定與分析

本研究乃利用含浸法配合高溫還原退火之方式以合成具氧氣催化活性且具高抗甲醇毒化特性之陰極觸媒，於樣品特性分析方面主要涵蓋三大部分：

- (1) 材料結構鑑定：長程有序晶體結構、粉體之結晶性並且配合 GASA (general structure analysis system) 軟體進行理論計算以得晶格常數之相關訊息。
- (2) 吸收光譜特性分析：包括金屬氧化態、原子所處配位環境、原子為曲結構等。
- (3) 電化學活性分析：氧氣還原反應、於富含甲醇之電解液中模擬甲醇穿透測試等。

本研究涵蓋之分析技術如下所述：

以 X-光粉末繞射儀 (X-ray diffraction; XRD) 鑑定樣品之純度與其長程有序之晶體結構；利用循環伏安電位儀 (cyclic voltammetry; CV) 分析觸媒氧氣催化活性及抗甲醇穿透特性，並將於不同轉速下掃描之之氧氣還原極化曲線配合塔弗方程式 (Tafel equation) 以計算於真實反應中氧氣分解所轉移之電子數目以建立可能之催化機制；以穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope; TEM) 進行樣品晶格影像 (lattice image) 分析與比較粒徑大小之差異性；以 X 光吸收光譜儀 (X-ray absorption spectroscopy) 分析觸媒粒子中特定原子之氧化數及結構對稱性 (structural symmetry)，於延伸 X 光吸收精細結構 (extend X-ray absorption fine structure, EXAFS) 部份則藉由傅立葉轉換極加權將吸收光譜 EXAFS 分別轉換成  $K$ -及  $R$ -空間之震盪配合配適 (fitting) 之方式進行理論計算以某特定原子周圍包括配位數 (coordination number)、鍵長 (bond distance) 及熱震動參數 (Debye Wall factor) 等結構參數以建立觸媒

合成過程之可能形成機制。茲將各實驗儀器分析之過程與原理分述於下列各節。

#### 2.4.1 粉末 X 光繞射儀(X-ray powder diffractometer ; XRD)<sup>(25),(26)</sup>

根據電磁學原理，當高速帶電粒子於撞擊金屬靶之減速過程中會釋放電磁波並且釋放出具高能量之電磁波，而波長介於  $10^{-12} \sim 10^{-8}$  nm 之電磁波則稱為 X 光。目前產生 X 光之方式主要係以經高壓加速之電子撞及陽極靶材，由於加速電子上靶材之阻擋而減速，其動能之損失將以 X 光之形式釋出。高速電子撞擊原子時由於能量之傳遞將趨使原子離子化，原子內層之電子因激發游離後外層電子將躍入填補，其不同軌域之能階差將決定所釋出 X 光之波長，粉末 X-光繞射儀(XRD)乃經由工作電壓為 40 kV 之電子槍產生加速電子並撞擊金屬靶材，以銅靶為例，高能電子撞擊銅靶並游離 K 層(1s)電子使之產生電洞，依據吸收選擇定律，電子之能階躍其角動量子數之變化必須為 $\pm 1$  ( $\Delta l = \pm 1$ )，故 K 層之電洞將由 L 層(2p)之電子填補即  $2p \rightarrow 1s$  轉移，並伴隨 X 光釋出，如圖 2.4.1 所示。此段波長之 X-ray 定義為  $K_{\alpha}$ ，波長為 1.5418 Å，同理  $3p \rightarrow 1s$  則定義為  $K_{\beta}$ ，波長為 1.3922 Å；一般就能量而論， $K_{\alpha}K_{\beta}$  之強度較強，而  $K_{\beta}$  較  $K_{\alpha}$  之能量為高。但由  $2p \rightarrow 1s$  之轉移中，因 2p 軌域具二種不同型式之自旋態，故產生  $K_{\alpha 1}$  與  $K_{\alpha 2}$  兩特性光。一般  $K_{\alpha 1}$  與  $K_{\alpha 2}$  由於能量相差過近，故難以分離，但易與  $K_{\beta}$  分辨。一般常使用鎳單色光濾片即可將  $K_{\beta}$  濾除。

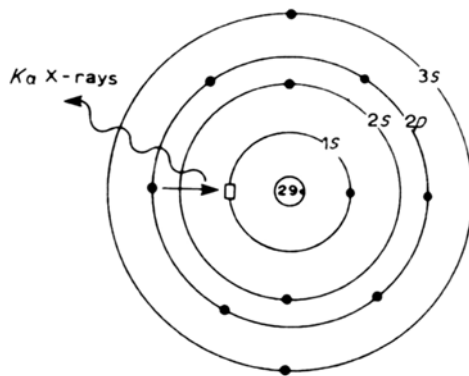


圖 2.4.1 X 光原理示意圖<sup>(25),(26)</sup>

1895 年德國物理教授倫琴(W. C. Roentgen)，圖 2.4.2 (a)，於陰極射線實驗中發現一種無法以肉眼觀測但可穿透物質之射線，因不知其名故稱之為 X 射線，一般俗稱為 X 光。1912 年愛華德(P. P. Ewald)與勞厄(Max Laue)，圖 2.4.2 (b)，提出關於光波於結晶物質中行進之相關理論，勞厄對愛華德利用晶體為間隔( $10^{-10}\text{m}$ )之三度空間震盪器觀念特別感興趣，遂引發以晶體作為 X 光繞射之理想光柵靈感；1912 年布拉格父子(W. H. Bragg and W. L. Bragg)，圖 2.4.2 (c)嘗試以粒子被晶面彈性反射之觀念解釋此 X 光繞射現象並利用其實驗結果測定氯化鈉晶體結構，此乃歷史上首次以實驗確定晶體結構，同時亦奠定 X 光繞射技術於晶體學研究上重要地位。



圖 2.4.2 (a) 倫琴(W. C. Roentgen)、(b) 勞厄(Max Laue)與(c)小布拉格(W. L. Bragg)<sup>(26)</sup>

根據布拉格父子之理論，繞射現象係由於光因晶面反射所致，其反射現象與鏡面反射一致，入射角等於反射角(見圖 2.4.3)且於某些散射角下由於相鄰晶面散射波彼此相位相同、光程差為波長之整數倍因而產生建設性干涉及著名之布拉格定律(Bragg's law)，如式 2.1 所示：

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad 2.1$$

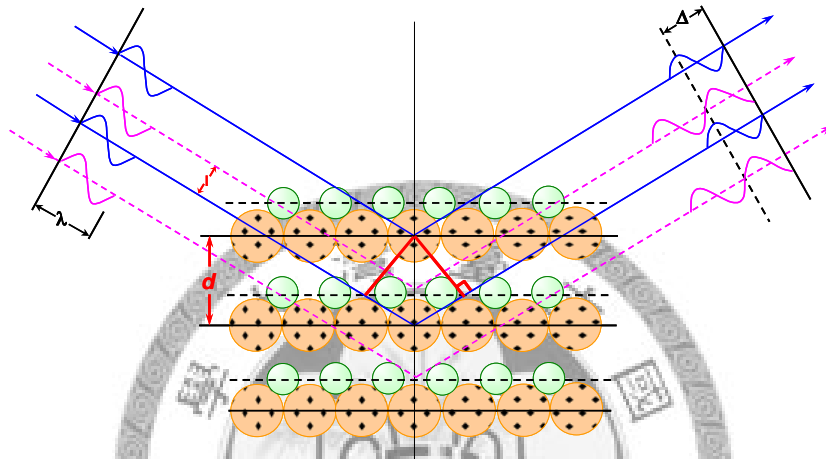


圖 2.4.3 X 光繞射之示意圖<sup>(27)</sup>

一般而言，晶體結構中不同指向之結晶面可以密勒指數(Miller index)表示，其中hkl為各晶面之指標。由於不同晶體結構之晶面間距(d)有所差異，因而存在不同組合之繞射角( $2\theta_{hkl}$ )。晶體繞射除須滿足布拉格繞射條件外，亦受晶體對稱性影響，原子因彼此之對稱關係而限制某些繞射之現象稱為消光條件，X光照射需於某特定之入射角才會出現繞射，因此決定於晶胞之形狀、大小與對稱性；此外，晶胞內組成原子不同時，因各原子對X光散射能力相異，故結構相同亦會造成不同之繞射強度。基本上晶體之X光繞射實驗提供兩項重要訊息：一為繞射峰之位置 $2\theta$ ，二為繞射峰之強度(I)。第一項訊息提供了晶體之晶胞形狀大小(即晶格參數)之資料；第二項訊息則提供了晶體內部組成原子種類與位置之資料。隨材料之晶體結構與組成變化，每晶體此兩項資料各

不相同，如同人類指紋一般，因此可藉由X光之繞射分析用以決定材料為何種礦物晶體或結晶材料。材料於X光繞射之下，不同結晶化合物將產生相異之 $\{2\theta_{hkl}, I_{hkl}\}$ 組合，稱為繞射圖譜。<sup>(27)</sup>

本研究採用 PANalytical 公司之 X'Pert PRO 型 X 光粉末繞射儀進行結構鑑定，如圖 2.4.4 所示，X'Pert PRO 型 X 光粉末繞射儀光源之靶材為銅靶(Cu)，波長為  $K_{\alpha}$ ，偵測器為固態偵測器(solid state detector)，X 光管(X-ray tube)部分所用狹縫分別為 2 mm 及 4 mm，偵測器部分之狹縫則分別為 0.5 mm 與 0.3 mm。數據量測方式乃以連續掃描(continuous scan)鑑定樣品為單相結構。



圖 2.4.4 X'Pert PRO 型 X 光粉末繞射儀

## 2.4.2 電子顯微鏡 (Electron microscopy) <sup>(28)</sup>

電子顯微鏡放大成像之基本原理乃將高能電子與固體樣品作用，根據其所產生背向散射電子(back-scattered electrons)及二次電子(secondary electrons)加以分析以得影像；背向散射電子部分，通常材料組成原子越重，彈回電子亦越多；二次電子部分則係因原子軌域中之電子被加速電子撞擊而激發產生並且將同時伴隨特定波長之歐傑電子(Auger electron)及 X 光生程，此刻定波長之電磁波將提供原子種類與原子之多寡等訊息，如圖 2.4.5 所示，經儀器偵測，即獲得樣品表面之型態與原子結構。

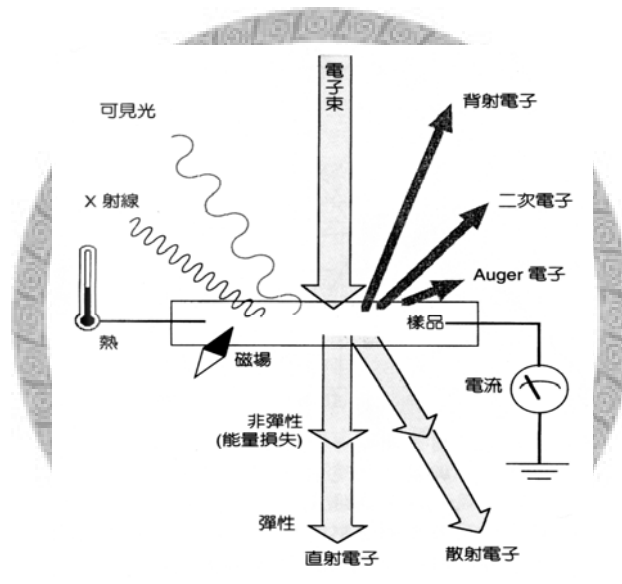


圖 2.4.5 電子與物質作用產生之訊號 <sup>(28)</sup>

穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope ; TEM)主要涵蓋四大部分：(a)照明設備－電子槍與聚光鏡，(b)試片室(specimen)，(c)成像電磁透鏡設備涵蓋物鏡(objective lens)、中間鏡(intermediate lens)與投影鏡(projective lens)與(d)影像偵測與記錄系統。於穿透式電子顯微鏡中藉由調控物鏡電流可改變磁場大小進而控制聚焦程度並以電磁線圈控制電子束進行方向，陽極與陰極之電壓差調控電子之入射能量將電子束射至樣品上之較大範圍，並使用電磁鏡頭，偵測穿透薄樣品之電子信號並放大成像，以分辨其中微小結構；當電子束撞擊試片時產

生(1)穿透電子，材料組成原子越重，穿透電子愈少，(2)X-光及歐傑電子可反映原子種類與原子之多寡，與(3)電子繞射(electron diffraction)，穿透試片之繞射電子，可反映原子之面間距離，並用以形成影像之繞射明暗對比<sup>(29)</sup>；根據萬有曲線<sup>(30)</sup>(universal curve, 如圖 2.4.6 所示)，電子穿透深度受其本身入射能量影響極大，故 TEM 試片厚度需精確調控，否則繞射電子幾乎被吸收而無法觀察。

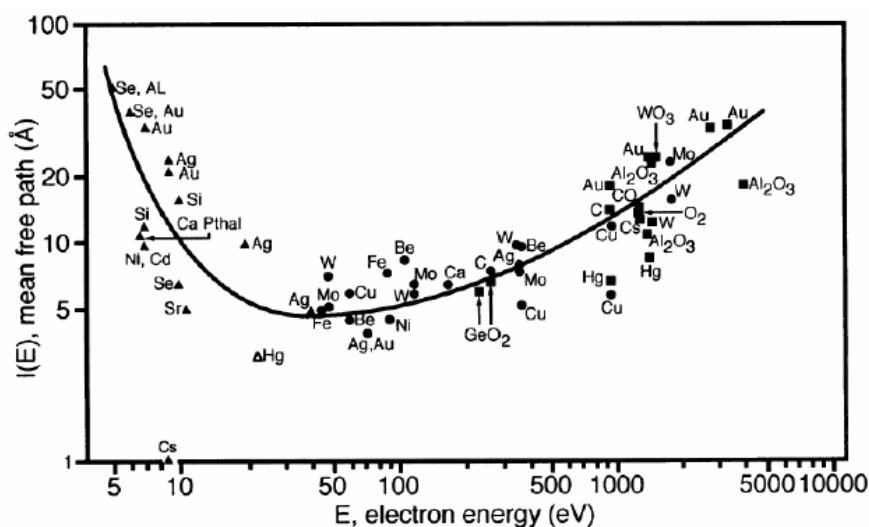


圖 2.4.6 萬有曲線(universal curve)<sup>(30)</sup>

TEM 之成像模式大略可分有兩種，一種為基本之放大成像模式，偵測透過樣品之電子並於螢光屏上成像如圖 2.4.7 (a)，另一種為繞射模式，乃將電子聚焦後入射樣品之特定區域上，經中間像選區光柵於螢光屏上形成微小區域之繞射圖樣如圖 2.4.7 (b)所示：<sup>(31)</sup>

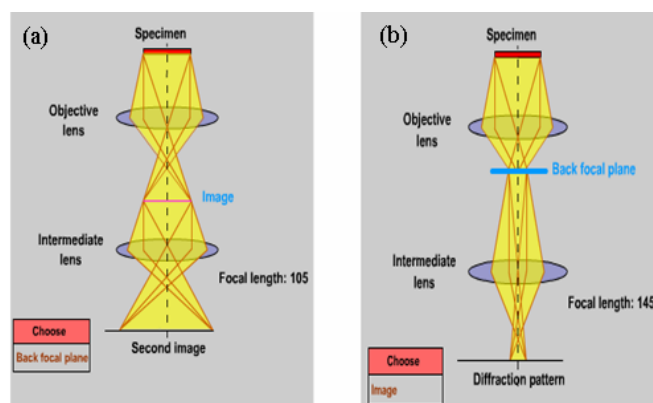


圖 2.4.7 TEM (a)繞射成像圖；(b)影像成像圖<sup>(31)</sup>

本研究所使用之儀器為 JEOL 2000EX 穿透式電子顯微鏡，工作電壓為 200 KV，其點解析度: 2.1 Å、線解析度:1.02 Å，試片置入方式為頂入式(top entry)，所使用之銅網為 FCF-200，銅網表面具一碳薄膜，樣品製備方法係將粉體先行分散於乙醇溶液中並經由超音波震盪器中震盪以得均勻分散之溶液，爾後以滴管汲取少量樣品溶液，滴於銅網上，將此銅網至於室溫中自然乾燥即完成 TEM 樣品之製備。





### 2.4.3 循環伏安電位儀 (Cyclic voltmmetry ; CV) <sup>(32)</sup>

伏安法主要為藉由對分析物施加一電位後，觀察其電流之變化，再藉由電位與電流之關係圖，即可得到電化學相關資訊。電流之產生，主要為電子轉移所造成，故對於不同之分析物而言，因其分子軌域能階之不同，發生反應電位亦有所不同。而循環伏安法之原理則藉由工作電極提供一三角波形式之電位掃描，如圖 2.4.8 所示，當電位掃描至特定處，溶液中之分析物種隨即開始發生氧化或還原反應，如圖 2.4.9 所示，藉由 CV 電位對時間與電流之關係曲線，可瞭解氧化還原反應之起始電位，利用峰電位與峰電流隨掃描速率之變化情形以評估物質之電化學特性，以利於反應機構之推導，於 CV 圖形中亦可得知電極觸媒之活性面積、氧化/還原標準電位、反應速率大小以及各種動力學之之資訊，對於反應中間產物之偵測尤其有效。

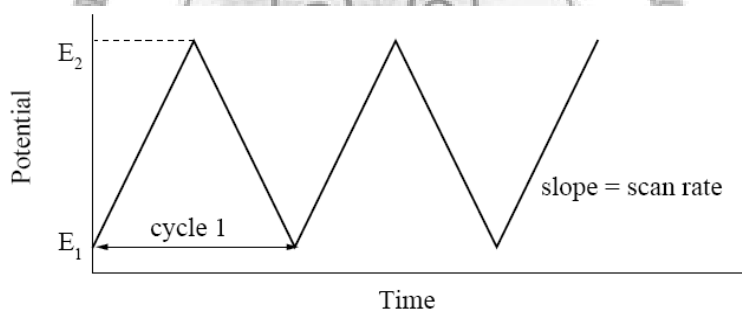


圖2.4.8 循環伏安法之波形圖<sup>(32)</sup>

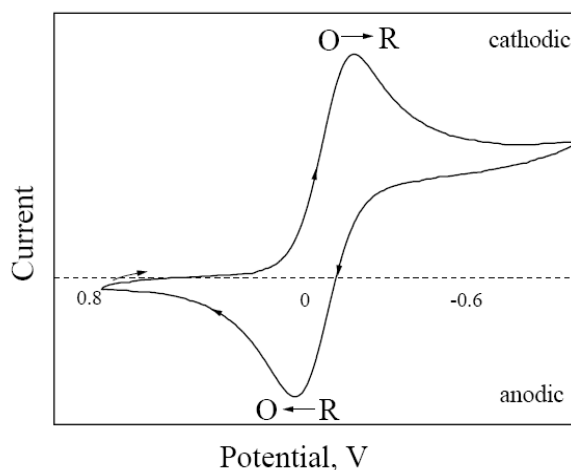


圖2.4.9 循環伏安法之電流圖<sup>(32)</sup>

電流-電壓極化(亦稱為過電位)曲線之分析主要偵測於特定電壓變化時其所對應之電流變化特性；隨電壓之變化，其所對應之電流變化量越小則表電極之工作情況越穩定，故得以以電流-電壓曲線( $I-V$  curve)判斷電極裝置之工作效應。

由於電化學測試當中一些不可逆之電位損失故造成實際電池之電位較理論電位為低，此電位損失現象之成因有三，活化極化、阻抗極化及濃度極化，理論電位扣除此三項極化現象所造成之電位降落即為實際電位。

如圖2.4.10所示，極化曲線中主要分為三大區段，於活化極化( $\eta_{ac}$ )部分，其主要因反應物所生成之產物或反應中間物吸附於電極表面造成電極表面因此些物種覆蓋工作區域而阻擋減緩電化學反應速率以致電位下降，此種極化現象與觸媒本生之電化學催化活性相關；於阻抗極化( $\eta_R$ )部分，由於電子於電極中之傳導及離子於電解液中之流動現象致使甚至由於觸媒本身之雜質均會造成電池之內電阻增加，此種極化現象與電池之結構相關並且均遵守歐姆定律；濃度極化( $\eta_c$ )部分，當電極反應速率過快(即電流輸出相當大時)反應物抑或是反應中間物無法從電解液中即時供給、產物無法由電極之工作區域即時移除時，產物及反應物於傳遞方向上將造成濃度梯度，當電極表面之濃度迅速降低時電極所表現之電流電壓輸出亦將降低，故若要維持較高之電流輸出則需損失更多電極電位。<sup>(33)</sup>

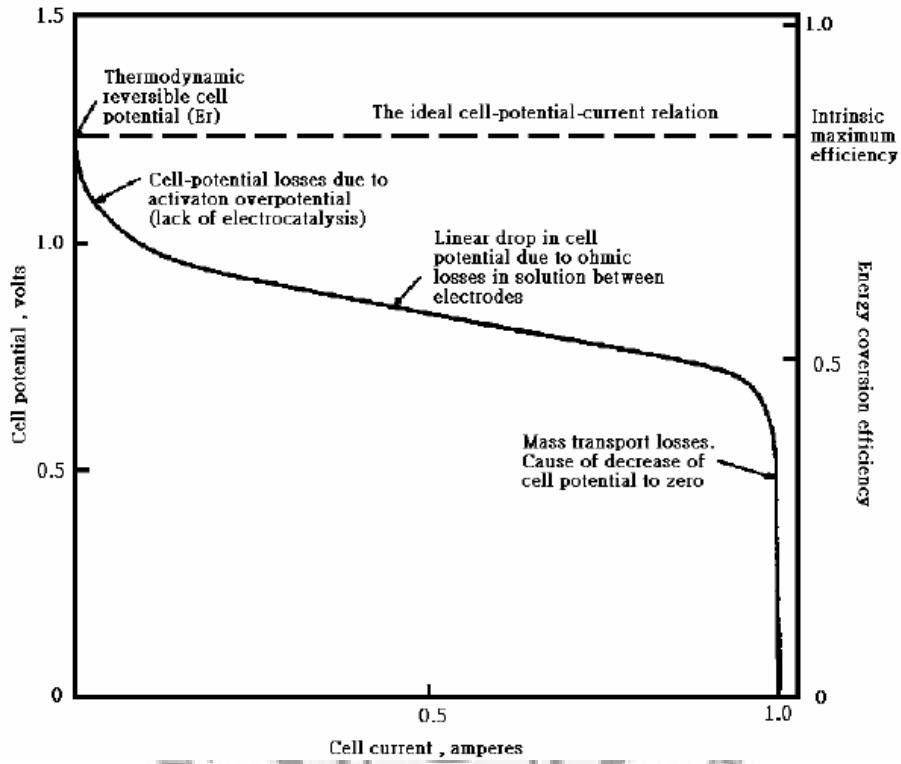


圖2.4.10 標準電池電位及效能對電化學電流反應之主要極化損失<sup>(33)</sup>

#### 2.4.4 同步輻射光源<sup>(34)</sup>

1947 年美國通用公司於同步加速器上意外發現輻射出光，此種輻射光之波長範圍涵蓋光紅外線、可見光、紫外線與 X 光，由於此種輻射首次於同步加速上被觀察到，故命名為同步輻射。同步輻射乃指運行速度接近光速之電子受加速而產生之輻射電磁；早期之化學家與物理學家利用高能物理研究之空檔使用同步加速器放射之輻射進行基礎研究，此種寄生式之同步輻射乃稱之為第一代同步輻射光源，美國康乃爾大學之加速器(Cornel high energy synchrotron source；CHESS)即屬於此一類型；同步輻射光源乃因具下列幾項優點故被視為極優良之研究光源：

1. 強度極高，穩定性佳
2. 光源波長連續、可調與範圍寬廣
3. 具偏振性
4. 具時間脈波性
5. 準直性佳
6. 光束截面積小

1970 年代，科學家逐漸認為同步輻設為優異之研究光源，故紛紛興建同步輻射專用之加速器，此時稱為第二代同步輻射加速器，位於日本筑波之光子工廠加速器(photon factory；PF)即屬於此一類型；1980 年代，科學家們於加速器中加入插件磁鐵(insertion devices)，同步輻射光之光強度得以提高至一千倍以上，世界上第一座「第三代同步輻射光源」位於法國，乃由歐洲各國合資興建之歐洲同步輻射設施(European synchrotron radiation aacility；ESRF)，並於 1992 年啟用，第二座則為 1993 年與我國同步輻射中心同時啟用之勞倫斯國家實驗室先進光源 (advanced light source；ALS)。<sup>(35)</sup>

如圖 2.4.11 所示，其為同步輻射設施之配置圖，主要分為三大部份，注射器、儲存環及光束線；注射器之功用為藉以直線型加速器與增能環將電子迅速加速至接近光速( $\sim 0.9999999$  倍光速)，爾後經由傳輸線(連接儲存環與增能環)，將增能環之電子束注入儲存環中儲存；儲存環之主要功能為儲存高能電子使電子能夠於固定環形軌道上持續放出穩定之同步輻射光，儲存環中配置各種不同磁鐵以驅使電子偏轉及維持同一軌道運轉，儲存環中之電子須於超高真空之軌道運行以避免與空氣分子碰撞而耗損以增加電子束之運作時程，此外於儲存環中亦裝配高頻系統以補充電子因輻射所耗損之能量上；理論上於每一電子束偏轉處均可開一窗口並利用導管及光學原件將同步輻射光導引至實驗站以利實驗進行。

同步輻射光源為唯一能提供波長連續、可調變能量範圍寬廣(從真空紫外光至 X 光)之光源，並具光點小、亮度高與準確性佳等特性，為 X 光吸收光譜學研究不可或缺之重要光源。

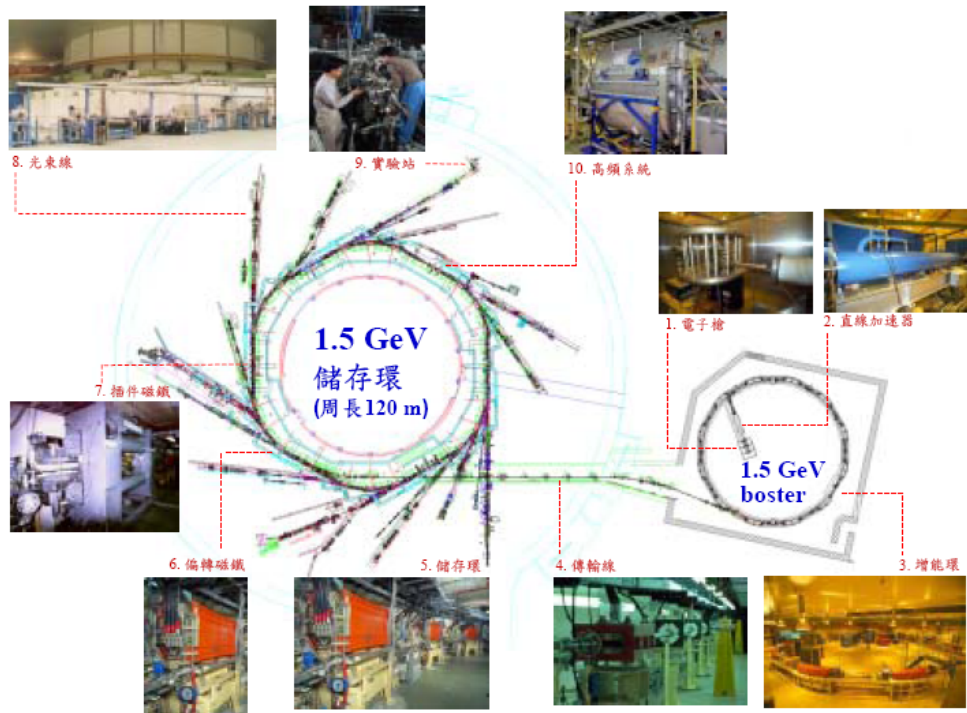


圖 2.4.11 同步輻射光源設施<sup>(35)</sup>

## 2.4.5 X 光吸收光譜 (X-ray absorption spectroscopy ; XAS)<sup>(36)</sup>

X 光吸收光譜之偵測主要依據物質對 X 光之吸收係數  $\mu$  與該物質之 X 光吸收總截面積 (total cross section) 成正比關係藉掃描某特定波段範圍以得吸收度相對於不同能量之特性圖譜，典型 X 光吸收光譜實驗裝置如圖 2.4.12 所示。其中包括單光器以利調控同步輻射光之能量範圍、X 光偵測器之氣體游離腔以偵測吸收度之變化；一般量測樣品係使用穿透模式以得較佳品質之數據，而當樣品濃度過低時則使用螢光模式偵測以求偵測極限之提升。

如圖 2.4.12 所示，吸收光譜之量測乃由強度  $I_0$  之 X 光入射至樣品此時部分 X 光將被吸收，若設吸收量為  $dI$ ，樣品吸收厚度為  $dx$ ，吸收係數(absorption coefficient)為  $\mu(E)$ 則吸收量與吸收厚度之關係可以式 2.2 及式 2.3 表示：

$$dI = -\mu(E)I dx \quad (2.2)$$

將上式進行積分則可得  $I$  與  $I_0$  之關係式，如下所示：

$$I = I_0 \exp[-\mu(E)x] \quad (2.3)$$

根據所得之吸收光譜圖並藉由配合適當之理論計算及配適(fitting)即可推知物質之原子結構與電子能態等訊息，由於 X 光吸收光譜可針對各種形式之材料，涵蓋結晶態固體、非晶態固體、液態、氣態等材料進行研究、樣品並不須具備長程有序之結構、具元素專一(element specific)與選擇(selective)之分析特性、測量容易且快速及可進行臨場(in-situ)之量測等優點其將對於物質結構解析有相當大之助益。

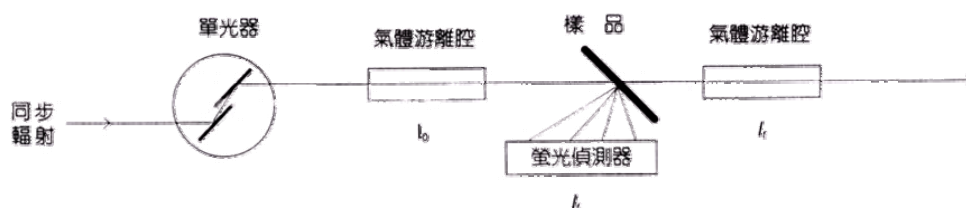


圖 2.4.12 典型 X 光吸收光譜實驗裝置圖<sup>(36)</sup>

如圖 2.4.13 所示，電磁波之平均自由徑將隨入射能量不同而相異，根據萬有曲線，低能量之電磁波穿透深度較深，如圖 2.4.13(a)所示，由於光激發較內層之電子游離並向外行進，於其行進路徑周圍散射原子分布較密集，故以多次散射(multiple scattering)為主。而高能量之電磁波則以一次散射(single scattering)為主，如圖 2.4.13(b)所示。藉由分別掃描低能量與高能量之吸收光譜並進行理論計算將對於物質結構解析有相當大之助益。

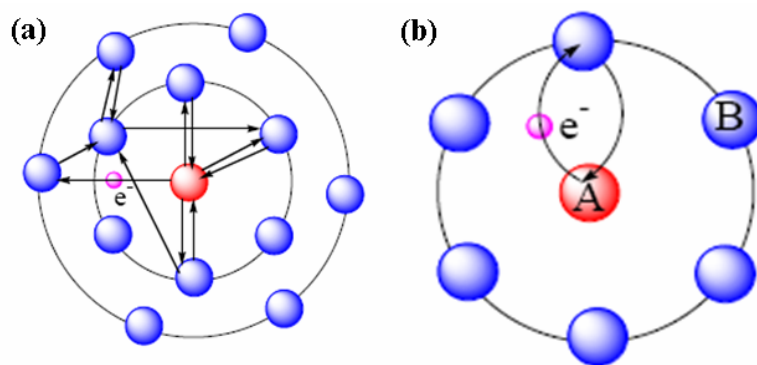


圖 2.4.13 電子(a)多重散射與 (b)一次散射示意圖<sup>(36)</sup>

X 光吸收光譜主要可分為二大部分，低能量區段為近邊緣結構較高區段屬細微結構之解析，其所含之物理意義及功能如下所示：

1. X 光吸收近邊緣結構 (X-ray absorption near edge structure, XANES)：<sup>(37)</sup>

光子能量大於電子束縛能 50 eV 之吸收光譜稱為 X-光吸收近吸收邊緣結構(XANES)，此區域主要為核心電子被激發至外層空軌域時，受到鄰近周圍原子之多重散射(multiple scattering)所造成，於此能量區段之吸收光譜將隨分子內中心吸收原子之對稱性、氧化數與鍵結原子之不同而呈現不同之吸收特性；由於核電子之吸收邊緣(absorption edge)將隨吸收原子種類與能階而異，故每一原子亦或是分子均有其特定之吸收能量，其如指紋一般可用於鑑定吸收物種之種類。



以主量子數分類，電子由主量子數為 1 之能階，即 1s 軌域激發之電子，此吸收稱之為 K 邊緣吸收(K-edge absorption)；由主量此為 2 之能階，即 2s 與 2p 軌域激發之電子，稱之為 L 邊緣吸收(L-edge absorption)吸收，往下則以此類推，如圖 2.3.6 所示，一般而於具正值氧化數(陽離子)之物種將使吸收邊緣向較高能量偏移且其偏移量與氧化數成正比，與中性原子相較，通常氧化數增加一相對應於 1.5eV 之正偏移量，故可藉由比較標準品價數相對於吸收邊緣之偏移量與待測樣品之吸收邊緣位置以得特定元素之氧化態。各分子或原子均具特定之 X 光吸收光譜，如同指紋一般，故可藉 XANES 之技術精確判定分子中之原子種類與特性。

近年來，X 光吸收近邊緣光譜已成為研究物質電子能態與原子結構之重要技術，針對吸收原子之電子性質，如電子結構、吸收原子之電荷密度、氧化價數與過渡金屬之 d-軌域電子占有率，以及吸收原子所處之晶位對稱性等進行瞭解與比較。

2. 為延伸 X 光吸收細微結構(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)：<sup>(38)</sup>

自核電子吸收邊緣起約 50 eV 起至 1000 eV 甚至更遠之光子能量區域稱為延伸 X 光吸收精細結構，此區域光譜之形成主要源於核心電子被激發至外層之連續態，再受鄰近周圍原子之散射所造成，當 X 光能量將原子之核心電子激發至連續軌域並使其形成光電子而脫離吸收原子時，若緊鄰之吸收原子周圍存有其他散射原子，則向外行進之光電子將被此些緊鄰原子反射，由於入射光電子波與因散射產生之光電子波產生干涉現象並且此隨著入射與散射光電子波間相位之差異將形成建設性(constructive)干涉抑或是破壞性(destructive)干涉(如圖 2.4.14 所示)，吸收係數之大小亦將隨干涉程度之變化而變化，於中心原子與鄰



近原子特定距離下，相位差隨入射光子能量呈現週期性變化，EXAFS 光譜一般僅用以獲得距中心原子  $5\text{\AA}$  之內之局部結構。藉由 EXAFS 光譜，可獲得中心吸收原子與鄰近原子間距離( $R_j$ )、配位數( $N_j$ )與無序化之程度( $\sigma^2$ )與原子種類(由  $F_j(k)$  隨  $k$  之變化趨勢可大致研判)等可測得吸收原子周圍之局部( $<5\text{\AA}$ ) 幾何結構短程有序結構。

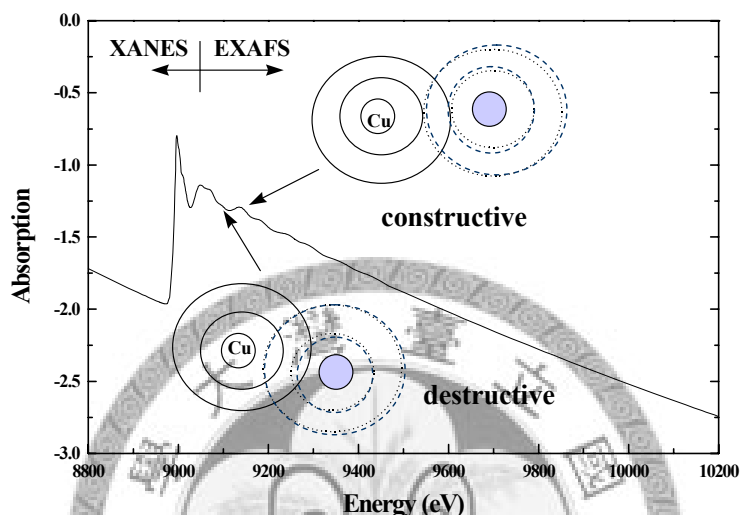


圖 2.4.14 入射與反射光電子波間相位差之干涉示意圖<sup>(38)</sup>

本研究所得之吸收光譜乃於國家同步輻射研究中心 01C2 實驗站進行其光束線配置如圖 2.4.15 所示，01C2 實驗站採用同步輻射光為其光源，其能量範圍為 6-33 keV，光徑大小為  $0.12 \times 0.012\text{ mm}$ ，同步輻射為接近光速之電子受加速度而產生之電磁波，其可提供連續波長、可調能量範圍寬廣(從紅外光至 X 光)之光源，並具光點小、強度高、準直性佳等特性，極適合用於分析奈米材料之結構。

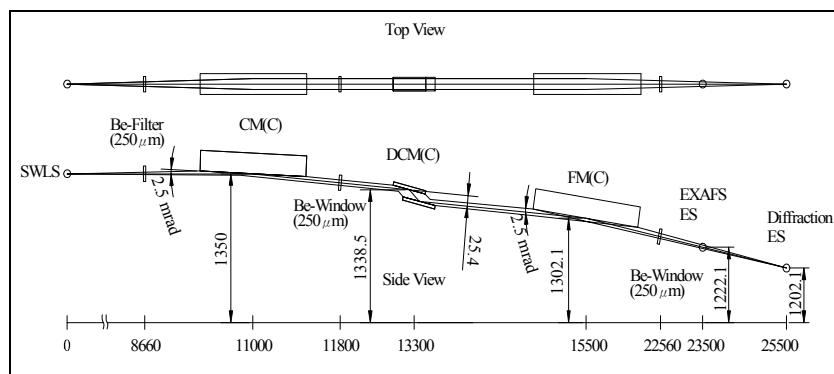


圖 2.4.15 同步輻射中心 01C2 光束線光學元件配置圖<sup>(35)</sup>

## 2.4.6 感應耦合電漿-原子發射光譜儀 (Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer ; ICP-AES)<sup>(39)</sup>

ICP-AES 為以感應耦合高頻電漿為光源之原子發射光譜裝置，如圖 2.4.16 所示，儀器內部主要包括高頻電漿激發源、等離子炬管、進樣系統、分光系統、測光系統及數據處理系統；如圖 2.4.17 所示其為感應耦合高頻電漿激發源，此組件主要由三支同心軸石英管所組成，依序分為外層管(outer tube)、中層管(intermediate tube)及內層管(inner tube)於電漿火炬(torch)周圍並環繞與高頻產生器(high-frequency generator)連接之感應線圈(induction coil)以向耦合線圈提供高頻能量，於耦合線圈中心具等離子炬管置內通冷卻氣流、輔助氣與載子氣流並於炬管中產生高頻電磁場。感應電漿之引燃係經微電火花將部分氬氣電離並產生電子與離子，由於電子於高頻電磁場中獲高能量並經碰撞將能量轉移給氬原子，因而使氬氣進一步電離並生成更多電子與離子；導電氣體因受高頻電磁場作用故形成與耦合線圈同心之渦流區，強大之電流將產生高熱將氣體加熱並因而形成火炬形狀之可自持電漿，樣品由載氣引入霧化系統進行霧化，以氣溶膠形式進入軸向通道，於高溫與惰性氬氣氣氛中，氣溶膠微粒被充分蒸發、原子化、激發與電離，被激發之原子與離子將釋出該物種所具之特性發射原子譜線及離子譜線，

藉由分光儀將各待測元素發射之特徵譜線分離並經游真檢系統檢測即可得該樣品之成分及含量資訊。

本研究採用之儀器為國立清華大學貴儀中心之同時式光譜儀，廠牌與型號為美國 Jarrell-Ash，ICAP 9000，波長為 170-800 nm，可分析之元素約達 80 個，大多數元素偵測極限可低達 ppb。

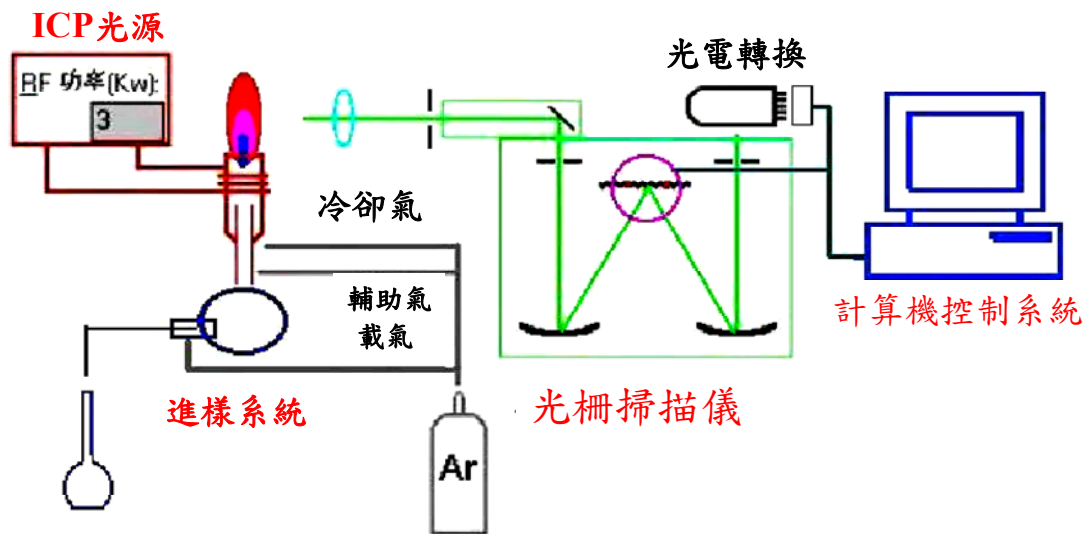


圖 2.4.16 ICP-AES 架構原理圖<sup>(2)</sup>

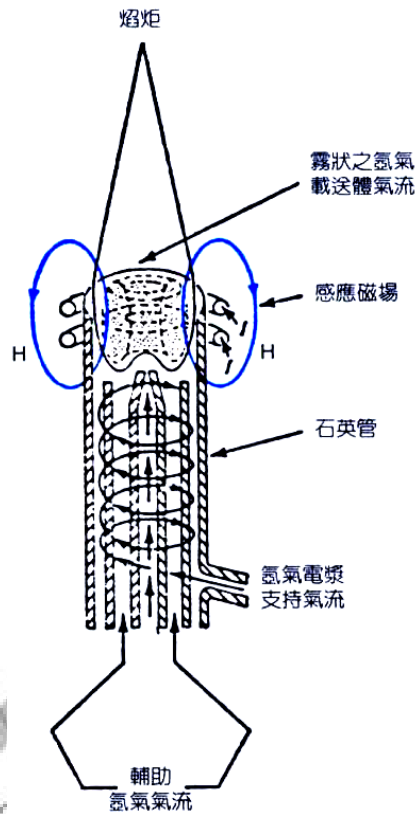


圖 2.4.17 感應耦合電漿激發源之構造示意圖<sup>(39)</sup>

### 2.4.7 能量散布 X 光光譜儀(Energy dispersive X-ray spectrometer ; EDS)<sup>(40)</sup>

樣品元素之確切比例乃為分析之必要，能量散布X光光譜儀(energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)可快速偵測試片所含元素之特性X光光譜，特性X光之成因為原子內層電子因X光激發後外層電子為維持最低能量狀態而填入內層電子空缺並放出相當於該兩能階能量差之X光，故偵測其所釋出特性光之能量及波長即可得該元素組成，而EDS量測過程中亦會伴隨另一種X光，稱為連續X光。其乃因入射電子於接近原子核時受其庫倫電場減速而釋放能量後產生，為一連續之X光光譜，典型之X光光譜即由此兩種X光組合而成，各能階差產生之特性X光之命名方式如圖2.4.18所示，而連續X光則無代表任何訊息，反而形成背景雜訊，而降低EDS能譜之靈敏度。

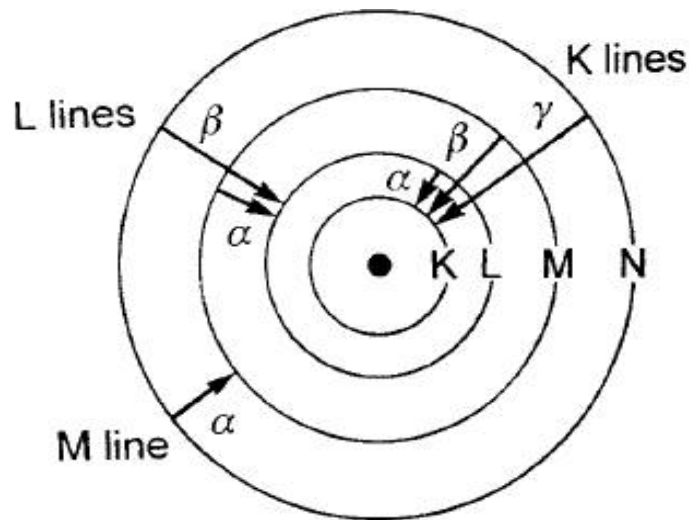


圖2.4.18 特性X光之命名方式<sup>(40)</sup>

能量散布 X 光光譜儀其最佳之分析偵測範圍為 3 ~ 10 KeV, 3 KeV 以下之能量區段因常發生光譜峰重疊問題以至於成分解析精準度降低, 而於 10 KeV 以上高能量區段則因 X 光於未充分轉換為電子電洞對且部分 X 光已穿透偵測器而無法被計量; EDS 控制系統電腦中已貯存每一個元素 X 光光譜資料故對於預測元素, 首先指出該元素 X 光特性所在再與光譜波峰所對應能量比對即可判斷該元素是否存在。

本研究所使用之儀器為 EDAX DX4 energy dispersive X-ray spectrometer, 實驗須於真空下操作, 儀器以固定能量之電子束(15 KeV) 偵測器所接收而獲得所須光譜, 因不同原子產生之 X 光能量相異, 故可由 X 光光譜對該樣品進行定性或定量分析。

### 第三章 結果與討論

本研究第一部分為利用含浸法並配合還原氣氛下高溫熱處理製程以製得具高抗甲醇毒化且具新結構之 PdCFe/C 三元觸媒，本研究以鈀金屬為主體晶格並於主體晶格中摻雜鐵原子，觸媒粉體透過不同摻雜量之鐵原子以比較其不同氧氣還原反應 (oxygen reduction reaction, ORR) 活性及甲醇毒化等問題。有鑒於非白金觸媒於酸性電解液下操作其觸媒將受酸蝕作用而流失，故本研究第二部分嘗試以還原法於觸媒表面沉積金單層(monolayer)以提升觸媒本體抗酸能力。本研究全部樣品皆經過三階段分析步驟，分別敘述如下：

第一階段為材料結構鑑定觸媒物性分析：

- (1-1) X-光繞射光譜儀(X-ray diffraction, XRD)；
- (1-2) 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope, TEM)；
- (1-3) 吸收光譜(X-ray absorption spectroscopy, XAS)；
- (1-4) 表面電位分析(Zetasizer analysis)；
- (1-5) 能量散布 X 光光譜儀(Energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)；
- (1-6) 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, ICP-AES)

第二階段為觸媒催化特性分析：

- (2-1) 循環伏安電位(Cyclic voltammetry, CV)；
- (2-2) ORR 極化曲線分析(ORR polarization curve)；
- (2-3) 甲醇穿透測試(Methanol cross over test)；
- (2-4) 抗酸測試(acid resistance test)；
- (2-5) 塔弗曲線測試(Tafel curve test)

### 3.1 材料結構鑑定觸媒物性分析

本研究所合成之鈀鐵系列觸媒首度於 2006 年由 Shao<sup>21</sup> 等人於 *J. Am. Chem. Soc.* 中發表，於其研究結果揭示鈀-鐵相對莫耳比為 3:1 時 (Pd<sub>3</sub>Fe) 較商用之鉑金屬觸媒具高催化活性。然而，此研究並未探討其再現性與經過多次循環之穩定性，其結果仍有待商榷。故本研究針對於鈀主體晶格中藉摻雜不同之鐵原子以製得合金觸媒並對其特性做更進一步之探討。

#### 3.1.1 PdCFe/C 觸媒晶體結構分析

此系列觸媒為利用含浸法合成以鈀為主體晶格之鈀碳鐵三元觸媒，其晶體結構如圖 3.1.1 所示，為立方晶系(orthorhombic)，其空間群(space group)為  $Pm\bar{3}m$ ，P 表簡單晶格(primitive cell)；m 即沿 a 軸方向具與 a 軸方向一致或垂直之鏡面(mirror plane)； $\bar{3}$  即沿 [111] 方向具-3 旋移軸(screw axis)；m 即沿 [110] 軸方向具與 [110] 方向一致或垂直之鏡面(mirror plane)。JCPDF 標準圖譜編號為 65-3253。如圖 3.1.2(a) 所示，其為 PdCFe/C 系列觸媒之 XRD 繞射圖譜，由圖揭示添加不同含量之鐵(相對莫耳百分比自 10% 至 30%) 隨鐵濃度增加並無任何雜相存在，此可證明實摻雜鐵原子之 PdCFe/C 觸媒粉體皆為 Pd<sub>3</sub>Fe 之純相。為進一步研究其晶格變化，圖 3.1.2(b) 乃將主要(111)繞射峰之圖譜放大，如圖揭示(111)繞射峰隨鐵添加量遞增而往高角度偏移，根據布拉格繞射原理： $2d\sin\theta = n\lambda$ ，PdCFe/C 系列觸媒之晶格將隨鐵參雜量增加而逐漸縮小，且若兩金屬原子之取代為隨機取代，則將形成無序結構雙金屬之合金(random alloy)，且其繞射峰將呈現立方面心之特徵繞射峰，僅其繞射峰位置存在位移之趨勢。如圖 3.1.3 所示其為圖 3.1.2 之 XRD 圖配合 GSAS(general structure analysis system) 軟體進行結構精算所得之晶格常數隨鐵添加量變化趨勢圖，如計算結果揭示，Pd-Pd 鍵長(bond

distance)隨鐵添加量增加而逐漸降低並呈現一線性變化趨勢。根據 Vegard 定律<sup>(41)</sup>，固態材料因摻雜不同大小離子半徑之元素，使其結構產生膨脹或壓縮進而將影響晶格體積之變化；因鐵原子之原子半徑(1.27 Å)較鈀原子(1.38 Å)為小，鐵原子於鈀主體晶格中進行取代而導致主體晶格壓縮晶格常數隨之下降。此外，隨鐵添加量遞增取代量將隨之提升晶格常數之下降量亦隨之加劇，由以上證據可證實鐵原子的確取代鈀金屬之位置，並且形成合金結構。

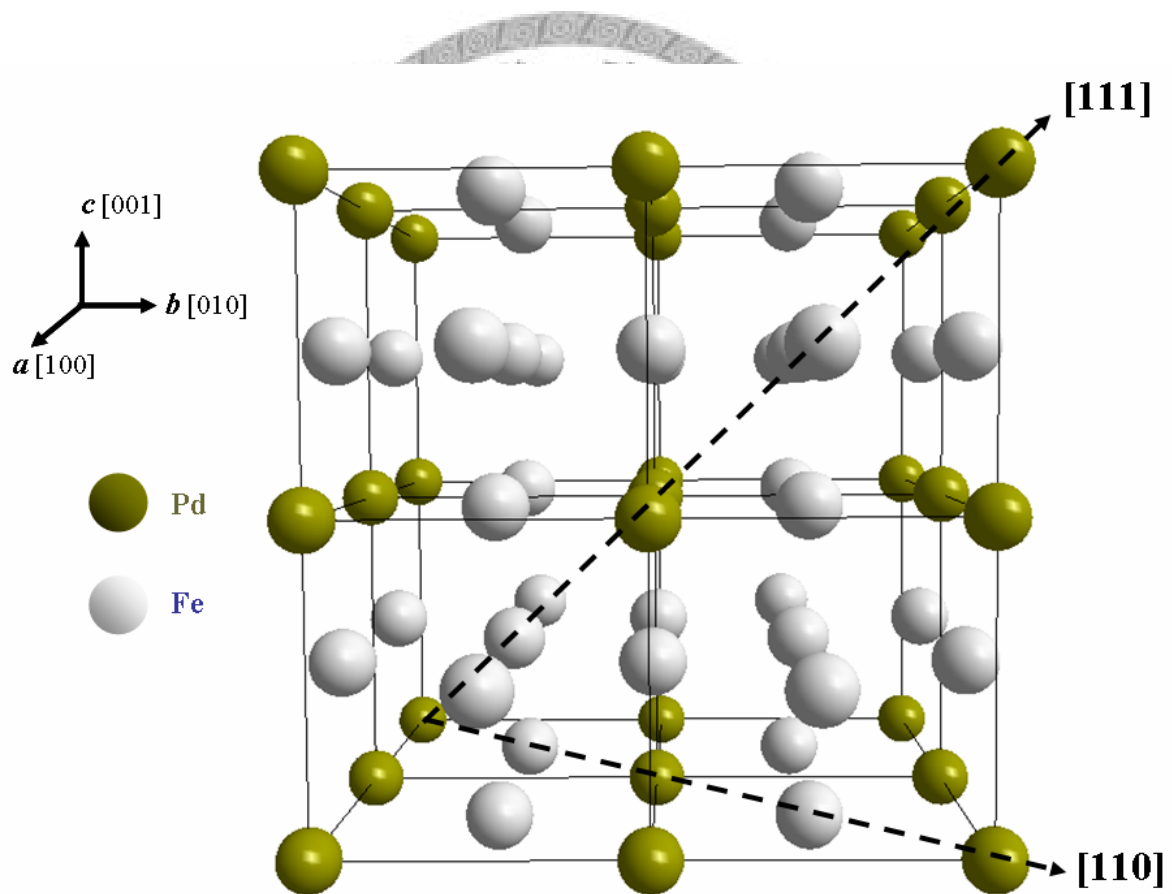
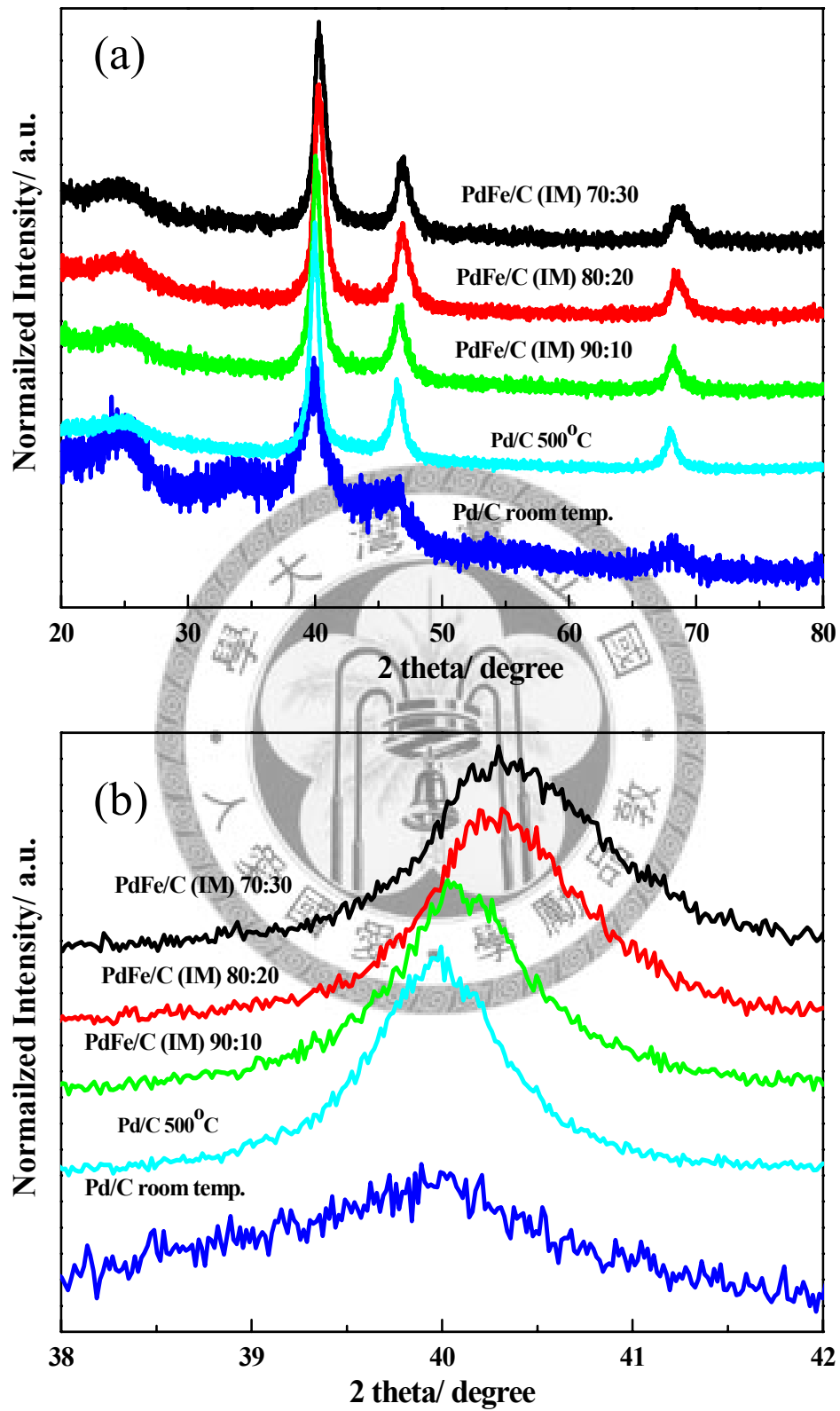


圖 3.1.1 Pd<sub>3</sub>Fe 晶體結構圖





3.1.2 PdFe/C 系列觸媒(a)XRD 繞射圖譜 (b)(111)峰放大圖

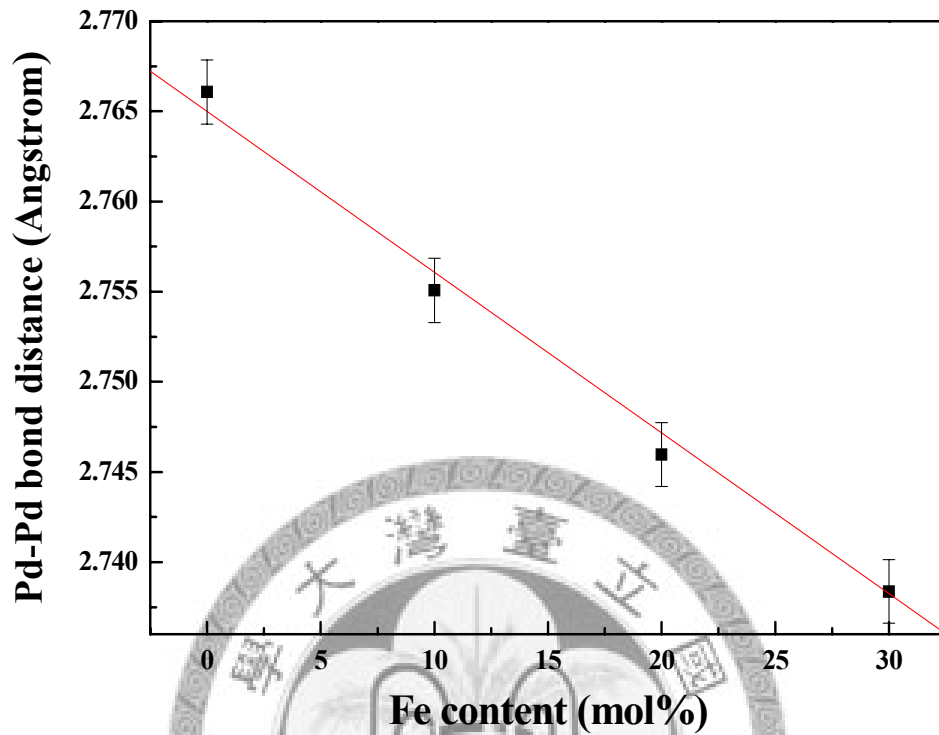


圖 3.1.3 XRD 數據配合 GSAS 軟體計算所得 *Pd-Pd bond distance* 對鐵含量之趨勢變化圖

### 3.1.2 Pd/C 觸媒 TEM 分析

如圖 3.1.4 所示，其為 Pd/C 觸媒燒結前之 TEM 照片與其粒徑分布直方圖，由圖 3.1.4(a)中可知 Pd 粒子均勻分散於活性碳載體(XC-72R)表面且粒徑分布均勻，其平均粒徑約為  $6.9 \pm 1.5$  nm。

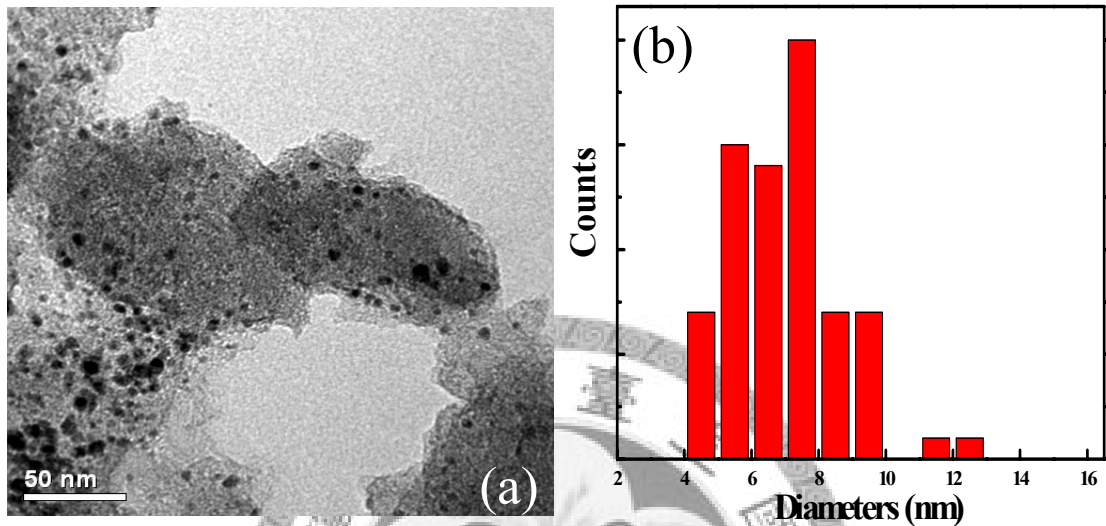


圖 3.1.4 未經退火處理之 Pd/C 觸媒(a)TEM 照片(b)粒徑分布直方圖

圖 3.1.5、圖 3.1.7 及圖 3.1.9 分別為商用鈀觸媒與不同比例之鐵離子含浸經燒結後所製備之觸媒 TEM 照片及其粒徑分布圖；由 TEM 相片顯示鈀觸媒與鐵離子混合經高溫燒結過程後，雖可獲得均勻分散於活性碳載體表面之金屬觸媒，然其粒徑均較原先未經燒結處理之金屬觸媒為大，且由粒徑分布直方圖所示，粒徑增加趨勢與鐵添加量成正比，此粒徑成長之現象將不利於此些觸媒之活性表現。該結果可歸因於鐵原子還原成長於原先之鈀粒子表面，添加之鐵前趨物於退火過程中還原並與鈀金屬形成合金，此將導致粒徑之增加。另一可能之原因為燒結時間過長，雖本研究所使用之燒結溫度遠較塊材金屬熔點低，然因金屬奈米粒子之物理與化學性質均與一般塊材差異甚大，一般習知奈米粒子之高比表面積導致其熔點較塊材低許多，經高溫燒結可能導致奈米金屬粒子聚集成長，形成較大粒徑之粒子。

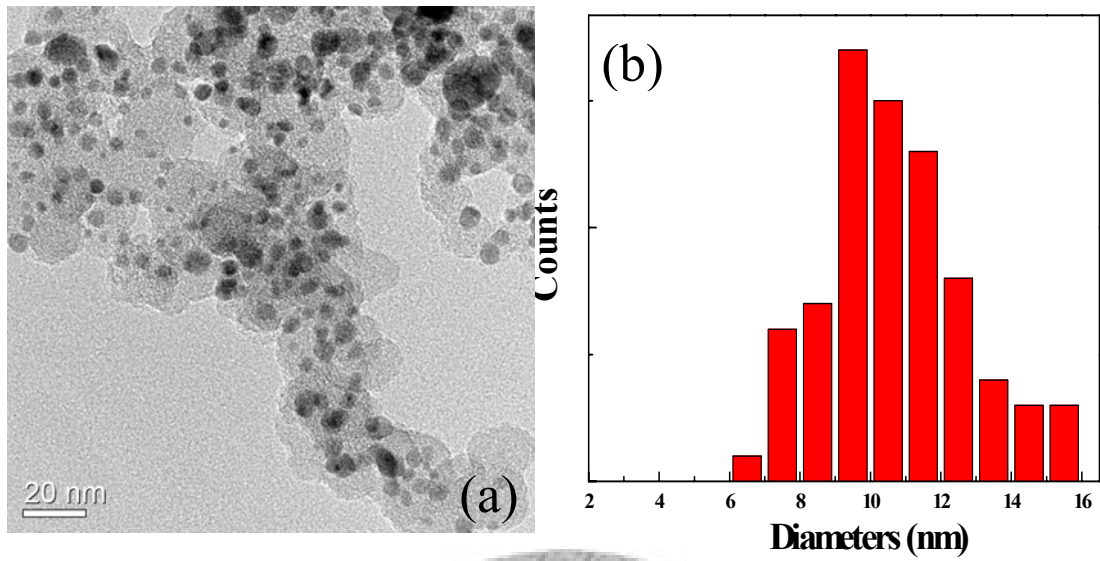


圖 3.1.5 PdCFe/C 70:30 觸媒(a)TEM 照片(b)粒徑分布直方圖

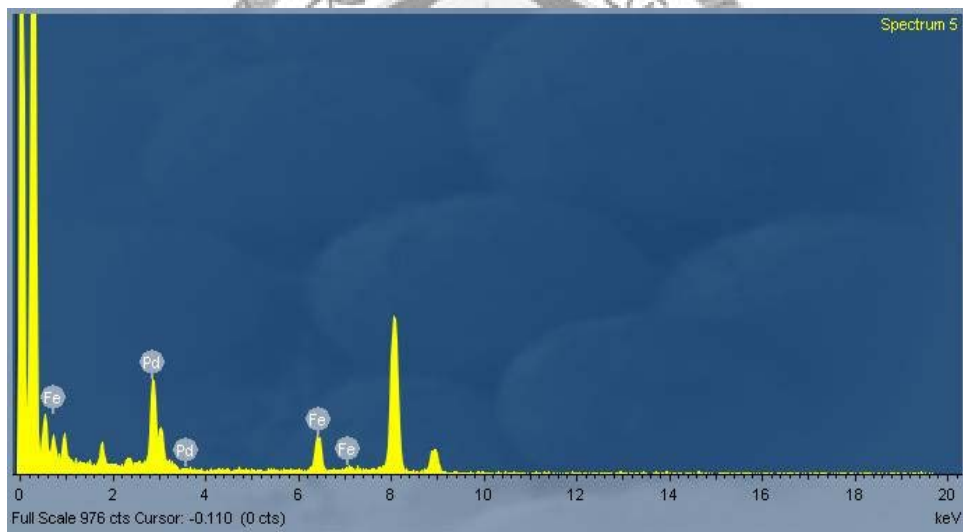


圖 3.1.6 PdCFe/C 70:30 觸媒之 EDS 分析圖譜

表 3.1 PdCFe/C 70:30 觸媒之 EDS 成分分析結果

Element	Atomic%
Pd L	72.7
Fe K	24.3
Total	100.0

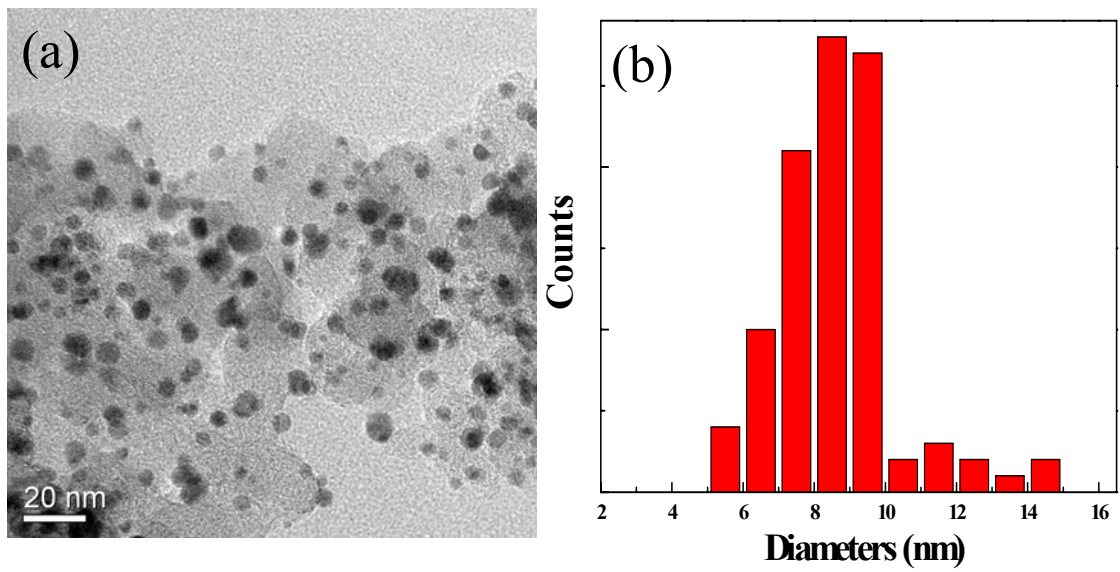


圖 3.1.7 PdFe/C 80:20 觸媒(a)TEM 照片(b)粒徑分布直方圖

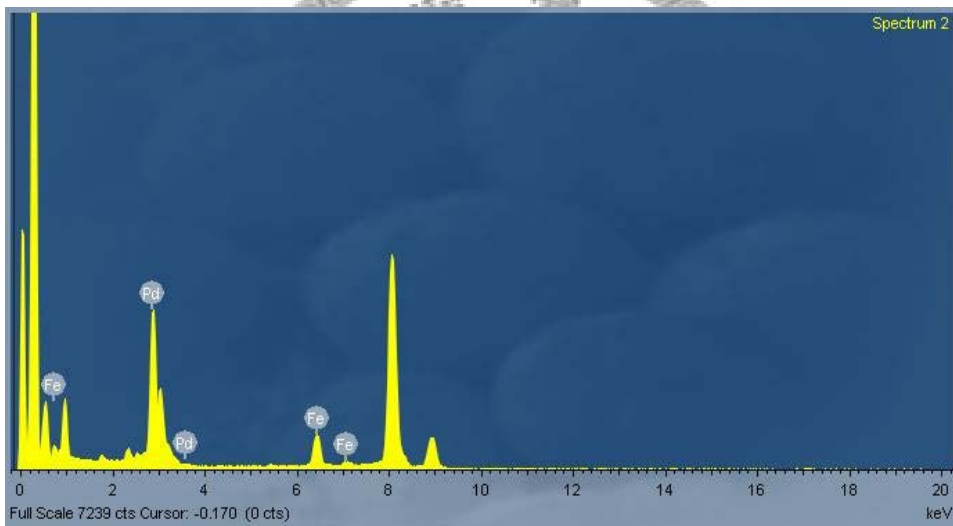


圖 3.1.8 PdFe/C 80:20 觸媒之 EDS 分析圖譜

表 3.2 PdFe/C 80:20 觸媒之 EDS 成分分析結果

Element	Atomic%
Pd L	82.2
Fe K	17.8
Total	100.0

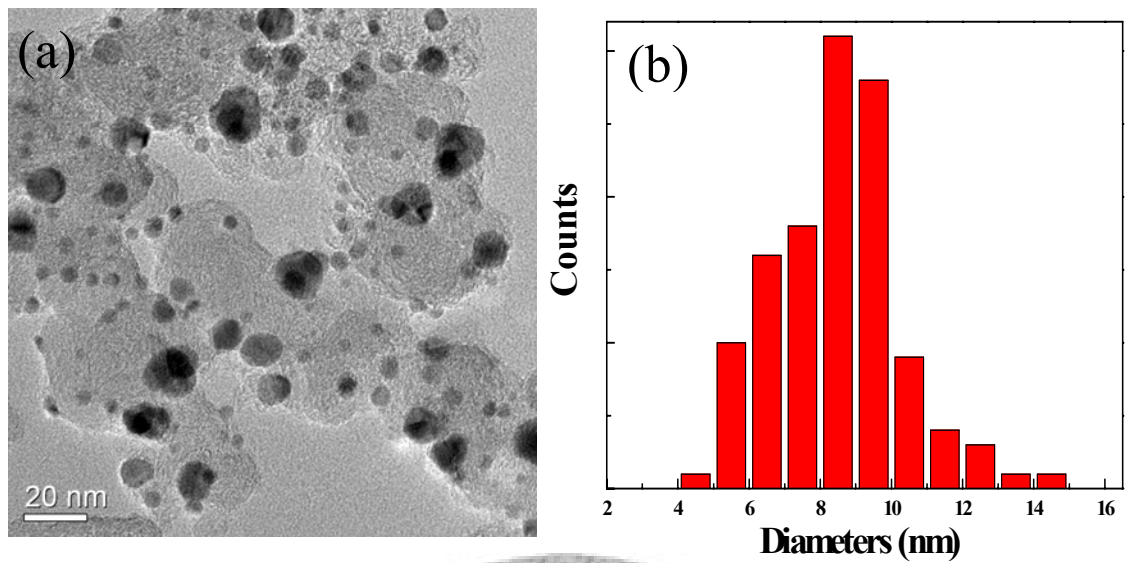


圖 3.1.9 PdCFe/C 90:10 觸媒(a)TEM 照片(b)粒徑分布直方圖

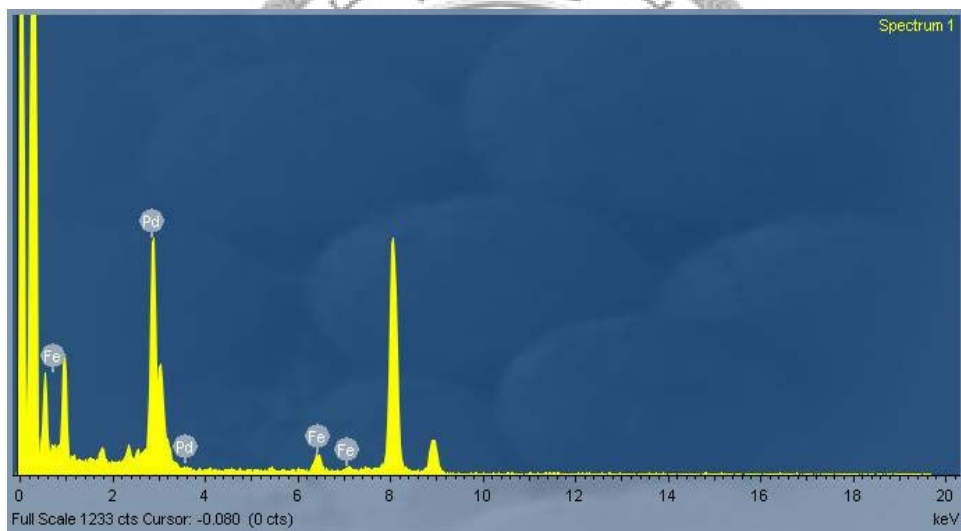


圖 3.1.10 PdCFe/C 90:10 觸媒之 EDS 分析圖譜

表 3.3 PdCFe/C 90:10 觸媒之 EDS 成分分析結果

Element	Atomic%
Pd L	91.6
Fe K	8.4
Total	100.0

## 3.2 觸媒 X 光吸收精細結構分析

本研究所製備之觸媒粉體係屬奈米材料。因奈米材料之結晶性較差，粉末繞射法(powder X-ray diffraction)將無法獲得有用之結構資訊。X 吸收光譜可提供局部之結構資訊(local structure)，適合作為奈米材料結構研究之方法，此外更可提供繞射法所無法獲得之氧化態訊息。故本研究乃藉由國家同步輻射研究中心 BL01C2 光束線以進行吸收光譜量測，藉比對 X 光吸收近邊緣結構(X-ray absorption near edge structure, XANES)以得知特定原子氧化態及配位環境對稱性；延伸 X 光吸收精細結構(extend X-ray absorption fine structure, EXAFS)部分將藉置入不同之原子模型及原子種類進行配適(fitting)以探討合金觸媒微區內部結構，並藉由配適(fitting)化後之結構參數(配位數、鍵長與熱擾動參數)探討其局部結構之變化以建立觸媒合成機制，以 X 光吸收光譜深入探討其電子結構與配位環境。

### 3.2.1 X 光吸收近邊緣結構(X-ray absorption near edge structure; XANES)

當入射 X 光能量恰好可使原子產生吸收，使內層電子產生躍遷至外層軌域，此時光譜之吸收係數驟增，形成 X 光吸收近吸收邊緣結構之光譜圖。藉由其吸收邊緣或吸收邊緣肩部之位置，可判斷該化合物之氧化價數。以圖 3.2.1 之 Mn 氧化物為例<sup>(42)</sup>，其判斷方法為先取幾組已知價數之標準物(如：Mn、KMnO<sub>4</sub> 與 MnO<sub>2</sub>)作 XANES 之光譜圖，此時即可得知 0 價、+7 價與+4 價之吸收能量位置。爾後未知物依同樣方法取得 XANES 之光譜圖，將此些光譜圖疊合，判斷未知物之吸收能量位置落於那兩種已知價數之間，則該未知物之氧化價數即介於此兩種價數之中。



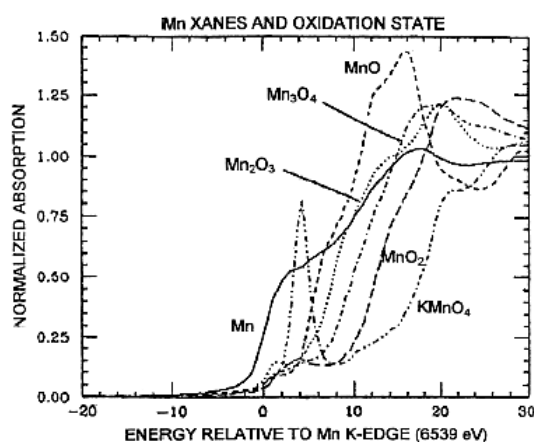


圖 3.2.1 不同氧化價數之 Mn K-edge XANES 光譜圖<sup>(42)</sup>

圖 3.2.2 為離場(ex situ)測量 PdCFe/C 系列合金觸媒 Pd K-edge 之吸收光譜圖 X 光吸收近邊緣結構(X-ray adsorption near edge structure, XANES)部分，其包含所製備不同鈀鐵配比之樣品及鈀金屬箔。根據選擇律(selection rule;  $\Delta l = \pm 1$ )，其 K edge 之吸收躍遷應為  $1s$  至  $5p$  軌域，此吸收邊緣位置於  $24350$  eV 為鈀之還原態，藉由吸收邊緣位置可判斷樣品之氧化數。因  $5p$  軌域為空軌域，其能階為簡併能階，不同中心原子核電荷將對激發電子具不同程度之束縛能，故可由吸收邊緣之位移決定價數。如圖所示 PdCFe/C 系列合金觸媒經還原氣氛( $5\% \text{ H}_2/\text{N}_2$ )  $500^\circ\text{C}$  下進行退火處理後其吸收邊緣(adsorption edge)與鈀零價標準品(鈀金屬箔)相吻合，於觸媒粉體中之鈀金屬主要以元素態( $\text{Pd}^0$ )存在；本研究亦將純鈀觸媒( $\text{Pd}/\text{C}$ )以相同於 PdCFe/C 合金系列觸媒之熱處理方式進行退火處理，其吸收光譜 XANES 部分亦與鈀標準品相吻合，相較於未經熱處理之純鈀觸媒( $\text{Pd}/\text{C}$ )其白線強度較經熱處理之  $\text{Pd}/\text{C}$  觸媒為高此乃因氧化態物種之存在致使鈀金屬  $d$  軌域空缺相對提升所致，而吸收邊緣往高能量偏移之現象亦可證明鈀金屬以較高氧化態之形式存在。故於還原氣氛下退火，氫氣將驅使具較高氧化態之物種還原。



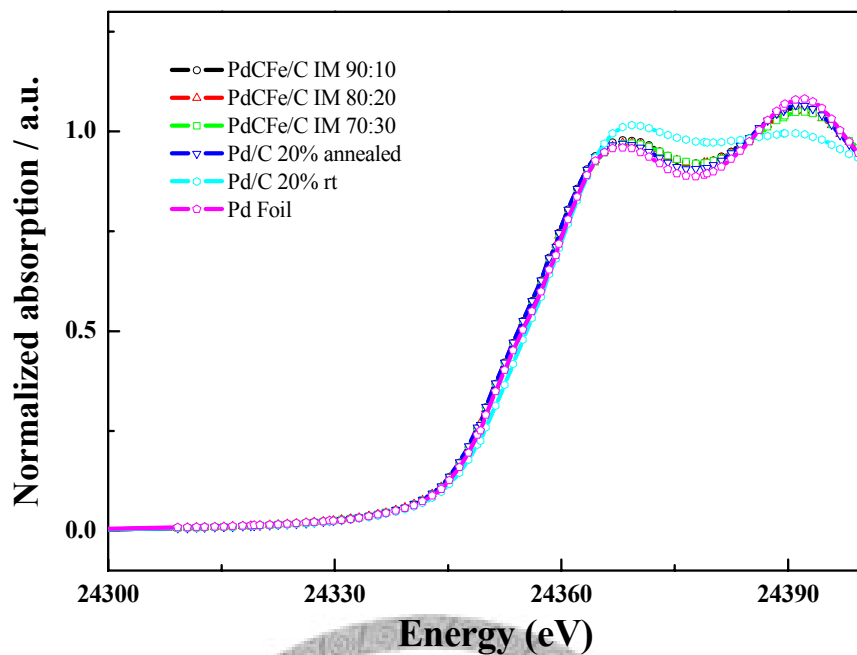


圖 3.2.2 PdCFe/C 系列合金觸媒於 Pd K-edge 之 X 光吸收光譜近邊緣結構光譜

本研究乃藉由 EXAFS 探討不同配比之 PdCFe/C 系列合金觸媒內部結構，由配適化後之參數(配位數、鍵長與熱擾動參數)以探討其局部結構之變化；延伸 X 光吸收精細結構(EXAFS)光譜分析中需先將 EXAFS 區段之光譜進行光譜分離(spectral isolation)將 EXAFS 訊號以傅立葉轉換(Fourier transform)方式依配位原子殼層(shell)之不同進行分離以將  $k$  區間( $k$  space)之訊號轉換為  $r$  區間( $r$  space)之振盪；進行傅立葉轉換前需先將 EXAFS 光譜進行  $k^n$  加權(weighting)，通常加權級數(power,  $n$ ) 介於 1~3，加權級數之選取將對於特定區段之 EXAFS 光譜進行該級數加權，依據加權級數之差異不同原子序之散射原子其背向散射強度將有明顯之不同。如圖 3.2.3 (a)及(c)所示，其為不同背向散射原子如氧(圖 3.2.3 (a))及鈷(圖 3.2.3 (c))經一次加權( $k^1$ )後之傅立葉轉換  $r$  區間( $r$  space)震盪圖譜。如圖揭示，當背向散射原子其原子序改變時  $r$  區間之震盪行為具明顯之變化。如圖 3.2.3(a)所示，相較於具較高原子序之金屬原子，以氧原子為背向散射原子之  $r$  區間震盪其振盪峰較寬(broad)，且無

法明顯指出某特定震盪峰係屬何種原子之貢獻，此乃因背向散射強度隨電子能量提升而急遽下降所致。如圖 3.2.3 (b)、(d)所示，其為不同背向散射原子如氧(圖 3.2.3 (b))及鈷(圖 3.2.3 (d))經三次加權( $k^3$ )後之傅立葉轉換  $r$  區間( $r$  space)震盪圖譜，三次加權對於 EXAFS 光譜高能量區段較為敏感。如圖 3.2.3 (d)所示與經一次加權之  $r$  區間震盪結果(圖 3.2.3 (c))相較其震盪峰位置幾近雷同但其分裂情形較為明顯，此些震盪峰由不同殼層之散射原子之貢獻所致；如圖 3.2.3 (b)所示與圖 3.2.3 (a)相較，其震盪行為明顯不同，經三次加權之結果其震盪峰分裂情形較為明顯且震盪峰寬化(broad)之情形較亦隨加權級數之增加而降低。由以上結果顯示， $k^n$  加權對於原子序相當敏感，較高原子序之原子以高次或低次加權其  $r$  區間震盪並無明顯變化，而較低原子序之原子經高次加權後其於較低  $r$  區間之振盪強度反而較低，故由經低次及高次加權後之傅立葉轉換  $r$  區間震盪結果交叉比對，將可有效鑑定於樣品中高原子序或低原子序原子存在與否。(43)

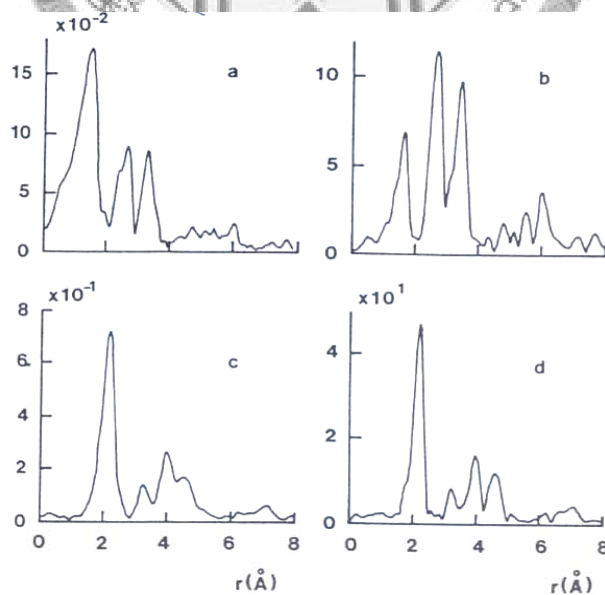


圖 3.2.3  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  經(a)  $k^1$ 、(b)  $k^3$ ，Co foil 經(c)  $k^1$ 、(d)  $k^3$  加權後經傅立葉轉換 R-space 震盪圖譜(43)

圖 3.2.4 為離場(ex situ)測量鈀金屬系列觸媒 Pd K-edge 之延伸 X 光吸收精細結構光譜圖傅立葉轉換之 *R*-space 振盪圖譜。如圖揭示，主震盪峰位置約位於 2.6 Å，其震盪峰主要包含二大部分(Pd-Pd 與 Pd-Fe)之貢獻，位於較遠距離為鈀原子所致之振盪峰(Pd-Pd)，而位於較近距離為鐵原子所致之振盪峰(Pd-Fe)；未經退火處理之純鈀金屬觸媒(Pd/C 20% rt) 其位於約 2.55 Å 之主峰強度相較於 PdCFe/C 系列觸媒及鈀箔標準品相對較弱。由圖 3.2.4 中揭示，未經還原處理之純鈀觸媒將與氧原子鍵結而形成較高氧化態之物種，由於氧原子之離子半徑(0.66 Å)較於鈀(1.38 Å)及鐵(1.27 Å)原子為小故造成於 *R*-space 中之振盪強度降低；而經 500°C 還原氣氛退火後之鈀金屬系列觸媒其 *R*-space 振盪強度介於於鈀箔標準品及純鈀金屬觸媒(Pd/C 20% rt)間，此乃因奈米尺寸效應<sup>44</sup> (nanosize effect)所致，此效應主要影響奈米粒子表面配位數較塊材(bulk)為少，進而造成震盪強度較塊材為小。此外，於 PdCFe/C 系列觸媒部分其 *R*-space 震盪強度隨鐵摻雜量增加而呈現遞減趨勢，此一現象可歸因於鐵原子之原子半徑較鈀原子為小，隨鐵元素之配比增加，相對取代鈀原子位置之量亦相對提升因而震盪強度呈現此一趨勢。推測以高溫熱處理之方式製備觸媒粉體，將有助於鈀原子及鐵原子產生相互擴散(inter-diffusion)，而造成上述之結果，且其隨鐵金屬配比之相異，於 *R*-space 振盪中僅呈現單一振盪峰。此證實中心吸收鈀原子周圍環境相似且為一穩定之結構，縱使鐵金屬配比進一步提升，其微區結構仍無顯著之變化；圖 3.2.5 為離場(ex situ)測量 PdCFe/C 系列合金觸媒 Pd K-edge 之延伸 X 光吸收精細結構光譜圖經加權後之 *K*-space 振盪，如圖揭示，於  $k = 3 \sim 12$  之振盪情形除震盪強度稍有差異外其振盪模式幾近相同，此可證實此些樣品中心吸收原子鈀周圍配位環境之相似性極高。

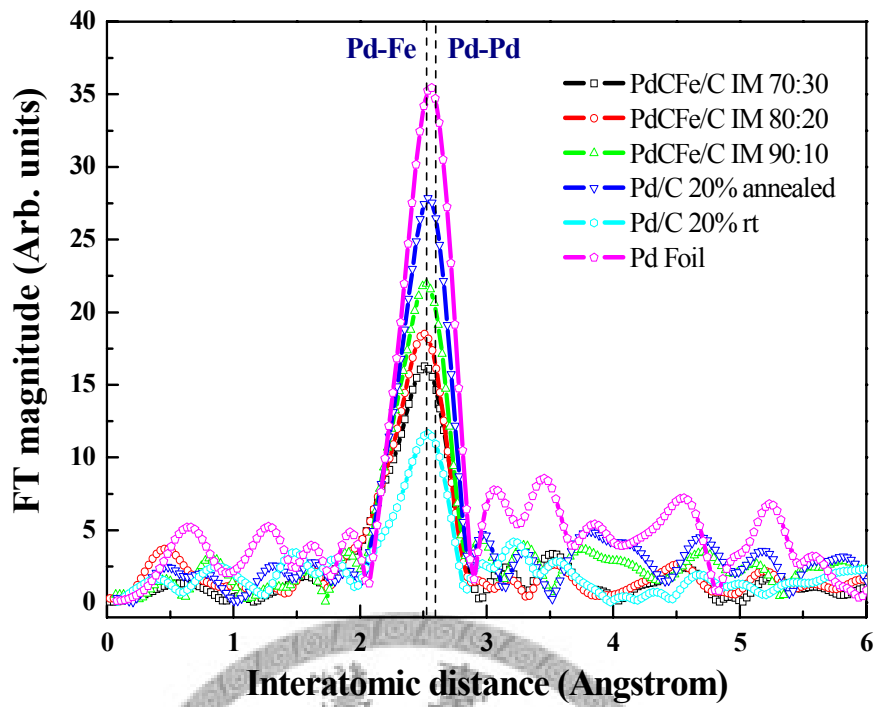


圖 3.2.4 離場(ex situ)測量 PdCFe/C 系列合金觸媒 Pd K-edge 延伸 X 光吸收精細結構光譜圖傅立葉轉換之  $R$ -space 振盪

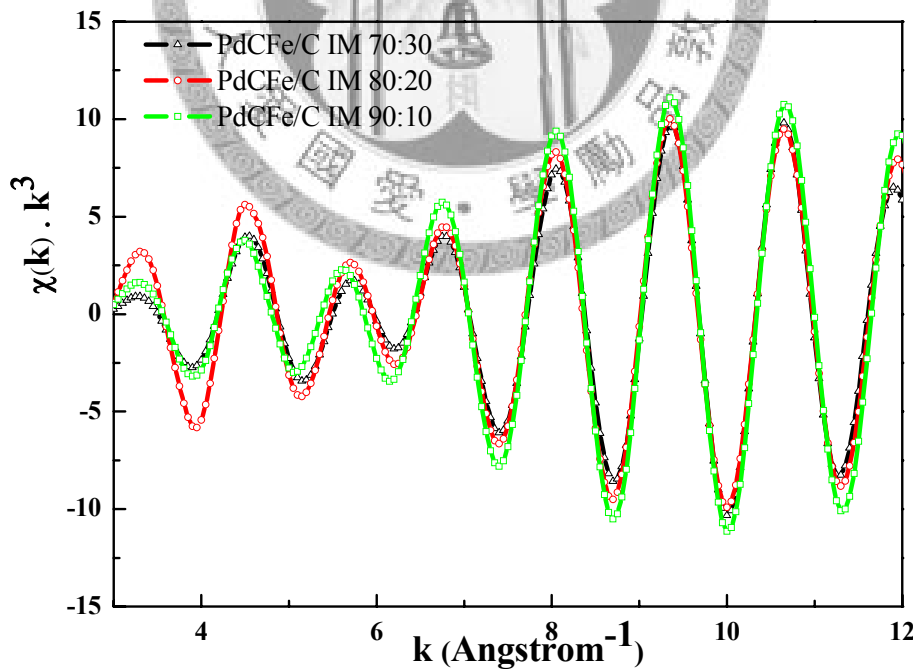


圖 3.2.5 離場(ex situ)測量 PdCFe/C 系列合金觸媒 Pd K-edge 延伸 X 光吸收精細結構光譜圖經加權後之  $K$ -space 振盪

圖 3.2.6 為離場(ex situ)測量 PdCFe/C 系列合金觸媒 Fe K-edge 之 X 光吸收光譜圖。由圖揭示，PdCFe/C 系列合金觸媒其吸收光譜震盪趨勢大致相同。故以鐵原子為吸收原子，PdCFe/C 系列合金觸媒樣品其周圍配位環境相似；此外，吸收邊緣(absorption edge)部分與鐵零價標準品相較，PdCFe/C 系列合金觸媒其吸收邊緣位置向高能量偏移，而氧化鐵標準品相較，PdCFe/C 系列合金觸媒之吸收邊緣位置仍低於氧化鐵標準品。如圖 3.2.7 所示，其為根據圖 3.2.6 Fe K-edge X 光吸收光譜近邊緣結構光譜之吸收邊緣偏移量所推算之原子價數，如計算結果，PdCFe/C 系列合金觸媒中之鐵原子之價數約為+1.7 價，並未如氧化物一般完全失去電子而係因合金觸媒中因具較氧原子電負度小但電負度高於鐵原子之物種存在致使鐵周圍之電子因電負度(electronegativity, E.N.)差而產生極化現象所致。

吸收光譜前吸收邊緣(pre-edge)區段對於配位對稱性相當敏感，根據選擇律(selection rule； $\Delta l = \pm 1$ )鐵原子之 K edge 吸收係將電子自 1s 激發至 4p 軌域，就具中心對稱(centrosymmetric)之配位環境如八面體(octahedral)對稱而言， $1s \rightarrow 3d$  躍遷屬於禁制躍遷(forbidden transition)對於該能量 X 光無吸收行為發生，故無法觀察此特性吸收峰之出現。但對於非中心(non-centrosymmetric)對稱之配位環境如四面體對稱而言，3d 軌域將與屬允許躍遷(allow transition)之 4p 軌域相重疊(overlap)，因而 1s 之電子得以經 X 光激發後躍遷而於吸收光譜前吸收邊緣區段出現禁制吸收峰(forbidden peak)<sup>(44),(45)</sup>；如圖 3.2.6 所示，於鐵箔標準品吸收光譜中之前吸收邊緣(~7112 eV)區段出現禁制吸收峰，此特性峰係因電子自鐵原子  $1s \rightarrow 4p$  之躍升所致，屬四面體對稱之表徵，然而於 PdCFe/C 系列合金觸媒前吸收邊緣部分並未發現此禁制吸收峰，其可歸因於鐵原子因與鈦金屬形成合金因取代鈦金屬之晶格位置

故對稱性由原本之四面體對稱轉變為八面體對稱，由於對稱性增加致使鐵原子中  $4p$  與  $3d$  軌域之重疊(overlap)性相對降低，因而禁制吸收峰消失；綜觀整體吸收近邊緣光譜可知，本研究所合成之樣品與鐵零價標準品與氧化物標準品具顯著之差異，此乃因中心吸收原子鐵周圍之配位環境改變而導致鍵結軌域(bonding orbital)受周圍原子影響而產生不同之軌域分布，故可由此證實此合金結構之產生，此外，PdCFe/C 合金觸媒吸收光譜其震盪情形一致並未隨鐵配比之改變而有所不同，由此跡象顯示以鐵為中心原子其周圍配位環境相似，配合圖 3.2.2 之 Pd K-edge X 光吸收近邊緣結構光譜，其中亦有光譜振盪模式幾近相同之現象出現，顯示以鈦原子為中心原子其配位環境亦相似與鐵配比無關，綜合以上所述，推測 PdCFe/C 系列觸媒係以均勻合金觸媒形式存在，此均勻合金結構將於其後延伸 X 光吸收精細結構配適(EXAFS fitting)結果及合金均勻度(alloy extent)計算結果所建立之合金觸媒形成機制中詳加敘述。

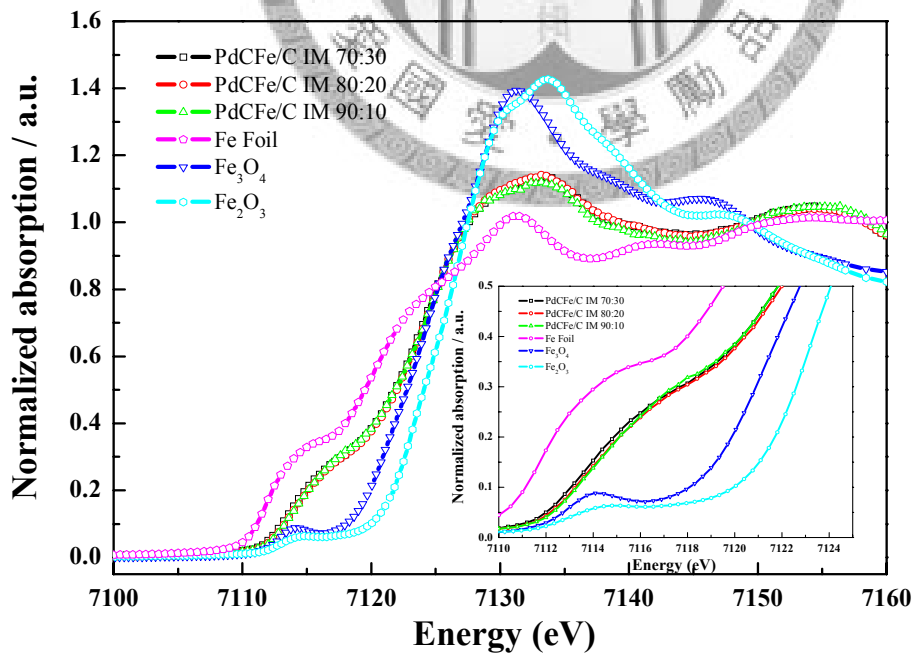


圖 3.2.6 PdCFe/C 系列合金觸媒於 Fe K-edge 之 X 光吸收光譜近邊緣結構光譜



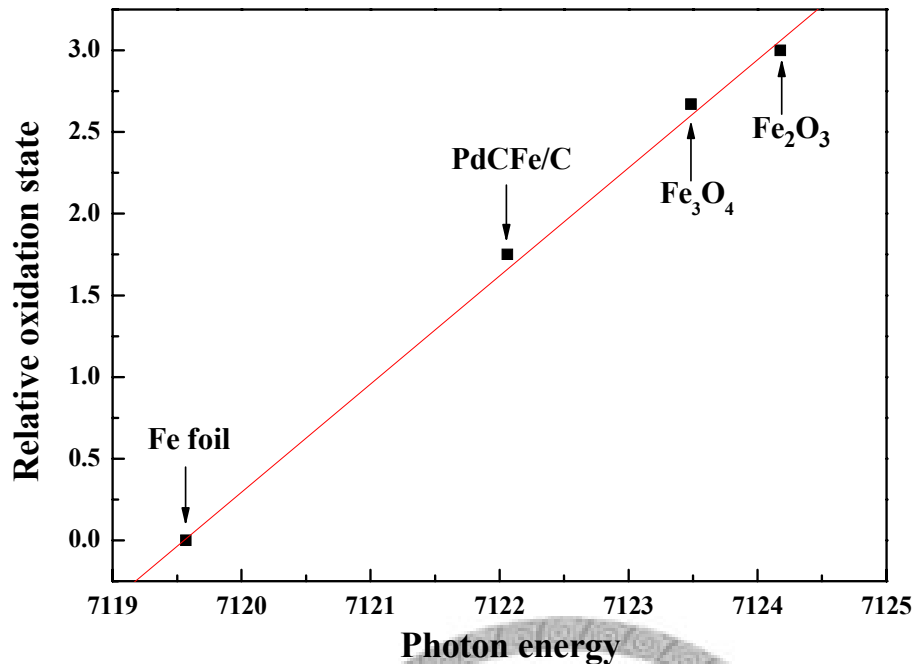


圖 3.2.7 PdCFe/C 系列合金觸媒根據 Fe K-edge 之 X 光吸收光譜近邊緣結構光譜所計算之價數變化趨勢

圖 3.2.8 離場(ex situ)測量 PdCFe/C 系列合金觸媒 Fe K-edge 之 X 光吸收光譜傅立葉轉換之  $R$ -space 振盪圖，由零價鐵標準品之  $R$ -space 震盪可知，其為 *bcc* (body center cubic)堆積之表徵。然而，PdCFe/C 系列合金觸媒其  $R$ -space 震盪向高鍵長之方向偏移且傅立葉轉換強度明顯降低 *bcc* 之特性表徵亦完全消失，此可歸因於鐵原子取代鈦金屬位置後其配位環境由原本零價鐵之四面體配位轉變為八面體對稱所致，此亦可進一步證實合金觸媒之形成。此外，PdCFe/C 系列合金觸媒於 0.24 nm 左右之  $R$ -space 震盪中出現肩部(shoulder)，於較高  $k^n$  加權因高  $k$  區間之震盪將加強相對較低  $k$  區間之訊號將因而被壓制無法有效觀察，經較低次  $k^n$  加權後於較低之  $k$  區間中可觀察到有震盪出現，此表示合金觸媒中有較低原子量之原子貢獻。故其後於 EXAFS 配適(EXAFS fitting)中將匯入不同低原子量原子之路徑進行理論計算以解析合金觸媒之結構。

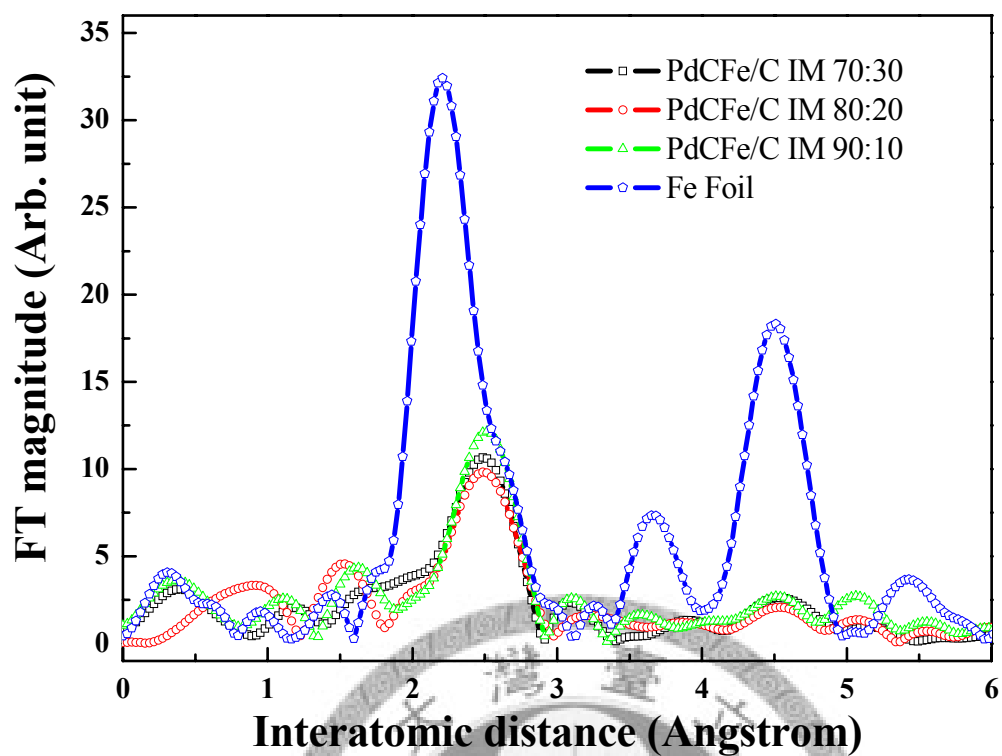


圖 3.2.8 離場(ex situ)測量 PdCFe/C 系列合金觸媒 Fe K-edge 之延伸 X 光吸收精細結構光譜圖傅立葉轉換之  $R$ -space 振盪。



### 3.2.2 延伸 X 光吸收精細結構(Extend X-ray absorption fine structure; EXAFS)<sup>(43)</sup>

為解析 PdCFe/C 觸媒之微區結構本研究乃利用 REX2000 軟體進行數據處理以及理論計算以獲得鍵長(n)、配位數(R)及 Debye Wall factor(DW)等結構因子，其數據處理主要包括以下之過程<sup>6</sup>：

1. 擷取出  $\chi(k)$  含數：

EXAFS 含數之關係式如下所示：

$$\chi(E) = \frac{[\mu(E) - \mu_0(E)]}{\Delta\mu_0(E_0)} \quad 3.1$$

其中  $E_0$  為吸收邊緣之能量， $\mu_0(E)$  吸收邊緣後類似原子(atomic-like)之吸收， $\Delta\mu_0(E_0)$  則為吸收邊緣之能量躍升(energy jump)值， $\chi(E)$  經  $k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$  之關係式轉換及可得  $\chi(k)$  即一般所稱延伸 X 光精細結構函數。此時之  $\chi(k)$  為一已扣除類似原子之吸收貢獻但仍保有中心吸收原子與周圍鄰近原子之局部訊息結構，亦下將分別敘述於本研究中獲得  $\chi(k)$  之過程：

(1) 背景函數之扣除：

- $E_0$  值之決定：

一般  $E_0$  值之決定乃以光譜圖之一次為分即  $d\mu/dE$  之局部最大值(local maximum)為主，本研究位比較一系列樣品之變化其所有樣品之  $E_0$  值均社訂為一次為分數值最大之能量，如圖 3.2.9 所示。

- $\mu_0(E)$  之決定：

本研究樣品分析中所有光譜圖之  $\mu_0(E)$  均於相同能量範圍內已平滑多段(piecewise)三次式曲線(cubic spline)配適 10~13 個節點(knot)而得，如圖 3.2.10 所示。

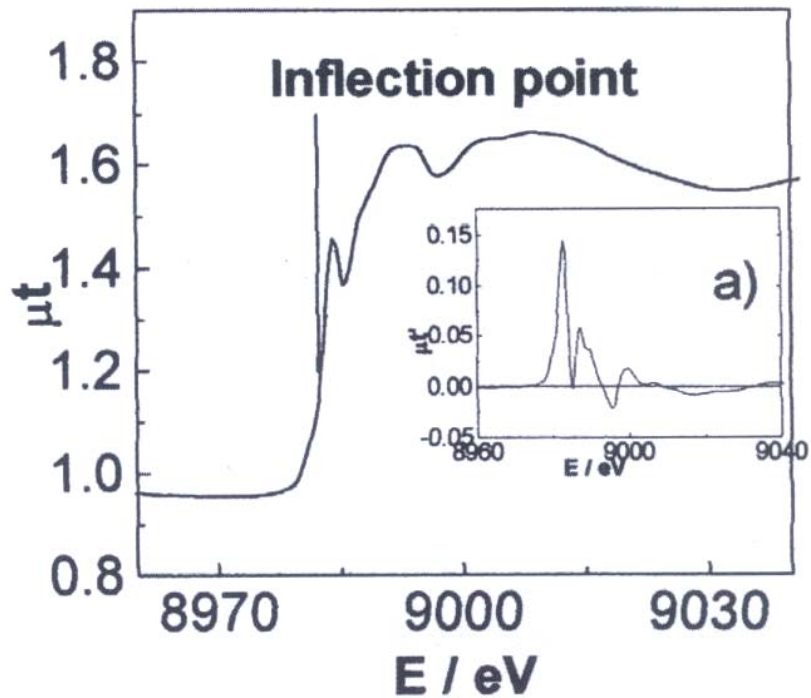


圖 3.2.9 吸收光譜圖之一次微分

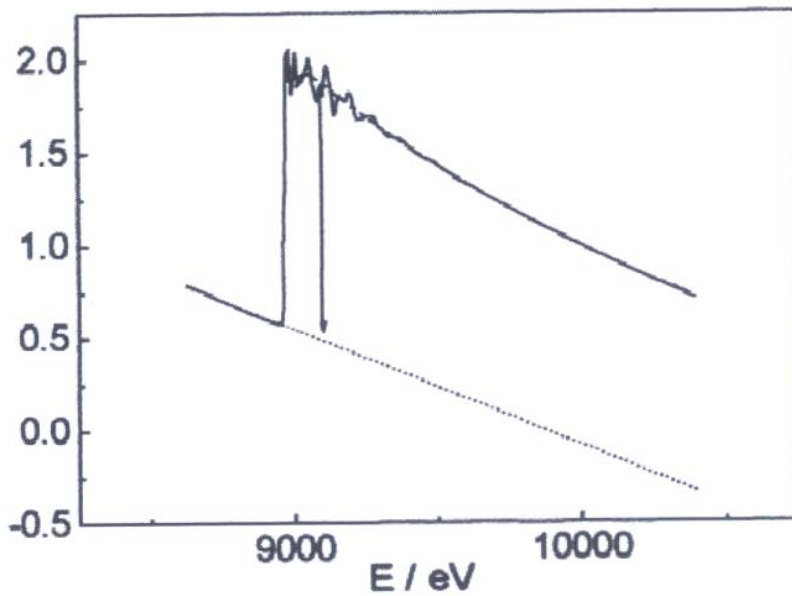


圖 3.2.10 原始光譜(實線)及背景函數(虛線)圖

(2) 歸一化(Normalization)：

本研究以直線方程式配適吸收光譜之吸收邊緣  $E_0$  前端 50 eV 至 200 eV 之數據點，並將其外插至吸收邊緣所得之數值訂為  $\mu_0^-(E_0)$ ，而吸收邊緣沿伸 100 eV 至 300 eV 範圍所得之  $\mu_0(E)$  則再以二次多向式配適並外插置吸收邊緣所得數值訂為  $\mu_0^+(E_0)$  而吸收邊緣之能量躍升(energy jump)值即為  $\Delta\mu_0(E_0) = \mu_0^+(E_0) - \mu_0^-(E_0)$ ，將  $\Delta\mu_0(E_0)$  及  $k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$  帶入方程式 3.1 即得  $\chi(k)$ ，其後再將所得之  $\chi(k)$  進行  $k^n$  加權即可得如圖 3.2.11 所示  $k^n \chi(k)$  與  $k$  之關係圖。

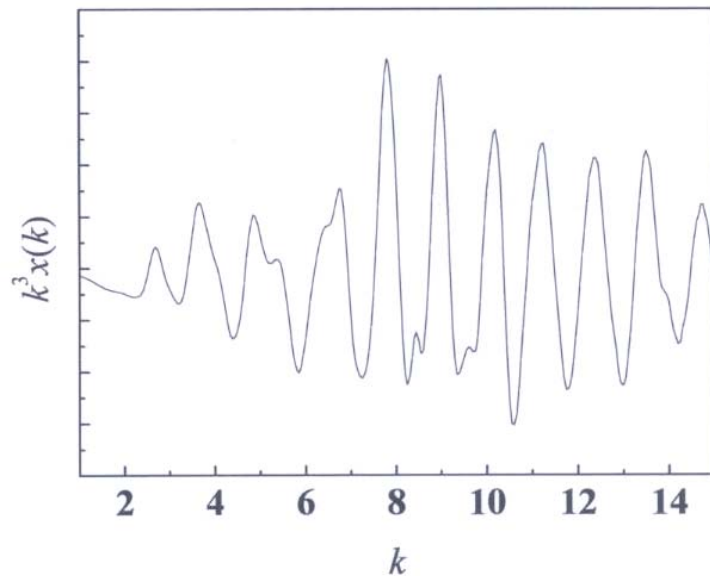


圖 3.2.11 扣除背景值所得  $k^n \chi(k)$  與  $k$  關係圖

## 2. 結構模型之建立及背向散射理論計算

本研究乃利用 ATOMS 軟體建立於 EXAFS 配適所需之理論模型，並經 FEFF7.02 程式計算所選定範圍內所有原子相對於中心吸收原子之背向散射(含單一散射(single scattering)及多重散射(mutiple scattering))之理論值  $\chi_{path}$ ，將理論計算值相加及可得理論  $\chi_{model}(k)$ ， $\chi_{path}$  與  $\chi_{model}(k)$  之關係如式 3.2 所示：

$$\chi_{model}(k) = \sum_{paths} \chi_{path}(k, Amp(k), Phase(k), Path \ Parameters) \quad 3.2$$

其中  $k$  為 FEFF 計算所用之值， $\text{Amp}(k)$  表對應於特定  $k$  之振幅， $\text{Phase}(k)$  表相位而 Path Parameters 則包括  $e_0$  (energy shift)、 $S_0^2$  (constant amplitude factor)、 $\Delta R$  (距離改變量) 及  $\sigma^2$  (Debye-Waller factor) 等參數。

### 3. 利用 FEFFIT 程式進行 EXAFS 配適以得結構參數

本研究之 EXAFS 配適係以非線性最小平方法 (nonlinear least square method) 以求最佳值， $\chi_{\text{model}}(k)$  經傅立葉轉換進入  $R$  空間 ( $R$  space) 而產生其實部及虛部之  $\chi_{\text{model}}(R)$  其後再以非線性最小平方法以計算配適函數  $f(R, X)$  之所以有最佳數值  $X$ ，其關係式如式 3.3 所示：

$$f(R, X) = \chi_{\text{data}}(R) - \chi_{\text{model}}(R), \quad R_{\min} \leq R \leq R_{\max} \quad 3.3$$

其中  $\chi_{\text{data}}(R)$  表實驗數據經加權 ( $k^3 \chi(k)$ ) 後以傅立葉轉換所得之  $R$  空間數據  $\chi_{\text{model}}(R)$  表由 FEFF7.02 程式計算之結果經加權 ( $k^3 \chi(k)$ ) 後以傅立葉轉換所得之  $R$  空間數據，其配適情形如圖 3.2.12 所示。

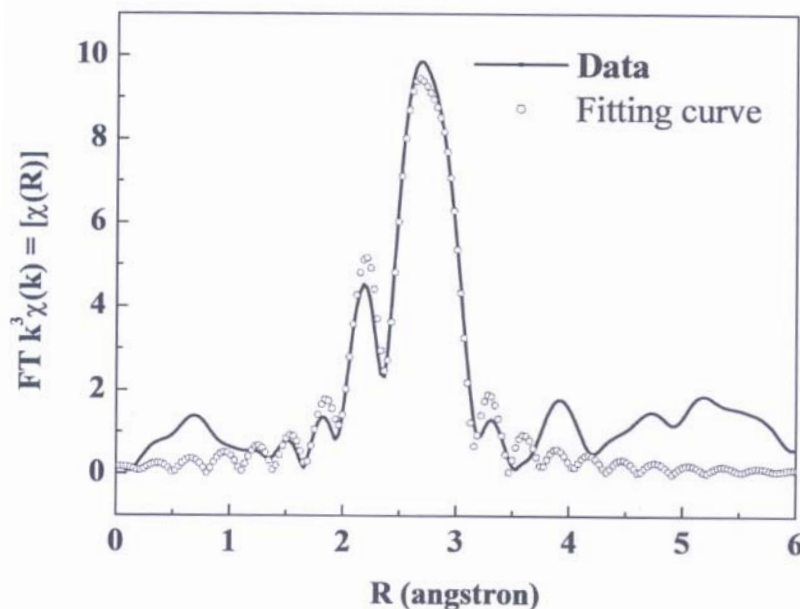


圖 3.2.12  $\chi_{\text{data}}(R)$  於  $R$  空間之配適結果

#### 4. EXAFS 配適結果合理性之評估

一般而言配適結果可以  $\chi^2$  及  $R$  等因子進行配適合理性之評估，以  $\chi^2$  為例其定義如式 3.4 所示：

$$\chi^2 = \frac{N_{idp}}{N\varepsilon^2} \{[\text{Re}(f_i)]^2 + [\text{Im}(f_i)]^2\} \quad 3.4$$

其中  $N_{idp}$  表獨立之數據點可式 3.5 計算得知：

$$N_{idp} = \frac{2\Delta k\Delta R}{\pi} + 2 \quad 3.5$$

而  $\varepsilon$  為不確定量(uncertainty)，此值乃包含隨機性誤差(random error)及系統性(systematic error)誤差。

而  $R$  因子之定義可以式 3.6 表示：

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \{[\text{Re}(f_i)]^2 + [\text{Im}(f_i)]^2\}}{\sum_{i=1}^N \{[\text{Re}(\chi_{data(i)})]^2 + [\text{Im}(\chi_{data(i)})]^2\}} \quad 3.6$$

對於一合理之配適結果  $R$  因子須小於 0.02，由於 EXAFS 配適常有變數間之關聯性問題(correlation problem)存在，為避免配適結果僅達局部最小值(local minimum)故於配適過程中將避免  $\langle R \text{ 及 } e_0 \rangle$  或  $\langle N \text{ 及 } \sigma \rangle$  同時變化，因此於本研究中之  $e_0$  值將依式 3.7 決定：

$$k' = \sqrt{k^2 - e_0 \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)} \quad 3.7$$

$k'$  為經 FEEF7 計算之理論值而  $k$  則由  $k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$  計算而得，本研究之配適過程乃介由  $e_0$  之改變選取不同  $k'$  所對應之理論計算  $\text{Amp}(k)$ 、 $\text{Phase}(k)$  及 Path Parameters 而達配適之目的，故除  $(R \text{ 及 } e_0)$  外將設法使所有變數之關聯性盡量降低以得最為合理之配適結果。

圖 3.2.13 及圖 3.2.14 分別為離場(ex situ)測量 PdCFe/C 系列合金觸媒 Pd K-edge 之延伸 X 光吸收經細結構光譜傅立葉轉換之  $R$ -space 振盪及反傅立葉轉換  $k$ -space 震盪(●)及配適(○)結果。由其結果顯示實驗值與理論配適值相吻合，由  $k$ -space 振盪結果顯示其振盪模式幾近相同，此可證實此些樣品中心吸收原子鈰之周圍配位環境相似為一穩定之結構且其結構不隨相對配比變化而改變。

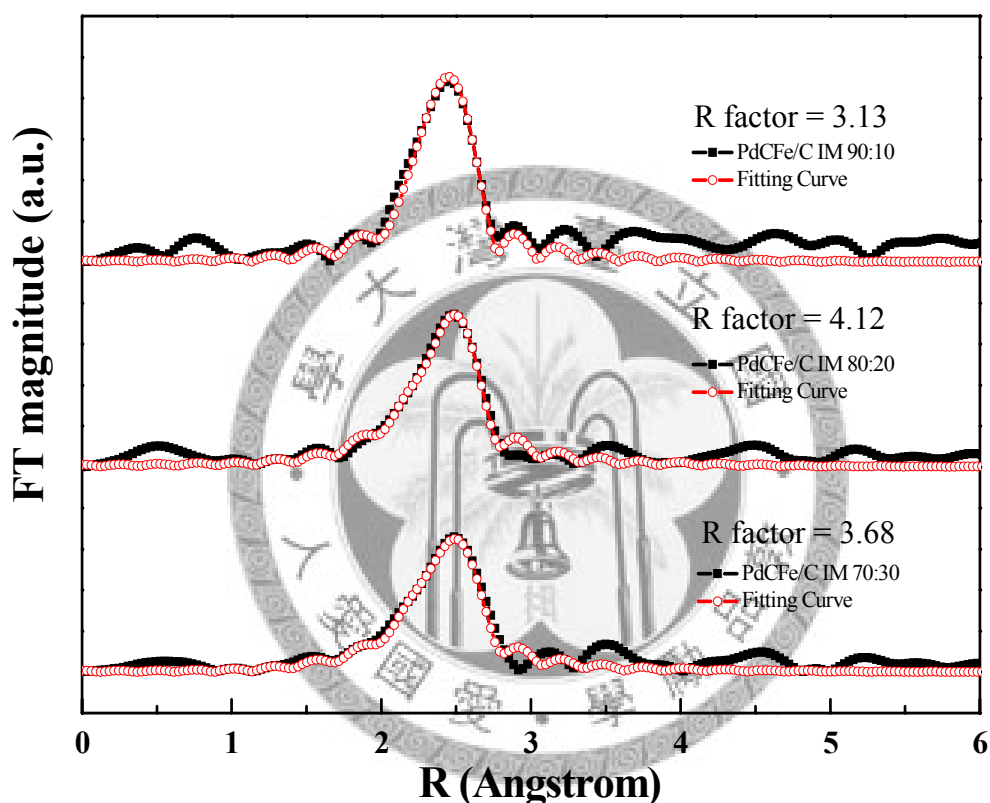


圖 3.2.13 離場(ex situ)測量 PdCFe/C 系列合金觸媒 Pd K-edge 延伸 X 光吸收精細結構光譜圖反傅立葉轉換之  $R$ -space 振盪(●)與配適(○)

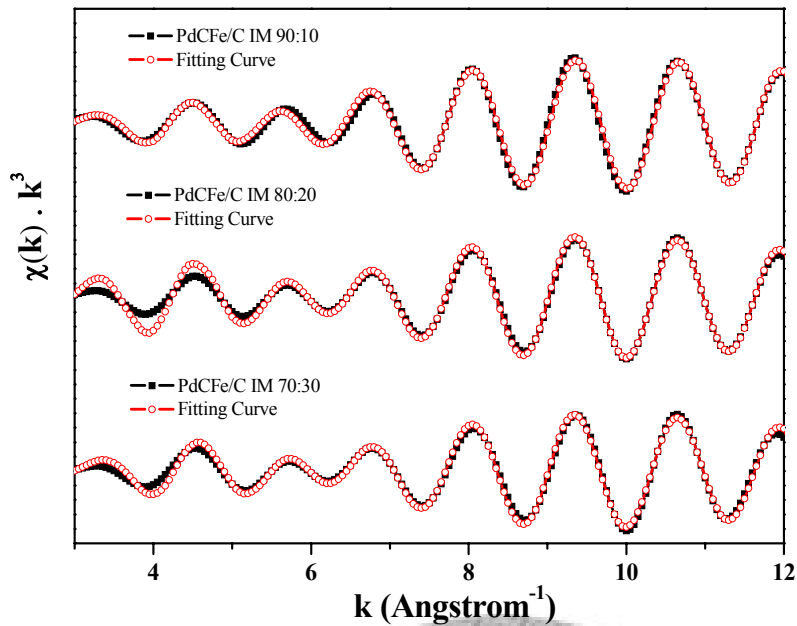


圖 3.2.14 離場(ex situ)測量 PdCFe/C 系列合金觸媒 Pd K-edge 之延伸 X 光吸收精細結構光譜圖反傅立葉轉換之  $K$ -space 振盪(●)與配適(○)

表 3.4 為 PdCFe/C 系列觸媒 Pd K-edge 之延伸 X 光吸收精細結構配適結果。本研究以 Pd-Fe 及 Pd-Pd 二種散射路徑(scattering paths)進行光譜之配適，藉以獲得較準確之精細結構。由配適結果，Pd-Pd 之鍵長約為 0.27 nm，其周圍鈀原子配位數約為 7.3，鐵原子配位數介於 0.6~2.4 之間，鈀金周圍之鐵配位數隨鐵添加量增加而增加，總配位數亦有相同之趨勢，配合圖 3.1.3 之晶格常數隨鐵之添加量增加而減少，此可進一步證實鐵得以與鈀金屬形成合金，且鐵摻雜於鈀金屬之量也亦將隨鐵添加量增加而增加。

為了解 Pd/C 經高溫退火候否有碳化物之形成，本研究將吸收光譜轉換為 R-space 震盪(如圖 3.2.4)所示，如圖揭示，於低鍵長部分未出現峰值，此乃因於鈀主體晶格中鈀原子屬大量故對於低原子量原子之貢獻較不敏感，故單由 Pd k-edge 之吸收光譜分析無法有效判斷是否 Pd/C 經高溫燒結後是否具碳原子之貢獻，但不排除該晶格中存在碳原子之可能性。

表 3.4 PdCFe/C 系列合金觸媒之 Pd K-edge 延伸 X 光吸收精細結構配適結果

Samples	Path	N	R (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\sigma^2 \times 10^{-3}$ (Å <sup>2</sup> )
PdCFe/C 90:10	Pd-Pd	7.3(5)	2.72(1)	5.5(6)	4.489
	Pd-Fe	0.6(1)	2.71(2)	-1.2(9)	3.969
PdCFe/C 80:20	Pd-Pd	7.4(4)	2.72(6)	1.7(3)	5.329
	Pd-Fe	1.3(9)	2.69(8)	4.5(6)	6.561
PdCFe/C 70:30	Pd-Pd	7.3(1)	2.72(9)	8.4(2)	5.476
	Pd-Fe	2.0(1)	2.69(7)	-1.8(6)	7.744

為解析 PdCFe/C 系列觸媒中鐵周圍之配位環境本研究乃藉匯入不同散射路徑以得合理之配適結果。由圖 3.2.6 離場(ex situ)測量 PdCFe/C 系列合金觸媒 Fe K-edge 之 X 光吸收光譜圖所示, PdCFe/C 合金觸媒其吸收邊緣之能量偏移介於零價標準品(Fe foil)及氧化鐵間, 於先前之結果推論可能係因較小電負性之原子在於觸媒粒子中因而使鐵原子周圍因電負度(electronegativity, E.N.)差而產生極化現象, 為解析鐵原子周圍之配位元素種類故於配適過程中除匯入 Fe-Pd 及 Fe-Fe 兩散射路徑外亦匯入 Fe-O 或 Fe-C 兩種路徑進行配適其配適結果如圖 3.2.15~圖 3.2.17 所示。根據配適結果顯示, 以 Fe-Pd、Fe-Fe 及 Fe-C 三種散射路徑所得之配適結果與試驗值最為吻合, 配合 XANES 分析結果中 PdCFe/C 合金觸媒吸收邊緣能量偏移之趨勢, 若鐵原子(electronegativity, E.N. = 1.8)與氧原子(E.N. = 3.5)鍵結, 由於鐵與氧間之電負度差異甚大, 電子將自鐵原子中脫離而以具較高價態之氧化物形式存在故於 XANES 中將出現明顯之能量偏移。而碳原子(E.N.=2.5)與鐵原子間電負度之差異較小, 但其電負度仍較鐵原子為大故可吸引鐵原子中之電子雲而產生極化現象, 但鐵原子中之電子並不脫離鐵原子故鐵原子之價數相對於氧化物為低於 XANES 中之能量偏移亦較低, 於 EAXAFS 配適結果配合 XANES 分析結果可證實於觸媒粒子中的確具碳原子之存在本研究以



含浸法配合高溫熱處理方式所製得之觸媒係由鈀、鐵及碳三元素所形成之合金觸媒。此外 k-space 振盪結果顯示其振盪模式幾近相同，此亦顯示此些樣品中心吸收原子鐵之周圍配位環境相似度極高。

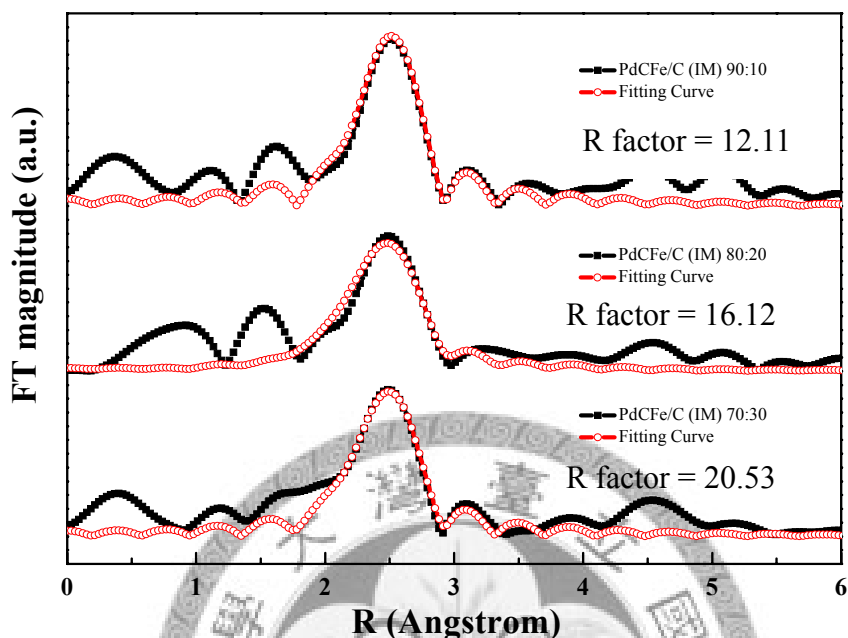


圖 3.2.15 離場(ex situ)測量 PdFe/C 系列合金觸媒 Fe K-edge 之延伸 X 光吸收精細結構光譜圖反傅立葉轉換之 R-space 振盪(●)與配適(○)(以 Fe-Fe 及 Fe-Pd 為路徑)

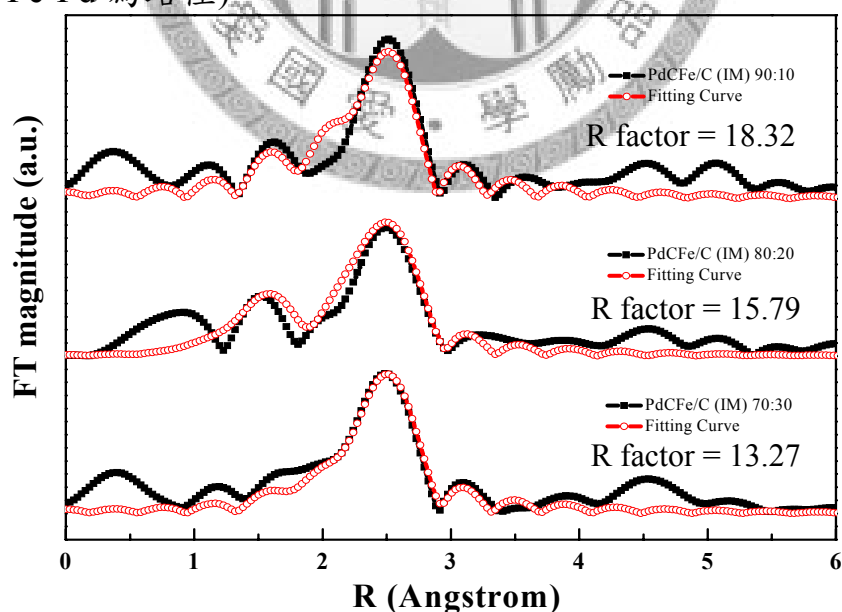


圖 3.2.16 離場(ex situ)測量 PdFe/C 系列合金觸媒 Fe K-edge 之延伸 X 光吸收精細結構光譜圖反傅立葉轉換之 R-space 振盪(●)與配適(○)(以 Fe-Fe、Fe-Pd 及 Fe-O 為路徑)

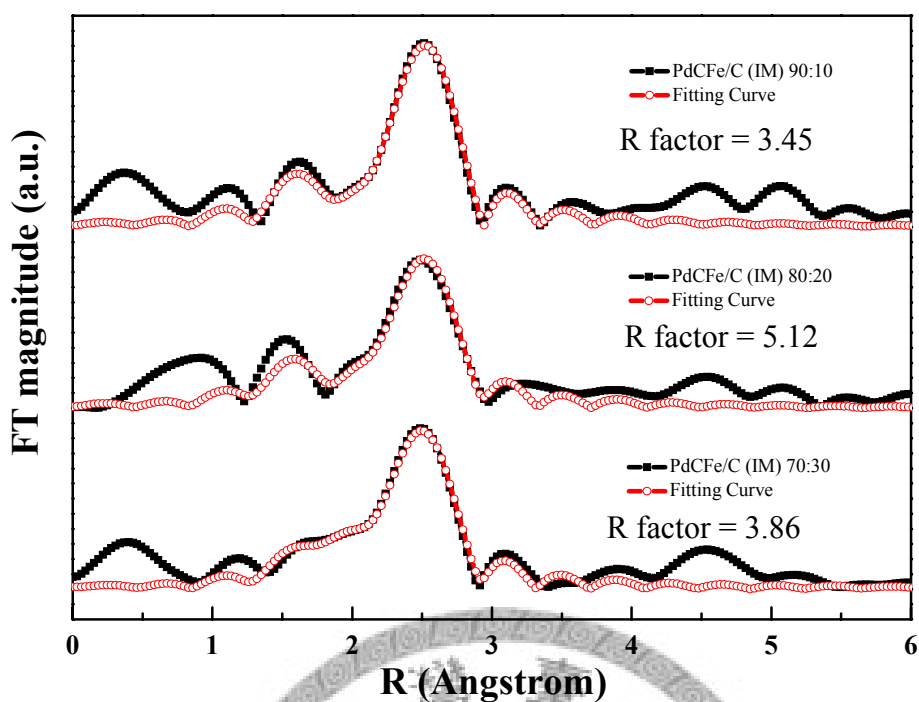


圖 3.2.17 離場(ex situ)測量 PdCFe/C 系列合金觸媒 Fe K-edge 之延伸 X 光吸收精細結構光譜圖反傅立葉轉換之  $R$ -space 振盪(●)與配適(○)(以 Fe-Fe、Fe-Pd 及 Fe-C 為路徑)

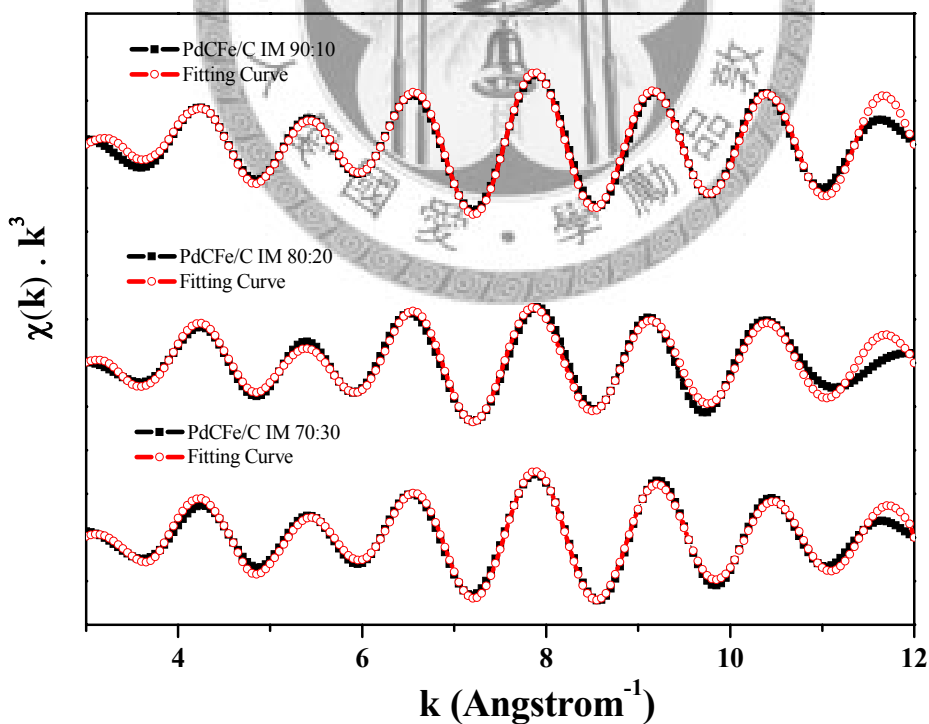


圖 3.2.18 離場(ex situ)測量 PdCFe/C 系列合金觸媒 Fe K-edge 之延伸 X 光吸收精細結構光譜圖反傅立葉轉換之  $K$ -space 振盪(●)與配適(○) (以 Fe-Fe、Fe-Pd 及 Fe-C 為路徑)

表 3.5 為 PdCFe/C 系列觸媒 Fe K-edge 之延伸 X 光吸收精細結構配適結果，配適結果顯示 Fe-Fe 之鍵長約為 0.25 nm，其周圍鐵原子配位數約為 2.5; Fe-Pd 之鍵長約為 0.27 nm，其周圍鈀原子配位數約為 2.7，Fe-C 之鍵長約為 0.21 nm，其周圍碳原子配位數約為 2.1。此外，隨鐵原子之比例增加，Fe-Pd 配位數並無顯著之增加。

表 3.5 PdCFe/C 系列合金觸媒之 Fe K-edge 延伸 X 光吸收精細結構配適結果

Samples	Path	N	R(Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\sigma^2 \times 10^{-3}$ (Å <sup>2</sup> )
PdCFe/C 90:10	Fe-Fe	1.5(7)	2.49(5)	7.4(7)	4.6(3)
	Fe-Pd	5.0(8)	2.71(1)	-3.8(6)	4.4(9)
	Fe-C	2.4(2)	2.08(3)	-3.4(4)	3.0(3)
PdCFe/C 80:20	Fe-Fe	1.3(8)	2.52(1)	8.8(1)	4.9(1)
	Fe-Pd	5.1(1)	2.71(3)	-3.2(9)	6.2(4)
	Fe-C	2.6(3)	2.03(5)	-8.5(3)	4.9(4)
PdCFe/C 70:30	Fe-Fe	1.3(1)	2.50(5)	8.3(5)	5.1(8)
	Fe-Pd	5.2(9)	2.69(7)	-3.0(3)	6.0(8)
	Fe-C	2.6(9)	2.12(7)	-8.6(4)	3.8(5)

參考表 3.6 所示，其為根據表 3.7 及表 3.8 之配適結果推估鈀、碳及鐵三元合金觸媒之相對組成列表，本研究乃先將鈀周圍鈀原子配位數歸一化為理論配比以求得相對應之鐵含量，而時計求得之鐵含量與理論配比鐵含量之差值即為碳原子之含量如計算結果中顯示，碳含量介於 2.6~10.9 % 間且隨鐵添加量增加而增加。

表 3.6 由配適結果推估鈀、碳及鐵三元合金觸媒之相對組成

	Pd%	Fe%	C%
<b>PdCFe/C IM 90:10</b>	90	7.3	2.6
<b>PdCFe/C IM 80:20</b>	80	14.1	5.9
<b>PdCFe/C IM 70:30</b>	70	19.1	10.9

為進一步探討其細微結構，本研究將鈀原子及鐵原子配適之結果與理論之散亂合金(random alloy)之結果相比較，若其為合金結構則配位數將符合方程式 3.8：<sup>(46)</sup>

$$X_{Fe} N^{Fe-Pd} = X_{Pd} N^{Pd-Fe} \quad 3.8$$

$X_{Pd}$ ：Pd 之莫耳分率     $N_{Pd-Fe}$ ：鈀金屬週圍鐵原子之配位數

$X_{Fe}$ ：Fe 之莫耳分率     $N_{Fe-Pd}$ ：鐵金屬週圍鈀原子之配位數

如表 3.7 所示，計算結果符合上述方程式，此顯示所製得之樣品為 random alloy 結構，此外，由圖 3.2.2 及圖 3.2.6 所示，PdCFe/C 系列觸媒之吸收光譜幾近吻合，於  $k$  space 中之震盪顯示此系列觸媒之配位環境具一定程度之相似性顯示此系列觸媒之配位環境具一定程度之相似性。

表 3.7 PdCFe/C 系列觸媒其結構配適數據經散亂合金方程式計算結果

Samples	$X_{Pd}$	$X_{Fe}$	$N_{Fe-Pd}$	$N_{Pd-Fe}$	$X_{Pd}N_{Pd-Fe}$	$X_{Fe}N_{Fe-Pd}$
PdCFe/C 90:10	0.9	0.1	0.61	5.08	0.549	0.508
PdCFe/C 80:20	0.8	0.2	1.39	5.11	1.112	1.022
PdCFe/C 70:30	0.7	0.3	2.01	5.29	1.407	1.587

Hwang <sup>(47)</sup>於 2005 年之研究指出，雙金屬形成合金之均勻度(alloy extent)可藉由下述方程式計算：

$$J_{Pd} = \frac{P_{observed}}{P_{random}} \times 100\% = \frac{\sum_{Pd-Fe} / \sum_{Pd-i}}{\sum_{Pd-Fe} / \sum_{Pd-i}} \times 100\% \quad J_{Fe} = \frac{R_{observed}}{R_{random}} \times 100\% = \frac{\sum_{Fe-Pd} / \sum_{Fe-i}}{\sum_{Fe-Pd} / \sum_{Fe-i}}$$

$J_{Pd}$ ：Pd 合金均勻度     $J_{Fe}$ ：Fe 合金均勻度

$P_{random}$ ：Pd 配位數理論計算值     $P_{observe}$ ：Pd 配位數 EXAFS 計算值

$R_{random}$ ：Fe 配位數理論計算值     $R_{observe}$ ：Fe 配位數 EXAFS 計算值

表 3.8 為 PdCFe/C 系列觸媒結構均勻度計算結果。於計算當中分別取  $P_{random} = 0.9、0.8$  與  $0.7$  及  $R_{random} = 0.1、0.2$  與  $0.3$  為 PdCFe/C 90:10、

PdCFe/C 80:20 及 PdCFe/C 70:30 之理論計算值。 $P_{\text{observe}}$  及  $R_{\text{observe}}$  部分之配適計算值只考慮鈀及鐵金屬原子之配位數，碳原子部分不列入計算考量中。於計算結果中顯示，鈀原子周圍之配位數隨鐵添加量增加而增加，其乃因隨鐵含量增高，鈀原子將與鐵原子形成均勻合金所致。與圖 3.1.5~3.1.9TEM 之結果相較，PdCFe/C 系列觸媒之粒徑隨鐵添加量增加而增加，此表示鐵離子於熱處理過程中還原並且與鈀金屬形成合金，且鐵之還原量與鐵前驅物之添加量成正比，故導致此一粒徑隨鐵添加量增加而遞增之趨勢。此外，由合金均勻度(alloy extent, J)之計算結果顯示，PdCFe/C 系列觸媒具一定程度之合金均勻性，且此系列觸媒之 J 值亦相近，顯示此系列觸媒，均為均勻合金。配合表 3.7 經散亂合金方程式之計算結果可證實以含浸方式將鐵前驅物含浸於鈀粒子之上，其後再經還原氣氛熱處理之製程可製得均勻之合金觸媒，且於觸媒粒子中將出現碳原子之貢獻。

表 3.8 PdCFe/C 系列觸媒結構均勻度計算結果

Samples	$\Sigma N_{\text{Pd-i}}$	$\Sigma N_{\text{Co-i}}$	$P_{\text{random}}$	$R_{\text{random}}$	$P_{\text{observed}}$	$R_{\text{observed}}$
<b>PdFe/C 90:10</b>	7.9	6.7	0.9	0.1	0.08	0.76
<b>PdFe/C 80:20</b>	8.8	6.5	0.8	0.2	0.16	0.79
<b>PdFe/C 70:30</b>	9.7	6.6	0.7	0.3	0.22	0.81

由吸收光譜 X 光吸收精細結構(extend x-ray adsorption fine structure, EXAFS)配適(fitting)及理論計算結果顯示 PdCFe/C 屬均勻合金結構。其可能形成機制如圖 3.2.19 所示，鈀金屬與鐵前驅物含浸後將存留於鈀金屬及碳基材表面，經還原退火處理後，鐵原子將於鈀金屬與碳基材表面還原，因高溫熱處理過程中，提供鐵原子提供足夠動能，還原於鈀金屬粒子表面之鐵原子將擴散進入鈀金屬粒子中形成合金。此外，還原於碳基材表面之鐵原子亦會因高溫之熱作用而與碳形成鐵碳化合物，部分與鈀金屬相鄰之鐵碳化合物亦將會於熱處理過程中與鈀金屬

粒子形成合金，故於合金觸媒當中具鈀原子、鐵原子及碳原子三種原子之貢獻，並且形成均勻之三原素均勻合金觸媒，而無法與鈀金屬粒子形成合金之鐵碳化合物則將存留於碳基材表面。隨鐵前驅物之添加量增加，鈀金屬與鐵金屬形成合金之程度也將隨之增加，並且於合金粒子中，碳之貢獻也隨之遞增，由配適結果估算，於 PdCFe/C 係列觸媒中碳原子百分比約介於 3%~10%間，隨鐵含量增加而提升，此些碳原子之貢獻將有助於提升觸媒粒子之 *d* 軌域空缺，以增加氧氣於觸媒粒子表面之吸附量，進而提升催化活性。



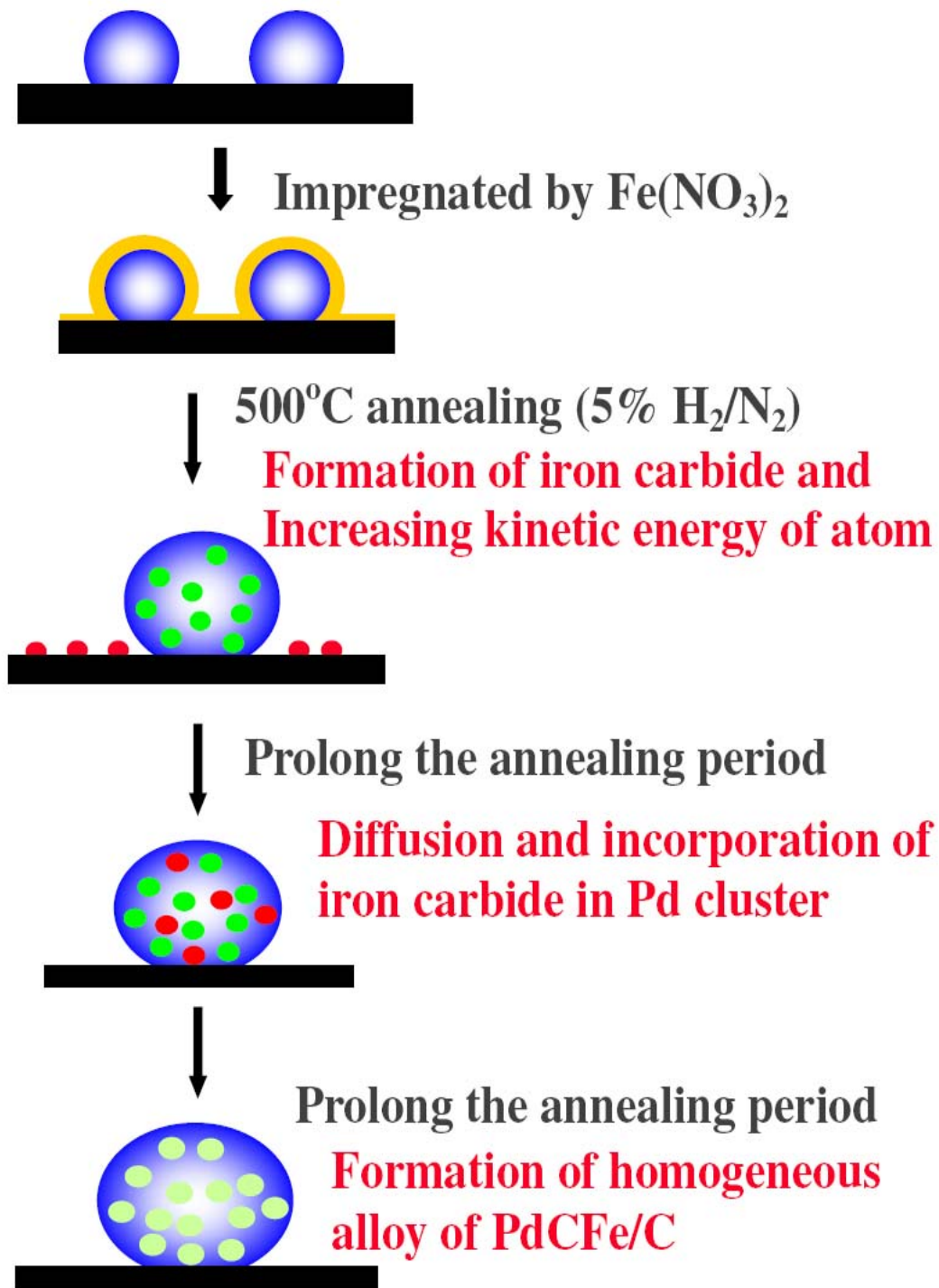


圖 3.2.19 PdCFe/C 系列合金觸媒合成機制圖

### 3.3 PdCFe/C 觸媒電化學測試

#### 3.3.1 PdCFe/C 觸媒氧氣還原活性(oxygen reduction reaction, ORR)活性測試

圖 3.3.1 為本研究所製備一系列 PdCFe/C 觸媒之氧氣還原反應極化曲線圖，本研究以三電極法進行測試分別為塗附觸媒層之玻璃碳電極為工作電極，標準氫電極為參考電極，白金片為輔助電極；於測試結果顯示，PdCFe/C 係列觸媒半波電位隨鐵含量增加而往高電位偏移。

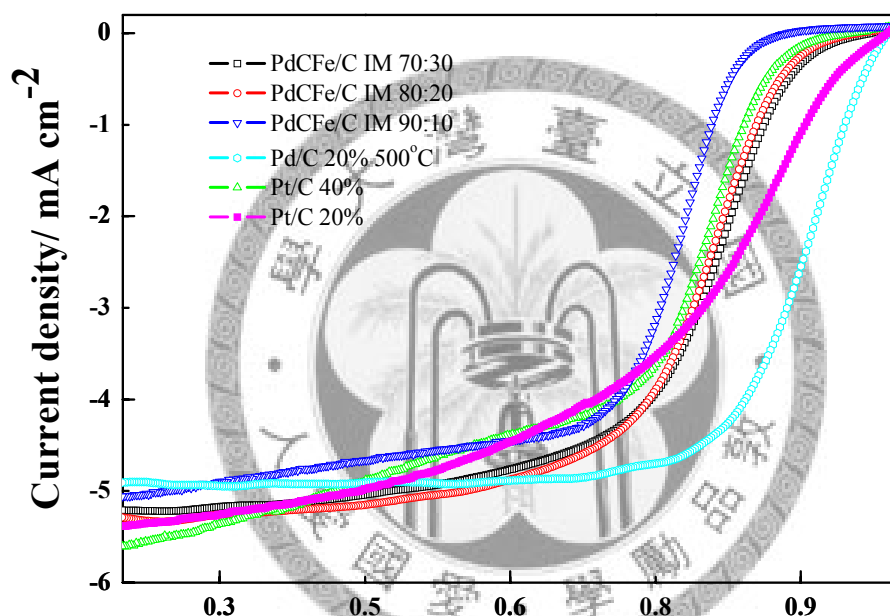


圖 3.3.1 本研究所製備 PdCFe/C 觸媒之氧氣還原反應極化曲線

根據 Wang<sup>(48)</sup> 等人於 2005 年之研究結果揭示，於鈀金屬中添加非貴重過渡金屬，藉由調控非過渡金屬之添加量，其觸媒催化效率將有明顯之改變，關於觸媒之電子性質(electronic properties)方面，其以理論計算之方式計算氧氣還原反應中氧氣之吸附自由能，計算結果指出，氧氣吸附於鈀金屬上之自由能大於吸附於非貴重金屬上之自由能，此結果顯示，氧氣於反應初期將先吸附於非貴重金屬之上而非直接吸附於鈀金屬之上(如圖 3.3.2 所示)。此外，添加非貴重金屬將會使觸媒合金中鈀原子間之鍵長改變，其鍵長將隨非貴重金屬之添加量增加而逐



漸降低。綜合上述，作者提出觸媒合金中非貴重金屬部分於氧氣還原反應中扮演氧氣吸附點之角色，氧氣於反應初期先吸附於非貴重金屬之上，其後再藉由橋接(bridge bonding)之方式將氧氣轉接至真正有催化活性之鈀金屬上進行一系列之電子傳遞，最終完成氧氣還原之反應，進而驅使催化活性改善。關於鍵長改變方面，由於反應後期氧氣必須以橋接之方式轉移至鈀金屬之上，故鈀原子與鈀原子間之距離必須藉由非貴重金屬之添加達到最佳化氧氣才可望有效轉移，進而使催化反應順利進行。

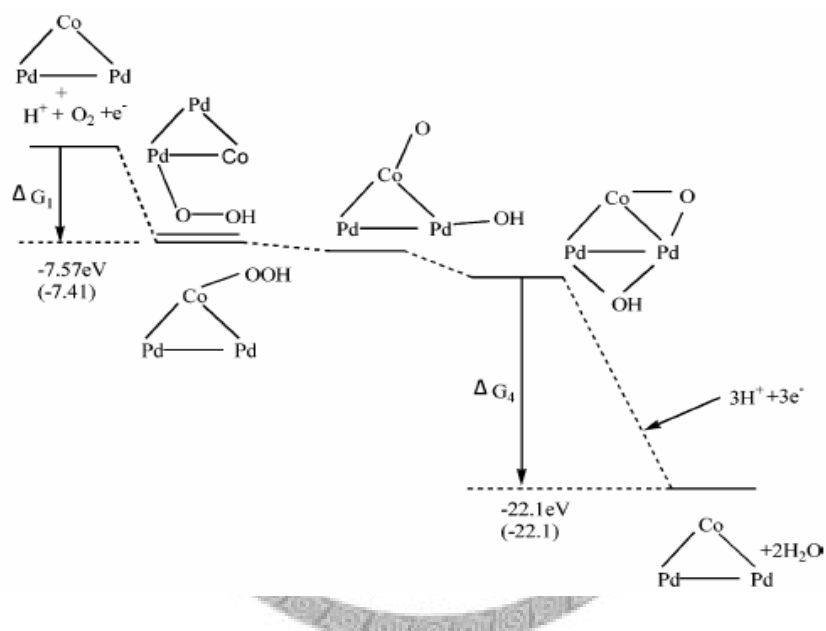


圖 3.3.2 PdCo/C 催化氧氣還原之理論計算結果示意圖<sup>(48)</sup>

根據極化曲線之結果，半波電位隨鐵含量增加而往較高電位偏移。由 EXAFS 配適結果所示，本研究所製備之 PdCFe/C 係列觸媒係由鈀、鐵及碳三種原子所形成之均勻合金觸媒，隨鐵之添加量增加，相對合金觸媒表面鐵之濃度也將隨之增加，合金觸媒表面氧氣吸附點亦會提升。此外，合金觸媒中因有碳原子(electronegativity, E.N.=2.5)之貢獻，相較於鈀金屬(E.N.=2.2)及鐵金屬(E.N.=1.8)，因其電負度較大，鐵與鈀金屬之 *d* 軌域電子皆因碳原子之吸引而致使 *d* 軌域空缺之增加。根據

Watanabe<sup>13</sup>之研究結果，此 *d* 軌域空缺之增加將有效提升氧氣分子上之電子對以貢獻(donation)之方式填入過度金屬之 *d* 軌域空缺，氧氧鍵能因與過度金屬鍵結而減弱，相對更容易於氧氣還原反中分解而完成催化反應，故鈮金屬之催化活性得以因非貴重金屬(鐵)之添加而改善。



### 3.3.2 PdCFe/C 觸媒塔弗曲線(Tafel plot)量測及 Koutecky-Levich 理論計算

為了解 PdCFe/C 合金觸媒實記分解氧氣形還原反應之行為，本研究亦使用旋轉盤電極(rotating disc electrode, RDE)進行塔弗電位分析，由於固液之間之黏滯性，當電極以高速旋轉時，電極附近之電解液也將隨電極之旋轉而隨之流動，因而帶動氧氣於電極週圍之流動，因此本研究將塗附觸媒之旋轉盤電極作為工作電極，以三電極之模組於 0.1M 過氯酸水溶液中藉由改變不同電轉速以得不同轉速下之氧氣還原極化圖譜，以商用白金觸媒為例如圖 3.3.3 所示：

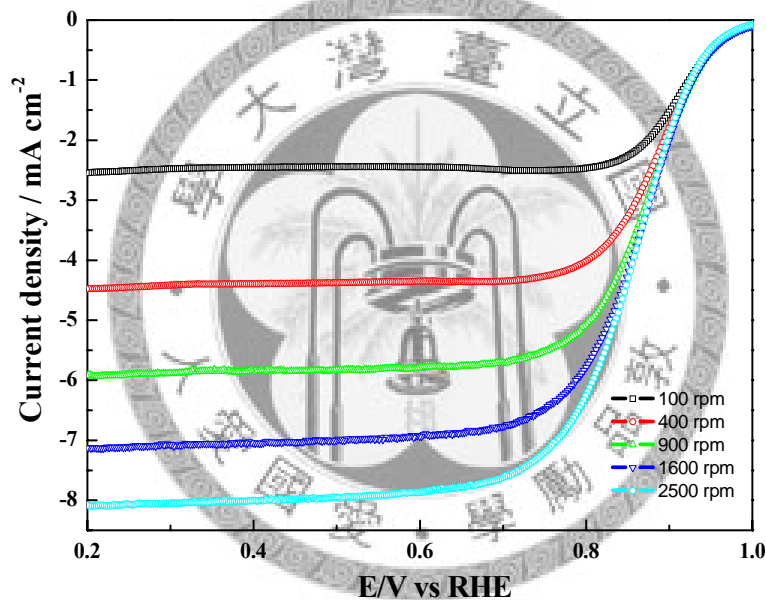


圖 3.3.3 商用白金觸媒於不同轉速下之氧氣還原反應極化曲線

根據圖 3.3.3 之結果，本研究引用 Koutecky-Levich 方程式<sup>(49)</sup>計算於氧氣還原反應過程中所轉移之電子數，方程式 3.9 為 Koutecky-Levich 方程式：

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{0.62nFD^{2/3}Cv^{-1/6}\omega^{1/2}} + \frac{1}{I_k} \quad 3.9$$

n：轉移電子數 F：法拉第常數 I：電流密度 C：溶氧濃度

D：擴散常數 v：溶液黏度  $\omega$ ：電極轉速  $I_k$ ：動力學電流

本研究之計算係以轉速之根號倒數作為橫坐標，於特定電位所對應之電流密度倒數作為縱座標以得塔弗曲線(Tafel plot)，根據此方程式之定義，塔弗曲線之斜率將等同於 $(0.62 \text{ nFD}^{2/3} \text{Cv}^{-1/6})^{-1}$ ，根據文獻<sup>48</sup>，於25 °C下之0.1 M 過氧酸，其溶氧濃度(C)為 $1.18 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ 、擴散常數(D)為 $1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、溶液黏度( $\nu$ )為 $8.93 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 及法拉第常數(F)為96500 coul，經線性回歸取得塔弗曲線斜率經計算後即可得轉移電子數(n)。

圖 3.3.4 為根據圖 3.3.3 商用白金觸媒氧氣還原極化圖譜依 Koutecky-Levich 方程式之計算結果，商用白金觸媒分解氧氣還原之轉移電子莫耳數依其電位不同由高電位至低電位分別為 3.92、2.98、2.68 及 2.57，於 0.9 V 下操作，其轉移電子數(n)為 3.92，此證實以商用白金觸媒催化氧氣還原其產物係以水為主，為一四電子轉移之反應，而於 0.8 V、0.7 V 及 0.6 V 之計算結果方面，轉移電子數隨電壓下降而逐漸減低，其可歸因於氧氣於高電壓下大量分解，因此，掃描至較低電壓時由於電極周圍氧氣濃度下降無法及時補足，因而轉移電子數隨掃描電壓下降而降低。

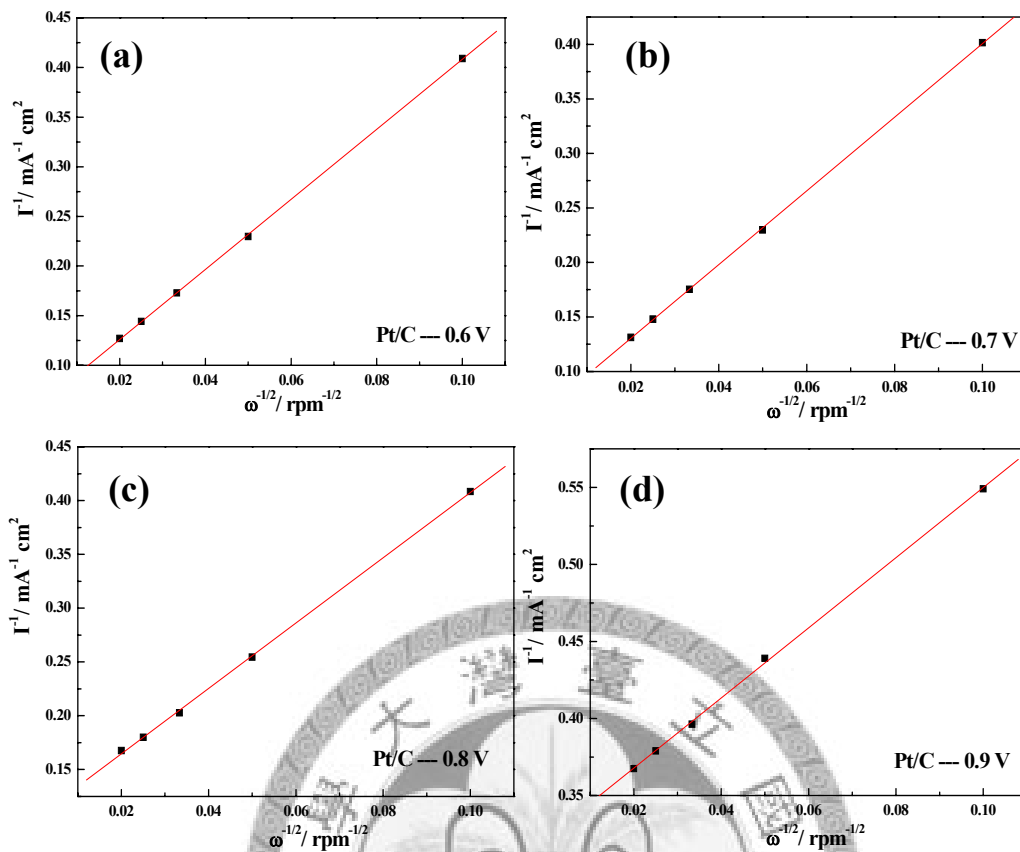


圖 3.3.4 商用白金觸媒於不同電位下塔弗曲線計算結果(a) 0.6V (b) 0.7V (c) 0.8V (d) 0.9V

圖 3.3.5 與圖 3.3.6 分別為 PdCFe/C 70:30 觸媒於不同轉速下之氧氣還原極化圖譜及依 Koutecky-Levich 方程式之計算結果。根據計算結果揭示，PdCFe/C 70:30 觸媒於 0.8 V 下操作其轉移電子數(n)為 2.51，且轉移電子數(n)隨電壓下降而逐漸減低分別為 2.12、2.05 及 2.02，此結果顯示，PdCFe/C 70:30 觸媒催化氧氣還原係經由兩電子傳遞之過程，其催化反應之產物為過氧化氫為主，考慮質子交換膜燃料電池之質子交換膜須具高度之抗蝕性，此觸媒之產物為過氧化氫，此將嚴重腐蝕質子交換膜池。

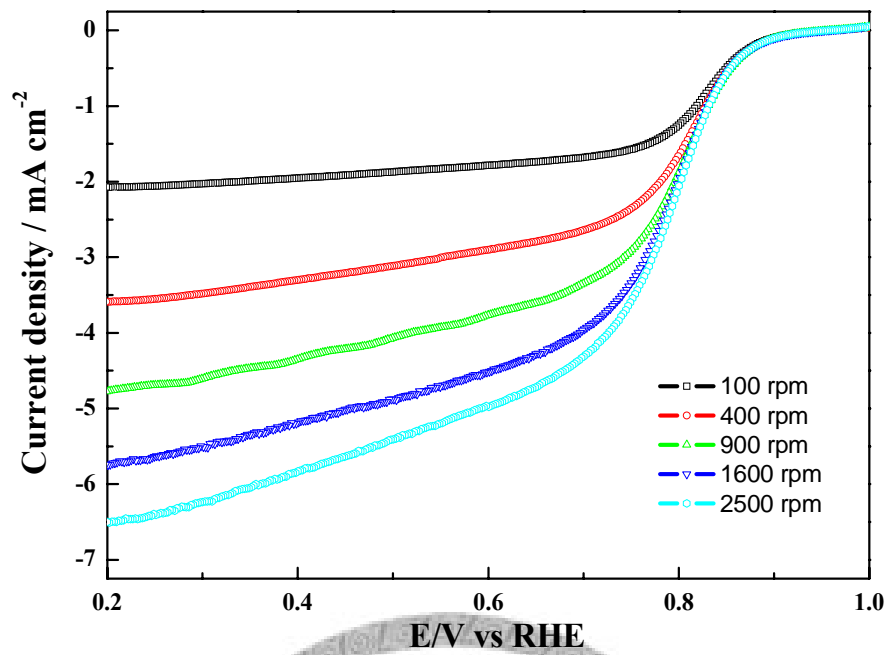


圖 3.3.5 PdCFe/C 70:30 觸媒於不同轉速下之氧氣還原反應極化曲線

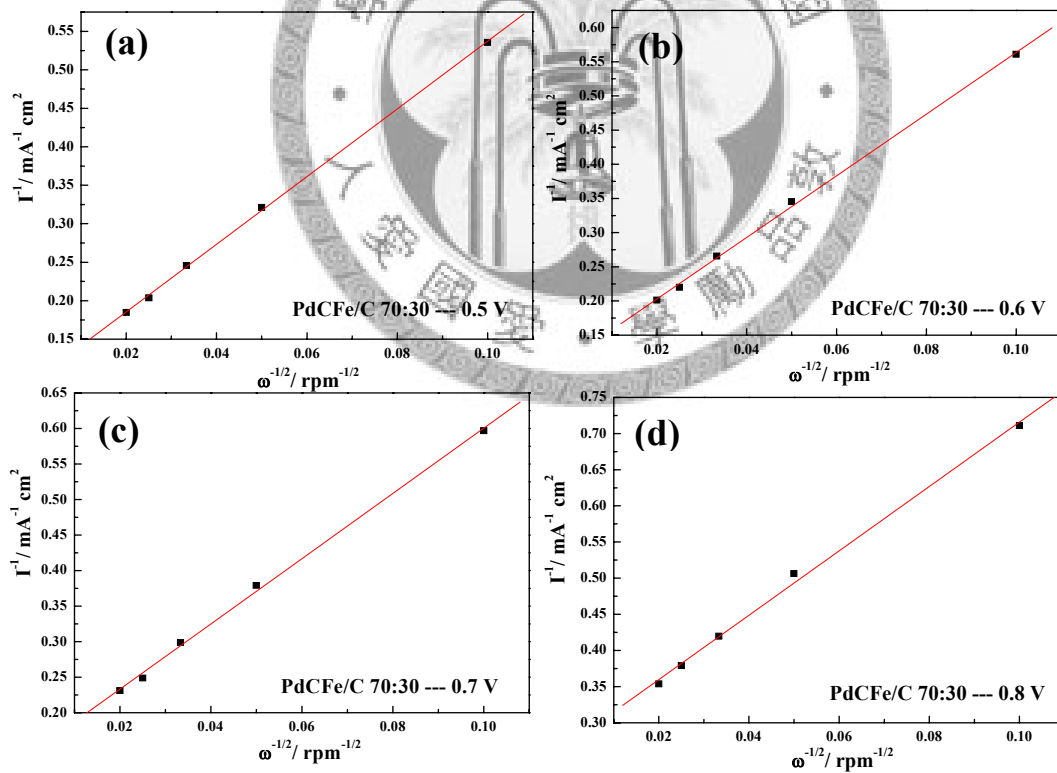


圖 3.3.6 PdCFe/C 70:30 觸媒塔弗曲線計算結果(a) 0.5V (b) 0.6V (c) 0.7V (d) 0.8V

綜上所述，本研究推論鈀鐵碳合金觸媒之催化機制，其機制如圖 3.3.7 所示，首先溶液中之氧氣與鐵原子形成鍵結；先進行氧原子之斷鍵後，隨後氧原子以橋接之方式將鈀原子及鐵原子間形成架橋，而轉移至鈀原子之上。氧原子與鈀原子形成橋接之過程中將伴隨 Fe-O 之斷鍵，此乃因 Fe-O 鍵在此時若未斷鍵，將導致 Fe-OH 之形成，則後續之氫離子接上後形成水分子將無法脫離觸媒表面而毒化金屬觸媒。當 Fe-O 斷鍵後，氧原子將轉移至鈀原子上並形成 Pd-OH，爾後水溶液中之氫離子將持續鍵結至氧原子而形成過氧化氫分子脫附離去，此時觸媒表面將僅剩餘一氧原子，隨後水溶液中之氫原子將再接上氧原子，形成過氧化氫分子並脫離觸媒表面，此表面將可提供後續之氧氣還原反應。

於此催化機制中，因鐵原子具較大之活性，鐵原子之存在將促進催化反應第一步，氧氣吸附而加速後續之反應，然此催化亦須鈀原子之存在，因鐵原子與氧原子之鍵結過強，此將不利完成反應後產物之脫附，鈀原子於此反應中扮演脫附反應之主角，負責過氧化氫分子之脫附。

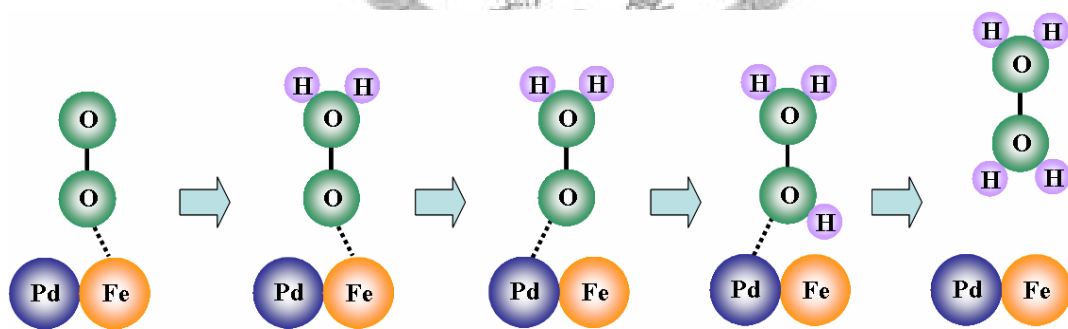


圖 3.3.7 本研究推論鈀鐵雙金屬合金觸媒之催化機制

### 3.3.3 PdCFe/C 觸媒甲醇穿透(methanol crossover)測試

本研究亦將 PdCFe/C 系列觸媒於甲醇環境下操作。如圖 3.3.8 所示，其為 PdCFe/C 系列觸媒及商用白金觸媒於 0.5 M 之甲醇/過氧酸水溶液中所掃描之 CV 圖譜。如圖所示，商用白金觸媒於 CV 正掃描部分 (~1.0 V) 出現氧化電流，此氧化電流之出現可歸因於金屬態之白金觸媒因吸附電解液中之甲醇分子，隨後於電化學掃描過程中將甲醇氧化生成 -CO 或二氧化碳等物種所致。氧化所產生之物種 -CO 為強配位基，因此與白金形成強鍵結，並遮蔽白金觸媒表面之活性點，進而使白金觸媒逐漸失去催化能力。而於逆掃描部分 (~0.9 V) 亦出現一氧化電流驟升之峰值，此氧化峰係因於正掃描氧化所生成並吸附於白金觸媒上之 -CO 物種。於逆掃描過程中，進一步氧化成二氧化碳脫附，致使原來被毒化之白金觸媒再次還原成金屬態之白金，爾後金屬態之白金觸媒將再次與電解液中之甲醇分子結合，因而氧化電流驟升，而於 PdCFe/C 系列觸媒部份，與白金觸媒相較均無出現甲醇氧化之訊號。故本研究之 PdCFe/C 系列鉑觸媒具氧氣催化反應之選擇性並且具高抗甲醇穿透之性質。

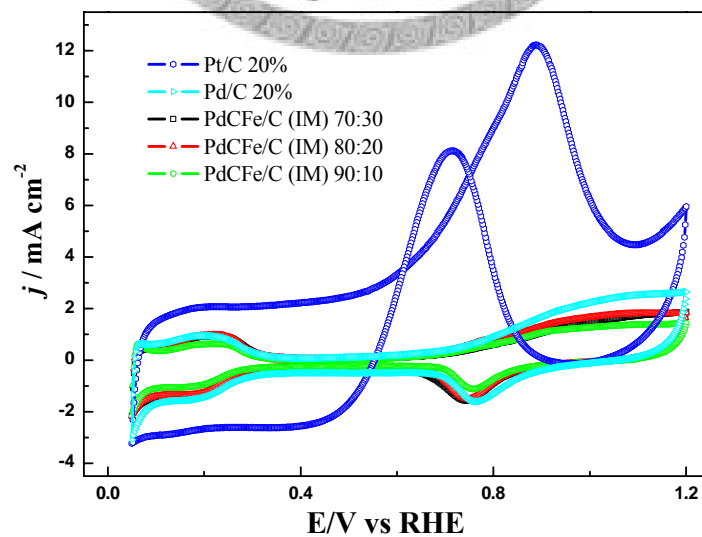


圖 3.3.8 PdCFe/C 系列觸媒甲醇穿透 CV 測試



### 3.4 Au/PdCFe/C 觸媒合成及特性分析

鑑於觸媒於酸液中之穩定性不佳，非貴重金屬部分將因酸液之侵蝕而流失使催化活性大幅度下降。於 2007 年初，Zhang<sup>24</sup> 等人發現於白金觸媒之表面沈積一單原子金屬層(Au)將可解決白金觸媒經過多次循環後溶解之問題，本研究亦仿照此文獻，嘗試以還原劑還原之方式將金原子沉積於 PdCFe/C 觸媒之表面。

#### 3.4.1 Au/PdCFe/C 系列觸媒表面電位及結構鑑定

為驗證以還原方法將金還原至觸媒粉體表面之可行性，本研究使用介面電位測定儀偵測觸媒粉體及金前驅物於不同 pH 直下之介面電位變化趨勢。如圖 3.4.1 所示，金前驅物之表面電位不隨 pH 值改變而出現變化，基本上均穩定維持約 -55 mV 之電位。而於 PdCFe/C 70:30 觸媒部份基本上以 pH = 6 為分界於低 pH 值區間其表面電位為正電。本研究之金金屬還原係於 1 M 抗壞血酸溶液中進行其 pH 約為 2.32，故由此介面電位分析結果可證實的確所還原之金粒子於抗壞血酸環境下，得與觸媒粒子因表面電性之相異而相互吸引沉積於觸媒粒子外層。此外，本研究亦同時量測經 500°C 氫氮氣氛下熱處理之碳材(XC-72R)其表面電位相對於 pH 之變化趨勢，如圖 3.4.1 所示，其表面電位變化與 PdCFe/C 70:30 幾近一致唯電位值較 PdCFe/C 70:30 為低，由此電位表現判斷後續於還原過程所產生之金粒子亦將有機會附著於碳材之上，此將不利於完整金單層於觸媒表面之形成。

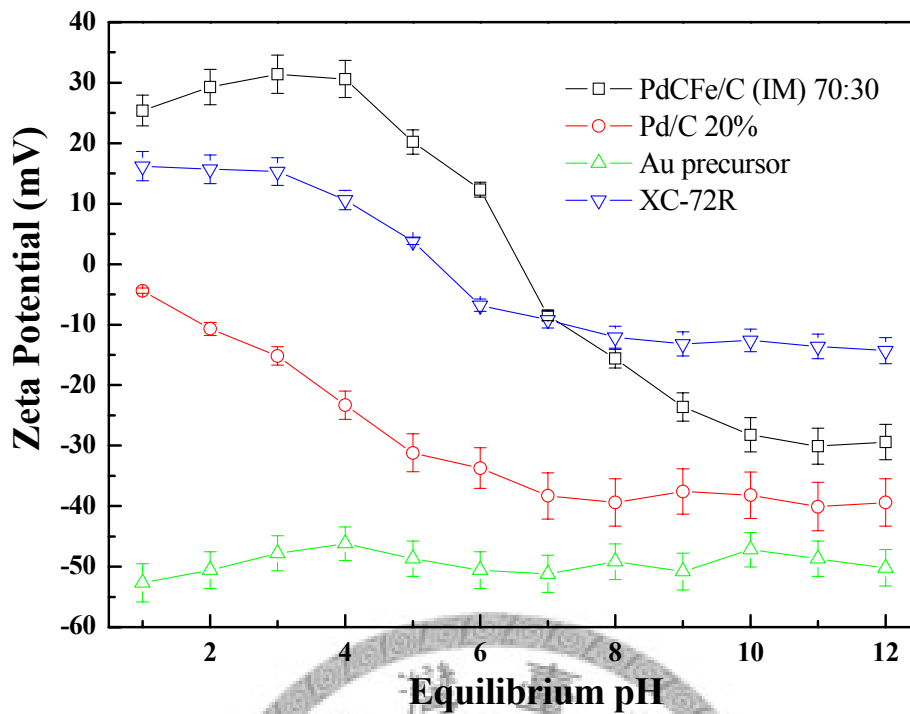


圖 3.4.1 觸媒粉體及金前驅物於不同 pH 值下之表面電位變化

圖 3.4.2 為 Au/PdCFe/C 系列觸媒之 XRD 繞射圖譜，本研究以兩種方式合成 Au/PdCFe/C 觸媒。IM-PdCFe/C 以含浸方式，先將 PdCFe/C 70:30 觸媒以超音波震盪分散於 0.1M 抗壞血酸溶液中，爾後以抽氣過濾將多於抗壞血酸溶液濾除，所得含還原劑之觸媒粉體再次分散於含亞硫酸金之溶液中，還原而製得 IM-PdCFe/C 觸媒；DBD-PdCFe/C 部分，則係將 PdCFe/C 70:30 觸媒先以超音波震盪分散於 0.1M 抗壞血酸溶液中，其後再將亞硫酸金溶液逐滴加入上述溶液當中，還原以製得 DBD-PdCFe/C 觸媒。如圖 3.4.2 中所示，以 DBD 方式所製備 Au/PdCFe/C 觸媒之繞射圖譜中出現 Au 之繞射峰，其可證實的確以 DBD 之方式可有效驅使 Au 粒子之還原，並且 Au 粒子將以 PdCFe/C 70:30 觸媒為成核中心還原於 PdCFe/C 之上。而含浸法方式製備之 Au/PdCFe/C 觸媒方面，於 XRD 繞射圖譜上並無金之特徵峰出現，其可歸因於以含浸方式將金還原，於含浸還原劑之過程中，因抽氣過濾可能將還原劑完全抽

除，只留下少量之還原劑殘留於 PdCFe/C 70:30 觸媒之上，以致金之還原量大幅降低。此外，比較(111)之繞射峰，以 DPD 及 IM 方式所製得之 Au/PdCFe/C 觸媒其(111)繞射峰 PdCFe/C 相較於 70:30 均無偏移，其可證實 Au 並無與 PdCFe/C 形成合金，而為 Au 覆蓋於 PdCFe/C 觸媒表面。

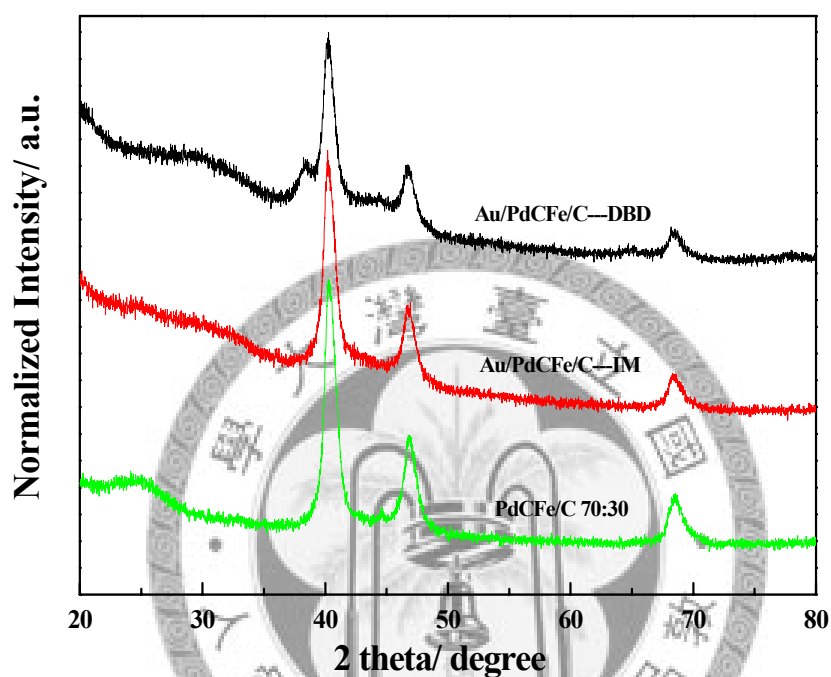


圖 3.4.2 本研究所合成 Au/PdCFe/C 系列觸媒之 XRD 繞射圖譜

### 3.4.2 Au/PdCFe/C 系列觸媒抗酸能力分析

為解經金單層包覆後之觸媒其抗酸能力是否有所提升，本研究乃對於觸媒進行抗酸測試。抗酸測試係將觸媒浸泡於 0.1M 過氯酸水溶液中，靜置 72 小時之後將觸媒與過氯酸水溶液分離後，取經去離子水清洗過後之觸媒進行 ICP-AES 測試以檢測觸媒中金屬含量。如表 3.8 所示，由酸洗前後觸媒當中鈀、鐵及金金屬之相對組成可知，於 PdCFe/C IM 70:30 之鐵金屬流失量極高(約 75%)。而於 Au/PdCFe/C 系列觸媒方面，72 小時內鐵金屬之流失量約為 40%~50%左右。此外，於金金屬方面，金金屬亦有流失現象發生，此現象可歸因於於酸洗過程中，碳材表面之破壞而造成脫落。如圖 3.4.2 所示，金並無與 PdCFe/C 形成合金，其亦有可能因金粒子與 PdCFe/C 觸媒間之吸附力較弱。於酸洗過程中因鐵及鈀金屬之流失而使金粒子剝落，由此結果顯示，IM 或 DBD 方式還原金粒子仍經金單層包覆過後之觸媒，其抗酸能力較未包覆金單層之觸媒粉體些許提升。未來可望調控實驗變數，將金單層完整包覆於觸媒表面，以得觸媒穩定度提升之功效。

表 3.9 觸媒抗酸測試結果

	<b>Au wt%</b>	<b>Pd wt%</b>	<b>Fe wt%</b>
<b>PdCFe/C IM 70:30 Before</b>	-	17.60(2)	2.95(2)
<b>PdCFe/C IM 70:30 After</b>	-	10.84(5)	1.21(2)
<b>IM-Au/PdFe/C Before</b>	8.20(6)	13.76(6)	1.83(2)
<b>IM-Au/PdFe/C After</b>	9.44(6)	10.8(2)	1.08(2)
<b>DBD-Au/PdFe/C Before</b>	16.51(2)	10.02(1)	1.58(2)
<b>DBD-Au/PdFe/C After</b>	12.76(6)	13.9(0)	0.810(3)

### 3.4.3 Au/PdCFe/C 觸媒氧氣還原活性(oxygen reduction reaction, ORR) 活性測試

圖 3.4.3 為本研究所製備 Au/PdCFe/C 系列觸媒之氧氣還原極化圖譜。本測試以塗附觸媒層之玻璃碳電極作為工作電極，標準氫電極為參考電極，白金片為輔助電極，標準氫電極之製備係先將去離子水以針筒注入氫電極中，其後再以電化學測試儀以定電流 0.1 安培之方式電解至氣體高度與電解液同高後再進行測試。於測試結果揭示，相較於 PdCFe/C 70:30 觸媒，Au/PdCFe/C 觸媒半波電位均與 PdCFe/C 70:30 相吻合，顯示以還原方式還原之金並不具催化活性，主要催化反應仍發生於 PdCFe/C 之上。此外，如圖 3.4.3 之極化圖譜中所示，Au/PdCFe/C 系列觸媒其擴散電流(diffusion current)相較於 PdCFe/C70:30，均有降低之趨勢，且隨金之還原量增加，電流下降之趨勢亦隨之加劇，此現象乃因以還原之方式將金還原，金將以 PdCFe/C 70:30 為成核點，還原後沉積於觸媒上，因金之沉積，原存於 PdCFe/C 上之活性位置將被所還原之金阻滯，表面活性位置隨金還原量增加而遞減，致使擴散電流下降。

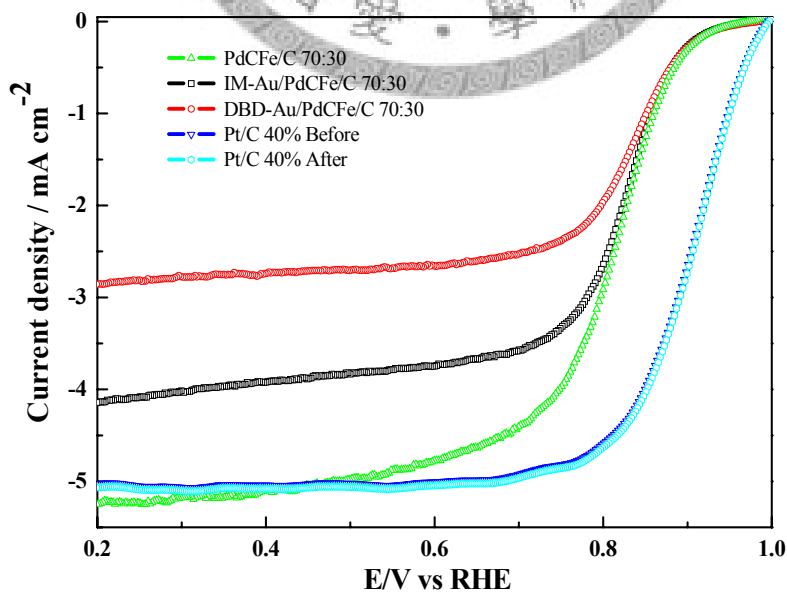


圖 3.4.3 本研究所製備 Au/PdCFe/C 系列觸媒之氧氣還原極化曲線

### 3.4.4 Au/PdCFe/C 觸媒甲醇穿透(methanol crossover)測試

本研究將 Au/PdCFe/C 系列觸媒於甲醇環境下量測氧氣還原反應。如圖 3.4.4 所示，Au/PdCFe/C 系列觸媒及商用白金觸媒於 0.5 M 之甲醇/過氯酸水溶液中所掃描之 CV 圖譜，商用白金觸媒於 CV 正掃描部分 (~1.0 V) 出現氧化電流，而於逆掃描部分 (~0.9 V) 亦出現氧化電流驟升之峰值，此氧化峰歸因於正掃描氧化所生成並吸附於白金觸媒上之 -CO 物種於逆掃描過程中，進一步氧化成二氧化碳脫附致使原來被毒化之白金觸媒再次還原成金屬態之白金。爾後金屬態之白金觸媒將在次與電解液中之甲醇分子結合因而氧化電流驟升。於 Au/PdCFe/C 系列觸媒部份，與白金觸媒相較均無出現甲醇氧化之訊號。故本研究之 Au/PdCFe/C 系列觸媒具氧氣催化反應之選擇性並且具高抗甲醇穿透之性質。

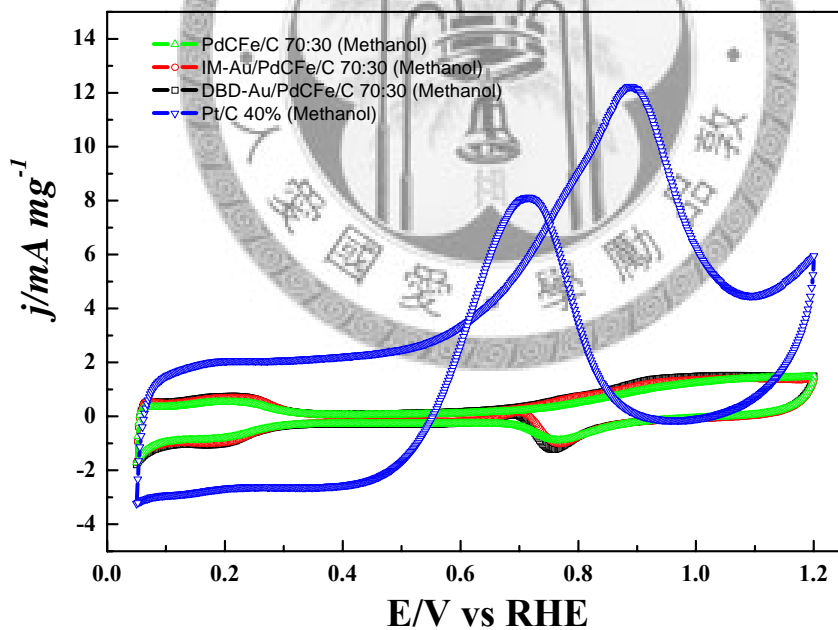


圖 3.4.4 Au/PdCFe/C 系列觸媒甲醇穿透 CV 測試

本研究亦將 Au/PdCFe/C 系列觸媒於 0.5M 甲醇/過氯酸水溶液中量測氧氣還原極化曲線。如圖 3.4.5 及 3.4.6 所示，商用白金觸媒於極化曲線中線明顯之氧化電流，此可歸因於白金觸媒於甲醇溶液催化氧

氣分解。於反應過程中，氧氣分子及甲醇分子將同時競爭白金觸媒上之活性位置，因白金對於氧氣之活性較差，故白金觸媒於甲醇溶液操作，氧氣還原及甲醇氧化之反應將同時進行。而吸附於白金觸媒上之甲醇經氧化後生成-CO 物種，將留存於白金觸媒上造成觸媒活性點減少進而使觸媒活性降低。於 Au/PdCFe/C 系列觸媒部分，與白金觸媒相較均無出現甲醇氧化之訊號。如圖 3-14 所示於半波電位部分，其亦無電位偏移發生。故本研究所合成之 PdCFe/C 觸媒及 Au/PdCFe/C 系列觸媒皆具氧氣催化反應之選擇性並具高抗甲醇穿透之性質。

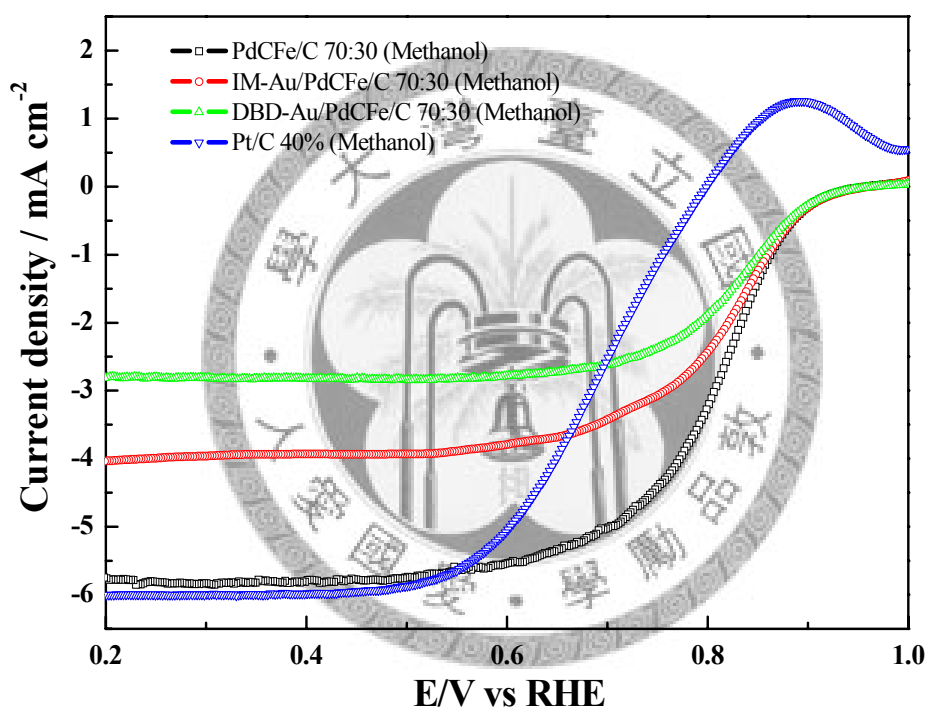


圖 3.4.5 Au/PdCFe/C 系列觸媒於甲醇溶液中量測之氧氣還原極化圖譜

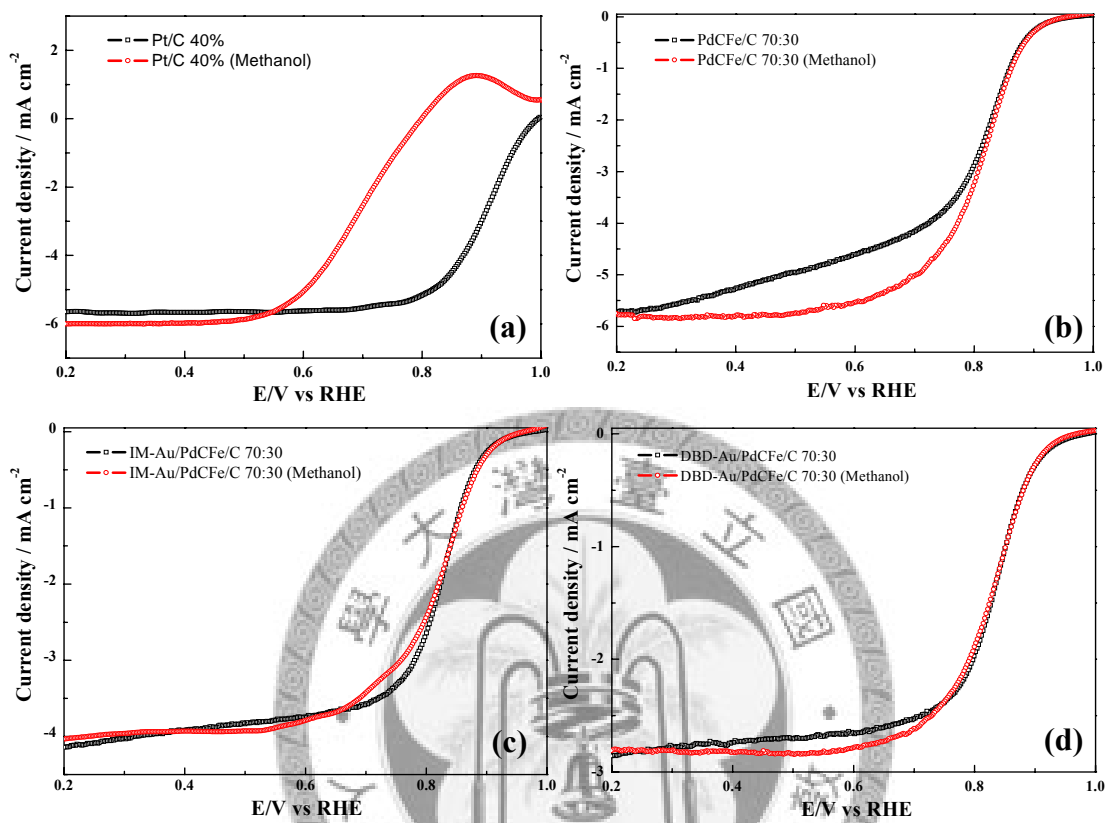


圖 3.4.6 觸媒於甲醇溶液中量測之氧氣還原極化圖譜比較圖(a)Pt/C (b)PdCFe/C 70:30 (c)IM-Au/PdCFe/C 70:30 (d) DBD-Au/PdCFe/C 70:30



### 3.4.5 Au/PdCFe/C 觸媒塔弗曲線(Tafel plot)量測及 Koutecky-Levich 理論計算

本研究亦使用旋轉盤電極(rotating disc electrode, RDE)進行塔弗電位分析。塔弗曲線主要於不同轉速下量測極化圖譜並依其所得之數據進行理論計算，於高轉速下，氧氣於溶液中之擴散速率相對增加，氧氣於媒表之濃度相對提昇，觸媒將大量分解氧氣進行還原故所對應之電流密度將逐漸提升。

如圖 3.4.7~圖 3.4.10 所示。IM-PdCFe/C 觸媒於 0.8 V 下操作其轉移電子數( $n$ )為 2.32，且轉移電子數( $n$ )隨電壓下降而逐漸減低。此結果顯示 IM-Au/PdCFe/C 觸媒催化氧氣還原係經由兩電子傳遞之過程，其催化反應之產物為過氧化氫為主；而於 DBD-Au/PdCFe/C 觸媒方面，於 0.8 V 下操作其轉移電子數( $n$ )為 1.34。轉移電子數( $n$ )亦隨電壓下降而逐漸減低此結果顯示，DBD-Au/PdCFe/C 觸媒催化氧氣還原亦係經由兩電子傳遞之過程，其催化反應之產物為過氧化氫為主。此外，與圖 3-2 Au/PdCFe/C 系列觸媒之氧氣還原反應(ORR)極化曲線圖相較，配合圖 3-9 之電子轉移數目之計算結果，其可進一步證實以還原之方式將金還原，還原後沉積於觸媒粒子上之金粒子沉積，原存於 PdCFe/C 上之活性位置將被所還原之金粒子阻滯，表面活性位置減少因而總電流及總轉移電子數將下降，此活性位置減少之現象將導致氧氣之分解量下降並且催化產物將以過氧化氫為主，不利於應用於質子交換膜燃料電池當中。

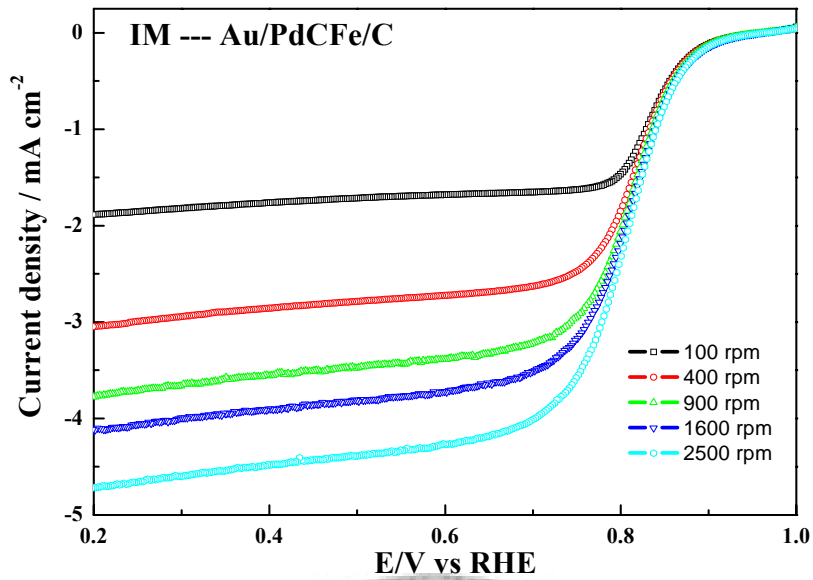


圖 3.4.7 IM-Au/PdCFe/C 觸媒之於不同轉速下之氧氣還原反應(ORR)極化曲線

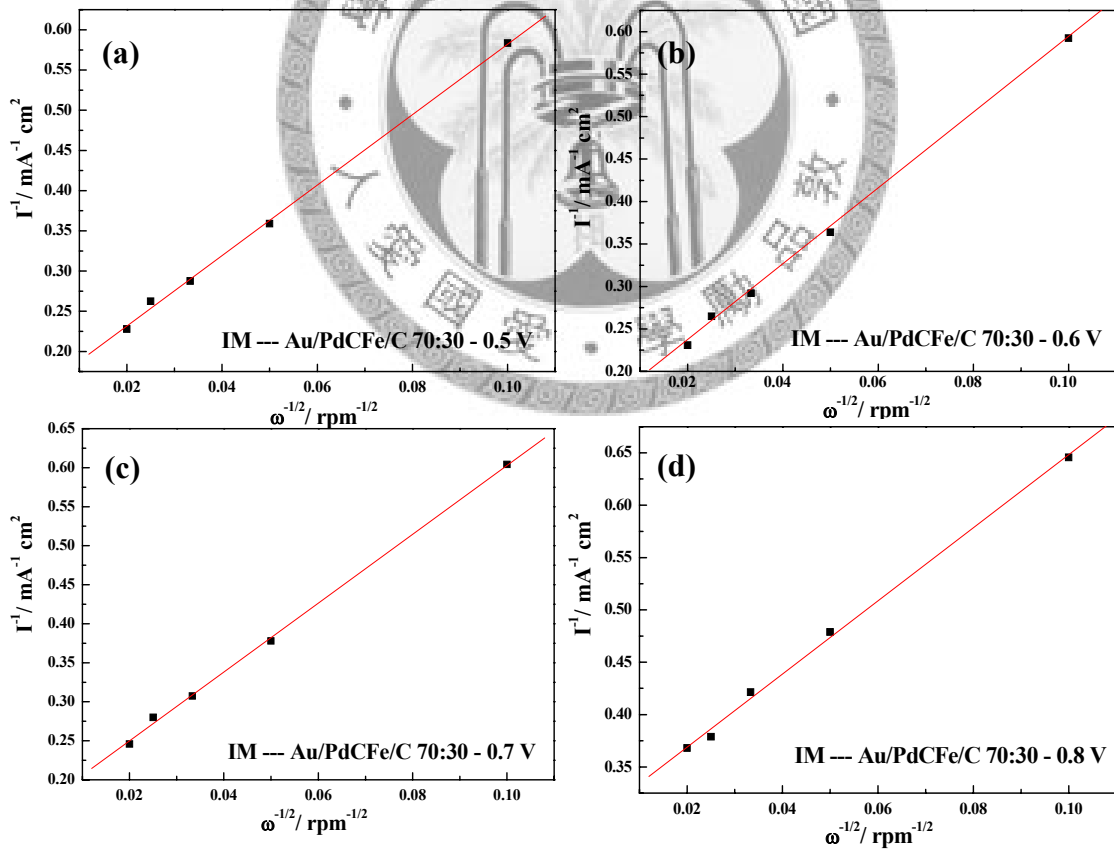


圖 3.4.8 IM-Au/PdCFe/C 觸媒塔弗曲線計算結果(a) 0.5V (b)0.6V (c)0.7V (d)0.8V

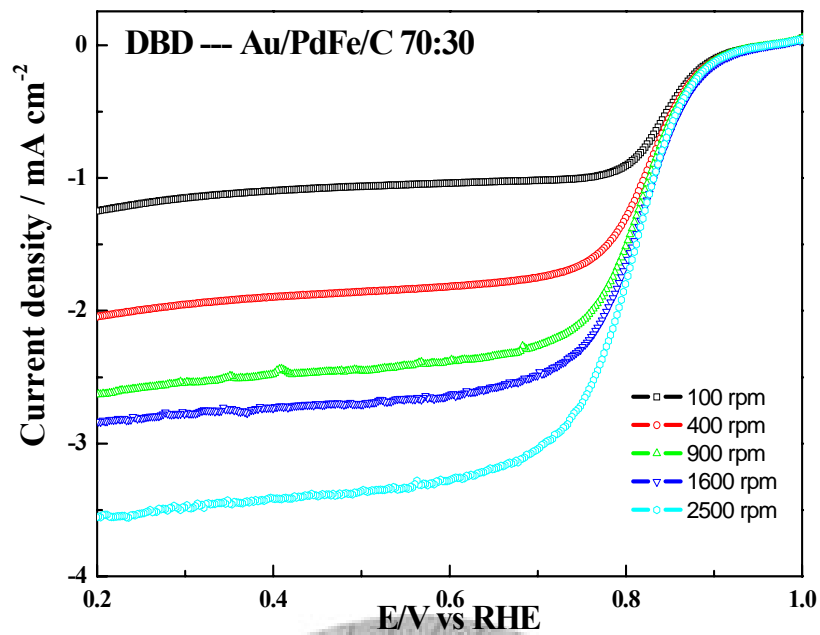


圖 3.4.9 DBD-Au/PdFe/C 觸媒之於不同轉速下之氧氣還原反應(ORR)極化曲線

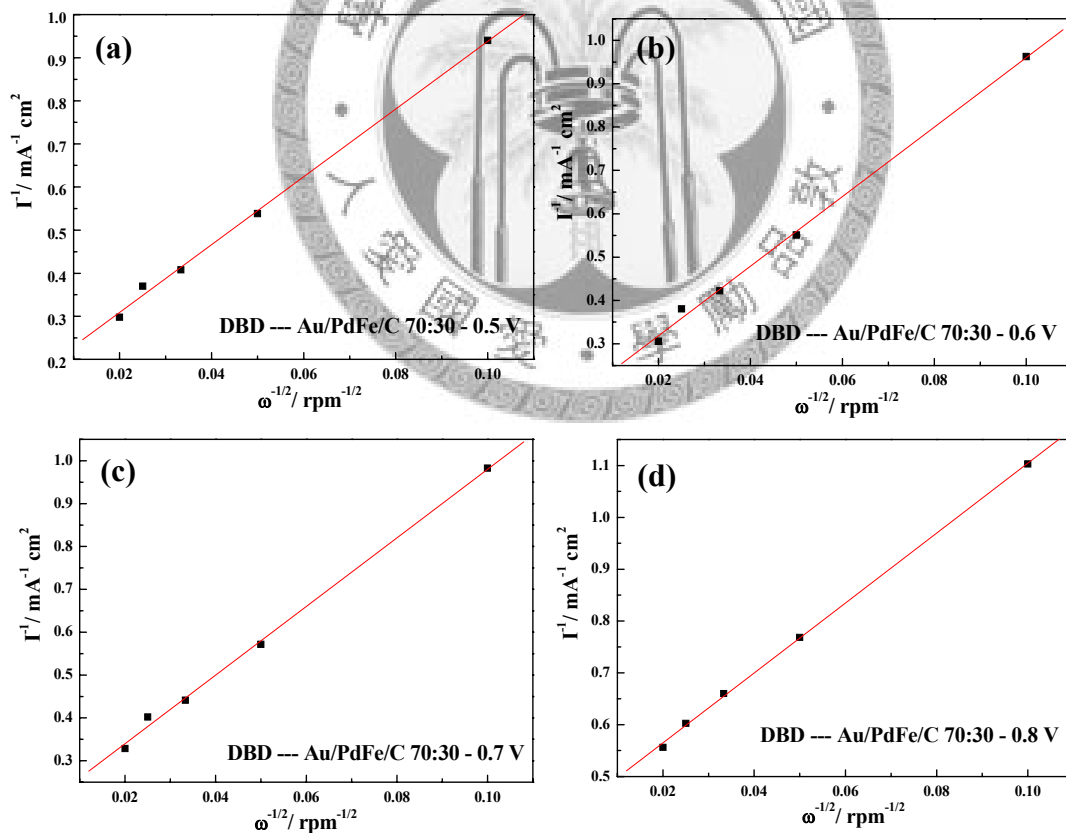


圖 3.4.10 PdFe/C 70:30 觸媒塔弗曲線計算結果(a) 0.5V (b) 0.6V (c) 0.7V (d) 0.8V

## 第四章 結論

本研究已成功利用含浸方式配合高溫還原氣氛下(5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)熱處理，成功製備 PdCFe/C 系列觸媒並進行其氧氣還原、甲醇穿透及抗酸特性分析，並且利用同步輻射光源對於觸媒粉體進行結構解析。本研究意配合理論計算最終提出 PdCFe/C 觸媒形成機制及催化氧氣還原之分解機制，其重要結果如下：

- (a)本研究已藉由調控鐵添加量成功合成具不同組成之鈦-碳-鐵系列觸媒，於電化學測試結果發現觸媒氧氣還原催化活性隨鐵添加量增加而逐漸提升；此乃因鐵含量增加將有效提升氧氣於觸媒表面之吸負故因而使氧氣催化活性有所提升。
- (b)本研究以 X 光吸收光譜分析 PdCFe/C 系列觸媒之微結構，由 Fe K-edge XANES 區段之能量偏移趨勢顯示 PdCFe/C 系列觸媒中鐵元素周圍具因電荷分布(charge distribution)不均而生成偶極(dipole)。此乃因碳原子之參與所致，且由配適結果證實以含浸方式所製得合金觸媒係由鈦、碳及鐵三元素所構成之三元均勻合金觸媒。
- (d)根據塔弗曲線之理論計算 PdCFe/C 合金觸媒係屬兩電子催化路徑催化氧氣還原，其主要產物為過氧化氫，因過氧化氫將腐蝕質子交換膜層故不利於直接甲醇燃料電池之應用。
- (e) 本研究將 PdCFe/C 系列觸媒於甲醇環境下操作，商用白金觸媒於 CV 描部分出現明顯氧化電流，此因甲醇氧化產生 CO 物種遮蔽白金觸媒表面之活性點所致，而於 PdCFe/C 系列觸媒部份於 CV 掃描中並無甲醇氧化之訊號。故本研究之 PdCFe/C 系列鈦觸媒具氧氣催化反應之選擇性並且具高抗甲醇穿透之性質。
- (f) 本研究以還原法製得 Au/PdCFe/C 系列觸媒由介面電位分析結果顯示觸媒粒子及碳材(XC-72R)之表面電性與金粒子均相異故均可吸附所

還原之金粒子，此將不利於完整之金單層於觸媒表面之形成。

(g) 本研究將 Au/PdCFe/C 系列觸媒於 0.5M 甲醇/過氯酸水溶液中量測氧氣還原極化曲線於 Au/PdCFe/C 及 PdCFe/C 系列觸媒部分，與白金觸媒相較無甲醇氧化之訊號半波電位部分亦無電位偏移發生，故本研究所合成之 PdCFe/C 觸媒及 Au/PdCFe/C 系列觸媒具氧氣催化反應之選擇性並且具高抗甲醇穿透之性質。

(h) 觸媒抗酸測試顯示為經金包附之 PdCFe/C IM 70:30 其鐵金屬流失量極高(約 75%)，而於 Au/PdCFe/C 系列觸媒方面鐵金屬之流失量約 40%~50% 左右，由此結果顯示 IM 或 DBD 方式還原金粒子仍經金單層包覆過後之觸媒其抗酸能力較未包覆金單層之觸媒粉體些許提升未來可望調控實驗變數以將金單層完整包覆於觸媒表面以得觸媒穩定度提升之功效。

總而言之，本研究已成功利用含浸法製備 PdCFe/C 觸媒，並且使用同步輻射光源進行觸媒結構分析並提出其合成機制；此外，本研究亦使用還原法於觸媒表面沉積金單層。目前已可降低觸媒中非貴重金屬之流失量，其對於觸媒於酸性電解質操作具正面之幫助。未來可望調控實驗變數以其單層金可均勻包附觸媒粒子表面，以延長觸媒之使用壽命。

## 參考文獻

1. Chart of the Day , <http://www.chartoftheday.com/20060915.html>
2. 黃鎮江，燃料電池，民 92.
3. [http://www2.dupont.com/dupont\\_home/en\\_us/index.html](http://www2.dupont.com/dupont_home/en_us/index.html)
4. <http://atmsp.whut.edu.cn/resource/doc/2604>
5. <http://k12s.nano.edu.tw/file/930512fang.pdf>
6. [http://www.bellona.no/en/energy/hydrogen/report\\_62002/22982.html](http://www.bellona.no/en/energy/hydrogen/report_62002/22982.html)
7. [http://iss.met.ntou.edu.tw/~met/Energy/B/7/new\\_page\\_2C.htm](http://iss.met.ntou.edu.tw/~met/Energy/B/7/new_page_2C.htm)
8. 方冠榮，奈米技術在固態氧化物燃料電池之應用，民 92.
9. Cheng, L. C.; Hong, M. F.; Lee, M. S. *J. Technol.* **2007**, 22, 71.
10. Hoogers, G, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, New York, **2003**.
11. Schultz, T.; Beasher, R. *Chem. Eng. Technol.* **2001**, 24, 12.
12. Hogarth, C. M. P.; Hards, G. A. *Platinum Metals Rev.* **1996**, 40, 150.
13. Toda, T.; Igarashi, H.; Uchida, H.; Watanabe M. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 3750.
14. 王奕凱、邱宏明與李秉傑，非均勻係催化原理與應用，民 77.
15. Gasteiger, H. A.; Markovic, N.; Ross, P. N.; Carins, E. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 12020.
16. Gasteiger, H. A.; Markovic, N.; Ross, P. N.; Carins, E. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 141, 1795.
17. Arico, A. S.; Antonucci, P. L.; Modica, E.; Baglio, V.; Kim, H.; Antonucci, V. *Electrochimica Acta*, **2002**, 47, 3723.
18. Munichandraiah, N.; McGrath, K.; Prakash, G. K. S.; Aniszfeld, R.; Olah, G. A. *J. Power Source* **2003**, 98, 172.
19. Küver, A.; Vielstich, W. *J. Power Source* **1998**, 74, 211.
20. Fernandez, J. L.; Raghuvver, V.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13100.

21. Shao, M.-H.; Sasaki, K.; Adzic, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3526.
22. Wang, R.; Liao, S.; Fu, Z.; Ji, S. *Electrochem. Comm.* **2008**, 10, 523.
23. Shao, M. H.; Liu, P.; Zhang, J. L.; Azdic, R. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 6772.
24. Zhang, J.; Sasaki, K.; Sutter, E.; Adzic, R. R. *Science* **2007**, 315, 220.
25. [http://cai.wit.edu.cn/mse/liuyu2006ppt/liuX\\_ray.ppt](http://cai.wit.edu.cn/mse/liuyu2006ppt/liuX_ray.ppt)
26. West, A. R. *Basic Solid State Chemistry*; John Wiley & Sons: Singapore, 1991.
27. 王瑜，高等無機課程，民 94.
28. 伍秀菁、汪若文與林美吟，儀器總覽，民 87.
29. 陳力俊，材料電子顯微鏡學，民 89.
30. 陳家浩 同步輻射光源相關研究課程 97 年.
31. <http://www.matter.org.uk/glossary/>
32. Wang, J. *Analytical Electrochemistry*; John Wiley & Sons: New York, 2000.
33. 胡興中，觸媒原理及應用，民 92.
34. 國家同步輻射中心 同步加速器光源，民 94.
35. <http://www.nsrcc.org.tw/chi/about/index.html>
36. 陳錦明，科儀新知，民 83.
37. Bianconi, X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES ; John Wiley & Sons: New York, 1988.
38. 楊宗燁、林鴻明、吳泉毅與林中魁，物理雙月刊，民 90.
39. 藍啟仁，儀器總覽，民 87.
40. 黃永盛，科儀新知，民 84.
41. Ganguly, P.; Shah, N.; Phadke, M.; Ramaswamy, V.; Mulla, I. S. *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 991.

42. 李志甫，*同步輻射在觸媒化學上的應用(一)*，民 93.
43. Asakura, K. *X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surface*, ed. By Y. Iwasawa, World Scientific, Singapore, 34 (1996).
44. Kobayashi, K.; Kottegoda, I. R. M.; Uchimoto, Y.; Wakihara. M. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1843.
45. Schulman, R. G.; Yafet, Y.; Eisenberger, P.; Blumberg, W. E. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1976**, 73, 1384.
46. Via, G. H.; Drake, K. F.; Meitzner, G.; Lytle, F. W.; Sinfelt, J. H. *Cata. Lett.* **2009**, 5, 25.
47. Hwang, B. J.; Sarama, L. S.; Chen, J. M.; Chen, C. H.; Shih, S. C.; Wang, G. R.; Liu, D. G.; Lee, J.-F.; Tang, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11140.
48. Wang, Y.; Balbuena, P. B. *J. Phy. Chem B*, **2005**, 109, 18902.
49. Wang, W.; Zheng, D.; Du, C.; Zou, Z.; Zhang, X.; Xia, B.; Yang, H.; Akins, D. L. *J. Power Source* **2007**, 167, 243.

