

國 立 交 通 大 學

材料科學與工程研究所

碩士論文

機械合金法與電化學去合金製程製作複合觸媒

應用於燃料電池

Fabrication of Composite Electrocatalyst by Mechanical
Alloying and Electrochemical De-alloying Treatments for Fuel
Cell Applications

研 究 生：陳佑慈

指導教授：朝春光 教授

吳樸偉 教授

中華民國九十八年六月

機械合金法與電化學去合金製程製作複合觸媒
應用於燃料電池

Fabrication of Composite Electrocatalyst by Mechanical Alloying and
Electrochemical De-alloying Treatments for Fuel Cell Applications

研究 生：陳佑慈

Student : Yu-Tzu Chen

指導 教授：朝春光 教授

Advisor : Dr. Chuen-Guang Chao

吳樸偉 教授

Dr. Pu-Wei Wu

國立交通大學
材料科學與工程研究所
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science and Engineering

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年六月

致謝

本實驗得以順利完成，首先要感謝朝春光教授及吳樸偉教授的兩年來的諄諄教誨，和謝亦凡學長一路上的帶領，適時的對我的實驗方向提出建議與修正。感謝韋老師實驗室出借手套箱、謝老師實驗室出借球磨機、吳老師實驗室出借的球磨罐，以及林老師實驗室的電化學系統，沒有各位學長、同學的鼎力相助，就沒有今天的碩士論文。另外，更要感謝我們聯合實驗室的眾學長、同學、學弟，以及林老師實驗室的阿夢、三角，從不間斷的給予我鼓勵與幫助，讓我的碩士生涯豐富而美好。

最後感謝我的爸媽，給予我衣食無虞的碩士生活，在我迷惘的時候指點迷津，讓我能無後顧之憂的專注於學業上。



機械合金法與電化學去合金製程製作複合觸媒

應用於燃料電池

研究 生：陳佑慈

指 導 教 授：朝 春 光 教 授

吳 樸 偉 教 授

國立交通大學
材料科學與工程研究所碩士

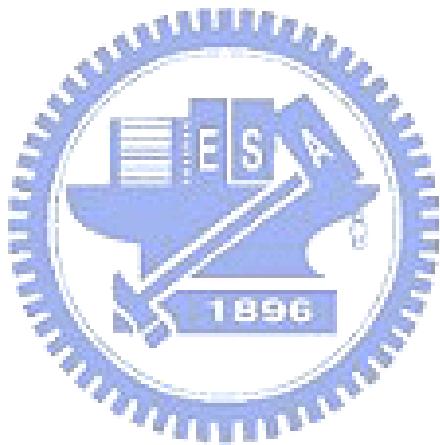
摘要

本實驗以機械合金法製作 PtCu (Pt : Cu=1 : 2 、 14 : 3 at%) 合金粉末，再利用超音波震盪方式與 CeO₂ 均勻混合，將其塗布在碳布上製作成兩種不同組成的工作電極 (Pt20 、 Pt70) 進行電化學分析，接著再對 Pt20 工作電極進行定電量 (2 庫倫) 、定電流 (0.1 mA 、 0.4 mA 、 0.7 mA 、 1 mA) 去合金處理以獲得高表面積，並測試其陽極甲醇氧化觸媒活性。

結果顯示，以機械合金法製作完成鉑銅粉末已固溶為合金相，為晶粒大小 5 ~ 10 nm 、平均粒徑 1 ~ 3 μ m 之顆粒。在電化學實驗中， Pt20 工作電極具有較佳之陽極催化活性，原因推測為較多之 Cu 含量使雙功能效應顯著，及 CeO₂ 含量之增加促進了觸媒活性所致。在陰極氧還原反應實驗中， Pt70 觸媒的過電位較小，具有較佳之氧還原催

化活性。

去合金處理後之 Pt20 工作電極，經 EDX 分析發現其組成並無明顯變化，原因推測為去合金期間，電位攀升至 1.2~1.5 V 導致 Pt 同時解離。儘管如此，去合金處理後甲醇氧化效能皆有顯著上升，其活性為未去合金處理試片之 2.6~3.5 倍。其中以 0.7 mA 去合金處理之效能最佳，氫吸脫附曲線面積亦有大幅增加之勢。



Fabrication of Composite Electrocatalyst by Mechanical Alloying and Electrochemical De-alloying Treatments for Fuel Cell Applications

Student: Yu-Tzu Chen

Advisor: Dr. Chuen-Guang Chao

Dr. Pu-Wei Wu

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

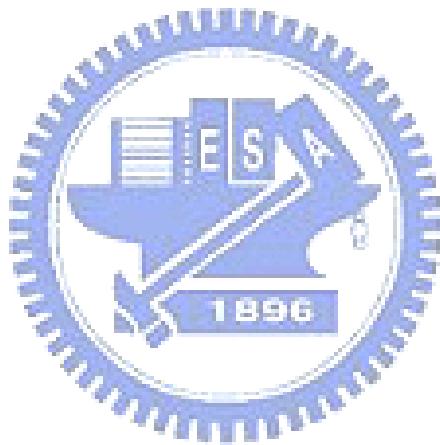
Abstract

Pt-Cu powders (Pt:Cu=1:2, 14:3 at%) were prepared by a mechanical alloying technique, followed by ultrasonically mixing with ceria. Afterward, the powder mixture was coated on a carbon paper to fabricate working electrodes in two distinct compositions (Pt20, Pt70). In addition, the Pt20 working electrodes underwent a dealloying process to produce a high surface area to study their catalytic abilities for methanol electro-oxidation.

Materials characterization on the mechanically alloyed Pt-Cu powders indicated a solid solution, with crystalline size about 5~10 nm and average particle size around 1~3 μ m. Between Pt20 and Pt70, the Pt20 demonstrated better performance for methanol electro-oxidation. In contrast, the Pt70 revealed better performance for oxygen reduction. The Pt20 working electrodes were selected to undergo various constant current dealloy processes.

According to the EDX analysis, the concentration of the solid solution

remained unchanged. The phenomenon was probably resulted from the high potential during the dealloying process. The potential rose to 1.2~1.6 V during the dealloying treatment, thus led to considerable Pt dissolution. Nevertheless, the Pt20 samples displayed higher methanol electro-oxidation catalytic activities after dealloying by 2.6 to 3.5 times. The sample dealloyed by 0.7 mA revealed the best catalytic performance and a higher area for hydrogen adsorption and desorption.



總目錄

致謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	IV
總目錄.....	VI
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XIV
第一章 前言	1
第二章 理論基礎與文獻回顧.....	3
2.1 機械合金法.....	3
2.1.1 機械合金法簡介.....	3
2.1.2 機械合金法原理與分類.....	3
2.1.3 機械合金法製備燃料電池觸媒.....	11
2.2 去合金化製程.....	12
2.2.1 去合金化製程簡介.....	12
2.2.2 去合金化製程理論與文獻回顧.....	13
2.3 燃料電池.....	17
2.3.1 燃料電池簡介.....	17
2.3.2 燃料電池工作原理.....	18

2.3.3 燃料電池分類.....	21
2.3.4 陽極甲醇氧化機制.....	24
2.3.5 陽極乙醇氧化機制.....	28
2.3.6 陰極氧還原機制.....	29
2.4 金屬氧化物催化劑.....	30
2.4.1 金屬氧化物催化劑簡介.....	30
2.4.2 氧化鈮應用於燃料電池觸媒.....	31
第三章 實驗程序.....	34
3.1 實驗試藥.....	34
3.2 實驗裝置.....	34
3.3 實驗方法.....	35
3.3.1 合金粉末製備.....	36
3.3.2 工作電極組成調配與製作.....	37
3.3.3 去合金化製程.....	38
3.4 分析實驗.....	39
3.4.1 X-ray 繞射儀.....	39
3.4.2 掃描式電子顯微鏡.....	39
3.4.3 穿透式電子顯微鏡.....	40
3.4.4 感應耦合電漿質譜分析儀.....	40

3.4.5 電化學分析.....	40
第四章 結果與討論.....	43
4.1 機械合金化粉末物性分析.....	43
4.1.1 EDX 組成鑑定.....	43
4.1.2 XRD 晶體結構鑑定.....	45
4.1.3 顯微組織及粒徑分布.....	51
4.2 以甲醇氧化反應調配工作電極組成.....	59
4.3 合金工作電極之物理與電化學特性分析.....	62
4.3.1 物理特性分析.....	62
4.3.2 陽極甲醇氧化活性.....	65
4.3.3 陽極乙醇氧化活性.....	67
4.3.4 陰極氧還原活性.....	70
4.3.5 氢吸脫附反應.....	73
4.4 去合金化工作電極之物理與電化學特性分析.....	74
4.4.1 物理特性分析.....	74
4.4.2 電化學催化活性.....	80
第五章 結論.....	88
參考文獻.....	90

圖目錄

圖 2-1. 機械合金化法中 (A) 冷焊 (B) 破裂示意圖.....	4
圖 2-2. 延性-延性系統之機械合金化階段圖.....	6
圖 2-3. 延性-脆性系統之機械合金化示意圖.....	7
圖 2-4. Attritor mill 示意圖.....	8
圖 2-5. Vibratory mill 示意圖.....	9
圖 2-6. Planetary ball mill 示意圖.....	9
圖 2-7. 臨界電位示意圖.....	14
圖 2-8. 去合金形成之海綿狀結構.....	15
圖 2-9. 燃料電池基本平板狀結構.....	19
圖 2-10. Bacon 型雙孔結構電極示意圖.....	19
圖 2-11. PTFE 排水劑黏合型電極示意圖.....	20
圖 2-12. 全氟磺酸型質子交換示意圖.....	25
圖 4-1. 不同球磨時間下 PtCu 粉末 EDX 能譜圖 (a) 試片 a8 (b) 試 片 a24 (C) 試片 a48 (d) 試片 a72.....	44
圖 4-2. b72 試片 EDX 能譜圖.....	44
圖 4-3. Pt 粉末之 XRD 繞射圖.....	47
圖 4-4. Cu 粉末之 XRD 繞射圖.....	48

圖 4-5. 試片 a8 之 XRD 分析圖.....	48
圖 4-6. 試片 a24 之 XRD 分析圖.....	48
圖 4-7. 試片 a48 之 XRD 分析圖.....	49
圖 4-8. 試片 a72 之 XRD 分析圖.....	49
圖 4-9. a 成分系列之 XRD 比較圖.....	49
圖 4-10. 試片 b72 之 XRD 分析圖.....	50
圖 4-11. Pt 粉末之 SEM 顯微結構圖.....	52
圖 4-12. Cu 粉末之 SEM 顯微結構圖.....	53
圖 4-13. 試片 a8 之 SEM 顯微結構圖.....	53
圖 4-14. 試片 a24 之 SEM 顯微結構圖.....	53
圖 4-15. 試片 a48 之 SEM 顯微結構圖.....	54
圖 4-16. 試片 a72 之 SEM 顯微結構圖.....	54
圖 4-17. 試片 a72 之 TEM 顯微結構圖.....	54
圖 4-18. 試片 b72 之 SEM 顯微結構圖.....	55
圖 4-19. Pt 粉末之粒徑分佈圖.....	56
圖 4-20. Cu 粉末之粒徑分佈圖.....	56
圖 4-21. 試片 a8 之粒徑分佈圖.....	56
圖 4-22. 試片 a24 之粒徑分佈圖.....	57
圖 4-23. 試片 a48 之粒徑分佈圖.....	57

圖 4-24. 試片 a72 之粒徑分佈圖.....	57
圖 4-25. 成分比例為 a 系列之粒徑分佈圖比較圖.....	58
圖 4-26. 試片 b8 之粒徑分佈圖.....	58
圖 4-27. 工作電極組成為碳材:催化劑:Nafion=3:6:1(wt%)之陽極甲醇 氧化循環伏安圖.....	60
圖 4-28. 工作電極組成為碳材:催化劑:Nafion=4:5:1(wt%)之陽極甲醇 氧化循環伏安圖.....	60
圖 4-29. 工作電極組成為碳材:催化劑:Nafion=5:4:1(wt%)之陽極甲醇 氧化循環伏安圖.....	61
圖 4-30. 三種不同工作電極組成之陽極甲醇氧化效果比較圖.....	61
圖 4-31. Pt20 工作電極之 XRD 分析圖.....	63
圖 4-32. 氧化鈰粉末之 XRD 分析圖.....	63
圖 4-33. Pt20 工作電極 (a) SEM 顯微結構圖 , (b) Pt、Cu、Ce 成分 之 Mapping 圖	64
圖 4-34. Pt20 之陽極甲醇氧化循環伏安圖	66
圖 4-35. Pt70 之陽極甲醇氧化循環伏安圖	66
圖 4-36. 陽極甲醇氧化反應比較圖	67
圖 4-37. Pt20 之陽極乙醇氧化循環伏安圖	69
圖 4-38. Pt70 之陽極乙醇氧化循環伏安圖	69

圖 4-39. 陽極乙醇氧化反應比較圖	70
圖 4-40. Pt20 陰極氧還原極化曲線圖	71
圖 4-41. Pt70 陰極氧還原極化曲線圖	71
圖 4-42. 陰極氧還原極化曲線圖	72
圖 4-43. Pt20 之氫吸脫附圖	73
圖 4-44. Pt70 之氫吸脫附圖	73
圖 4-45. 氢吸脫附效果比較圖	74
圖 4-46. Pt20 工作電極經 0.1 mA 定電流去合金之 XRD 圖	76
圖 4-47. Pt20 工作電極經 0.4 mA 定電流去合金之 XRD 圖	76
圖 4-48. Pt20 工作電極經 0.7 mA 定電流去合金之 XRD 圖	77
圖 4-49. Pt20 工作電極經 1 mA 定電流去合金之 XRD 圖	77
圖 4-50. 去合金化電極與未去合金電極之 XRD 結果比較圖	78
圖 4-51. 定電流 0.7 mA 去合金試片之 SEM 顯微結構圖	78
圖 4-52. 定電流 1 mA 去合金試片之 SEM 顯微結構圖	79
圖 4-53. 以 0.1 mA 去合金之 Pt20 電極陽極甲醇氧化循環伏安圖	82
圖 4-54. 以 0.4 mA 去合金之 Pt20 電極陽極甲醇氧化循環伏安圖	82
圖 4-55. 以 0.7 mA 去合金之 Pt20 電極陽極甲醇氧化循環伏安圖	83
圖 4-56. 以 1 mA 去合金之 Pt20 電極陽極甲醇氧化循環伏安圖	83
圖 4-57. Pt20 電極以不同固定電流去合金之甲醇氧化循環伏安圖 ...	84

- 圖 4-58. Pt20 電極定電流去合金後之甲醇氧化循環伏安放大圖 84
- 圖 4-59. Pt20 工作電極以不同固定電流去合金之電壓-時間曲線 85
- 圖 4-60. Pt20 工作電極之極化曲線圖 86
- 圖 4-61. 固定電流 0.7 mA 去合金試片之氫吸脫附圖 86
- 圖 4-62. 去合金前後之氫吸脫附比較圖 87



表目錄

表 3-1. 置入球磨罐之金屬粉末比例.....	36
表 3-2. 催化劑內 Pt、Cu、CeO ₂ 之含量.....	37
表 3-3. 碳材、Nafion 與催化劑粉末之比例.....	37
表 3-4. 陽極電化學反應所選用之參數.....	41
表 3-5. 陰極電化學反應所選用之參數.....	42
表 4-1. 不同球磨時間下 PtCu 粉末 EDX 分析結果.....	44
表 4-2. a 系列、b 系列之 XRD 結果與純元素 XRD 理論繞射角.....	50
表 4-3. a 系列、b 系列之晶粒尺寸.....	50
表 4-4. a 系列、b 系列之平均粒徑大小.....	58
表 4-5. Pt20 與 Pt70 工作電極之陽極甲醇氧化、陽極乙醇氧化、陰極 氧還原之電化學數據.....	72
表 4-6. Pt20 電極經 0.7mA 去合金處理後之 SEM 組成分析結果.....	79
表 4-7. 不同固定電流去合金處理之 Pt20 電極甲醇氧化活性數據...	85

第一章 前言

石油是現代人生活不可或缺的必需品，舉凡食衣住行，無一不是由石油延伸而來，無一沒有石油的影子。也就是因為石油如此不可或缺的特性，人們大量開採與使用原油，致使國際油價屢創新高，更在政經情勢影響下，國際油價於 2008 年 8 月達歷史最高，來到了每桶 147 美元的價位。人們沉浸於石油帶來的便利的同時，專家學者也提出了警訊：煤炭蘊藏量剩下 200 年，天然氣 60 年，而石油僅僅剩下 40 年。石油、煤炭等石化燃料的使用，直接衝擊了我們的生活環境，汽機車排放的氮氧化物、硫氧化物、碳氫化合物等物質，嚴重危害了人體健康；燃煤、汽機車排放與工廠間接產生的二氧化碳，更使地球環境溫度不斷上升、冰山融化。依目前惡劣的狀況，專家甚至預測在西元 2013 年，北極冰層可能將完全融化。

為重視此一問題，聯合國在 1997 年簽訂「京都議定書」，針對六種溫室氣體進行減量。為解決能源危機與環境污染的問題，各國致力於研發高使用效率、零汙染的綠色替代能源，其中太陽能、風力、生質能發電與燃料電池等皆是高具潛力、備受矚目的能源產業。目前燃料電池觸媒研究以白金系統為主，其他元素為輔，觸媒製作方式常見者有含浸法、膠體化法等，以機械合金法製作觸媒則較少見。機械合

金法是一種高能量的球磨法，以機械合金法可使材料在低溫下達成合金化。燃料電池工作時，鉑金屬易被燃料氧化過程所生的副產物毒化，輔以適當的材料，可以有效降低白金被毒化之情形，如商用觸媒所使用的鉻金屬 (Ru)。若再施以特殊結構設計或製程處理，則可有效提高觸媒表面積，改善燃料電池的表現。其中以電化學方法進行去合金處理，是增加觸媒表面積的有效方式之一。

本實驗利用機械合金法製備鉑銅合金粉末，並在球磨過程中取出少許粉末，以觀察粉體表面形貌、粒徑與結構的改變。再將二氧化鈦與機械合金完成的合金粉末製作成工作電極，並調配適宜的工作電極成分比例，以半電池方式進行陽極甲醇氧化、陽極乙醇氧化、陰極氧還原、氫吸脫附量測，來判斷其觸媒活性表現。

第二章 理論基礎與文獻回顧

2.1 機械合金

2.1.1 機械合金法簡介

粉末冶金可用來生產機械零件、軸承零件及高熔點金屬等產品。常見的粉末冶金方法有：氣噴霧法 (Gas Atomization)、水噴霧法 (Water Atomization)、還原法 (Reduction)、機械法 (Mechanical Processing) 等方式。其中，機械法即對金屬施以連續撞擊使之粉碎，工業界上最常見的為磨碎法或稱機械合金法 (Mechanical Alloying, MA)。

機械合金法在 20 世紀 60 年代由 J.C. Benjamin 發明，一開始應用於氧化物散佈強化超合金 (Oxide Dispersion Strengthened Superalloy, ODS) 的製作。1980 年代，Koch *et al.* 與 Schwarz *et al.* 利用機械合金法將純元素 Ni、Nb 與 Ni、Ti 製成非晶質合金 [1, 2]，Schwarz *et al.* [3] 以固態反應理論解釋非晶相形成原理後，機械合金法便被廣泛運用，如非晶質相 [4-6]、儲氫合金 [7-9] 及燃料電池觸媒 [10-12] 的製作等用途。

2.1.2 機械合金法原理與分類

機械合金法製程是將粉末與研磨球依適當比例放入球磨罐中，利用高能量球磨機的運行使研磨球不斷撞擊，經過反覆的冷焊

(Welding)、破裂 (Fracture) 現象 (如圖 2-1) 使粉末達到合金化。球磨過程中，當兩顆研磨球產生碰撞，撞擊力使其中的粉末粉碎使新表面暴露出來，粉末持續細化並產生新表面，縮短了固態原子擴散距離，減少擴散速率對反應動力的限制。

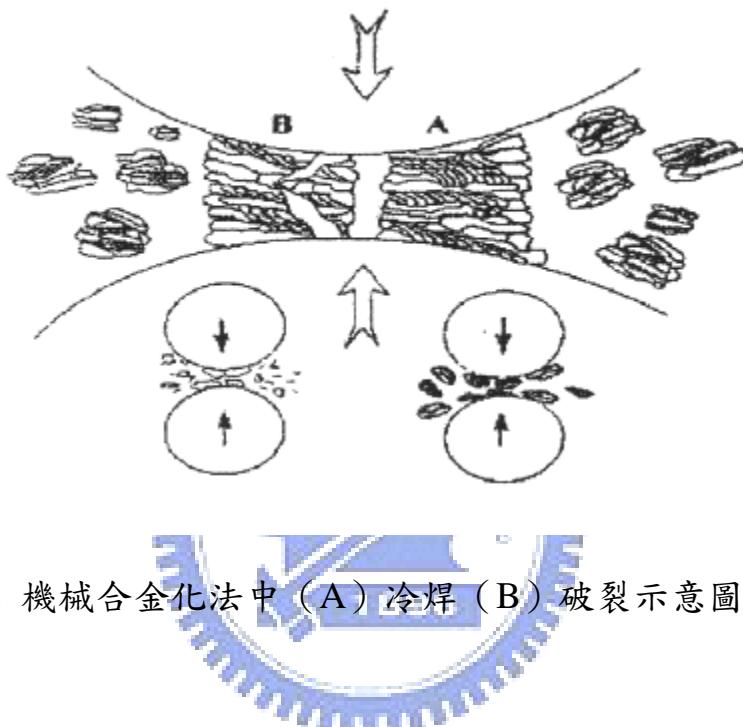


圖 2-1. 機械合金化法中 (A) 冷焊 (B) 破裂示意圖 [13]。

球磨過程初期，粉末在反覆強烈撞擊下形成扁平狀，因初期粉體較軟而容易互相冷焊在一起形成層狀結構與較大顆粒，故粒徑分布較廣而不密集。隨著球磨時間增加，粉末變得硬而脆且具有較多的裂縫，承受撞擊力後易破裂成為小顆粒。粒徑較小的粉末趨向冷焊成為大顆粒，而粒徑較大的粉末趨向破碎成小顆粒，此兩現象趨於平衡，粉末大小也隨之固定，最終可獲粒徑分布集中的合金粉末。在合金化製程中，一般需填充鈍態氣體以防止粉體產生氧化。為避免粉體與粉體、

研磨球、腔壁產生附著、黏合，一般可加入庚烷等物質。磨球在碰撞過程中易產生熱，通常採用冷卻水循環系統。

起始粉末可分為兩大類，一為純元素粉 (Elemental Powder)，二為合金粉 (Alloy Powder)。當加入球磨機之粉體為合金粉末，則此製程又被稱為機械研磨 (Mechanical Grinding, MG)，目的使合金粉末產生空孔、差排、反向晶界等缺陷，來製作非晶質材料 [14]。而機械合金法 (MA) 依起始粉末特性之不同，可分為以下三類：延性-延性，延性-脆性，脆性-脆性 [15]。

1. 延性-延性：



當起始組成皆為延性粉末，粉末微結構的改變是由於塑性變形、冷焊、破裂現象的產生。合金化過程可區分為五個階段，如圖 2-2 所示。第一階段，延性粉末在研磨球撞擊下形成薄片狀，並互相冷焊在一起；第二階段，由於冷焊現象持續發生而形成內部具多層片狀結構的顆粒；第三階段，由於加工硬化，使粉末變的硬且脆而產生破裂，片狀結構逐漸破裂成為等軸狀；第四階段，粒徑持續因破裂而細化，且冷焊現象趨向無特定方向；最終形成組成均勻、粒徑分布集中之合金粉末。在機械合金化過程中，研磨球將粉體撞擊成薄片狀，縮短了擴散所需距離，並累積了應變能，增加差排密度，同時提高粉末局部溫度，為合金粉末的形成

提供良好的擴散環境。因此也可以說，機械合金化是透過局部加熱、晶體缺陷、縮短擴散路徑而達成的。

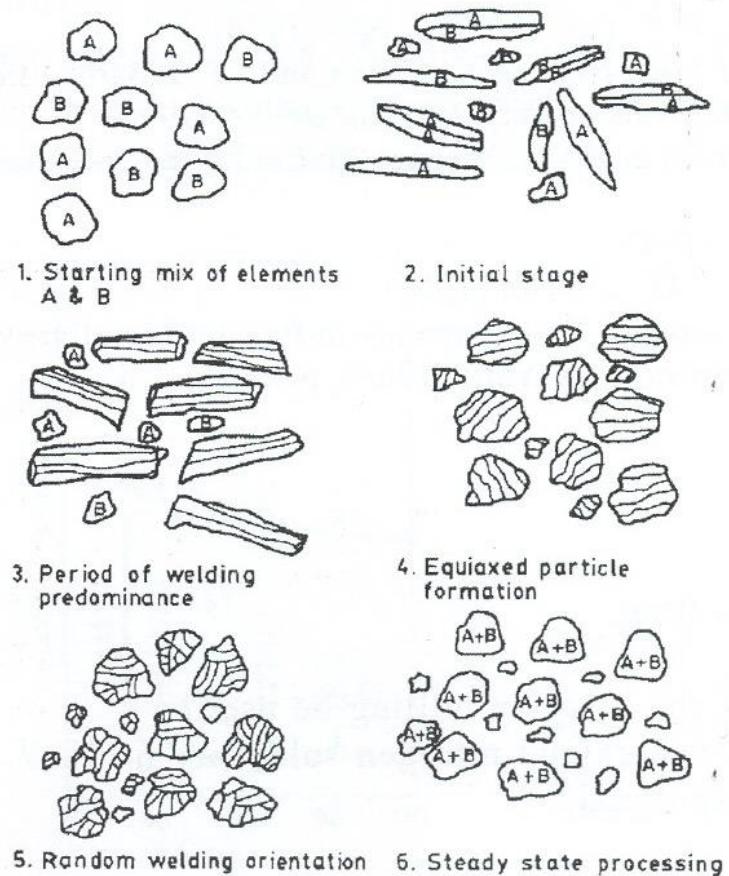


圖 2-2. 延性-延性系統之機械合金化階段圖 [15]。

2. 延性-脆性：

延性-脆性系統主要應用於氧化物散布強化超合金（Oxide Dispersion Strengthened Superalloy, ODS），合金化過程與延性-延性系統一樣有五階段，唯一的不同之處為氧化物容易聚集在冷焊的介面，隨著球磨時間增加，延性基材使層狀結構扭曲且細化，

最後氧化物均勻的分散在母相中（如圖 2-3）。而當脆性粉末佔體積百分比一半以上，層狀結構將不會出現，且最後可獲得奈米尺度、氧化物均勻分散的粉末。

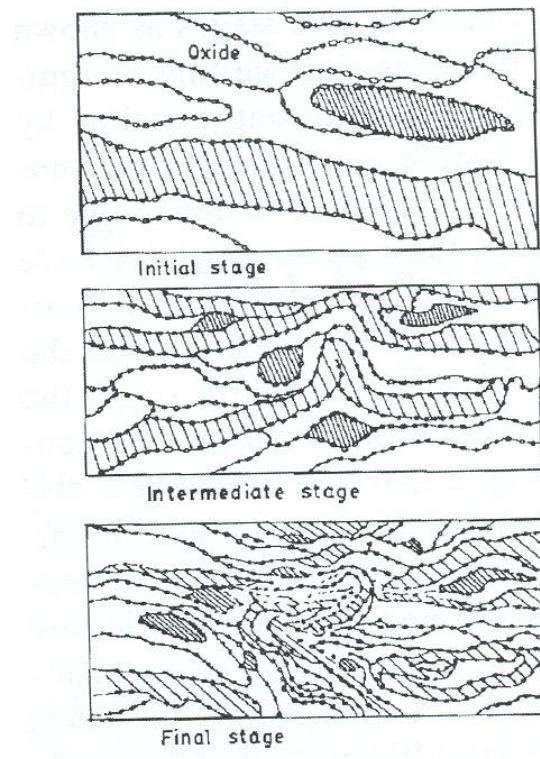


圖 2-3. 延性-脆性系統之機械合金化示意圖 [15]。

3. 脆性-脆性：

脆性-脆性系統之機制尚未有明確的解釋，一般認為脆性物質之機械合金化過程是一種熱活化步驟。球磨過程中，熱能的產生使脆性粉末得產生極小的變形，造成缺陷如微裂縫，在研磨球反覆撞擊下破裂。脆性材料表面微小的粗糙度，在碰撞期間，粗糙

的表面刺入相鄰粒子，如此塑性變形及結合將有可能發生，最終粉末顆粒逐漸變小並達到最小值。另外也有學者指出，脆性-脆性系統亦可能藉由表面變形、靜水壓應力、摩擦耗損達成 [15]。

許多種類的球磨機被用來實現機械合金化製程，不同的球磨機有不同的運行方式，常見的球磨機種類區分如下：

1. Attritor 球磨機(Attritor Mill): Attritor 球磨機是最常見的球磨機，

圖 2-4 為示意圖。其內部有一帶動之轉軸，轉軸上有許多葉片，當轉軸轉動時，帶動葉片攪動研磨球與粉末產生摩擦，並使研磨球被舉起並落下與粉末產生碰撞，藉由撞擊以及剪應力達成機械合金化目的。

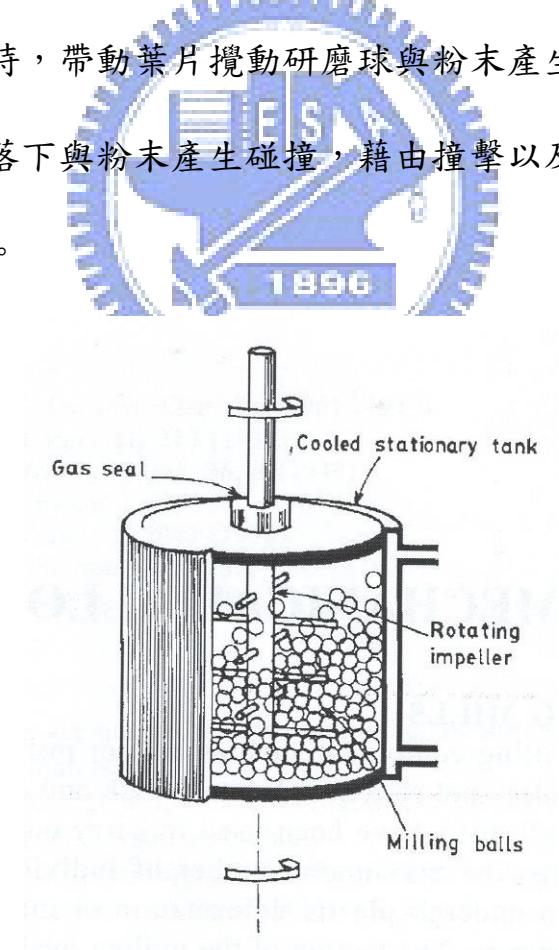


圖 2-4. Attritor mill 示意圖 [15]。

2. Spex 震動式球磨機 (Spex Vibratory Mill): 震動式球磨機以三垂直方向震動研磨球及粉末，帶動研磨球產生碰撞以達機械合金化效果 (如圖 2-5)。利用高震動頻率及振幅可達到高能量，使震動式球磨機成為能量最高的球磨機。

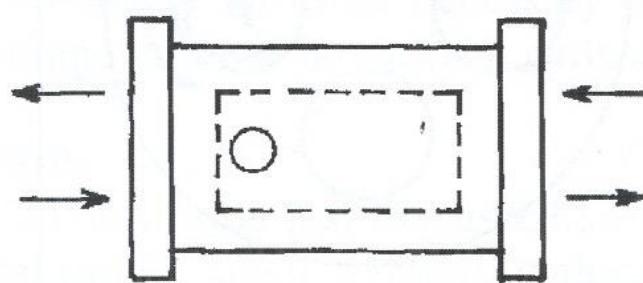


圖 2-5. Vibratory mill 示意圖 [15]。

3. 行星式球磨機 (Planetary Ball Mill): 行星式球磨機內有一轉盤，將裝填粉末與研磨球的研磨罐中放置在轉盤上，使球磨罐做高速公轉與自轉，所產生的慣性力使研磨球及粉末產生碰撞，達成機械合金化效果 (如圖 2-6)。

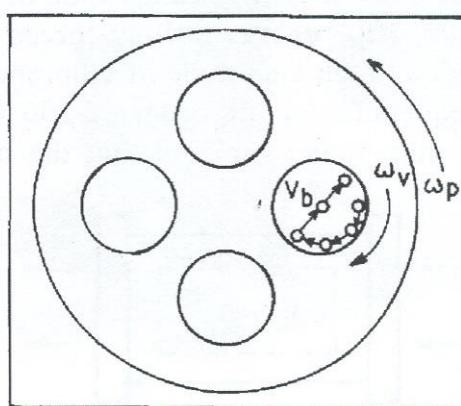


圖 2-6. Planetary ball mill 示意圖 [15]。

許多因素會對機械合金化過程產生影響，使最終的產出粉末不盡相同，這些影響因子包含磨球密度與大小、球磨比、球磨機轉速及運行時間、填充的氣氛與汙染物等，敘述如下：

1. 磨球密度與大小：不同的研磨球擁有不同的密度，磨球的密度與大小愈高，在球磨過程中撞擊所生的能量也愈大。當使用單一種大小磨球，磨球在球磨罐內會排列成最密堆積，結果使得滾動容易發生，而非直接性碰撞。使用兩種（或以上）不同大小之研磨球，可避免此現象，加速機械合金化過程。
2. 球磨比 (Ball-to-Powder Ratio, BPR)：球磨比意指研磨球與粉末的重量比。當球磨比愈大，平均自由徑愈小，磨球與粉末產生碰撞機率越高，機械合金所需時間愈低，但過高的球磨比會導致粉末黏附在研磨球表面而使回收率降低，一般球磨比選用在 5~30 之間。
3. 球磨機轉速與運行時間：過低的轉速需長時間才能達成機械合金化，且形成之粉末較不均勻。過高的轉速使水平力、離心力帶動研磨球貼合在腔壁上運行，造成碰撞機率下降。在適當的轉速範圍內，研磨機轉速愈高，愈能加速機械合金化製程。
4. 氣氛：球磨過程中，少量的氧氣與水氣會造成粉體氧化，因此一般需在球磨罐中填充氮氣或氖氣。

5. 汚染物：隨著球磨時間增加，腔壁與磨球會因磨蝕而使粉末產生污染，造成產出粉末成分、結構不盡相同。適當選用合適之磨球與球磨罐，並控制球磨時間在合理範圍內，可避免此一問題。

2.1.3 機械合金法製備燃料電池觸媒

機械合金法可用來製作燃料電池的催化劑，其他方法還有含浸法、水熱法、化學還原法、真空濺鍍法等等。機械合金法能在低溫下形成合金相，在反覆冷焊與破裂後可獲得奈米尺度的晶粒，近來使用球磨方式製作燃料電池的觸媒，或將球磨法引進製程一環之研究越來越常見，不管是陰極、陽極觸媒的改善，或是用來製作具良好 CO 耐受性之催化劑，都可看到球磨法的影子。M.C. Denis *et al.* [10]利用機械合金法，以 Al 為分散劑、NaF 為 PCA (Process Control Agent)，製作出奈米晶粒等級的 PtRu 合金粉末，其晶粒尺寸約為 4 nm。過篩濾去結塊的粉末後，將 PtRu 粉末和 Nafion 水溶液以超音波震盪混和，可製成具良好 CO 耐受性的催化劑。J. Barranco 與 Pierna [11]以球磨法製作出的非晶質 $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ 和 $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ 催化劑，亦擁有高度的 CO 耐受性。C. Arbizzani *et al.* [12]將球磨法引進製程內，將事先合成的 pEDOT-pSS (poly(3,4ethalenedioxythiophene)-poly-(styrene-4-sulfonate)) 處理過後製成 pEDOT-pSS/PtRu 催化劑，應用於直接甲

醇燃料電池上並擁有良好的催化活性。C. Lim *et al.* [16]研究以超音波震盪與球磨法，並加入去離子水（DI-water）或異丙醇（Isopropyl Alcohol）來製作 PtRu 催化層，結果顯示利用球磨法並以異丙醇為分散劑製出的催化層，具最多的孔隙度與陰極催化活性。T.C. Dievaraj 與 Lee [17]將 Pt-Ni 和炭材先經球磨法處理，在 H₂/Ar 氣氛下持溫 550 °C 成為二元催化劑，並與商用觸媒比較，結果其效能較商用 Pt/C 高。

2.2 去合金化製程

2.2.1 去合金化製程簡介



去合金化製程屬於金屬腐蝕的一種類型，早在 1990 年即有研究學者利用 Au 與其他金屬的合金，利用去合金化製程將金屬塊材改質為具有奈米孔洞結構的 Au 金屬塊 [18-21]，而去合金化製程主要是利用選擇性解離的方式（Selective Dissolution）將某特定元素或金屬自原本的金屬合金溶解析出，並留下較耐腐蝕的貴重金屬，使得原本的合金表面，甚至內部都形成甚多微小孔洞，進而增加表面積。合金的選擇性解離原理，主要是利用各種金屬元素的腐蝕電位差異，腐蝕電位較低的金屬會被溶解至電解液中，而腐蝕電位較高的貴金屬則仍保留在合金之中。一般而言，合金經過選擇性解離製程處理之後，合金的

成分比例與結構形貌上皆有明顯的變化，以合金整體的總含量而言，低腐蝕電位的金屬含量會明顯的下降，甚至趨近完全消失，相對於高腐蝕電位的貴金屬而言，貴金屬的總含量則只有略微解離或脫落；在結構方面，合金在經選擇性解離後，會在其表面上造成程度不一的空孔，甚至可形成海綿狀結構；此外，最重要的是，合金的表面或是因選擇性解離所造成的空孔最外層表面，其貴金屬含量比例明顯增加，甚至趨近完全為貴金屬所披覆，而在次表面的內部則為殘留的金屬合金（可能為原本的金屬合金或是貴金屬含量較高的合金）。

2.2.2 去合金化製程理論與文獻回顧

對金屬合金而言，去合金製程主要是利用選擇性解離的方式，而選擇性解離過程開始發生時的電位，將其定義為所謂的臨界電位（Critical Potential）。圖 2-7 為典型的單一相金屬合金的極化曲線圖，圖中並標示選擇性解離與臨界電位的示意範圍 [22]。雖然目前對臨界電位確切範圍的定義尚無統一定論，但大多數研究學者皆認同臨界電位界於合金的『passivation-like』狀態與發生『選擇性解離』時之間，即圖 2-7 虛線所標示範圍。而所謂金屬的 passivation-like 行為表示當金屬在此區間電位範圍內，其電流值並無明顯的變化，亦即電流並不會隨著電位的增加而明顯上升，幾乎維持定值，表示合金處於一

種類似鈍態的狀態，若以微觀觀察金屬表面，此時其表面為平坦狀，此稱之為『passivation-like』。影響臨界電位大小的主要因素為合金的成分含量與電解液的成分，一般而言，當合金中的貴金屬含量越高，臨界電位也越高，而當電解液的濃度越高，臨界電位則會下降。

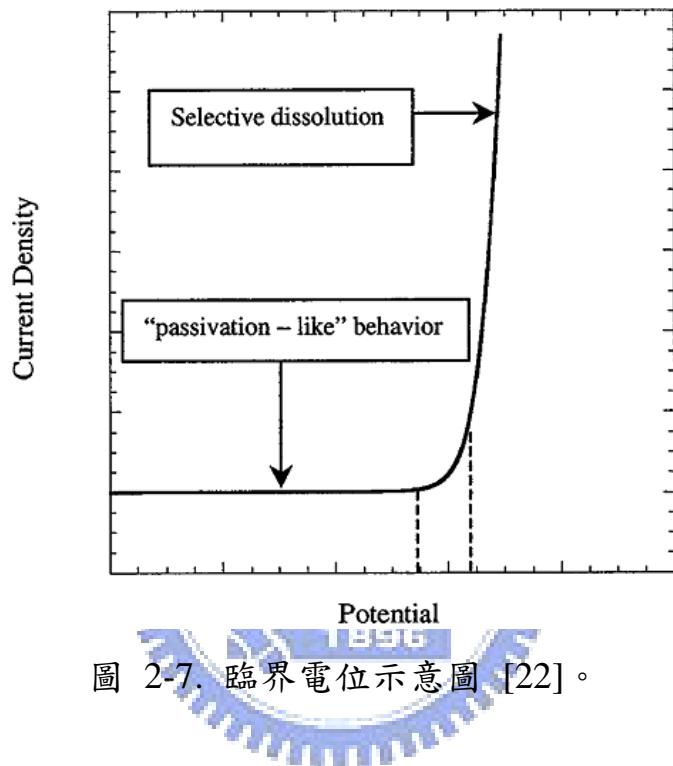


圖 2-7. 臨界電位示意圖 [22]。

去合金製程利用選擇性解離的方式將某特定元素自原本的金屬合金解離，留下較耐腐蝕的貴金屬，使得原本的合金表面、內部形成許多微小孔洞，進而增加表面積，甚至原本密實的塊狀合金，經適當的去合金處理後，都可以得到海綿狀結構塊狀合金，如 Erlebacher *et al.* [23]利用 AuAg 合金，使其長時間浸泡在硝酸下且以無施加外加電位，使得大多數的 Ag 被選擇性解離，而 Au 則繼續留在合金之中，進而得到具奈米孔洞的海綿狀結構，如圖 2-8。亦有其他學者選用

CuAu 合金來得到類似的海綿狀結構 [24]。

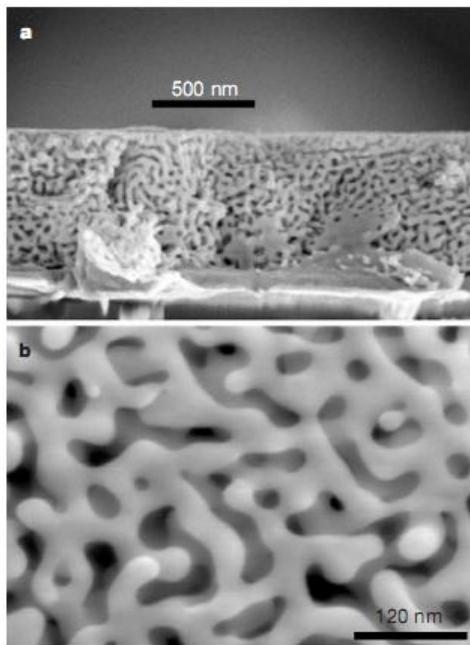


圖 2-8. 去合金形成之海綿狀結構 [23]。

一般在早期的研究認為合金之所以成為海綿狀結構，是由於合金中的微結構被電解液腐蝕或蝕刻而造成大量的空孔，但是在其相關延伸的研究則指出在原本的合金微結構中，並沒有如此尺寸或結構的空孔 [25, 26]，這表示去合金原理並非早期所想像。並且，若將此海綿狀結構進行材料成分分析，可發現貴金屬的含量比例佔了絕大多數，而在原本合金中的貴金屬分佈狀態卻又不可能呈現海綿狀分佈，因此表示在選擇性解離的過程中，並非只有部分金屬被腐蝕的狀況發生，這其中必伴隨了其他因素。因此有學者提出選擇性解離包括了三種主要的運動：解離、表面擴散與質傳 (Dissolution, Surface Diffusion, Mass Transport) [23]。

以 AuAg 合金為例，由於在硝酸環境底下，Ag 相對於 Au 容易被硝酸腐蝕，因此當 AuAg 浸入硝酸時，Ag 漸漸從合金表面較突出的地分開始解離至硝酸中，而原本突出處的 Au 則在固態-液態的介面處藉由表面擴散逐步聚集，當其合金表面含有 10% 的 Au 或合金表面含有 10 層以上的 Au 原子時，此時硝酸對 Ag 的解離速度會下降甚至停止，即 Au 對 Ag 產生某種程度的保護（類似鈍態），隨著 Ag 的解離與 Au 的聚集逐漸造成合金表面空孔開始增加，而硝酸亦隨著空孔逐漸滲入合金內部，進而造成整體的海綿狀結構，而以上的現象亦有學者以 Spinodal Decomposition 理論來解釋 [22-23]。

一般而言，解離進行的速度較快，並且可藉由溶液的種類或是施加外加電位高低來進一步控制，但是表面擴散的進行則較為緩慢，往往會因為環境操作不適或時間太短而不易產生，甚至可能因基部金屬過度解離造成頂部貴金屬直接脫落的可能，因此當解離速度遠大於表面擴散速度時，海綿狀結構則較不易發生。此外，雖然表面擴散進行的速度較為緩慢，但是卻可從原本毫無連接的兩個端點，逐漸彼此互相擴散而連接，如 Sun 與 Balk [27]發現原本已被腐蝕挖空的晶界，Au 可藉由表面擴散的機制，將兩個晶粒部分重新連結。

在上述的去合金文獻中，大多為金屬塊材的研究，而 Srivastava *et al.* [28]及 Koh 與 Strasser [29]與則是將 Pt-Cu-Co 奈米粉末合金做其去

合金製程相關研究，推論原本粉末表面為合金分佈，但是經去合金製程之後，表面則為貴金屬 Pt 所披覆。而本實驗的 PtCu 合金為數微米級顆粒粉末，因此是否可藉由去合金製程得到海綿狀結構粉末則是研究的目標之一，雖然可能因微米顆粒粉末尺寸太小而無法得到海綿狀結構，但是卻可能因去合金製程造成表面孔隙的增加進而增加表面積，或是因去合金製程得到微米顆粒表面聚集較多的 Pt，進而增進觸媒的催化性能，則是重要的研究方向。

2.3 燃料電池

2.3.1 燃料電池簡介



近來由於石油價格高漲以及環保意識抬頭，各國紛紛致力於替代能源的研發，其中燃料電池變成為眾所注目的焦點。燃料電池（Fuel Cell, FC）是一種發電裝置，可直接將化學能轉換為電能，發電效率較高，不像市面上一次性電池用完就拋棄，只要持續提供燃料便可永續發電。

燃料電池的優點如下：

1. 低汙染：燃料電池具較高的轉換效率，二氧化碳的排放量可以減少 40% 以上，且燃料電池依電化學原理發電，不需經過燃燒過程，幾乎不排放氮化物和硫化物，對於溫室效應與空氣汙染都有減緩

的效果。

2. 高轉換效率：燃料電池理論轉換效率可達 80 ~ 90%，但實際上目前各類燃料電池的發電效率僅約為 40% 左右。
3. 穩穩定性高：燃料電池是穩定的電流供應裝置，理論上只要持續提供燃料便可持續發電。
4. 低噪音：燃料電池運動元件較少，工作時噪音較低。
5. 可調控性：燃料電池可調控功率及容量，功率可由燃料電池的尺寸調變，而容量可由燃料儲存尺寸決定。

2.3.2 燃料電池工作原理



燃料電池的輸出電流與反應物、接觸面積有極大的關係。為了在單位體積中提供較大的反應表面積，通常將燃料電池製作成平板結構，如圖 2-9 所示。燃料電池由陽極、陰極、兩電極間的電解質三基礎部分所組成，陽極指的是發生氧化反應的電極，而陰極指的是發生還原反應的電極。工作電極一般使用多孔性材質以提高反應表面積，並使氣體易於進入反應、補充。平板狀結構之燃料電池，一邊輸入燃料（如氫氣、甲醇、乙醇等），而另一邊輸入氧化物（如空氣、氧氣），中間的薄型電解質則將兩個半反應區隔開來，並擔任離子物質的傳輸工作。

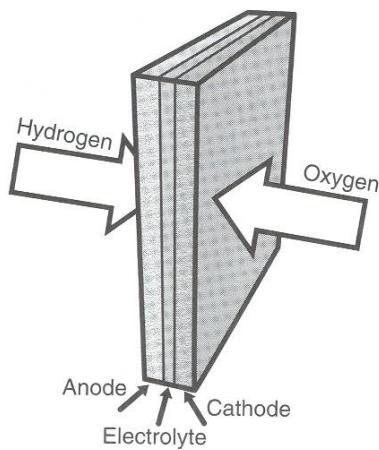


圖 2-9. 燃料電池基本平板狀結構 [30]。

電池的工作可分為四個步驟，第一個步驟為反應物的傳輸：燃料電池的電流輸出需靠燃料的添加來維持，為了使燃料的傳輸更加均勻、快速，電極需具備高表面積、高交換電流密度、穩定的反應區。目前常用的電極模組有：Bacon 型雙孔結構電極（圖 2-10）：細孔內充滿電解液，粗孔內則充滿氣體。PTFE (poly(terafluoroethylene)) 排水劑黏合型電極（圖 2-11）：以 PTFE 構成氣體通道，並將催化劑及載體黏合在一起，具有較高的反應區。薄層親水電極：反應氣體在水或全氟磺酸型樹脂中擴散。

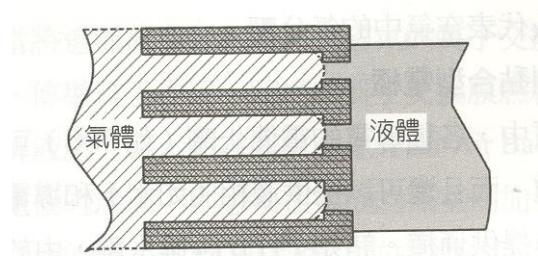
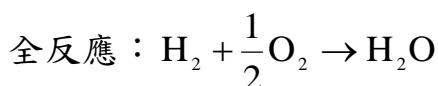
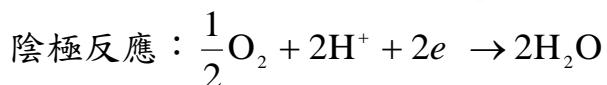


圖 2-10. Bacon 型雙孔結構電極示意圖 [31]。



圖 2-11. PTFE 排水劑黏合型電極示意圖 [31]。

第二步驟為電化學反應：當反應物輸送到電極便開始行電化學反應，陽極的燃料產生氧化反應，陰極的氧化劑產生還原反應。為得到最佳的反應效率及速度，選擇適當的催化劑及反應區的設計都是非常重要的課題。以氫氧燃料電池為例，陽極為氫氣氧化反應，陰極為氧氣還原反應，化學式如下：



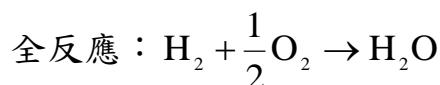
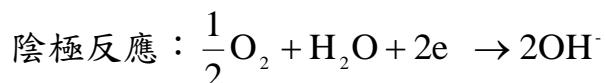
電化學反應產生電流後，接著便是電子與離子的傳輸：電子由陽極出發，透過外電路到達陰極消耗，如此達成電荷平衡，而離子則在電解質中傳輸。最後的步驟為生成物的排出：燃料電池產物可以為水或其他氣體等，一般在輸送反應物進入的同時將生成物排出，若排出不及將可能產生溢流 (Flooding) 問題。

2.3.3 燃料電池分類

燃料電池的分類有許多種，依操作溫度進行分類，可分為低溫燃料電池（低於 100°C）、中溫燃料電池（100 ~ 300°C）、高溫燃料電池（600 ~ 1000°C）。若依所使用的電解質分類，則可區分為：鹼性燃料電池、磷酸型燃料電池、質子交換膜燃料電池、融熔碳酸鹽型燃料電池、固體氧化物燃料電池等。介紹如下：

1. 鹼性燃料電池 (Alkaline Fuel Cell, AFC) :

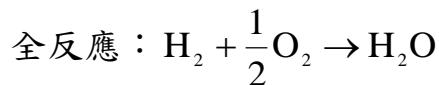
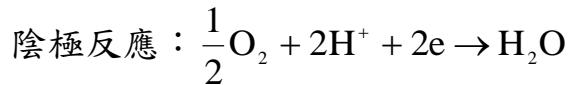
鹼性燃料電池以氫氧化鉀水溶液為電解質，工作溫度介於 50~200°C 之間，其燃料使用純氫與純氧，電解質若吸收 CO₂ 則會生成碳酸鹽。與其他燃料電池相比，鹼性燃料電池擁有較高的能量轉換效率，也可使用其他非貴金屬（如鎳、鈷）為催化劑，以降低成本。其電化學反應為：



2. 磷酸型燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) :

磷酸型燃料電池以濃磷酸做為電解液，操作溫度為 100 ~ 200 °C，通常以帶有 CO₂ 的富氫重整氣體為燃料，而陰極則以空氣作

為氧化劑，並採用高比表面積、低密度、廉價的炭黑做為觸媒的載體，可以提高觸媒的分散性和利用率。其電化學反應為：

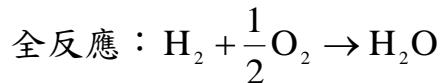
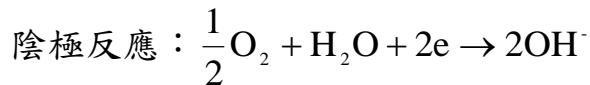


3. 質子交換膜燃料電池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell,

PEMFC) :

質子交換膜燃料電池以全氟磺酸型固體聚合物為電解質，可允許質子單向通過，工作溫度介於室溫 ~ 100°C 之間。質子交換膜燃料電池電化學反應來自於膜電極組 (Membrane Electrode Assembly, MEA)，膜電極組由陽極、陰極、質子傳導膜所組成，電極部分為多孔氣體擴散電極，包含擴散層 (Diffusion Layer) 和催化層 (Catalytic Layer)。擴散層具有支持、提供氣體通道、電子通道、排水的作用，一般採用疏水處理過的多孔性碳布。催化劑以鉑金屬為主，為降低貴金屬鉑的使用量，一般使用碳黑做為載體乘載奈米級鉑粒子以增加使用效率，也可使用 KMnO_4 、 HNO_3 來增加載體表面活性基團。其優點為：可在室溫下快速啟動、水易排出、壽命長、輸出功率高等。質子交換膜燃料電池電極反應

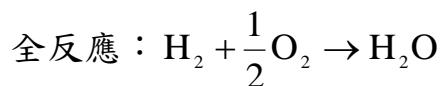
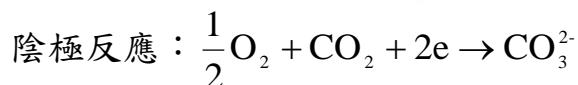
類似其他酸性系統燃料電池，其電化學反應式如下：



4. 融熔碳酸鹽型燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) :

融熔碳酸鹽型燃料電池使用融熔碳酸鹽做為電解質，工作溫度為 650 ~ 700°C，若將多餘廢熱回收，其發電效率可達 70% 以上，且其易於組裝，適合大型發電站的應用。融熔碳酸鹽型燃料電池的陰極一般採用 NiO，但是在電池工作過程會發生溶解、沉澱，導致電池壽命、電流表現下降，陽極則採用 NiCr 或 NiAl 合金。

電極的半反應如下：

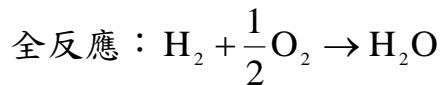
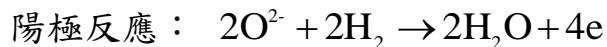


5. 固體氧化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) :

固體氧化物燃料電池使用固體氧化物做為電解質，工作溫度高達 900 ~ 1000°C，因此對原件及材料有嚴格的要求，若將多餘廢熱回收，其發電效率可達 80% 以上，適合大型發電站的應用。

陽極一般由金屬鎳和氧化鈦穩定的氧化鋯 (Yttria-stabilized

Zirconium Oxide, YSZ) 組成，陰極由摻鈦錳酸鹽組成，隔膜則採用三氧化二鈦 (Y_2O_3) 和氧化鋯 (ZrO_2) 混和粉來製造，其中，三氧化二鈦可維持結構穩定性，氧化鋯則用來在其晶格內引入離子空位以維持電中性。其電化學反應為：



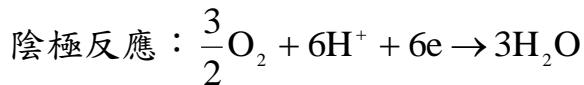
2.3.4 陽極甲醇氧化機制

直接甲醇燃料電池由質子交換膜燃料電池變化而來，結構與質子交換膜燃料電池極為相似，此一名詞的由來是因直接甲醇燃料電池直接以甲醇做為燃料而得，而其陽極所行的正是甲醇氧化反應的過程。

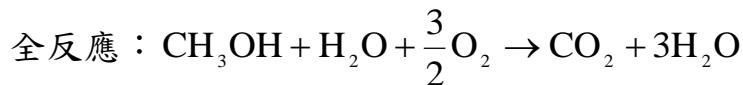
直接甲醇燃料電池兩極的電化學反應式為：



$$E_a^\circ = 0.046V \text{ vs. NHE}$$



$$E_c^\circ = 1.23V \text{ vs. NHE}$$



$$E_{cell}^\circ = 1.18V \text{ vs. NHE}$$

由上述反應式可得知，陽極同時需 1 莫耳的甲醇與 1 莫耳的水參與反應，因此陽極的燃料為甲醇水溶液。陰極通以氧氣做為氧化劑，生成物為水。其電解質使用質子交換膜，目前最常使用的是杜邦公司生產的 Nafion 全氟磺酸型固體聚合物為質子交換膜。Nafion 的結構可分為 $(-\text{CF}_2-)_n$ 組成的疏水性主幹， $(-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ 為側鏈，側鏈末端帶有亞硫酸根離子 (SO_3^-)、氫離子 (H^+)、水分子。

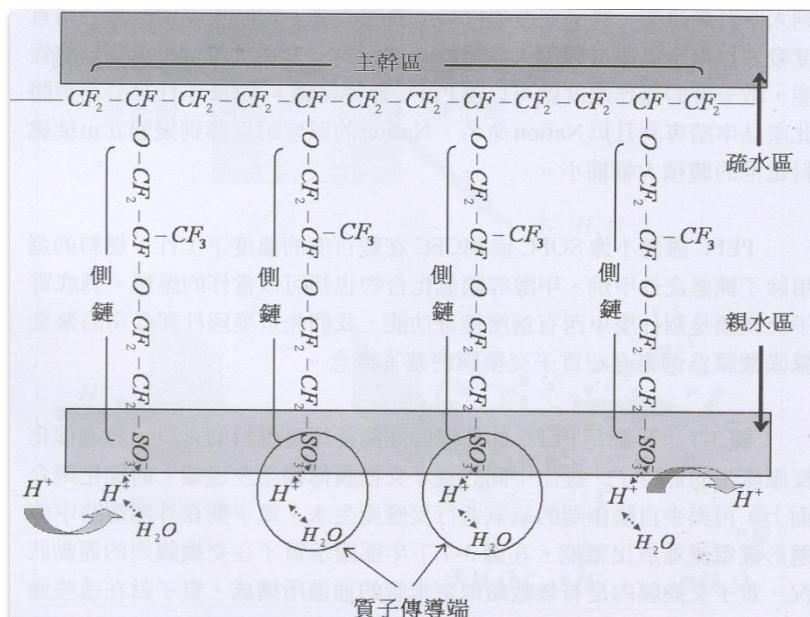


圖 2-12. 全氟磺酸型質子交換示意圖 [32]。

當 Nafion 經浸潤使膜內含水呈飽和狀態時，側鏈上亞硫酸根基團內的氫離子會因水分子的極性被吸引，與亞硫酸根基團距離拉長，當陰極還原反應發生時，氫離子便容易被解離，與陰極的氧氣共同生成水。而失去氫離子的亞硫酸根基團，會由鄰近的側鏈遞補。而在陽

極附近的亞硫酸根基團，若失去氫離子則由陽極氧化反應所得遞補，以此方式構成廣大的質子交換網路，如圖 2-12。陽極觸媒層主要功用為加速甲醇氧化速率，目前公認對甲醇氧化效果最佳的為貴重金屬鉑，其催化方式可分為兩階段：

1. 甲醇脫氫反應：



2. 中間產物的氧化：

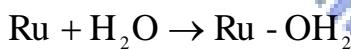


或



在甲醇氧化過程中，形成的中間產物如一氧化碳（CO）容易吸附在白金表面上，造成電化學活性表面積（Electrochemical Active Surface, EAS）下降，此現象稱為毒化（Poisoning）現象。為促進陽極甲醇氧化之性質，常添加其他元素金屬形成合金催化劑，催化效果

提升之解釋主要有三：第一，由於雙功能效應 (Bi-functional Effect)，若 Pt 鄰近之金屬原子可提供後續反應所需之氧原子，Pt 表面吸附的 CO 則易被氧化。再者，其他元素的添加改變了催化劑本身電子軌域，使 CO 等副產物與白金表面吸附能降低。第三，添加較 Pt 小的其他元素，會使的 Pt-Pt 間距縮短，更加促進了雙功能效應。目前常見添加過渡金屬作為催化劑有：Ni [33-37]、Cu [38]、Sn [39-41]、Mo [42, 43]等，多元系統亦蓬勃發展如：PtRuNi [44]、PtRuIr [45]、PtRuOsIr [46]等。目前公認抗毒化效果最為顯著的為 PtRu [47, 48]催化劑，其中水分子、氫氧根離子易吸附在 Ru 表面[49]，使白金表面的 CO 可獲得及時的氧來源進行氧化反應，過程如下：



直接甲醇燃料電池在操作過程中，許多因素會造成電壓耗損，稱為極化現象，包含：活性極化 (Activation Polarization)、歐姆極化 (Ohmic Polarization)、擴散極化 (Diffusion Polarization)、甲醇穿透 (Methanol Crossover) 現象等。討論如下：

1. 活性極化：為觸媒本身活性高低所造成的電壓耗損現象，與觸媒本身性質、分散度、電化學活性表面積有關。
2. 歐姆極化：因為電池內部材質所造成的阻抗。如質子交換膜、氣體擴散層本身皆會造成阻抗。
3. 擴散極化：因濃度差所造成的極化現象。如陽極甲醇燃料的來不及擴散至電極表面，或陰極的氧氣來不及補充至電極表面等皆會造成擴散極化的現象。
4. 甲醇穿透現象：當陽極所使用的甲醇燃料，因濃度差擴散到陰極時，會在陰極產生混合電位，並造成陰極表現下降。Yang *et al.* [50-52]與 Salgado *et al.* [53]皆提出具甲醇耐受性的陰極催化劑。

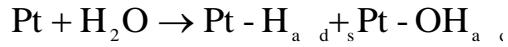
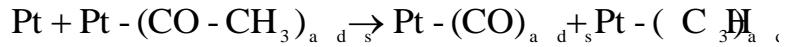
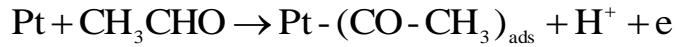
2.3.5 陽極乙醇氧化機制

由於甲醇本身具有毒性，近來由於環保意識抬頭，學者紛紛試圖以乙醇取代甲醇做為燃料，是為直接乙醇燃料電池。然而因乙醇具有較長之碳鏈，陽極氧化過程衍生的副產物更為複雜，如醛類、酸類、一氧化碳，對電極造成之毒化現象也更形嚴重。Lamy *et al.* [54]做出乙醇氧化機制的分析，以醛類為副產物為例，其反應推測如下：

乙醇氧化為乙醛：



醛類副產物氧化過程：



2.3.6 陰極氧還原機制

以氧氣做為燃料電池陰極之反應所形的氧還原反應，可區分為四電子路徑及二電子路徑。

1. 四電子路徑：

酸性環境下：



鹼性環境下：

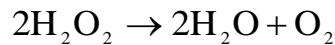


2. 二電子路徑：

酸性環境下：



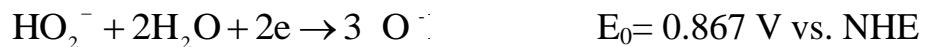
過氧化氫進一步還原或分解：



於鹼性環境下：



過氧化氫進一步還原或分解：



氫還原的觸媒有許多種類，如 Pt [55, 56]、Ag [57]、Au [58-60]、

MnO_2 [61]、 RuO_2 [62] 等，在不同 pH 值 [63] 與不同的晶面上 [64-66]

亦可能有不同機構。其中貴金屬氧化還原催化劑一般屬於四電子路徑，

過渡金屬氧化物則屬於二電子路徑反應。

2.4 金屬氧化物催化劑

2.4.1 金屬氧化物催化劑簡介

常見的金屬氧化物催化劑可分為兩種：主族金屬（IA、IIA…）

氧化物催化劑、過渡金屬氧化物催化劑。主族催化劑主要作為酸鹼催

化劑使用，利用本身的酸、鹼性質，將反應物活化為離子型過渡型態，進而達成催化效果，常用於氧化、脫氫、加氫、聚合等反應。過渡金屬氧化物催化劑則發展較晚，直到 19 世紀，五氧化二鉑 (V_2O_5) 才被用來將二氧化硫氧化成三氧化硫，並將鋅鉻氧化物做為氫氣、一氧化碳等混和氣生產甲醇的催化劑。隨著石油化學工業的興盛，氧化物催化劑獲得了良好的發展，如：丙烯製成丙烯腈、乙烯與氯化氫製成二氯乙烷、鄰二甲苯製成苯二甲酸等反應，都需金屬氧化物參與催化。近年來，由於氧化物價廉且易於取得，吸引了愈來愈多研究學者的注目，氧化物催化劑廣泛的被應用於光催化、燃料電池等方面，如二氧化鈦 (TiO_2) 應用於光催化 [67, 68]，氧化鈦 (CeO_2)、二氧化錫 (SnO_2) 應用於燃料電池。

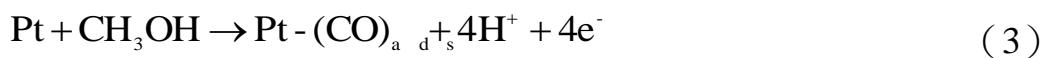
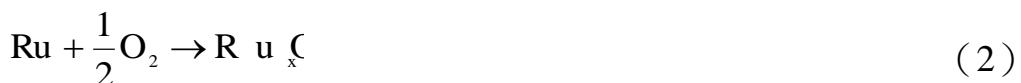


2.4.2 氧化鈦應用於燃料電池觸媒

許多不同氧化物已被使用於燃料電池的觸媒應用上，主要目的為提高觸媒活性、CO 等副產物毒化之改善。以 Au/MO_x (M：金屬) 觸媒為例，將 Au 奈米顆粒均勻分散在 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 等氧化物上，對副產物 CO 的氧化具有良好的活性 [69-71]， MnO_x [72]、 MgO [73]、 CeO_2 [74] 亦是常被探討之氧化物。而在 Pt 觸媒系統內，公認 PtRu 為抗 CO 毒化最佳材料，但 Ru 幾乎與 Pt 同樣價格昂貴，若能以

價廉之氧化物取代 Ru 的使用，必定能讓燃料電池觸媒成本下降許多，因此氧化物添加之白金系統催化劑便如雨後春筍般出現，如 RuO_2 [75, 76]、 SnO_2 [77, 78]、 WO_3 [79] 以及 CeO_2 等。

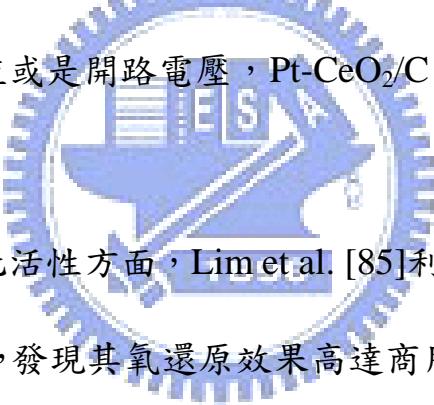
氧化鈰 (CeO_2) 是目前最廣泛使用的稀土族氧化物之一，外觀為淡黃色粉末狀，主要做為玻璃拋光劑、玻璃脫色劑、陶瓷電容器等商品，近年來亦被應用於燃料電池上。Guo *et al.* [80] 合成 $\text{PtRu}_x(\text{CeO}_2)_{(1-x)}/\text{C}$ ($X=0, 0.5, 0.7, 0.9$) 觸媒， CeO_2 為 $2.3 \sim 2.5 \text{ nm}$ 奈米級顆粒，結果顯示 $\text{PtRu}_{0.7}(\text{CeO}_2)_{0.3}/\text{C}$ 觸媒比傳統 PtRu 觸媒擁有更高的甲醇氧化活性，並指出在觸媒製程中 CeO_2 的引入能將部分 Ru 轉變為 RuO_x ，當 Pt 表面吸附 CO 分子時便能快速將 CO 氧化成 CO_2 ，獲得較高甲醇氧化電流值，過程如化學式 (1-4)，但作者也同時發現，添加了 CeO_2 之觸媒長時間下毒化速率較快，原因可能為 RuO_x 之氧化原子用盡。



Bai *et al.* [81] 以 $\text{Pt}-\text{CeO}_2/\text{C}$ 為乙醇氧化催化劑，其乙醇氧化活性

較商用觸媒 Pt/C、PtRu/C 佳，並擁有與 PtRu/C 相同之抗毒化效果。

Wang *et al.* [82]以 PDDA (poly(diallyldimethylammonium)) 包附 CNT 表面，並利用 PDDA 所帶表面電荷將 Pt、CeO₂ 合成在碳材上製成 Pt-CeO₂/CNT 催化劑，結果發現含有 CeO₂ 催化劑不僅甲醇氧化活性較高，且 CO-stripping 峰值往低電壓位移，顯示 CeO₂ 能在較低電位便使 CO 氧化。不使用 PDDA 作結構設計，單純利用超音波震盪將 CeO₂ 與 Pt/CNT 混合，其甲醇氧化活性、CO-stripping 皆有同樣趨勢，且 CO 之氧化速率提高為 135% [83]。Takahashi *et al.* [84]亦指出，不論是甲醇氧化電流值或是開路電壓，Pt-CeO₂/C 觸媒之表現皆比商用 PtRu/C 觸媒佳。



陰極氧還原催化活性方面，Lim *et al.* [85]利用水熱法合成均勻混和的 Pt-CeO₂/C 觸媒，發現其氧還原效果高達商用 Pt/C 催化劑之三倍，顯示 CeO₂ 不僅可輔助陽極氧化反應，在陰極亦有催化氧還原之效果。

第三章 實驗程序

3.1 實驗試藥

Cu 粉末：99.5 wt% , 325 mesh , Gredmann

Pt 粉末：99.9 wt % , 14.81 μm , 麗山

碳黑：Vulcan XC-72R , Cabot

碳布：中科院提供

Nafion 溶液：5 wt % , 杜邦 (DuPont)

甲醇：99.9 wt % , C-ECHO

乙醇：99.9 wt % , 景明化工

硫酸：95-98 wt % , Scharlau



3.2 實驗裝置

瑪瑙球磨罐：Fritsch

瑪瑙研磨球：Fritsch , 直徑 10 mm

手套箱：Mbraun

行星式球磨機：Retsch , PM100

加熱攪拌器：COFNING

電子天平：Precisa , model XS 225A

電化學系統：Solartron , SIC 1287

超音波震盪機：TOHAMA，D200H

3.3 實驗方法

第一階段為合金粉末的製備及其物性分析，固定球磨比（20:1）在手套箱內填入1:2與14:3兩種比例的Pt、Cu粉末，在不同球磨時間下取出部分粉末，利用X-ray繞射儀和掃描式電子顯微鏡進行分析，並輔以Image-Pro Plus軟體，來觀察粉體表面形貌、粒徑分布、成分變化及合金化之成功與否。

第二階段為調配工作電極組成與電化學分析實驗。將碳材、Nafion、催化劑粉末（Pt、Cu、CeO₂）以3:6:1和4:5:1和5:4:1重量比製作成工作電極，再利用甲醇氧化反應測定最適宜之工作電極成分比例，其最適比例為4:5:1。後續的工作電極即以此比例製作而成，並使用三電極方式進行電化學分析。分析種類包含：陽極甲醇氧化反應、陽極乙醇氧化反應、陰極氧還原反應以及氫吸脫附實驗。

第三階段將合金粉末施以定電流去合金處理，再重覆上一步驟之陽極甲醇氧化反應、陽極乙醇氧化反應、陰極氧還原反應以及氫吸脫附實驗等電化學分析，以測定催化劑的催化效果。

3.3.1 合金粉末製備

- 首先將 Pt、Cu 粉末、瑪瑙球磨罐與瑪瑙研磨球置入手套箱預抽室內，將氣體抽至 0.1 大氣壓以下，再充入氮氣，如上述方法重複抽放氣體三次，將預抽室內水、氧值降至最低，再將物品送至腔體中。
- 在手套箱內以電子天平秤取適當比例之 Pt、Cu 粉末，固定球磨比 20:1，將金屬粉末與瑪瑙研磨球置入瑪瑙球磨罐中，封罐並取出手套箱。Pt、Cu 比例如表 3-1 所示。

表 3-1. 置入球磨罐之金屬粉末比例。



試片編號	a	b
Pt : Cu (at%)	1 : 2	14 : 3

- 將瑪瑙研磨罐放入行星式球磨機 (Retsch PM100) 中，設定轉速為 300 rpm。為排除粉體在球磨過程中熱能產生的影響，球磨機每運轉 10 分鐘便中斷休息 10 分鐘。
- 分別將運行 8、24、48、72 小時之球磨罐置入手套箱預抽室內，依前述方法抽氣充氣三次減少水、氧含量後，在腔體內取出少量粉末用於後續物理特性分析。最後將球磨罐封罐取出，放入行星式球磨機中進行未完成之機械合金化過程，直到全程球磨時間 72

小時結束。

3.3.2 工作電極組成調配與製作

1. 將 5 ml 乙醇與適量 Nafion (5%) 混和，置入超音波震盪機震盪 30 分鐘。
2. 利用電子天平秤取氧化鈦 (CeO_2)，依表 3-2 比例，分別與兩種機械合金化之合金粉末（試片 a、b）混和成為兩種不同組成比例之催化劑粉末（試片 Pt20、Pt70）。

表 3-2. 催化劑內 Pt、Cu、 CeO_2 之含量。

試片編號	Pt20	Pt70
Pt : Cu : CeO_2 (at%)	20:40:40	70:15:15

3. 將碳材 (Vulcan XC72)、催化劑粉末 (a) 及步驟一之 Nafion 乙醇溶液依表 3-3 所示比例混和，置入超音波震盪機震盪 60 分鐘均勻混合。

表 3-3. 碳材、Nafion 與催化劑粉末之比例。

試片編號	X	Y	Z
碳材 : 催化劑 : Nafion (wt%)	3 : 6 : 1	4 : 5 : 1	5 : 4 : 1

4. 將碳布 (2 cm × 2 cm) 置於加熱攪拌器上，緩慢將上述混和物滴至碳布上，使酒精揮發除去。
5. 利用半電池方式，測定 XYZ 三種工作電極之甲醇氧化效能，並得知工作電極內碳材：催化劑：Nafion (wt%) = 4:5:1 時甲醇氧化效能最佳。後續工作電極即以此比例製備。效能優劣部分將在第四章做後續探討。
6. 以碳材：催化劑：Nafion (wt%) = 4:5:1 重複步驟 1 到 4 完成 Pt20、Pt70 工作電極之製作，並固定 Pt 之使用量為 1 mg/cm^2 ，再將工作電極運用於後續電化學特性分析。

3.3.3 去合金化製程



將合金粉末製作成 Pt20 工作電極後，以三電極的電化學方式，將工作電極做為陽極材料，施以固定電流、固定電量強制其去合金。經計算後可知，若欲將 Pt20 工作電極中所含的 Cu 完全解離以獲得高表面積之電極表面，所需的理論電量約為 2 庫倫。因此本實驗固定去合金電量為 2 庫倫，並固定四種不同電流，分別為：0.1 mA、0.4 mA、0.7 mA、1 mA。在此方法下若所固定的電流愈高，則去合金化所需時間愈短、速率愈快，去合金化完成之工作電極，再行操作陽極甲醇氧化反應電化學分析，藉以測定不同去合金速率下觸媒的催化效果。

3.4 分析實驗

3.4.1 X-ray 繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD)

本實驗使用的儀器型號為 MacScience M18XHF-SRA，利用 Cu K_α 光源分析粉末之金屬結構，將單波長 X 光入射靶材，當待測物晶面間距間隔 d 、入射光與晶面夾角 θ ，恰好符合布拉格(Bragg's equation)公式： $2ds\sin\theta = n\lambda$ 時，便會產生繞射。將所得具特性波長的 X 光繞射圖譜，與 JCPDS 軟體對照以分析晶體結構，並依 Scherrer equation 計算各試片晶粒大小。



3.4.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

將電子槍產生的電子經電磁透鏡聚焦成為小電子束，照射於待測物上並來回作掃描，試片表面被電子撞擊後會放出二次電子、反射電子、歐傑電子等，其中二次電子能量小（小於 50 eV），只有在試片表面 $50 \sim 500 \text{ \AA}$ 處才可產生，且會受到試片表面粗糙所影響。利用偵測器將二次電子訊號收集、經過轉換與放大，便可以觀察試片表面形貌。本實驗採用 Hitachi JSM-6500F 掃描式電子顯微鏡來分析球磨完成之粉末，操作電壓為 15 kV，並以其所附加之 EDX 做粉末成分的定性與定量分析。

3.4.3 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)

利用場發射或熱激發之電子，經加速、偏折和聚焦，形成極小的電子束，將電子束入射極薄的試片後利用穿透電子成像。本實驗採用的穿透式電子顯微鏡型號為 JOEL-2100FX，操作電壓為 200 kV，以觀察球磨後的粉末結構。

3.4.4 感應耦合電漿質譜分析儀 (Inductively coupled plasma-mass spectrometer, ICP-MS)

利用高溫或酸鹼破壞樣品使其產生離子態，再將離子物質以質譜儀進行測定，適合用來偵測微量金屬含量，偵測濃度可達十億分之一 (ppb) 等級。本實驗用以測定經定電流去合金後，工作電極上的金屬成分含量。

3.4.5 電化學分析

本實驗所使用的儀器為 Solartron SI1287。利用三電極方式完成電化學分析，將 Ag/AgCl, KCl (sat.) 作為參考電極 (Reference Electrode)、白金片作為輔助電極 (Counter Electrode)，工作電極 (Working Electrode) 則是以塗布法將球磨後的粉末所製成。對試片施以循環伏安法 (Cyclic voltammetry, CV) 與極化曲線 (IV Curve, IV) 分析後，

將所得的圖形近一步分析得出反應的起始電位 (Onset Potential)、氧化還原反應最高電流電位值、 I_f/I_b 值等參數，藉以探討機械合金化觸媒及其去合金後的催化活性。其中，極化曲線是指以固定的掃描速率，在不同電壓下測量電流的變化。循環伏安圖是只在特定電壓區間，以固定的掃描速率自起始電位掃描至終點電位，再由終點電位掃描至起始電位，如此來回循環掃描分析。

陽極甲醇氧化、乙醇氧化的操作上，預先通 10 分鐘氮氣以去除水中溶氧的干擾，以 0.5M 硫酸加上 1M 燃料（甲醇或乙醇）作為電解液，掃描範圍為 $-0.2 \sim 0.9$ V (vs. Ag/AgCl, KCl (sat.))，掃描速率 20 mV/s，掃描圈數為 20 圈，來做循環伏安法電化學測試。氫吸脫附行為與陽極甲醇氧化、乙醇氧化的操作一致，唯一的不同是電解質內不需添加燃料。陰極方面，以通 30 分鐘氧氣使溶氧飽和的 0.25M 硫酸作為電解液，掃描範圍為 $0.9 \sim -0.2$ V (vs. Ag/AgCl, KCl (sat.))，掃描速率 5 mV/s，掃描圈數為 1 圈。本實驗所使用之工作電極表面積皆固定為 1 cm^2 。表格 3-4 與表格 3-5 分別為陽極、陰極電化學測定參數之整理。

表 3-4. 陽極電化學化反應所選用之參數。

電解液 (Electrolyte)	0.5M $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ + 1M $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$ + 通 10 分 鐘氮氣
掃描範圍 (Scan range)	-0.2 ~ 0.9 V (vs. Ag/AgCl, KCl (sat.))
掃描速率 (Scan rate)	20 mV/s
掃描圈數 (Scan cycle)	20 cycles
工作電極表面積 (Electrode area)	1 cm^2

表 3-5. 陰極電化學化反應所選用之參數。

電解液 (Electrolyte)	0.25M $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ + 通 30 分鐘氮氣
掃描範圍 (Scan range)	0.9 ~ -0.2 V (vs. Ag/AgCl, KCl (sat.))
掃描速率 (Scan rate)	5 mV/s
掃描圈數 (Scan cycle)	1 cycles
工作電極表面積 (Electrode area)	1 cm^2

第四章 結果與討論

4.1 機械合金化粉末物性分析

4.1.1 EDX 組成鑑定

將 $\text{Pt} : \text{Cu} = 1 : 2$ (at%) 之粉末 (試片 a) 與 $\text{Pt} : \text{Cu} = 14 : 3$ (at%) 之粉末 (試片 b)，以行星式球磨機進行機械合金化製程，固定球磨比 20:1、轉速 300 rpm，歷經球磨時間 8、24、48、72 小時後取出部分粉末 (依球磨時間標示為 a8、a24、a48、a72、b72)，分別以掃描式電子顯微鏡所附加的 EDX 鑑定元素組成、組織均勻性。圖 4-1 為不同球磨時間下 a 系列試片 EDX 能譜圖，而圖 4-2 為經過完整球磨時間 72 小時，b72 試片之 EDX 能譜圖。

由圖可見原始粉末所含之 Pt 與 Cu 訊號皆出現，且無其他元素成分存在，表示研磨球與研磨罐在實驗的撞擊過程中，其成分未被打出而對粉末造成汙染。將 EDX 結果整理為表 4-1:不同球磨時間下 a8、a24、a48、a72 試片鉑所佔原子比為 31.20%、33.83%、33.27%、33.14%，銅則為 68.80%、66.17%、66.73%、66.86%，而 b72 試片鉑銅原子比分別為 80.87%、19.13%。由此可知歷經不同球磨時間的合金粉末成分，其組成與原始純元素粉添加之比例非常吻合。

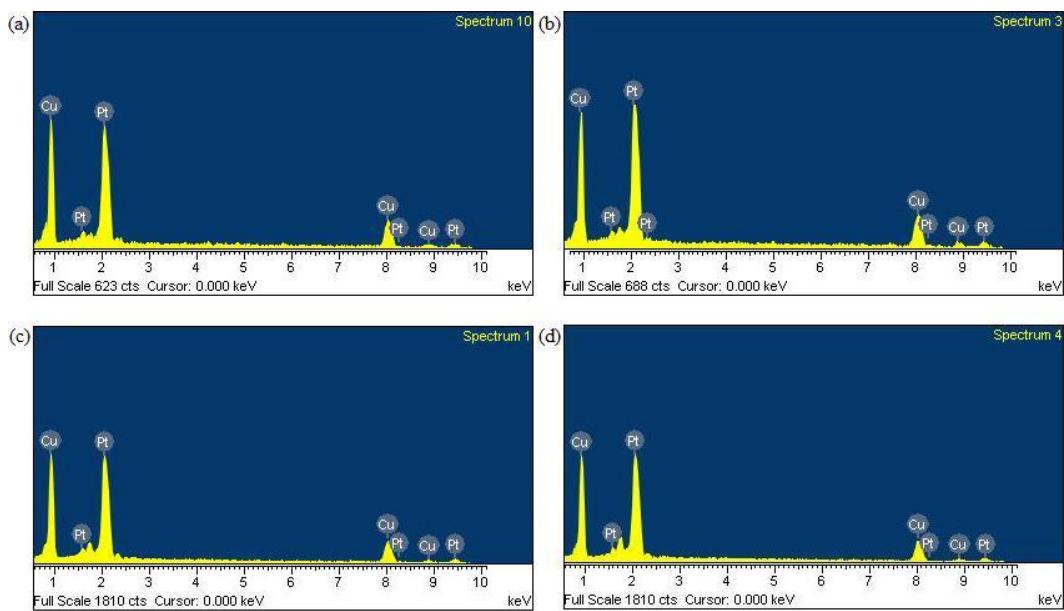


圖 4-1. 不同球磨時間下 PtCu 粉末 EDX 能譜圖 (a) 試片 a8 (b) 試片 a24 (c) 試片 a48 (d) 試片 a72。

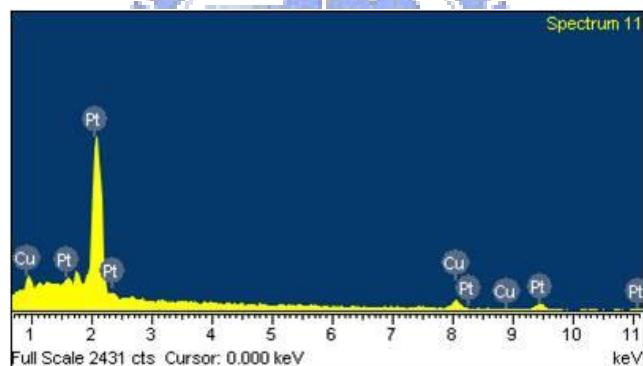


圖 4-2. b72 試片 EDX 能譜圖。

表 4-1. 不同球磨時間下 PtCu 粉末 EDX 分析結果。

試片	成分 Pt (at %)	Cu (at %)
a8	31.20	68.80
a24	33.83	66.17
a48	33.27	66.73
a72	33.14	66.86
b72	80.87	19.13

4.1.2 XRD 晶體結構鑑定

利用 X 光繞射儀分析原始粉末，和球磨時間與 PtCu 粉末晶體結構的變化的關係。鉑與銅皆為面心立方晶 (Face Centered Cubic, FCC) 結構，由結構因子 (Structure Factor, IF) 的計算可知，當晶面指數 h,k,l 為全基或全偶時會有特徵峰出現，以 JCPDS 為標準，Pt 理論繞射結果為 (111) 39.763° 、(200) 46.243° 、(220) 67.454° 、(311) 81.286° ，Cu 的理論繞射結果為 (111) 43.295° 、(200) 50.431° 、(220) 74.127° 。圖 4-3、圖 4-4 為本實驗所使用之 Pt 與 Cu 粉末之 XRD 繞射圖，所得結果與理論值極為吻合。

圖 4-5 為 a 成分試片經過 8 小時球磨時間(試片 a8)的 XRD 圖，可觀察到純白金 (111)、(200)、(220)、(311) 的特徵峰出現於 39.9° 、 46.4° 、 67.7° 以及 81.4° ，與純銅的 (111)、(200)、(220) 特徵峰在 42.1° 、 49.0° 、 72.4° 出現。歷經 24 小的機械合金化過程後，XRD 分析結果如圖 4-6 所示，可得 Pt (111) 繞射峰由 39.9° 平移至 41.8° ，(200) 繞射峰由 49.4° 移至 48.6° ，(220) 繞射峰則由 67.7° 改變為 71.1° ，(311) 繞射峰則在平移過程中超出檢測角度範圍而無法被觀察到。

XRD 繞射圖之所以有這樣的偏移現象，是因 Pt、Cu 在球磨的過程中固溶為合金相，由於 a 成分中 $\text{Pt} : \text{Cu} = 1 : 2$ (at%)，銅含量較

白金高出許多，因此 XRD 圖的偏移現象為 Pt 做為溶質固溶到 Cu 晶格之中。Pt 原子大小為 3.923\AA ，比銅原子（原子直徑 3.615\AA ）大，當 Pt 進入銅晶格會造成晶格常數增加。並依照布拉格方程式(Bragg' equation)： $2d \sin \theta = n \lambda$ 與 $d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ 可知當晶格常數 a 上升，則 XRD 繞射角度將往低角度方向位移。

圖 4-7、圖 4-8 為 a 成分比例之粉末經 48 小時、72 小時 (a48、a72 試片) 的 XRD 圖，結果顯示在此兩項球磨時間下，與 a24 試片的 XRD 圖沒有太大的變化，(111) 峰值在 41.4° 、 41.7° 出現，(200) 峰值在 48.0° 、 48.5° 出現，而 (220) 於 70.4° 、 71.4° 出現。表示 PtCu 純元素粉末所形成的合金粉末結構已趨穩定，且在長時間的球磨下沒有成分損失。

圖 4-9 將四種不同球磨時間之 XRD 圖並疊顯示，表 4-2 詳列 a 成分比例粉末不同球磨時間下的 XRD 結果。圖 4-10 為 b 成分比例之粉末，經過球磨 72 小時的 XRD 圖。圖形中個別的純白金、純銅特徵峰均已消失，取而代之的是 PtCu 形成了合金粉末的訊號。而在由於 b 成分中 $\text{Pt} : \text{Cu} = 14 : 3$ (at%)，白金含量較銅高出許多，XRD 圖的偏移現象為 Cu 做為溶質固溶到 Pt 晶格之中。當銅進入白金的晶格，會造成晶格常數減少，依前述原理，XRD 繞射角度將往高角度方向位移，且每一峰值代表不同晶面繞射的結果：(111)、(200)、(220)、

(311) 繞射峰分別位於 40.2° 、 46.7° 、 68.3° 、 82.4° 位置。試片 b72、a 系列之 XRD 結果與 Pt、Cu 純元素理論繞射角度一同表列於表 4-2。

利用 XRD 數據，以 Scherrer equation 加以換算，可得到受測物的晶粒尺寸大小。

Scherrer equation：

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

其中， t 為晶粒大小， λ 為 X 光波長， B 代表 XRD 特徵峰的半高寬。

透過計算可得知，經球磨時間 8 小時的 a 成分比例試片，鉑、銅晶粒尺寸分別為 5.12 nm 與 6.51 nm 。經 24 小時、48 小時、72 小時球磨時間的 a 成分比例試片，晶粒尺寸分別為 5.52 nm 、 4.45 nm 、 5.55 nm ，經完整球磨時間 72 小時的 b 成分試片，其晶粒尺寸為 9.58 nm 。

Scherrer equation 計算出的晶粒尺寸結果如表 4-3 所示。

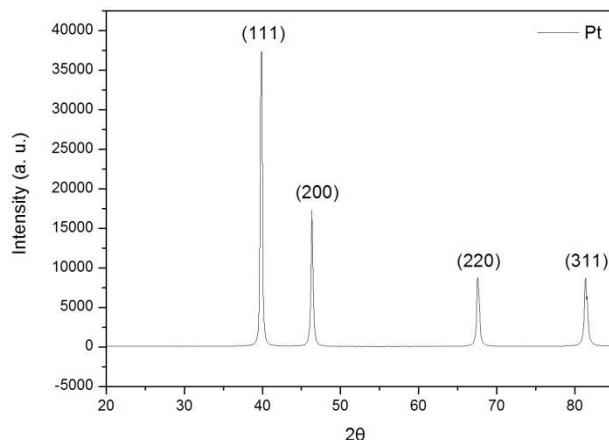


圖 4-3. Pt 粉末之 XRD 繞射圖。

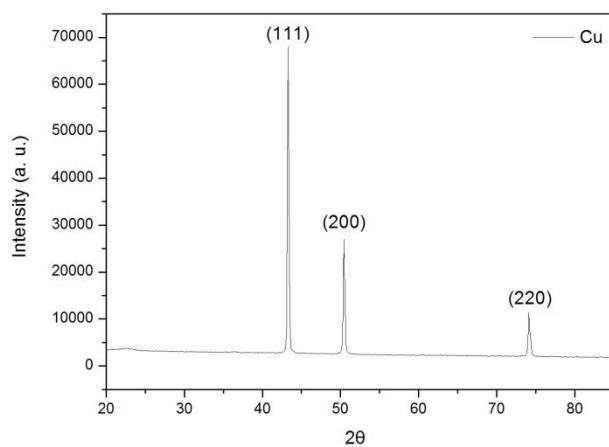


圖 4-4. Cu 粉末之 XRD 繞射圖。

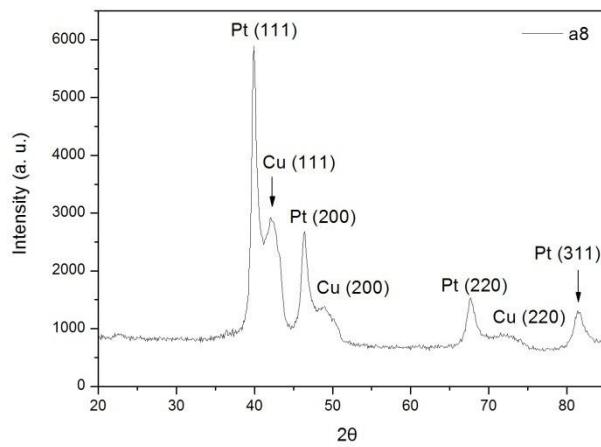


圖 4-5. 試片 a8 之 XRD 分析圖。

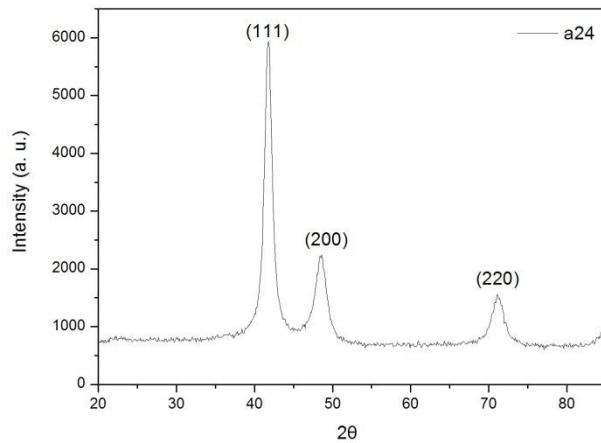


圖 4-6. 試片 a24 之 XRD 分析圖。

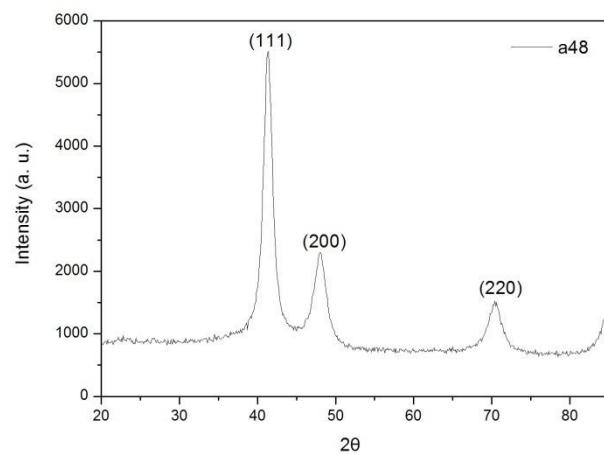


圖 4-7. 試片 a48 之 XRD 分析圖。

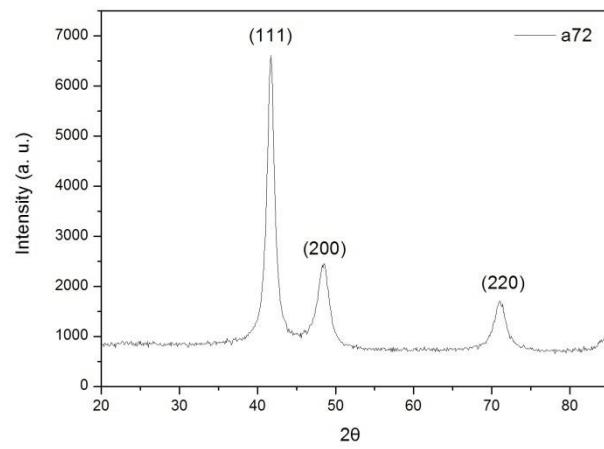


圖 4-8. 試片 a72 之 XRD 分析圖。

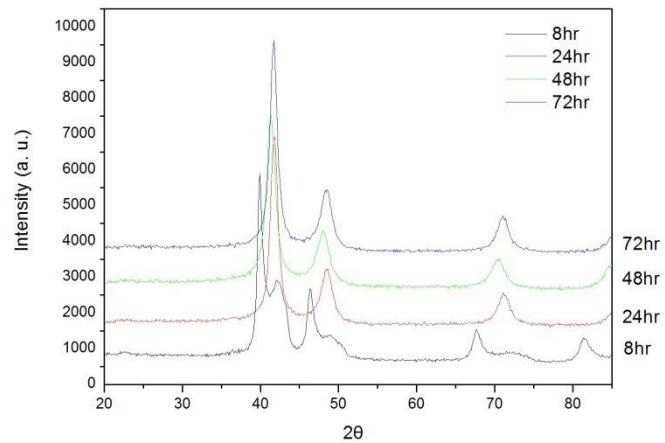


圖 4-9. a 成分系列之 XRD 比較圖。

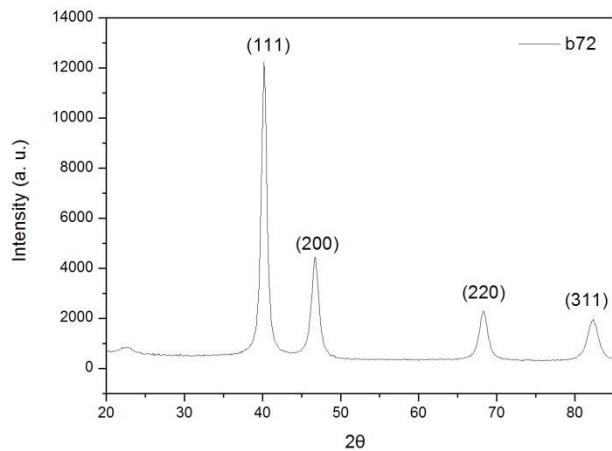


圖 4-10. 試片 b72 之 XRD 分析圖。

表 4-2. a 系列、b 系列之 XRD 結果與純元素 XRD 理論繞射角。

2θ hkl	111	200	220	311
理論值	Pt: 39.763° Cu: 43.295°	Pt: 46.243° Cu: 50.431°	Pt: 67.454° Cu: 74.127°	Pt: 81.286°
a 系列	a8 Pt: 39.9° Cu: 42.1°	Pt: 46.4° Cu: 49.0°	Pt: 67.7° Cu: 72.4°	Pt: 81.4°
a24	41.8°	48.6°	71.1°	N/A
a48	41.4°	48.0°	70.4°	
a72	41.7°	48.5°	71.4°	
b 系列	b72 40.2°	46.7°	68.3°	82.4°

表 4-3. a 系列、b 系列之晶粒尺寸。

試片編號	a8	a24	a48	a72	b72
Crystal size	Pt:5.12 nm Cu:6.51 nm	5.52 nm	4.45 nm	5.55 nm	9.58 nm

4.1.3 顯微組織及粒徑分佈

將經過不同球磨時間之粉末，以掃描式電子顯微鏡觀察其顯微結構，再利用 Image-Pro Plus 影像分析軟體分析粉末的粒徑分佈，加以計算出平均粒徑，並依上述同樣方法將原始之 Pt、Cu 粉末分析粒徑分佈，與球磨後的合金粉末做對照。影像分析過程中，需使用適量的粉末，過多且重疊的粉末將可能會被計算為同一顆粒，而影響粒徑分析結果的準確性。

圖 4-11、圖 4-12 為原始 Pt、Cu 純元素粉末之 SEM 顯微結構圖；圖 4-13 至圖 4-16 分別為 a8、a24、a48 與 a72 之 SEM 顯微結構圖，由圖可見粉末粒徑隨著球磨時間的拉長而逐漸變小，a 成分之試片經 72 小時球磨時間後可獲得尺寸為 μm 等級的粉末，並可見更細小之顆粒存在。圖 4-17 為 a72 之 TEM 顯微結構圖，透過 TEM 可清楚觀察到粒徑小於 100 nm 的機械合金化粉末顆粒存在。圖 4-18 為 b72 試片之 SEM 顯微結構圖，結果顯示 b 成分之粉末經 72 小時球磨時間後亦可獲得 μm 等級的顆粒，但其尺寸略較 a72 大。

經 Image-Pro Plus 軟體影像分析後，獲得之起始粉末 Pt 粒徑分佈如圖 4-19，並計算出平均粒徑為 14.81 μm ；起始粉末 Cu 之粒徑分佈圖為圖 4-20，平均粒徑約為 39.15 μm ，分析結果與購入之規格 325 mesh (44 μm) 極為相近。圖 4-21 至圖 4-24 依序為 a8、a24、a48、

a72 之粒徑分佈圖，經球磨時間 8 小時之 PtCu 混和粉末，粉末顆粒大小較不平均，具有寬廣的粒徑分佈約在 $5 \sim 23 \mu\text{m}$ 之間，平均粒徑大小為 $14.26 \mu\text{m}$ ；經球磨時間 24 小時之粉末，其粒徑分佈主要在 $18 \mu\text{m}$ 之內，平均顆粒大小為 $5.11 \mu\text{m}$ ；經 48 小時球磨時間之粉末，其粒徑分佈主要在 $10 \mu\text{m}$ 之內，平均顆粒大小為 $3.44 \mu\text{m}$ ；經 72 小時完整球磨過程之粉末粒徑分佈主要集中在 $6 \mu\text{m}$ 之內，平均粒徑大小為 $1.66 \mu\text{m}$ 。

圖 4-25 為不同時間下粒徑分佈比較圖，隨著球磨時間逐漸增加，粒徑分佈愈趨集中，平均粒徑也有明顯下降的趨勢，最終可獲得粒徑大小為 $1.66 \mu\text{m}$ 之機械合金化粉末。圖 4-26 為 b72 試片之粒徑分佈圖，經 72 小時球磨過程的粉末擁有較集中之粒徑分佈，其粒徑範圍約在 $12 \mu\text{m}$ 之內，平均粒徑為 $2.26 \mu\text{m}$ 。表 4-4 詳列粒徑分析所得 a 系列、b 系列之平均粒徑。

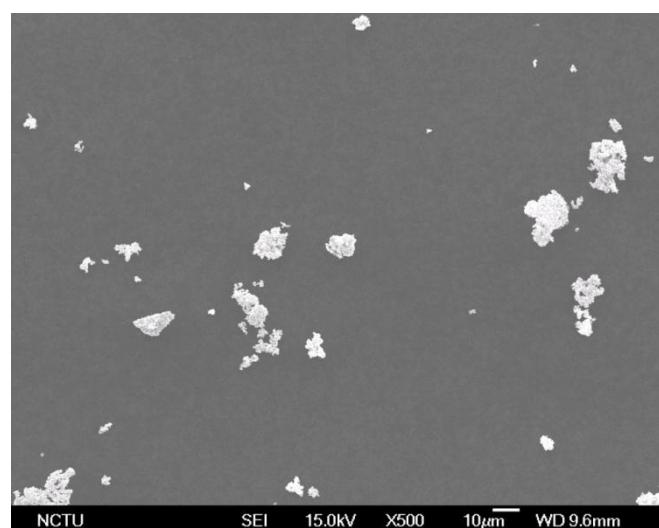


圖 4-11. Pt 粉末之 SEM 顯微結構圖。

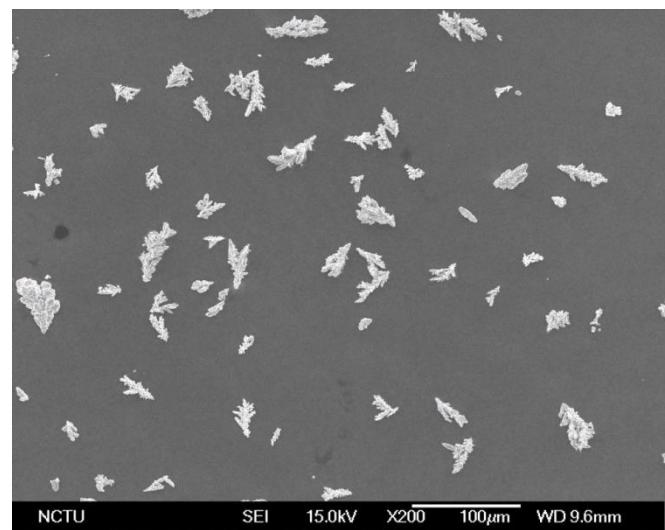


圖 4-12. Cu 粉末之 SEM 顯微結構圖。

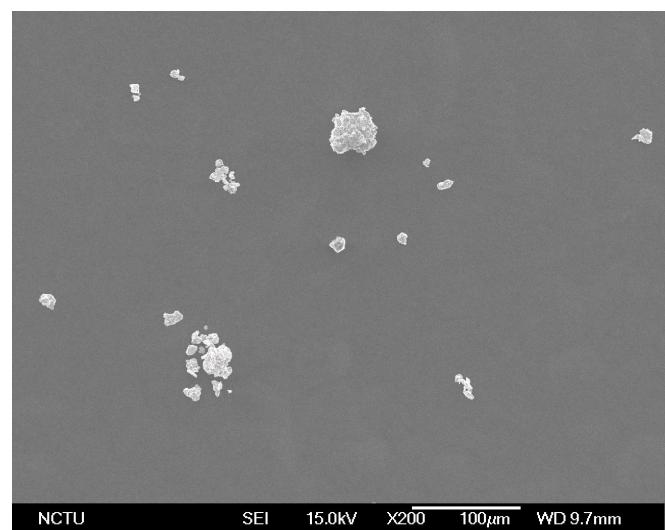


圖 4-13. 試片 a8 之 SEM 顯微結構圖。

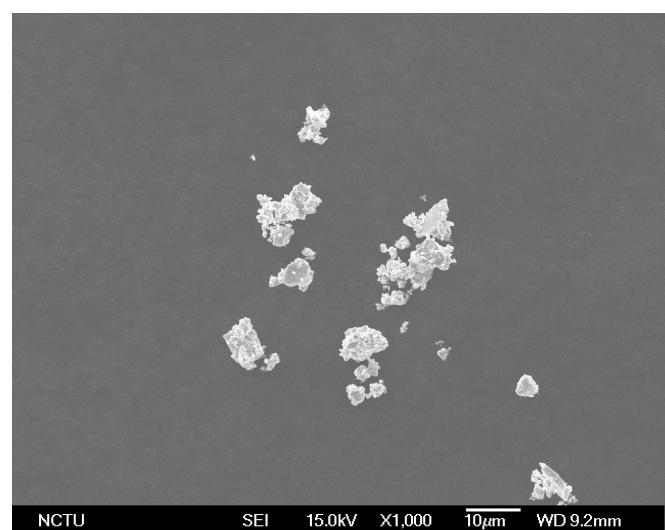


圖 4-14. 試片 a24 之 SEM 顯微結構圖。

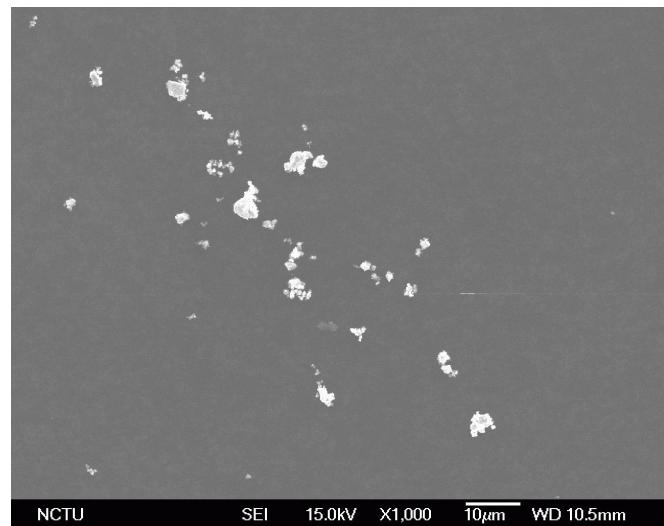


圖 4-15. 試片 a48 之 SEM 顯微結構圖。

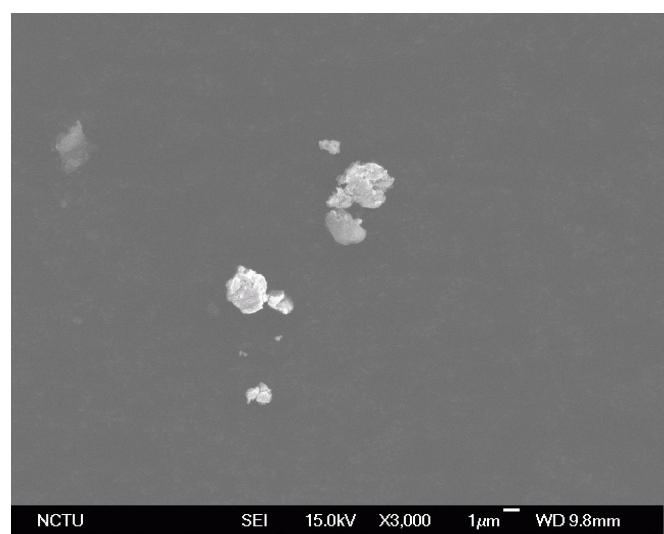


圖 4-16. 試片 a72 之 SEM 顯微結構圖。



圖 4-17. 試片 a72 之 TEM 顯微結構圖。

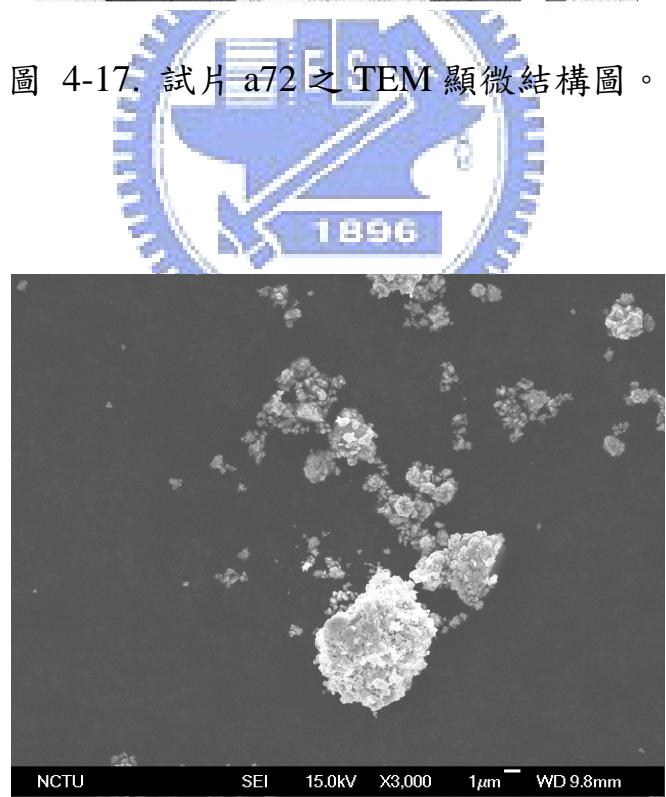


圖 4-18. 試片 b72 之 SEM 顯微結構圖。

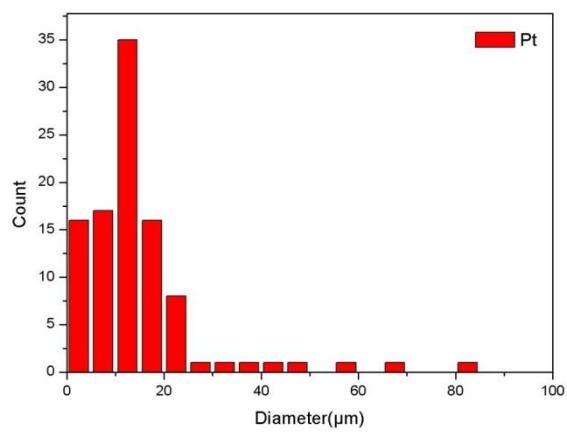


圖 4-19. Pt 粉末之粒徑分佈圖。

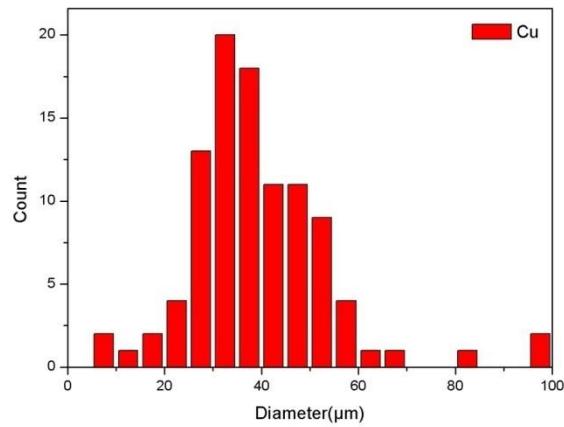


圖 4-20. Cu 粉末之粒徑分佈圖。

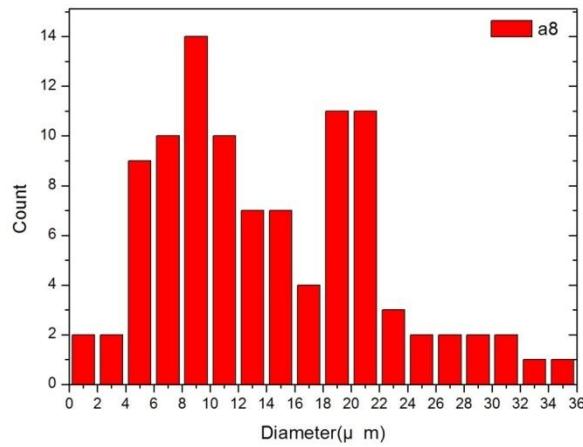


圖 4-21. 試片 a8 之粒徑分佈圖。

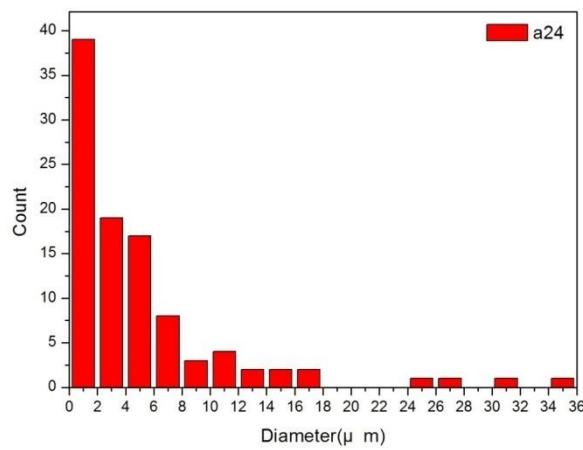


圖 4-22. 試片 a24 之粒徑分佈圖。

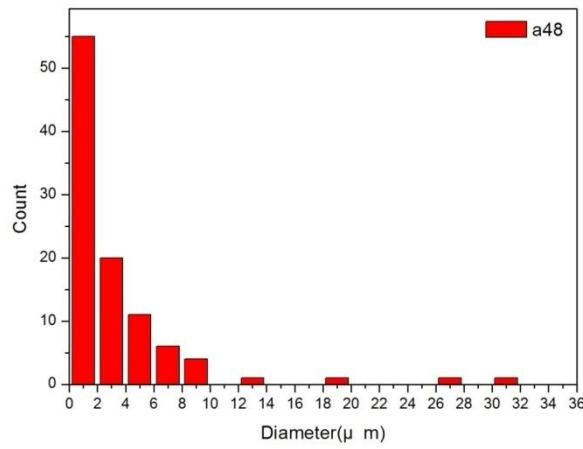


圖 4-23. 試片 a48 之粒徑分佈圖。

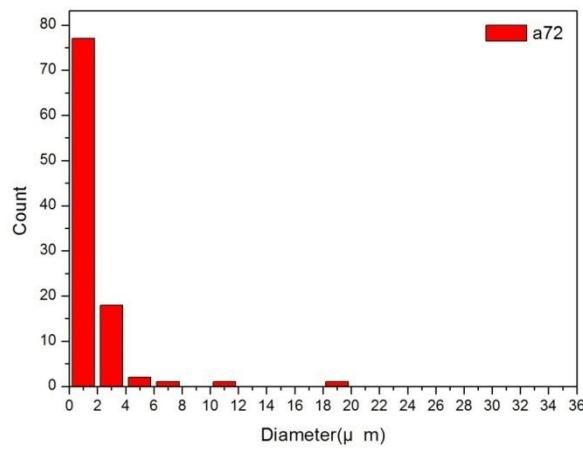


圖 4-24. 試片 a72 之粒徑分佈圖。

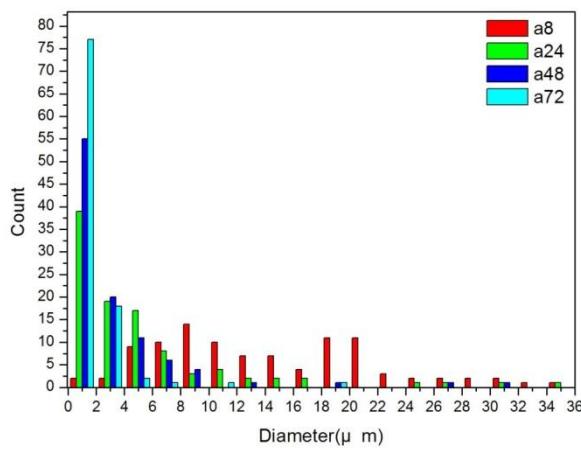


圖 4-25. 成分比例為 a 系列之粒徑分佈圖比較圖。

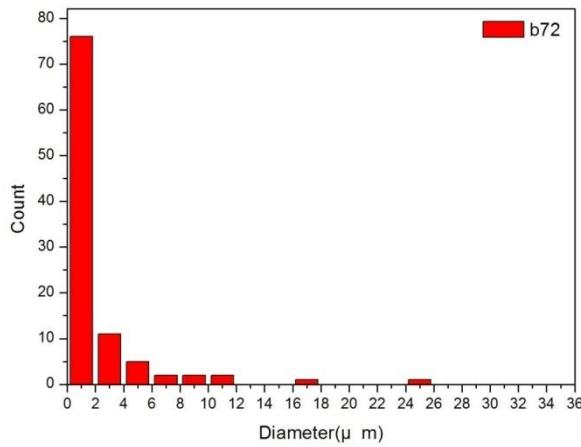


圖 4-26. 試片 b8 之粒徑分佈圖。

表 4-4. a 系列、b 系列之平均粒徑大小。

試片編號	a8	a24	a48	a72	b72
Avg. particle diameter (μm)	14.26	5.11	3.44	1.66	2.26

4.2 以甲醇氧化反應調配工作電極組成

為提高觸媒的使用效率，一般常以碳材做為觸媒載體，將觸媒分散於其中，本實驗選用的觸媒載體為 Vulcan XC-72R 碳材。將碳材、與 CeO_2 均勻混和之 Pt20 催化劑、Nafion (5 wt%) 溶液，依碳材：催化劑：Nafion (wt%) = 3:6:1 (X 比例)、4:5:1 (Y 比例)、5:4:1 (Z 比例) 三種不同比例製成工作電極，並固定 Pt20 催化劑使用量為 15 mg，再利用三電極方式進行甲醇氧化循環伏安電化學實驗，電解質為 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} + 1\text{M CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$ ，掃描範圍選定於 $-0.2 \sim 0.9\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl, KCl (sat.))，掃描速率 20 mV/s ，在實驗之前持續通入 10 min 氮氣以去除水中溶氧的干擾，並以相同圈數之數據來判定何者為最佳成分比例，其效果分別如圖 4-27、圖 4-28、圖 4-29。由於 CeO_2 在 Pt20 中比例較高，且可能對電極導電性等造成較大影響，故本實驗僅以 Pt20 做為組成調配之依據。

由圖可知，比例為 X 之工作電極甲醇氧化最大電流為 6.63 mA ，開路電壓 (Open Circuit Voltage, OCV) 為 0.3292 V ；Y 比例之工作電極甲醇氧化最大電流為 83.61 mA ，開路電壓為 0.3247 V ；Z 比例之工作電極甲醇氧化最大電流為 50.27 mA ，開路電壓為 0.3648 V 。圖 4-30 為各種成份工作電極之甲醇氧化比較圖，開路電壓愈低，顯示甲醇氧化作用可在愈低電壓開始反應；甲醇氧化電流值愈高顯示催化效果愈

佳，而可獲較高電流。綜觀以上兩點，以 Y 比例混合之工作電極其觸媒分散性最佳，具有最佳的使用效率，因此可表現出良好的催化活性，故本實驗後續皆以 Y 比例製作工作電極，並固定工作電極 Pt 量為 1 mg/cm^2 ，用以完成後續電化學測試。

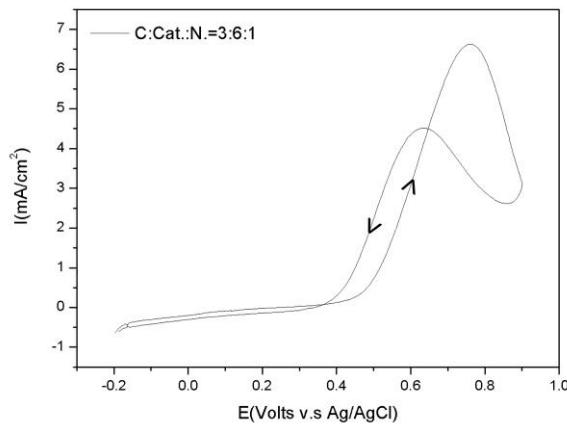


圖 4-27. 工作電極組成為碳材:催化劑:Nafion=3:6:1 (wt%) 之陽極甲醇氧化循環伏安圖。

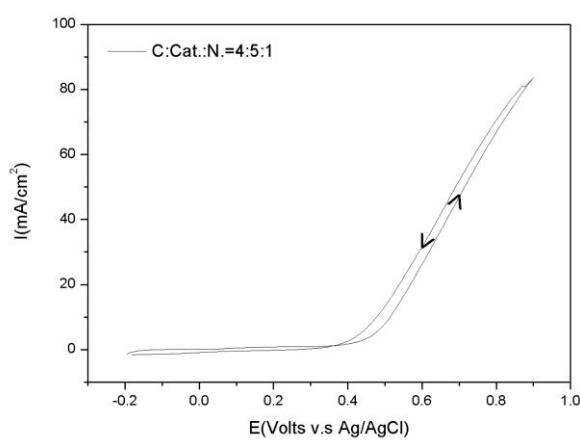


圖 4-28. 工作電極組成為碳材:催化劑:Nafion=4:5:1 (wt%) 之陽極甲醇氧化循環伏安圖。

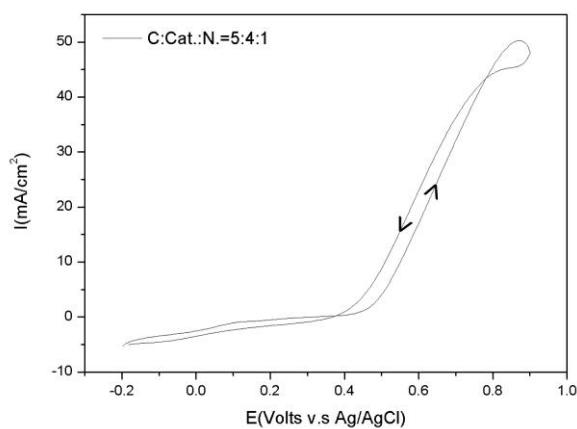


圖 4-29. 工作電極組成為碳材:催化劑:Nafion=5:4:1 (wt%) 之陽極甲醇氧化循環伏安圖。

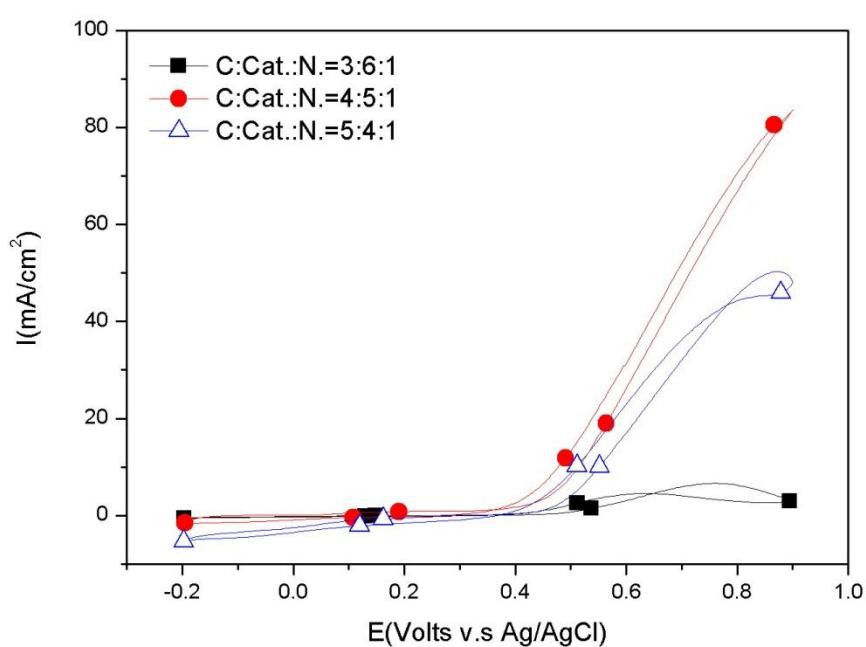


圖 4-30. 三種不同工作電極組成之陽極甲醇氧化效果比較圖。

4.3 合金工作電極之物理與電化學特性分析

4.3.1 物理特性分析

利用 X 光繞射儀分析 Pt20 工作電極，結果如圖 4-31 所示，將 Pt20 之 XRD 分析圖中的繞射峰與圖 4-32 氧化鈮粉末 XRD 分析圖、圖 4-8 機械合金粉末 a72 之 XRD 分析圖相對照分析。圖 4-8 鉑銅合金訊號於 41.7° (111)、 48.5° (200)、 71.4° (220) 出現，圖 4-32 氧化鈮訊號則於 28.5° (111)、 33.0° (200)、 47.4° (220)、 56.3° (311)、 59.0° (222)、 69.4° (400)、 76.7° (331)、 79.0° (420) 出現，以上皆與 Pt20 工作電極 XRD 分析圖所出現之特徵峰吻合，而 25.6° 所出現的寬廣繞射峰則為碳材所貢獻， 47.6° 、 69.5° 之繞射峰分別為 PtCu (200)、 CeO_2 (220) 與 Pt (220)、 CeO_2 (400) 訊號重疊而成，顯示工作電極表面上同時具有機械合金化之粉末與 CeO_2 氧化物顆粒，結果符合預期。

圖 4-33. (a) 為 Pt20 工作電極 SEM 顯微結構圖，由圖可見微米級的催化劑粉末以碳材為載體，均勻的分布在工作電極表面。圖 4-33. (b) 為利用 SEM 所附加之 EDX 做出的 Mapping 圖，結果顯示表面的顆粒狀結構為含有 Pt、Cu、Ce 三成分之催化劑粉末，且各成分均勻分佈在工作電極表面，而其中的 Ce 訊號則為 CeO_2 所貢獻。

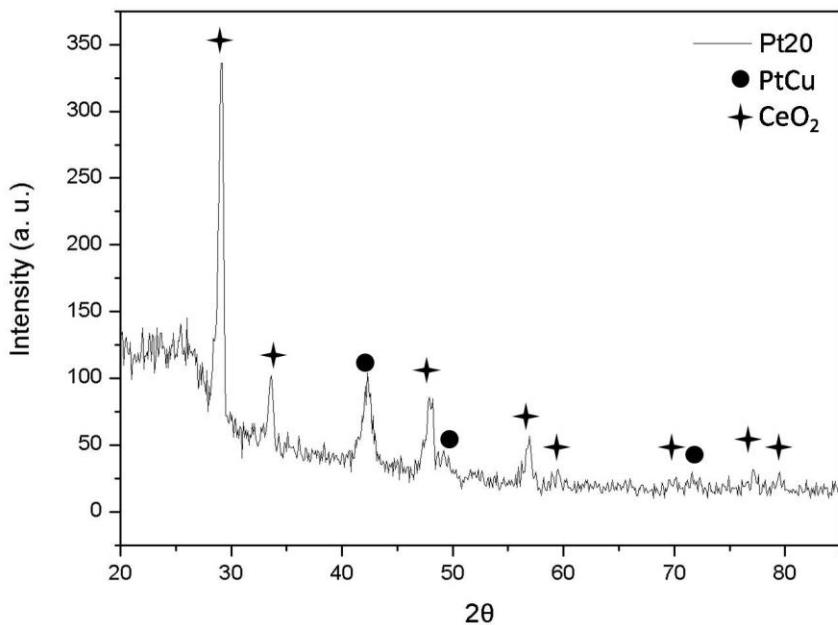


圖 4-31. Pt20 工作電極之 XRD 分析圖。

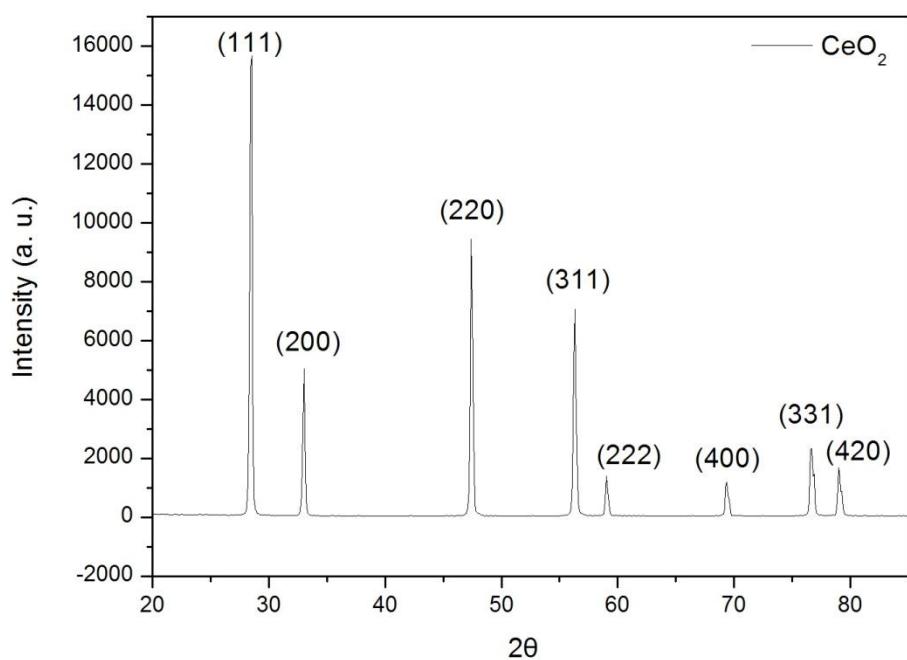
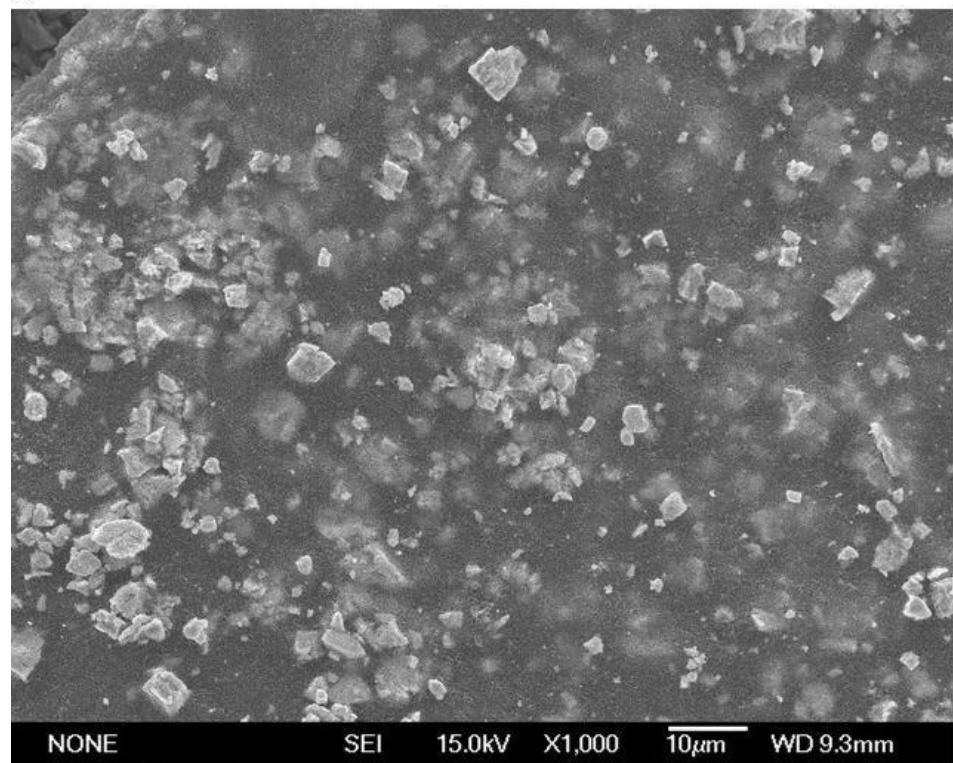


圖 4-32. 氧化鈰粉末之 XRD 分析圖。

(a)



(b)

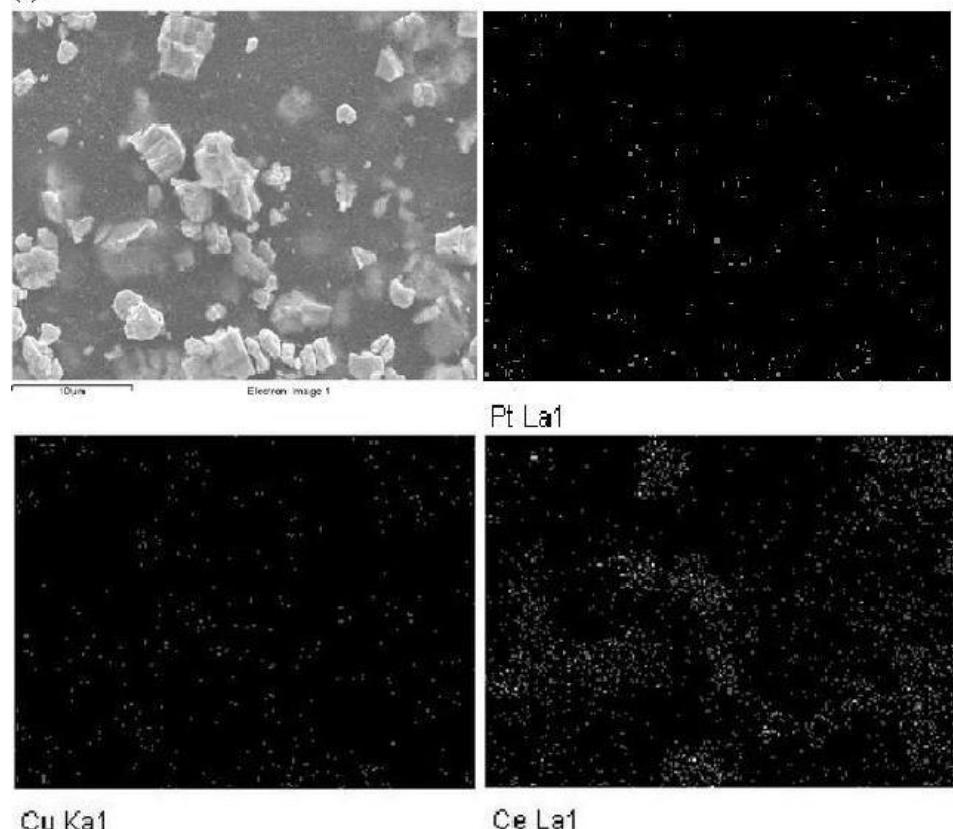


圖 4-33. Pt20 工作電極 (a) SEM 顯微結構圖，(b) Pt、Cu、Ce 成分之 Mapping 圖。

4.3.2 陽極甲醇氧化活性

陽極甲醇氧化實驗以三電極方式操作，將 Pt 含量同為 1 mg/cm^2 、不同成分比例之 Pt20、Pt70 工作電極分別進行循環伏安電化學實驗，所使用的電解質為 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} + 1\text{M CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$ ，掃描範圍選定於 $-0.2 \sim 0.9\text{ V}$ (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}(\text{sat.})$) 之間，掃描速率 20 mV/s ，在實驗之前持續通入 10 min 氮氣以去除水中溶氧的干擾，並以相同圈數數據作比較。圖 4-34 為 Pt20 工作電極甲醇氧化循環伏安圖，開路電壓 (OCV) 為 0.0985 V ，甲醇氧化最高電流值 (I_f) 與對應電位 (V_f) 分別為 74.09 mA 與 0.9009 V ；圖 4-35 為 Pt70 工作電極甲醇氧化循環伏安圖，開路電壓為 0.3842 V ，甲醇氧化最高電流值與對應電位分別為 45.70 mA 與 0.8481 V ；圖 4-36 為兩種成分比之工作電極甲醇氧化效果比較圖，Pt20 工作電極不僅具有較低之開路電壓，在掃描區間內任一點之甲醇氧化電流皆比 Pt70 電極高，且最高電流值為其 1.6 倍，顯示 Pt20 工作電極具有較佳的甲醇氧化催化活性。

工作電極 Pt20 甲醇氧化活性較高之可能原因有二，首先，由於兩種電極是以固定的 Pt 含量 1 mg/cm^2 、不同的 $\text{Cu}、\text{CeO}_2$ 量製作成為 Pt20、Pt70 工作電極 (組成比分別為 $\text{Pt} : \text{Cu} : \text{CeO}_2 = 20 : 40 : 40$ 與 $70 : 15 : 15\text{ at\%}$)，故 Pt20 內所含之 $\text{Cu}、\text{CeO}_2$ 為 Pt70 之 $9\frac{1}{3}$ 倍，而鉑與大量的銅固溶的結果，使得 Pt20 中鉑銅合金相晶格常數較 Pt70

小，利於雙功能效應 (Bi-functional Effect) 之產生，可將 CO 等副產物較快氧化為 CO_2 ，以 XRD 數據（圖 4-8、圖 4-10）計算可知其晶格常數分別為 3.747 \AA 與 3.881 \AA 。第二，許多研究皆顯示 CeO_2 易得失氧原子之特性，可促進副產物 CO 的氧化 [82, 83]，並提高甲醇氧化電化學活性 [80, 82-84]，而本實驗中 Pt20 工作電極與較多的 CeO_2 混合，利用 CeO_2 扮演氧載體之角色，藉此促進陽極甲醇氧化活性。

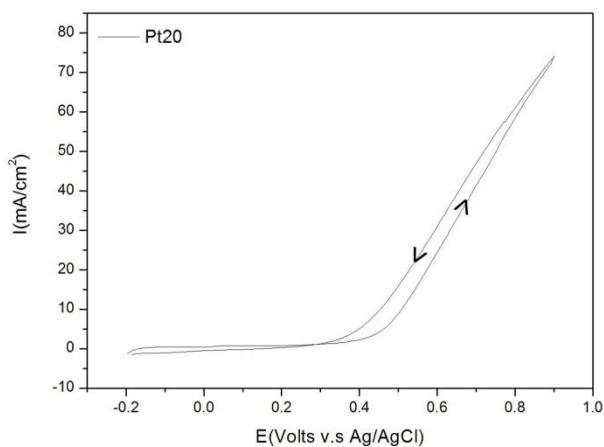


圖 4-34. Pt20 之陽極甲醇氧化循環伏安圖。

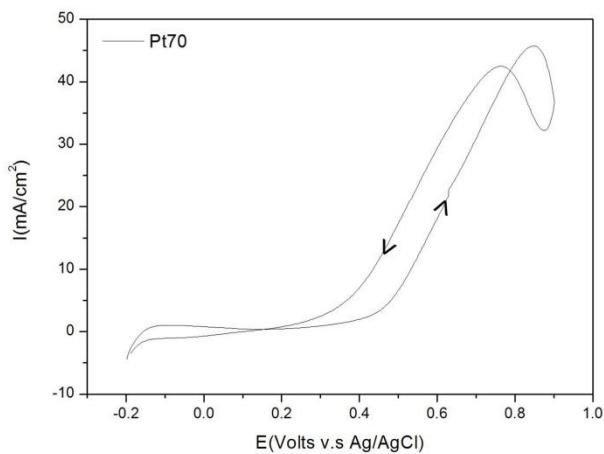


圖 4-35. Pt70 之陽極甲醇氧化循環伏安圖。

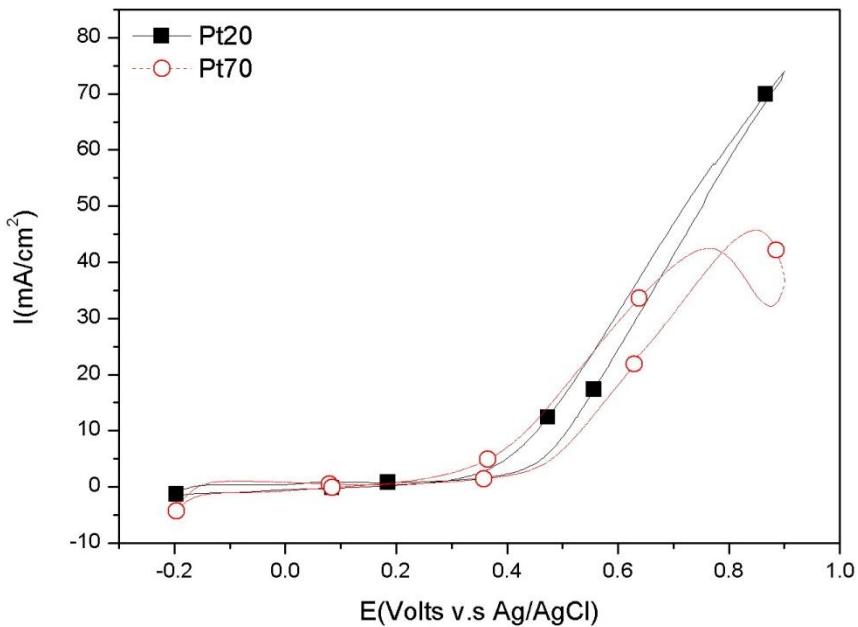


圖 4-36. 陽極甲醇氧化反應比較圖。

4.3.3 陽極乙醇氧化活性

使用 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} + 1\text{M C}_2\text{H}_5\text{OH}\text{(aq)}$ 為電解液，掃描範圍、掃描速率等參數皆不變，固定 Pt 量為 1 mg/cm^2 ，以 Pt20、Pt70 工作電極進行陽極乙醇氧化循環伏安電化學實驗。圖 4-37 為 Pt20 工作電極乙醇氧化循環伏安圖，開路電壓為 0.3966 V ，乙醇氧化最高電流值 (I_f) 與對應電位 (V_f) 分別為 22.09 mA 與 0.8575 V ，逆向掃描之峰值 (I_b) 為 23.68 mA ；圖 4-38 為 Pt70 工作電極乙醇氧化循環伏安圖，開路電壓為 0.3818 V ，乙醇氧化最高電流值與對應電位分別為 0.8149 V 與 17.32 mA ，逆向峰值為 15.79 mA ，兩者並列比較如圖 4-39。比較可

知，工作電極 Pt20 之開路電壓較高，但在掃描區間內乙醇氧化電流值均較為優異，最高電流值約為 Pt70 工作電極之 1.3 倍。

在循環伏安電化學實驗中，燃料於順向掃描時 (-0.2 ~ 0.9 V (vs. Ag/AgCl)) 產生氧化，過程中所產生之一氧化碳、醛類等副產物將在逆掃時 (0.9 ~ -0.2 V (vs. Ag/AgCl)) 繼續氧化，因此逆向掃描所出現的電流峰值代表了毒化物的電化學反應，將順向電流 (I_f) 除以逆向電流 (I_b)，所得的 I_f/I_b 值則代表電極表面被毒化之程度，其值越低，表示毒化現象越嚴重。Pt20 之 I_f/I_b 值為 0.933，Pt70 之 I_f/I_b 值為 1.097，結果顯示 Pt20 工作電極毒化現象較為嚴重。Guo *et al.* [80]的研究中指出，添加 CeO_2 之觸媒雖擁有較高的陽極催化活性，但在連續的陽極反應下可能造成活性物質空乏，使毒化現象較為嚴重，故推測本實驗中 Pt20 工作電極毒化現象較為嚴重之原因可能為連續的乙醇氧化過程中，氧化鉑所傳遞的氧原子空乏所導致。

另外，乙醇氧化所產生之副產物較複雜，毒化現象也較嚴重，但 Pt70 電極乙醇氧化之 I_f/I_b 值 1.097 與甲醇氧化之 I_f/I_b 值 1.076 相近，顯示使用乙醇做為燃料時，副產物對鉑表面的毒化效果沒有明顯惡化現象。

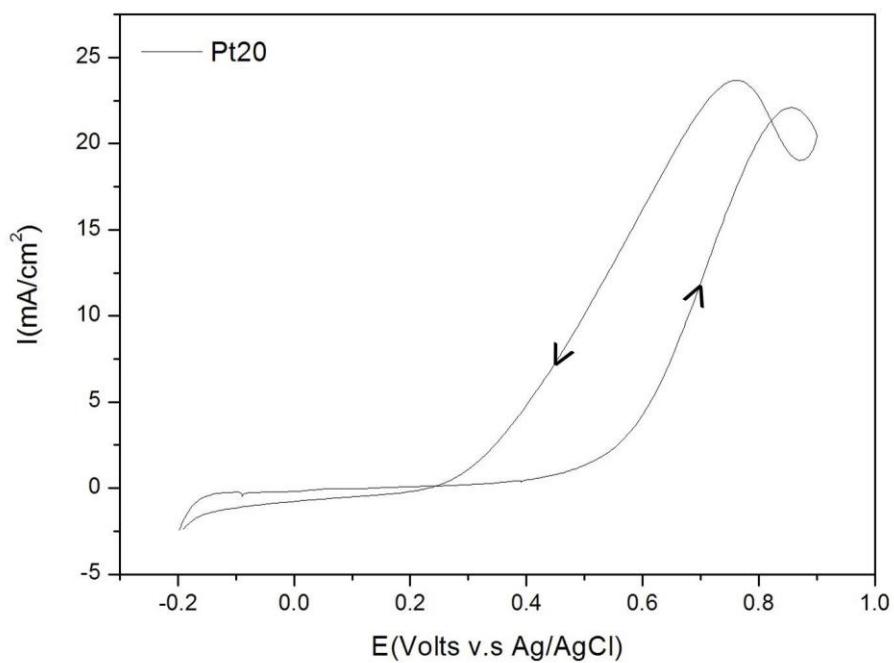


圖 4-37. Pt20 之陽極乙醇氧化循環伏安圖。

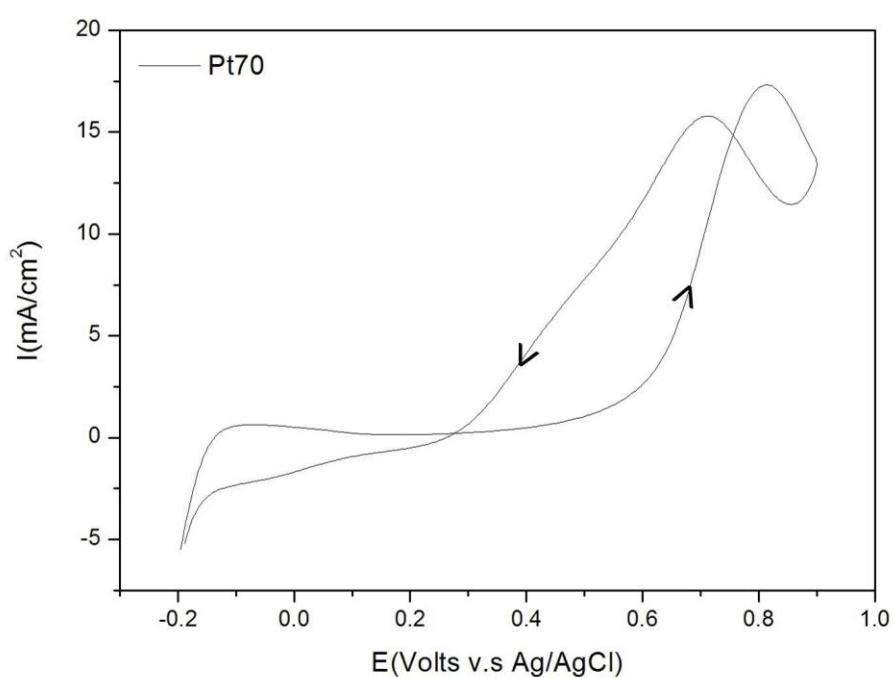


圖 4-38. Pt70 之陽極乙醇氧化循環伏安圖。

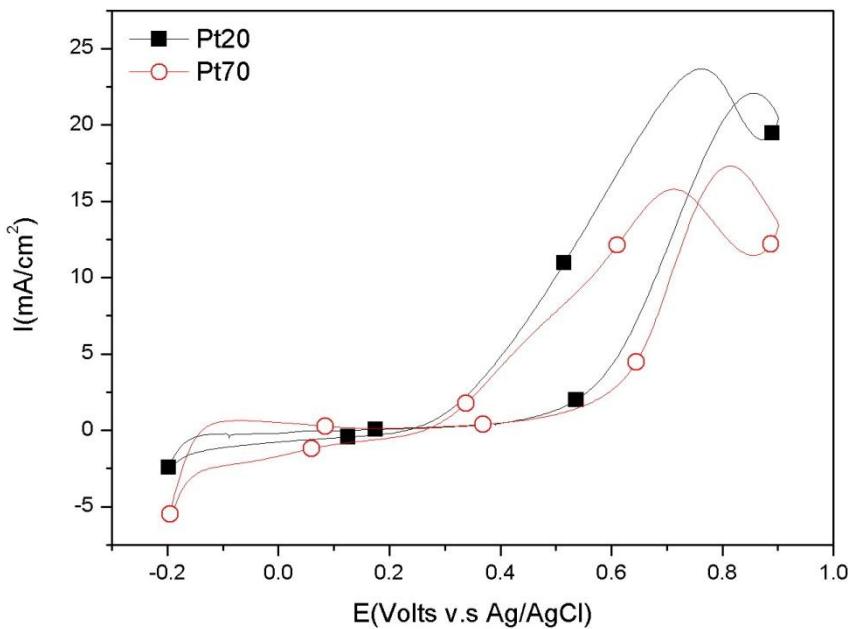


圖 4-39. 陽極乙醇氧化反應比較圖。

4.3.4 陰極氧還原活性

陰極氧還原活性探討選用 $0.25M H_2SO_{4(aq)}$ 為電解液，掃描範圍為 $0.9 \sim -0.2 V$ (vs. Ag/AgCl, KCl (sat.))，掃描速率 $5 mV/s$ ，實驗開始前預先通入氧氣 30 分鐘使電解液中含飽和溶氧，並在實驗進行中持續通入氧氣予以維持。

圖 4-40 為 Pt20 工作電極陰極氧還原極化曲線，開路電壓為 $0.7551 V$ ，氧還原最大電流值為 $-16.81 mA$ ，此時電位為 $-0.1972 V$ ；圖 4-41 為 Pt70 工作電極陰極氧還原極化曲線，開路電壓為 $0.8113 V$ ，氧還原最高電流值為 $-15.84 mA$ ，此時電位為 $0.3264 V$ ；圖 4-42 則為兩種

工作電極氧還原比較圖。在陰極反應中，較高之開路電壓代表電極表現較佳、過電位(Overpotential)較低。Pt70 工作電極與 Pt20 較之下，具有略高之開路電壓、略低的氧還原電流值，而 Pt20 試片最大氧還原電流出現於-0.1972 V，原因可能為大量的 CeO₂ 添加，使得電極導電性變差所致。

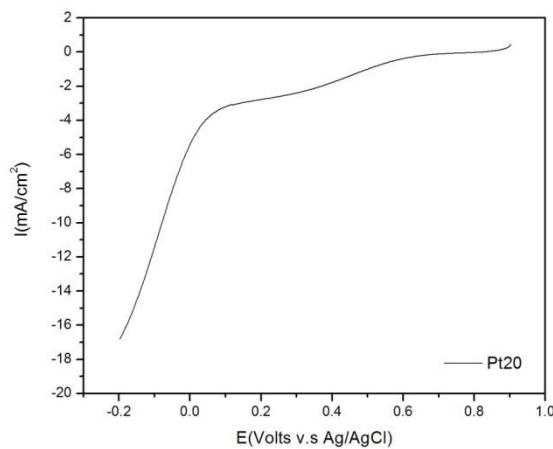


圖 4-40. Pt20 陰極氧還原極化曲線圖。

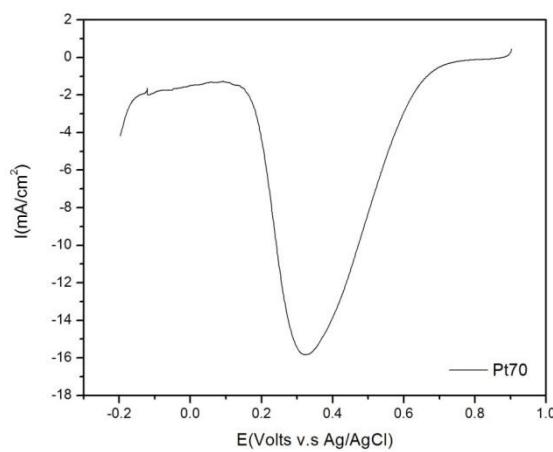


圖 4-41. Pt70 陰極氧還原極化曲線圖。

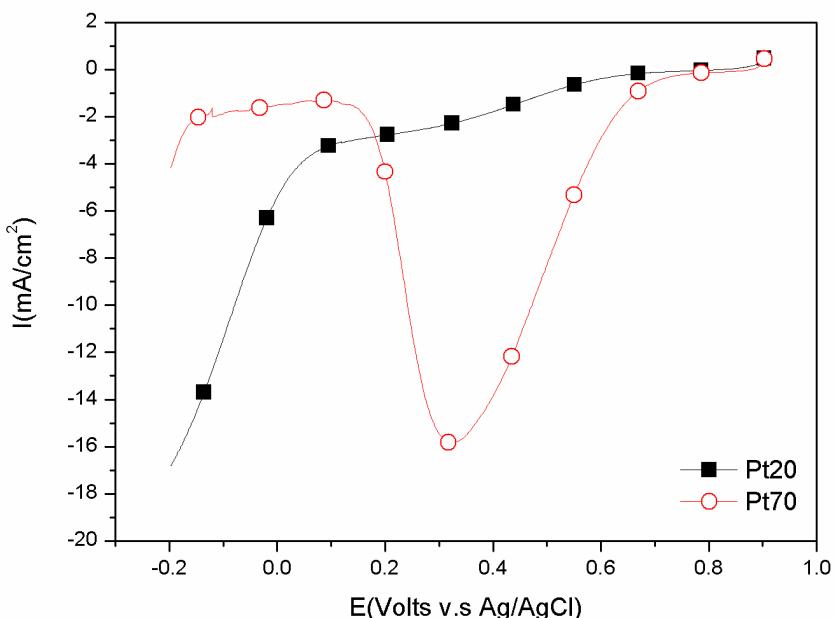


圖 4-42. 陰極氧還原極化曲線圖。

表 4-5. Pt20 與 Pt70 工作電極之陽極甲醇氧化、陽極乙醇氧化、陰極
氧還原之電化學數據。

參數 試片-反應	OCV	I_f (mA)	V_f	I_b (mA)	I_f/I_b
Pt20-MOR	0.0985	74.09	0.9009	N/A	N/A
Pt70-MOR	0.3842	45.70	0.8481	42.49	1.076
Pt20-EOR	0.3966	22.09	0.8575	23.68	0.933
Pt70-EOR	0.3818	17.32	0.8149	15.79	1.097
Pt20-ORR	0.7551	-16.81	N/A		
Pt70-ORR	0.8113	-15.84	N/A		

4.3.5 氢吸脫附反應

以 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4\text{(aq)}$ 為電解液做氫吸脫附循環伏安電化學實驗，其他參數皆與陽極醇類氧化反應相同，結果如圖 4-43 與圖 4-44。將氫脫附之曲線積分，所得 Pt20 電極之氫脫附面積比 Pt70 電極稍大，表示 Pt20 觸媒擁有較高的活性表面積，因此對於醇類氧化之催化活性較佳。

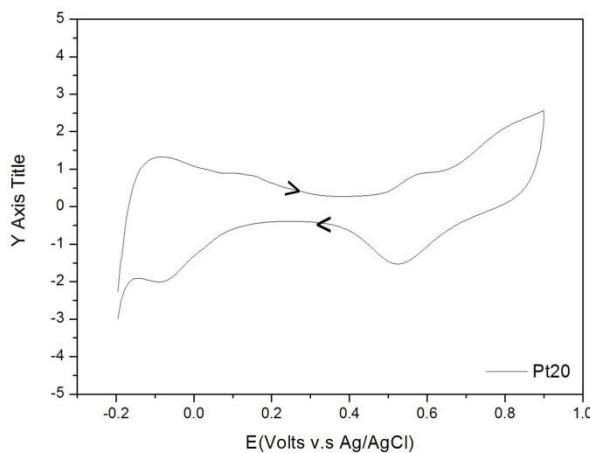


圖 4-43. Pt20 之氫吸脫附圖。

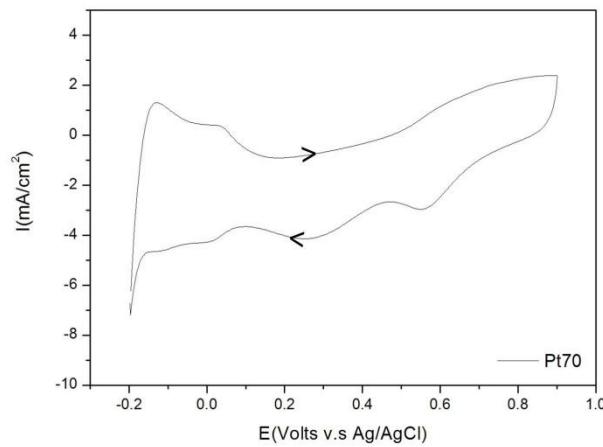


圖 4-44. Pt70 之氫吸脫附圖。

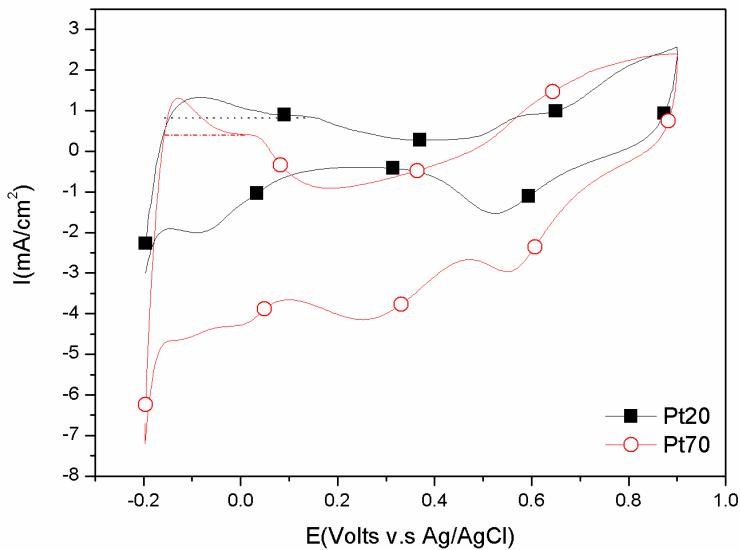


圖 4-45. 氢吸脫附效果比較圖。

4.4 去合金化工作電極之物理與電化學特性分析

4.4.1 物理特性分析

由於在前述陽極電化學實驗中，Pt20 工作電極催化活性較佳，故本實驗僅取 Pt20 試片做定電流去合金處理，經計算後可知，欲將 Pt20 工作電極中所含的 Cu 完全解離所需的理論電量約為 2 庫倫。將工作電極以三電極方式，施以八種不同固定電流、固定電量（2 庫倫）強制其去合金後進行 XRD 分析，本實驗固定的四種電流為：0.1 mA、0.4 mA、0.7 mA、1 mA，分析結果依序如圖 4-46 至圖 4-49，並與未去合金 Pt20 工作電極比較，如圖 4-50。由圖可見， CeO_2 訊號與 PtCu

合金訊號峰皆無明顯偏移現象，表示續合金處理後的 PtCu 合金並無明顯之晶格常數變化與組成變化。

將固定 0.7 mA、1 mA 做去合金處理之試片進行顯微結構觀察，其 SEM 顯微結構如圖 4-51 與 4-52。將結果與圖 4-33. (a) 做比較，經去合金處理後之試片，表面之觸媒顆粒皆有減少的現象，而經 1 mA 去合金處理之試片表面，有明顯的裂縫及凹槽產生。為觀察去合金製程對於 PtCu 合金成份所造成的影響，接著將 0.7 mA 去合金之試片進行 EDX 組成鑑定，結果如表 4-6 所示。由表可知，Pt 成份介於 27~37 at%，平均組成為 32.74 at%；而 Cu 含量介於 63~73 at%，平均組成為 67.26 at%，顯示去合金後之組成與原始成分差異不大。推測其原因為固定電流進行去合金製程無限制電壓之原故，而使得去合金化過程中電位表現過高，並造成 Pt 成分的解離。此一現象將在 4.4.2 節做後續討論。

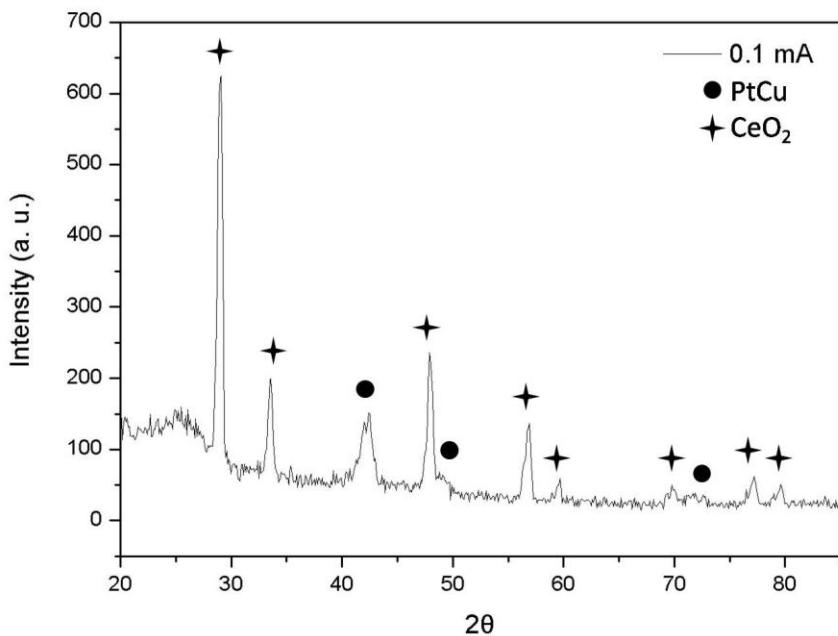


圖 4-46. Pt20 工作電極經 0.1 mA 定電流去合金之 XRD 圖。

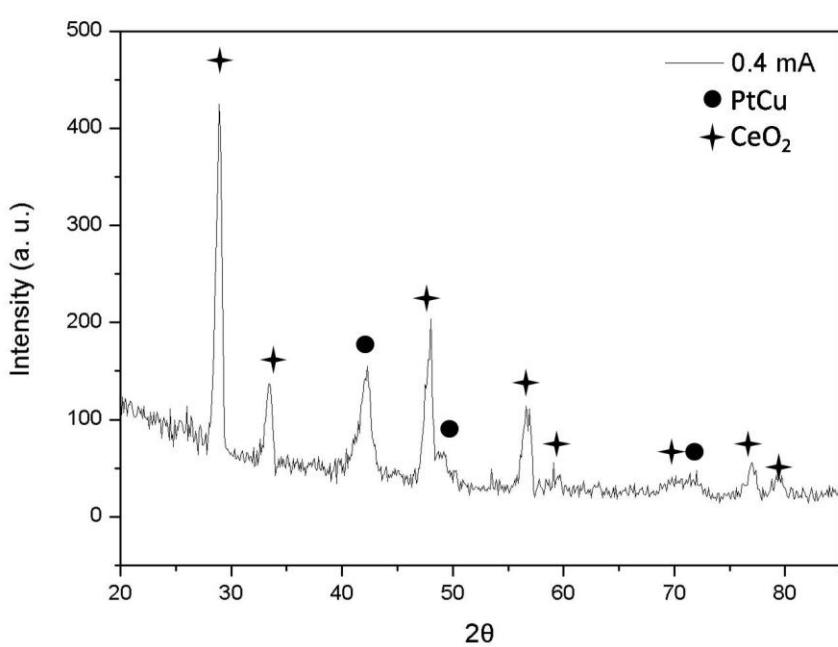


圖 4-47. Pt20 工作電極經 0.4 mA 定電流去合金之 XRD 圖。

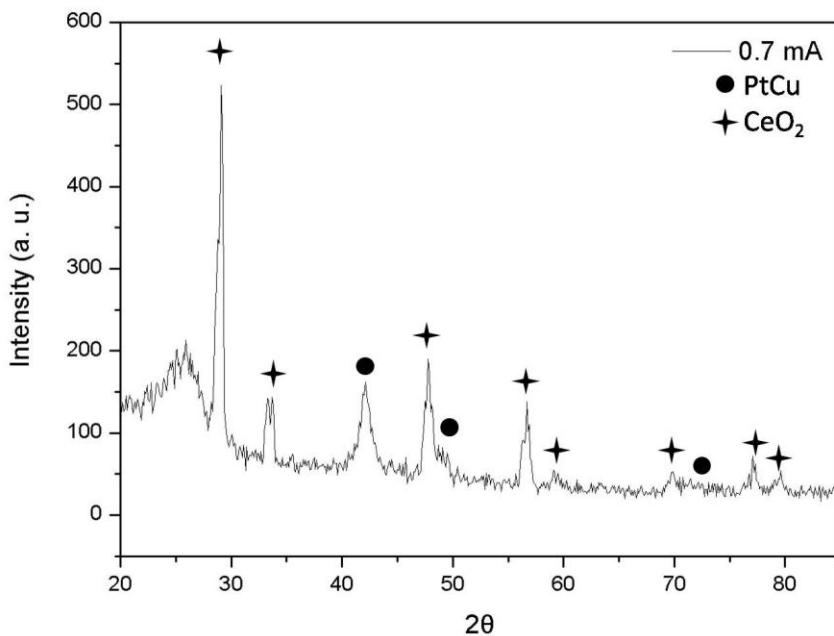


圖 4-48. Pt20 工作電極經 0.7 mA 定電流去合金之 XRD 圖。

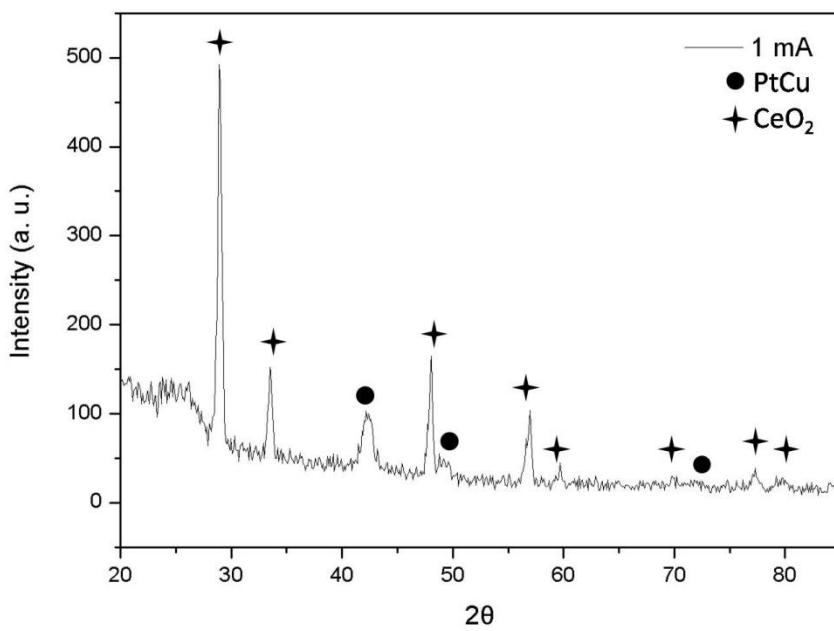


圖 4-49. Pt20 工作電極經 1 mA 定電流去合金之 XRD 圖。

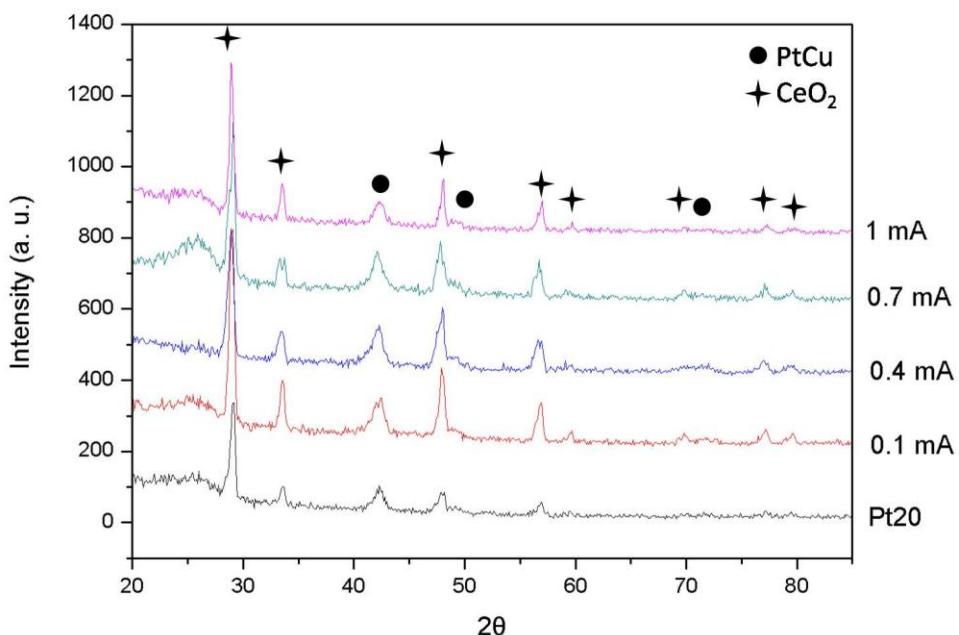


圖 4-50. 去合金化電極與未去合金電極之 XRD 結果比較圖。

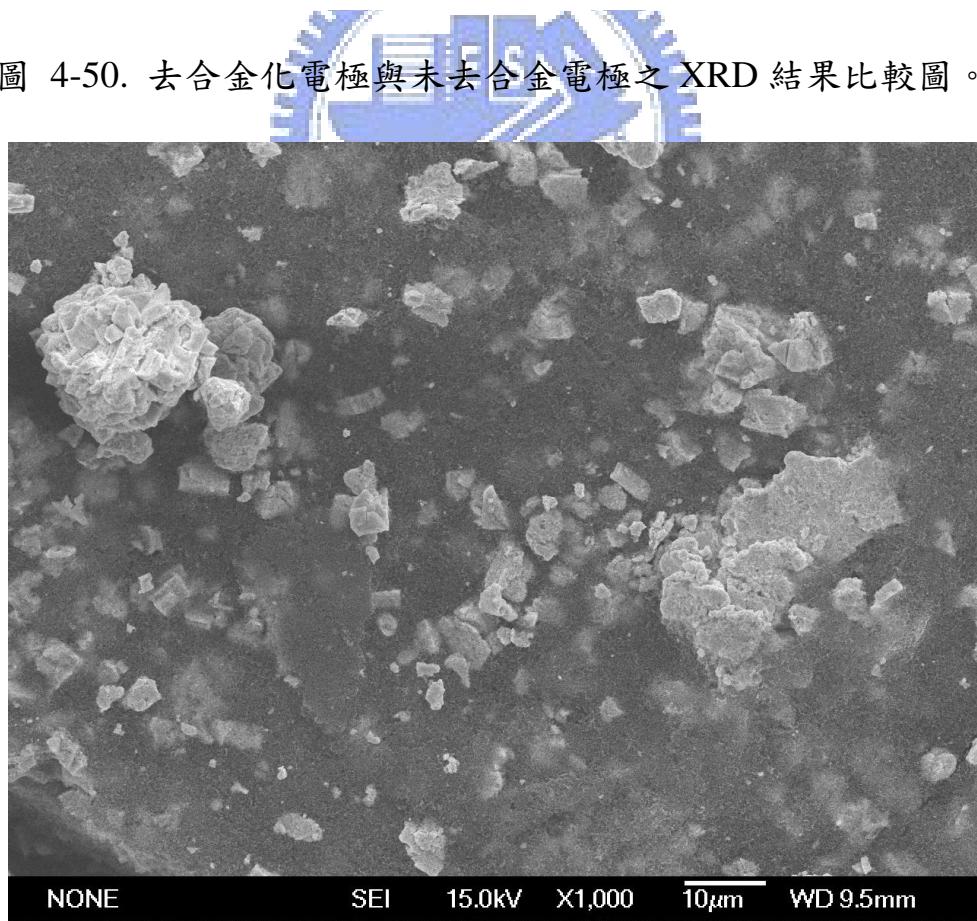


圖 4-51. 定電流 0.7 mA 去合金試片之 SEM 顯微結構圖。

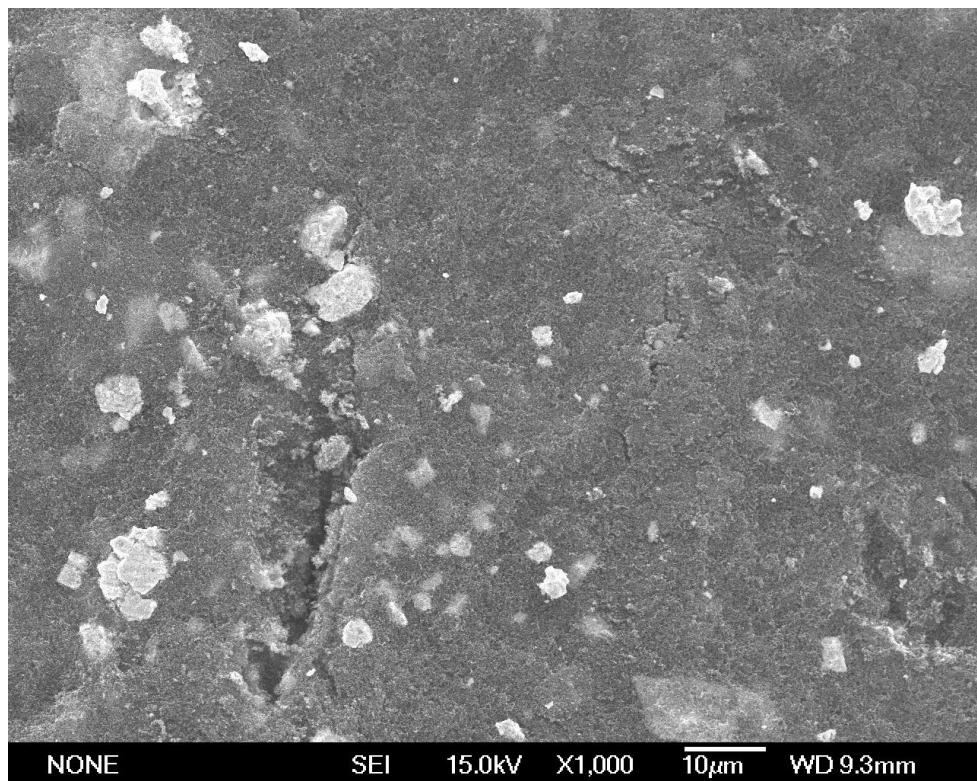


圖 4-52. 定電流 1mA 去合金試片之 SEM 顯微結構圖。

表 4-6. Pt20 電極經 0.7mA 去合金處理後之 SEM 組成分析結果。

Element	Pt (at %)	Cu (at %)
Atomic %	35.26%	64.74%
	32.77%	67.23%
	32.12%	67.88%
	27.44%	72.56%
	36.09%	63.91%
Average %	32.09%	67.26%

4.4.2 電化學催化活性

在定電量、定電流的去合金處理下，固定的電流若愈大，則去合金化所需時間愈短、速率愈快。本實驗取用 0.1 mA、0.4 mA、0.7 mA 與 1 mA 定電流去合金處理後的試片，做甲醇氧化循環伏安電化學實驗，以觀察不同的去合金速率對甲醇氧化觸媒活性之影響，其結果如圖 4-53 至 4-56 所示，圖 4-57、4-58 分別為甲醇效果比較圖與部分放大圖。當固定電流為 0.1 mA，甲醇氧化電流峰值為 234.6 mA，是未經去合金之 3.2 倍，隨著固定電流增至 0.4 mA、0.7 mA，甲醇氧化電流峰值逐漸提高，依序為 244.7 mA 與 259.9 mA，而當固定電流繼續升高為 1 mA，其甲醇氧化電流峰值不升反降為 195.4 mA，此電流峰值之變化可明顯的由圖 4-57、4-58 中觀察到。開路電壓依固定電流低至高依序為 0.3125 V、0.4683 V、0.2659 V、0.3001 V，各項數據詳列於表 4-7。綜觀電流值、開路電壓可知，以 0.7 mA 進行定電流去合金處理可獲得最佳之甲醇氧化觸媒活性，其甲醇氧化電流值高達未經去合金處理試片之 3.5 倍。且在去合金過程中，一開始電壓隨著時間增加，最後逐漸趨於穩定，如圖 4-59 所示，而當固定電流值增大，穩定電壓之也有增加之趨勢。以 1 mA 為去合金固定電流之試片，由於去合金期間電壓過高、速度過於劇烈，可能使得鉑被解離或催化劑大量剝落，造成甲醇氧化電流下降。

將未經去合金處理的 Pt20 工作電極，以 $0.5M\ H_2SO_{4(aq)}$ 為電解液，掃描範圍 $-0.2 \sim 2.0\ V$ (vs. Ag/AgCl, KCl (sat.)) 掃描速率 $1\ mV/s$ ，進行極化曲線之分析，結果如圖 4-60。結果顯示，Pt20 工作電極之『Passivation-like』行為約落在 $1.31\ V$ 以下，其對應電流約為 $0.12\ mA$ ，而『Passivation-like』區與『Selective dissolution』區之間可定義為去合金之『臨界電位』區域，其值為約 $1.31\ V \sim 1.62\ V$ ，與去合金其間的電位表現落於相同範圍，故本實驗中所進行的去合金處理，應落在『Critical potential』區之內。而理論上，在『Selective dissolution』區內，活性較大之金屬可藉由快速的選擇性腐蝕解離，並留下許多空孔增加電極的表面積，但在本實驗中此區所對應的電位過高，可能導致鉑的解離，並造成甲醇氧化電流下降，而此高電位之表現，可能為催化劑中 CeO_2 氧化物的添加所導致。

接著以氫吸脫附循環伏安電化學實驗觀察去合金化製程對於 Pt 活性表面積之影響，其參數皆與陽極醇類氧化反應相同，圖 4-61 為 $0.7\ mA$ 去合金後之氫吸脫附圖，並與去合金前做比較，如圖 4-62。由圖可知 $0.7\ mA$ 定電流去合金後氫脫附曲線積分面積較未經去合金來的大上許多。顯示本實驗定電流去合金過程中，雖因電壓過高導致 Pt、Cu 同時解離，而無法獲得與文獻相似之海綿狀結構及 Core Shell 結構，但卻可能因此造成表面孔隙而增加表面積，進而增進觸媒的催

化性能。

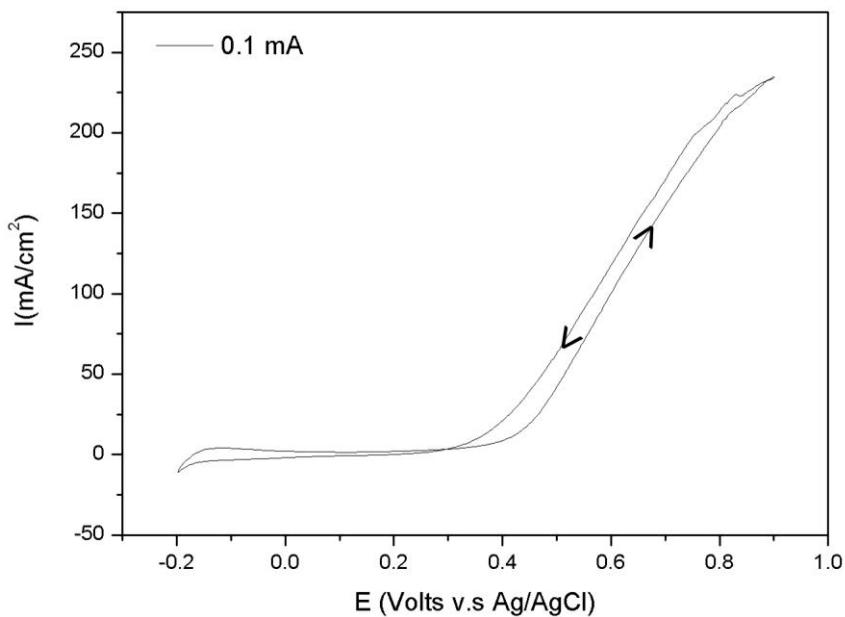


圖 4-53. 以 0.1 mA 去合金之 Pt20 電極陽極甲醇氧化循環伏安圖。

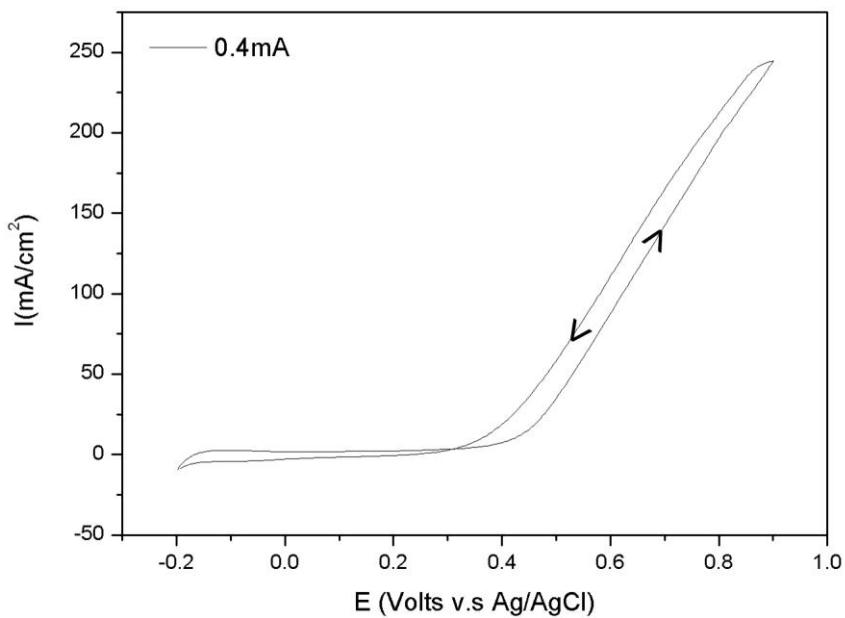


圖 4-54. 以 0.4 mA 去合金之 Pt20 電極陽極甲醇氧化循環伏安圖。

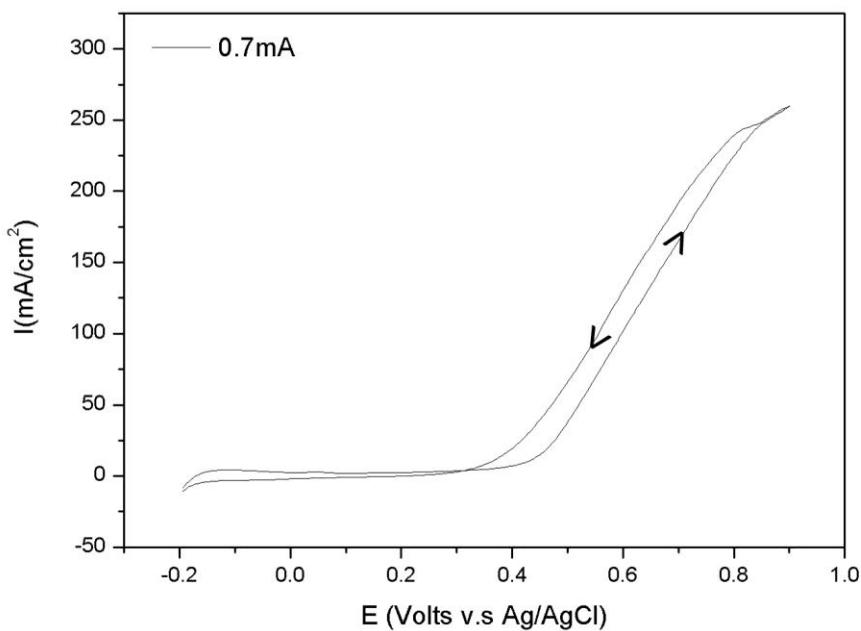


圖 4-55. 以 0.7 mA 去合金之 Pt20 電極陽極甲醇氧化循環伏安圖。

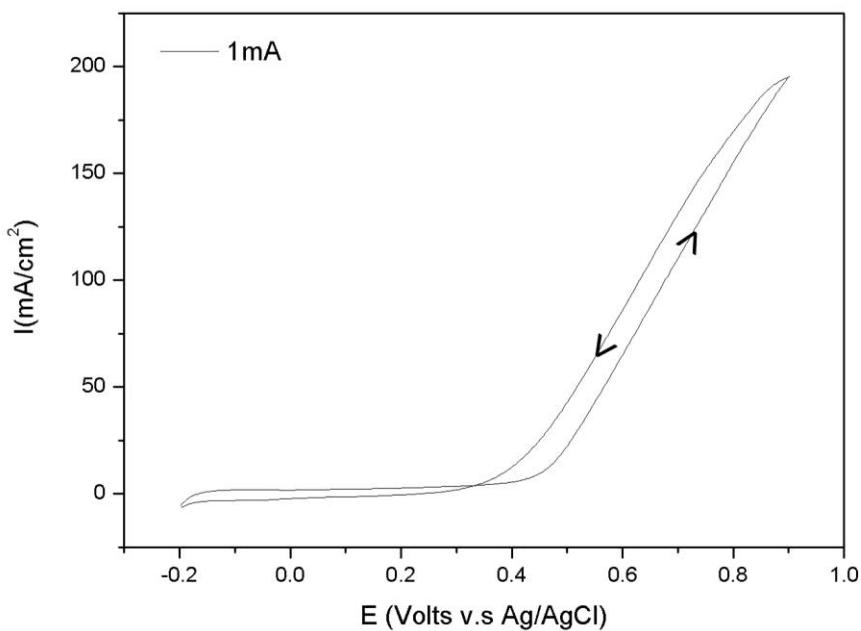


圖 4-56. 以 1 mA 去合金之 Pt20 電極陽極甲醇氧化循環伏安圖。

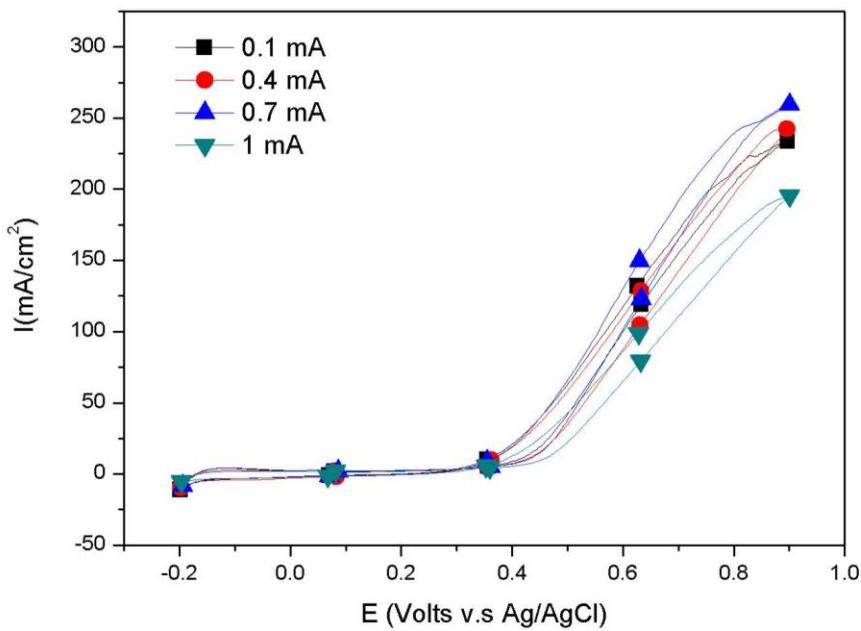


圖 4-57. Pt20 電極以不同固定電流去合金之甲醇氧化循環伏安圖。

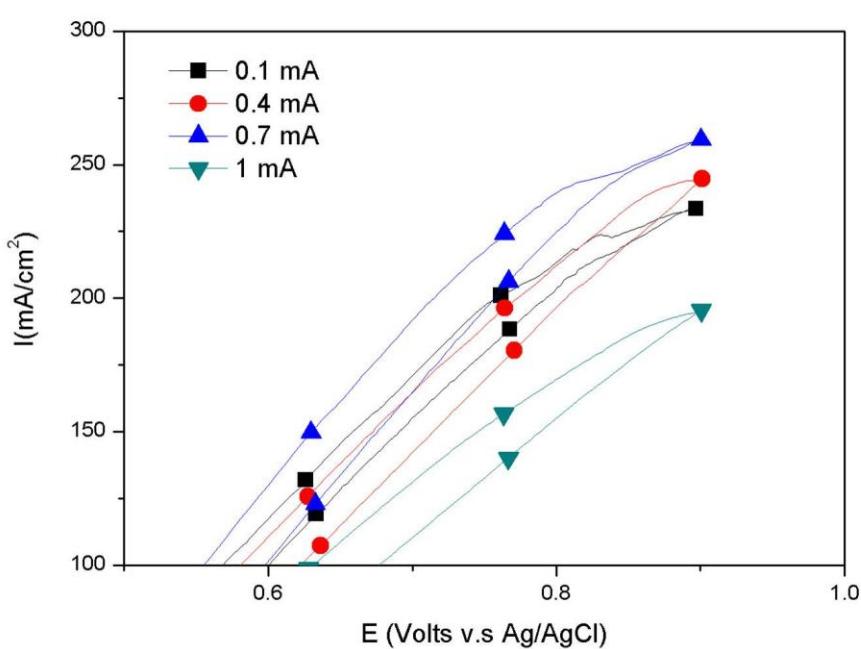


圖 4-58. Pt20 電極定電流去合金後之甲醇氧化循環伏安放大圖。

表 4-7. 不同固定電流去合金處理之 Pt20 電極甲醇氧化活性數據。

固定電流 (mA)	I_f (mA)	OCV (vs. Ag/AgCl, KCl)
1	195.4	0.3001
0.7	259.9	0.2659
0.4	244.7	0.4683
0.1	234.6	0.3125

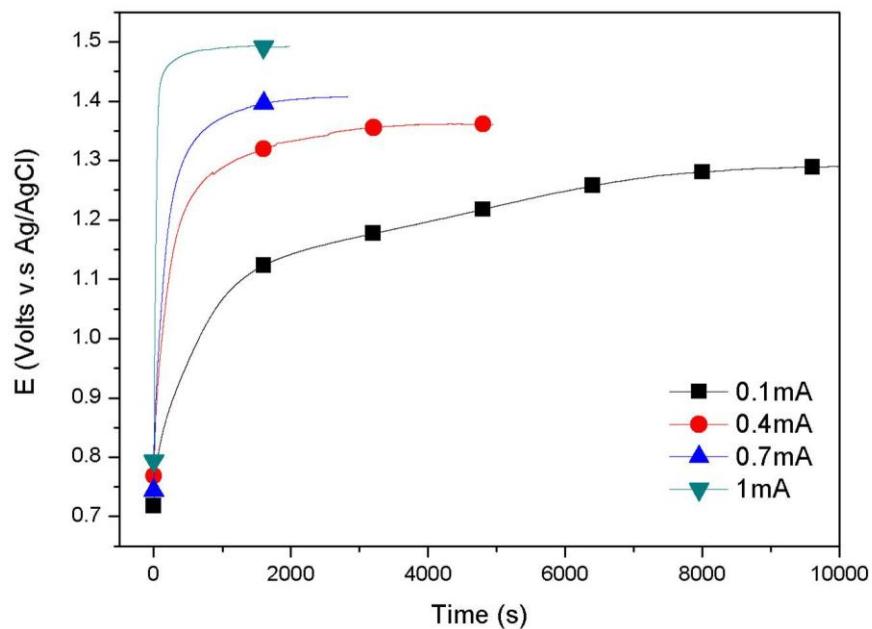


圖 4-59. Pt20 工作電極以不同固定電流去合金之電壓-時間曲線。

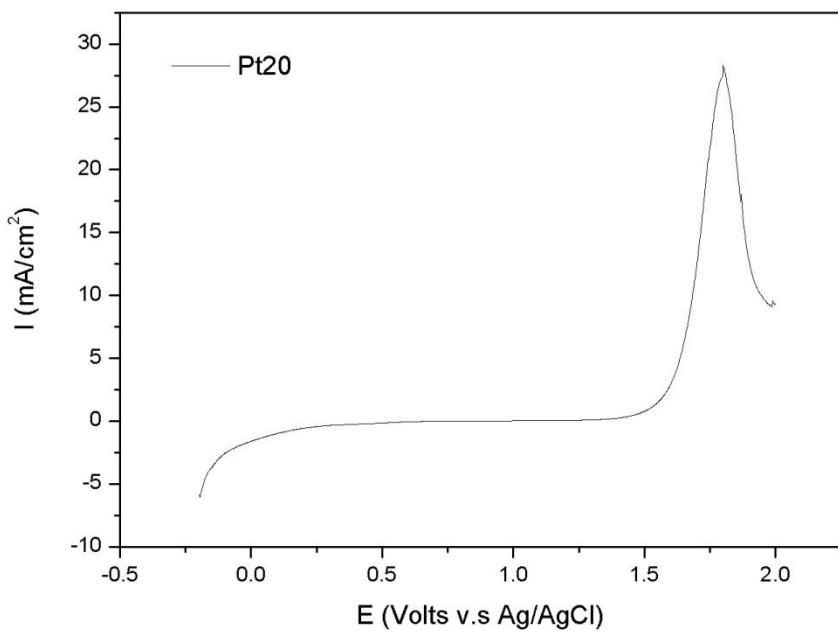


圖 4-60. Pt20 工作電極之極化曲線圖。

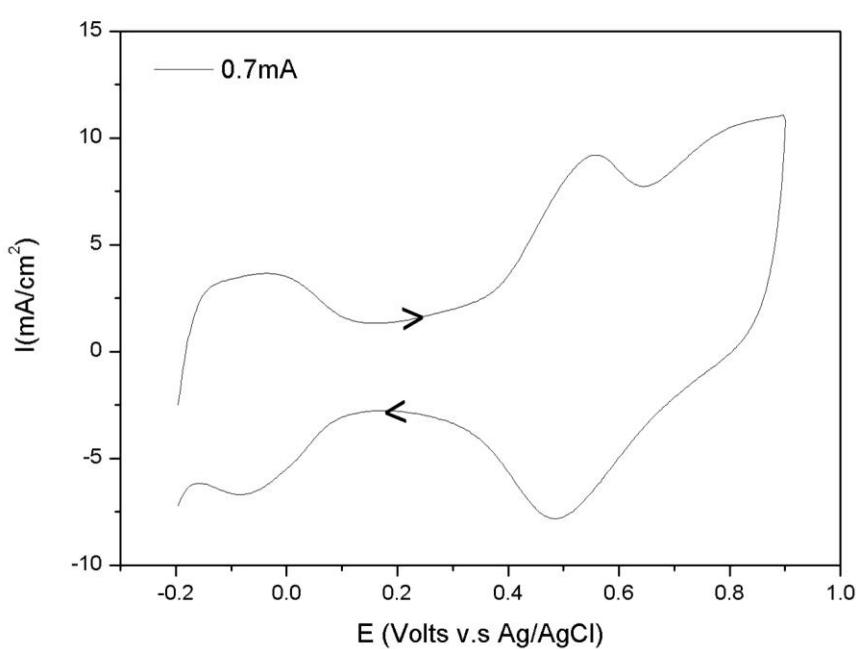


圖 4-61. 固定電流 0.7 mA 去合金試片之氫吸脫附圖。

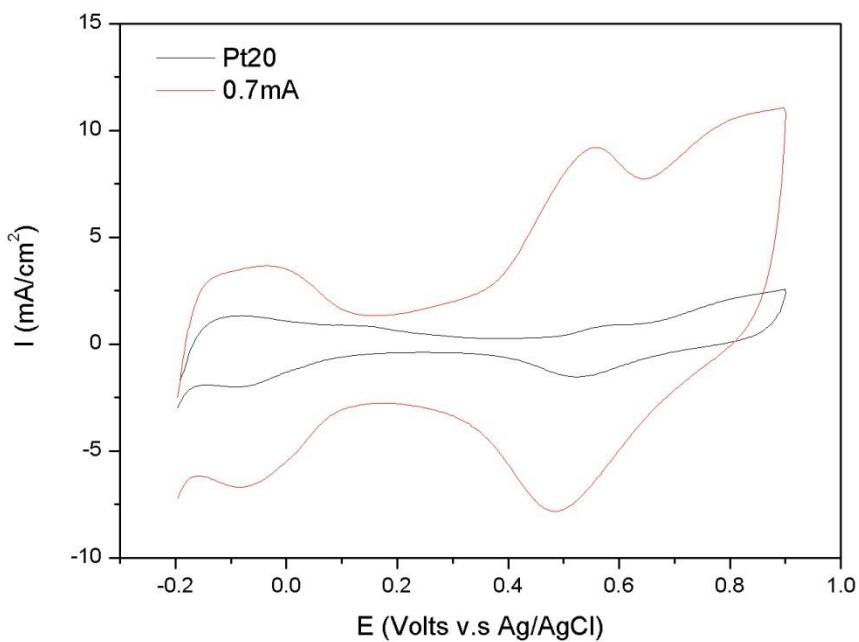


圖 4-62. 去合金前後之氫吸脫比較圖。



第五章 結論

1. 本實驗以機械合金法製作完成鉑銅粉末 (Pt : Cu=1 : 2、14 : 3)，經 XRD 分析可知鉑銅粉末已固溶為合金相，且其晶粒大小約為 5 ~ 10 nm。
2. 經由 SEM 顯微結構圖可發現，施以愈長之機械合金化時間，其鉑銅粉末粒徑分佈愈趨集中，經 72 小時機械合金化製程後可獲得平均粒徑為 1~3 μm 之顆粒。
3. 將氧化鈮以超音波震盪方式與鉑銅合金粉末混合做為燃料電池觸媒，塗布於碳布上成為工作電極 (Pt20、Pt70)。在陽極甲醇與乙醇氧化實驗中，Pt20 工作電極皆具有較佳之催化活性，原因可能為較多之 Cu 含量使雙功能效應顯著，及 CeO₂ 含量之增加促進了觸媒活性所致。
4. 在陰極氧還原反應實驗中，Pt70 觸媒的過電位較小，其氧還原催化活性較佳。
5. 對 Pt20 工作電極進行極化曲線測試，所獲得之去合金臨界電位約為落於 1.3 V~1.6 V 之間。
6. 對 Pt20 工作電極進行定電流、定電量去合金處理。去合金後之試片其成分並無明顯之變化，推測為定電流去合金處理期間電位過

高，導致 Pt、Cu 同時解離。儘管如此，去合金處理完成工作電極甲醇氧化活性上升趨勢顯著，為未去合金處理試片之 2.6~3.5 倍。其中，以固定電流 0.7 mA 去合金處理後之甲醇氧化效果最佳，氫脫附面積亦大幅上升。



參考文獻

- [1] Koch CC, Cavin OB, McKamey CG, Scarbrough JO. Preparation of “amorphous” $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*. 1983;43(11):1017-9.
- [2] Schwarz RB, Koch CC. Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. *Applied Physics Letters*. 1986(3);49:146-8.
- [3] Schwarz RB, Petrich RR, Saw CK. The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying. *Journal of Non-Cryst Solids*. 1985;76:281-302.
- [4] Lee PY, Lin CK, Jeng IK, Wang CC, Chen GS. Characterization of $\text{Ni}_{57}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{18}\text{Al}_{15}$ amorphous powder obtained by mechanical alloying. *Materials Chemistry and Physics*. 2004;84(2-3):358-62.
- [5] Liu YJ, Chang ITH. The correlation of microstructural development and thermal stability of mechanically alloyed multicomponent Fe-Co-Ni-Zr-B alloys. *Acta Materialia*. 2002;50(10):2747-60.
- [6] Shengzhong K, Liu F, Yutian D, Guangji X, Zongfu D, Peiqing L. Synthesis and magnetic properties of Cu-based amorphous alloys made by mechanical alloying. *Intermetallics*. 2004;12(10-11):1115-8.
- [7] Cui N, He P, Luo JL. Magnesium-based hydrogen storage materials modified by mechanical alloying. *Acta Materialia*. 1999;47(14):3737-43.
- [8] Takasaki A, Kelton KF. Hydrogen storage in Ti-based quasicrystal powders produced by mechanical alloying. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006;31(2):183-90.

- [9] Zaluska A, Zaluski L, Strom–Olsen JO. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999;288(1-2):217-25.
- [10] Arbizzani C, Biso M, Manferrari E, Mastragostino M. Methanol oxidation by pEDOT-pSS/PtRu in DMFC. *Journal of Power Sources*. 2008;178(2):584-90.
- [11] Barranco J, Pierna AR. Bifunctional amorphous alloys more tolerant to carbon monoxide. *Journal of Power Sources*. 2007;169(1):71-6.
- [12] Denis MC, Lalande G, Guay D, Dodelet JP, Schulz R. High energy ball-milled Pt and Pt–Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1999;29(8):951-60.
- [13] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. 2001;46(1-2):1-184.
- [14] 黃坤祥. 粉末冶金學: 中華民國粉末冶金學會 2003.
- [15] Soni PR. Mechanical Alloying fundamentals and applications: Cambridge International Science Pub. 2000.
- [16] Lim C, Allen RG, Scott K. Effect of dispersion methods of an unsupported Pt-Ru black anode catalyst on the power performance of a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2006;161(1):11-8.
- [17] Deivaraj TC, Lee JY. Preparation of carbon-supported PtNi nanoparticles via the single source molecular precursor approach. *Journal of The Electrochemical Society*. 2004;151(11):A1832-5.
- [18] Corcoran SG, Sieradzki K. Porosity induced SCC of silver. *Scripta Metall Mater*. 1992;26(4):633-7.

- [19] Friedersdorf F, Sieradzki K. Film-Induced Brittle Interganular Cracking of Silver - Gold Alloys. *Corrosion*. 1996;52(5):331-6.
- [20] Kelly RG, Frost AJ, Shahrabi T, Newman RC. Brittle Fracture of an Au/Ag Alloy Induced by a Surface Film. *Metallurgical Transactions A*. 1991;22(2):531-41.
- [21] Newman RC, Sieradzki K. Metallic corrosion. *Science*. 1994;263(5154):1708-9.
- [22] Sieradzki K, Dimitrov N, Movrin D, McCall C, Vasiljevic N, Erlebacher J. The dealloying critical potential. *Journal of The Electrochemical Society*. 2002;149(8):B370-7.
- [23] Erlebacher J, Aziz MJ, Karma A, Dimitrov N, Sieradzki K. Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature*. 2001;410(6827):450-3.
- [24] Fritz JD, Pickering HW. Selective Anodic Dissolution of Cu-Au Alloys: TEM and Current Transient Study. *Journal of The Electrochemical Society*. 1991;138(11):3209-18.
- [25] Kelly RG. Critical Factors in Localized Corrosion III: *Electrochemical Society* 1998.
- [26] Pickering HW, Wagner C. Electrolytic Dissolution of Binary Alloys Containing a Noble Metal. *Journal of The Electrochemical Society*. 1967;114(7):698-706.
- [27] Sun Y, Balk TJ. A multi-step dealloying method to produce nanoporous gold with no volume change and minimal cracking. *Scripta Materialia*. 2008;58(9):727-30.
- [28] Srivastava R, Mani P, Hahn N, Strasser P. Efficient oxygen reduction fuel cell electrocatalysis on voltammetrically dealloyed Pt-Cu-Co

- nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition*. 2007;46(47):8988-91.
- [29] Koh S, Strasser P. *Electrocatalysis on Bimetallic Surfaces: Modifying Catalytic Reactivity for Oxygen Reduction by Voltammetric Surface Dealloying*. *Journal of American Chemical Society*. 2007;129(42):12624-5.
- [30] O'Hayre R, Cha S-W, Colella W. *Fuel Cell Fundamentals*: John Wiley & Sons INC. 2006.
- [31] 衣寶廉. *燃料電池原理與應用*: 五南圖書出版公司 2005.
- [32] 旗威科技, 勝光科技. *新時代能源 DMFC*: 旗標出版公司 2006.
- [33] Park KW, Choi JH, Kwon BK, Lee SA, Sung YE, Ha HY, et al. Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(8):1869-77.
- [34] Wang ZB, Yin GP, Zhang J, Sun YC, Shi PF. Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt–Ru–Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2006;160(1):37-43.
- [35] Wang ZB, Yin GP, Zhang J, Sun YC, Shi PF. Co-catalytic effect of Ni in the methanol electro-oxidation on Pt–Ru/C catalyst for direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2006;51(26):5691-7.
- [36] Whitacre JF, Valdez T, Narayanan SR. Investigation of direct methanol fuel cell electrocatalysts using a robust combinatorial technique. *Journal of The Electrochemical Society*. 2005;152(9):A1780-9.
- [37] Park KW, Choi JH, Sung YE. Structural, chemical, and electronic properties of Pt/Ni thin film electrodes for methanol electrooxidation.

- Journal of Physical Chemistry B. 2003;107(24):5851-6.
- [38]Prabhuram J, Zhao TS, Liang ZX, Yang H, Wong CW. Pd and Pd-Cu alloy deposited nafion membranes for reduction of methanol crossover in direct methanol fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2005;152(7):A1390-7.
- [39]Jiang LH, Sun GQ, Sun SG, Liu JG, Tang SH, Li HQ, et al. Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. *Electrochimica Acta*. 2005;50(27):5384-9.
- [40]Colmati F, Antolini E, Gonzalez ER. Pt–Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid. *Electrochimica Acta*. 2005;50(28):5496-503.
- [41]Colmati F, Antolini E, Gonzalez ER. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts. *Journal of Power Sources*. 2006;157(1):98-103.
- [42]Mukerjee S, Urian RC, Lee SJ, Ticianelli EA, McBreen J. Electrocatalysis of CO tolerance by carbon-supported PtMo electrocatalysts in PEMFCs. *Journal of The Electrochemical Society*. 2004;151(7):A1094-103.
- [43]Lima A, Coutanceau C, Leger JM, Lamy C. Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2001;31(4):379-86.
- [44]Liang YM, Zhang HM, Tian ZQ, Zhu XB, Wang XL, Yi BL. Synthesis and structure-activity relationship exploration of carbon-supported PtRuNi nanocomposite as a CO-tolerant electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Physical Chemistry*

B. 2006 ;110(15):7828-34.

[45]Liao SJ, Holmes KA, Tsaprailis H, Birss VI. High performance PtRu catalysts supported on carbon nanotubes for the anodic oxidation of methanol. *Journal of the American Chemical Society*. 2006 ;128(11):3504-5.

[46]Gurau B, Viswanathan R, Liu R, Lafrenz TJ, Ley KL, Smotkin ES, et al. Structural and Electrochemical Characterization of Binary, Ternary, and Quaternary Platinum Alloy Catalysts for Methanol Electro-oxidation. *Journal of Physical Chemistry B*. 1998;102(49):9997-10003.

[47]Gao L, Huang H, Korzeniewski C. The efficiency of methanol conversion to CO₂ on thin films of Pt and PtRu fuel cell catalysts. *Electrochimica Acta*. 2004;49(8):1281-7.

[48]Liu L, Pu C, Viswanathan R, Fan Q, Liu R, Smotkin ES. Carbon supported and unsupported Pt–Ru anodes for liquid feed direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*. 1998;43(24):3657-63.

[49]Rolison DR, Hagans PL, Swider KE, Long JW. Role of Hydrous Ruthenium Oxide in Pt-Ru Direct Methanol Fuel Cell Anode Electrocatalysts: The Importance of Mixed Electron/Proton Conductivity. *Langmuir*. 1999;15(3):774-9.

[50]Yang H, Alonso-Vante N, Leger JM, Lamy C. Tailoring, Structure, and Activity of Carbon-Supported Nanosized Pt-Cr Alloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Pure and Methanol-Containing Electrolytes. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(6):1938-47.

[51]Yang H, Coutanceau C, Leger JM, Alonso-Vante N. Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt–Ni alloy nanoparticles.

Journal of Electroanalytical Chemistry. 2005;576(2):305-13.

[52] Yang H, Alonso-Vante N, Lamy C, Akins DL. High methanol tolerance of carbon-supported Pt-Cr alloy nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction. *Journal of The Electrochemical Society*. 2005;152(4):A704-9.

[53] Salgado JRC, Antolini E, Gonzalez ER. Carbon supported Pt-Co alloys as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Applied Catalysis B, Environmental*. 2005;57(4):283-90.

[54] Lamy C, Belgsir EM, Leger JM. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). *Journal of Applied Electrochemistry*. 2001;31(7):799-809.

[55] Paulus UA, Wokaun A, Scherer GG, Schmidt TJ, Stamenkovic V, Radmilovic V, et al. Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt-Ni and Pt-Co Alloy Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(16):4181-91.

[56] Paulus UA, Schmidt TJ, Gasteiger HA, Behm RJ. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001;495(2):134-45.

[57] Hu FP, Zhang XG, Xiao F, Zhang JL. Oxygen reduction on Ag-MnO₂/SWNT and Ag-MnO₂/AB electrodes. *Carbon*. 2005;43(14):2931-6.

[58] El-Deab MS, Ohsaka T. An extraordinary electrocatalytic reduction of oxygen on gold nanoparticles-electrodeposited gold electrodes.

Electrochemistry Communications. 2002;4(4):288-92.

[59]Zhang Y, Asahina S, Yoshihara S, Shirakashi T. Oxygen reduction on Au nanoparticle deposited boron-doped diamond films. *Electrochimica Acta*. 2003;48(6):741-7.

[60]Fernandez JL, Raghubeer V, Manthiram A, Bard AJ. Pd- Ti and Pd-Co-Au Electrocatalysts as a Replacement for Platinum for Oxygen Reduction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of American Chemical Society*. 2005;127(38):13100-1.

[61]Mao L, Zhang D, Sotomura T, Nakatsu K, Koshiba N, Ohsaka T. Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts. *Electrochimica Acta*. 2003;48(8):1015-21.

[62]Chang CC, Wen TC. Kinetics of oxygen reduction at RuO₂-coated titanium electrode in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1997;27(3):355-63.

[63]Strbac S, Adzic RR. The influence of pH on reaction pathways for O₂ reduction on the Au (100) face. *Electrochimica Acta*. 1996;41(18):2903-8.

[64]Adzic RR, Wang J, Ocko BM. Structure of metal adlayers during the course of electrocatalytic reactions: O₂ reduction on Au (111) with Tl adlayers in acid solutions. *Electrochimica Acta*. 1995;40(1):83-9.

[65]El-Deab MS, Sotomura T, Ohsaka T. Oxygen reduction at electrochemically deposited crystallographically oriented Au (100)-like gold nanoparticles. *Electrochemistry Communications*. 2005;7(1):29-34.

[66]Markovic NM, Adzic RR, Vesovic VB. Structural effects in

electrocatalysis: oxygen reduction on the gold single crystal electrodes with(110) and(111) orientations. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. 1984;165(1-2):121-33.

[67]Takeda S, Suzuki S, Odaka H, Hosono H. Photocatalytic TiO_2 thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2001;392(2):338-44.

[68]Bessekhouad Y, Robert D, Weber JV. Synthesis of photocatalytic TiO_2 nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 2003;157(1):47-53.

[69]Kahlich MJ, Gasteiger HA, Behm RJ. Kinetics of the selective low-temperature oxidation of CO in H_2 -rich gas over $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Journal of Catalysis*. 1999;182(2):430-40.

[70]Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, Kageyama H, Genet MJ, Delmon B. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on $\text{TiO}_2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Co_3O_4 . *Journal of catalysis(Print)*. 1993;144(1):175-92.

[71]Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of catalysis(Print)*. 1989;115(2):301-9.

[72]Hoflund GB, Gardner SD, Schryer DR, Upchurch BT, Kielin EJ. AuMnO_x catalytic performance characteristics for low-temperature carbon monoxide oxidation. *Applied Catalysis B, Environmental*. 1995;6(2):117-26.

[73]Cunningham DAH, Vogel W, Haruta M. Negative activation energies in CO oxidation over an icosahedral Au/Mg(OH)_2 catalyst. *Catalysis Letters*. 1999;63(1):43-7.

- [74]Shin WS, Jung CR, Han J, Nam SW, Lim TH. Development of Au/CeO₂ Catalysts for Preferential Oxidation of CO in PEMFC. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2004;10(2):302-8
- [75]Chen ZG, Qiu XP, Lu B, Zhang SC, Zhu WT, Chen LQ. Synthesis of hydrous ruthenium oxide supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells. *Electrochemistry Communications*. 2005;7(6):593-6.
- [76]Suffredini HB, Tricoli V, Avaca LA, Vatistas N. Sol-gel method to prepare active Pt–RuO₂ coatings on carbon powder for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*. 2004;6(10):1025-8.
- [77]Santos AL, Profeti D, Olivi P. Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO₂ thin films. *Electrochimica Acta*. 2005;50(13):2615-21.
- [78]Jiang L, Sun G, Zhou Z, Sun S, Wang Q, Yan S, et al. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(18):8774-8.
- [79]Raghuveer V, Viswanathan B. Synthesis, characterization and electrochemical studies of Ti-incorporated tungsten trioxides as platinum support for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*. 2005;144(1):1-10.
- [80]Guo JW, Zhao TS, Prabhuram J, Chen R, Wong CW. Development of PtRu-CeO₂/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;156(2):345-54.
- [81]Bai Y, Wu J, Qiu X, Xi J, Wang J, Li J, et al. Electrochemical characterization of Pt-CeO₂/C and Pt-Ce_xZr_{1-x}O₂/C catalysts for ethanol

electro-oxidation. *Applied Catalysis B, Environmental.*

2007;73(1-2):144-9.

[82]Wang J, Xi J, Bai Y, Shen Y, Sun J, Chen L, et al. Structural designing of Pt-CeO₂/CNTs for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources.* 2007;164(2):555-60.

[83]Wang J, Deng X, Xi J, Chen L, Zhu W, Qiu X. Promoting the current for methanol electro-oxidation by mixing Pt-based catalysts with CeO₂ nanoparticles. *Journal of Power Sources.* 2007;170(2):297-302.

[84]Takahashi M, Mori T, Vinu A, Ou DR, Kobayashi H, Drennan J. Development of high quality Pt-CeO₂ electrodes supported on carbon black for direct methanol fuel cell applications. *Advances in Applied Ceramics.* 2008;107(2):57-63.

[85]Lim DH, Lee WD, Choi DH, Kwon HH, Lee HI. The effect of cerium oxide nanoparticles on a Pt/C electrocatalyst synthesized by a continuous two-step process for low-temperature fuel cell. *Electrochemistry Communications.* 2008;10(4):592-6.