

2017 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030015

參展科別 化學

作品名稱 不同形態鈀金奈米觸媒的探討及對直接乙醇燃料電池的應用

得獎獎項 大會獎：四等獎

就讀學校 屏東縣立枋寮高級中學

指導教師 李承典、張簡琦麗

作者姓名 陳映沂、陳姿鳳

關鍵字 鈀金奈米觸媒、乙醇燃料電池、循環伏安法

作者簡介



我是陳映沂，枋寮高中二年級。在這次的科展中，我們一次次的討論、修正，都讓我們各自進步，變成更好的樣子。這是一個寶貴的學習經驗，它讓我們更廣泛的學習，也讓我們有到外面闖一闖的機會。它是我人生中很美好的回憶，也是影響我未來的重要經歷。

我是陳姿鳳，枋寮高中二年級。從學校的老師到科展時遇到的教授，有了他們的建議，我們才知道原來我們還有那麼多不足，回到實驗最初的想法，想起過程中面臨的困難，也許失望，也許難過，但還好，我們都沒想過放棄，反而互相鼓勵、互相協助、一起往前、一起完成。

這些日子以來，不管是被質疑而沮喪的，或是遇到貴人而欣喜的，還是遭遇挫折而疲倦的，最終，是過程豐富了我們的經歷，是努力使我們變得更勇敢。如果，每一股熱忱都有天空揮灑，每一份初衷都有機會實踐，每一個夢想都有舞台綻放，即便未知，即便畏懼，我們只希望，這不是終點，是屬於我們的起始點。

摘要

本實驗成功在水相以及相對低溫中合成均一度高的鈀金奈米觸媒，並藉由引入不同比例的界面活性劑到合成系統中，來促使不同形態的鈀金奈米觸媒生成。此種奈米觸媒於不同成分比例下可產生相異之催化表現，且具長時間穩定的優點，故為具潛力的燃料電池觸媒。

實驗過程除了探討不同形態的鈀金奈米觸媒的合成外，並進行 CO 電氧化、乙醇電氧化以及長時間穩定測試。由合成的結果可得知，不同比例的 CTAB 及 CTAC 搭配可以得到合金或核殼結構的鈀金奈米觸媒；電催化實驗中，首先藉由 CO 吸脫附電氧化求得觸媒的活性表面積後，再進行乙醇電氧化測試，進而發現以核殼 AuPd 為 1 : 1 活性表現最佳，較商用 Pd 觸媒高約 4.09 倍；長時間穩定測試中 AuPd 核殼觸媒比商用 Pd 觸媒有約 16 倍的穩定度及容忍力的提升。本研究結果有助進一步利用鈀金觸媒改善純鈀在進行乙醇燃料電池上的應用。

Abstract

The major achievement in this work is to develop an aqueous synthesis of highly monodispersed Au-Pd nanocatalysts at mild temperature. By introducing the surfactant pair CTAB/CTAC in different ratios, the Au-Pd nanocatalysts were formed in distinct structures which gave different catalytic performance. In addition, these nanocatalysts showed superior stability and thus a kind of promising candidates for the fuel cells.

In this work, turning the Au-Pd nanostructures in either alloy or core-shell was achieved by tuning the ratio of CTAB/CTAC. Apart from the growth mechanism, the electrocatalytic performance of these nanocatalysts was investigated with CO stripping and ethanol oxidation. As a result, the performance of Au-Pd(1:1) nanocatalysts was the best which implies the optimized composition. It is about 4.09 times higher than that of commercial Pd nanocatalysts; however, the stability and poisoning tolerance is 16 times higher than that of commercial ones. At last, the work provides not only a novel way in the synthesis of Au-Pd nanocatalysts but also the potential in fuel cell applications.

壹、前言

一、研究動機

隨著環保意識的興起，綠色化學的應用漸漸地受到重視。綠色化學的一大特色是運用低毒乃至於無毒無害之可再生原料從事生產，設法從製程上消除污染。而另一重要特色在於催化劑的使用，提升化學反應的效率與選擇性，減少為反應物與副產物的產生。而奈米尺度的觸媒粒子往往具有較高活性，可重覆使用與回收的特性，符合了低污染的目的。此兩項特質均符合永續發展概念中，合理運用化學能源，兼顧經濟與環保的要求。

觸媒對燃料電池而言，以鉑系金屬(Pt、Pd 等)為最適合，為提高其電催化活性，通常將其製備成奈米級顆粒，其電催化能力因總表面積之提升而大幅提升。然而，目前燃料電池主要使用白金為觸媒，雖可產生較高的發電效率，亦非常容易受中間產物 CO 毒化，導致失去活性。因此我們採用不易受 CO 毒化的鈀搭配可提高反應速率的金做成合金，以求改善現在面臨的問題。

二、研究目的

- (一) 尋求形成(鈀—金)奈米觸媒最佳穩定形態的溫度條件。
- (二) 探討以不同比例混合之界面活性劑對(鈀—金)奈米觸媒晶體形態之關係。
- (三) 尋求(鈀—金)奈米觸媒特定形態中的最佳結合比例。
- (四) 測試不同形態對乙醇氧化的電化學反應與穩定度的探討。

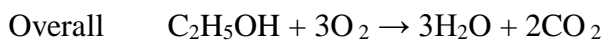
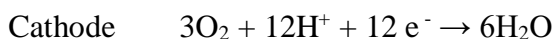
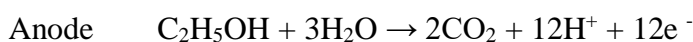
貳、研究過程或方法

一、研究原理

(一) 直接乙醇燃料電池 (DEFC) 反應及乙醇氧化機制：

1. 乙醇燃料安全、來源豐富、價格低廉、容易攜帶與儲存，極具發展潛力。從熱力學的角度看，乙醇與甲醇的燃料特性相似，但是乙醇的能量密度高於甲醇。從儲能的角度而言，乙醇要比甲醇來得更適合作為非石化燃料。其優勢有：
 - (1) 甲醇與水的互溶性高，可能造成環境問題，被認為是一種有毒的產品。相比之下，乙醇毒性較低，且揮發性也低於甲醇。
 - (2) 乙醇的來源具備再生性，燃料藉由農業生產以發酵來產生，乙醇可以由玉米或甘蔗等植物經過發酵產生，可以解決石化燃料來源面臨短缺的問題。
 - (3) 甲醇在高濃度時會快速的穿透質子交換膜造成甲醇利用率的減少以及電池的電位降低進而表現不佳
 - (4) 乙醇 (8.01 kWh kg^{-1}) 的能量密度也高於甲醇的能量密度 (6.09 kWh kg^{-1})，理論上可提供較大輸出功率的電池。

2. 燃料電池利用觸媒作催化劑，一分子的乙醇發生氧化反應，生成二分子的二氧化碳、十二個質子與十二個電子。



3. 目前應用燃料電池之金屬觸媒大多為鉑金屬及其相關合金，然而鉑金屬觸媒原料價格昂貴，以及在氧化乙醇的過程中會產生 CO 毒化(poisoning)效應，進而導致 Pt 催化活性的降低。本次使用了鈰金屬觸媒也有類似的活性效果，而且價格相對便宜。以鈰金屬為主體，並備製不同濃度比例的組成的 Pd/Au 金屬觸媒，藉以尋找該合金觸媒最佳化的比例，並進行氧化效率的測試、穩定度以及對 CO 的吸附程度，進而研究合金觸媒的結構形態。

(二) 膠體溶液中抑制粒子凝集的方法：【一】

本實驗為利用界面活性劑來備製金屬合金觸媒，主要是因為利用界面活性劑（膠體先驅物系統）能避免製備過程的微粒凝聚現象，因而所製得的觸媒具高度分散性，且有較小與均勻的粒徑分佈，其催化活性均較於其他製備方法來的高。此外搭配不同比例程度的界面活性劑 CTAB 及 CTAC 控制下，利用在不同鹵素離子濃度的影響，試著去改變奈米粒子的組成結構。

二、研究方法

(一) 藥品調配

- 1.配製 10 mM H_2PdCl_4 ：在 60°C 的油浴下，將 PdCl_2 (17.7 mg) 溶解入 HCl (0.2 M, 10 mL)中，待完全溶解後，冷卻降至室溫。
- 2.配製 100mM 檸檬酸鈉溶液：將 294.1 mg 的檸檬酸鈉固體溶於 10 ml 的去離子水中完全溶解。
- 3.配製 15mM 的界面活性劑 CTAC 和 CTAB 溶液：將 CTAC 固體 241.4 mg 和 CTAB 固體 275 mg 分別溶於 48.51 mL 的去離子水中至全溶。

(二) 改變不同溫度以尋求最佳穩定形態的鈀—金奈米觸媒：

- 1.各取 1.25 mL 的 10 mM HAuCl_4 和 10 mM H_2PdCl_4 ，100mM 的檸檬酸鈉 237.5 μL 混合分別置於三個燒杯中，固定 CTAC : CTAB =3 : 1 的混合比例加入前述備製的燒杯中，分別置於溫度為 70°C 、 90°C 、 110°C 的三種不同溫度烘箱中 16 小時。
- 2.樣品收集：將上述的溶液分別裝入離心管並以 11,000 rpm 離心 20 分鐘，移去上層溶液，並加入去離子水於原來的離心管中，再次離心，如此進行兩次。
- 3.萃取成 200 μL ，取 10 μL 滴到銅網（TEM 的載台），自然風乾，進行 TEM 影像觀察晶體形態的關係。
- 4.同步驟 1.將界面活性劑改為 CTAC : CTAB = 1 : 3 混合比例，並重複步驟 2.及 3.。

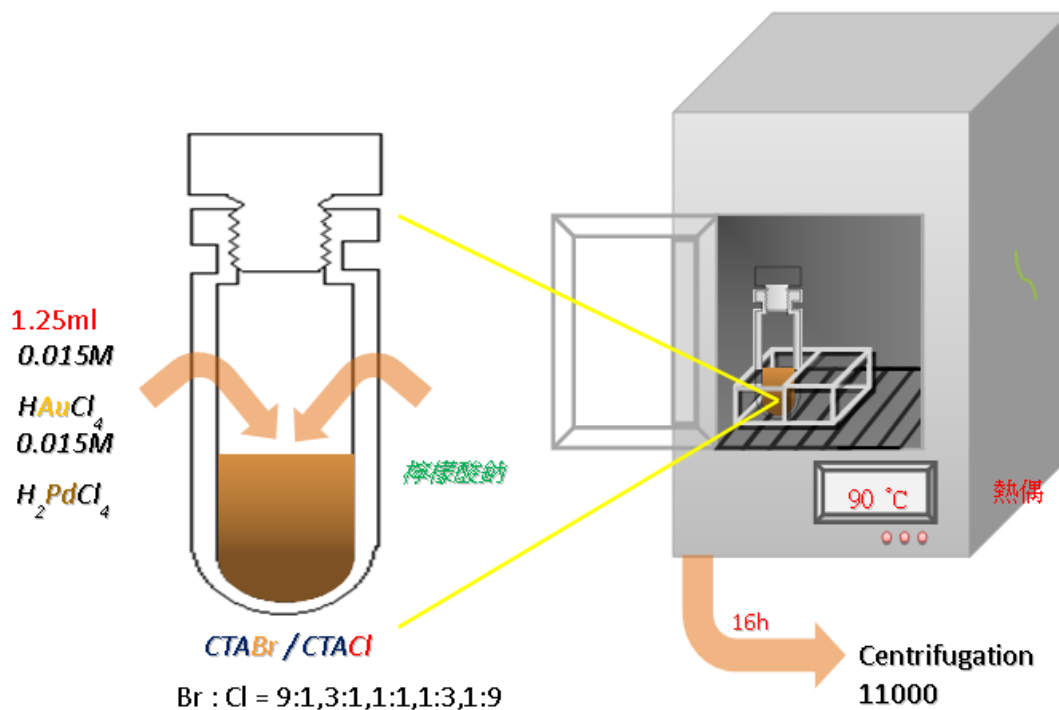
(三) 混合不同比例界面活性劑合成 Au-Pd 雙元金屬奈米觸媒：

1.混合不同比例的界面活性劑對鈀—金奈米觸媒晶體形態的關係：

(1)各取 1.25 mL 的 10 mM HAuCl_4 和 10 mM H_2PdCl_4 ，100mM 的檸檬酸鈉 237.5 μL 混合置於燒杯中，依照比例 $\text{CTAC} : \text{CTAB} = 1 : 9$ 、 $1 : 3$ 、 $1 : 1$ 、 $3 : 1$ 以及 $9 : 1$ 的混合比例分別加入前述備製的燒杯中，並置於 90°C 的烘箱中 16 小時。

(2)樣品收集：將上述的溶液分別裝入離心管並以 11,000 rpm 離心 20 分鐘，移去上層溶液，並加入去離子水於原來的離心管中，再次離心，如此進行兩次。

(3)萃取出 200 μL ，取 10 μL 滴到銅網（TEM 的載台），自然風乾，進行 TEM 影像觀察晶體形態的關係。



圖一：觸媒備製反應示意

(四) 尋求(鈀—金)奈米觸媒特定形態中的最佳結合比例。

1.在 CTAB : CTAC=90% : 10%之下，配置不同比例的鈀金奈米觸媒：

(1)將 15mM 的 CTAB 溶液 43.66mL 及 15mM 的 CTAC 溶液 4.85mL(9 : 1)，100mM 的檸檬酸鈉 237.5 μ L，分別將 10 mM HAuCl₄ 和 10 mM H₂PdCl₄ 按照不同比例 1 : 3、1 : 1、3 : 1 加入於玻璃燒杯中，並置於 90°C 的烘箱中 16 小時。

(2)sample 收集：如步驟(二)2.進行樣品的收集。

(3)同樣萃取出 200 μ L，取 10 μ l 滴到銅網 (TEM 的載台)，自然風乾，進行 TEM 影像觀察，並以 CV 測試催化活性，CO 吸脫附測試活性面積。

2.在 CTAB : CTAC = 25% : 75%之下，配置不同比例的鈀金奈米觸媒：

(1)將 15mM 的 CTAB 溶液 12.13mL 及 15mM 的 CTAC 溶液 36.38mL(1 : 3)，100mM 的檸檬酸鈉 237.5 μ L，分別將 10 mM HAuCl₄ 和 10 mM H₂PdCl₄ 按照不同比例 1 : 3、1 : 1、3 : 1 加入於玻璃燒杯中，並置於 90°C 的烘箱中 16 小時。

(2)sample 收集：如步驟(二)2.進行樣品的收集。

(3)同樣萃取出 200 μ L，取 10 μ l 滴到銅網 (TEM 的載台)，自然風乾，進行 TEM 影像觀察，並以 CV 測試催化活性，CO 吸脫附測試活性面積。

3.合成正二十面體鈀奈米觸媒：

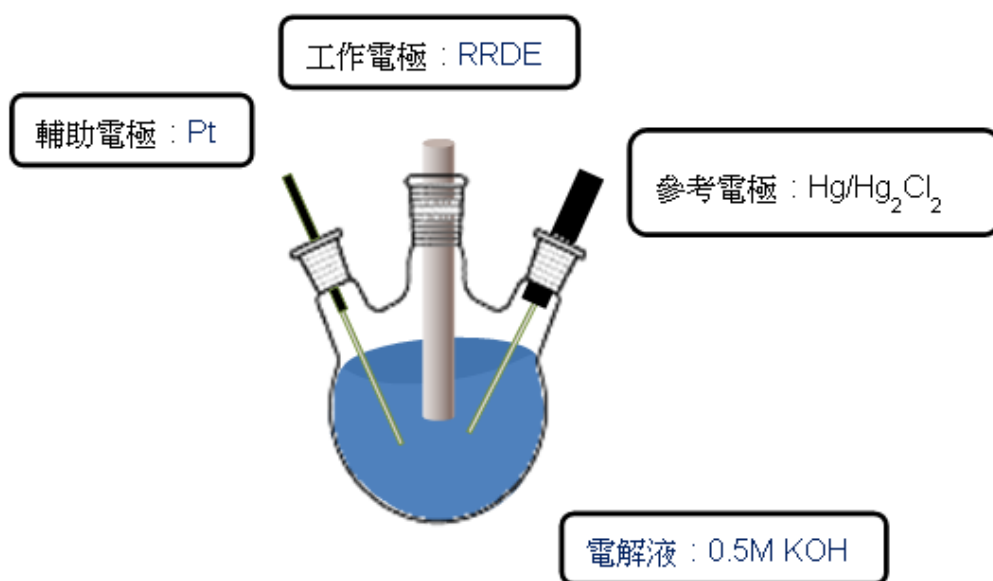
(1)取 15mM 的 CTAC 48.51mL、1.25mL 的 10 mM H₂PdCl₄ 以及 100mM 的檸檬酸鈉 237.5 μ L 加入至玻璃燒杯中，並置於 110°C 的烘箱中 22 小時。

(五) CO 吸/脫附表現：

將含有觸媒的電極放入系統內，配置 0.5M 的 KOH 溶液(電解液)放入三口反應瓶中，通入 99.9%的 CO 進行觸媒吸附，反應時間進行 30min 以形成飽和 CO 溶液，之後通入氫氣將三口反應瓶中的多餘的 CO 除去。掃描電位及速率：
—0.8 - 0.4 V, 10 mV/s。

(六) 循環伏安法燃料測試：

取燃料 96% 的乙醇 1mL, 0.5M 的氫氧化鉀 60mL 為電解質，並通入高純度的氫氣，去除溶液中的殘氧，將製備完成的 Au/Pd 樣品於工作電極 RRDE 旋轉電極上自然風乾，放入三口反應瓶如圖二所示，白金片當作輔助電極，參考電極為 Hg/Hg₂Cl₂，0.2415 V vs SHE，掃流速度 50mV/s，電位視窗-0.8~0.4 V，以三極式做電化學陽極氧化催化觸媒實驗。



圖二：三口反應瓶裝置

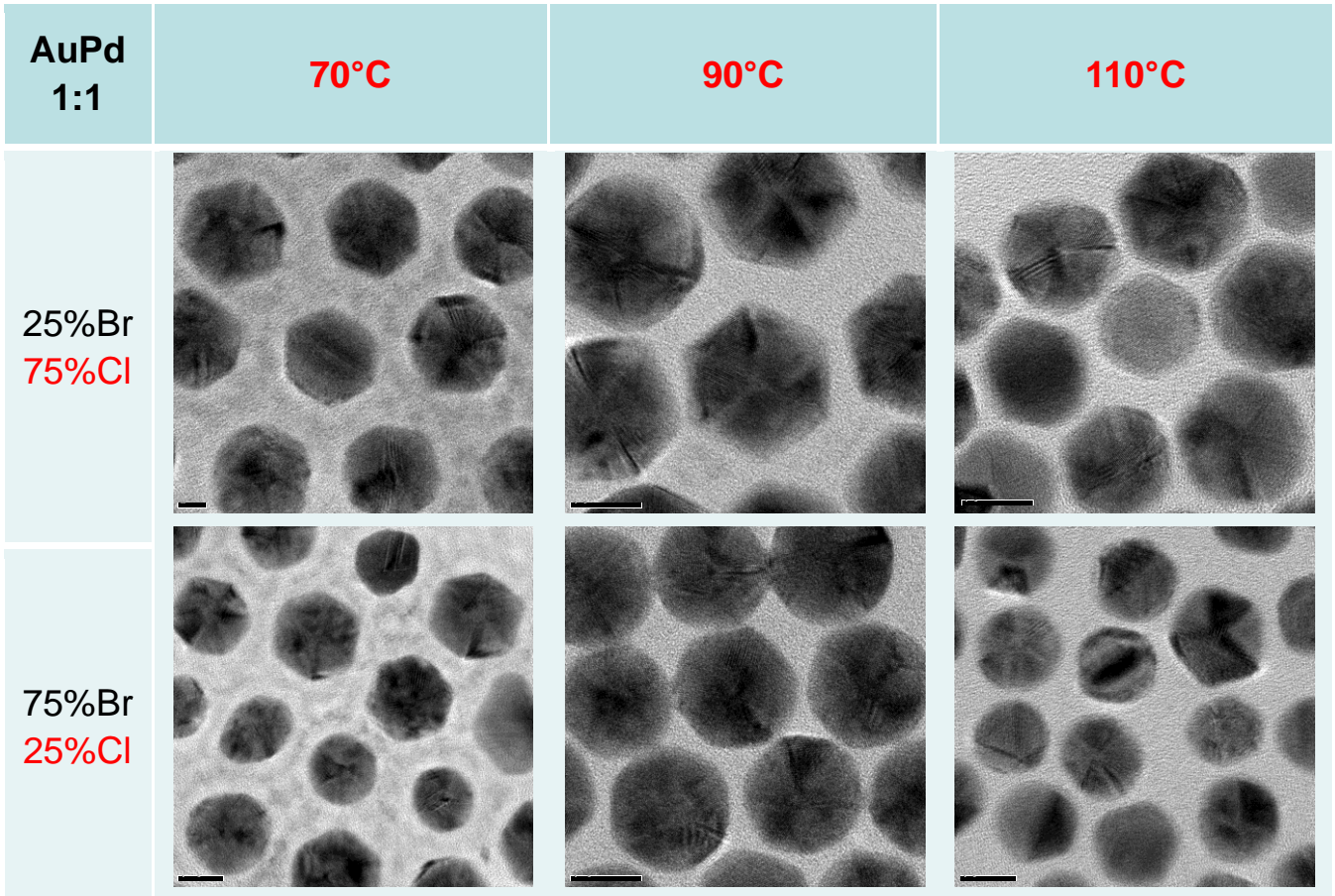
(七) 穩定度測試：

取步驟(六)中效果最好的一種觸媒比例進行穩定度測試：配製 96% 乙醇燃料 1mL 以及 0.5 M 的 KOH 60mL 為電解質，並通入高純度的 Ar 氣，以去除溶液中的殘氧，並將待測試置放於三口反應瓶，參考電極為飽和汞電極 Hg/Hg₂Cl₂ 進行 30 分鐘長時間的放電測試，以測試觸媒的耐久性。

參、研究結果與討論

一、改變不同溫度以尋求最佳穩定形態的鈀—金奈米觸媒：

(一)TEM 影像形態觀察與探討：



Pd 不易還原成型

形狀不規則

圖三：不同溫度下觸媒的形成 TEM 影像

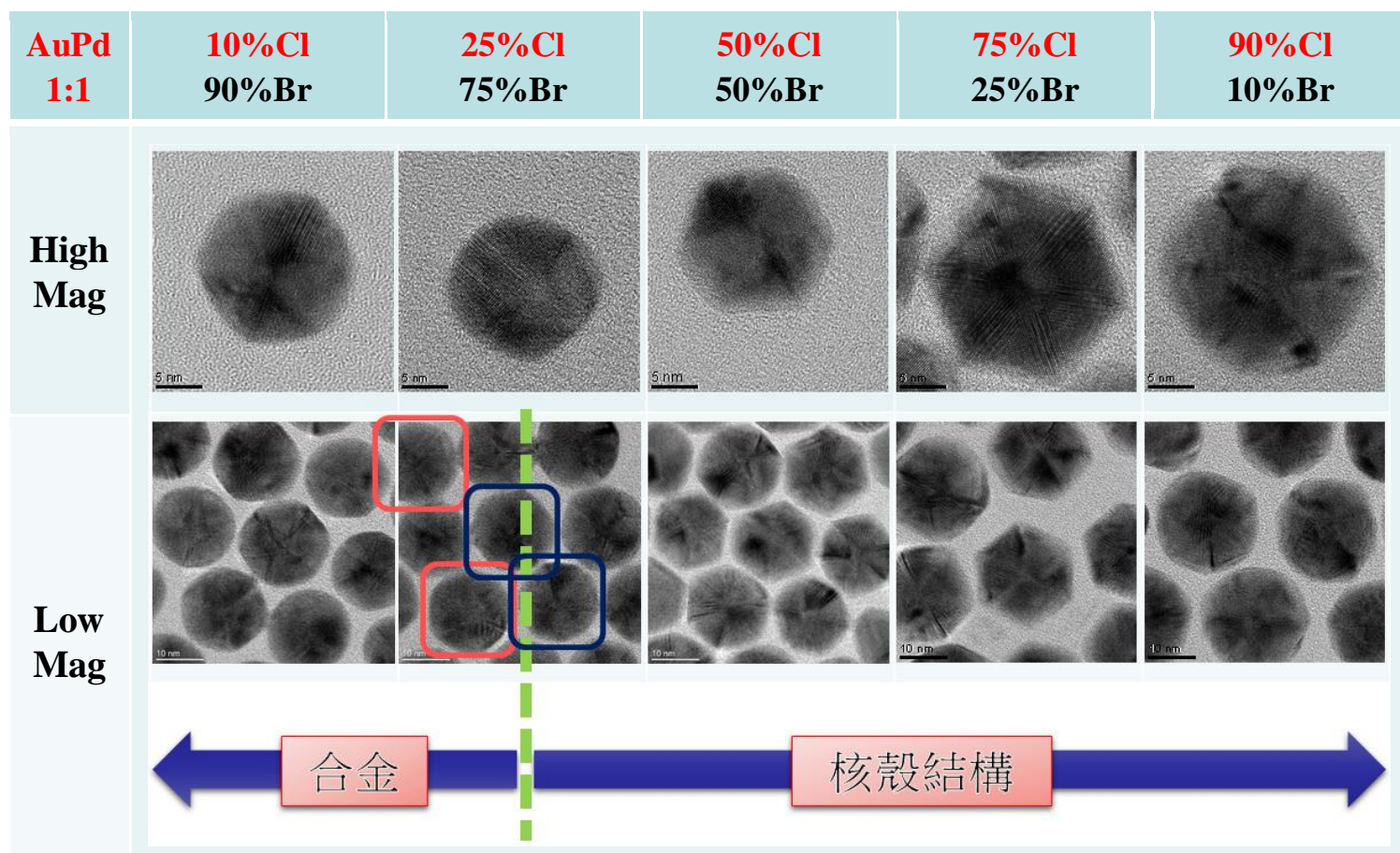
討論：

(1)本實驗以固定界面活性劑及鈀—金混合比例 1 : 1，觀察溫度的改變對觸媒晶體形態的變化，可以發現在 90°C 的溫度下，晶體的形成呈現較均一的狀態；較低的溫度(70°C)下 Pd 則較不易還原成型，然而溫度太高(110°C)則形成的觸媒形態整體變的不規則。

二、混合不同比例界面活性劑合成 Au-Pd 雙元金屬奈米觸媒：

(一)混合不同比例的界面活性劑對鈀—金奈米觸媒晶體形態的關係：

1. TEM 影像形態觀察與探討：



圖四：不同比例界面活性劑搭配下觸媒形成的 TEM 影像

half-reaction	Standard potential
$\text{AuBr}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Br}^-$	0.854 V
$\text{PdBr}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Br}^-$	0.49 V
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002 V
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0.62 V

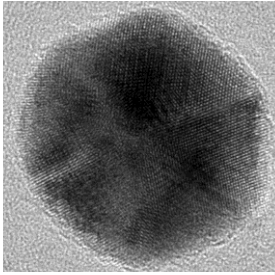
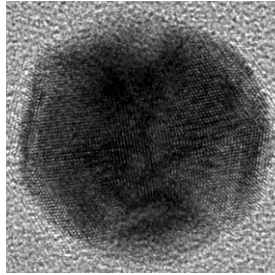
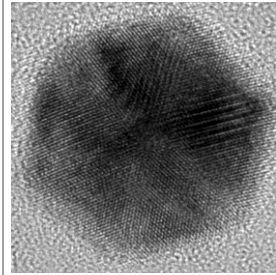
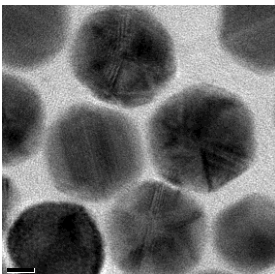
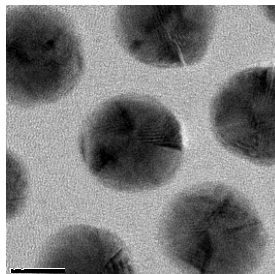
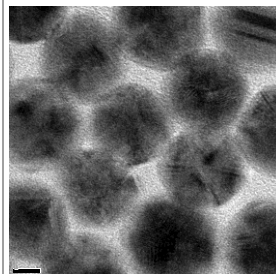
表一 為不同離子的還原半反應及電位

討論：

- (1)本實驗為共還原兩金屬離子，金屬間會發生電子轉移，亦即低貴金屬原子(Pd)--還原電位較低者之電子會轉移到高貴金屬離子(Au^{3+})--還原電位較高者形成 Au 原子產生，由於優先還原的 Au 已成核，而後還原的 Pd 則沉積於 Au 粒子表面，而形成核-殼型態 (core-shell)。
- (2)比較使用不同比例的陽離子界面活性劑，從 TEM 中可以發現 CTAC(Cl^-)的比例提高時，反應物絕大部分為 PdCl_4^{2-} 及 AuCl_4^- 的趨勢，其還原電位最高的 Au 成核的速度比 Pd 快許多，因此形成 core-shell 的形態。
- (3)隨著 CTAB(Br^-)的濃度增加時，金屬離子轉化成 AuBr_4^- 及 PdBr_4^{2-} 的數量會增多，造成大部分離子還原電位相對降低，推測 Au 成核的速度較 Pd 成核的速度差異較小，甚至兩離子 AuBr_4^- 及 PdBr_4^{2-} 在成核之前大部分已被還原，造成 Au 及 Pd 開始聚集成核，雙金屬奈米粒子逐漸成長，因此形成合金形態(alloy)。

二、尋求(鈀—金)奈米觸媒特定形態中的最佳結合比例。

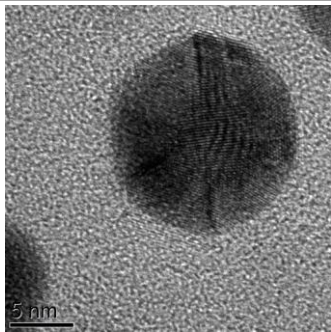
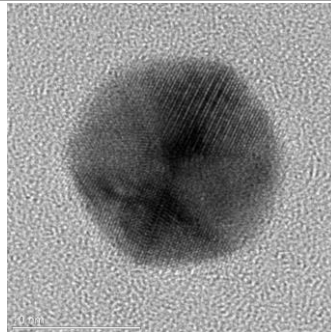
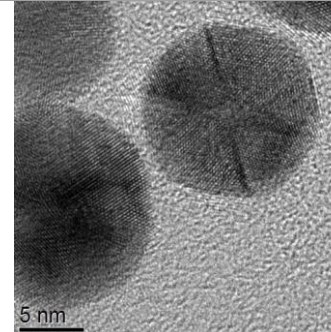
(一)CTAC : CTAB = 3 : 1 不同比例的厚度及 TEM 影像

75%Cl 25%Br	AuPd 3:1	AuPd 1:1	AuPd 1:3
High Mag			
Low Mag			
Pd 厚度	0.8 nm	1.4 nm	1.7 nm

圖五：不同比例的 Au/Pd 在高低解析度呈現的 TEM 影像

討論：由圖五可知，固定界面活性劑 Cl : Br = 3 : 1 時形成的核殼結構中，隨著 Pd 的比例增加，其 Pd 在外圍所包覆的厚度也跟著增加，然而並非 Pd 的厚度越厚活性越好，尚需要後續電化學測試才可以得知哪一種比例的搭配上在催化的效果最有效率。

(二) CTAC : CTAB = 1 : 9 的 TEM 影像

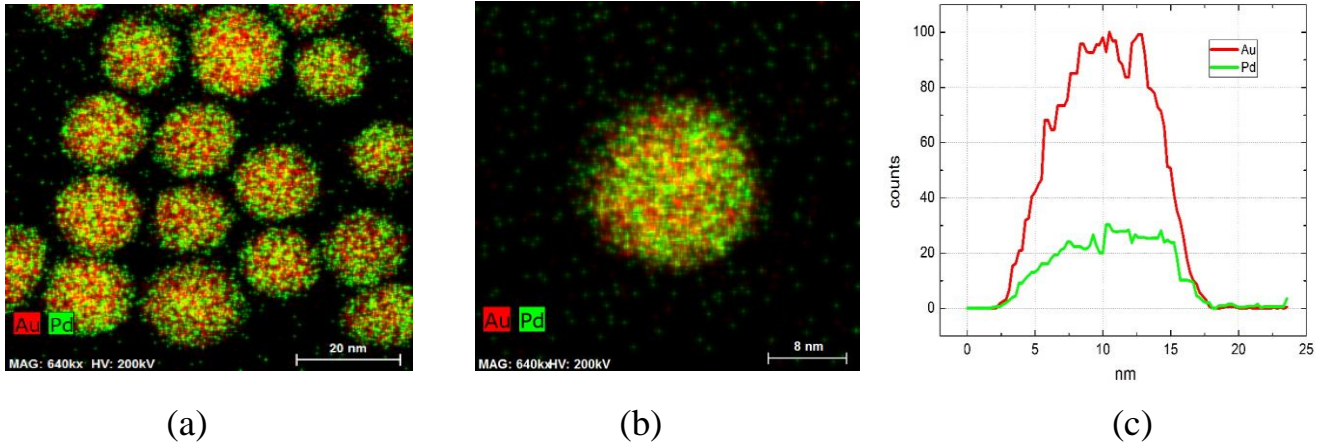
10%Cl 90%Br	AuPd 3:1	AuPd 1:1	AuPd 1:3
High Mag			

圖六：CTAC : CTAB = 1 : 9 的 TEM 影像

討論：隨著 Pd 的比例增加，形成的 Au/Pd 合金結構維持幾乎固定的形態結構。

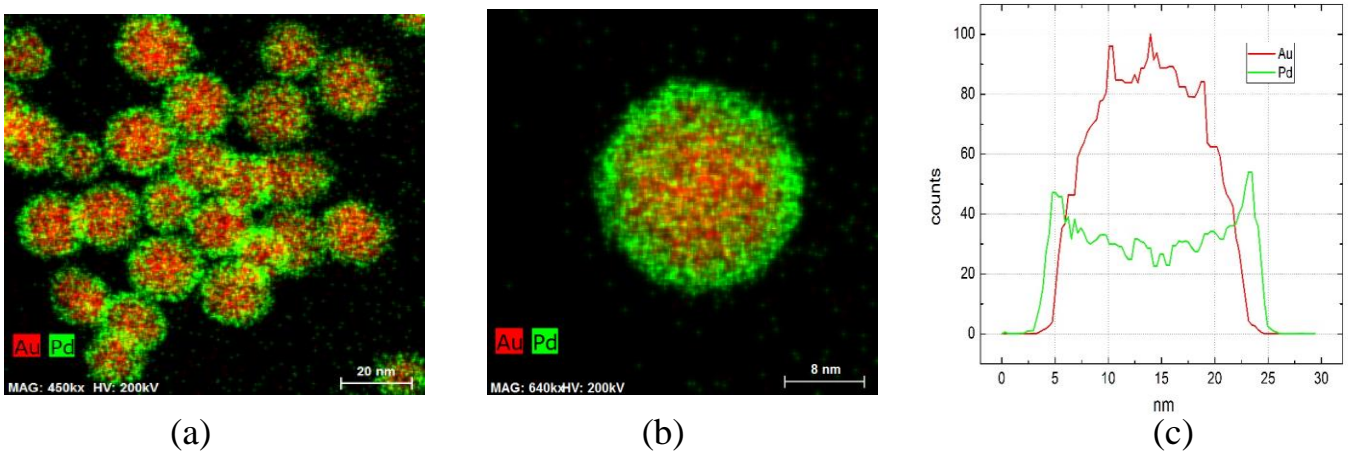
(三) 能量散佈光譜儀 EDS(energy dispersive spectrometers)

Au-Pd 合金



圖七：(a)、(b)為 Au-Pd 的合金 EDS 圖，(c)為線分析分佈圖。

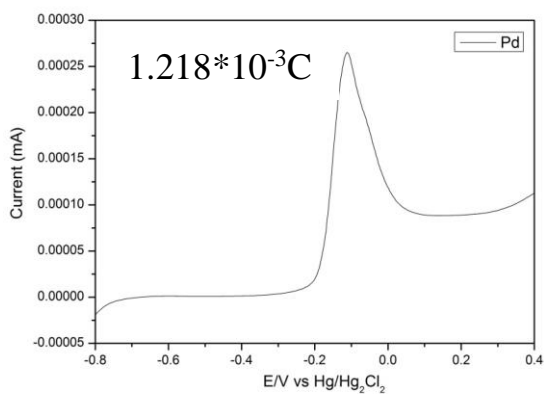
Au@Pd 核殼



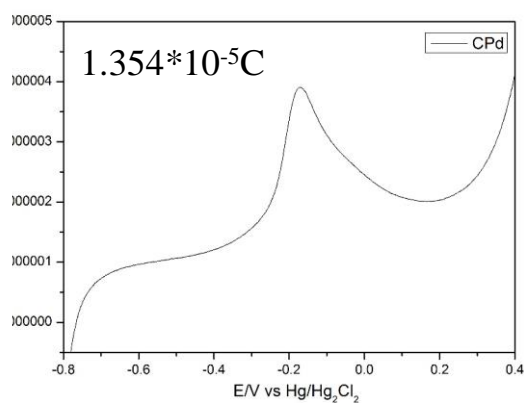
圖八：(a)、(b)為 Au@Pd 的核殼 EDS 圖，(c)為線分析分佈圖。

討論：經由 EDS 的掃描分析得到 Au-Pd 的合金以及 Au@Pd 的核殼分佈情況，可以確認核殼形態在外圍由 Pd 所包覆著，而合金形態的內外呈現金、鈦分佈均勻結構，兩者還是以 Au 占大多數量。

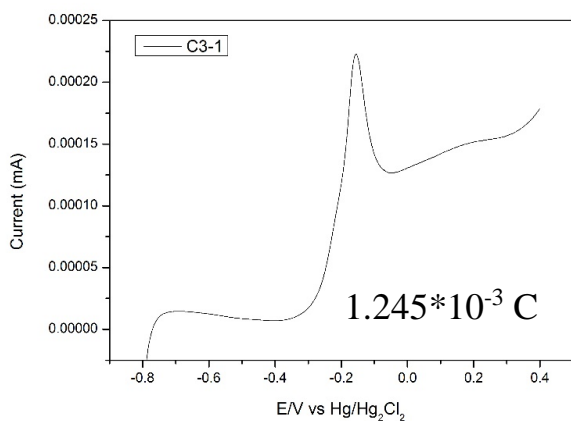
三、CO 吸/脫附表現：



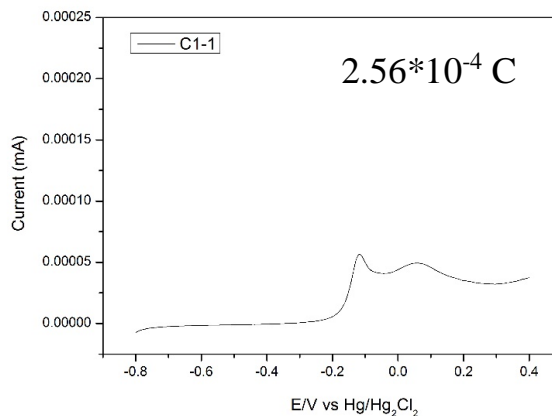
圖九：為 Pd(II)觸媒 CO 脫附電流及電壓關係圖



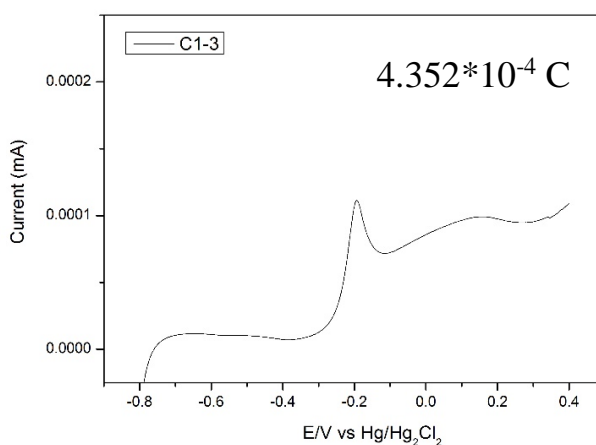
圖十：為 Pd(商用)觸媒 CO 脫附電流及電壓關係圖



(a)核殼 Au@Pd 3:1

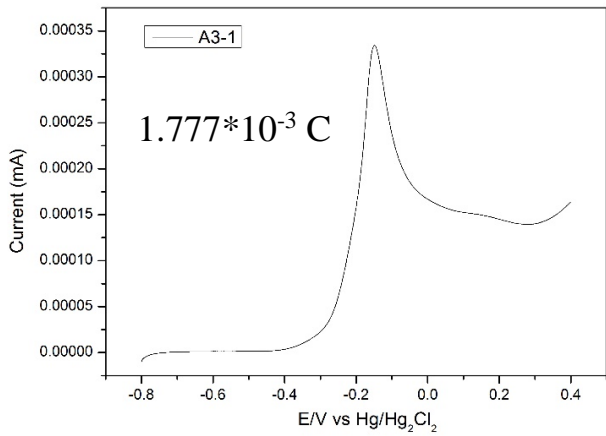


(b)核殼 Au@Pd 1:1

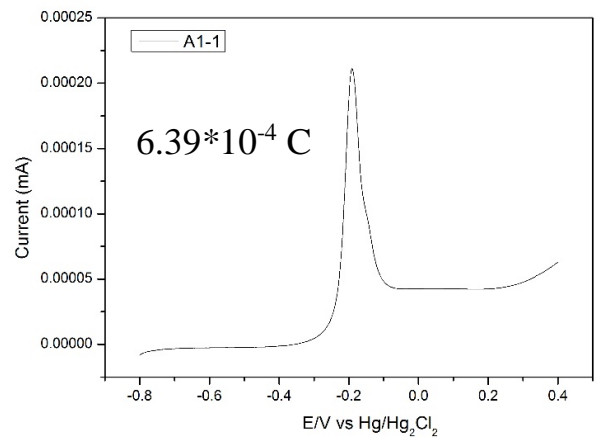


(c)核殼 Au@Pd 1:3

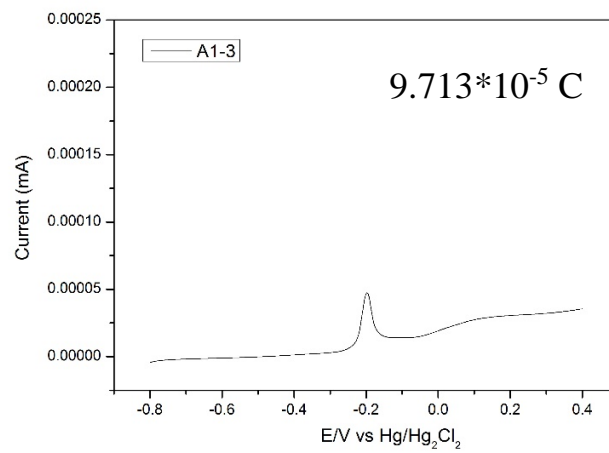
圖十一：(a)、(b)、(c)為不同比例鈀金-核殼觸媒 CO 脫附電流及電壓關係圖



(a)合金 Au-Pd 3:1

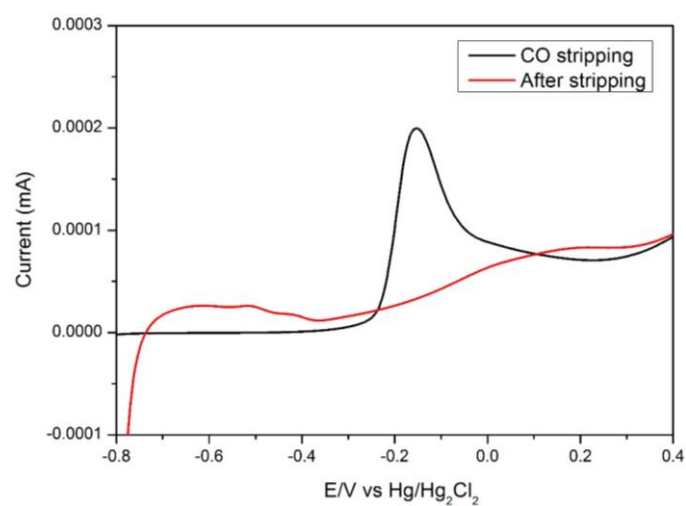


(b)合金 Au-Pd 1:1



(c)合金 Au-Pd 1:3

圖十二：(a)、(b)、(c)為不同比例鈀金-合金觸媒 CO 脫附電流及電壓關係圖



圖十三：奈米觸媒對 CO 吸脫附情形比較圖

(一)討論：

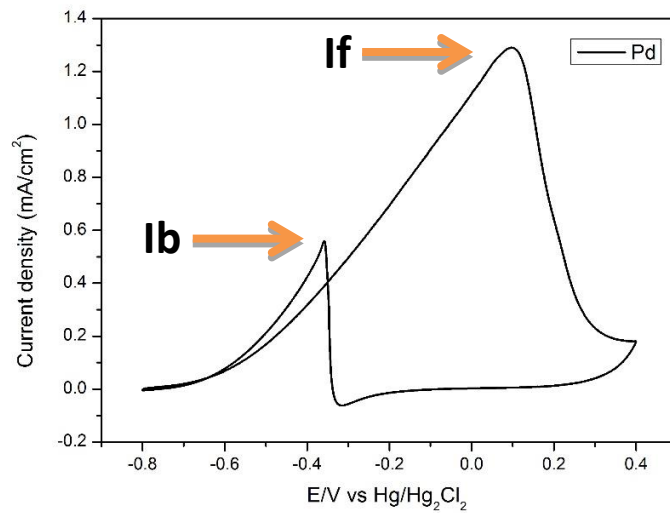
- 1.在電解液環境，電化學活性表面積的計算方式，是將吸附或脫附面積積分起來，再將積分得到的值除以掃描速率，即可得到電量 Q ，並根據文獻【五】我們得知每單位 Pd 表面積的 CO 脫附電量約 $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，協助我們推測觸媒表面 Pd 可作用的面積大小，並得到電化學活性表面積，並如下表二整理，由 CO 吸脫附圖可知不管是合金或是核殼的觸媒，其 CO 脫附大約在 $-0.2\text{V}\sim-0.1\text{V}$ 之間。
- 2.圖十三經由再次電化學掃描可以確認觸媒表面上吸附的 CO 已被脫附。

	CoreShell 活性表面積 (cm^2)	Alloy 活性表面積 (cm^2)
AuPd 3:1	2.96	4.23
AuPd 1:1	0.61	1.52
AuPd 1:3	1.04	0.23
Pd(IH)	2.90	
Comm. Pd	0.03	

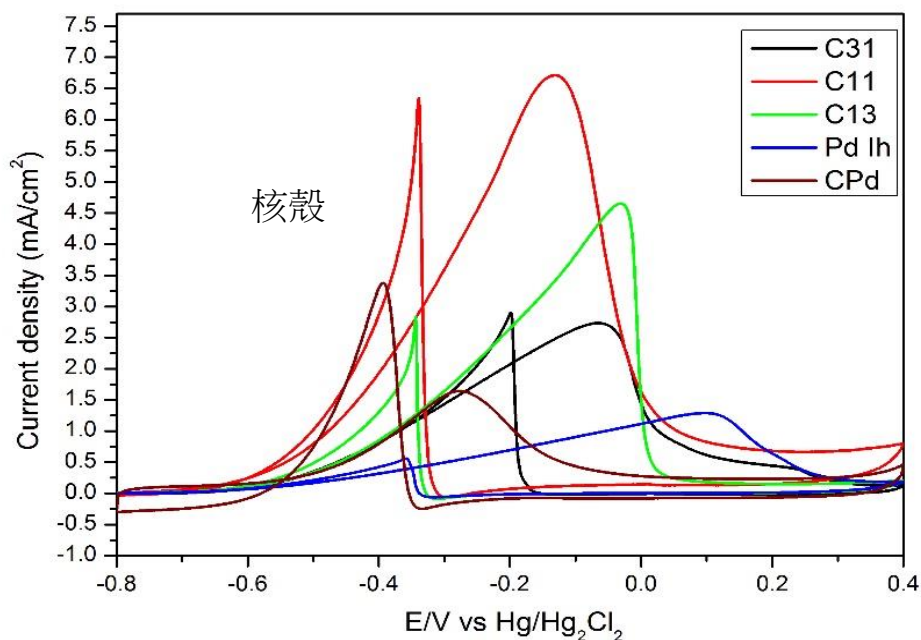
表二：為從文獻 Pd 表面積的 CO 脫附電量約 $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 換算而得到的活性表面積。

四、循環伏安法燃料測試：乙醇氧化反應量測

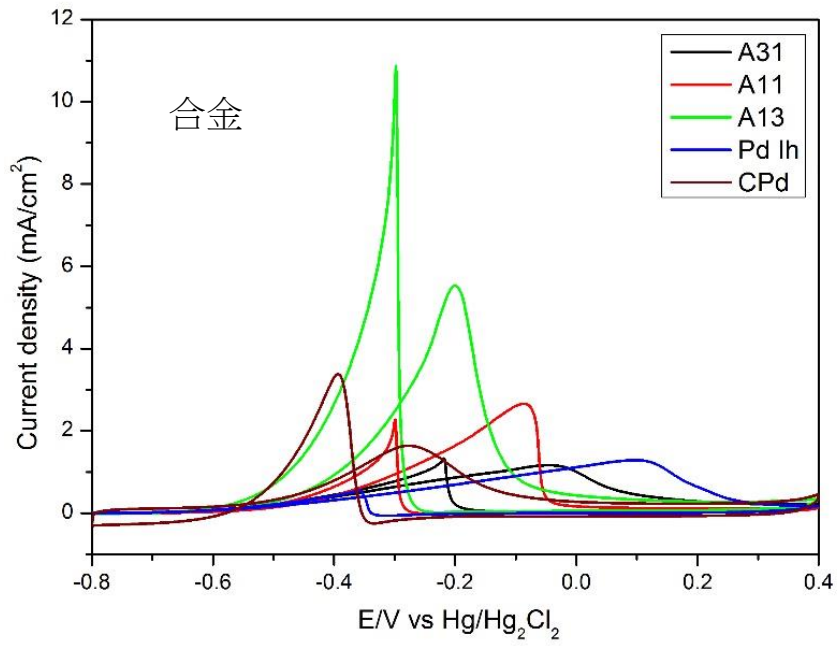
圖十四為乙醇氧化循環伏安圖，X 軸為電壓，Y 軸為電流密度，這個圖通常可以被用來提供我們了解觸媒對乙醇催化的活性大小。圖十四中標為 **If** 的地方為正向掃描電流峰值 (Peak Current in Forward Scan)，透過這個 **If** 值，我們可以知道在乙醇氧化反應的過程中有多少的乙醇被氧化，這個值越高就表示越多的乙醇被氧化，故可被運用來評估觸媒催化乙醇氧化的能力，**Ib** 氧化峰為逆掃時中間產物去除所需要的電流值。



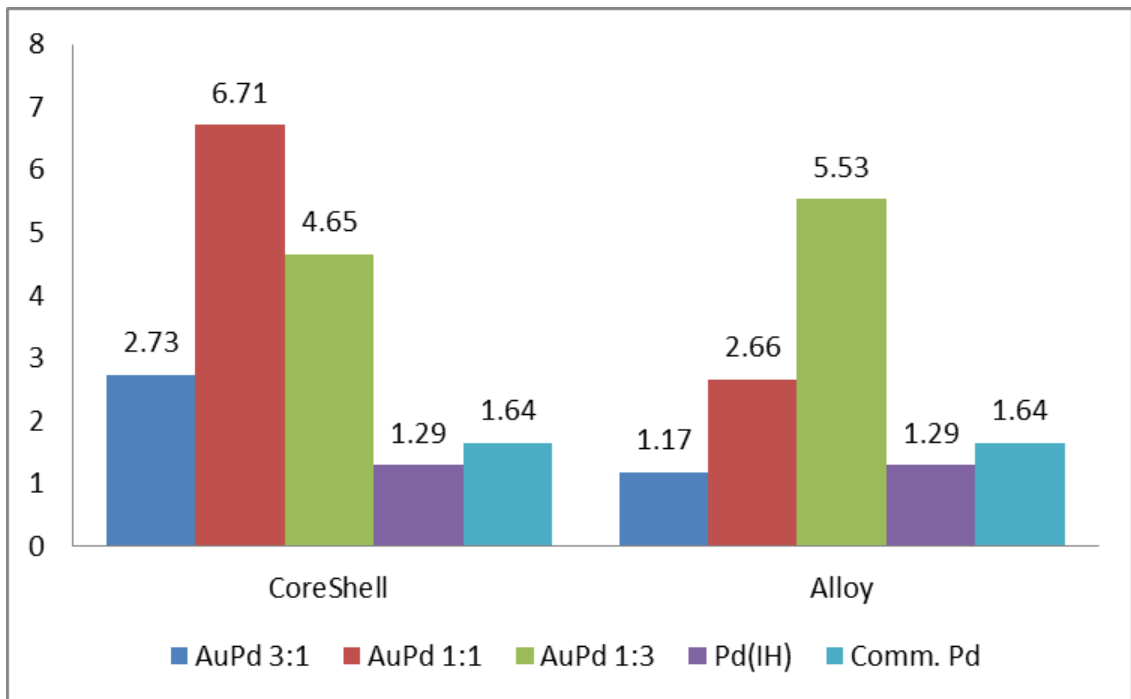
圖十四：為 Pd(IH)的電流密度(mA/cm²)和電壓的關係



圖十五：為不同比例的 AuPd 核殼結構、Pd(IH)及 Pd(商用)電流密度(mA/cm²)和電壓的關係



圖十六：為不同比例的 AuPd 合金結構、Pd(IH)及 Pd(商用)電流密度(mA/cm²)和電壓的關係



圖十七：為核殼結構、合金結構、Pd(IH)及 Comm. Pd 的電流密度(mA/cm²)比較

If (mA/cm ²)	CoreShell	Alloy	Pd(IH)	Comm. Pd
AuPd 3:1	2.73	1.17	1.29	1.64
AuPd 1:1	6.71	2.66		
AuPd 1:3	4.65	5.53		

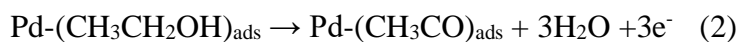
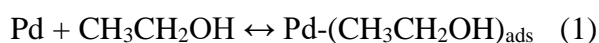
表三：不同形態與比例的 AuPd、Pd(IH)及 Pd(商用)的 If 電流密度(mA/cm²)值。

Ib (mA/cm ²)	CoreShell	Alloy	Pd(IH)	Comm. Pd
AuPd 3:1	2.90	1.31	0.56	3.38
AuPd 1:1	6.34	2.27		
AuPd 1:3	2.83	10.87		

表四：不同形態與比例的 AuPd、Pd(IH)及 Pd(商用)的 Ib 電流密度(mA/cm²)值。

(一)討論：

1.根據文獻【四】可以得知 Pd 在鹼性狀態下其乙醇氧化反應根據以下兩個反應式：



2.表三可知 Pd/Au 的合金或核殼結構其活性（電流密度）多半比 Pd(IH)及 Pd(商用)來的佳，證明在適當的搭配下奈米金的添加對於 Pd 的活性提升有一定的效果。

3.比較表三 AuPd =3：1 的合金，推測整體 Pd 量相對占的較低且 Pd 成核為內外分散，進而影響其表面的反應活性，以致於造成活性反而比 Pd(IH)及 Pd(商用)來的低。

4.活性最佳的為核殼 AuPd 為 1：1，其活性為 Pd(IH)的 5.20 倍，Pd(商用)的 4.09 倍，

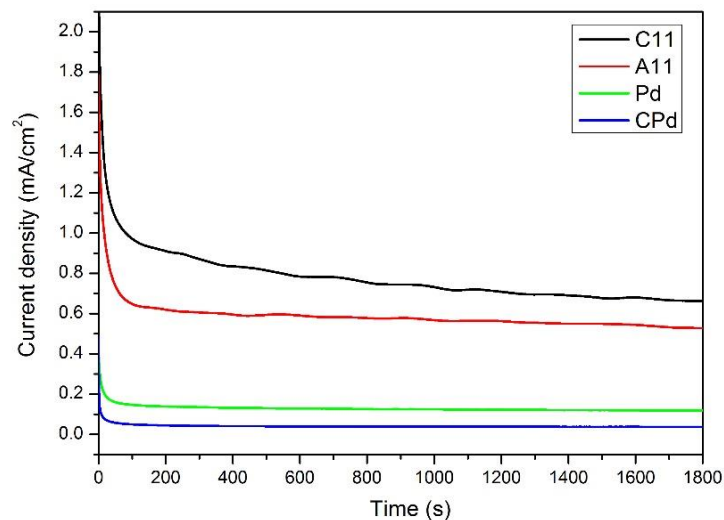
為本次實驗中的最佳比例，可以說明 Pd 跟 Au 需要兩者互相適當的搭配才可以有效的發揮其活性。

5.在 AuPd = 1 : 3 的組成中，相對於 Pd(IH)或 Pd(商用)的活性有 2.8~4.3 倍的效果提升，合金的活性較核殼來的大，說明核殼在 Pd 的比例較高情況下，其 Pd 厚度較其他核殼比例厚，使得內核中的 Au 在活化外圍表面的 Pd 上效果較差，而 Pd/Au 合金在分散的組成下，卻有不錯的活性效果。

6.實驗顯示單純 Pd(IH)相對於 Pd(商用)活性並無提升的效果，但在添加了 Au 之後活性多有明顯的提升。

7.本次以 Pd 為主要結構，因此研判在反應時所產生的中間產物大致相同主要為 CO 或是一些未氧化完全的副產物，從表四可以判斷 Pd(IH)在移除中間產物的能量不高，可以解釋除去中間產物的能力不佳，然而其中以合金結構 AuPd=1 : 3 所需的能量最高，接下來為核殼結構 AuPd=1 : 1。

五、穩定度測試：長時間觸媒測試



圖十八：四種不同觸媒穩定性測試，電流密度對時間關係圖。

	CoreShell AuPd 1 : 1	Alloy AuPd 1 : 1	Pd(IH)	Comm. Pd
Current Density (mA/cm ²)	0.66	0.52	0.12	0.04

表五：AuPd=1：1 核殼、合金結構、Pd(IH)及 Pd(商用)觸媒穩定測試

(一)討論：

- 1.觸媒在使用時會因為與反應物的作用，產生中間產物，進而使觸媒的催化活性下降；在經過改良之後，除了催化活性的提升以外，其穩定度是否也能改進。
- 2.本次測試使用了電化學活性最佳的核殼 AuPd=1：1 並與相同比例的合金、Pd(IH)以及 Pd(商用)結構比較其穩定度，在 30mins 的穩定測試中，可以發現一開始快速的衰退主要是由於電極被毒化中，催化活性會隨著時間持續降低到逐漸趨於穩定，結果可以發現藉由 Au 的添加對於 Pd 穩定度有增益的效果以及毒化的容忍力比 Pd(商用)有約 13~16 倍的提升。
- 3.另外從文獻【三】上可以得知金對 CO 是一個好的氧化觸媒，鹼性狀態中的反應式如下，

$$\text{式：CO}_{\text{ads}} + \text{Au-OH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{Au-CO-OH} \rightarrow \text{Au-COOH} \rightarrow \text{Au} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- 4.Pd(IH)雖然在活性表現上不如 Pd(商用)，但是其結構在於長時間的穩定測試下，較 Pd(商用)來的佳。

肆、結論與應用

- 一、觀察溫度的改變對觸媒晶體形態的變化，溫度在 90°C 下，晶體的形成呈現較均一的狀態。
- 二、CTAB 及 CTAC 不同比例界面活性劑的使用，其形成的金屬離子還原電位會跟著改變，而金屬間產生的電子轉移速度差異，可以得到不同的 Pd/Au 合金或核殼結構，在 CTAB : CTAC = 9 : 1 主要以合金結構為主，隨著 CTAC 的比例增加，結構逐漸趨於核殼結構，CTAB : CTAC = 1 : 3 產生的核殼結構較為完整。
- 三、核殼結構中隨著 Pd 的比例增加，外圍的 Pd 殼會有持續變厚的情況，合金結構隨著比例的改變還是有維持固定的形態結構。
- 四、在能量散佈光譜儀 EDS 的檢測下可以確認合金及核殼結構中 Au、Pd 分佈形態。
- 五、CO 脫附中可以去協助我們推測觸媒表面 Pd 可作用的面積大小，並得到電化學活性表面積。
- 六、從電化學的測試中對比於 Pd(商用)或 Pd(IH)可以得到添加了奈米金的結構上在適當的搭配對於 Pd 的活性有明顯提升的效果。
- 七、長時間的穩定測試中添加 Au 的 Pd 觸媒結構，穩定度有增益的效果以及毒化的容忍力比 Pd(商用)有約 13~16 倍的提升。

未來展望

傳統合成奈米粒子皆是在有機相以及高溫下進行，本研究成功在水相以及相對低溫中合成均一度高的奈米粒子。在實驗中我們使用的一鍋合成法，有別於傳統合成核殼結構所使用的種子成長法，不僅較為方便新穎，在時間上更能有效利用。而此奈米粒子也擁有成為燃料電池的潛力，在控制成分比例下可調控其催化的表現，並且能達到長時間穩定的需求。另外在鹵素離子濃度的影響下，我們可以輕易的改變奈米粒子的結構，此研究意義將來可以套用在其他合成方法作為先驅的表率。

伍、參考文獻

- 一、吳明立，黃定加，陳東煌，微乳化系統製備雙金屬奈米粒子之研究，國立成功大學化學工程學系博士論文，中華民國九十年六月。
- 二、郭哲瑋，吳樸偉，利用鉑、金、銥以及鈮元素修飾鉑鈦合金奈米顆粒應用於催化氧氣還原與甲醇氧化反應之研究，國立交通大學加速器光源科技與應用碩士學位學程，中華民國一百零一年七月。
- 三、Cheng, F.L.; Dai, X.C.; Wang, H.; Jiang, S.P.; Zhang, M.; Xu, C.W. Synergistic effect of Pd-Au bimetallic surfaces in Au-covered Pd nanowires studied for ethanol oxidation. *Electrochim Acta* 2010, 55, 2295–2298.
- 四、Cerritos, R.C.; Guerra-Balcazar, M.; Ramirez, R.F.; Ledesma-Garcia, J.; Arriaga, L.G. Morphological Effect of Pd Catalyst on Ethanol Electro-Oxidation Reaction. *Materials* 2012, 5, 1686–1697.
- 五、Minhua Shao , Jonathan H. Odell , Electrochemical surface area measurements of platinum- and palladium-based nanoparticles, *Electrochemistry Communications* 31 (2013) 46–48.
- 六、Hui Meng, Dongrong Zeng and Fangyan Xie. Recent Development of Pd-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Catalysts* 2015, 5, 1221-1274.

【評語】 030015

參賽團隊利用 Cl/Br 離子比例控制鈀金奈米合金晶粒之製備，得到核-殼結構，並發現殼結構，並發現核-殼結構有良好的以純氧化行為，鈀金奈米合金晶粒殼結構有良好的乙醇氧化行為，鈀金奈米合金晶粒分析仔細，並出示晶粒晶格之 TEM 照片，令人印象深刻。工作完整性也接近可發表程度，值得嘉許。惟活性面積之計算要再仔細校準，會更有說服力。