

中華民國第 60 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 化學科

佳作

050215

探討鉑錫合金結構對直接乙醇燃料電池陽極催化反應之影響

學校名稱：臺北市立第一女子高級中學

作者： 高二 林瑜璿 高二 張恩瑗	指導老師： 陳祖望
-------------------------	--------------

關鍵詞：直接乙醇燃料電池、鉑錫合金觸媒、
內核—外殼型奈米粒子

摘要

現代各國重視環保，醇類燃料電池因此崛起，而其中最為安全的乙醇燃料電池使用之 Pt 金屬觸媒容易受中間產物毒化降低穩定性，因此 Pt 與其他金屬形成合金觸媒之相關課題具極高的研究價值。

本研究主要針對鉑錫合金觸媒的結構進行探討，選用內核—外殼型奈米鉑錫合金粒子與無特定結構結合（Random-Alloy）之鉑錫合金進行比較，經由電化學圖表分析後，得到油相法合成內核—外殼型鉑錫金屬觸媒的標準流程。經過乙醇氧化反應的循環伏安法及其他分析測量方法比較後，發現本研究製成之內核—外殼鉑錫金屬觸媒，可以有效使乙醇在較低電位開始反應、提升乙醇氧化之反應活性及維持較長時間的穩定度，可應用於乙醇燃料電池之陽極。

壹、研究動機

一、研究動機

近年環保意識抬頭，各國紛紛投資相關技術，而乙醇燃料電池便是其中一個受科學家重視的項目。此類燃料電池以醇類的水溶液作為燃料，由於其燃料無毒且易於取得，副產物對環境污染較低，具有極高的研究價值，希望能以此研究對環境保護盡一分心力。

二、研究背景

(一) 醇類燃料電池（Direct Alcohol Fuel Cell, DAFC）

醇類燃料電池是一種燃料電池，具有低反應溫度、操作方便、結構簡單等優勢，受到各國廣泛的重視。而在眾多醇類之中，乙醇具有無毒性、易取得、能量密度較大等優點，較甲醇對環境友善，但觸媒易受中間產物毒化而降低工作效率，因此成為本研究之主要研究對象。

(二) 乙醇燃料電池（Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC）

乙醇燃料電池的陽極為乙醇氧化反應，乙醇完全氧化涉及電子和質子的釋放或轉移，以及斷裂分子中的 C-C 鍵。因過程複雜，反應路徑也因催化劑不同而各異，所以沒有完全確定的反應機構。在此將其在鹼性環境下之氧化半反應列於下表 1：

表 1 乙醇燃料電池半反應式

陽極	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 12\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^-$
陰極	$3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^- \rightarrow 12\text{OH}^-$
全反應	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

此反應中，陽極之氧化主要分為兩種路徑，一是斷裂乙醇上的C-C鍵以產生CO₂、CO和CH_x等產物，稱為C1路徑，一是將乙醇氧化為乙酸，稱為C2路徑。其中，C1路徑涉及C-C鍵斷裂，乙醇完全氧化為CO₂後會放出12e⁻，雖中間產物CO會吸附於觸媒上佔據反應活性位置，進而毒化觸媒表面，但此為氧化反應最完全，能量轉換最佳之反應。而C2反應未涉及C-C鍵斷裂，同時不會產生毒化物，較C1路徑穩定但能量轉換效率較差。(圖一，林星榮，2013^[2])

(三) Pt金屬觸媒

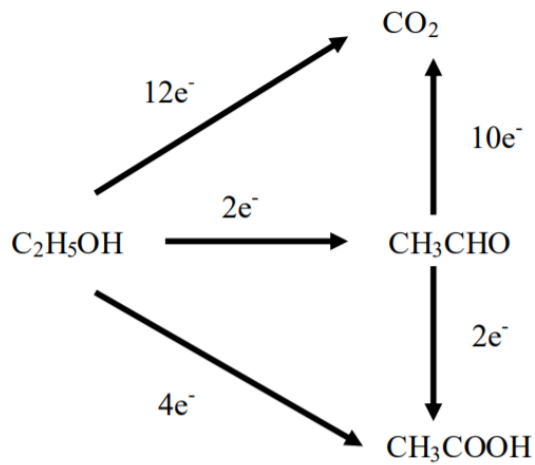
Pt對乙醇氧化還原具有極高活性，且在鹼性環境下，易將毒化物CO氧化為CO₂，但CO容易吸附在Pt觸媒上，容易毒化觸媒進而造成電池效率降低。同時由於Pt是貴金屬，一般會選擇加入其他金屬製成合金觸媒，提升觸媒穩定性並降低材料成本。

製作Pt合金觸媒之研究通常選用Pd、Rh、Ag、Co、Cu、Sn等材料，而在進行乙醇氧化反應(Ethanol Oxidation Reaction)測試觸媒能力時，以Pt及Sn為最佳。Sn具高親氧性，能加速反應中間產物的氧化，從而達到穩定觸媒的效果。因此本研究選擇由此處起步，使用Pt和Sn進行後續實驗。

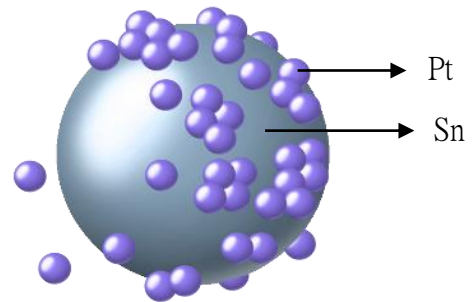
(四) 內核—外殼奈米粒子(Core-Shell Nanoparticle)

如同字面意義，內核—外殼奈米粒子由一奈米級核心和外殼組成(圖二)，通常以「A@B」表示以A為外殼B為內核之奈米合金粒子兩者之間由化學鍵連接，展現出單一奈米粒子複雜的研究性，同時也能控制此類結構而產生不同的性質。和一般平面結構的粒子不同，其具有接觸面積較大之優點，Donglu Shi, Zizheng Guo與Nicholas Bedford(2015)指出，奈米級外殼能改善核的穩定性、表面活性和分散性，殼也能以相對穩定的性質減少核的物理、化學變化^[10]。因為此種性質，多數使用Pt和Sn製作內核—外殼奈米粒子的科學家選擇以Pt作為內核，我們反其道而行，決定嘗試以

Sn 為內核，一方面大幅降低貴金屬 Pt 的消耗，也提升Pt和乙醇接觸反應的面積。



(圖一，林星榮，2013^[2])



(圖二，非按照真實比例繪製)

貳、研究目的

一、建立油相法核-殼型鉑錫 (Pt@Sn) 金屬觸媒製備

(一) 不同前驅物之比較

(二) 反應溫度之比較

(三) 加熱時間

(四) 不同嵌合劑之比較

二、比較含浸法與油相法製備核-殼型鉑錫 (Pt@Sn) 金屬觸媒之結構差異

三、探討鉑錫合金結構修飾對乙醇氧化反應的影響

參、研究設備及器材

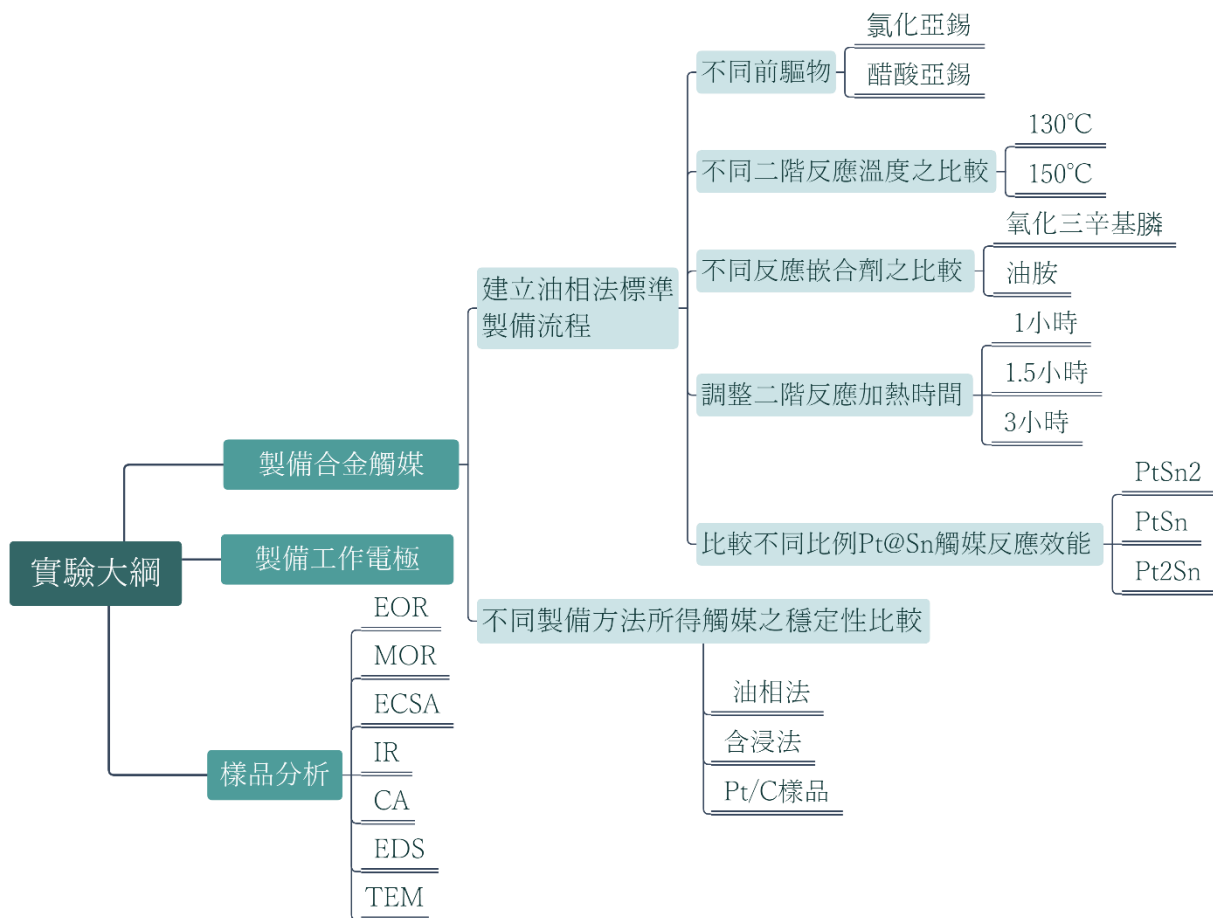
一、藥品

醋酸亞錫	氯鉑酸化合物 (99.9%)	油胺	油酸
$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	H_2PtCl_6	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$
氯化亞錫	氧化三辛基磷	正己烷	乙醇
SnCl_2	$\text{C}_{24}\text{O}_{51}\text{OP}$	C_6H_{14}	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
全氟酸樹脂	氫氧化鉀	硼氫化鈉	碳黑
Nafion	KOH	NaBH_4	Carbon Black
氮氣	去離子水		
N_2	H_2O		

二、設備及器材

三頸燒瓶	燒杯	秤量紙	滴管	針筒、針頭
電磁攪拌器	數位恆溫控制器	封口膜	鐵氟龍膠帶	精密電子天平
可調式微量吸管	樣本瓶	離心機	超音波震盪器	玻璃碳電極
甘汞電極	白金絲	三極式電解槽	錐形瓶	真空抽濾裝置
能量散射光譜儀	掃描式電子顯微鏡	傅立葉轉換	穿透式	
		紅外光譜儀	電子顯微鏡	

肆、研究過程或方法



一、製備鉑錫合金觸媒

(一) 含浸法製備

1. 取 8mg 之碳黑與 50ml 去離子水加入錐形瓶中並以超音波震盪 30 分鐘
2. 依照不同比例加入理論總產量為 20mg 之金屬前驅物（氯化亞錫和氯鉑酸化合物）
3. 加入過量硼氫化鈉溶液，以超音波震盪 30 分鐘
4. 將錐形瓶中的液體經由抽濾裝置過濾後將濾紙上之粉體自然風乾

(二) 油相法核-殼型鉑錫（Pt@Sn）金屬觸媒製備

1. 合成Sn內核
 - (1) 依所需比例取醋酸亞錫加入三頸燒瓶中
 - (2) 在三頸燒瓶中加入 9.5ml 油胺及 1.5ml 油酸
 - (3) 將三頸燒瓶放入加熱裝置，通入氬氣並密封瓶口
 - (4) 開啟電磁攪拌器並以數位恆溫控制器控制溫度與加熱時間等參數後開始加熱

2. 合成Pt外殼

- (1) 依所需比例取氯鉑酸化合物加入嵌合劑，以超音波震盪 30 分鐘至完全溶解
- (2) 第一階段降溫後將步驟 2. (1) 配置之溶液加入三頸燒瓶並以穩定溫度持續加熱

3. 製成金屬觸媒粉末

- (1) 加熱階段結束後加入適當正己烷
- (2) 以離心機轉速 6300rpm 離心 10 分鐘，取出後倒掉上清液
- (3) 在離心管中加入適當正己烷，以超音波震盪至金屬產物分散均勻
- (4) 重複步驟 3. (2) 和 (3)，共三次
- (5) 將理論產量總重 40%之碳黑與離心管中液體置入燒杯中封口後，以超音波震盪 30 分鐘使其分散均勻
- (6) 以離心機轉速 6300rpm 離心 10 分鐘，取出倒掉上清液後自然風乾

二、工作電極製備

(一) 觸媒漿料製作

1. 取 10mg 之觸媒粉體與 2ml 乙醇、3ml 去離子水置入樣本瓶中
2. 超音波震盪 30 分鐘使其分散均勻
3. 加入 3 μ l 全氟酸樹脂再超音波震盪 30 分鐘

(二) 以微量吸管吸取 7 μ l 觸媒漿料滴在玻璃碳電極上，重複五次（共 35 μ l）

三、循環伏安法（Cyclic Voltammetry, CV）電化學分析

(一) 氫吸脫附（Electrochemical Catalyst Surface Activity, ECSA）

1. 配置 1M 氫氧化鉀溶液
2. 取 20ml 溶液通入氫氣 30 分鐘
3. 將溶液置入電解槽，以甘汞電極為參考電極，白金絲為輔助電極
4. 開啟恆電位儀，設定以下實驗參數

起始電位	-900mV
終點電位	600mV
掃描速率	10mV/s

(二) 乙醇氧化反應 (Ethanol Oxidation Reaction, EOR)

1. 配置 1M 氫氧化鉀+1M 乙醇溶液
2. 取 20ml 溶液通入氮氣 30 分鐘
3. 將溶液置入電解槽，以甘汞電極為參考電極，白金絲為輔助電極
4. 開啟恆電位儀，設定以下實驗參數同步驟 (一) 4.

(三) 甲醇氧化反應 (Methanol Oxidation Reaction, MOR)

1. 配置 1M 氫氧化鉀+1M 甲醇溶液
2. 取 20ml 溶液通入氮氣 30 分鐘
3. 將溶液置入電解槽，以甘汞電極為參考電極，白金絲為輔助電極
4. 開啟恆電位儀，設定以下實驗參數同步驟 (一) 4.

四、計時安培法 (Chronoamperometry, CA) 電化學分析

(一) 配置 1M 氫氧化鉀+1M 乙醇溶液

(二) 取 20ml 溶液通入氮氣 30 分鐘

(三) 將溶液置入電解槽，以甘汞電極為參考電極，白金絲為輔助電極

(四) 開啟恆電位儀，設定以下實驗參數

電位	-200mV
採樣間隔	0.1s
掃描時間	3600s

五、傅立葉轉換紅外光譜 (Fourier-transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 分析

紅外線光譜儀是利用待測物 (如分子、離子、自由基等) 在吸收紅外線電磁波的能量時被激發至激發態後釋放紅外光電磁波，產生電子在基態時分子的純轉動、純振動、或轉動振動的能量變化。

本實驗在-600mV 到 400mV 區間中，每掃描一次電壓增加 100mV，每次兩分鐘，以進行乙醇氧化反應，溶液為 1M 氫氧化鉀+1M 乙醇溶液。

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

將經過加速和聚集的電子束投射到非常薄的樣品上，使電子與樣品中的原子碰撞而改變方向，從而產生立體角散射，可以形成明暗不同的影像。

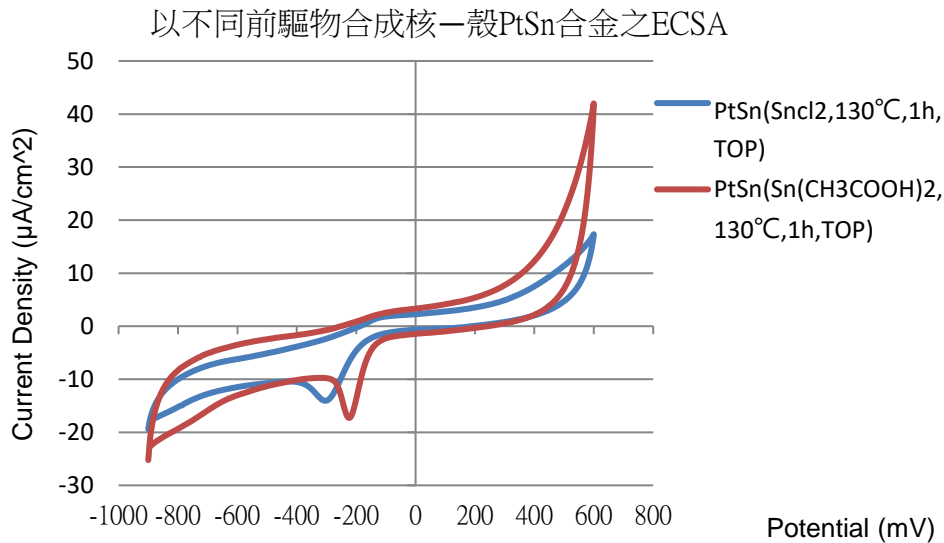
七、 能量散射光譜 (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) 分析

以高能電子束打入樣品，樣品的內層電子游離，經外層電子填補內層空缺，同時釋放電磁波，經由計算可得知內層電子與外層電子之能量差，藉此達到定性、定量分析。

伍、 研究結果

一、 建立標準油相法製備核—殼形觸媒流程

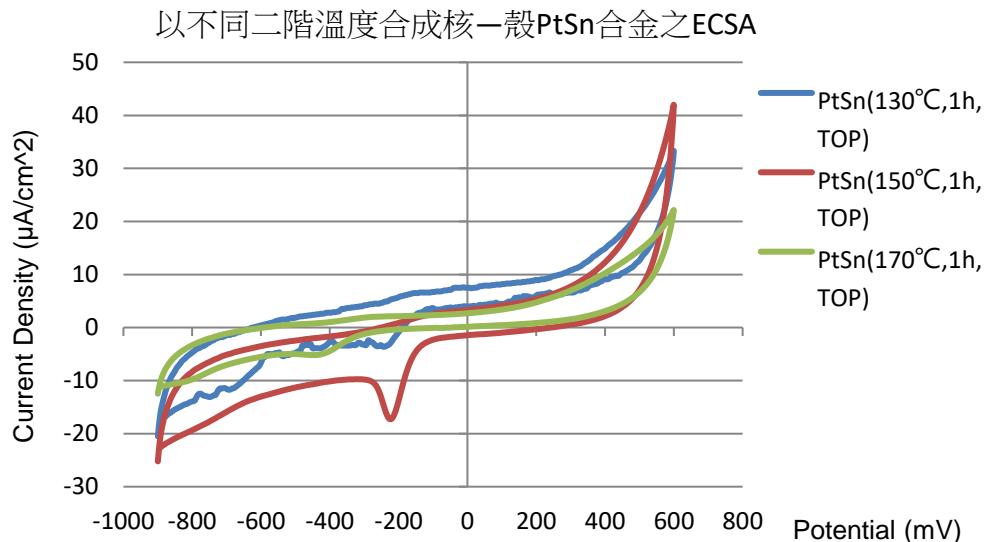
(一) 不同前驅物的比較



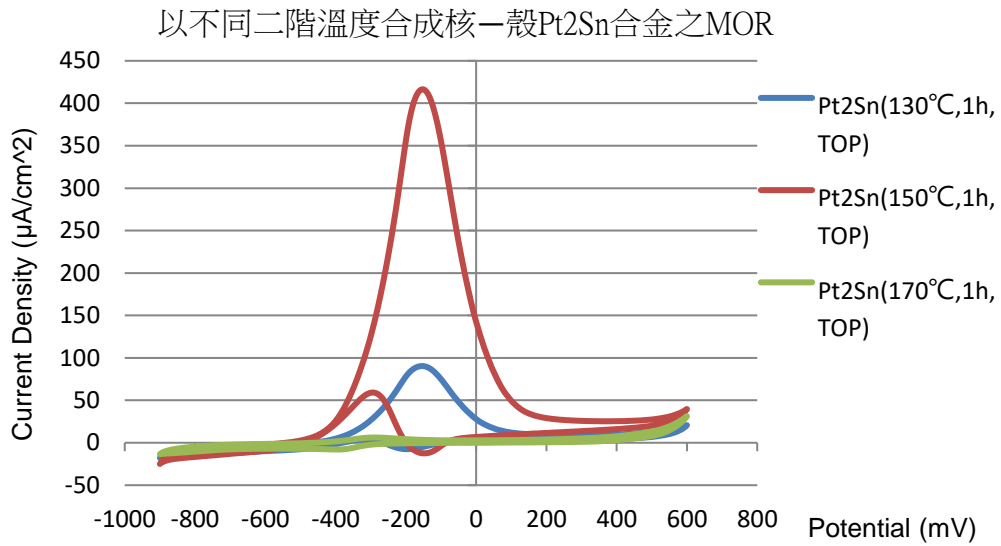
圖三

由圖三可得，以 $\text{Sn}(\text{COOH})_2$ 作為前驅物反應峰值較高，於下半部-200mV 處的金屬還原峰較為明顯，因此我們選擇以此材料進行後續實驗。

(二) 反應溫度之比較



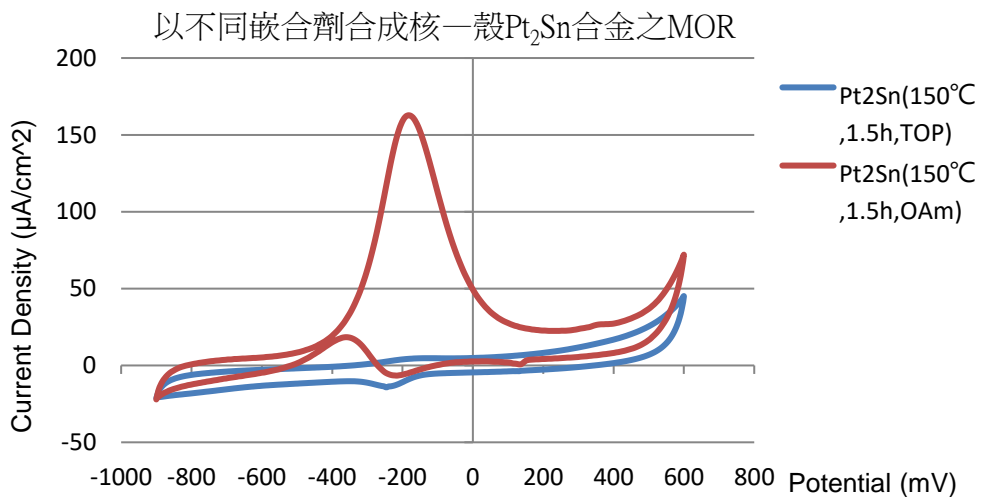
圖四



圖五

根據文獻，甲醇氧化反應中，鉑錫合金並不能有效的提升催化效益，因此我們能將 MOR 之 CV 圖譜中的氧化峰視為一種合金中Pt含量的指標。金屬還原反應為吸熱反應，佐以圖四、圖五由數據峰值高度判斷可知，反應溫度高有助於進行合成，而金屬於合成過程中在溫度過高的狀況下容易還原過快導致金屬分布不均，且合成成本較高不利生產，因此後續研究將二階段加熱溫度改定為 150°C。

(三) 不同嵌合劑之比較

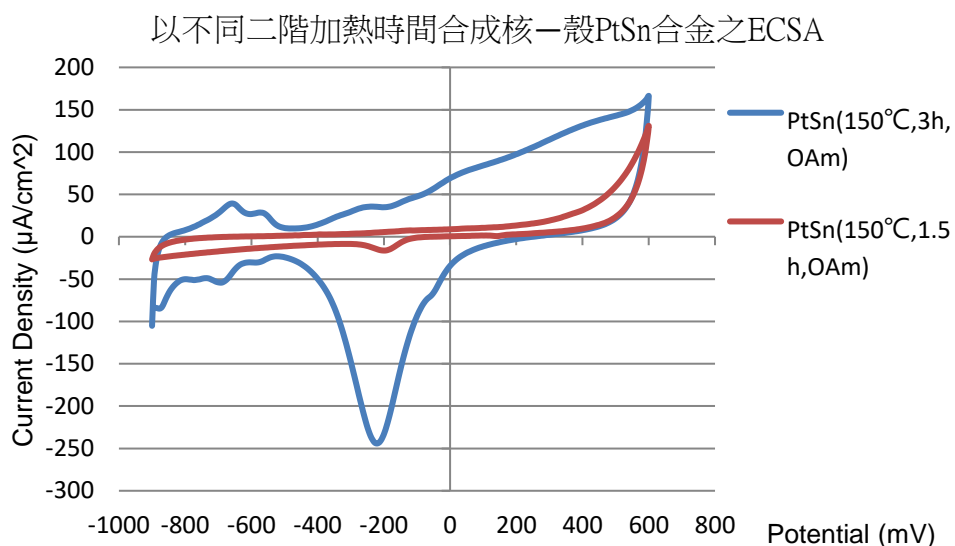


圖六

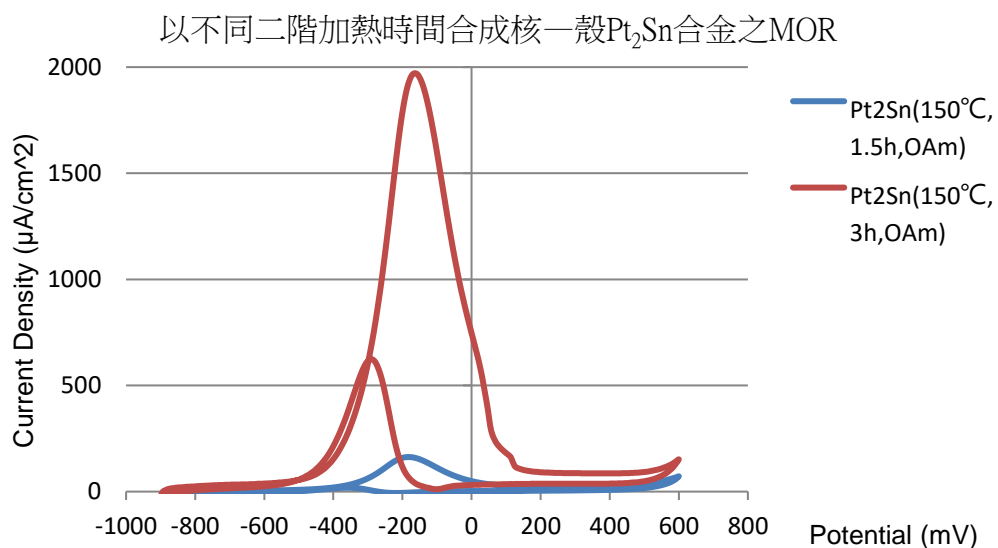
於圖六可見在使用油胺 (OAm) 作為嵌合劑的合成方法中，約-200mV 和-400mV 的氧化還原峰比使用氧化三辛基膦 (TOP) 高上許多，是因 TOP 作為嵌合劑對 Pt 之

吸附力過大，相對阻擋了Pt金屬的還原與吸附，而油胺對 Pt 之吸附力較小，利於本實驗進行，因而在後續實驗改用油胺作為嵌合劑協助合成。

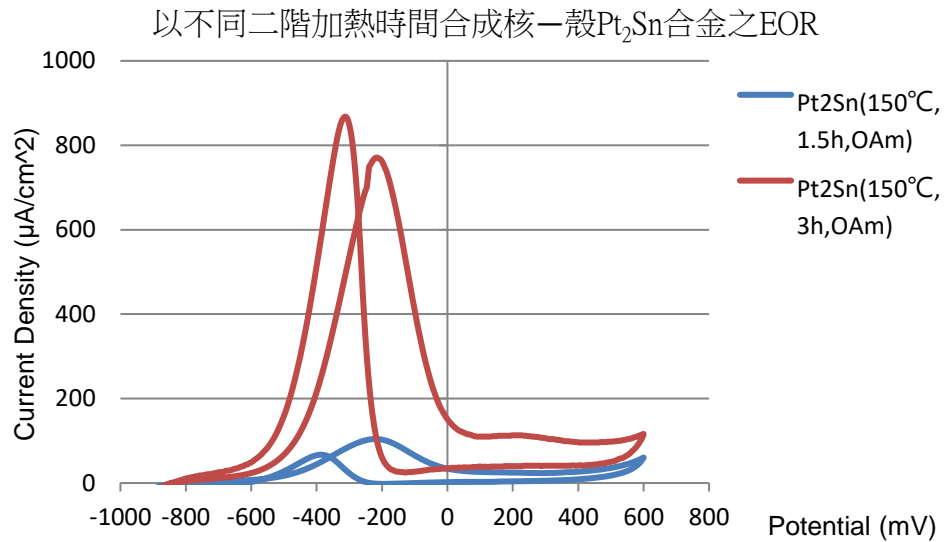
(四) 調整加熱時間



圖七



圖八

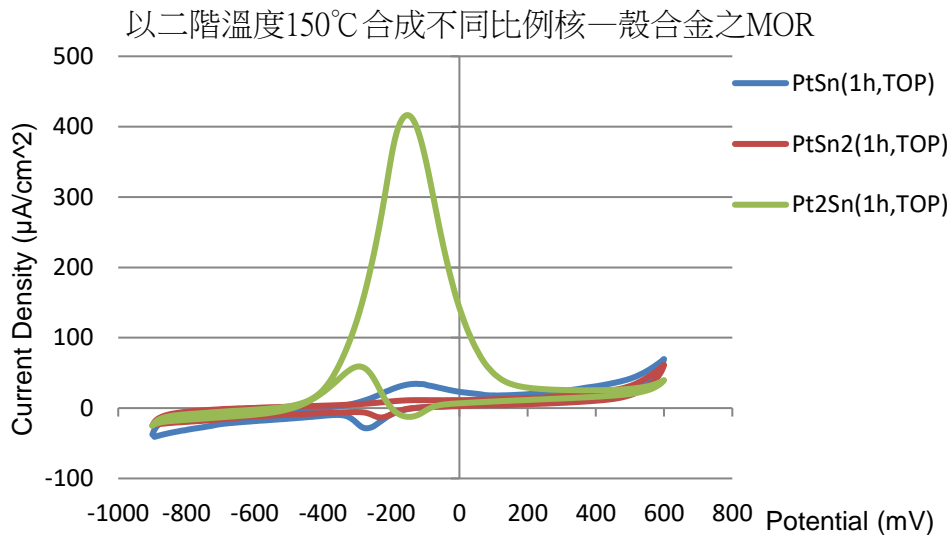


圖九

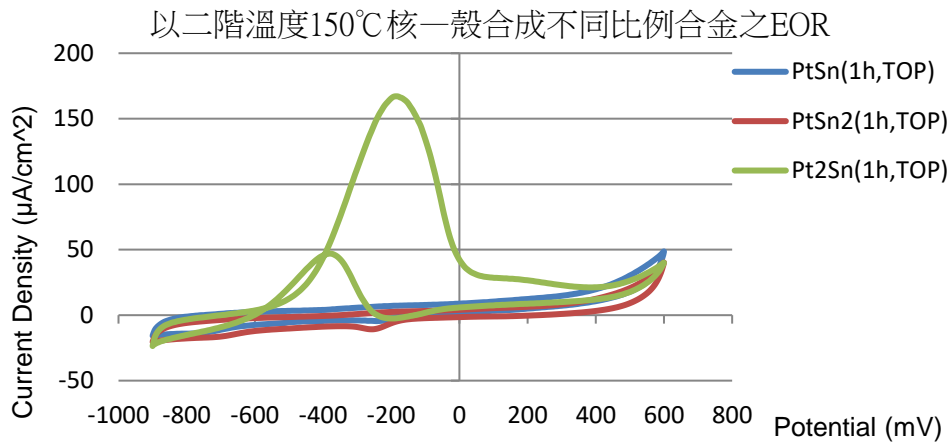
將反應時間拉長為 1.5 小時、3 小時後，觸媒樣品的合成效果皆有顯著成長，以三小時為最佳。在圖七下半部分約 200mV 處，合成時間 3 小時的PtSn合金觸媒各峰值明顯較強，而後續增加Pt金屬比例合成之Pt₂Sn反應程度（圖八、圖九）同樣大幅超越 1.5 小時之觸媒樣品。

綜合以上實驗，我們得出一套油相法合成流程。

二、比較不同比例Pt@Sn觸媒之反應效能



圖十



圖十一

從以上圖十、圖十一可知，觸媒的反應活性主要依賴Pt，其比例多寡對工作效率有顯著影響。在本研究所選用之比例中，Pt₂Sn 最利於進行氧化還原反應，PtSn₂ 最差。

三、合成之觸媒樣品鑒定

(一) EDS 元素比例分析

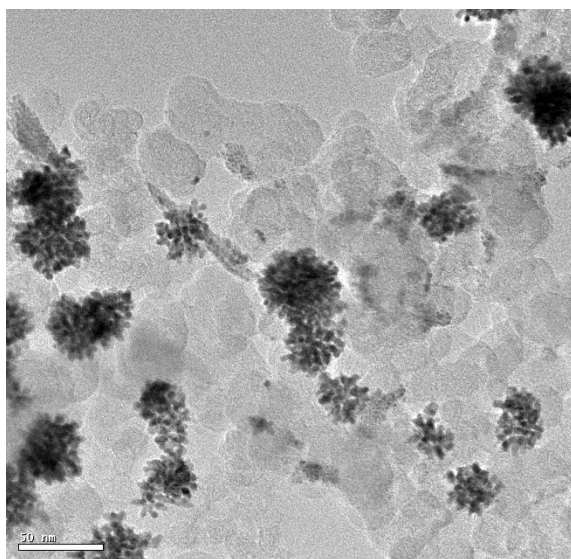
	Pt		Sn	
	Wt%	Mole%	W%	Mole%
Pt@Sn	64.1%	52.1%	35.9%	47.9%
PtSn (含浸法)	66.6%	54.9%	33.4%	45.1%

表二

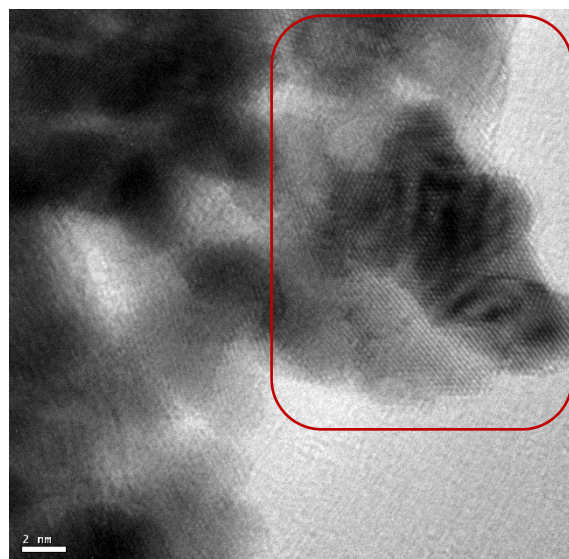
由上表（表二）可知，兩種樣品Pt：Sn=1:1 且誤差在 5%以內。

(二) TEM 樣品粉體微觀放大影像

1. Pt@Sn



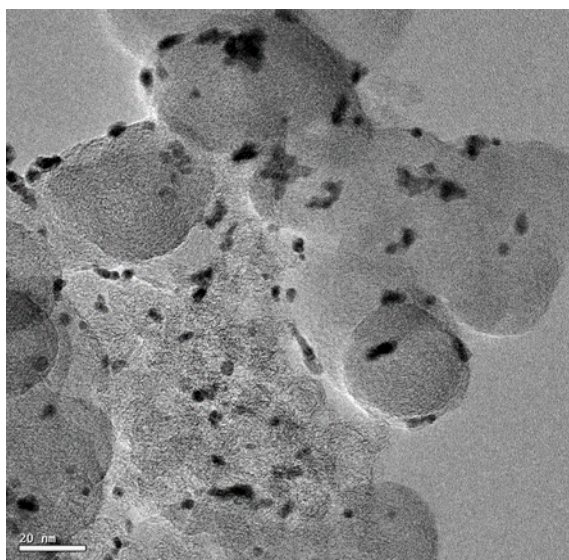
圖十二



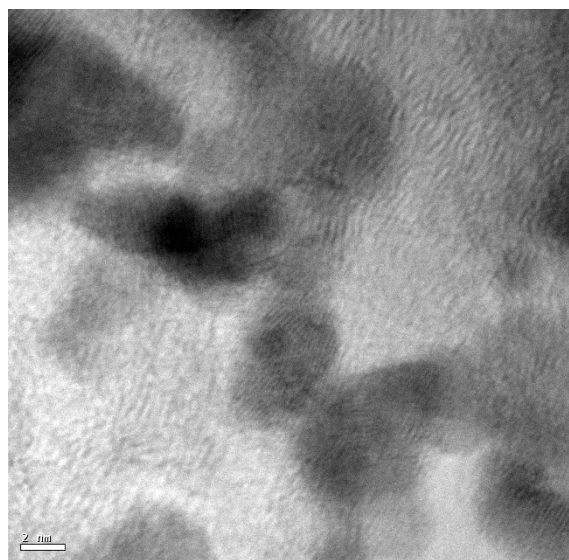
圖十三

圖十二和十三分別為 Pt@Sn 觸媒粉體在 TEM 下放大 60,000 倍與 800,000 倍的影像，左下角比例尺分別為 50nm 和 2nm。由圖我們可以看到合金觸媒呈明顯的球型結構，且顆粒邊緣較中心部分深，推得其核殼結構。

2. PtSn (含浸法)



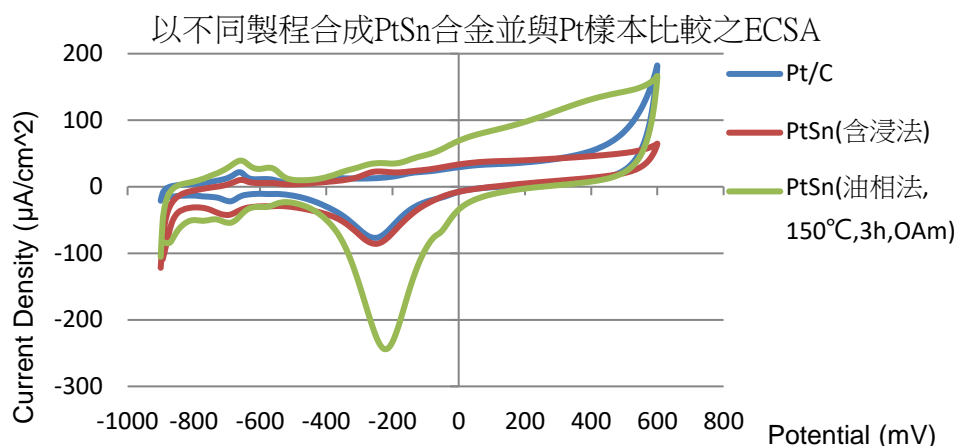
圖十四



圖十五

圖十四和十五分別為含浸法所製觸媒粉體在 TEM 下放大 120,000 倍與 800,000 倍的影像，左下角比例尺分別為 20nm 和 2nm，由圖可以看到觸媒於碳上較為分散，且顆粒形狀各有不同。

(三) 循環伏安法之氫吸脫附 (ECSA) 圖表分析



圖十六

觀察圖十六上半部，發現以油相法製成之核殼鉑錫金屬觸媒（以下以Pt@Sn表示）之氫吸附峰面積（約-650mV處）較Sn之氧化峰面積（約-250mV處）大，而含浸法所製成的無特定結構結合之鉑錫合金觸媒氫吸附峰面積較Sn之氧化峰面積大，根據文獻，可以由其峰的面積推得觸媒之表面活性面積且兩者成正相關^[4]，此現象可說明本研究中Pt@Sn觸媒樣品Pt在Sn外層之結構。

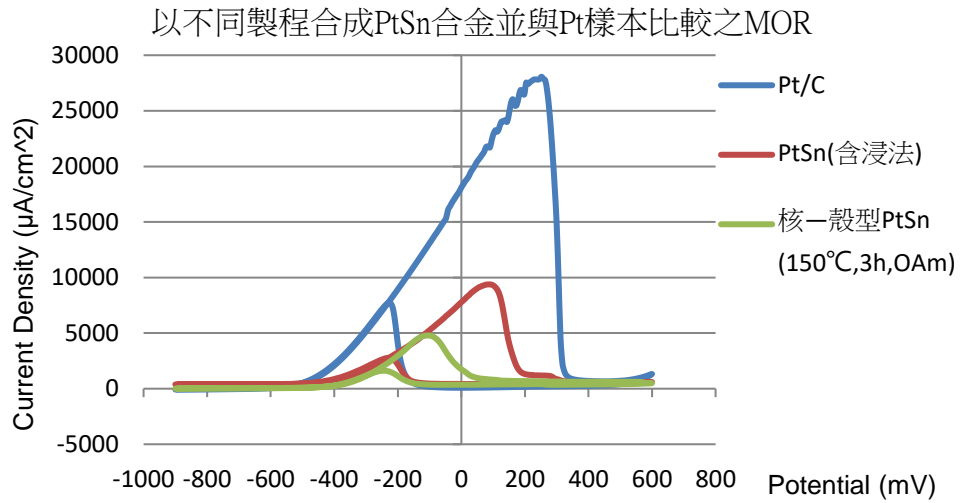
四、比較含浸法與油相法置備鉑錫合金之結構差異

(一) 循環伏安法電化學分析

1. 氫吸脫附 (ECSA)

依圖十六曲線可知，氫吸附峰的面積大小順序為Pt@Sn>Pt/C>PtSn，顯示油相法所製之Pt@Sn金屬可提供較大之反應活性面積。

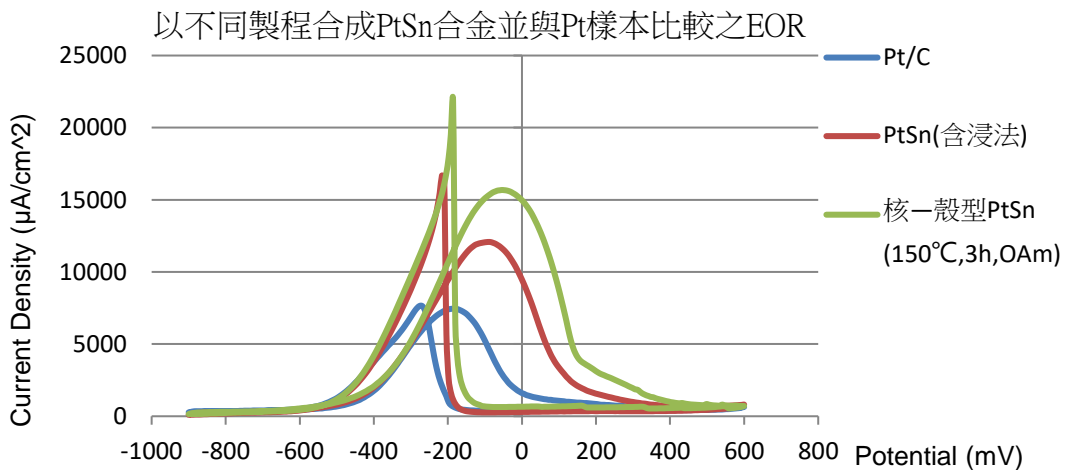
2. 甲醇氧化反應 (MOR)



圖十七

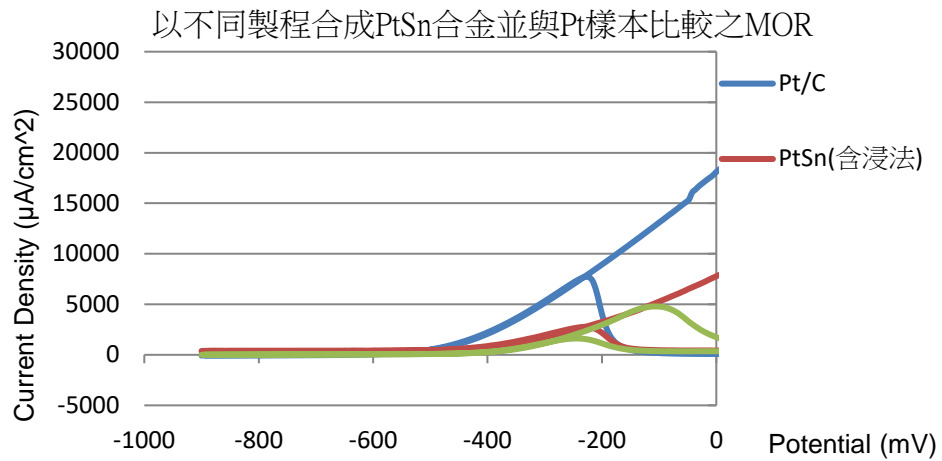
上圖中，Pt 之氧化峰明顯大於其他兩者，與鉑錫合金無法提高Pt之催化效益之理論相符。

3. 乙醇氧化反應 (EOR)

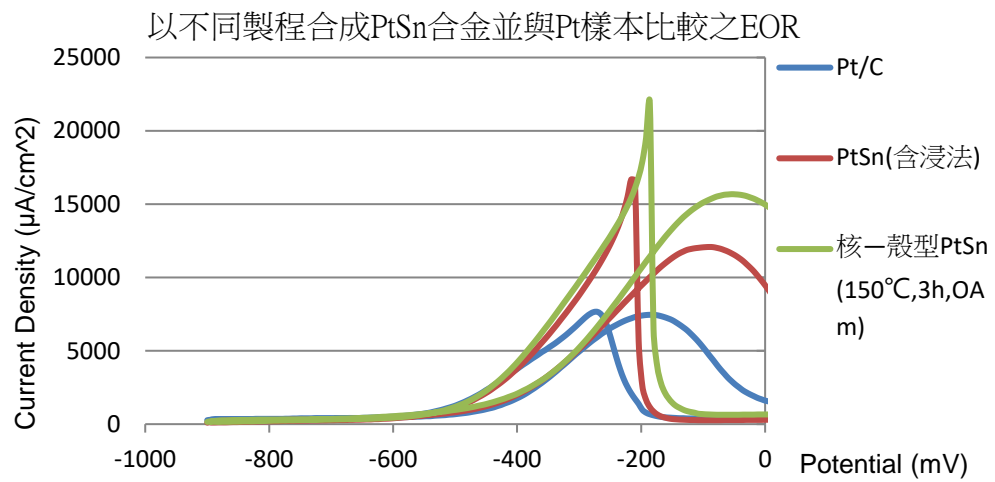


圖十八

由圖十八可見，含浸法合成結果雖已高於一般Pt金屬觸媒，Pt@Sn由於其特殊構造，催化效果更佳。



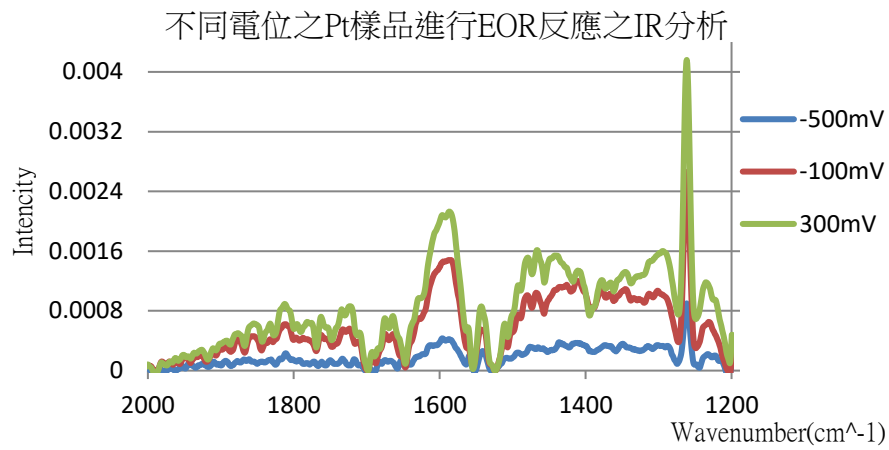
圖十九



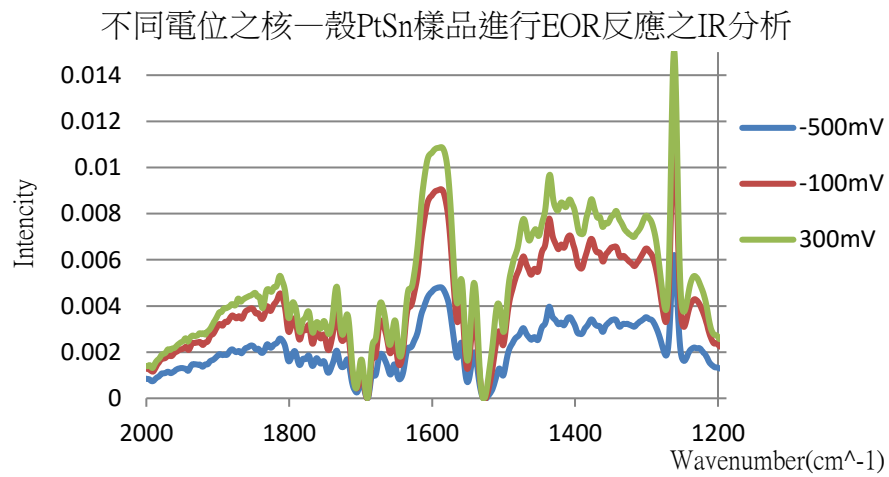
圖二十

圖十九、圖二十為分別為圖十七和圖十八之局部放大圖。可以發現在 MOR 的圖表中，形成峰值順序為 Pt/C→PtSn（含浸法）→Pt@Sn，EOR 則反之。峰值的產生時間顯示氧化還原反應的發生先後，表示油相法之參與氧化反應之速率較另二者迅速。

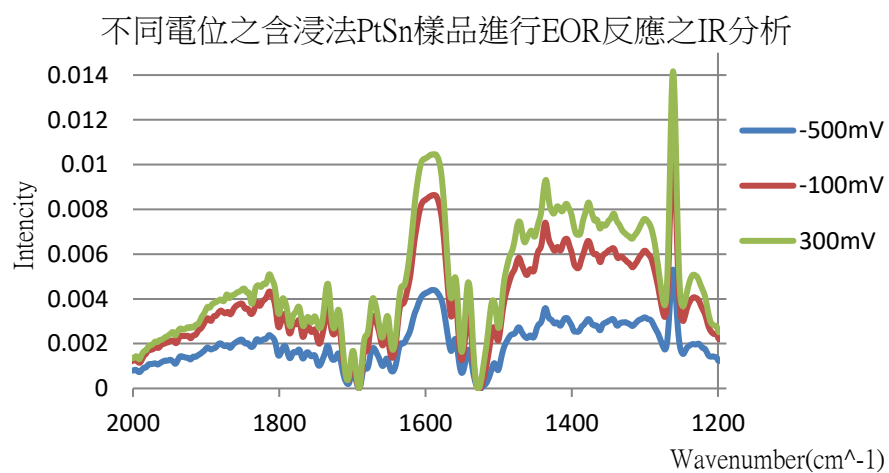
(二) 傅立葉轉換紅外光譜數據分析



圖二十一



圖二十二

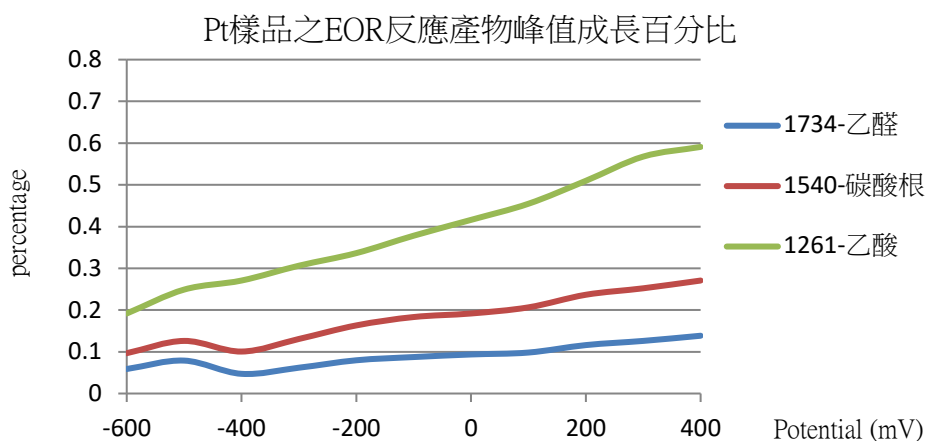


圖二十三

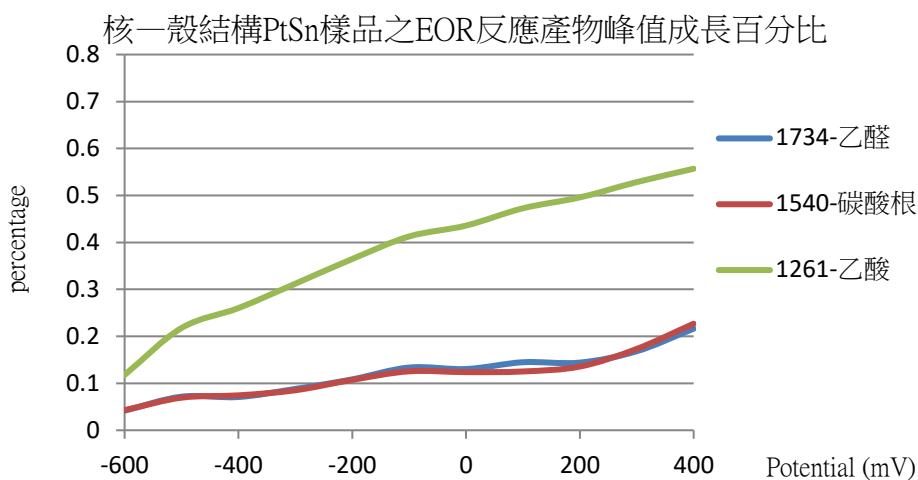
圖二十一至二十三為 IR 分析之總覽，將每不同電壓測定之結果和背景資料校準後，為求數據清晰，圖二十四至二十六僅取三數據進行比較，佐以圖二十七至圖

二十九比較，可得三者訊號強度皆以Pt@Sn>PtSn(含浸法)>Pt，而訊號大小同樣隨電位增加上升。

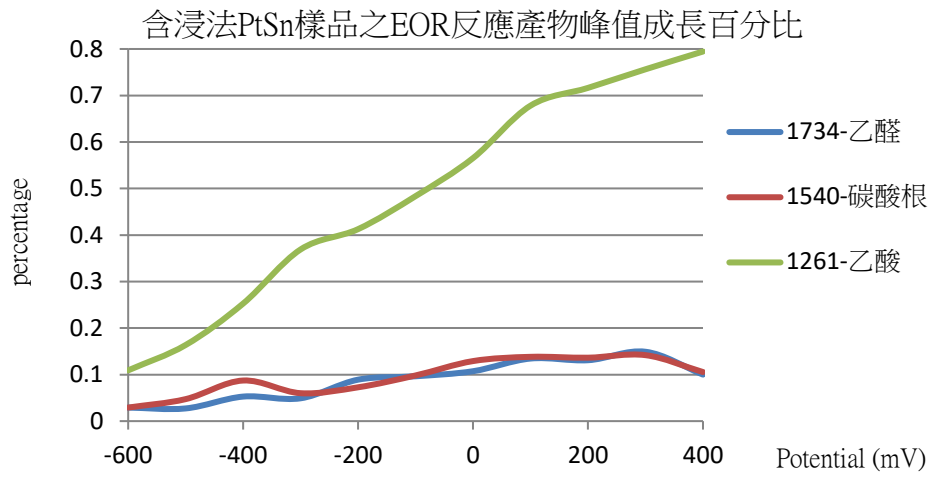
圖二十七至二十九為 IR 測定中特定波長的峰值成長比率以及不同電位之作圖，可見含浸法樣本的乙酸訊號成長最高，而核一殼結構次之。



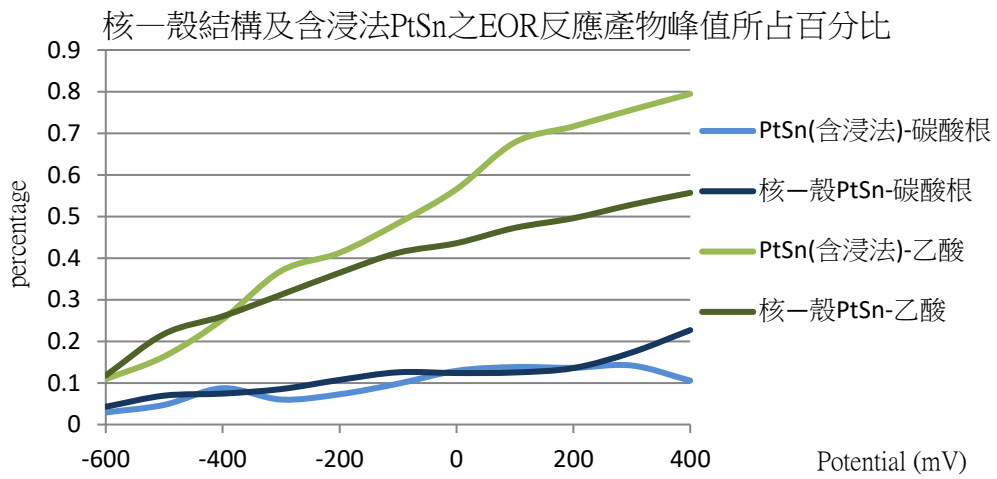
圖二十四



圖二十五

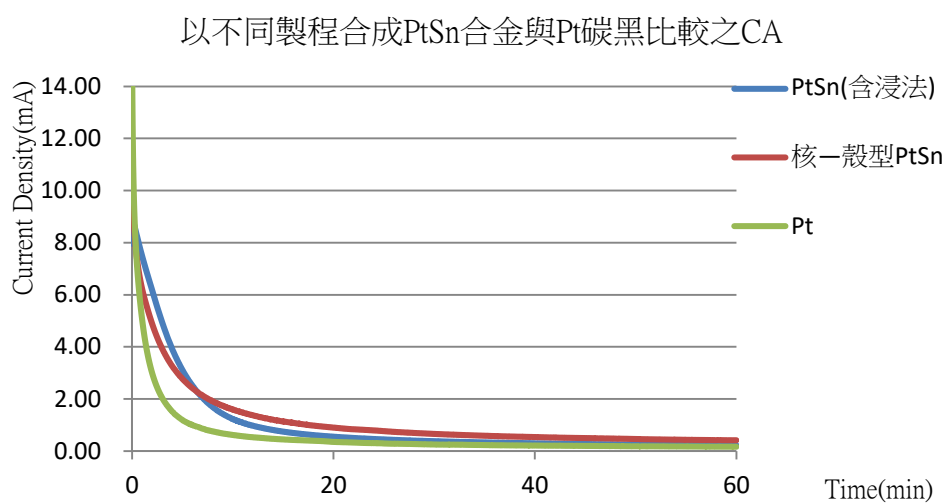


圖二十六

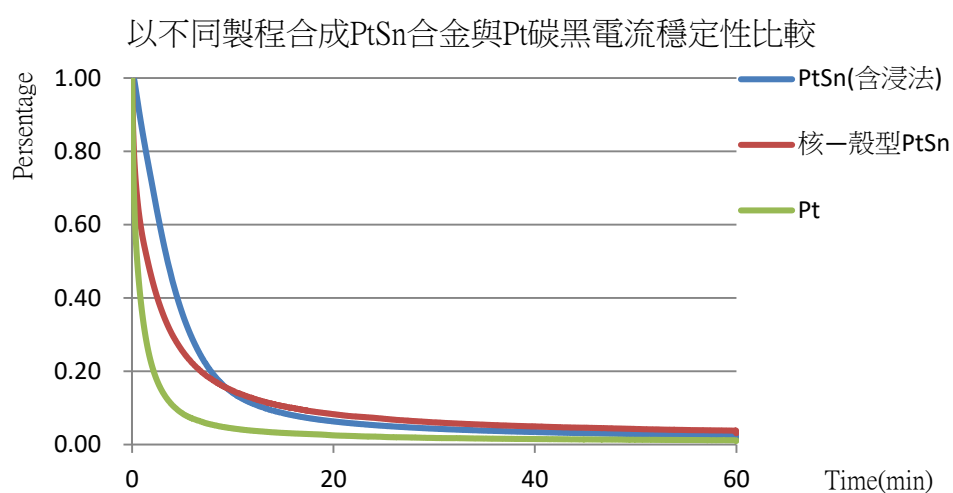


圖二十七

(三) 計時安培法 EOR 圖表分析



圖二十八



圖二十九

由圖二十八、二十九也可得 Pt@Sn 長期穩定性較另外兩者優良。而兩種鉑錫合金樣品產生的交點將於討論處探討。

陸、討論

一、建立核-殼鉑錫 (Pt@Sn) 金屬觸媒之標準流程

由研究結果圖三至圖九可見，我們將進行油相法時使用的前驅物、第二階段加熱溫度、加熱時間及嵌合劑分別調整後得到此結論：以Sn (CH₃COOH)₂作為前驅物，在第一階段以 180°C 持溫一個半小時後，第二階段採 150°C 持溫三小時，兩階段之間為了使Pt金屬分散加入可以吸附Pt之嵌合劑選用油胺。

從此可以發現，在不致使金屬過於快速還原吸附於瓶壁上的溫度範圍內，反應溫度愈高，越能促進Pt@Sn形成，反應時間的增加、選擇吸附力較低之嵌合劑也能間接增加Pt形成外殼結構的機會。而前驅物則因SnCl₂容易吸收空氣中水分，水和空氣皆為影響合成因素，會導致樣品產生雜質，且合成使用之溶劑油胺、油酸皆為油類液體，不和水互融，也可能使金屬難以還原或吸附。

二、含浸法製備之鉑錫合金觸媒（以下以PtSn表示）與自製核-殼鉑錫（以下以Pt@Sn表示）金屬觸媒之比較

圖十二為在 1M KOH / 20mL 溶液下進行 ECSA 之 CV 圖譜，如圖所示，圖形上半部 -600mV 的位置有一個峰，代表氫的吸附，在約-250mV 的位置也有一個峰，為Sn之氧化峰；圖形下半部約-600mV 的位置有一個峰代表氫的脫附峰，約-200mV 的位置的峰為金屬還原峰。根據文獻可知PtSn觸媒合金的活性反應面積主要由Pt提供^[4]，而氫之脫附為乙醇氧化反應之第一步，觀察圖十六氫吸附峰的面積大小順序為Pt@Sn>Pt/C>PtSn，顯示油相法所制之Pt@Sn金屬可提供較大之反應活性面積，證實核-殼 (Pt@Sn) 球形合金結構能夠提供較大的反應活性面積，而含浸法所製之鉑錫金屬觸媒則可能因為其不規則的合金結構，導致Pt上的反應活性位置被Sn所屏蔽^[4]。

圖十八為在1M KOH+1M EtOH/20ml溶液下進行 EOR 之 CV 圖譜，圖中可以看到兩個氧化峰，正向掃描的氧化峰為主要乙醇氧化反應之氧化峰，負向掃描之氧化峰為未完全反應之乙醇及中間產物氧化的反應，根據文獻^[1]，採用以下幾個在討論 EOR 之 CV 圖表時常用之數據進行分析：

	Pt/C	PtSn	Pt@Sn
正向掃描峰 電流密度值 I_f (μA)	7455	12080	15680
(峰電位-起始電位) / I_f	0.0354	0.0346	0.0279
起始電位 (mV)	-450	-468	-492
$I_{0.4}$ (μA)	1725	1960	2040

從上表可以看到(峰電位值-起始電位) / I_f 之大小順序為 Pt@Sn<PtSn<Pt/C，其值越低表示越快達到峰電位值，觸媒活性越佳。起始電位之大小順序為Pt@Sn<PtSn<Pt/C，陽極之起始電位較低表示觸媒有效降低了活化能，使反應可在較低電位開始進行。 I_f 值的大小順序為Pt@Sn>PtSn>Pt/C，說明Pt@Sn的活性及反應效能優於其他二者，由 ECSA 的結果可知造成此一現象的原因之一為Pt@Sn金屬觸媒較PtSn金屬觸媒提供較大之反應活性面積。 $I_{0.4}$ 的大小順序為Pt@Sn>PtSn>Pt/C，在其他文獻中提到，乙醇的吸附會發生在電壓約為-400 mV 的時候，因此-400 mV 是乙醇吸附在觸媒上的吸附電位，因此觀察 $I_{0.4}$ 的值可判斷乙醇吸附的難易程度^[4]，與上述Pt@Sn金屬合金觸媒與含浸法所製之PtSn金屬觸媒比較後，得出之反應活性面積較大及在較低電位就能產生反應之結論相符。

圖二十一、二十二、二十三為以不同電壓進行 EOR 之 IR 圖譜，我們可以看到分別在 1261cm^{-1} 、 1542cm^{-1} 、 1728cm^{-1} 的位置有三個峰分別對應到的是乙醇氧化反應的三個產物乙酸、乙醛及二氧化碳溶於水後的碳酸根，在我們的 IR 實驗裝置槽中並無氣密或真空設計且溶液中的二氧化碳測定較為不準確，故二氧化碳在 2200cm^{-1} 的訊號無參考價值，由圖可見上述所提到之各項產物對應的訊號都隨著電壓上升而上升，證明了在反應期間確實有這些產物產生，並且隨著電壓的增加，各項產物的量也隨之增加。圖二十四、二十五、二十六為不同樣品的 EOR 反應產物之 IR 峰值百分比，由圖可以看到兩種鉑錫合金的乙酸峰值成長率皆大於純Pt，與鉑錫合金使乙醇較容易氧化成乙酸之理論相符，比較三張圖的碳酸根峰值曲線，在-600mV 到 100mV 區間，兩種鉑錫合金的碳酸根成長比率都小於純Pt，但是在後半段 100mV 到 400mV 區間，Pt@Sn相較其他兩者有明顯的上升趨勢，推測Pt@Sn金屬觸媒可以使中間產物(例：CO)較容易氧化為二氧化碳。由以上討論已知Pt@Sn催化效益較佳，但圖二十七中，PtSn之乙酸比例較Pt@Sn高，Pt@Sn 之碳酸根曲線略高於 PtSn，

並且推測Pt@Sn可以使乙醇藉由 C1 途徑氧化的選擇性增加，但由於現象較小，將來可以嘗試在測量 IR 光譜時提高 EOR 反應電壓使反應更加明顯或以氣相層析儀再次進行產物分析。

圖二十八、二十九為使用計時安培法進行 EOR 所得之時間—電流關係圖，由圖可以看到PtSn金屬觸媒與Pt@Sn金屬觸媒所測得的 EOR 電流衰減比率皆明顯小於純Pt，且在前十分鐘，PtSn的衰減比率小於Pt@Sn，但在十分鐘後，Pt@Sn的電流衰減趨於平緩，PtSn相較之下持續衰減，推測因為Pt@Sn的表面Pt含量較多使前期衰減迅速，後期推測因Pt@Sn的核—殼形特殊結構提供其較好的穩定性及氧化中間產物的能力，與 IR 所得之結果相符。

柒、結論

- 一、本研究中，以醋酸錫做為前驅物，二階溫度 150°C 持溫三小時，油胺做為嵌合劑進行油相法製出之核—殼形鉑錫金屬觸媒合成效果最好。
- 二、由於合金觸媒中主要參與乙醇催化反應的是Pt金屬，因此在本研究選定之三種比例合金中Pt₂Sn之表現力平均優於PtSn及PtSn₂，即Pt：Sn=1：0.5~2 的範圍中Pt含量越高，活性越大。
- 三、內核—外殼型鉑錫合金粒子之球形結構可以有效的提升反應活性面積，同時改善無特定結構合成之鉑錫合金中Pt可能被Sn屏蔽的問題。
- 四、由計時安培法得到之時間—電流曲線，可知核—殼結構之Pt@Sn樣品在長時間下之穩定性較含浸法PtSn所和Pt樣品佳。
- 五、推測內核—外殼型鉑錫合金粒子Pt@Sn可以使乙醇經由 C1 途徑氧化為二氧化碳之比例增加。
- 六、對比Pt/C和含浸法製作之PtSn觸媒樣品，調整後之核—殼形鉑錫金屬樣品活性最佳，可使乙醇氧化反應之起始電位降低同時可維持鉑錫合金觸媒的穩定度，在催化乙醇氧化反應方面較具優勢。

捌、參考資料與其他

一、未來展望

- (一) 透過 X 射線光電子能譜 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 及 X 射線繞射分析 (X-ray diffraction analysis, XRD) 儀器深入了解所製之核-殼型鉑錫 (Pt@Sn) 金屬觸媒之確切表面組成架構。
- (二) 找出油相法核-殼型鉑錫 (Pt@Sn) 金屬觸媒製備所得乙醇氧化反應中起始電位較低的原因。
- (三) 在測量 IR 光譜時提高 EOR 反應電壓以期看到較明顯的反應或以氣相層析儀再次進行產物分析，進一步證實乙醇氧化路徑改變之推測。
- (四) 詳細計算使用核-殼型鉑錫 (Pt@Sn) 合金作為觸媒之質量活性與表面活性。
- (五) 尋找更多修飾核-殼型鉑錫 (Pt@Sn) 金屬觸媒顆粒微表面的可能性。

二、文獻資料

- [1] 葉耕余 (2008 年)。鉑系多元觸媒應用於直接甲醇與直接乙醇燃料電池電極活性探討。臺北：國立臺灣師範大學化學系。
- [2] 林星榮 (2013 年)。乙醇電氧化在過度金屬上反應研究。臺北：國立臺灣師範大學化學系。
- [3] 簡至廷 (2015 年)。鉑合金觸媒的乙醇氧化反應機理之探討。臺北：國立臺灣師範大學化學系。
- [4] 曾彥程 (2018 年)。鉑錫合金觸媒對於乙醇氧化反應表現與機構之探討。臺北：國立臺灣師範大學化學系。
- [5] 劉念青 (2019 年)。鉑錫與第三元金屬的三元合金觸媒對於乙醇氧化反應表現與機構之探討。臺北：國立臺灣師範大學化學系。
- [6] 饒路、姜艷霞、張斌偉、游樂星、李嶺虹、孫世剛 (2014 年 4 月) 乙醇電催化氧化。化學進展, 5。
- [7] Z.X. Liang, T.S. Zhao, & J.B. Xu, L.D. Zhu. (2009) .Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. *Electrochimica Acta*.

- (54) .2203-2208.doi:10.1016/j.electacta
- [8] Xiaodong Wang., Lena Altmann., Jörg Stöver., Volkmar Zielasek., Marcus Baumer., Katharina Al-Shamery.,...Joanna Kolny-Olesiak (2013) .Pt/Sn Intermetallic, Core/Shell and Alloy Nanoparticles: Colloidal Synthesis and Structural Control.*Chemistry of Materials*.25 (8) .1400-1407.doi:10.1021/cm302077w
- [9] Christensen, P.A.,& S.W.M. Jones. (2014) .An in Situ FTIR Study of Ethanol Oxidation at Polycrystalline Platinum in 0.1 M KOH at 25 and 50 °C. *The Journal of Physical Chemistry C*.118 (51) .29760-29769.doi:10.1021/jp507689d
- [10] Donglu Shi., Zizheng Guo.,& Nicholas Bedford. (2015) .Nanomaterials and Devices A volume in Micro and Nano Technologies. (pp.293-31 5) .doi:10.1016/C2012-0-03204-8

【評語】 050215

1. 研究主題有實用性。
2. 研究方法主要以伏安法探討多項反應的催化效果。
3. 表達清晰，圖表整理有序。

建議：催化劑錫鉑合金的組成需再進一步確認。

摘要

現代各國重視環保，醇類燃料電池因此崛起，而其中最為安全的乙醇燃料電池使用之Pt金屬觸媒容易受中間產物毒化降低穩定性，因此Pt與其他金屬形成合金觸媒之相關課題具極高的研究價值。

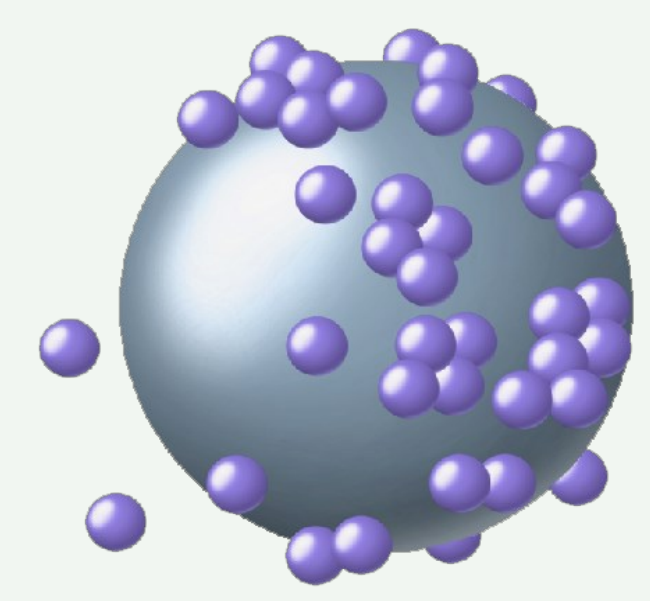
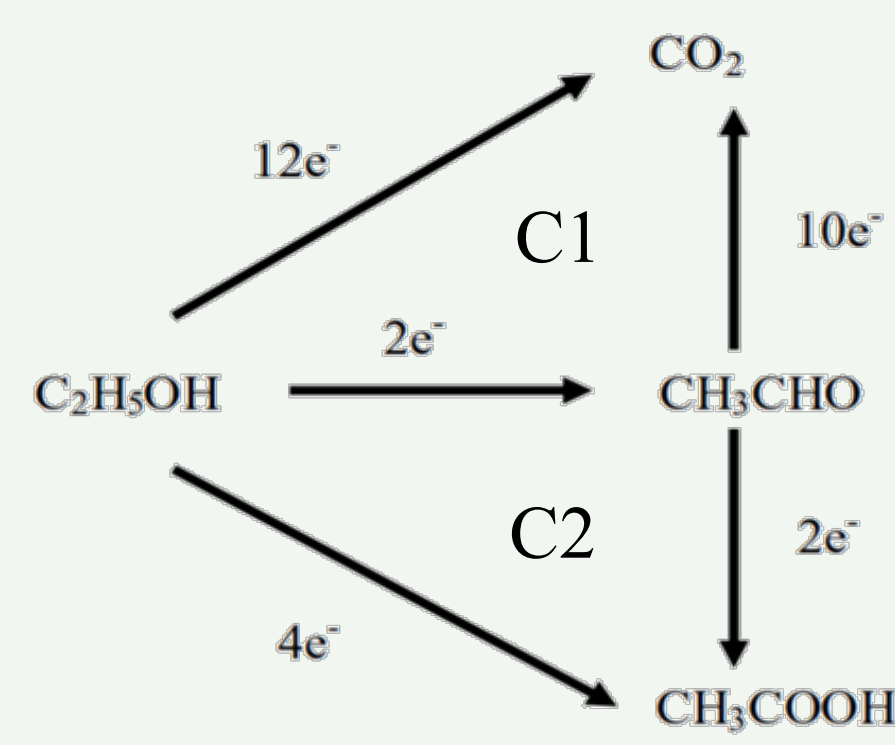
本研究主要針對鉑錫合金觸媒的結構進行探討，選用內核—外殼型奈米鉑錫合金粒子與無特定結構結合（Random-Alloy）之鉑錫合金進行比較，經由電化學圖表分析後，得到油相法合成內核—外殼型鉑錫金屬觸媒的標準流程。經過乙醇氧化反應的循環伏安法及其他分析測量方法比較後，發現本研究製成之球形內核—外殼鉑錫金屬觸媒，可以有效使乙醇在較低電位開始反應、提升乙醇氧化之反應活性及維持較長時間的穩定度，可應用於乙醇燃料電池之陽極。

壹、研究背景

一、乙醇燃料電池（Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC）

乙醇燃料電池陽極為乙醇氧化反應，涉及電子和質子的釋放轉移，以及斷裂分子的 C-C 鍵，因過程複雜，反應路徑也因催化劑不同而各異，所以沒有完全確定的反應機構，在此將其於鹼性環境下之氧化半反應列於表1。反應中，陽極之氧化主要分為C1及C2兩種路徑，C1氧化反應較完全，能釋放較多電子，但其中間產物會毒化催化該反應效果最佳之Pt觸媒，造成其穩定性下降，因此一般選擇摻入其他金屬與其混合以提升穩定性。

表1 乙醇燃料電池半反應式	
陽極	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 12\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^-$
陰極	$3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^- \rightarrow 12\text{OH}^-$
全反應	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$



（圖一，林星榮，2013） （圖二，示意圖，非依實際比例繪製）

二、內核—外殼奈米粒子（Core-Shell Nanoparticle）

此類材料由奈米級粒子組成殼與核二種構造，通常以「A@B」表示。此類結構能產生不同的性質，具有接觸面積較大之優點，外殼吸附於核上能改善核的穩定性、表面活性和分散性，殼也能以相對穩定的性質減少核的物理、化學變化（圖二）。

貳、研究目的

一、建立油相法核—殼型鉑錫（Pt@Sn）金屬觸媒製備流程

（一）不同前驅物之比較 （二）反應溫度之比較 （三）加熱時間 （四）不同嵌合劑之比較

二、比較含浸法與油相法製備核—殼型鉑錫（Pt@Sn）金屬觸媒之結構差異

三、探討鉑錫合金結構修飾對乙醇氧化反應的影響

參、研究過程及方法

建立核—殼樣品
標準製備流程

設立對照組：
無特定結構合金

確定樣品結構

比較樣品活性、
產物與穩定性

肆、研究結果與討論

一、建立標準油相法製備核—殼形觸媒流程

（一）不同前驅物

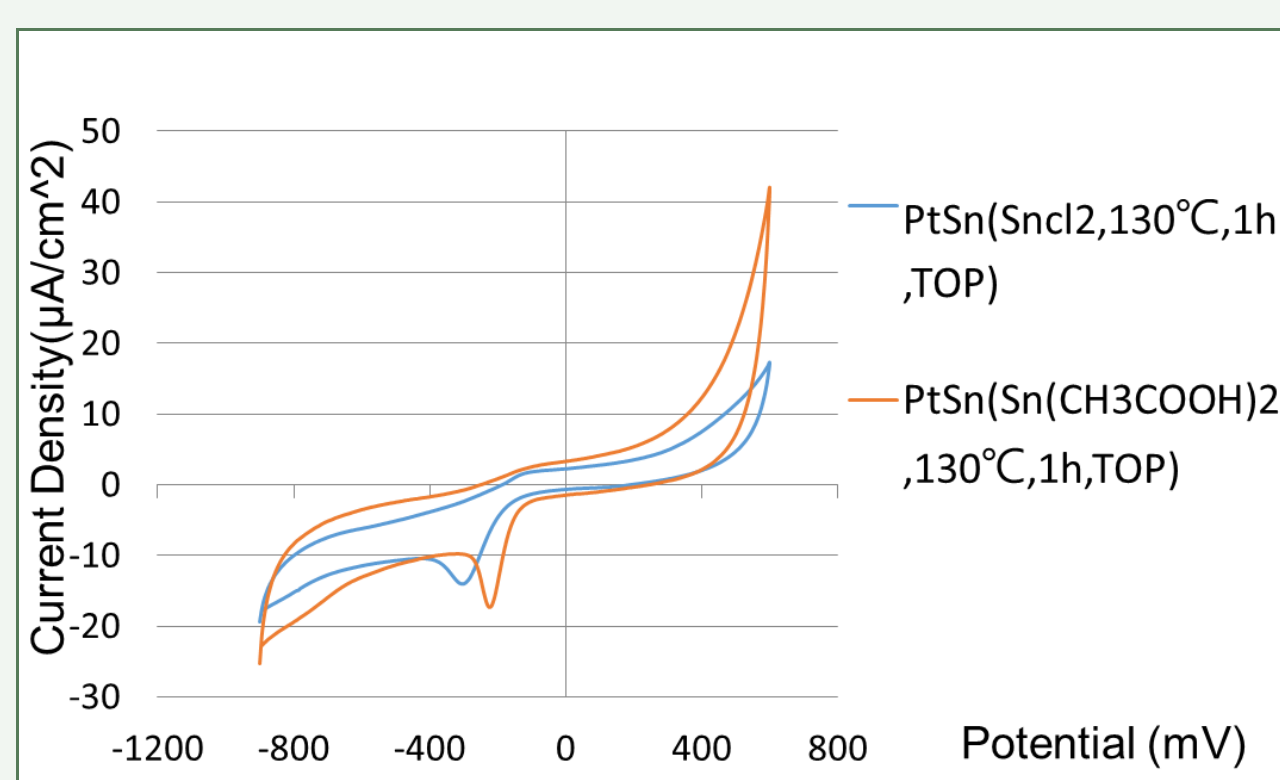


表2、以不同前驅物合成核—殼PtSn合金之ECSA

（二）不同嵌合劑之比較

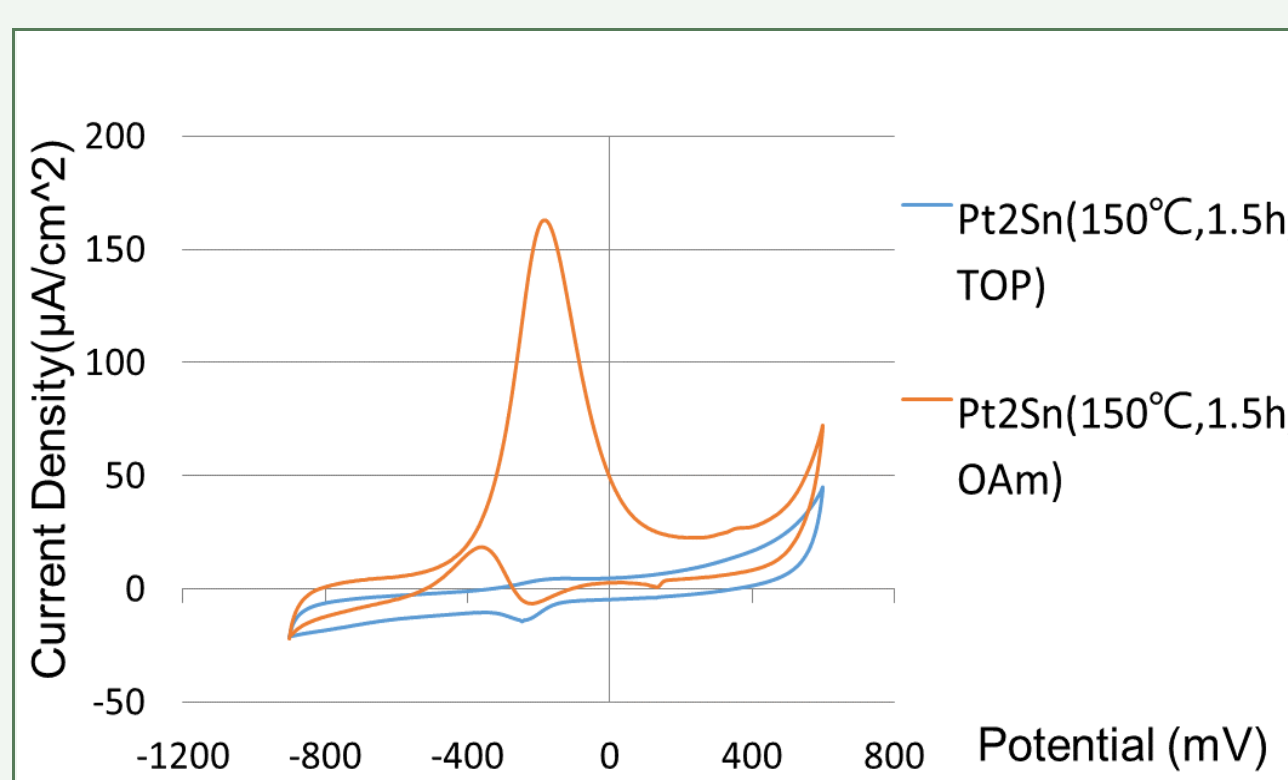


表3、以不同嵌合劑合成核—殼Pt2Sn合金之MOR

（三）不同二階合成溫度

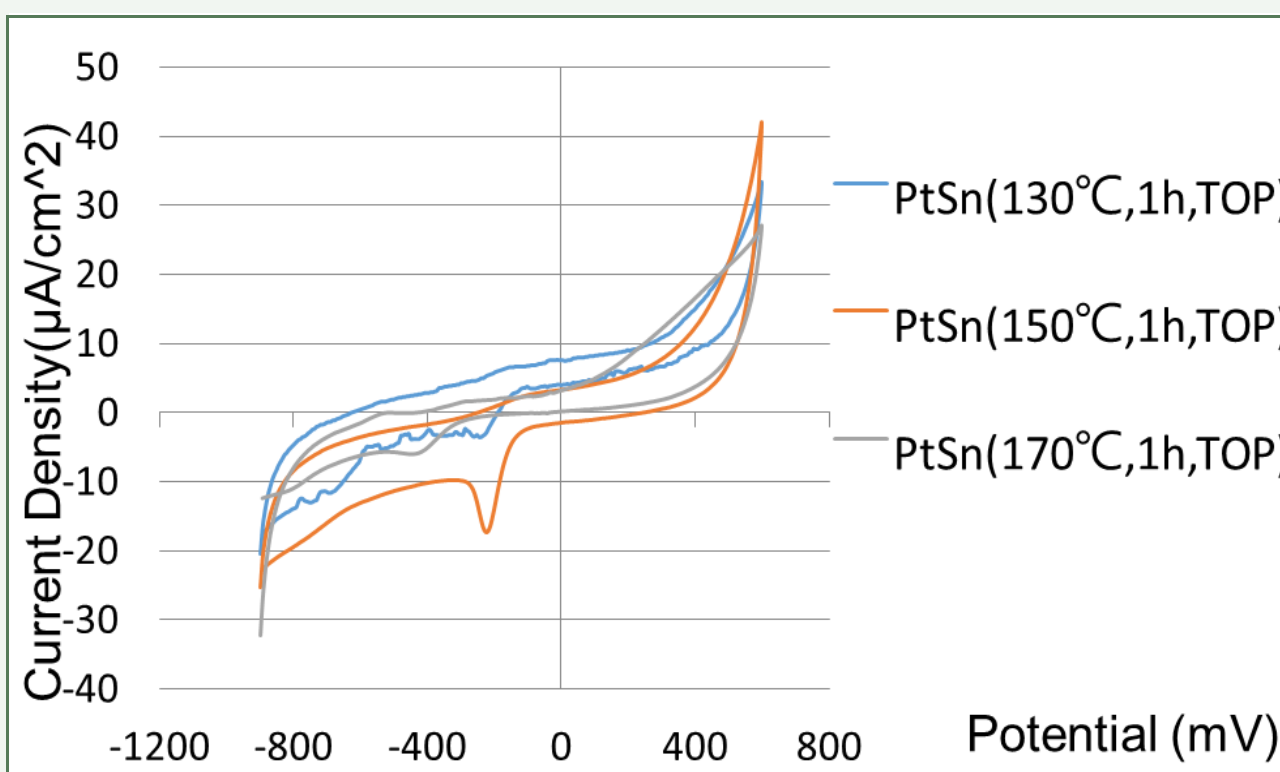


表4、不同二階溫度合成核—殼Pt2Sn合金ECSA

（四）調整加熱時間

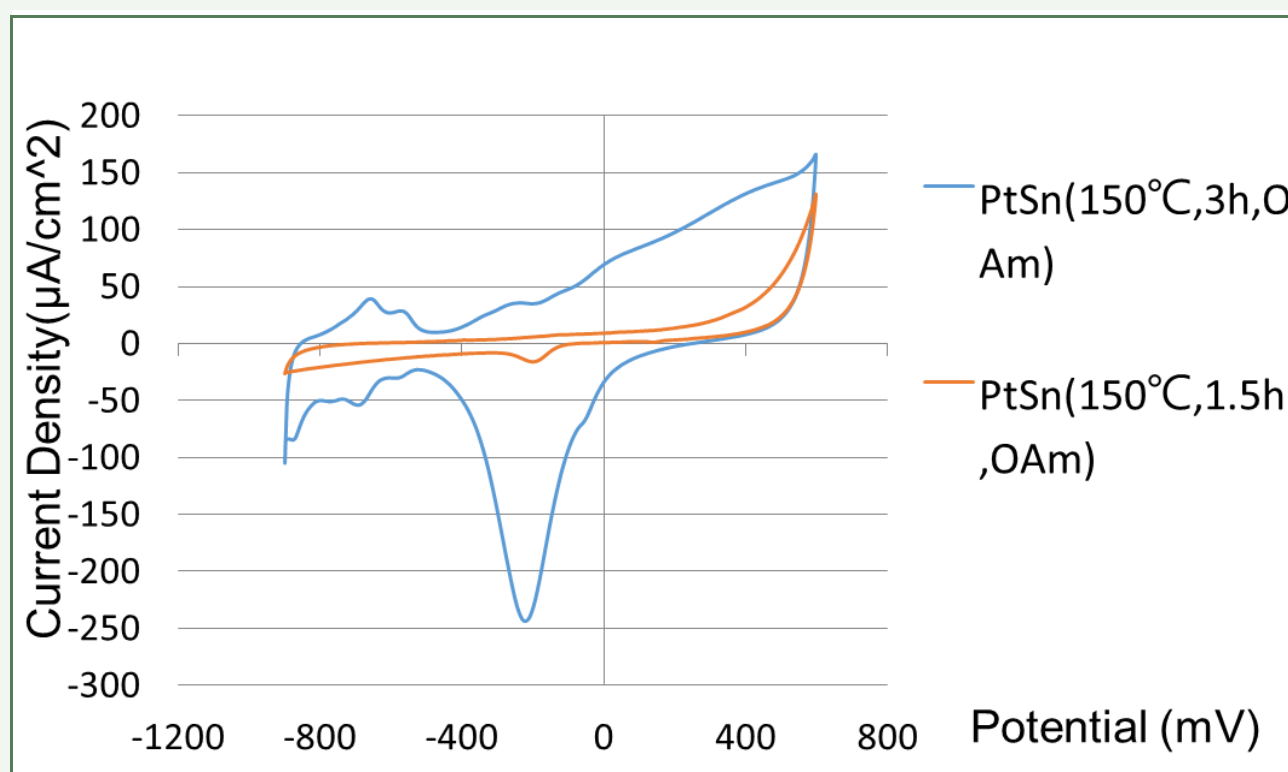


表5、不同二階加熱時間合成核—殼Pt2Sn MOR

甲醇氧化反應中，鉑錫合金並不能有效的提升催化效益，因此我們將MOR之CV圖譜中的氧化峰視為合金中Pt含量的指標；在ECSA圖表中，金屬還原量的比較也可以透過峰值大小比對。

觀察表2~5，綜合出以醋酸亞錫做為前驅物，二階溫度150°C持溫三小時，油胺做為嵌合劑的觸媒製備流程。

二、比較不同比例觸媒之反應效能

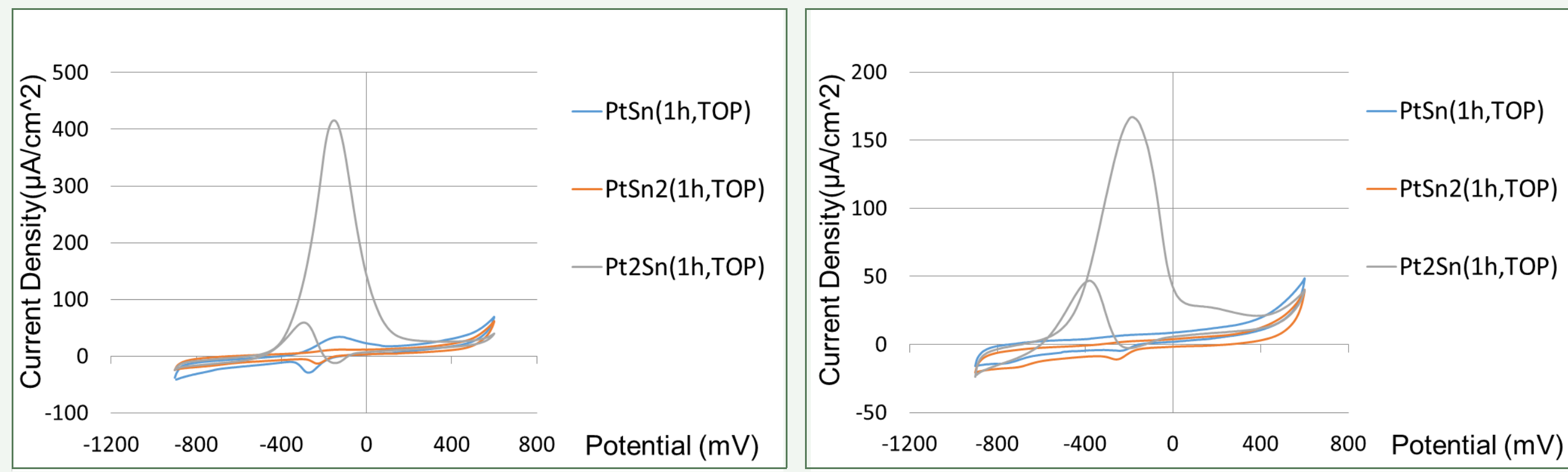


表6、二階溫度150°C合成不同比例核殼合金MOR

表7、二階溫度150°C合成不同比例核殼合金之EOR

觀察表6、表7之正向氧化峰可知，在本研究所選用之三種比例中，Pt₂Sn最利於催化甲醇與乙醇的氧化反應，PtSn₂最差。證實在甲醇及乙醇氧化反應中，鉑錫合金觸媒的反應活性主要依賴Pt，其比例多寡對工作效率有顯著影響。

三、合成之觸媒樣品鑒定

(一) EDS 元素比例分析

		Pt@Sn	PtSn(含浸法)
Pt	Wt%	64.1%	66.6%
	Mole%	52.1%	54.9%
Sn	Wt%	35.9%	33.4%
	Mole%	47.9%	45.1%
Pt : Sn		1.09	1.22

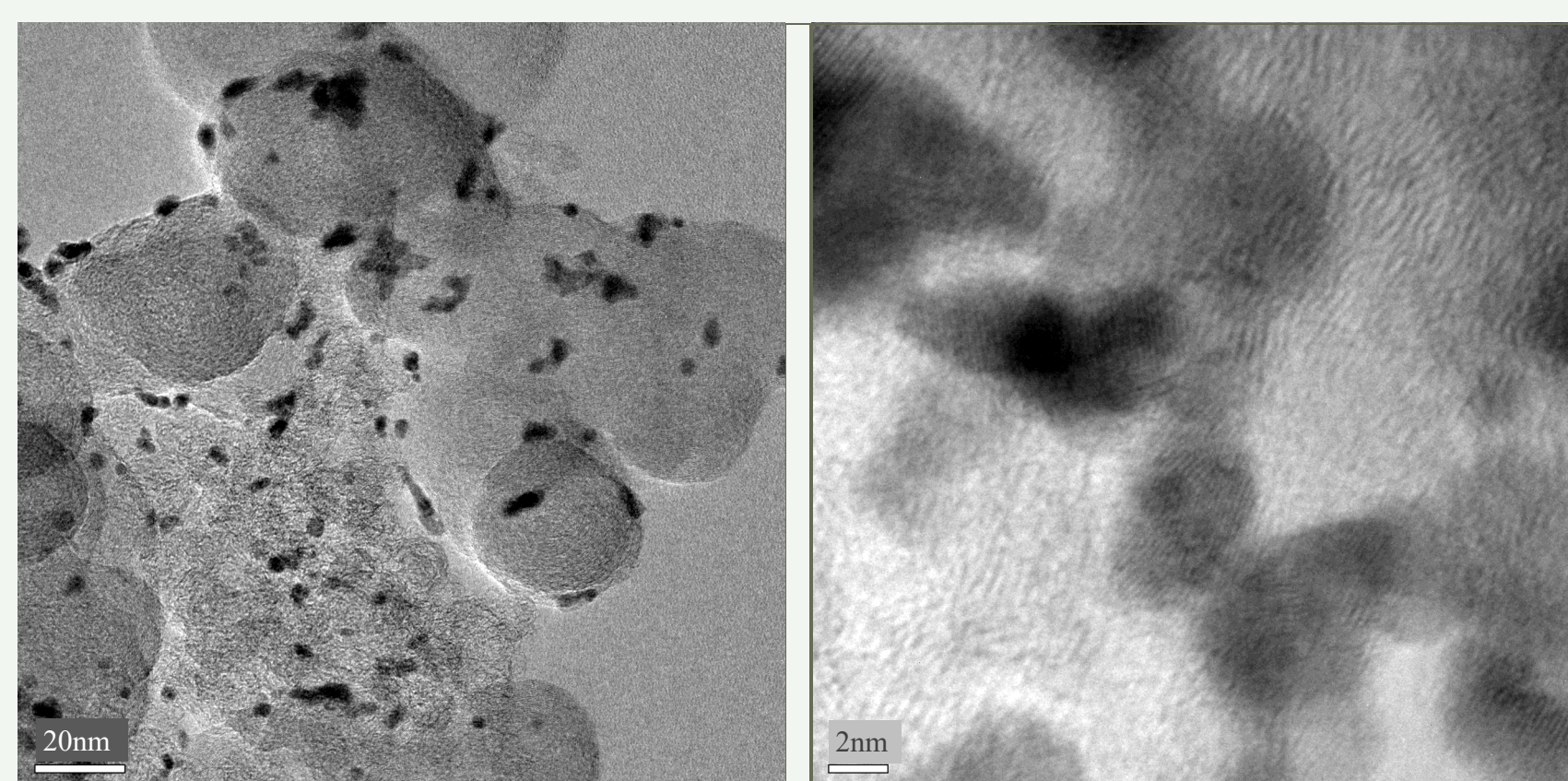
表8、Pt與Sn元素比例分析

(二) XPS 表層比例分析

		Pt@Sn	PtSn(含浸法)
Pt : Sn		1.10	1.06
Pt	金屬態	64.0%	67.5%
	氧化態	36.0%	32.5%
Sn	金屬態	40.0%	29.7%
	氧化態	60.0%	70.3%

表9、Pt與Sn表層比例分析

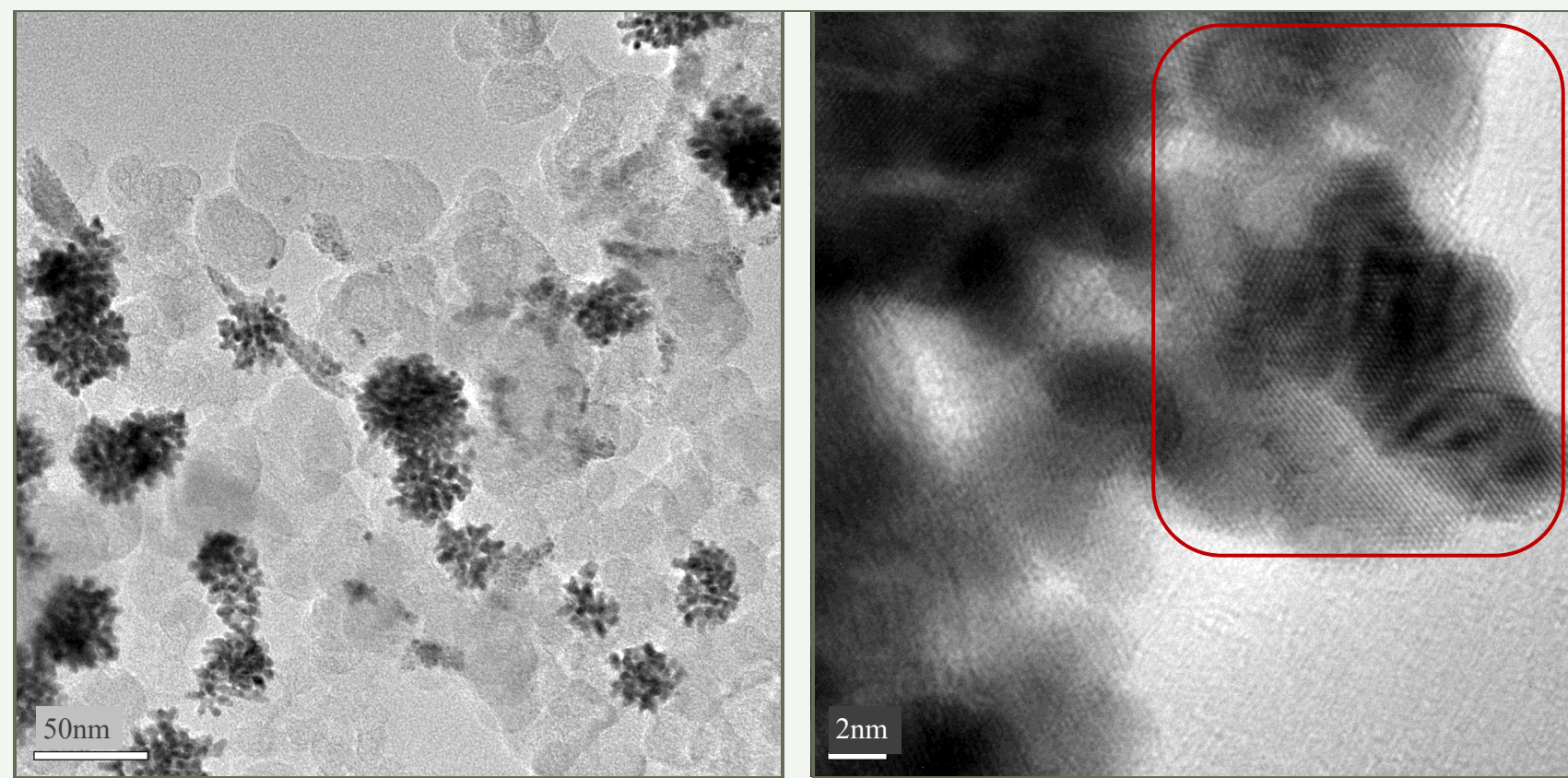
(三) TEM 觸媒粉體微觀放大影像



圖三

圖四

PtSn觸媒粉體在TEM下放大120K與800K倍的影像



圖五

圖六

Pt@Sn觸媒粉體在TEM下放大60K與800K倍的影像

(四) XRD 繞射分析

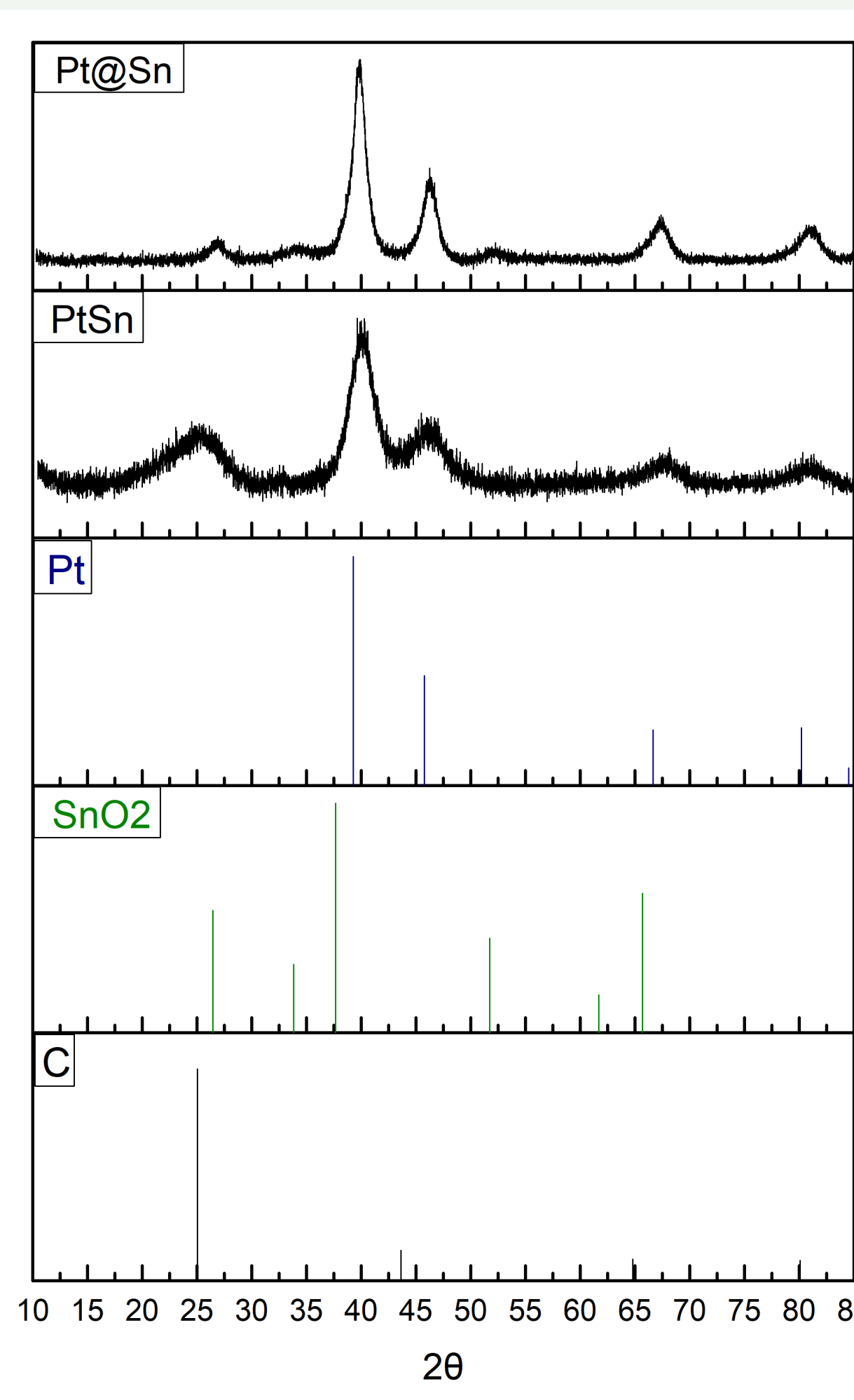


表10、XRD繞射峰曲線比較

透過表8可知，兩種樣品中Pt : Sn約等於1 : 1，且誤差在±5%以內。搭配表9所得表層元素含量比值進行計算，可得Pt@Sn與PtSn表面鉑錫含量比值除以整體鉑錫含量比值之比為**1.009 : 0.869**。

圖五、六中可以看到Pt@Sn合金觸媒呈明顯的球形結構，且顆粒邊緣較中心部分深，圖三、四中可以看到PtSn觸媒於碳上較為分散，顆粒形狀較小且各有不同，由以上幾點推得Pt@Sn結構接近於核-殼奈米粒子。

從表10中觀察Pt@Sn之特徵峰曲線，其半高寬較小且特徵峰較顯著，同時雜訊也較少，可以得知其粒徑較大、晶格排列整齊，與TEM影像相符，可使反應較順利且快速進行。同時對比Pt於 $2\theta=40^\circ$ 的標準特徵峰可以看到Pt@Sn的峰向左偏移較多，代表其晶格較大，形成原因為Pt與Sn之間形成的晶相含量較高且均勻，能避免Pt上的反應位置被Sn屏蔽。

四、比較含浸法與油相法置備鉑錫合金之結構差異 與 催化乙醇氧化能力分析

(一) 循環伏安法電化學分析

1. 氫吸脫附 (ECSA)

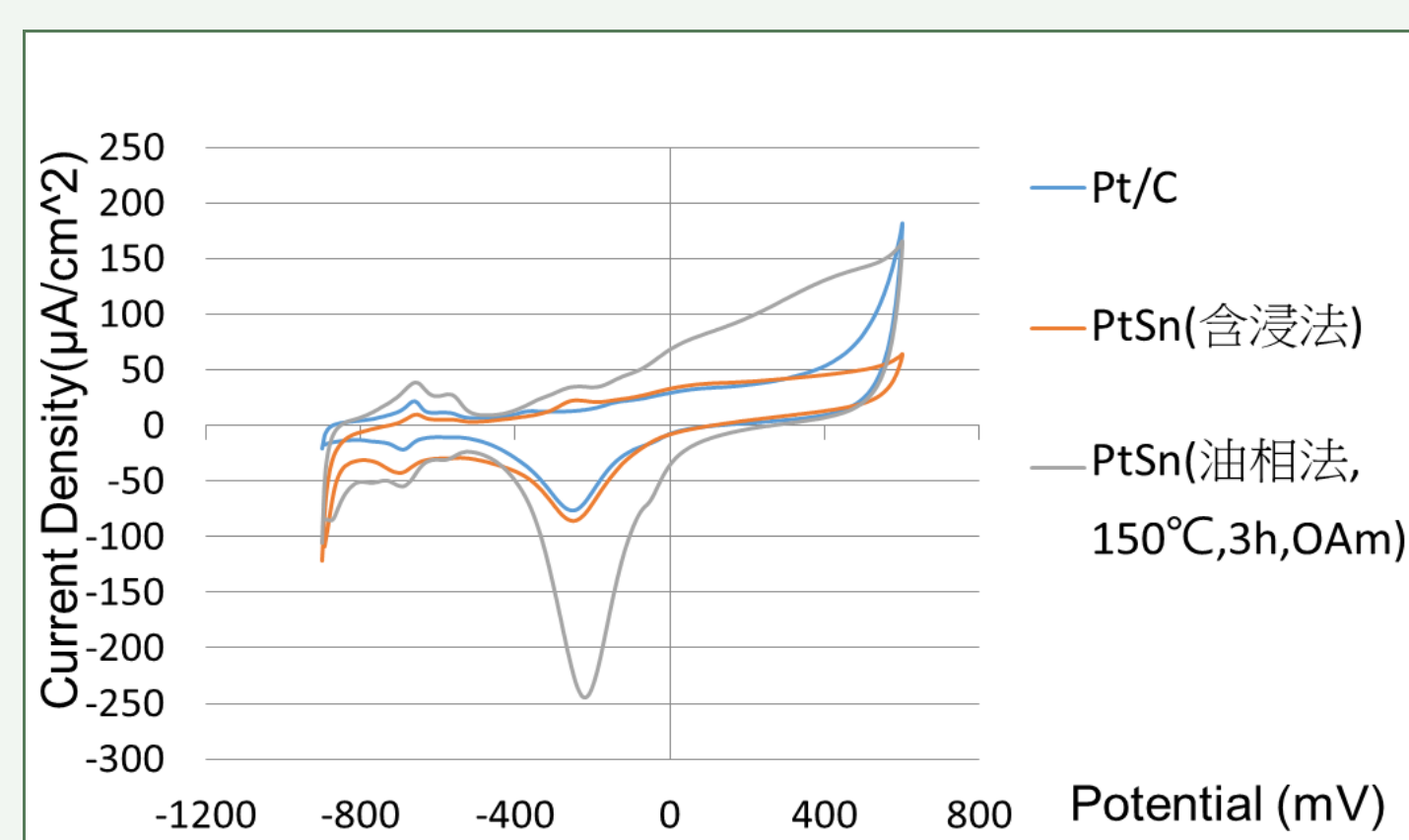


表11、以不同製程合成PtSn合金之ECSA

2. 甲醇氧化反應 (MOR)

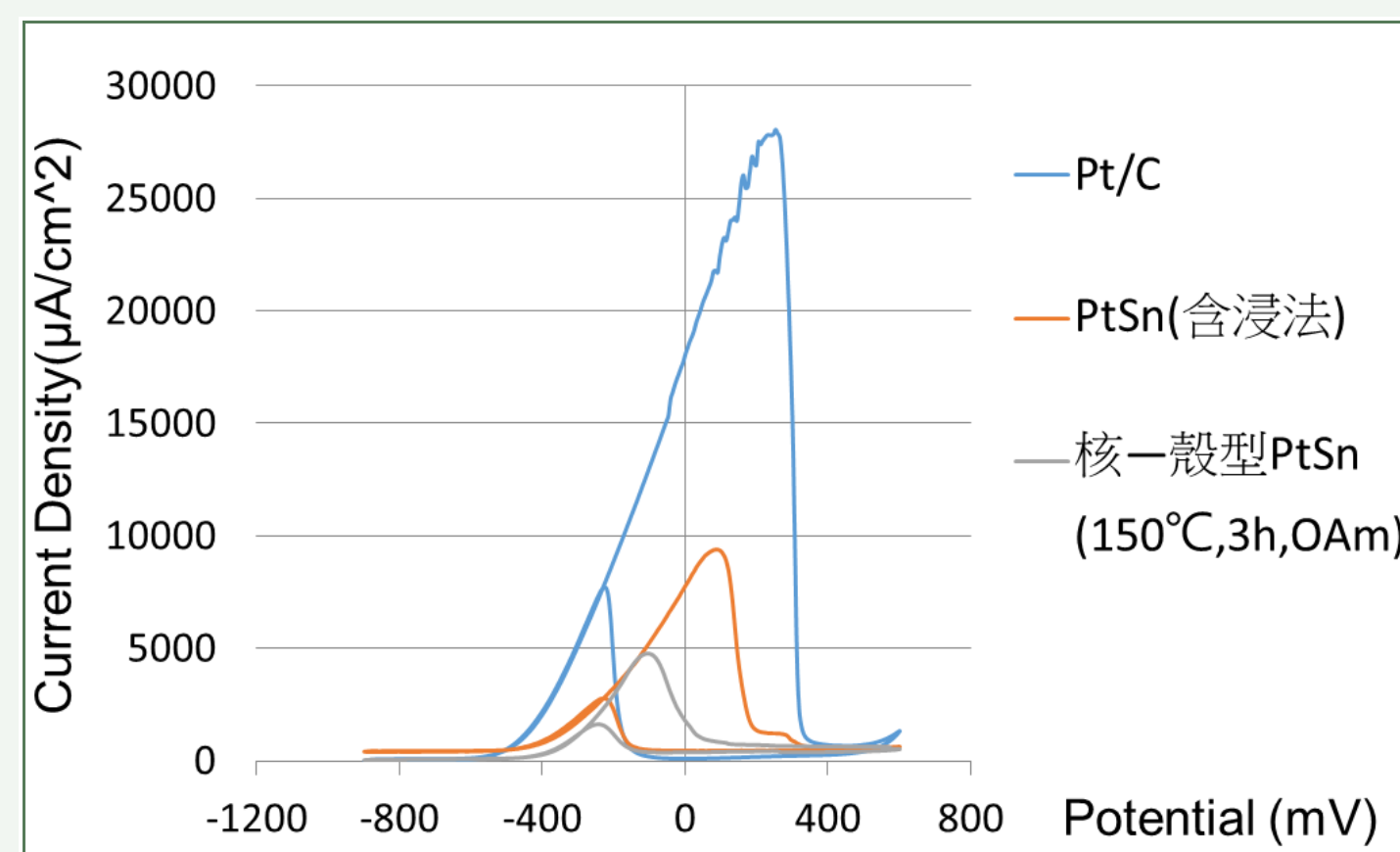


表12、不同製程之鉑錫合金與Pt/C比較之MOR

3. 乙醇氧化反應 (EOR)

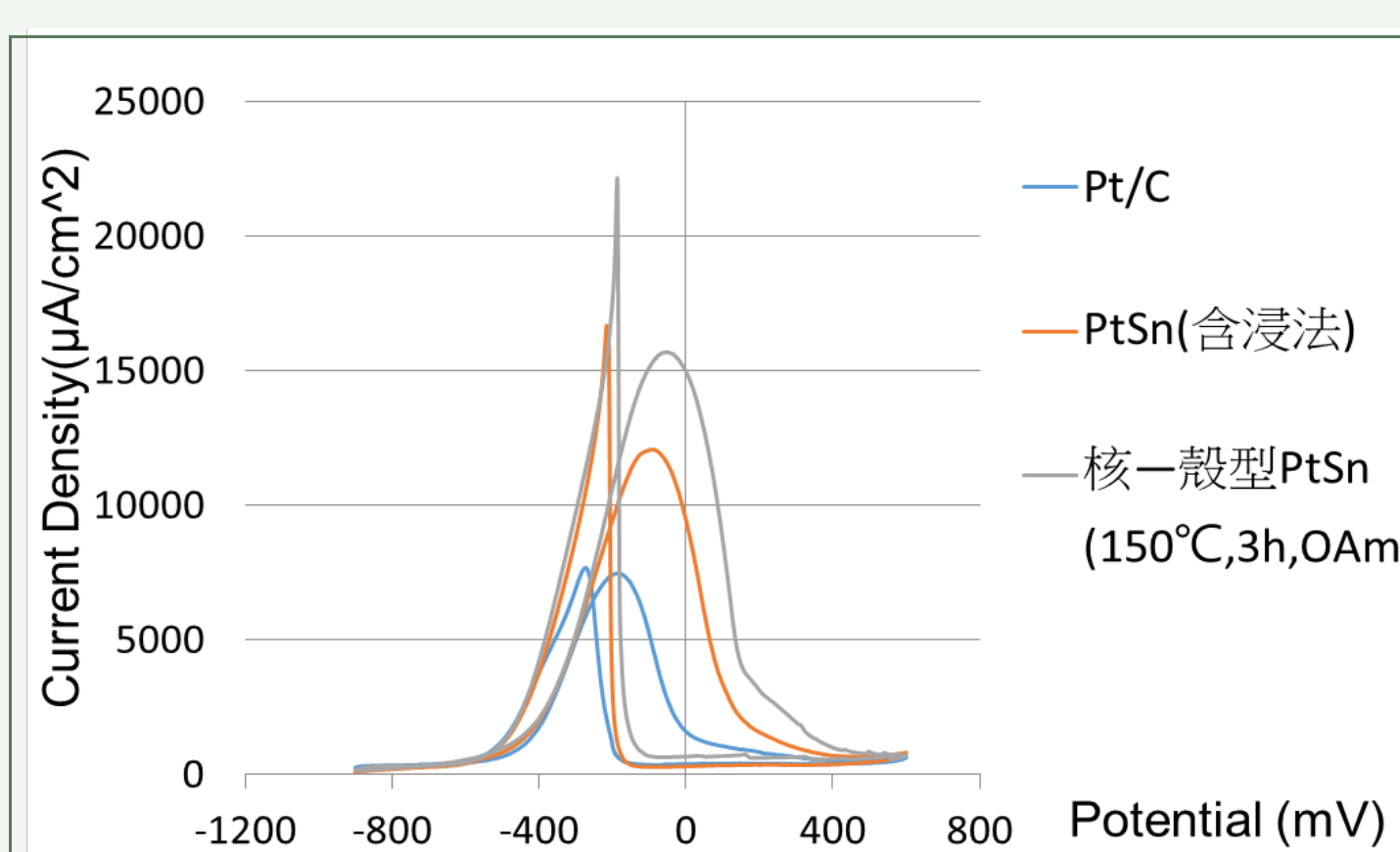


表13、不同製程之鉑錫合金與Pt/C比較之EOR

氫之脫附為乙醇氧化反應之第一步，觀察表11上半部氫脫附峰（約-650mV處）的面積大小順序，以Pt@Sn最大，證實核-殼球形合金結構能夠提供較大的反應活性面積。

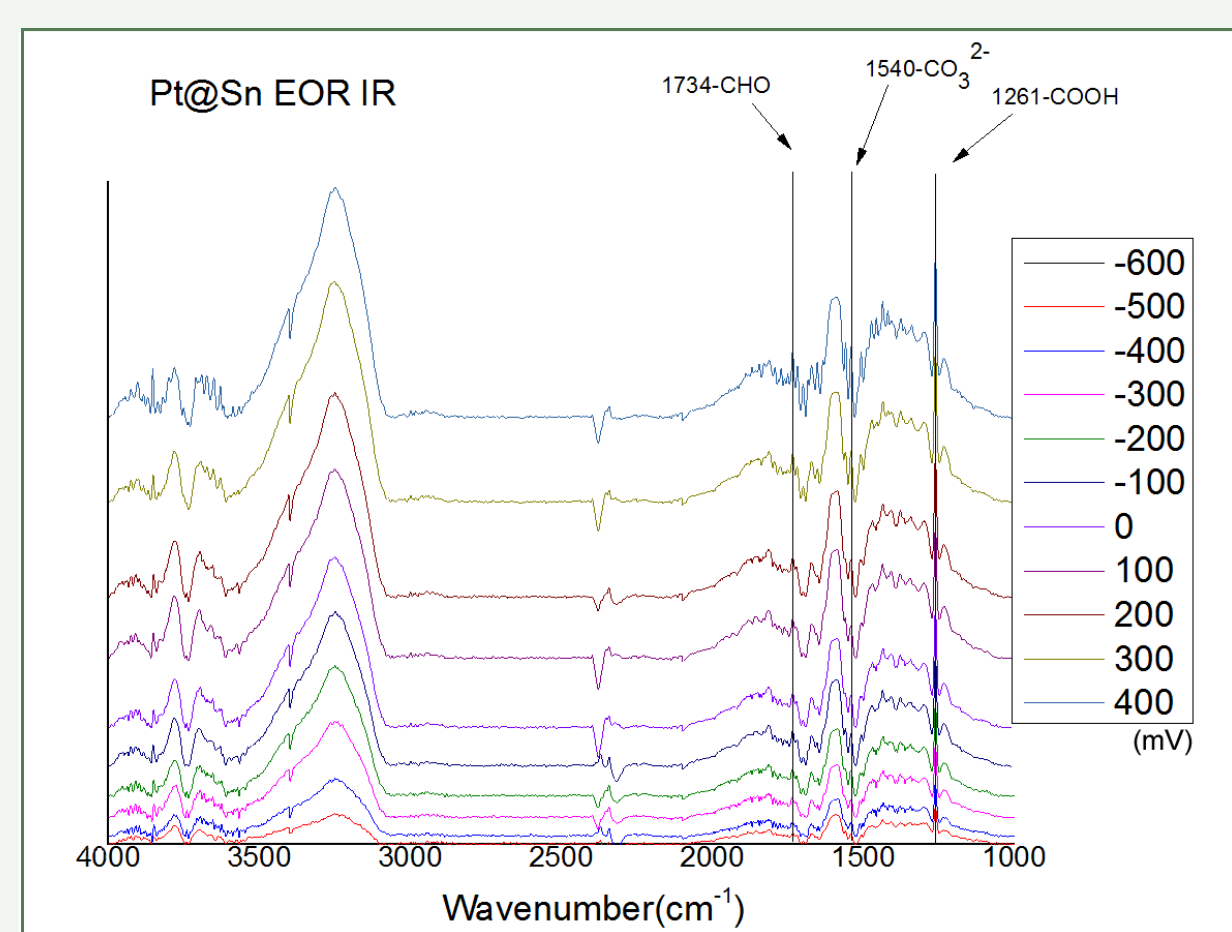
表12中，Pt/C之氧化峰明顯大於另外兩種樣品，與鉑錫合金無法提高MOR反應中Pt催化效益之理論相符。

從表13、14中，可以看到Pt@Sn之 I_r 值最大，說明觸媒的活性及催化效能優於其他二者。（峰電位值-起始電位）/ I_r 之大小順序為Pt@Sn<PtSn<Pt/C，其值越低表示越快達到峰電位值，觸媒活性越佳。起始電位之大小順序為Pt@Sn<PtSn<Pt/C，陽極之起始電位較低表示觸媒有效降低了活化能，使反應可在較低電位開始進行。觀察 $I_{0.4}$ 可判斷乙醇吸附的難易程度，其大小順序為Pt@Sn>PtSn>Pt/C，與上述反應活性面積較大、活性較強及在較低電位就能產生反應之結論相符。

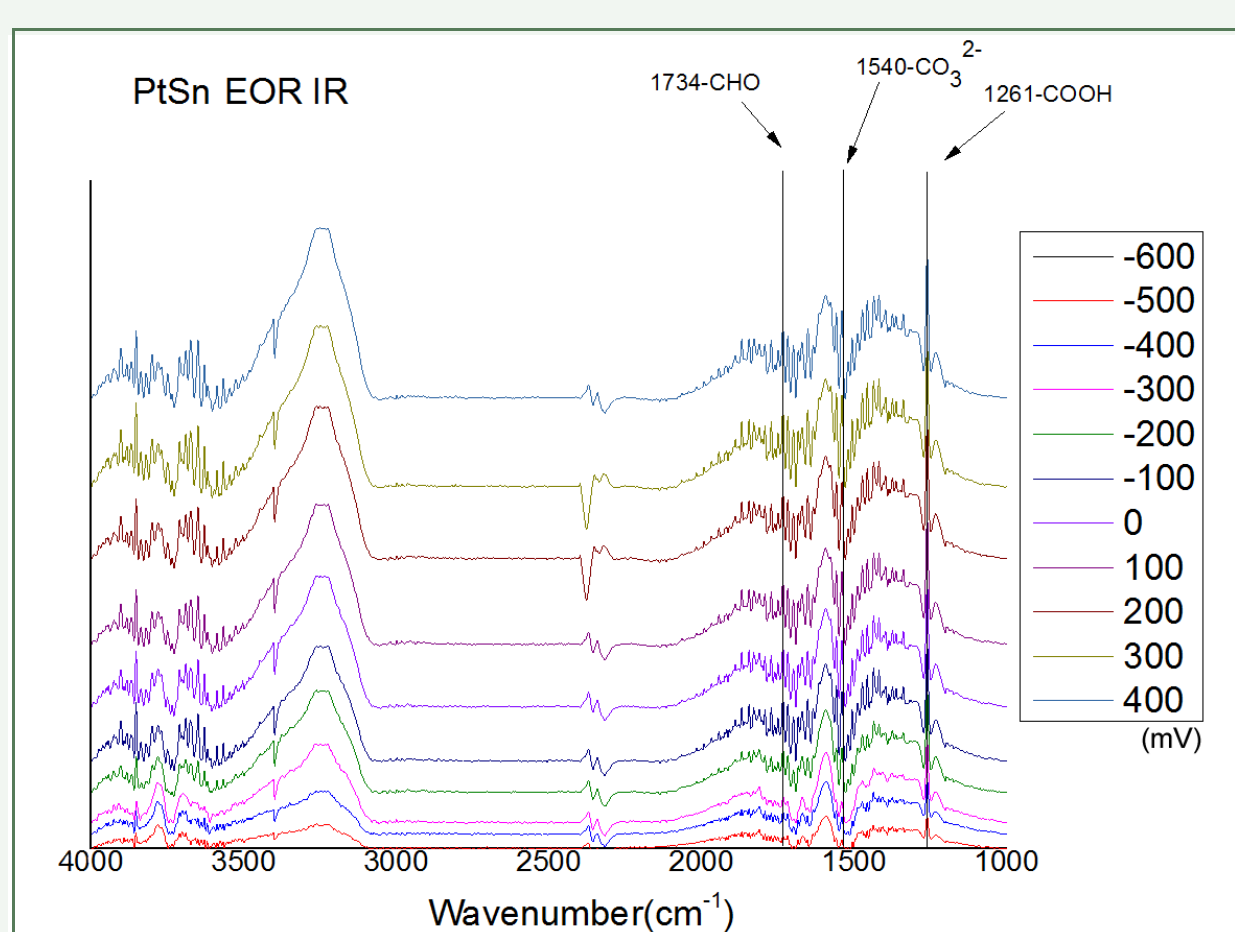
	Pt/C	PtSn	Pt@Sn
正向掃描峰 電流密度值 I_r (μA)	7455	12080	15680
(峰電位-起始電位) / I_r	0.0354	0.0346	0.0279
起始電位 (mV)	-450	-468	-492
$I_{0.4}$ (μA)	1725	1960	2040

表14、EOR反應之循環伏安法圖表（表13）中常用分析數據整理

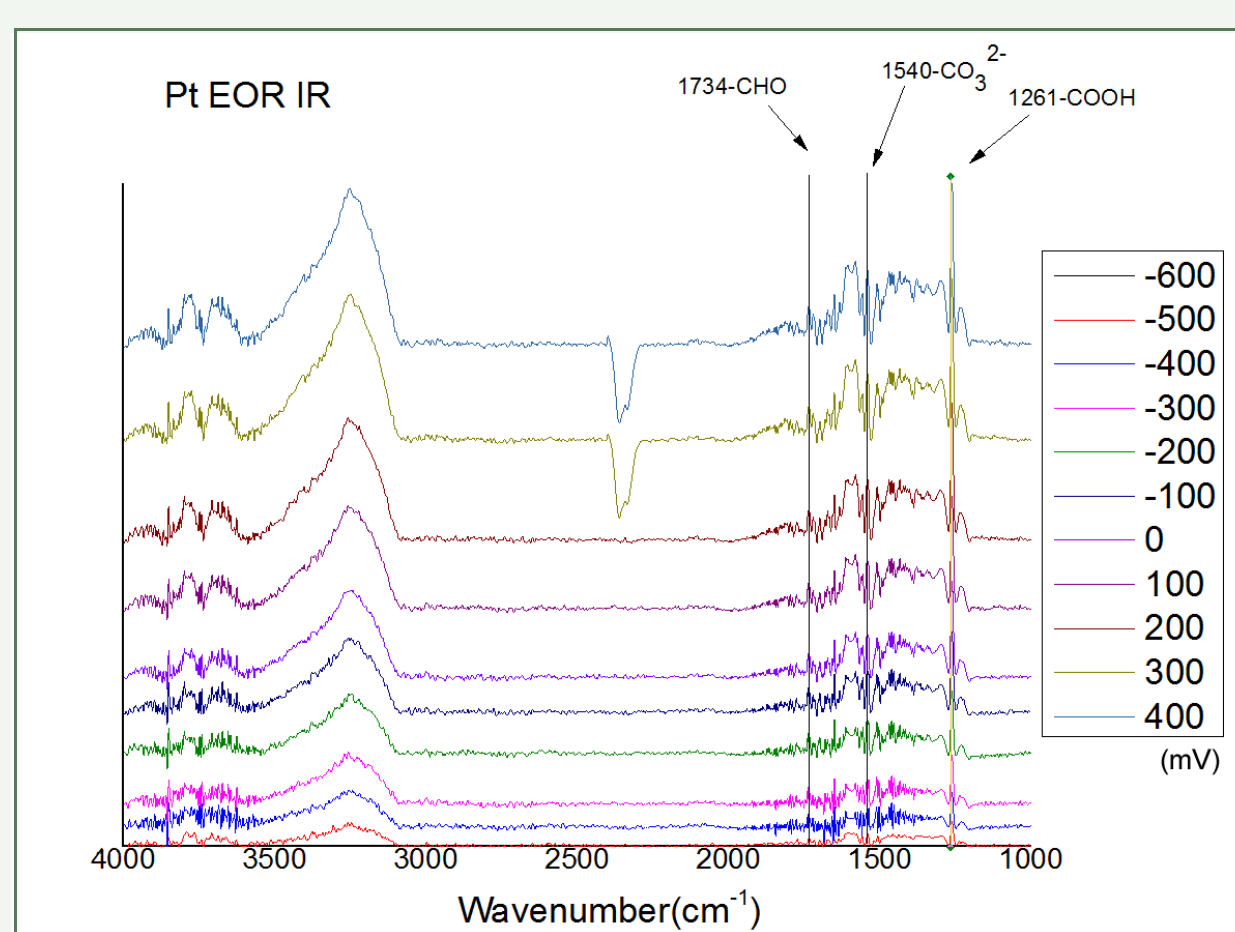
(二) 傅立葉轉換紅外光譜數據分析 (FTIR)



圖七、核一殼PtSn合金之IR總覽



圖八、含浸法合成PtSn之IR總覽



圖九、Pt樣品之IR總覽

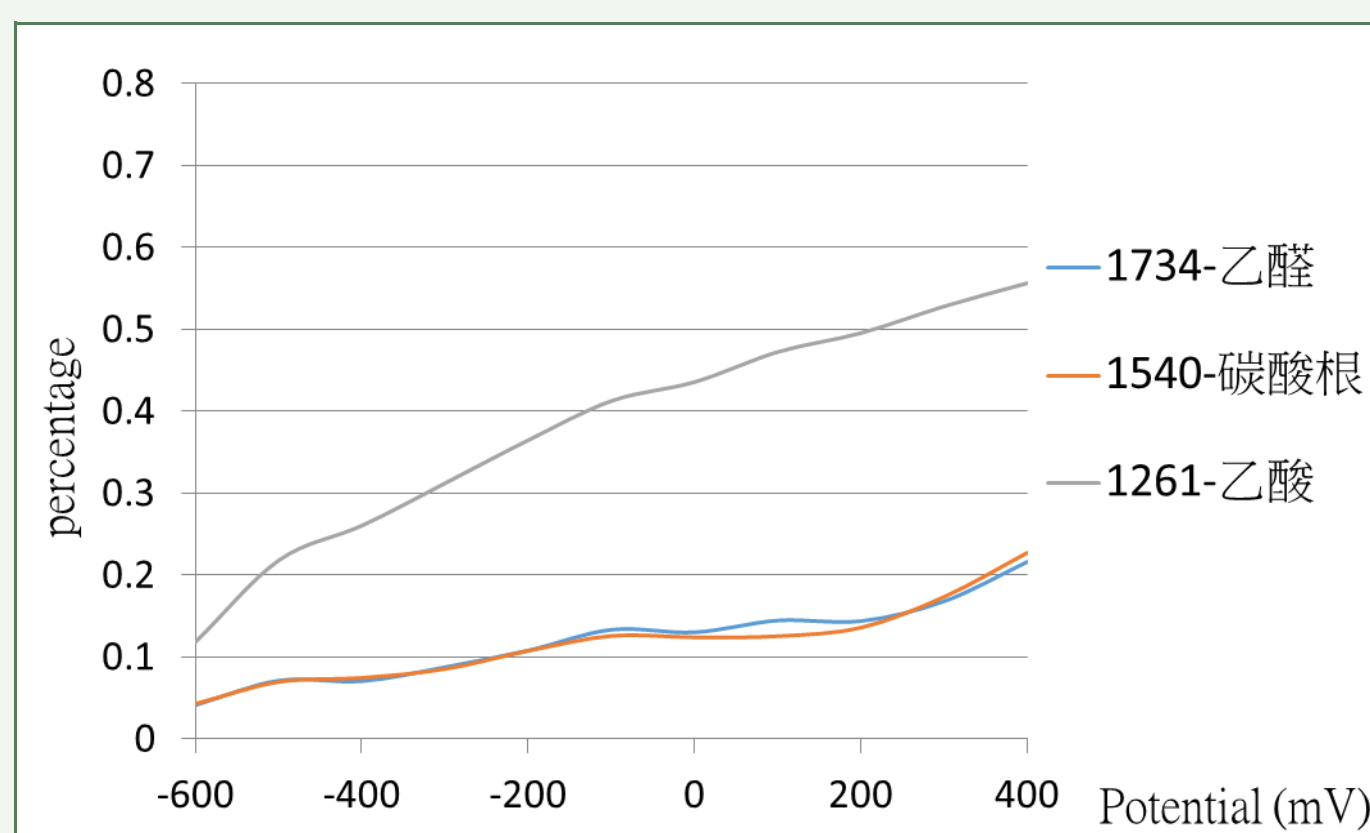


表15、核一殼結構Pt@Sn樣品之EOR產物峰值成長百分比

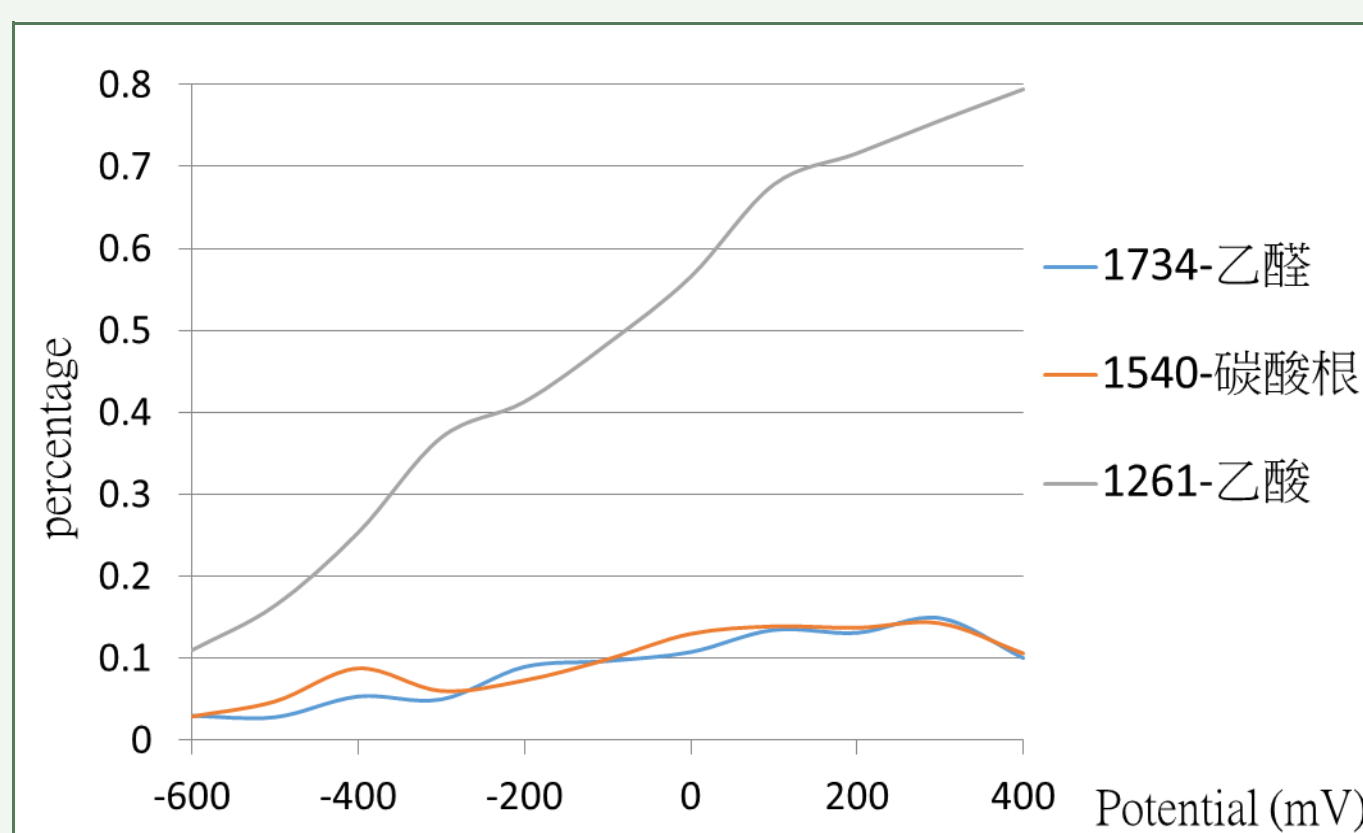


表16、含浸法PtSn樣品之EOR產物峰值成長百分比

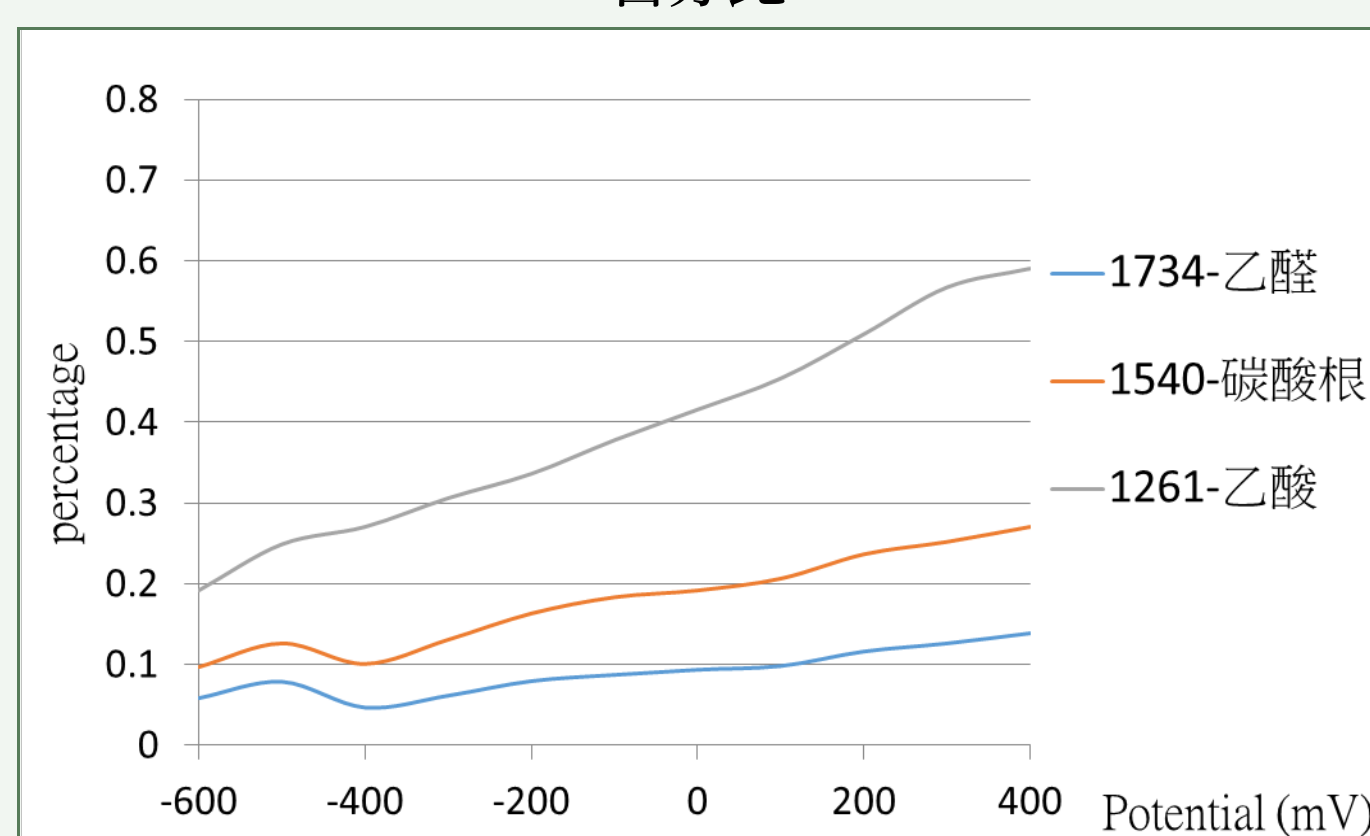


表17、Pt樣品之EOR反應產物峰值成長百分比

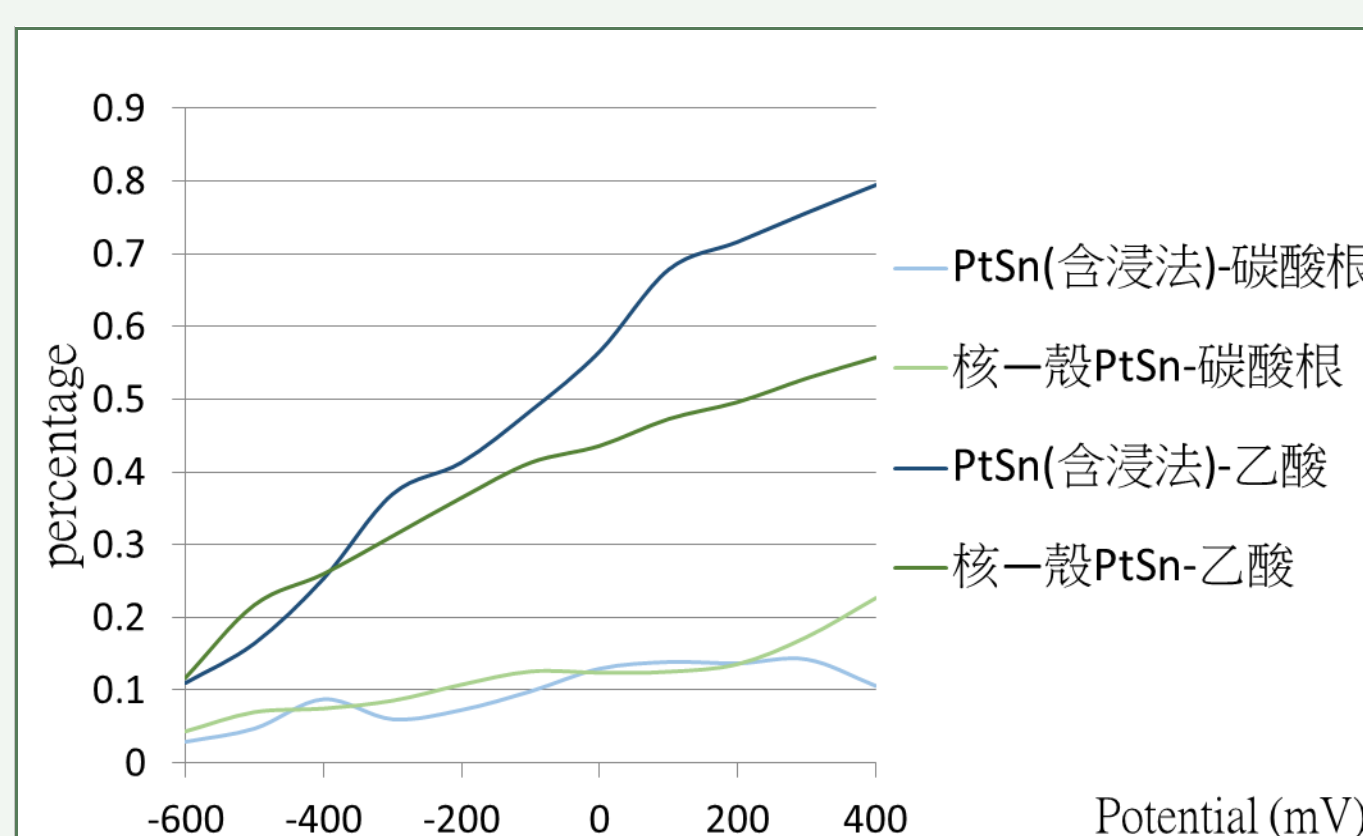


表18、核一殼結構及含浸法PtSn之EOR產物峰值所占百分比

表15 - 17以IR分析樣品在不同電位下進行EOR之產物峰值百分比。

比較三張圖的碳酸根峰值曲線，在後半段100到400mV區間，Pt@Sn相較其他兩者有明顯的上升趨勢，推測該金屬觸媒可以使中間產物（例：CO）較容易氧化為二氧化碳。

由以上討論已知Pt@Sn催化效益較佳，但Pt@Sn之乙酸比例較PtSn低。再觀察Pt@Sn碳酸根曲線略高於PtSn，推測Pt@Sn可以使乙醇藉由C1途徑氧化的選擇性增加。

表19、20中可以看到兩種鉑錫觸媒EOR電流衰減比率皆明顯小於Pt，且在前十分鐘，PtSn的衰減比率小於Pt@Sn，但之後Pt@Sn的電流衰減趨於平緩，相較之下PtSn持續衰減，推測因為Pt@Sn的表面Pt晶體排列整齊使前期可以迅速反應，後期因核一殼形結構提供其較好的穩定性及氧化中間產物的能力，與IR所得之結果相符。

(三) 計時安培法EOR圖表分析

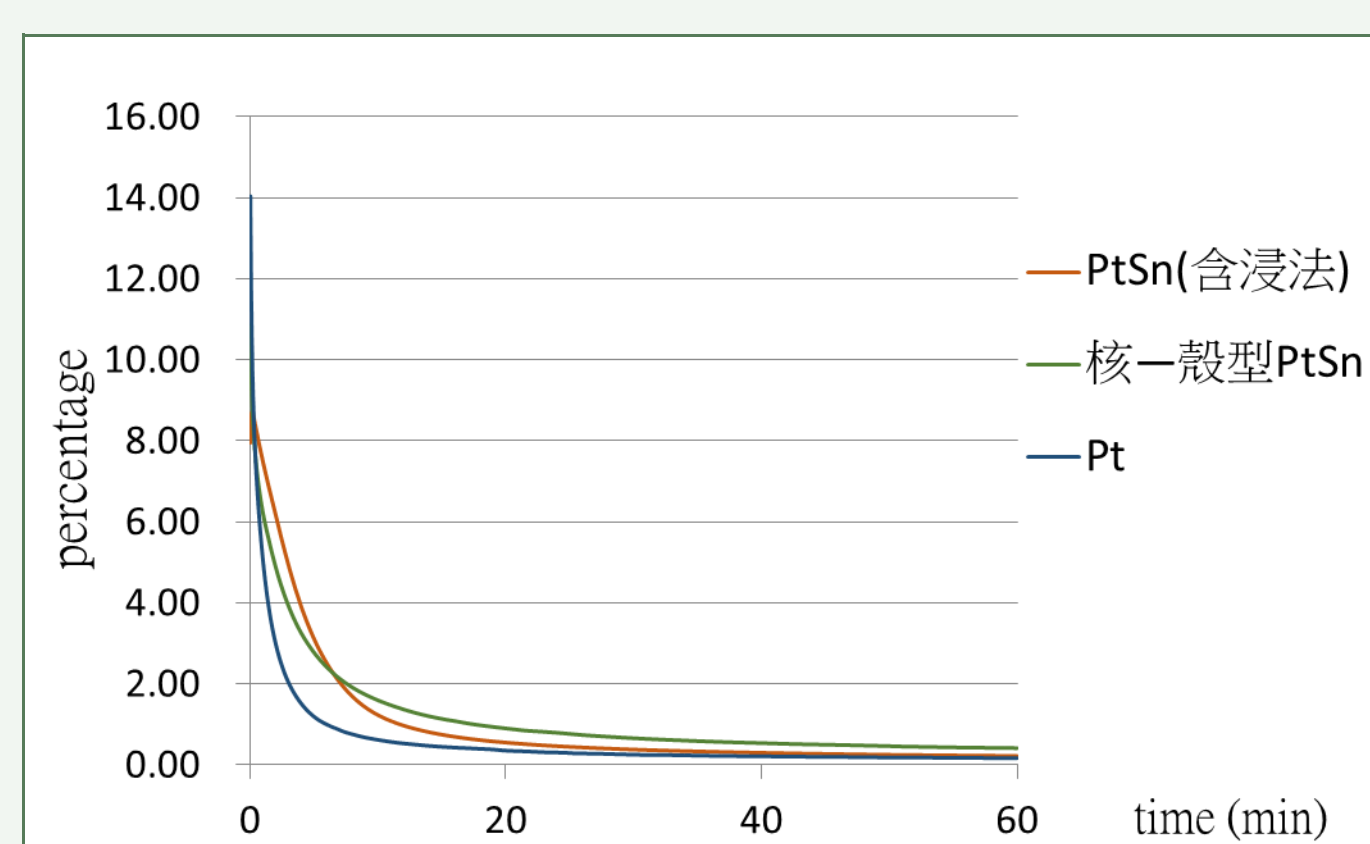


表19、不同製程合成PtSn合金與Pt/C比較之CA

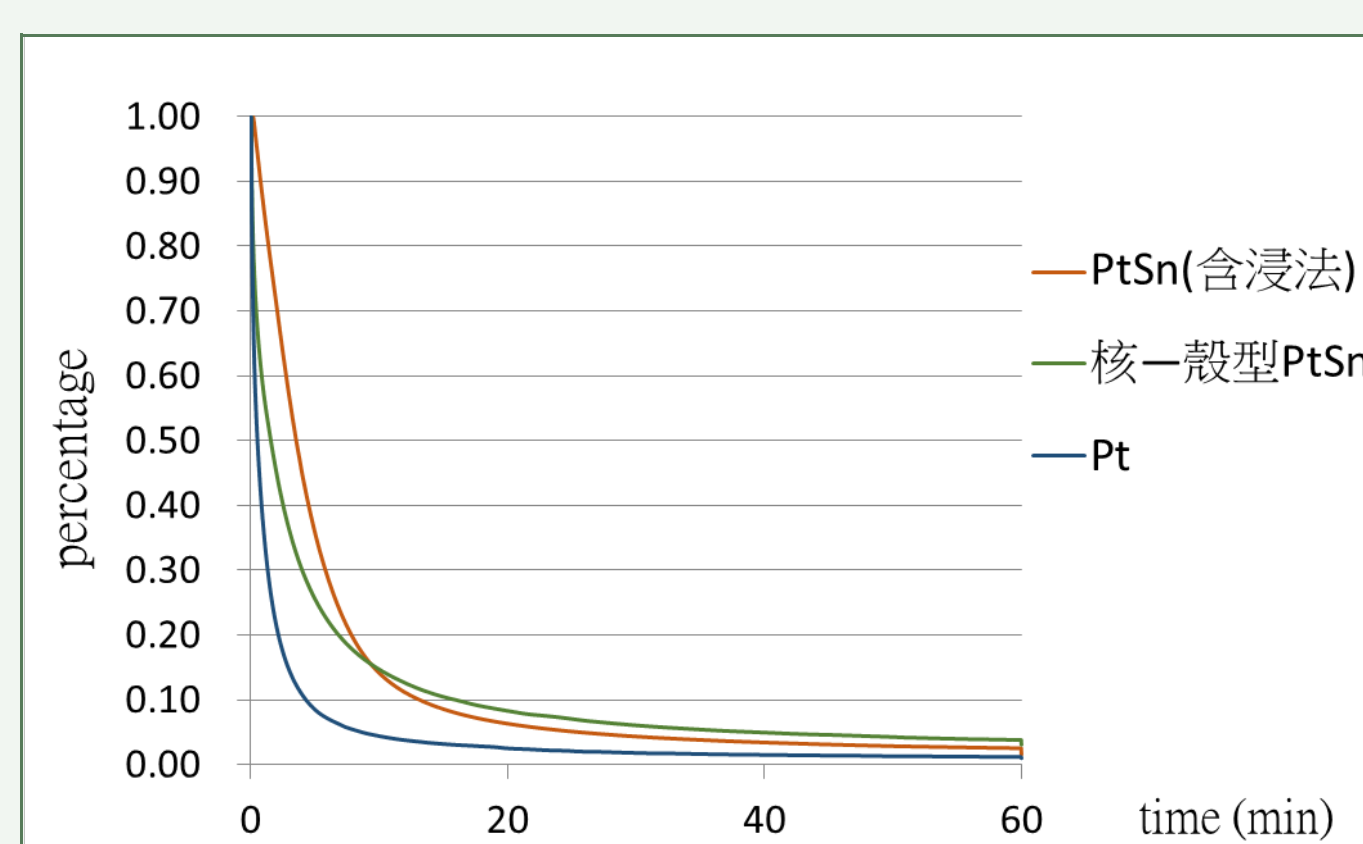


表20、不同製程PtSn合金與Pt/C之電流衰減比率

伍、結論

- 一、本研究中，隔絕水分，以醋酸亞錫做為前驅物，二階溫度150°C持溫三小時，油胺做為嵌合劑進行油相法製出之核一殼形鉑錫金屬觸媒合成效果最好。
- 二、由於合金觸媒中主要參與乙醇催化反應的是Pt金屬，因此在本研究選定之三種比例合金中Pt₂Sn之表現力平均優於PtSn及PtSn₂，即Pt:Sn = 1:0.5~2的範圍中含量越高，活性越大。
- 三、內核一外殼型鉑錫合金粒子之表層結構與組成可以使反應較順利且快速進行，改善無特定結構合成之鉑錫合金中Pt可能被Sn屏蔽的問題，同時有效的提升反應活性面積。
- 四、核一殼結構樣品因具有穩定球形結構及氧化中間產物的能力較好，長時間下穩定性較含浸法樣品佳。
- 五、依現有數據推測，內核一外殼型鉑錫觸媒樣品可以使乙醇經由C1途徑氧化為二氧化碳之比例增加。
- 六、對比含浸法製作之觸媒樣品，油相法合成之核一殼形鉑錫金屬樣品除了活性最佳，亦可使乙醇氧化反應之起始電位降低，同時維持鉑錫合金觸媒的穩定度，在催化乙醇氧化反應方面較具優勢。

陸、未來展望

- 一、深入探討Sn於觸媒表層金屬態與氧化態所含比例對觸媒氧化中間產物能力之影響。
- 二、在測量IR光譜時提高EOR反應電壓以期看到更明顯的反應或以氣相層析儀再次進行產物分析，進一步證實乙醇氧化路徑改變之推測。
- 三、詳細計算使用核一殼型鉑錫 (Pt@Sn) 合金作為觸媒之質量活性 (M.A.) 與表面活性 (S.A.)。
- 四、尋找更多修飾核一殼型鉑錫 (Pt@Sn) 金屬觸媒顆粒微表面的可能性。

柒、參考文獻

- 一、劉念青 (2019) 鉑錫與第三元金屬的三元合金觸媒對於乙醇氧化反應表現與機構之探討
- 二、林星榮 (2013) 乙醇電氧化在過度金屬上反應研究
- 三、Z.X. Liang, T.S. Zhao, & J.B. Xu, L.D. Zhu. (2009). Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. *Electrochimica Acta*. (54). 2203-2208
- 四、Xiaodong Wang., Lena Altmann., Jörg Stöver., Volkmar Zielasek., Marcus Baumer., Katharina Al-Shamery.,...Joanna Kolny-Olesiak (2013). Pt/Sn Intermetallic, Core/Shell and Alloy Nanoparticles: Colloidal Synthesis and Structural Control. *Chemistry of Materials*. 25(8). 1400-1407.