

東海大學化學研究所
碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

介觀二氧化矽薄膜中製備金屬奈米粒子並
應用於電催化產氫反應

Preparation and electrocatalytic activity investigation
of Metal@PSS cathode materials for the hydrogen
evolution reaction

研究生：陳聖翰

中華民國 102 年 7 月

摘要

本研究中利用多氧金屬酸化合物(POM)為嵌埋式光催化劑，透過離子交換方式，使不同莫耳比例的鉑與鈦金屬離子進入介觀結構(mesostructure)中，並利用光催化還原金屬離子成為金屬奈米粒子。小角度 X 光散射(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)指出二氧化矽具有二維六角狀晶系結構(2D-hexagonal)，另外利用紫外可見光吸收光譜、傅立葉轉換紅外線光譜儀、穿透式電子顯微鏡、熱重分析儀等儀器進行性質鑑定，可觀察出混合薄膜之晶面間距約為 3.0 nm，HRTEM 圖像顯示鉑與鈦金屬粒徑為 1.8 及 1.7 nm，緊密排列於介觀結構內。

電催化產氫研究中，利用線性掃描伏安法測試樣品之電流密度，並探討其催化活性，PR40 樣品擔載量於每平方公分 7.65 毫克時，電流密度為 163 mA/cm²，塔弗斜率 64.45 mV/decade，經過一千次循環測試後，電流密度從 160 mA/cm² 增加至 164 mA/cm²，代表本催化材具有良好的化學穩定性。

Abstract

In this study, metal NPs@PSS was synthesized by using a simple wet photocatalytic method. We prepared the variant molar ratio of metal precursor solutions came into the mesostructure by ion exchange, and the polyoxometalates (POM) were used as immobilized photocatalyst for reduce metal ions to form nanoparticles.

The result of small angle X-ray scattering (SAXS) indicates that the mesostructure of as-synthesized silica thin film is 2D-hexagonal, $p6mm$. In additional, the UV-vis spectrum (UV-vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetry analyzer (TGA) were used as characterization instruments. The TEM images show the pore to pore length of mesostructure was ca. 3.0 nm, and the HRTEM images show the diameter of nanoparticles of platinum and ruthenium were ca.1.8 nm and 1.7 nm pack closely and uniformly in mesostructure of the PSS.

The Linear Sweep Voltammetry (LSV) was used in the hydrogen evolution reaction in the study to Investigate the catalytic active of metal NPs@PSS. When the sample loading is 7.65 mg/cm^2 , the current density is 163 mA/cm^2 , tafel slop is 33.2 mV/decade , and the current density was increased from 160 mA/cm^2 to 164 mA/cm^2 after 1000 cycles, the result of high chemical stability of this Material.

目錄

第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 鉑金屬與鈳金屬簡介.....	2
1-3 氫能源.....	2
1-3-1 產氫技術.....	3
1-3-2 化石燃料產氫.....	3
1-3-3 光電化學產氫.....	4
1-3-4 生質物產氫.....	5
1-3-5 電化學產氫.....	5
1-4 催化材料與電解反應.....	7
1-5 中孔二氧化矽材料.....	8
1-6 文獻回顧.....	10
1-7 研究動機與目的.....	12
第二章 原理與理論基礎.....	14
2-1 法拉第電解定律.....	14
2-2 氫氣生成機制.....	14
2-3 塔弗斜率.....	15

2-4	過電位	16
2-5	交流阻抗	17
2-6	等效電路	18
第三章	實驗方法與儀器	20
3-1	儀器鑑定	20
3-1-1	紫外-可見光吸收光譜儀 (UV-Vis Spectroscopy)	20
3-1-2	穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy , TEM)	21
3-1-3	X 光能量散佈分析儀(Energy Dispersive Spectrometer , EDS)	22
3-1-4	熱重分析儀(Thermogravimetry Analyzer , TGA)	23
3-1-5	傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy , FT-IR)	24
3-1-6	弧光燈(Arc lamp)	26
3-1-7	小角度 X 光散射 (Small Angle X-ray scattering , SAXS)	27
3-1-8	掠角入射小角度 X 光散射 (Grazing Incidence Small Angle X-ray scattering , GISAXS)	28
3-1-9	電化學分析儀	29
3-1-10	電化學分析方法	31

3-2	實驗藥品	32
3-3	實驗步驟與合成條件	33
3-2-1	as-MCM-41 薄膜製備	33
3-2-2	含磷鎢酸混合薄膜(PSS)製備	34
3-2-3	金屬複合薄膜(PRxx)製備	35
3-4	儀器鑑定樣品製備	37
3-4-1	紫外-可見光吸收光譜儀	37
3-4-2	穿透式電子顯微鏡	37
3-4-3	熱重分析儀	37
3-4-4	傅立葉轉換紅外線光譜儀	38
3-4-5	小角度 X 光散射	38
3-4-6	臨場掠角入射小角度 X 光散射	39
3-4-7	電化學產氫之工作電極製備	40
第四章	結果與討論	41
4-1	as-MCM-41 二氧化矽薄膜	41
4-1-1	X-ray 結構鑑定	41
4-1-2	穿透式電子顯微鏡之結構鑑定	42
4-1-3	熱重分析儀之鑑定	43
4-1-4	傅立葉轉換紅外線光譜儀	44

4-2	含磷鎢酸混合薄膜(PSS)	45
4-2-1	X-ray 結構鑑定 PSS	45
4-2-2	紫外-可見光吸收光譜儀鑑定 PSS	47
4-2-3	PSS 熱重分析儀之鑑定	48
4-2-4	臨場掠角入射小角度 X 光散射鑑定 PSS	50
4-3	金屬複合薄膜(PRxx)	50
4-3-1	PRxx 之紫外-可見光吸收光譜	51
4-3-2	PRxx 之穿透式電子顯微鏡	53
4-3-3	PRxx 之高解析穿透式電子顯微鏡與 X 光能量散佈 儀	55
4-3-3-1	鉑金屬混合薄膜(PR40)	55
4-3-3-2	鈦金屬混合薄膜(PR04)	57
4-3-4	PRxx 熱重分析之鑑定	60
4-3-5	臨場掠角入射小角度 X 光散射	62
4-3-4-1	鉑金屬混和薄膜(PR40)	62
4-3-4-2	鈦金屬混合薄膜(PR04)	64
4-4	電催化產氫(Hydrogen evolution reaction)	67
4-4-1	不同比例金屬薄膜之產氫反應	67
4-4-2	改變樣品擔載量之產氫反應	73

4-4-3 PR40 催化效率穩定性測試.....	75
第五章 結論.....	78
第六章 參考文獻	80

圖表目錄

圖 1- 1 volcano plot 曲線圖，不同的金屬-氫吸附能力與電流交換密度的關係 ²²	8
圖 1- 2 MCM-41 合成路徑	9
圖 1- 3 M41S 系列結構示意圖(a)MCM-41(空間群 $p6mm$ ，二維六角狀晶系)、(b)MCM-48(空間群 $Ia\bar{3}d$ ，立方晶系)、(c)MCM-50(空間群 $p2$ ，層狀晶系)	9
圖 1- 4 鉑金屬覆蓋層數與成本關係圖 ³⁸	12
圖 2- 1 Nyquist plot 與相對應之等效電路 ⁴²	19
圖 3- 2 J&M TIDAS S 500/MCS UV/NIR 光譜儀	21
圖 3- 3 熱重分析曲線示意圖 ⁴⁴	24
圖 3- 4 熱重分析儀(TGA)	24
圖 3- 5 傅立葉轉換紅外線光譜儀，型號：Perkin-Elmer 100	26
圖 3- 6 高壓弧光燈裝置(a)弧光燈泡、(b)電源供應器與操作面板...	27
圖 3- 7 國家同步輻射研究中心(NSRRC)BL23A 小角度 X 光散射儀.	28
圖 3- 8 電化學分析儀裝置圖	30
圖 3- 9 電化學電解槽架設示意圖	31

圖 3- 10 電催化工作電極示意圖	31
圖 3- 11 as-MCM-41 薄膜製備流程示意圖	34
圖 3- 12 含磷鎢酸混合薄膜製備示意圖	35
圖 3- 13 金屬複合薄膜製備示意圖	36
圖 3- 14 小角度 X 光散射(SAXS)樣品槽	38
圖 3- 15 (a)臨場掠角入射小角度 X 光散射儀器設置、(b)照光還原示意圖	40
表 3- 1 常用顯微鏡之比較	22
表 3- 2 實驗藥品	32
表 3- 3 金屬複合薄膜樣品名稱及比例	36
圖 4- 1 as-MCM-41 薄膜之小角度 X 光散射圖譜，右上角為二維六角狀晶系結構示意圖。紅色框線所圍之邊長為四邊形之單位晶格，a、b 長度比為 1.73	42
圖 4- 2 (a)as-MCM-41 薄膜之穿透式電子顯微鏡圖譜、(b)圖(a)紅線之線圖譜，平均晶面間距為 3.0 ± 0.1 nm	42
圖 4- 3 熱重損失分析圖譜:(a) 界面活性劑 $C_{16}TAB$ 、(b)as-MCM-41 薄膜	43
圖 4- 4 FT-IR 光譜圖:(a) 界面活性劑 $C_{16}TAB$ 、(b) as-MCM-41 薄膜、	

(c) MCM-41 薄膜(鍛燒後).....	45
圖 4- 5 PSS 之小角度 X 光散射(SAXS)圖譜，由不同多氧金屬酸 PTA 與界面活性劑 C ₁₆ TAB 莫耳比例所合成，PTA/C ₁₆ TAB 分別為 = (a) 0.0014、(b)0.014、(c)0.070、(d)0.14.....	46
圖 4- 6 紫外-可見光光譜:(a) as-MCM-41 薄膜、(b) 含磷鎢酸混合薄膜(PSS)、(c) PTA 水溶液	47
圖 4- 7 熱重損失分析圖譜:(a)磷鎢酸、(b)含磷鎢酸混合薄膜(PSS)、(c) as-MCM-41 薄膜.....	48
圖 4- 8 PSS 之 GISAXS 圖譜及各繞射點的定義.....	50
圖 4- 9 紫外-可見光吸收光譜:圖(a)(a)PSS 混合薄膜、(b)H ₂ PtCl ₆ 水溶液、(c)H ₂ PtCl ₆ 與 C ₁₆ TAB 混合水溶液；圖(b)(a)PSS 混合薄膜、(b)K ₂ RuCl ₅ 水溶液、(c)K ₂ RuCl ₅ 與 C ₁₆ TAB 混合水溶液.....	51
圖 4- 10 紫外-可見光光譜:圖(a)(a) PSS 混合薄膜、(b) PSS 薄膜與 H ₂ PtCl ₆ 混合水溶液、(c) PR40 複合薄膜；(b)(a) PSS 混合薄膜、(b) PSS 薄膜與 K ₂ RuCl ₅ 混合水溶液、(c) PR04 複合薄膜.....	52
圖 4- 11 鉑金屬混合 PR40 的穿透式電子顯微鏡影像圖：scale bar(a) 和(b)皆為 50 nm.....	53
圖 4- 12 (a)樣品編號 PR40 複合薄膜局部放大之 TEM 影像圖、(b) 圖(a)中橘線之線圖譜，晶面間距為 3.2± 0.1 nm	54

圖 4- 13 鈦金屬混合薄膜 PR04 的穿透式電子顯微鏡影像圖	54
圖 4- 14(a)樣品編號 PR04 複合薄膜局部放大之 TEM 影像圖、(b)圖(a) 中橘線之線圖譜，晶面間距為 3.1 ± 0.2 nm.....	55
圖 4- 15 (a)、(b)、(c)、(d)鉑金屬混合薄膜(PR40)之高解析穿透式電 子顯微鏡影像，(b)與(d)圖中黃圈為鉑奈米粒子，scale bar 分別為(a) 20 nm、(b) 5 nm、(c)20 nm、(d)5 nm.....	56
圖 4- 16 (a)鉑金屬混合薄膜(PR40)之高解析度穿透式電子顯微鏡影 像，scale bar 為 20 nm、(b)圖(a)中橘線之線圖譜，晶粒大小為 $1.8 \pm$ 0.2 nm	56
圖 4- 17 (a)、(b)、(c)、(d)鈦金屬混合薄膜之高解析度穿透式電子顯 微鏡影像，scale bar 分別為(a)50 nm、(b)20 nm、(c)10 nm、(d)10 n m.....	57
圖 4- 18 (a)鈦金屬混合薄膜(PR04)之高解析度穿透式電子顯微鏡影 像，scale bar 為 10 nm、(b)圖(a)中橘線之線圖譜，晶粒大小為 $1.7 \pm$ 0.2 nm	58
圖 4- 19 鉑金屬混合薄膜(PR40)之 X 光能量散佈分析圖譜	59
圖 4- 20 鉑鈦金屬混合薄膜(PR22)之 X 光能量散佈分析圖譜	59
圖 4- 21 鈦金屬混合薄膜(PR40)之 X 光能量散佈分析圖譜	59
圖 4- 22 熱重損失分析圖譜:(a)含磷鎢酸混合薄膜(PSS)、(b)鉑金屬混 合薄膜(PR40)、(c)鈦金屬混合薄膜(PR04).....	60
圖 4- 23 光催化複合薄膜(PSS)加入六氯白金酸水溶液和異丙醇後，	

結構轉變之臨場掠角入射小角度 X 光散射圖譜(a)PSS、(b)加入六氯白金酸水溶液反應 40 分鐘、(c)加入異丙醇照光還原，圖中紅色圓圈為 PSS 之 $p6mm$ 繞射訊號峰，黑色為結構收縮之繞射訊號峰。.....	63
圖 4- 24 光催化複合薄膜(PSS)加入五氯釷酸鉀水溶液和異丙醇後結構轉變之臨場掠角入射小角度 X 光散射圖譜(a)PSS、(b)加入五氯釷酸鉀水溶液反應 40 分鐘、(c) 加入異丙醇照光還原，圖中紅色與黑色圓圈分別表示 $p6mm$ 與 $c2mm$ 繞射訊號峰.....	65
圖 4- 25 樣品 PR04 的 GISAXS 圖樣及 $p6mm/c2mm$ 倒置晶格(白線/黑線)，及相對應之晶格位置(紅字/黑字).....	66
圖 4- 26 PSS 薄膜包含不同鉑、釷金屬比例之產氫反應圖譜.....	67
圖 4- 27 PSS 薄膜包含不同鉑、釷金屬比例之交流阻抗分析.....	69
圖 4- 28 模擬等效電路示意圖.....	70
圖 4- 29 PSS 薄膜包含不同鉑、釷金屬比例之塔弗斜率.....	71
圖 4- 30 介觀結構內氫離子與活性金屬吸附示意圖.....	73
圖 4- 31 PR40 樣品改變擔載量之產氫反應圖譜.....	73
圖 4- 32 樣品擔載量與電流密度關係圖.....	75
圖 4- 33 PR40 產氫反應之穩定性測試圖譜.....	75
圖 4- 34 含不同金屬之 PSS 薄膜產氫反應比較.....	77
表 4- 1 圖 4- 3 中各樣品熱重分析結果.....	44

表 4- 2 圖 4- 7 中各樣品熱重分析結果.....	48
表 4- 3 圖 4- 22 中各樣品熱重分析結果.....	61
表 4- 4 圖 4-26 樣品之電流密度與起始電位.....	67
表 4- 5 圖 4- 27 樣品之電容與電阻.....	69
表 4- 6 圖 4- 31 中各樣品之電流密度.....	74
表 4- 7 圖 4- 31 中穩定性測試各樣品之電流密度.....	76
表 4- 8 圖 4- 34 中各樣品之電流密度.....	77

第一章 緒論

1-1 前言

化石燃料:石油、煤、天然氣，目前是世界經濟的命脈，合計占目前能源總量的百分之八十以上，但根據科學研究發現，這些化石燃料已出現即將枯竭的警訊，曾經取之不盡用之不竭的石化能源逐漸出現危機，且過度使用化石燃料所造成的全球暖化及氣候變遷已經為人類和環境帶來嚴重的衝擊，例如:海平面上升、異常的洪水與乾旱、生態系統變遷等，目前許多國家正努力的對抗氣候變遷所帶來的危機。因此，開發不具污染的綠色環保能源，已成為熱烈研究的領域¹⁻³。

綠色能源又稱再生能源，是指不會對環境造成傷害且可重複利用的乾淨能源，包括太陽能、水力、風力、潮汐、地熱、氫能、生質能。氫能具有再生性，可由水中所製成，經化學反應後放出熱(電)能並生成水，如此循環，因此具有低污染、環保等優點。只要能克服儲存及運送障礙，便能成為永續能源。目前製氫方法可為下列若干種：化石燃料產氫、電解水產氫、熱化學、生質物產氫、光電化學產氫。

氣體在常壓下密度較低，如欲實現氫能應用，儲存是一大障礙，目前主要技術包含高壓儲存、金屬儲存、液態儲存、化學儲存、吸附儲氫^{4,5}。其中高壓儲氫法與液態儲氫法是目前常用的儲氫方式，這兩種

方法適用於工廠的使用，若作為交通工具的燃料，則是用金屬儲氫方式，將氫儲存於合金當中，所需壓力較小。目前吸附儲氫尚處研發階段，主要吸附方法是利用奈米碳管吸附氫能，目前奈米碳管^{6,7}吸附已逐漸興起，穩定的儲存與可多次充放氫的製程，是研發的課題。

1-2 鉑金屬與鈦金屬簡介

鉑金屬是元素周期表第 78 號元素，為銀白色的過渡金屬，具有穩定性佳、密度大、可延展等特性，於空氣中不會和空氣或硫化物結合，不易與酸鹼或其他物質反應，硬度 4~4.5，熔點攝氏 1772 °C，延展性極佳，廣泛應用於首飾。除此之外，絕大部分的鉑金屬皆應用於工業上，包括糧食、機械、電腦、造船、國防、航空等用途。於催化劑方面，鉑金屬應用於傳統煉油產業、觸媒轉化器，近年來由於電化學活性高，因此也被廣泛運用於甲醇燃料電池的電極。

鈦為一銀灰色，稀少、極易碎的金屬，一般用於金屬的硬化劑與耐腐蝕劑。奈米尺度下，可將苯氫化反應成環己烯，再經水合反應生成環己醇，藉此降低原本製程的成本⁸。

1-3 氫能源

隨著時代與科學技術的進步，人類能源逐漸從蒸氣機進步成煤炭，接著在 19 世紀後期，石油與核能開始成為供應能源的要角，但地球

上石油儲量有限，所帶來的汙染造成氣候變遷，核能則有其核廢料處置與核輻射的問題，因此能源往其他的方向發展已逐漸成為趨勢，其中包括地熱、風力、潮砂、生物能、太陽能，以及目前全力發展中的氫能。

氫的燃燒熱能極高，每一公斤的氫氣，燃燒所產生的熱量是汽油的三倍，且氫能由水所取得，氫氣燃燒完所產生的產物亦只有水，因此燃燒後不會像石化燃料產生溫室氣體及汙染，符合環保的目的。依據此些特點，氫能已成為各界的研究目標，期待能成為未來的替代能源。

1-3-1 產氫技術

如何有效率的生產成本低廉的氫氣是目前很重要的研究方向，如前文所提及，現今產氫方法可分為以下若干種：化石燃料產氫、電解水產氫、熱化學、生質物產氫、光電化學產氫^{9,10}。

1-3-2 化石燃料產氫

目前世界上商業所使用之氫氣，絕大部份是由化石燃料所提供。化石燃料產氫依原料不同，大致可分成固態、液態與氣態三種。固態為利用煤經過汽化或焦化，經過造氣與水煤氣轉換反應，藉此獲得氫氣。液態方式主要是利用碳數較低的醇類(例:甲醇)進行反應，原理是在一

定的溫度與壓力下，將甲醇與水蒸氣透過催化劑進行催化裂解及一氧化碳轉換反應，最終生成氫氣、二氧化碳與一氧化碳。天然氣屬氣態方式，主要成分為甲烷，產氫方法有天然氣水蒸氣重整產氫、部分氧化法產氫與天然氣裂解產氫。

利用化石燃料產氫，會產生二氧化碳等溫室氣體，造成氣候變遷，許多專家一再警告地球上化石燃料即將枯竭之警訊，因此目前各國已開始積極發展其他具再生性及不會影響環境之能源。

1-3-3 光電化學產氫

太陽能本身具有取之不盡用之不竭的特性，自然界中許多綠色植物早已充分的利用太陽能進行光合作用。光電化學顧名思義，是指照光後就會產生的電化學反應，反應分解水產生氫氣的裝置與電化學反應槽類似，1972年 Honda 等人，利用 TiO_2 作為陽極，鉑金屬為陰極，經紫外光照射後，價帶受束縛的電子會受激發至導帶，產生電子電洞對，並進行氧化還原反應，分解水分子生成氫¹¹。但由於 TiO_2 只能接受波長小於 390 nm 的紫外光，且須添加犧牲試劑(例:醇類、碘化鈉)，因此影響其應用範圍。至目前為止，在可見光產氫之研究¹²⁻¹⁵，產氫效率皆未達到較佳的產率。

目前已有許多研究利用金屬化合物與 TiO_2 混合，藉此改變能隙結構，將吸收波長延伸至可見光區域。2006年 JumSuk 等人，於 TiO_2

中加入硫化鎘，利用亞硫酸鈉與硫化鈉作為犧牲試劑，利用汞燈(500 W)照射產氫¹⁶。2007年 Zhiliang 等人，利用氧化銅和 TiO₂ 結合，並改變犧牲試劑，試圖於可見光下得到較好的產率¹⁷。透過加入金屬化合物的方法，雖然能提高產氫效率，但部分重金屬具有環境污染性，且產氫反應中亦需加入犧牲試劑，因此限制其應用性。

1-3-4 生質物產氫

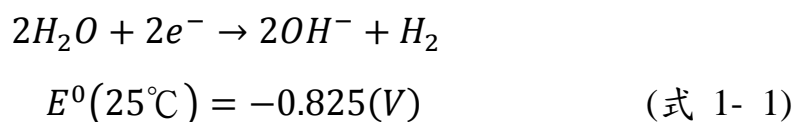
目前生質產氫方法主要分為生質方法與生物方法兩種，生質方法利用農作物殘渣為主，而生物方法則是利用特殊的生物菌種進行產氫，但生質物產氫方法產氫過程中較不穩定，容易受環境所影響，且氫氣純化步驟較複雜，因此目前生質物產氫尚處研發階段¹⁸⁻²⁰。

1-3-5 電化學產氫

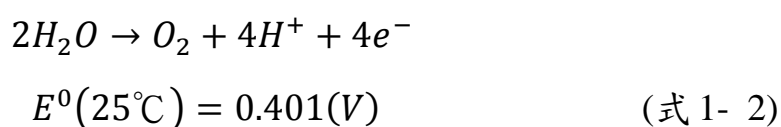
1978年，Casper 等人提出電化學製氫的概念，至今歷史已相當久遠，技術也已發展漸趨成熟²¹。電化學產氫是將工作電極與一金屬對電極浸泡於電解液中，電解液中需有離子作為電荷載體，電解質在水中解離程度越高，就能傳遞更多電子，接著於電極兩端施加一電位差，與電源負極相接的電極，得到電子後進行水分子還原反應生成氫氣，此電極稱為陰極；和電源正極連接，電極和附近的氫氧根離子發生氧化反應產生氧氣、水和電子，此電極稱為陽極。任何電極上所析出的

物質過程，皆可以用法拉第電解來描述。中性條件下，陰極(cathode)及陽極(anode)反應分別如下：

陰極：



陽極：



總反應：



水分解反應生成氫氣與氧氣的總反應電位 E^0 為 $-1.229 V$ ，代表此反應不能自然發生，需藉由外界施加能量，因此欲使水分解反應發生，需外加 $1.229 V$ 以上的能量。理論上，只要提供足夠的能量便能產生氫氣，但基於成本考量，若操作中施加的過電位越低，所需的能量越少，其相對成本則越少，因此如何選擇一個電極，具催化活性、低過電位、壽命長、價格低廉等優點，是目前許多學者努力的目標。

目前各國氫氣產能皆分為短中長期來規劃，由於化石燃料產氫具有環境污染性，因此只能作為短期規畫，而光電產氫與生物產氫等技術，則是因為目前產能過低，尚處研發階段，主要關鍵在於效率的提升，因此屬於長期規劃，是各國積極開發的目標。電化學產氫發展至今，

技術已相當純熟，相較於其他方法，具有操作簡單、產氫純度高等特性，因此雖有耗能的缺點，但若能藉由結合太陽能、風力發電、水力發電等再生能源作為電力來源，將可作為長遠的發展，因此電化學產氫仍然是目前產氫的主要來源之一。

1-4 催化材料與電解反應

水為生產氫氣的理想資源，它不僅儲存豐富，且在生產過程中不會產生溫室氣體，但如前文所提及，欲破壞水分子鍵結所需的能量較高，因此過程中額外加入催化劑能促進或抑制催化電極上發生的電子轉移，而催化材料本身不參與反應。在電化學反應中可分為兩種類型，第一類為電極直接參與反應，並有所消耗或成長(如電極沉積、電極溶解)；第二類電極屬於不溶性電極，本身不直接參與反應，但對電化學反應的速度與反應機制有顯著的影響，這一類稱為電催化反應。

圖 1- 1 為酸性條件下，各種金屬材料表面吸附氫離子的自由能，以金屬自由能為橫軸，電流交換密度為縱軸所做得的比較圖²²，圖中橫軸以零為中點分成兩邊比較，左邊自由能為負值，代表為自發反應，容易使氫原子吸附；右邊自由能為正值，為非自發反應，不易吸附，因此催化效率不佳。自由能趨近於零的金屬，為較佳的催化材料，其中鉑金屬最具代表性，一直以來被認為是最具催化活性的金屬。

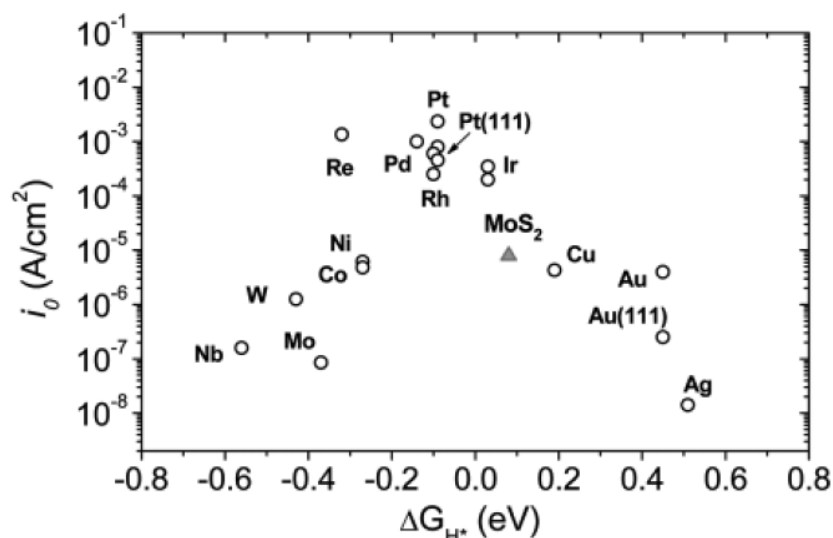


圖 1- 1 Volcano plot 曲線圖，不同的金屬-氫吸附能力與電流交換密度的關係²²

1-5 中孔二氧化矽材料

多孔洞材料在科學發展及工業技術上扮演著非常重要的角色。1960 年左右，具有三維結構的矽鋁鹽材料，已開始廣泛地運用在石油的裂解、氫化、小分子的催化反應，但由於多孔材料受限於本身孔洞的範圍，因此應用受到諸多的限制，直至 1992 年美國美孚(Mobil)公司利用帶正電的四級銨鹽界面活性劑在水溶液中形成微胞，作為模板，再加入矽源，透過自組裝的方式，最後移除模板，形成具有規則性排列的中孔洞結構奈米矽材(如圖 1- 2)，並且可透過改變界面活性劑濃度與合成條件，製備不同結構的中孔二氧化矽材料，如二維六角狀晶系(2D hexagonal)，空間群 $p6mm$ 的 MCM-41²³、立方晶系(cubic)，空間群 $Ia\bar{3}d$ 的 MCM-48、層狀晶系(lamellar)，空間群 $p2$ 的 MCM-50²

⁴，統稱為 M41S(結構如圖 1- 3)。其晶面間距介於巨孔(>50 nm)與微孔(<1 nm)之間，因此稱為介觀結構(Mesostructure)²⁵，界於這個尺度範圍時，孔洞結構其化學與物理性質具有與巨孔迥異的特殊表現。其特性包含製備容易、高的比表面積(~1000m²/g)、高熱穩定性、有序孔洞結構，並可透過改變製程與界面活性劑碳鏈長度，提供不同孔徑大小及不同型態的孔洞材料，吸引許多學者的注意^{26,27}，並嘗試運用於催化、吸附劑、生物醫學等方面²⁸⁻³⁰。

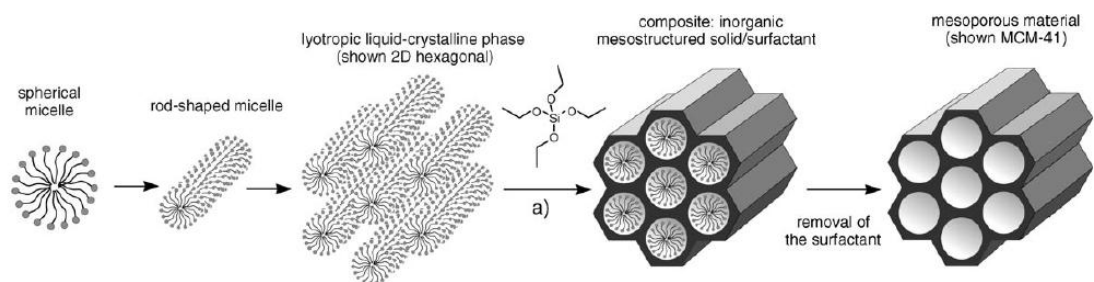


圖 1- 2 MCM-41 合成路徑

近年來，中孔二氧化矽材料已經廣泛的衍伸至各領域，如藥物釋放、催化劑擔體、環境、能源，氣體吸附、奈米元件...等^{31,32}。

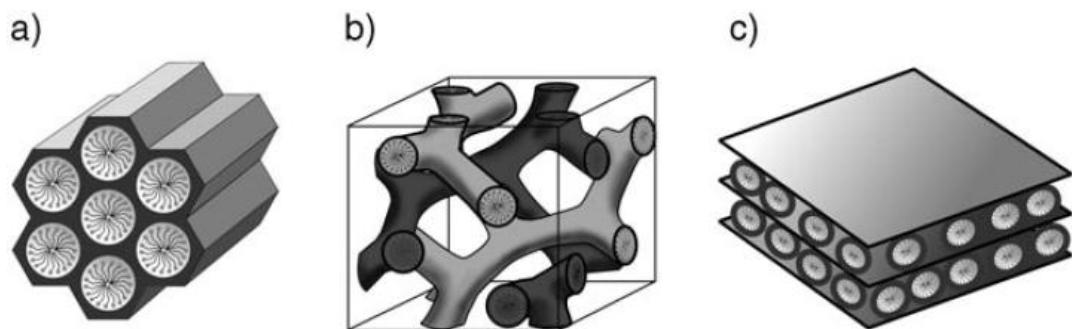


圖 1- 3 M41S 系列結構示意圖(a)MCM-41(空間群 $p6mm$ ，二維六角

狀晶系)、(b)MCM-48(空間群 $Ia\bar{3}d$, 立方晶系)、(c)MCM-50(空間群 $p2$, 層狀晶系)

1-6 文獻回顧

如何製備具有高活性的催化產氫材料，一直是目前研究的趨勢，前文中(1-4節)已介紹，若需提高電解產氫的應用性，需降低水解所需的能量，目前研究分別著墨藉於兩大類，一類是利用改變實驗參數，藉此減少需消耗的能量。1978年，Casper等人藉由提升電解液的溫度，使電解液的電導度增加，減少離子運動的相對阻力，試圖降低極化電壓，減少電解所需的能量²¹。2001年，Licht等人於電解過程中，利用電解液攪拌的方式，使電解液中離子均勻混合，以便迅速補充電極表面因反應而消耗的離子，並改善因氣泡堆積於氣體所造成電解效率下降的現象³³。2003年，Stojic等人，利用改良後的 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ (en = ethylenediamine) 和 $[\text{Co}(\text{tn})_3]\text{Cl}_3$ (tn = trimethylenediamine) 作為電解液，發現比單純的鹼性電解液(30% KOH)節省 10% 的能量耗費³⁴。2007年，de Souza等人，利用 BMI BF_4 作為電解液(BMI = 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium)，於常溫常壓下，探討不同濃度電解液的催化效率，發現濃度為 10% 可獲得最大的電流密度，作者認為高濃度時，離子對產生的聚集現象會影響離子間的電子傳遞³⁵。2009年，Marangio等人於電解過程中，改變壓力進行試驗，結果顯示，高壓條

件下的電解效率較常壓條件佳。另一大類，催化劑的添加亦是可行之方法，鉑金屬為良好有助於提升催化活性的金屬，但由於價格昂貴且產量稀少，因此目前催化劑研究主要分成兩個方向，一部分為替代材料的研究，試圖利用其他價格較低廉的材料取代鉑金屬，2006年，Kaninski 等人，利用 Ni、Fe、TiPt、PtMo₂、PtMo₄ 等不同的金屬或合金材料，於鹼性電解液中探討不同電極的產氫催化效率，發現鉑金屬含量越高，其催化產氫所需能量越低³⁶。2011年，Li 等人，將 MoS₂ 擔載於石墨烯上，使 MoS₂ 具有更多的活性位置及更好的分散性與表面積，應用於電催化產氫反應，發現比單純的 MoS₂ 具有更好的化學穩定性³⁷。另一部分為利用載體 (substrate) 擔載金屬，以減少金屬使用量，並降低成本³⁸(如圖 1- 4)。1995年 Frelink 等人，將碳材擔載鉑金屬奈米粒子，置於硫酸溶液中進行產氫反應，隨著循環掃描次數增加，發現鉑金屬奈米粒子會產生聚集，而造成粒徑增加，進而影響電催化活性，且氧化還原電位會逐漸往高電位位移³⁹。為了解決碳材載體的缺點，部分研究開始朝其他催化載體方面發展，2004年，Fangli 等人，利用奈米碳管作為載體，將鉑金屬分散在奈米碳管上，此方法比傳統碳黑當作載體之鉑金材料有較高的催化效率。

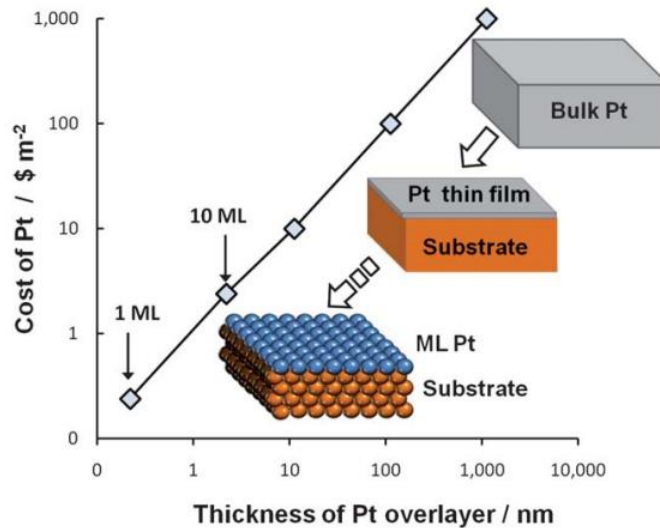


圖 1- 4 鉑金屬覆蓋層數與成本關係圖³⁸

1-7 研究動機與目的

地球逐漸面臨溫室氣體減量以及能源需求大增的問題，而傳統石化燃料亦有其耗盡的一天，因此積極發展替代能源成為趨勢。氫氣零污染、高性能的特性，極具發展潛力。根據文獻指出，若將金屬擔載在載體上，會因載體本身的性質，而具有高表面積、高分散性、不易聚集等特性，可降低成本(如圖 1- 5)，本研究利用介觀結構高表面積之特性，試圖減少鉑與鈳金屬的擔載量，藉此降低成本，提高分散性，並利用載體特性，防止金屬粒子因連續的電催化過程而產生聚集造成催化效率降低的現象。預期本催化材之電催化產氫具活性與良好的化學穩定性。

實驗方面，利用陽離子型界面活性劑預先和多氧金屬酸化合物(PTA)結合，使多氧金屬酸化合物取代鹵素陰離子。接著加入矽源，於氣

液界面合成內嵌光催化劑且具有介觀結構(mesostructure)的二氧化矽薄膜，帶負電之金屬離子透過離子交換的方式，進入薄膜中與 C₁₆TA B 帶正電的頭基作用。最後利用多氧金屬酸化合物的光催化特性，將鉑與鈦金屬前驅物還原成奈米粒子。

第二章 原理與理論基礎

2-1 法拉第電解定律

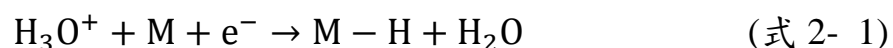
英國科學家法拉第於 1833 年發現電解反應中，產生物質的量與通過的電流量之間存在著正比關係，因此歸納出了法拉第電解定律，其公式如下：

$$W = \frac{Q}{nF} M \quad (\text{式 2- 1})$$

式中 W 為電解質生成產物的質量變化、 Q 為電量(庫倫)、 n 為所失去(接受)的電子數、 F 為法拉第常數，意指每莫耳電子所攜帶的電量、 M 為生成物之原子量，利用法拉第電解定律，可得知電解所需的反應物量、生成物量、通過電流及反應時間的相互關係，本研究中利用此原理觀察電流變化以了解工作電極上產生氫氣的多寡。

2-2 氫氣生成機制

欲了解氫氣的發生，必須先探討電極上氫氣的生成機制⁴⁰，在酸性或鹼性條件下，反應機制有三個路徑，第一個是涉及氫原子吸附在電極表面上，溶液中 H^+ 與電極表面的活性位置 M 產生化學吸附，此步驟稱為 Volmer reaction：



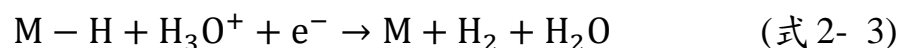
$$b \doteq 120 \text{ mV}$$

接著電極上相鄰的 M-H 氫原子相互結合，並脫去形成氫氣，當作催化材料的 M 回到原來狀態繼續參與催化反應，此步驟稱為 Tafel reaction:



$$b \doteq 30 \text{ mV}$$

或是 M-H 藉由溶液中解離出的 H^+ ，及反應所提供的電子 e^- ，生成氫氣，此步驟稱為 Heyrovsky reaction:



$$b \doteq 40 \text{ mV}$$

無論是由 Heyrovsky reaction 或 Tafel reaction 獲得氫氣，皆必須先形成氫原子吸附步驟(M-H)，因此電極材料的吸附能力，是影響產氫的主要因素。

2-3 塔弗斜率

當迴路處於平衡狀態時，通過電極的電流為零，電極電位可由能斯特方程式來描述，當電流通過電極時，能斯特方程式不足以描述此時

的電極電位。此時的關係式可由塔弗方程式來表示⁴¹:

$$j = j_0 e^{-\eta/b} \quad (\text{式 2- 4})$$

式中 j 為電流密度、 j_0 為電流交換密度，代表電極催化活性， j_0 越高，代表催化效率越好， b 為塔弗斜率、 η 為過電位。理想的電極其塔弗斜率值越低，塔弗斜率的值與反應機制有關，若反應途徑為 Tafel reaction，其塔弗斜率理論值約為 30 mV，若反應途徑為 Heyrovsky reaction，則塔弗斜率理論值約為 40 mV，Volmer reaction 約為 120 mV³⁷。

2-4 過電位

一般迴路若只考慮到平衡狀態的系統，正逆反應相互抵消，此為動態平衡。實際運用情況下，通常會藉由外部施加電壓，使迴路往所期望之方向進行，造成平衡狀態消失。當電流通過電極時，稱為實際電位，此時電極上電位會與平衡電位不同，兩者之間的差值則稱為過電位。

$$\eta = E - E_e \quad (\text{式 2- 5})$$

η 為過電位， E 為實際電位， E_0 為平衡電位。

2-5 交流阻抗

電化學交流阻抗經常被用來於研究表面電化學反應及材料傳導性質，具有將複雜反應或系統中的物質轉移獨力表現的能力，並以電子訊號來模擬，阻抗頻譜分析針對系統中電導的改變進行偵測，其中包括電雙層之物理性質、電容、電阻與電感等特性。

直流電系統中，頻率為零($f = 0$)，可利用歐姆定律進行系統分析：

$$E = IR \quad (\text{式 2- 6})$$

只要提供系統一電位值，即可測得電流值，交流電系統中，電流和電位會隨著頻率變化而改變($f \neq 0$)，類似的方程式：

$$E = IZ \quad (\text{式 2- 7})$$

式中 Z 為阻抗(Impedance)，阻抗和電阻相同，皆代表對抗電流的能力，在直流電中為電阻(Resistor)，但在交流電系統中，則包含了電阻、電容(Capacitor)、電感(Conductor)等阻值，通稱為阻抗。電流和電位間可用下列關係式表示：

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (\text{式 2- 8})$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \theta) \quad (\text{式 2- 9})$$

式中 $E(t)$ 為瞬時電位、 $I(t)$ 為瞬時電流、 ω 為角頻率、 θ 為相角差、 I_0 為電流最大振幅， E_0 為電位最大振幅，將上述兩式帶入式 2- 7 中：

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \theta)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t - \theta)} \quad (\text{式 2- 10})$$

式中 Z_0 為阻抗大小，根據 $\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j\sin(\theta)$ 進行向量轉換，可得：

$$E(t) = E_0 \exp(j\theta) \quad (\text{式 2- 11})$$

$$I(t) = I_0 \exp(-j\theta) \quad (\text{式 2- 12})$$

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \exp(j\theta)}{I_0 \exp(-j\theta)} = Z_0 \exp(-j\theta) = Z_0 (\cos\theta + j\sin\theta) \quad (\text{式 2- 13})$$

由式 2- 13 得知阻抗可以複數函數表示，因此利用一連串對應某特定頻率進行分析所獲得交流阻抗之圖形，在複數平面上應為一半圓，即為交流阻抗頻譜，亦稱為 Nyquist plot。

2-6 等效電路

利用電容(C)、電阻(R)與電感(L)等電子元件相互進行串連或並聯所組成的等效電路(equivalent circuit)，可模擬電化學系統中所發生的現象。交流電系統中，實部(橫軸)為電阻元件，虛部(縱軸)則為電容與電感，圖 2- 1 列舉出一些使用阻塞性電極所得之 Nyquist plot 與其等效電路⁴²。

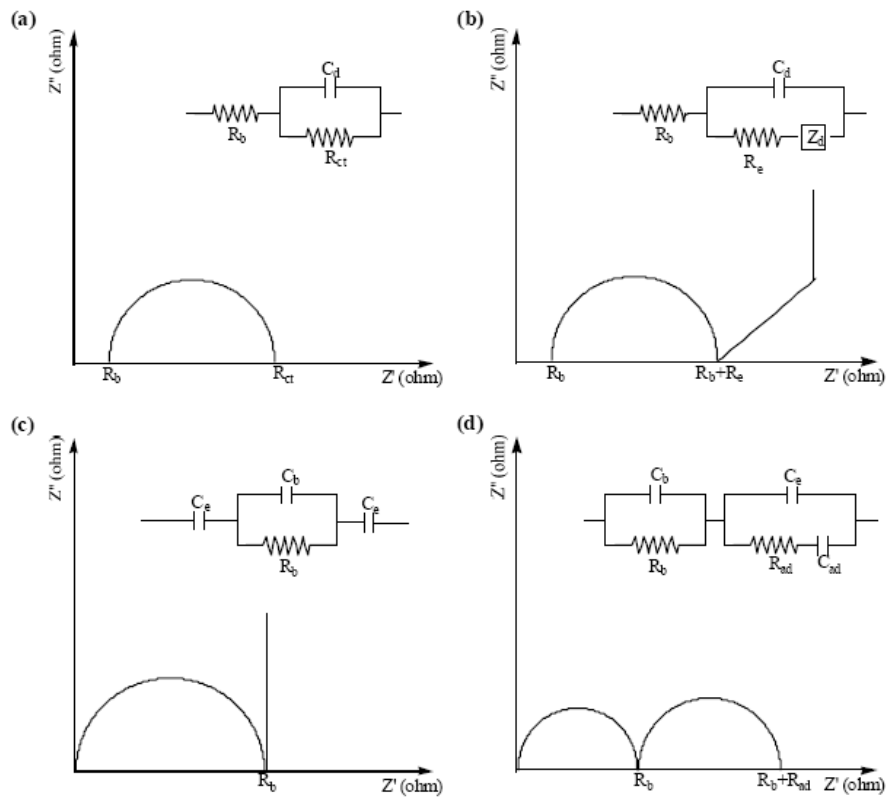


圖 2- 1 Nyquist plot 與相對應之等效電路⁴²

第三章 實驗方法與儀器

3- 1 節中，將介紹本研究所使用的鑑定工具，以及電催化產氫之電化學方法與電解槽示意圖，3- 2 與 3- 3 節為實驗藥品、條件與合成方法

3-1 儀器鑑定

3-1-1 紫外-可見光吸收光譜儀 (UV-Vis Spectroscopy)

光透過某一物質時，特定波長的光被該物質吸收，因此在連續光譜中有一段或幾段波長的光減弱或消失，這種光譜稱為吸收光譜。不同物質的吸收光譜不同，這取決於物質的分子或原子，因此可用來鑑定物質和推測樣品的結構⁴³。分析化學領域經常使用 UV-vis 光譜於各種分析物定量或定性量測。光譜分析通常針對溶液形態的樣品，不過也有少數用於固態或氣態樣品。當入射光通過樣品槽時，一部分反射、一部分被樣品吸收，只有一部分穿透樣品槽。通常以一個空白 (Blank) 溶液當作背景值，用以校正反射光。紫外-可見光吸收光譜儀利用光源將分子間電子激發，產生躍遷的原理，使電子自一能態較低的軌域躍遷至另一能階較高的軌域，以光的吸收強度與波長所得的圖，稱為紫外-可見光吸收光譜。當樣品為稀薄溶液時，樣品的濃度與吸

收強度會呈線性關係，可由比爾定律(Beer's Law)表示，如式 3- 1，式中 A 為樣品吸收值、 I_0 為入射光強度、 I 為穿透光的強度、 T 為透光強度(Transmittance)、 ϵ 為莫耳吸收係數、 b 為光徑長、 c 為樣品濃度。

本實驗使用 J&M 廠牌的 TIDAS S 500/MCS UV/NIR 光譜儀，波長範圍介於 190 nm 至 1010 nm 間(如圖 3- 2)。

$$A = -\log T = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon bc \quad (\text{式 3- 1})$$



圖 3- 2 J&M TIDAS S 500/MCS UV/NIR 光譜儀

3-1-2 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)

電子顯微鏡一般是指利用點磁場偏折、聚焦電子及電子與試片產生繞射、散射作用，藉以研究物質構造形貌、量測尺寸、分析晶體與微

結構之精密儀器。其原理主要為電子束經聚焦後，撞擊厚度小於 10 奈米的試片，部分電子產生散射與繞射而偏離。其餘直射電子穿過試片，經透鏡與光圈後，投射於螢光幕或感光元件上，形成明暗對比的影像。

表 3- 1 為常用顯微鏡之解析度與放大倍率比較。

穿透式電子顯微鏡具有極高的穿透能力與高的解析度，已成為材料科學及生物學研究上廣泛使用的工具之一。

本實驗使用國立中興大學貴重儀器中心穿透式電子顯微鏡，型號為 JEOL JEM-1400，操作電壓為 120 kV。

表 3- 1 常用顯微鏡之比較

顯微鏡種類	解析度	放大倍率
光學顯微鏡(OM)	0.2 μ m	1000:1
掃描式電子顯微鏡(SEM)	3.5~10 nm	2000:1
穿透式電子顯微鏡(TEM)	0.2 nm	1000000:1

3-1-3 X 光能量散佈分析儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

電子束照射固態材料表面時，除了產生一系列彈性及非彈性散射外，亦會有特性 X 光(characteristic X-rays)與歐傑電子的產生，當原子內層受到外來光源照射而激發時，內層電子會很快的降遷至內層的電洞，並放出相當於兩能階能量差之 X 光，由於各元素之能階差不同，故測量其能量差或波長即可得知元素組成。

近年來，在穿透式(或掃描式)電子顯微鏡上附加 X 光能量散佈分析儀已成為材料分析研究上非常重要的工具。當利用電子顯微鏡觀察樣品之某一特定區域時，可利用 X 光能量散佈分析儀，進行化學成分鑑定與分析。

3-1-4 熱重分析儀(Thermogravimetry Analyzer, TGA)

熱重分析的基本原理主要是將樣品置於一耐高溫的容器中，並懸掛在一具高靈敏度及精確的微天平上，透過環境控溫，當溫度持續升高時，樣品會逐漸開始產生蒸發、裂解及氧化現象，搭配重量變化與溫度之間的關係，即可推斷樣品的穩定度、純度、水分及揮發物含量及裂解溫度。藉由熱重分析所得之曲線稱為熱重曲線(TG curve)，縱座標為樣品重量損失，原始重量稱為起始點，假設為 100%，依序往下遞減；橫坐標為溫度變化(如圖 3- 3)。

本實驗使用東海化學系儀器，廠牌：Exstar 6000，型號：TG/DTA 6200(如圖 3- 4)。實驗條件:鉑金盤內置入 5~10 mg 之樣品，起始溫

度設定為 25 °C，加溫速度設定為 10 °C/min，逐漸上升至 800 °C，並各於 100 及 800 °C 持溫 10 分鐘。

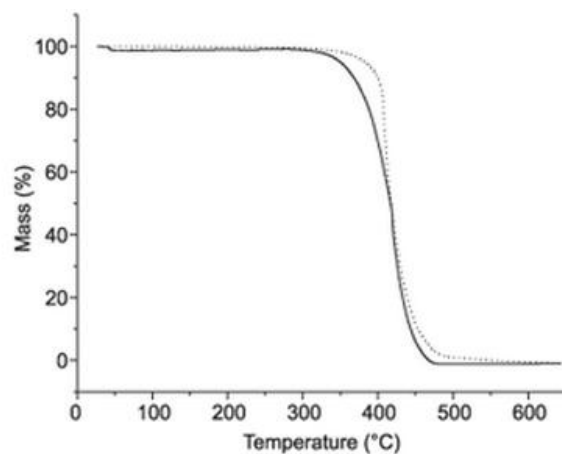


圖 3- 3 熱重分析曲線示意圖⁴⁴



圖 3- 4 熱重分析儀(TGA)

3-1-5 傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

分析樣品中不同的化學成分，會具有其特定的吸收光譜，因此可藉

由這些特徵吸收來定性或定量不同物質的化學成分及結構，而應用於紅外光區作為分析之工具則稱為紅外線光譜。一般定義紅外光區是指界於 $0.78\ \mu\text{m}$ 和 $1000\ \mu\text{m}$ 間，從儀器的應用範圍，一般將紅外光區分為近紅外光區、中紅外光區、遠紅外光區，IR 儀器主要應用中紅外光區。

當分子官能基發生震動或轉動時，在特定的波長會產生吸收，藉此得知樣品中官能基的鑑定與含量。紅外光譜的特點是具有特徵性，圖譜上的吸收峰皆代表每個特定基團的震動模式，因此被廣泛的應用於環境監測、石油化工、材料化學等方面，是一種非破壞性的分析工具。

傅立葉轉化光譜法相較於傳統光譜法具有以下特性：

- 1.測量時間短:所有光源可同時到達偵測器，因此測量所需時間極短。
- 2.靈敏度高:偵測極限可達到 $10^{-9} \sim 10^{-12}\ \text{g}$ 。
- 3.解析度高:分辨能力可精確至 $0.01\ \text{cm}^{-1}$ 。
- 4.準確度高:可經由多次的掃描，降低雜訊，使訊號增強。
- 5.能量輸出大:所需的光學元件較少，且無狹縫削弱輻射的強度，因此到達偵測器之輻射功率遠高於分散型儀器。

本實驗使用東海大學化學系傅立葉轉換紅外線光譜儀，廠牌：

Perkin-Elmer，型號:Spectrum 100(如圖 3- 5)，設定條件:掃描次數 16 次，掃描範圍 $450\sim 4500\ \text{cm}^{-1}$ ，以傅立葉轉換得到強度或透光率與波

長(或波數)間之變化關係，推斷化合物所含的官能基團。



圖 3- 5 傅立葉轉換紅外線光譜儀，型號：Perkin-Elmer 100

3-1-6 弧光燈(Arc lamp)

弧光燈，又稱為電弧燈，是一種人造燈具，以電弧產生光源，屬於氣體放電燈的一種，燈管中充填的氣體，通常分成氖、氫、氬、氙、鈉、鹵化物及水銀等，其兩端電極以鎢製成，當燈管被點燃時，兩端電極因電弧放電而產生光線。弧光燈可提供出色的光線於投影及放映領域，低瓦數燈泡應用於電子顯微鏡及醫療內視鏡等，而高瓦數燈泡則應用於軟片放映機、建築物照明及空中投射之光束，其發光效果甚至超過太陽光。

本實驗所使用的弧光燈為 ORIEL 66983 Xe Arc Source，燈管內填充氙氣，功率：300 W，波長範圍：200~2500 nm，如圖 3- 6，圖左為弧光燈泡；圖右為整組燈具儀器外觀，包含右側的電源供應器與

操作面板，左側為燈源。

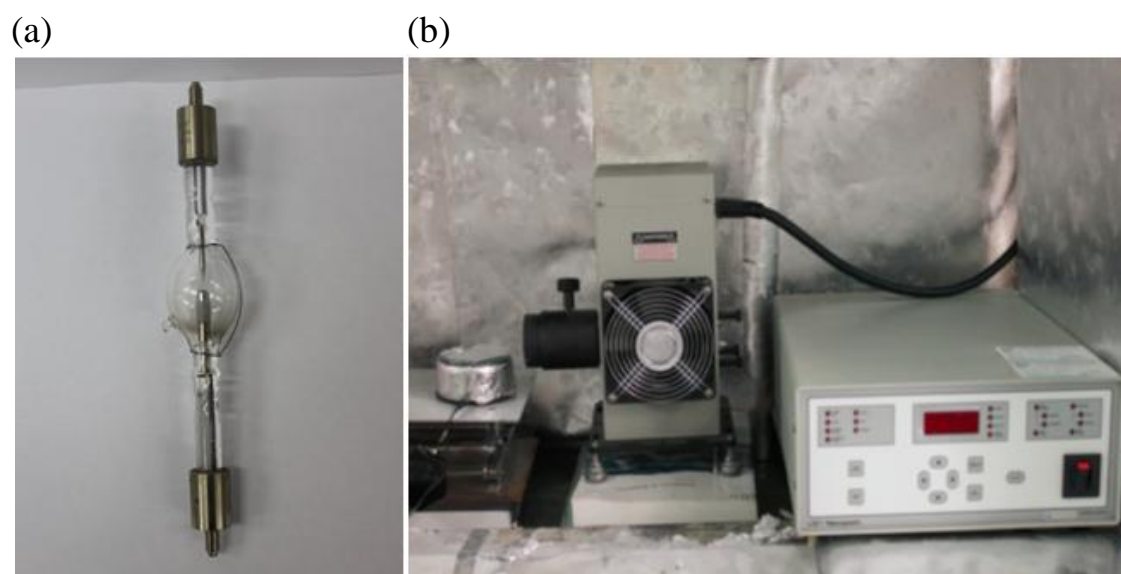


圖 3- 6 高壓弧光燈裝置(a)弧光燈泡、(b)電源供應器與操作面板

3-1-7 小角度 X 光散射 (Small Angle X-ray scattering, SAXS)

小角度 X 光散射為一種非破壞性研究物質微結構與物理性質的鑑定工具。當電磁波與物質作用後，與受原子束縛的電子產生彈性散射。含有大原子序原子的物質，有較多的束縛能，對光的散射較強。當物質內部電子密度均勻分布時，物質對 X 光會在空間中呈現無方向性且均勻的散射。而當物質內部電子密度開始呈現不均勻分布，例如因相分離或部分聚集而形成電子密度不同的分布時，物質對 X 光的散射會產生相對的散射特徵，進一步得知物質的結構資訊。

SAXS 透過非破壞性的方式研究物質表面與內部結構，可彌補顯微

影像分析(如:掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡及原子力顯微鏡)的不足，是分析奈米材料結構及形成機制的重要工具，可廣泛地應用於高分子材料、膠體系統、金屬材料結構等領域。總而言之，依入射光的不同及散射角度(scattering angle)的大小，可提供從原子等級(atomic structure)至微觀結構的解析能力。



圖 3- 7 國家同步輻射研究中心(NSRRC)BL23A 小角度 X 光散射儀

本實驗使用國家同步輻射研究中心(National Synchrotron Radiation Research Center) BL23A 之小角度 X 光實驗站進行量測(如圖 3- 7)，由研究中心內 1.5 GeV 儲存環產生同步輻射光源，經光學元件準直校正、聚焦後，送抵小角度 X 光實驗站進行樣品量測及鑑定。

3-1-8 掠角入射小角度 X 光散射 (Grazing Incidence Small Angle X-ray scattering, GISAXS)

掠角入射小角度 X 光散射為利用極小的角度將入射光進入樣品，藉此降低背景輻射的 X 光量測技術。此方法可用來量測薄膜、厚膜表面之結構型態。

當 X 光及電子與樣品截面積非常小時，對樣品穿透深度非常大，因此會造成訊號被背景輻射遮蔽而無法辨識。若將入射光調整固定至一小角度，X 光僅僅只到達薄膜表面，而不會穿透至基板，可明顯增強薄膜訊號，因此可用於鑑定薄膜結構。另一方面，由於同步輻射光源具有高的波長選擇性、極佳的平行性與高強度的 X 光光源，因此在進行掠角 X 光量測時，可更準確控制 X 光入射角，而獲得清晰的訊號，提高量測準確性。

本實驗使用國家同步輻射研究中心(National Synchrotron Radiation Research Center) BL23A 之 GISAXS 裝置，X 光能量為 10 KeV，入射角為 0.12° 。

3-1-9 電化學分析儀

本研究使用美國 CH Instruments 所生產的 CHI 611D 電化學分析儀進行產氫實驗(如圖 3- 8)，此分析儀為電化學量測的重要儀器，其系統包含快速訊號產生器、恆電位、動電位及快速數據採集電路。電流及電位可動範圍分別為 ± 250 毫安培與 ± 10 伏特，此電化學分析儀具備多種功能，如開路電位量測、循環伏安法、線性掃描伏安法、塔

弗曲線圖、電流-時間圖以及多種電阻抗分析，能完成通用性電化學、動力學以及電化學相關研究。本實驗電解槽架設如圖 3- 9，所選取的量測模式為線性掃伏安法(linear sweep voltammetry)，當控制電極電位以某一特定速率改變，造成電壓隨時間而呈線性變化，並同時測量通過此電極之電流隨時間之變化或電流與電位間的相對關係，電位掃描可掃描正負兩方向，本研究掃描為負方向，當增加到某一電位時，電流密度會快速增加，代表電極開始發生反應，且反應速率隨電壓增加而加快。工作電極為鍍銀單電極，Working diameter 與 Area 分別為 5 mm 和 0.176 cm^2 (如圖 3- 10)，參考電極為 Ag/AgCl 電極，輔助電極(對電極)為鉑金(Pt)電極，電解質溶液為 1M 的硫酸。



圖 3- 8 電化學分析儀裝置圖

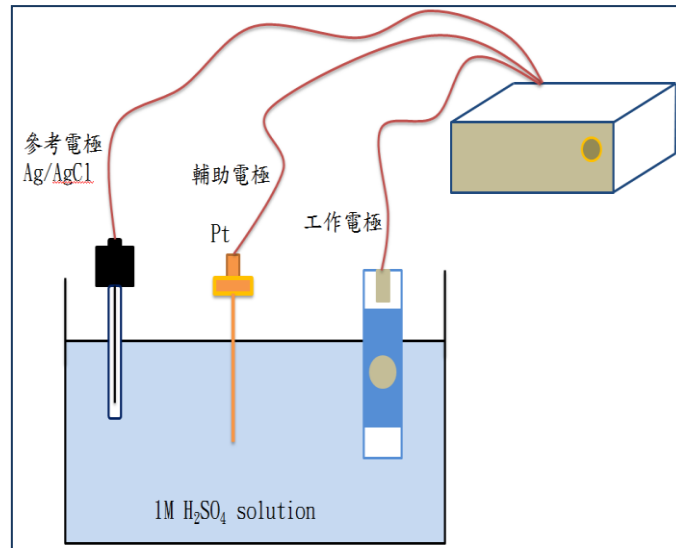


圖 3- 9 電化學電解槽架設示意圖



圖 3- 10 電催化工作電極示意圖

3-1-10 電化學分析方法

電化學反應是一種改變電位調整電極表面的電子能量，使電極發生電子轉移的化學反應。其反應分為氧化及還原兩部分，當電子由樣品轉移至電極時，稱為氧化反應，其電極則為陽極，反之則稱為還原反應，其電極為陰極。整個反應機制由陽極、陰極和電解液所構成一迴路，由電位驅動反應。通常三極電解槽為最常被用來研究電化學反應

之系統，三極分別為參考電極、輔助電極(對電極)、工作電極。工作電極為欲研究、測試之樣品。輔助電極作用為維持整體電解槽的電解質平衡，因此可為任意電極，但電解所產生之物質不能影響工作電極上之反應，通常使用鉑金絲或鉑金棒作為輔助電極。參考電極通常用來協助測量工作電極之電位變化，因此本身電位不能隨電流變化而改變，理想的參考電極其電化學性能必須是可逆且穩定的。

3-2 實驗藥品

本實驗所使用藥品為，陽離子型界面活性劑，十六烷基三甲基溴化胺 (98%) (Aldrich)、四乙基矽(98%)、鹽酸(37%)、磷鎢酸、異丙醇(≥99.5%)、六氯鉑金酸(>37.5%)、五氯釷酸鉀，藥品詳細資料、中英文名稱及縮寫如表 3- 2，實驗用水均為二次去離子水，比阻抗值為 18.2 MΩ · cm 。

表 3- 2 實驗藥品

中文名稱	英文名稱	化學式與簡寫	CAS No.
十六烷基三 甲基溴化胺	Cetyltrimethylammonium Bromide	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ C ₁₆ TAB	57-09-0
四乙基矽	Tetraethyl orthosilicate	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ TEOS	78-10-4
磷鎢酸	Phosphotungstic acid	$\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ PTA	12067-99-1

鹽酸	Hydrochloric acid	HCl	7647-01-0
六氯鉑金酸	Chloroplatinic acid hexahydrate	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ H_2PtCl_6	18497-13-7
異丙醇	2-Propanol, isopropanol	CH_3COHCH_3	67-63-0
五氯釷酸鉀	Potassium pentachlororuthenate(III) hydrate	$K_2RuCl_5 \cdot xH_2O$ K_2RuCl_5	14404-33-2

3-3 實驗步驟與合成條件

3-2-1 as-MCM-41 薄膜製備

本實驗中利用陽離子型界面活性劑 $C_{16}TAB$ 作為模板，鹽酸提供酸性條件，使 TEOS 進行水解縮和反應，並和微胞間自組裝，最後於氣液界面生成二維六角狀排列的二氧化矽薄膜。實驗步驟如下，首先於 16.5 ml 的二次去離子水中加入 2.28 g 的鹽酸，於室溫下攪拌使其均勻混合，接著於稀釋後的鹽酸水溶液中加入 0.40 g 的陽離子型界面活性劑 $C_{16}TAB$ ，使其均勻攪拌溶解。最後在劇烈攪拌下加入 TEOS，並維持攪拌 10 分鐘，使油態的 TEOS 與水均勻混合，將溶液倒入培養皿中，加蓋並靜置熟成 12 小時，即可於氣液界面獲得 as-MCM-41 薄膜，合成示意圖如圖 3- 11。使用的化學品莫耳比為 $H_2O:C_{16}TAB:HCl:TEOS = 100: 0.086: 1.810: 0.275$ 。

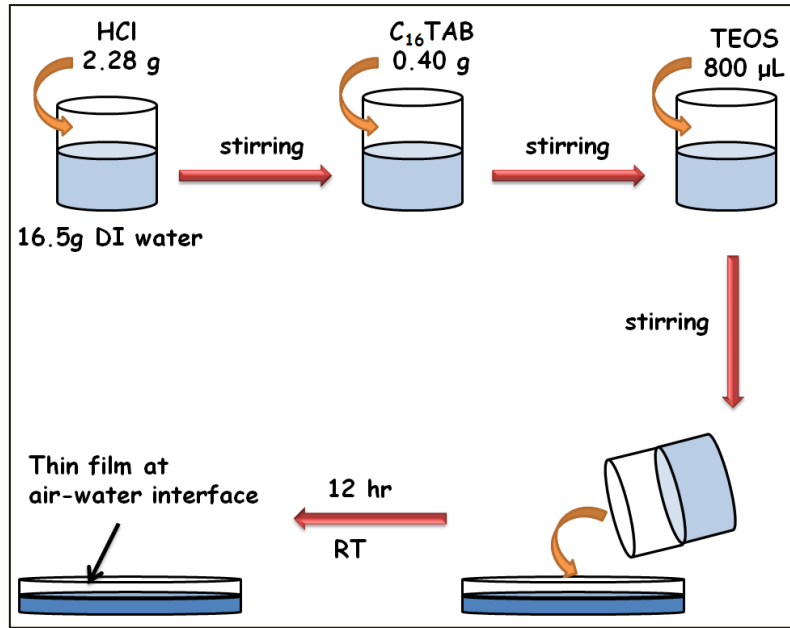


圖 3- 11 as-MCM-41 薄膜製備流程示意圖

3-2-2 含磷鎢酸混合薄膜(PSS)製備

於 as-MCM-41 製備過程中，添加具光催化性質的磷鎢酸。製備含磷鎢酸混合薄膜，PTA embedded mesostructure silica(PSS) film。在經稀釋的鹽酸水溶液中，加入 0.40 g 的 $C_{16}TAB$ ，於室溫下均勻混合，並加入磷鎢酸攪拌 30 分鐘。最後在劇烈攪拌下加入 TEOS，維持攪拌 10 分鐘，將溶液倒入培養皿中，於室溫下加蓋靜置 12 小時，即可於氣液界面獲得混合薄膜，合成示意圖如圖 3- 12。使用的化學品莫耳比為 $H_2O:C_{16}TAB:HCl:TEOS:PTA = 100: 0.086: 1.810: 0.275: K$ 。
 $K = 1.21 \times 10^{-4}$ 、 1.21×10^{-3} 、 6.03×10^{-3} 、 1.21×10^{-2} 。

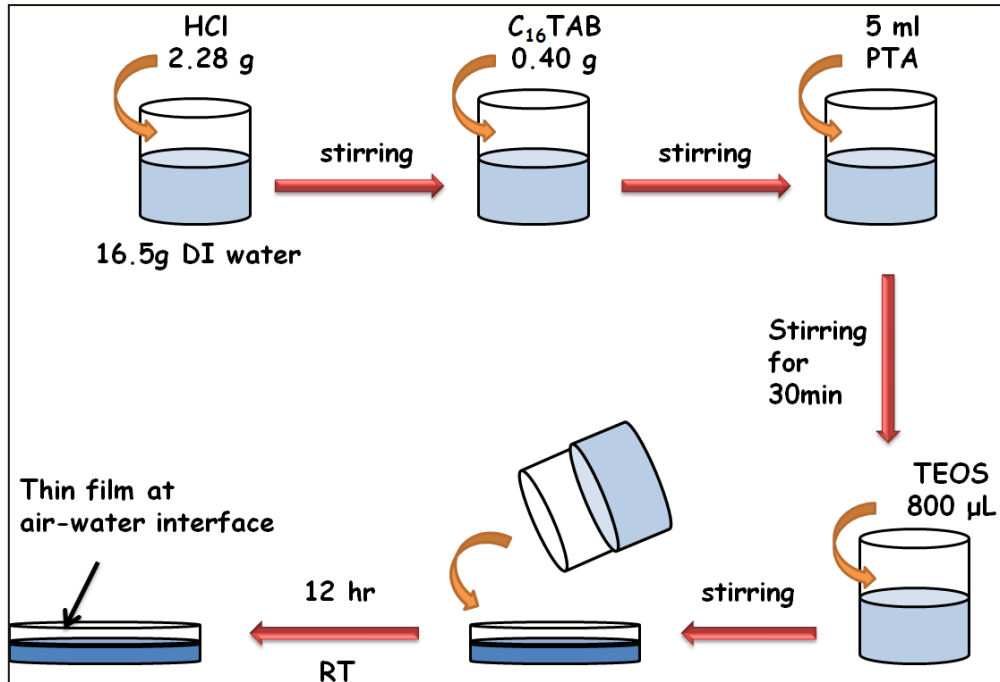


圖 3- 12 含磷鎢酸混合薄膜製備示意圖

3-2-3 金屬複合薄膜(PRxx)製備

本研究中，先於氣液界面生成混合薄膜，再將金屬離子水溶液注入薄膜中，透過離子交換反應進入至介觀結構內，最後進行照光還原。將 0.40 g 的 $C_{16}TAB$ 加入至經稀釋的鹽酸水溶液中，室溫下均勻混合，加入磷鎢酸並攪拌 30 分鐘。最後在劇烈攪拌下加入 TEOS，並維持攪拌 10 分鐘，將溶液倒入培養皿中，於室溫下靜置 12 個小時，於氣液界面生成混合薄膜。利用針筒將 1 ml 的金屬離子水溶液(H_2PtCl_6 & K_2RuCl_5)滴入薄膜，靜置六小時使金屬離子水溶液擴散至薄膜內，接著撈出清洗，加入 15 ml 的異丙醇，照光進行還原。金屬前驅物為六氯鉑金酸及五氯釷酸鉀水溶液，以 0.75 莫耳作為基準，分別改變

薄膜內金屬離子的莫耳比例並命名，金屬複合薄膜比例及樣品名稱如表 3- 3，合成示意圖如圖 3- 12。使用的化學品莫耳比為 $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{16}\text{TA}:\text{B}:\text{HCl}:\text{TEOS}:\text{PTA}:\text{Metal} = 100: 0.0824: 1.74: 0.264: 0.0226$ 。

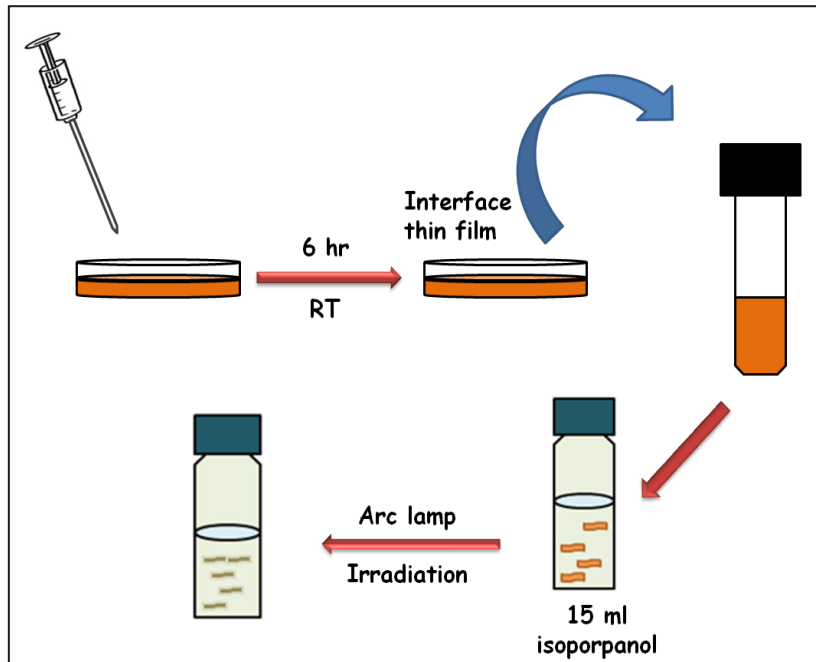


圖 3- 13 金屬複合薄膜製備示意圖

表 3- 3 金屬複合薄膜樣品名稱及比例

Sample number	Pt	Ru
PR40	3.00	0
PR31	2.25	0.75
PR22	1.50	1.50
PR13	0.75	2.25
PR04	0	3.00
Unit: mol(E-6)		

儀器鑑定部分，利用穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy)與高解析穿透式電子顯微鏡觀察中孔二氧化矽薄膜的晶體結構、晶粒大小與奈米粒子分布情況；紫外-可見光吸收光譜儀(UV-Vis Spectroscopy)觀察金屬離子與薄膜間的交互關係；能量散佈儀(Energy dispersive spectrometer)，進行樣品元素分析鑑定；小角度 X 光散射 (Small Angle X-ray scattering)，進行微觀結構鑑定；熱重分析(Thermogravimetry Analyzer)，進行化學品含量計算。

3-4 儀器鑑定樣品製備

3-4-1 紫外-可見光吸收光譜儀

將樣品溶液均勻的分散於溶液中，置於寬 45 mm 之石英槽中，利用光穿透樣品槽進行量測。

3-4-2 穿透式電子顯微鏡

將樣品利用超音波震盪數次，使樣品均勻分散於溶劑中(去離子水與 95% 乙醇各半)，利用微量滴管滴於鍍碳銅網上。室溫下利用真空乾燥 24 小時。

3-4-3 熱重分析儀

樣品先於 80 °C 烘箱下乾燥 24 小時，將樣品粉末填充至鉑金樣品槽內(5~10 微克)。升溫速率:25 °C 開始加溫，每分鐘上升 5°C，加溫至 800 °C，並於 100 與 800 °C 分別持溫 10 分鐘。

3-4-4 傅立葉轉換紅外線光譜儀

樣品先於 80 °C 烘箱下乾燥 24 小時，磨成粉末後與溴化鉀均勻混合，以模具加壓打錠。利用紅外光穿透錠片，進行紅外線量測。

3-4-5 小角度 X 光散射

將粉末樣品置於鐵環中，兩端以透明膠帶(scotch tape)封口，裝入樣品槽中進行量測(如圖 3- 14)。

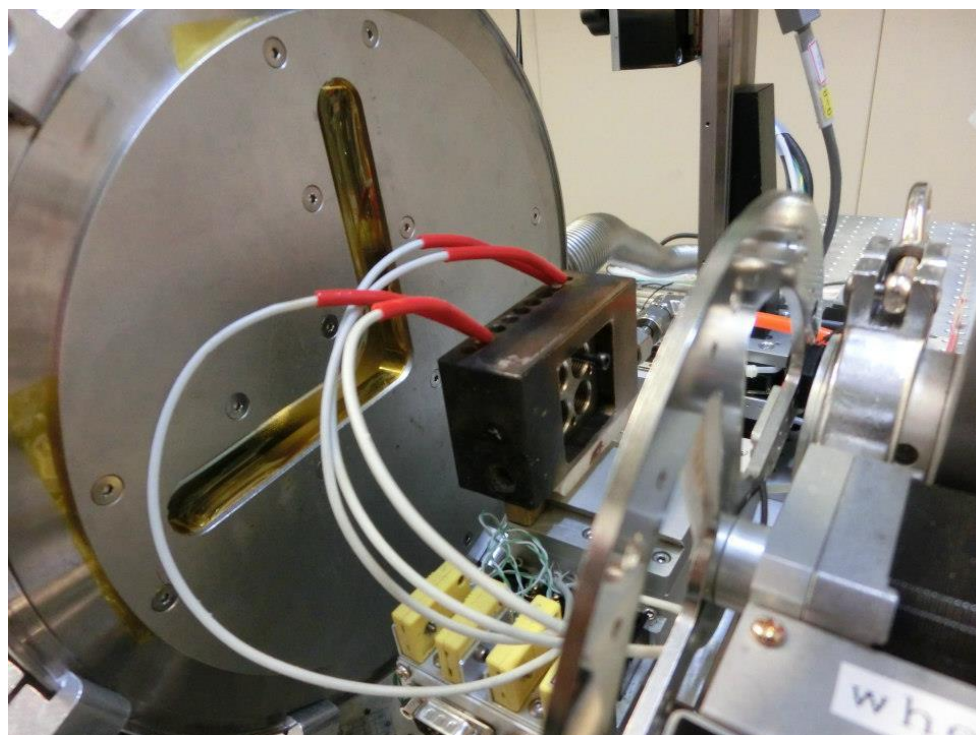
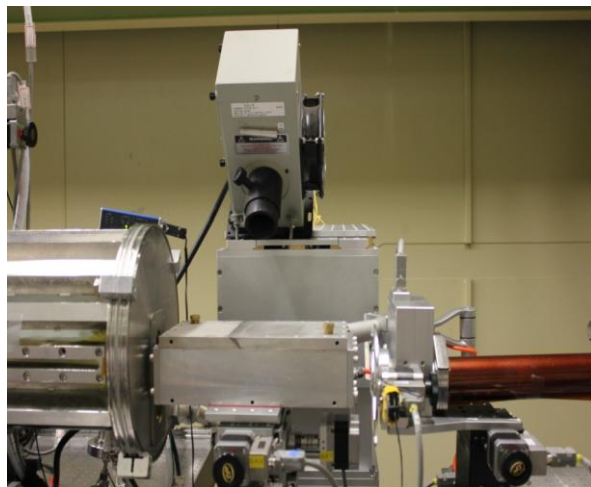


圖 3- 14 小角度 X 光散射(SAXS)樣品槽

3-4-6 臨場掠角入射小角度 X 光散射

將薄膜生長於量測掠角小角度 X 光散射的鐵氟龍樣品槽中，利用針筒於樣品槽邊緣注入金屬離子前驅物，六氯鉑金酸與五氯釷酸鉀水溶液，靜置一小時使金屬離子水溶液擴散至薄膜內，加入 1ml 異丙醇，接著以 300W 的高壓氙燈照射，進行 GISAXS 量測。本研究中，臨場掠角入射小角度 X 光散射儀器設置如圖 3- 15。

(a)



(b)



圖 3- 15 (a)臨場掠角入射小角度 X 光散射儀器設置、(b)照光還原示意圖

3-4-7 電化學產氫之工作電極製備

取 10 毫克的粉末樣品均勻分散於 1 毫升的 95%酒精中，於 90°C 的溫度下，將樣品水溶液滴於銀電極上進行量測。

第四章 結果與討論

4-1 as-MCM-41 二氧化矽薄膜

4-1-1 X-ray 結構鑑定

本實驗利用 X-ray 分析使用國家同步輻射研究中心 BL23A，小角度 X 光散射儀(SAXS)對於 as-MCM-41 二氧化矽薄膜進行量測，所得結果如圖 4- 1 所示。從圖中可明顯看出 as-MCM-41 薄膜具有明顯的結構特性，繞射訊號峰位於 $q = 0.150、0.259、0.301 \text{ \AA}^{-1}$ ，分別為(10)、(11)、(20)晶面之繞射訊號峰，晶面間距(d -spacing)分別為 4.19、2.42、2.09 nm，而 (10) 與 (11) 晶面間距比為 1.73，為典型二維六角狀晶系($p6mm$)結構⁴⁵。

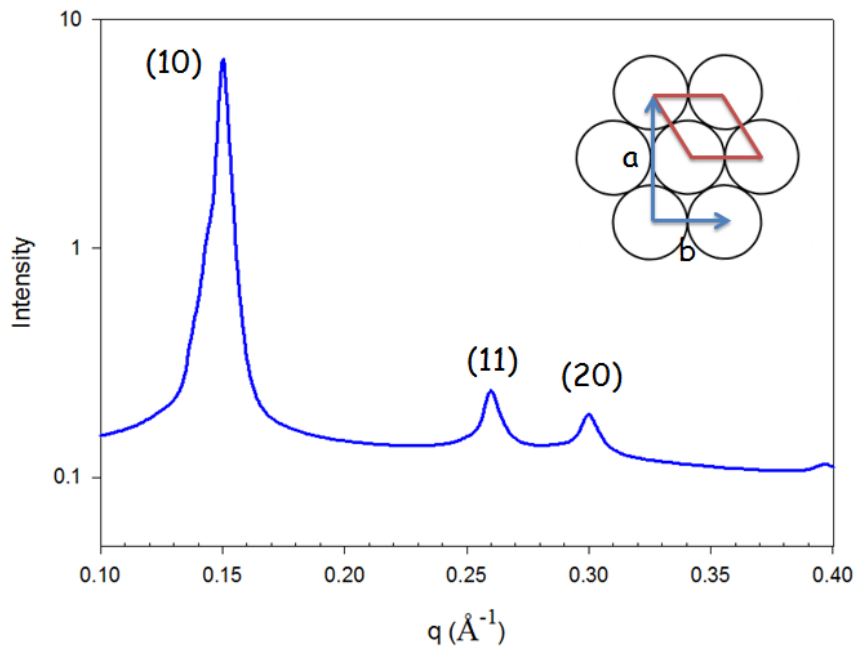


圖 4- 1 as-MCM-41 薄膜之小角度 X 光散射圖譜，右上角為二維六角狀晶系結構示意圖。紅色框線所圍之邊長為四邊形之單位晶格，a、b 長度比為 1.73

4-1-2 穿透式電子顯微鏡之結構鑑定

圖 4- 2 為利用穿透式電子顯微鏡對於 as-MCM-41 薄膜，進行結構鑑定，如圖可見，as-MCM-41 薄膜沿著平行方向的孔道排列相當規則，且具有高度的有序性，平均晶面間距為 3.0 ± 0.1 nm

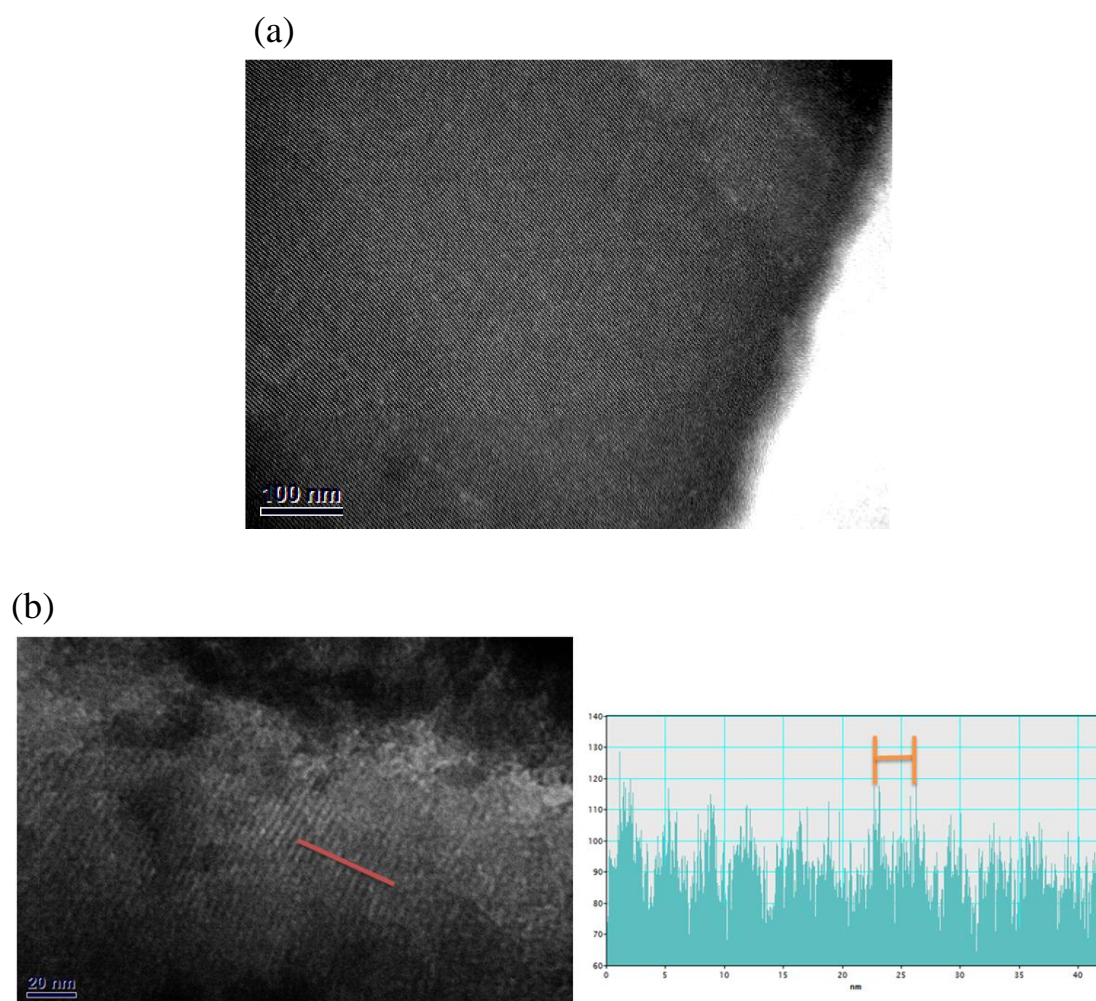


圖 4- 2 (a)as-MCM-41 薄膜之穿透式電子顯微鏡圖譜、(b)圖(a)紅線之

線圖譜，平均晶面間距為 3.0 ± 0.1 nm

4-1-3 熱重分析儀之鑑定

為了探討薄膜組成，實驗中將 as-MCM-41 薄膜進行熱重分析，實驗時溫度範圍為 25~800 °C。升溫速率：5 °C/min，上升至 800 °C 並於 100 及 800 °C 持溫 10 分鐘。計算結果如表 4- 1，由圖 4- 3 可得知樣品之重量損失分成三個部分：25~100 °C 重量損失約 5 %，此部分為水分子脫除所造成；195~470 °C 也有大幅度的重量損失，此絕大多是作為模板的界面活性劑 C₁₆TAB 所造成的重量損失。470~580 °C 之後為 as-MCM-41 薄膜孔洞表面之 Si-OH 彼此縮和水解所損失的重量。接著持續加溫至 800 °C 則無任何重量損失。

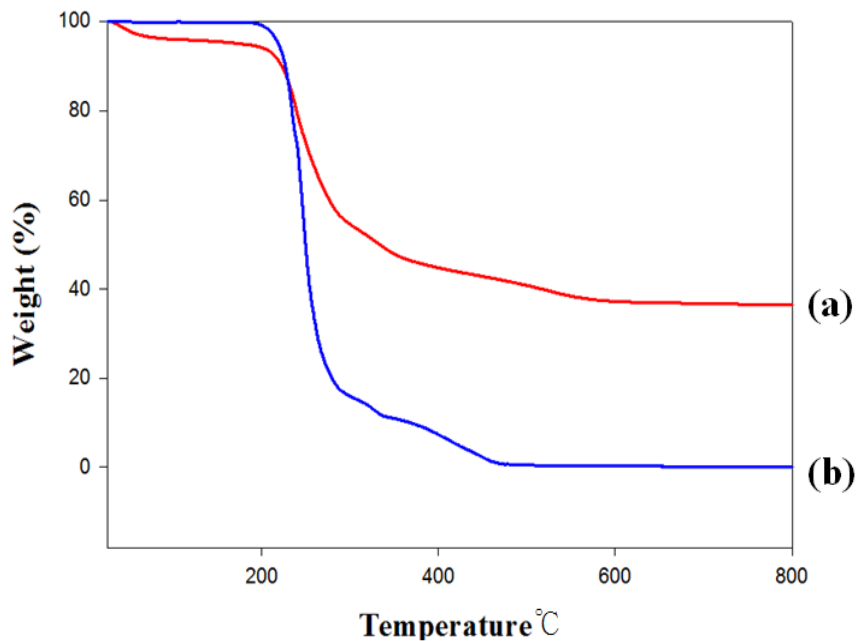


圖 4- 3 熱重損失分析圖譜:(a) as-MCM-41 薄膜、(b) 界面活性劑

C₁₆TAB

表 4- 1 圖 4- 3 中各樣品熱重分析結果

Sample	Initial Temp (°C)	Initial Weight (%)	Final Temp(°C)	Final Weight(%)	Weight loss(%)
as-MCM-41	100	95.8	800	36.25	59.55
C ₁₆ TAB	100	99.7	800	0.11	99.59

4-1-4 傅立葉轉換紅外線光譜儀

圖 4- 4 中，利用傅立葉轉換紅外線光譜儀觀察 as-MCM-41 薄膜(圖(a))，圖中 798、1072、1230 cm^{-1} 的訊號峰，為 Si-O-Si 不對稱伸縮振動，961 cm^{-1} 為 Si-OH 的訊號峰，1488、2852、2921 cm^{-1} ，與經鍛燒 500°C 後的 MCM-41 薄膜(圖(c))比較，可得知為模板 C₁₆TAB 的特徵訊號峰，證明 as-MCM-41 薄膜內包含作為模板的 C₁₆TAB，以及 TEOS 水解縮和產生的 Si-O-Si、Si-OH 官能基。

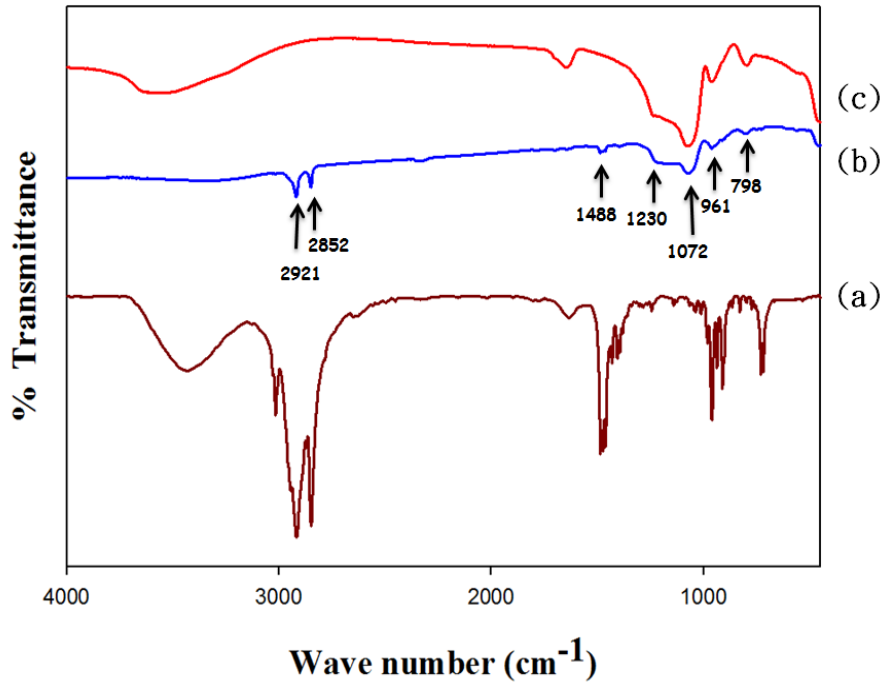


圖 4- 4 FT-IR 光譜圖:(a) 界面活性劑 C_{16}TAB 、(b) as-MCM-41 薄膜、
(c) MCM-41 薄膜(鍛燒後)

4-2 含磷鎢酸混合薄膜(PSS)

本篇研究中，利用多氧金屬酸化合物的光催化性質，於介觀結構(mesostructure)二氧化矽薄膜中，加入多氧金屬酸化合物，產生混合薄膜。為了研究混合薄膜之特性，並確保多氧金屬酸化合物存在於薄膜中，因此利用儀器進行一系列鑑定。

4-2-1 X-ray 結構鑑定 PSS

圖 4- 5 為不同多氧金屬酸化合物 PTA 與界面活性劑 C_{16}TAB 之濃度，所合成之 PSS 薄膜，利用小角度 X 光散射進行結構鑑定，當 $\text{PTA}/\text{C}_{16}\text{TAB}$ 為 0.0014 時，圖譜中之繞射訊號峰與圖 4- 1 相仿，為二維

六角狀晶系，並可於 $q = 0.180 \text{ \AA}^{-1}$ 觀察到一微弱繞射訊號峰，此為 PTA 包覆 $C_{16}TAB$ 微胞，增強親水端之電子密度，造成外圈高電子密度所產生⁴⁶。隨著 PTA 含量上升， $q = 0.180 \text{ \AA}^{-1}$ 逐漸隆起，形成一寬帶訊號峰，其強度隨著 PTA 含量增加而趨於明顯。圖譜中亦顯示，當 PTA/ $C_{16}TAB$ 比例增加至 0.07 與 0.14 時，(11) 晶面的繞射訊號峰消失，此現象代表 PTA 含量增加會使晶體有序性降低。本研究中，利用 PTA/ $C_{16}TAB$ 莫耳比 0.0014 進行含磷鎢酸混合薄膜的製備。

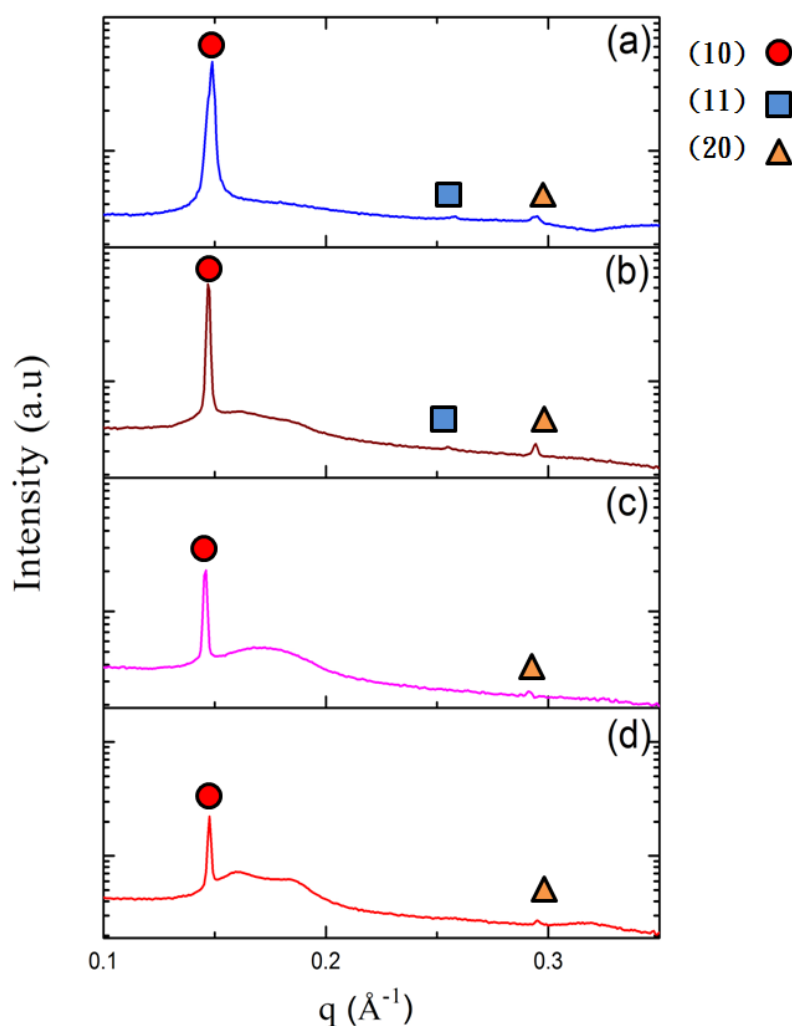


圖 4- 5 PSS 之小角度 X 光散射(SAXS)圖譜，由不同多氧金屬酸 PT

A 與界面活性劑 $C_{16}TAB$ 莫耳比例所合成，PTA/ $C_{16}TAB$ 分別為 = (a) 0.0014、(b)0.014、(c)0.070、(d)0.14

4-2-2 紫外-可見光吸收光譜儀鑑定 PSS

圖 4- 6 為 PSS 混合薄膜與 as-MCM-41 薄膜之紫外-可見光光譜，藉此觀察加入磷鎢酸前後的光學性質變化。由圖中可見，PSS 混合薄膜於 275 nm 有一額外吸收峰，為 PTA 之 LMCT(Ligand to Metal Charge Transfer)之吸收⁴⁷，與 PTA 離子水溶液吸收峰(254 nm)有些許差異。此為 PSS 中的 PTA 與四級銨鹽離子之間作用力，所造成吸收波長紅位移的現象。

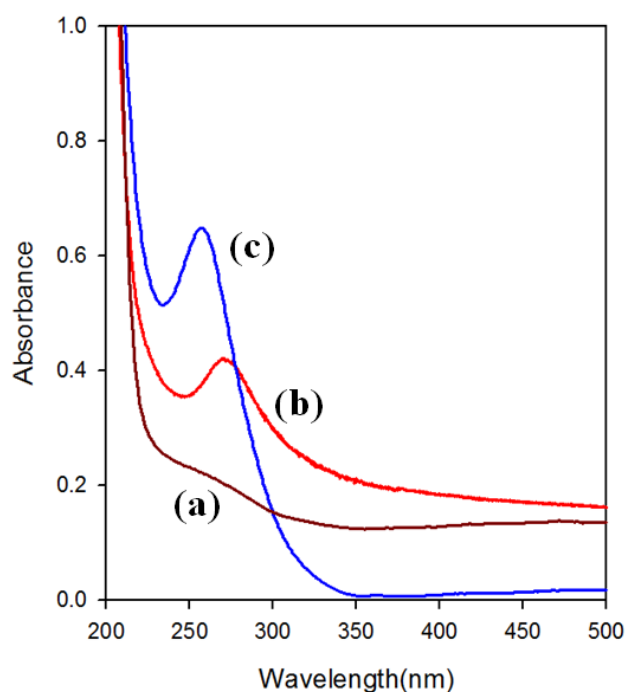


圖 4- 6 紫外-可見光光譜:(a) as-MCM-41 薄膜、(b) 含磷鎢酸混合薄膜(PSS)、(c) PTA 水溶液

4-2-3 PSS 熱重分析儀之鑑定

圖 4- 7 為混合薄膜之熱重分析，熱重損失計算如表 4- 2，從結果顯示，磷鎢酸在 100 °C 後有約 3.48 % 的重量損失，此為磷鎢酸結晶水分解所造成。由圖中可觀察，含有磷鎢酸的混合薄膜比起 as-MCM-41 的重量損失較低，這是因為磷鎢酸從 100 °C 至 800 °C 的熱重損失僅約 3.38 %，因此造成整體熱重損失降低。

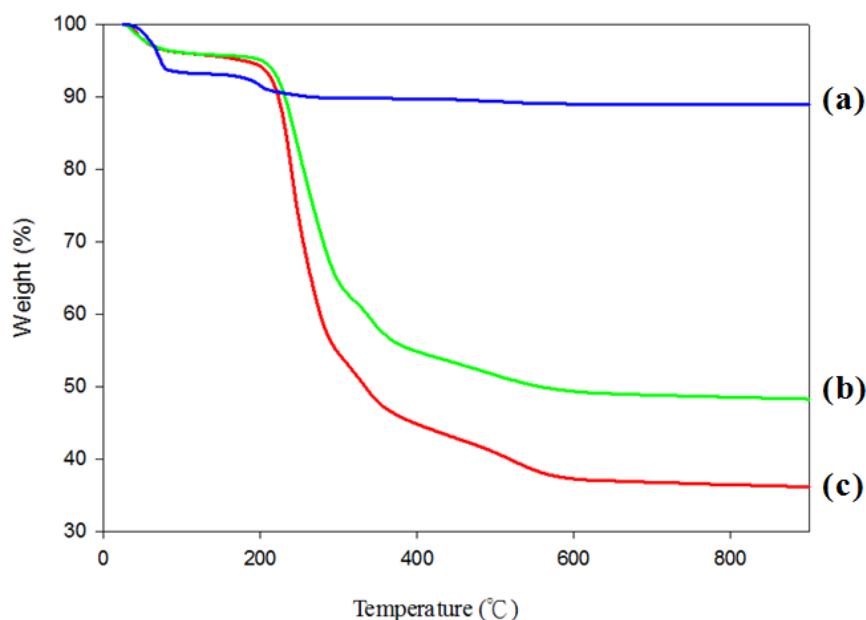


圖 4- 7 熱重損失分析圖譜:(a)磷鎢酸、(b)含磷鎢酸混合薄膜(PSS)、(c) as-MCM-41 薄膜

表 4- 2 圖 4- 7 中各樣品熱重分析結果

Sample	Initial Temp(°C)	Initial Weight(%)	Final Temp(°C)	Final Weight(%)	Weight loss(%)
(a)	100	96.52	800	93.04	3.48
(b)	100	96.52	800	48.14	48.38
(c)	100	96.52	800	60.14	36.38

PTA	100	93.30	800	89.82	3.38
PSS	100	96.63	800	48.65	47.98
as-MCM-41	100	95.80	800	36.25	59.55

為了進一步得之薄膜內成分的重量百分比組成，吾人作出兩個假設，
 第一，假設薄膜內由 100~800°C 之熱重損失由 C₁₆TAB 和 PTA 所造成，
 第二，假設薄膜合成過程中，C₁₆TAB 沒有損失。

1. as-MCM-41:

由表 4- 1 中得知，C₁₆TAB 最後重量剩餘 0.11%，as-MCM-41 則為 36.25%，若總體重量損失 59.6 wt% = 0.89W_{CTAB}，可計算重量百分比 $W_{CTAB}:W_{SiO_2} = 66.9:33.1$

2. PSS:

由表 4- 2 中得知，PSS 最後重量剩餘 48.65%，PTA 則為 89.2%，
 參考第一部分可得:

$$47.98 \text{ wt\%} = 0.89W_{CTAB} + 0.0338W_{PTA}$$

$$W_{SiO_2}:W_{CTAB} = 33.1/66.9 = 0.494$$

$$W_{PTA} = 100\text{wt\%} - W_{SiO_2} - W_{CTAB}$$

因此，計算出 PSS 內化學品重量百分比:

$$W_{CTAB} : W_{SiO_2} : W_{PTA} = 53.13 : 20.62 : 26.25$$

4-2-4 臨場掠角入射小角度 X 光散射鑑定 PSS

圖 4- 8 為利用臨場掠角入射小角度 X 光散射鑑定磷鎢酸混合薄膜 PSS。由繞射圖譜可得知，PSS 薄膜之介觀結構為二維六角狀晶系排列，且柱狀微胞成長與氣液界面平行，具有高度有序性及方向性排列。

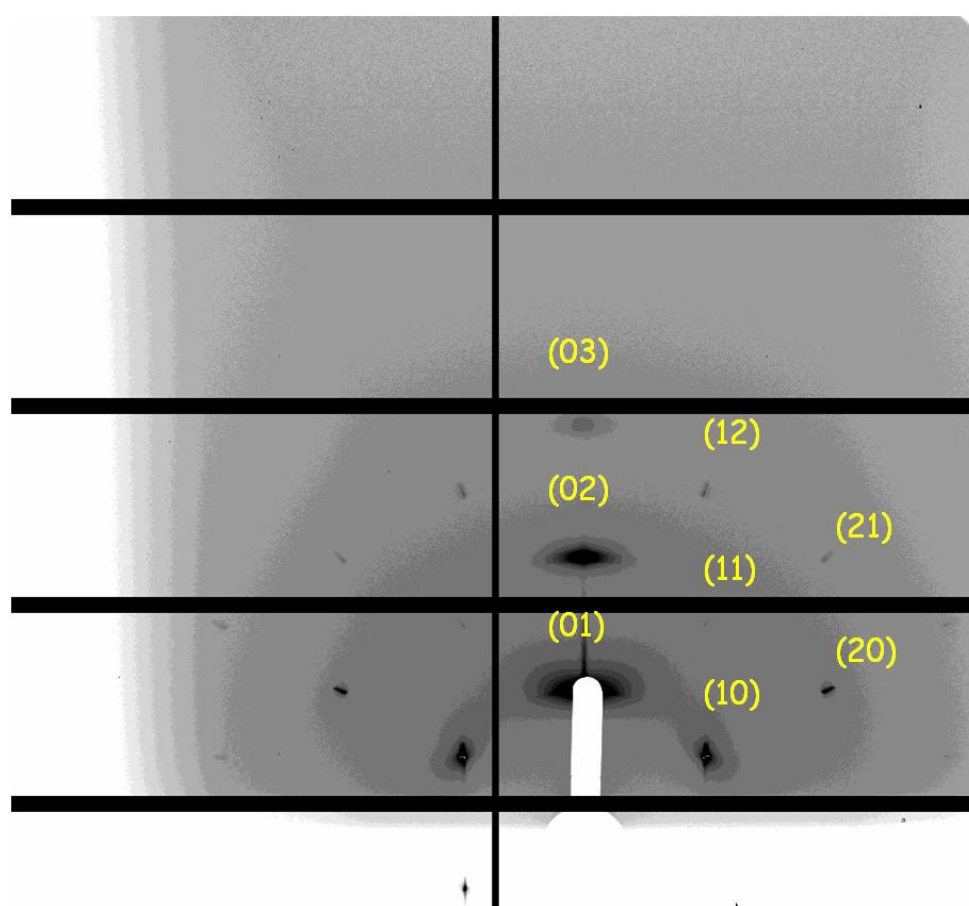


圖 4- 8 PSS 之 GISAXS 圖譜及各繞射點的定義

4-3 金屬複合薄膜(PRxx)

前文 4- 2 節中，於 as-MCM-41 薄膜內加入多氧金屬酸化合物，PT

A，生成具有光催化特性的混合薄膜，並進行鑑定。本節中，將金屬前驅物加入至混合薄膜中，反應一段時間後，利用高壓氬燈照射薄膜，使薄膜內的金屬前驅物還原成奈米粒子，過程中改變薄膜內金屬離子的比例，分別命名之，樣品編號如表 3- 2。

4-3-1 PR_{xx} 之紫外-可見光吸收光譜

圖 4- 9 中(a)和(b)兩部分中，可觀察到兩金屬水溶液分別於 260 nm 和 425 nm、570 nm 具有 LMCT(Ligand to Metal Charge Transfer)⁴⁷ 的吸收峰。將兩水溶液與界面活性劑 C₁₆TAB 均勻混合後進行量測，可分別於圖(a)285 nm 及圖(b)434、590 nm 發現四級銨鹽與帶負電荷的金屬離子前驅物所形成之庫倫靜電力之吸收峰(黑線)，代表金屬離子和界面活性劑 CTA⁺ 間的靜電吸引力。

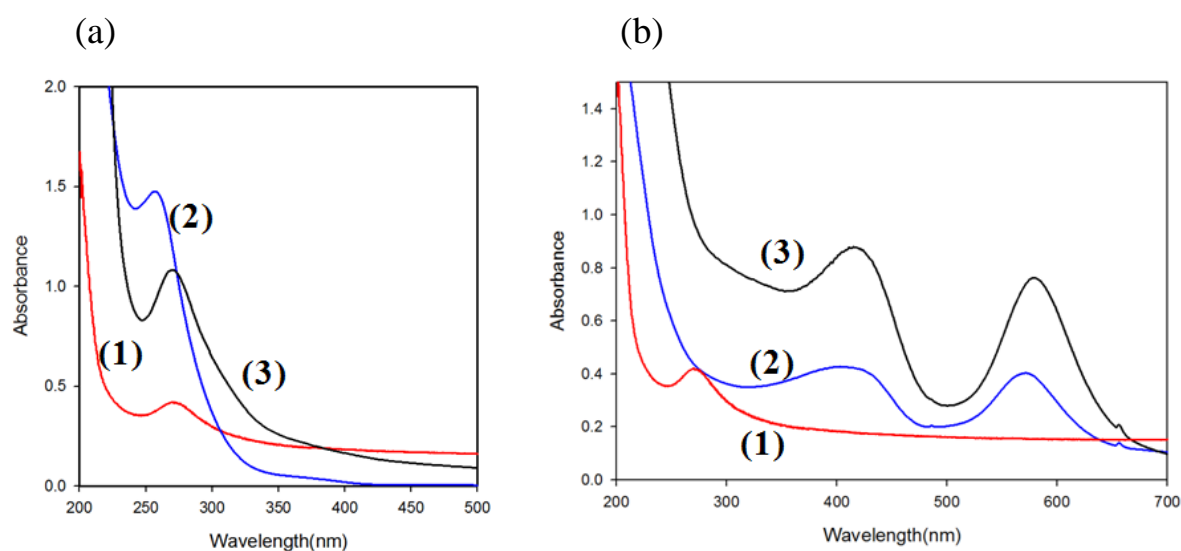


圖 4- 9 紫外-可見光吸收光譜:圖(a)(1). PSS 混合薄膜、(2). H₂PtCl₆

水溶液、(3). H_2PtCl_6 與 $C_{16}TAB$ 混合水溶液；圖(b)(1). PSS 混合薄膜、
(2). K_2RuCl_5 水溶液、(3). K_2RuCl_5 與 $C_{16}TAB$ 混合水溶液

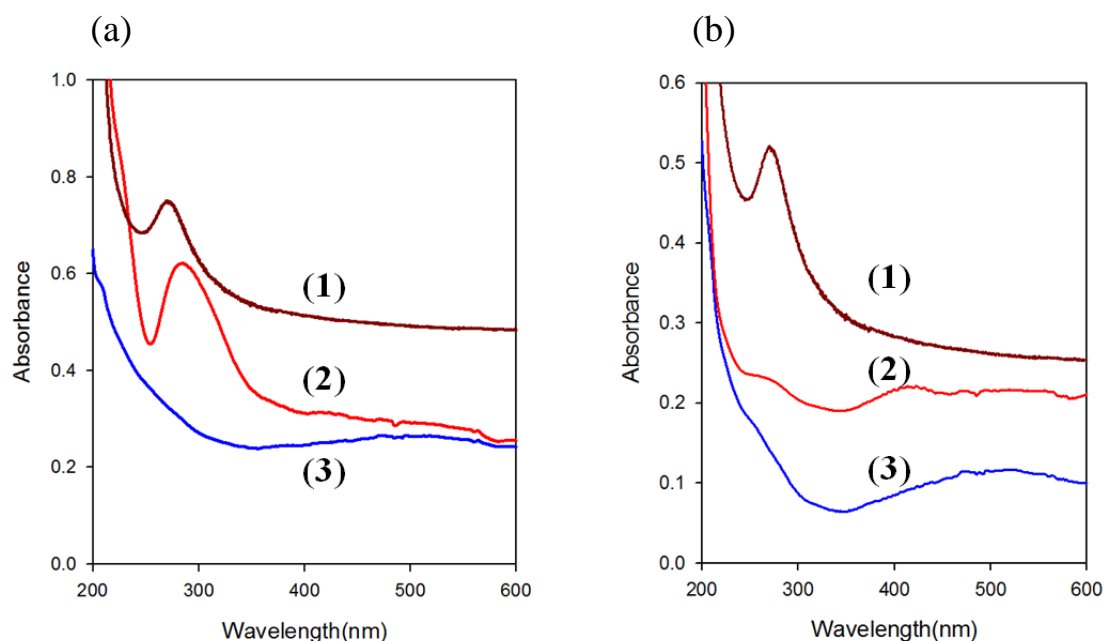


圖 4- 10 紫外-可見光光譜:圖(a)(1). PSS 混合薄膜、(2). PSS 薄膜與 H_2PtCl_6 混合水溶液、(3). PR40 複合薄膜；(b)(1). PSS 混合薄膜、(2). PSS 薄膜與 K_2RuCl_5 混合水溶液、(3). PR04 複合薄膜

圖 4- 10(a)和(b)中可觀察到 PSS 薄膜於 275 nm 左右有 PSS 中 PT A 的 LMCT((Ligand to Metal Charge Transfer)吸收，與金屬水溶液混合後，圖(a)往右位移至 295 nm，圖(b)則於 410 nm 出現鈦金屬水溶液的吸收峰，代表著金屬離子與 PSS 中的陽離子型界面活性劑 CTA^+ 產生靜電作用力，證實金屬離子可透過離子交換進入至 PSS 薄膜內。經過照光還原後，可觀察到金屬離子的吸收消失，代表金屬離子前驅

物還原成金屬奈米粒子。

4-3-2 PRxx 之穿透式電子顯微鏡

為了更進一步觀察金屬奈米粒子存在於 PSS 介觀結構中。因此利用穿透式電子顯微鏡進行鑑定，圖 4- 11 和圖 4- 13，分別為樣品編號 PR40 與 PR04 金屬複合薄膜的穿透式電子顯微鏡圖譜，從圖譜中可明顯看到孔道沿著平行排列，且相當完整，具有高度的有序性，圖 4- 12(a)與圖 4- 14(a)為 PR40 及 PR04 複合薄膜局部放大的影像圖⁴⁸，(b)則為圖(a)中橘線中之線圖譜，其平均晶面間距為 3.2 ± 0.1 nm 與 3.1 ± 0.2 nm。

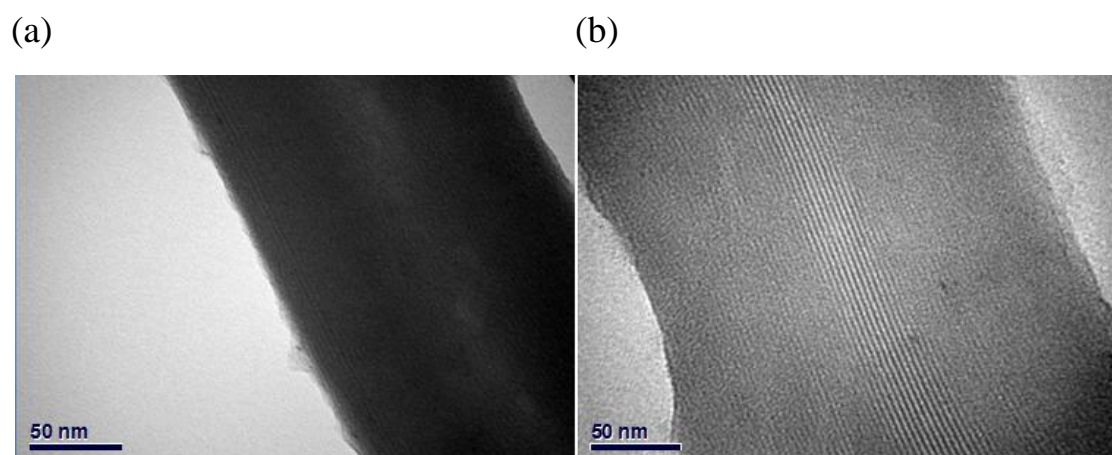


圖 4- 11 鉑金屬混合 PR40 的穿透式電子顯微鏡影像圖：scale bar(a) 和(b)皆為 50 nm

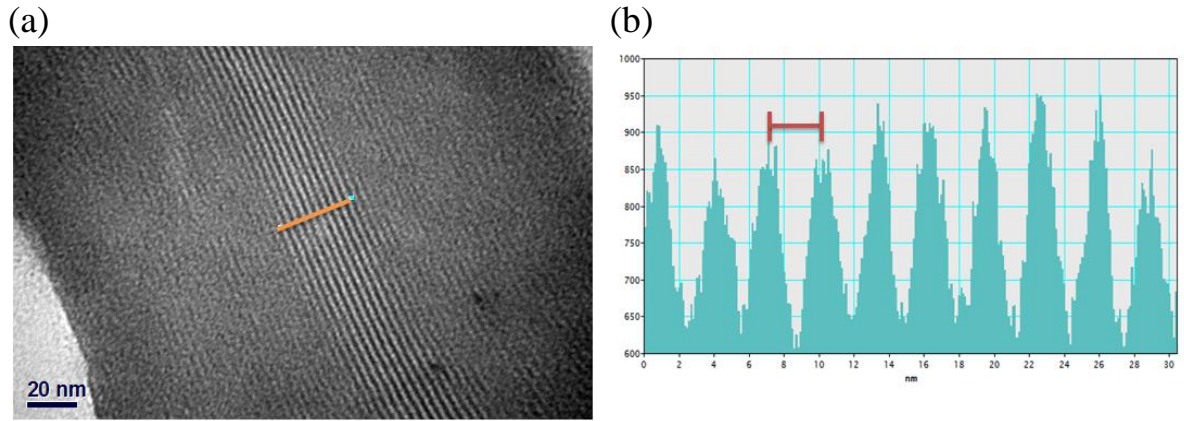


圖 4- 12 (a)樣品編號 PR40 複合薄膜局部放大之 TEM 影像圖、(b) 圖(a)中橘線之線圖譜，晶面間距為 3.2 ± 0.1 nm

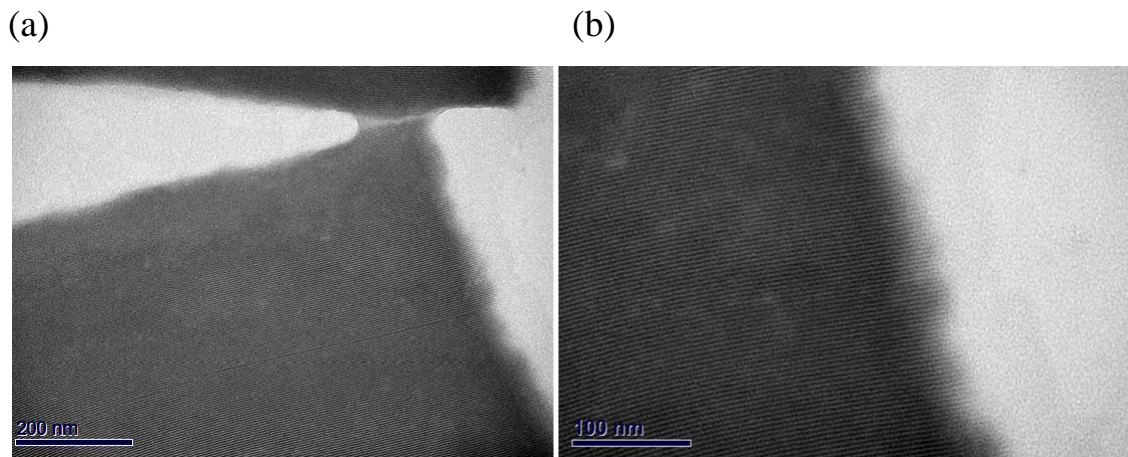


圖 4- 13 釘金屬混合薄膜 PR04 的穿透式電子顯微鏡影像圖：
scale bar(a)200 nm、(b)100 nm

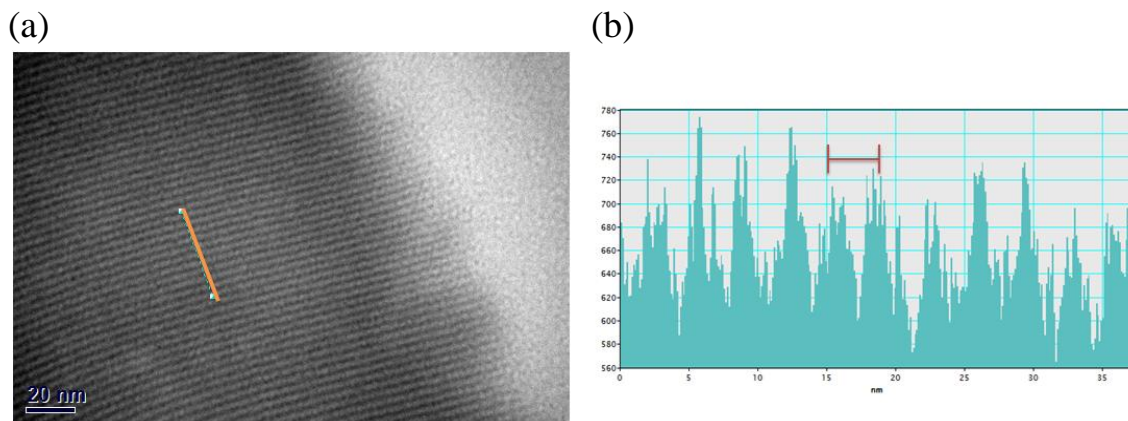


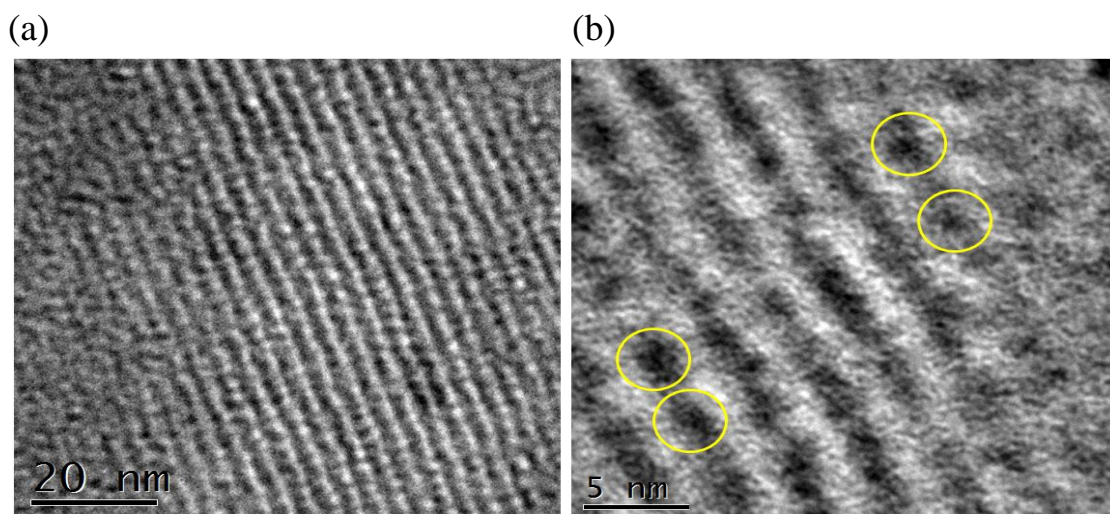
圖 4- 14(a)樣品編號 PR04 複合薄膜局部放大之 TEM 影像圖、(b)圖(a)中橘線之線圖譜，晶面間距為 $3.1 \pm 0.2 \text{ nm}$

4-3-3 PRxx 之高解析穿透式電子顯微鏡與 X 光能量散佈儀

為了觀察金屬奈米粒子於介觀結構內的分布情形，利用高解析穿透式電子顯微鏡與 X 光能量散佈儀，針對複合薄膜微觀結構量測與分析。

4-3-3-1 鉑金屬混合薄膜(PR40)

圖 4- 15 為利用高解析度穿透式電子顯微鏡觀察鉑金屬混合薄膜(PR40)⁴⁹，從圖中可明顯觀察鉑金屬是以極高密度且沿著二維方向均勻分布於薄膜內，且排列非常緊密，圖(b)、(d)中黃圈指出鉑金屬奈米粒子所在位置。圖 4- 16 中利用線圖譜觀察介觀結構內之晶粒大小為 $1.8 \pm 0.2 \text{ nm}$ 。



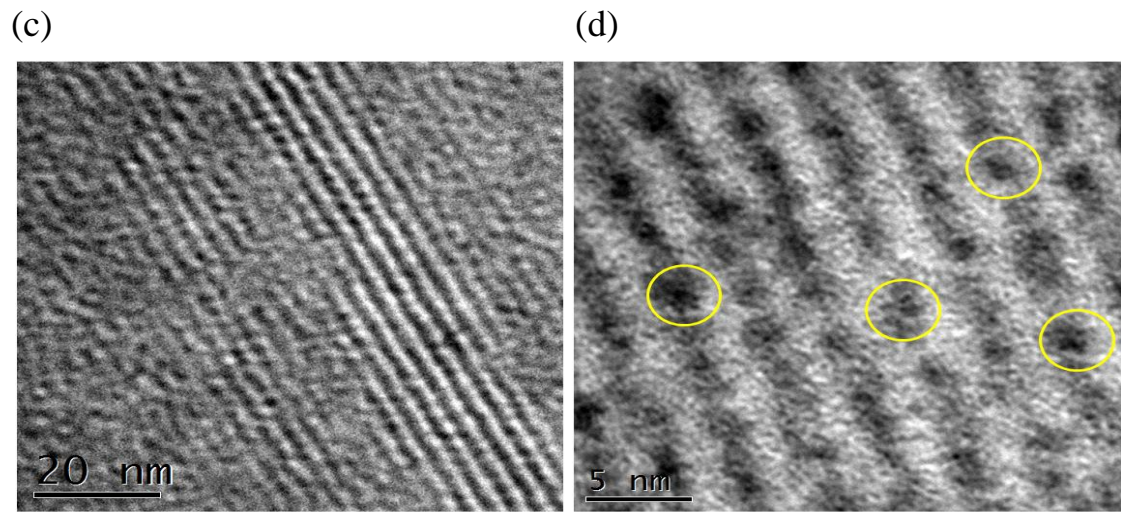


圖 4- 15 (a)、(b)、(c)、(d)鉑金屬混合薄膜(PR40)之高解析穿透式電子顯微鏡影像，(b)與(d)圖中黃圈為鉑奈米粒子，scale bar 分別為(a) 20 nm、(b) 5 nm、(c)20 nm、(d)5 nm

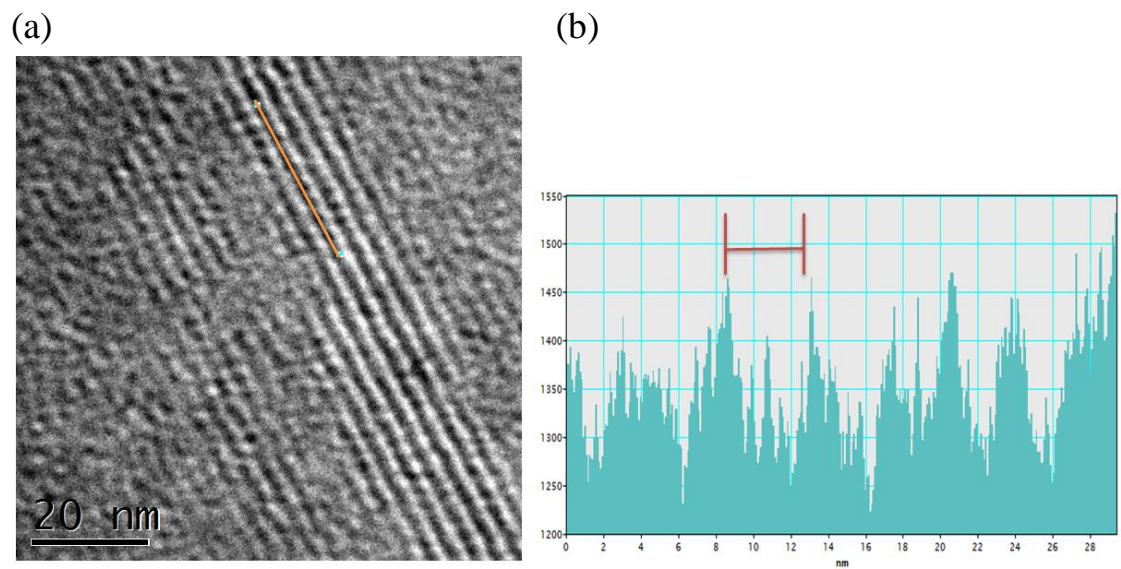


圖 4- 16 (a)鉑金屬混合薄膜(PR40)之高解析度穿透式電子顯微鏡影像，scale bar 為 20 nm、(b)圖(a)中橘線之線圖譜，晶粒大小為 1.8 ± 0.2 nm

4-3-3-2 鈦金屬混合薄膜(PR04)

圖 4- 17 為利用高解析度穿透式電子顯微鏡觀察鈦金屬混合薄膜(P R04)。如同圖 4- 15，從圖 4- 17 中亦可觀察到薄膜內鈦金屬的均勻排列以及相當高的分布密度，圖(c)中黃圈指出鈦奈米粒子的所在位置。圖 4- 18 中利用線圖譜觀察介關結構內之晶粒大小為 1.7 ± 0.2 nm。

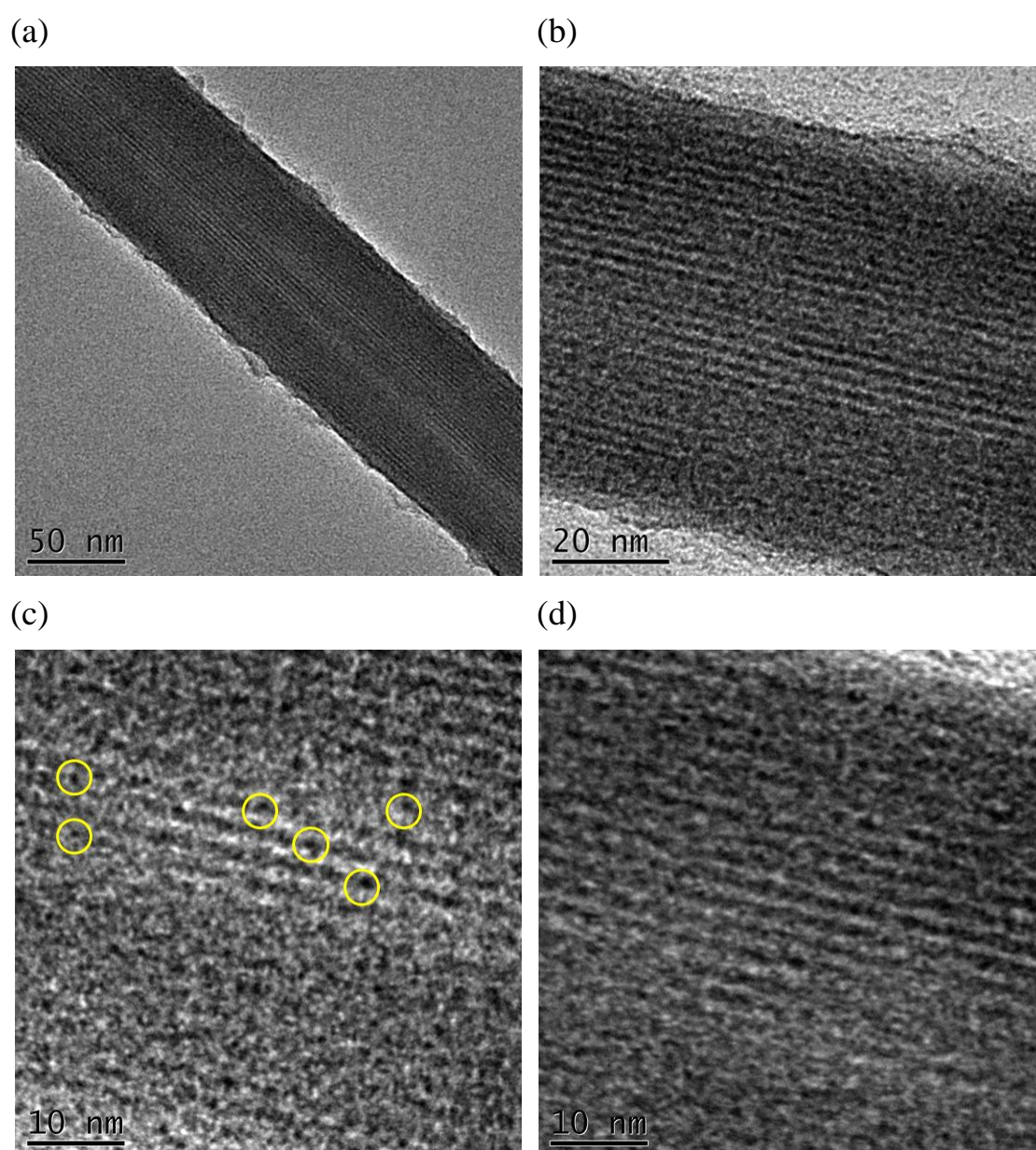


圖 4- 17 (a)、(b)、(c)、(d)鈦金屬混合薄膜之高解析度穿透式電子顯

微鏡影像，scale bar 分別為(a)50 nm、(b)20 nm、(c)10 nm、(d)10 nm

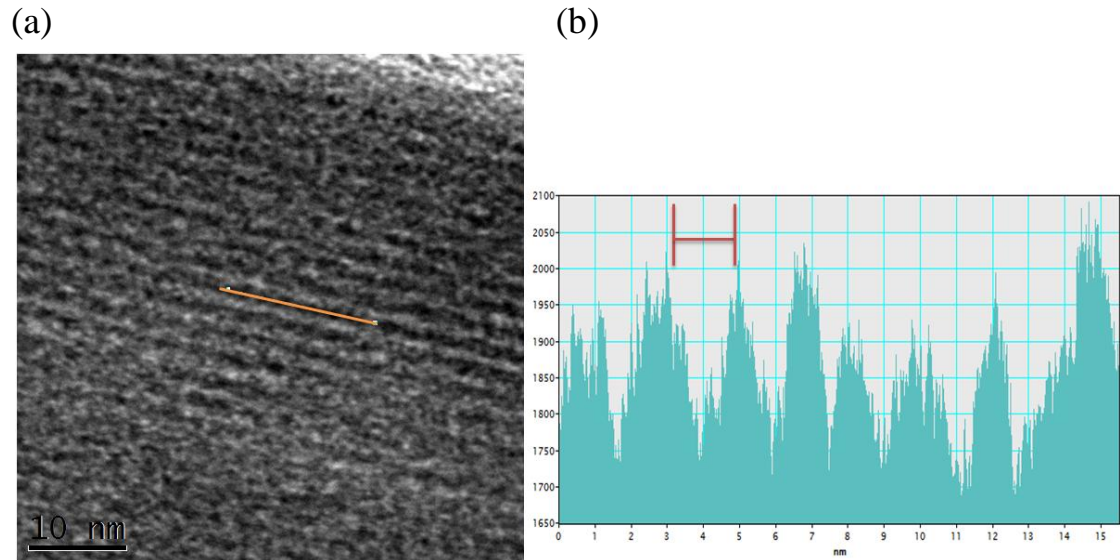


圖 4- 18 (a)鈰金屬混合薄膜(PR04)之高解析度穿透式電子顯微鏡影像，scale bar 為 10 nm、(b)圖(a)中橘線之線圖譜，晶粒大小為 1.7 ± 0.2 nm

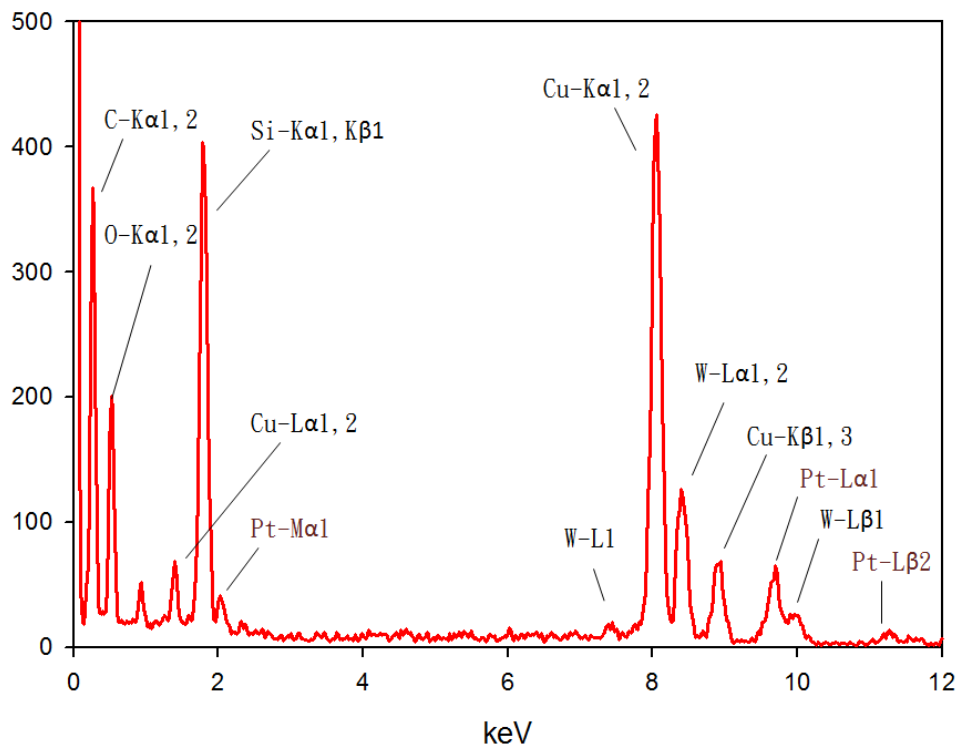


圖 4- 19 鉑金屬混合薄膜(PR40)之 X 光能量散佈分析圖譜

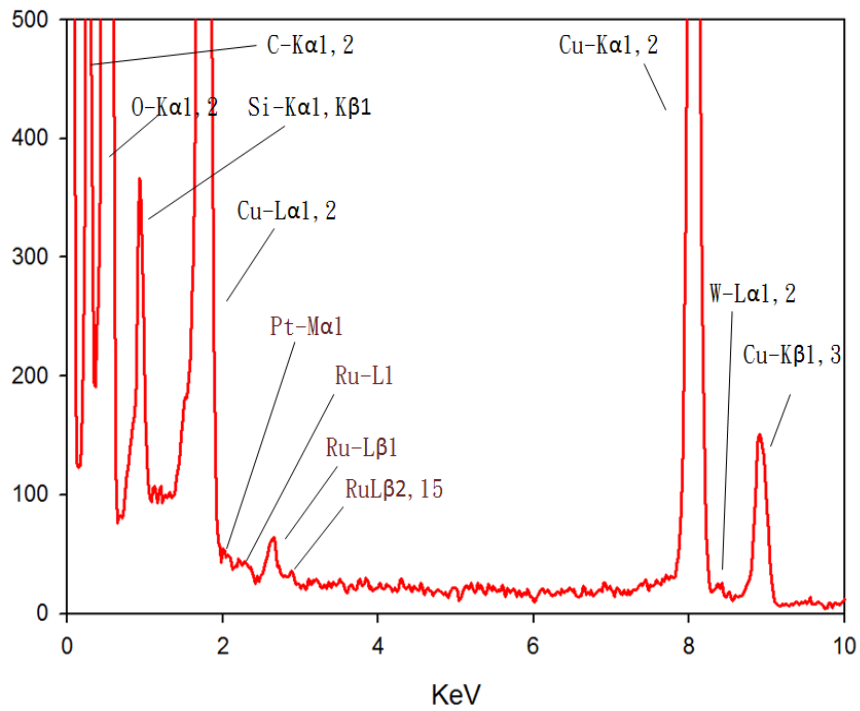


圖 4- 20 鉑鈦金屬混合薄膜(PR22)之 X 光能量散佈分析圖譜

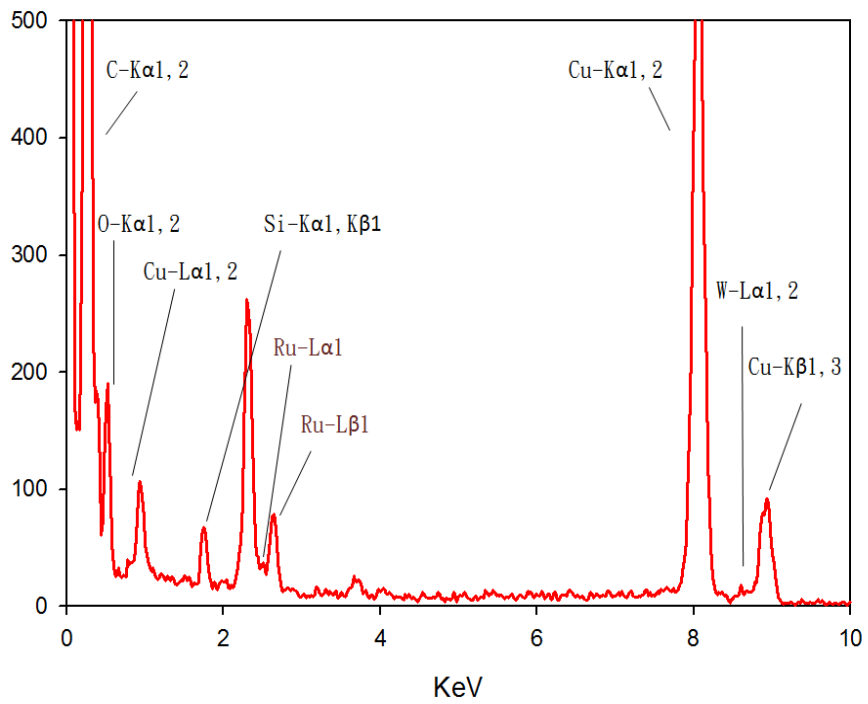


圖 4- 21 鈦金屬混合薄膜(PR40)之 X 光能量散佈分析圖譜

圖 4- 19 ~ 4- 21 為 X 光能量散佈分析圖譜對於複合薄膜 PR40、P R22 及 PR04 進行元素鑑定，從三張圖譜中皆可觀察到 PSS 的主要成分:Si、O、W 所提供的訊號，且額外具有金屬奈米粒子的訊號，圖 4 - 19 為鉑金屬奈米粒子(Pt-M α 1、Pt-L α 1、Pt-L β 1)、圖 4- 21 為鉑與鈦金屬奈米粒子(Pt-M α 1、RuL1、Ru-L β 1、Ru-L β 2,15)，圖 4- 22 為鈦金屬奈米粒子(Ru-L α 1、Ru-L β 1)、因此可證實複合薄膜內具有金屬奈米粒子。另外 Cu 為鍍碳銅網所提供之訊號，而 C 則為界面活性劑 C₁₆TAB 與鍍碳銅網試片所貢獻。

4-3-4 PRxx 熱重分析之鑑定

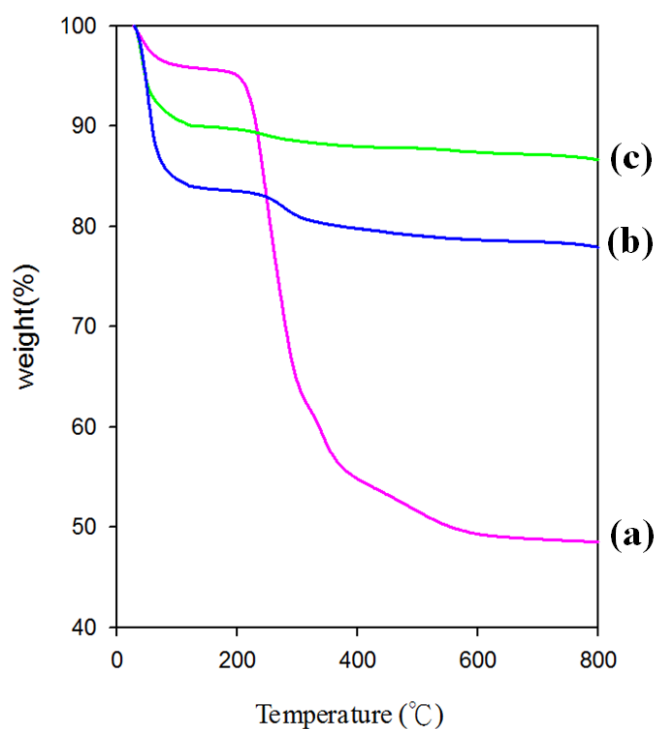


圖 4- 22 熱重損失分析圖譜:(a)含磷鎢酸混合薄膜(PSS)、(b)鉑金屬混

合薄膜(PR40)、(c)釘金屬混合薄膜(PR04)

表 4- 3 圖 4- 7 中各樣品熱重分析結果

Sample	Initial Temp(°C)	Initial Weight(%)	Final Temp(°C)	Final Weight(%)	Weight loss(%)
PSS	100	96.63	800	48.65	47.98
PR40	100	85.52	800	78.20	7.32
PR04	100	90.64	800	86.64	4.00

圖 4- 22 為複合薄膜之熱重分析，熱重損失計算如表 4- 2，從結果顯示，含有金屬奈米粒子的(b)、(c)複合薄膜整體重量損失較 PSS 低，是因鉑與釘金屬奈米粒子於 800°C 幾乎不會有重量損失，熱穩定性較高，因此重量損失較 PSS 低。

4-2-3 節中，已分別算出 as-MCM-41 和 PSS 之成份，本節利用前文之假設，計算複合薄膜(PRxx)之化學品重量百分比:

PR40

$$78.2\text{wt}\% = 0.011W_{\text{CTAB}} + W_{\text{SiO}_2} + 0.892W_{\text{PTA}} + W_{\text{Pt}}$$

$$100\text{wt}\% = W_{\text{CTAB}} + W_{\text{SiO}_2} + W_{\text{PTA}} + W_{\text{Pt}}$$

且從 4-2-3 節得知

$$W_{\text{CTAB}} : W_{\text{SiO}_2} : W_{\text{PTA}} = 53.13 : 20.62 : 26.25$$

因此，計算出 PR40 內化學品重量百分比：

$$W_{\text{CTAB}}:W_{\text{SiO}_2}:W_{\text{PTA}}:W_{\text{Pt}} = 20.91: 10.33: 8.12: 60.64$$

PR04

$$86.64\text{wt}\% = 0.011W_{\text{CTAB}}+W_{\text{SiO}_2}+0.892W_{\text{PTA}}+W_{\text{Ru}}$$

$$100\text{wt}\% = W_{\text{CTAB}}+W_{\text{SiO}_2}+W_{\text{PTA}}+W_{\text{Ru}}$$

且從 4-2-3 節得知

$$W_{\text{CTAB}} :W_{\text{SiO}_2} :W_{\text{PTA}} = 54.13: 24.21: 24.65$$

因此，計算出 PR04 內化學品重量百分比：

$$W_{\text{CTAB}}:W_{\text{SiO}_2}:W_{\text{PTA}}:W_{\text{Ru}} = 12.86: 5.75: 5.86: 75.53$$

4-3-5 臨場掠角入射小角度 X 光散射

將金屬前驅物水溶液加入具光催化性質的混合薄膜(PSS)中，利用臨場掠角入射小角度 X 光散射(GISAXS)鑑定加入金屬及照光還原前後，對於介觀結構的影響。樣品編號如表 3- 2。

4-3-4-1 鉑金屬混和薄膜(PR40)

圖 4- 22 為光催化複合薄膜(PSS)加入鉑離子水溶液後，隨著時間反應與照光還原之臨場掠角入射小角度 X 光散射圖譜。圖(a)光催化複合薄膜(PSS)繞射點位置位於 $q = 0.145、0.249、0.288 \text{ \AA}^{-1}$ ，分別對應(10)、(11)、(20)晶面，晶面間距(d -spacing)為 4.33、2.52、2.18

nm，接著加入鉑金屬水溶液反應 40 分鐘後(圖(b))，部分結構開始產生收縮，原本結構繞射點(10)、(11)、(20)位移到 $q = 0.199$ 、 0.351 、 0.397 \AA^{-1} ，晶面間距縮至 3.15、1.79、1.58 nm，接著加入異丙醇(圖(c))，進行照光還原，當鉑離子還原成奈米粒子後，圖譜中呈現兩組 $p6mm$ 繞射訊號峰，說明晶體結構中具有兩種不同晶面間距的 $p6mm$ 結構。

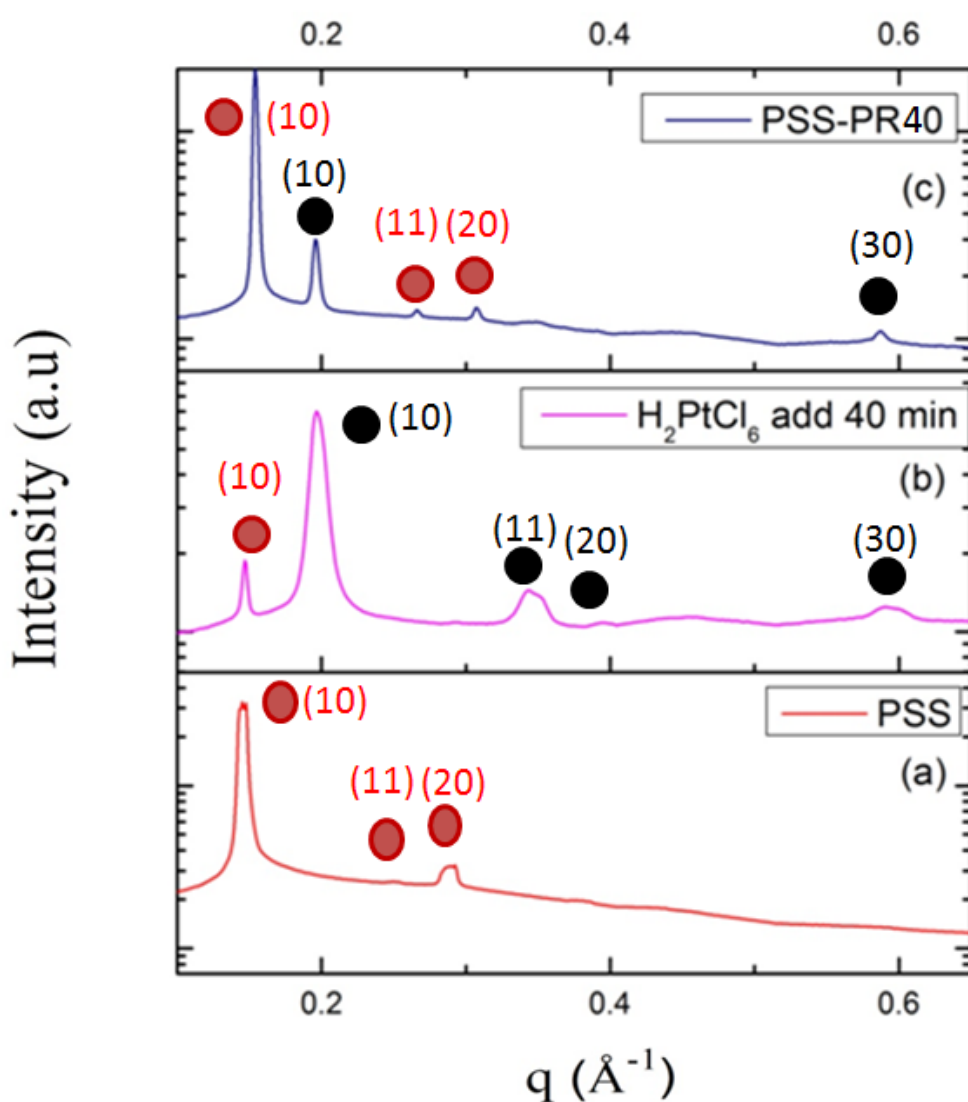


圖 4- 23 光催化複合薄膜(PSS)加入六氯白金酸水溶液和異丙醇後，

結構轉變之臨場掠角入射小角度 X 光散射圖譜(a)PSS、(b)加入六氯白金酸水溶液反應 40 分鐘、(c)加入異丙醇照光還原，圖中紅色圓圈為 PSS 之 $p6mm$ 繞射訊號峰，黑色為結構收縮之繞射訊號峰。

4-3-4-2 鈦金屬混合薄膜(PR04)

圖 4- 24，為光催化混合薄膜(PSS)，加入五氯鈦酸鉀水溶液後，隨著時間反應與照光還原之臨場掠角入射小角度 X 光散射圖譜。光催化複合薄膜(PSS)繞射訊號峰位於 $q = 0.147、0.289 \text{ \AA}^{-1}$ ，分別對應(10)、(20)晶面，晶面間距(d -spacing)為 4.27、2.17 nm。 $q = 0.176 \text{ \AA}^{-1}$ 為 PTA 包覆微粒所產生之繞射訊號。加入五氯鈦酸鉀後，開始出現新的繞射訊號峰，代表部分結構開始轉變，由 $p6mm$ 逐漸變為 $c2mm$ ，繞射訊號峰位於 $q = 0.175、0.230、0.258 \text{ \AA}^{-1}$ ，代表 $c2mm$ 的(11)、(02)、(20)晶面，晶面間距(d -spacing)為 3.58、2.73、2.43 nm。接著加入異丙醇並照光，當鈦金屬離子還原成奈米粒子後，高角度的(13)、(22)訊號峰強度增強，代表 $c2mm$ 結構更為明顯，晶體結構內二維六角狀晶系($p6mm$)和二維中心矩方($c2mm$)兩相共存的現象。

圖 4- 25 為 PR04 樣品的 GISAXS 圖譜，白線及黑線分別為 $p6mm$ 及 $c2mm$ 倒置晶格，從圖中可見， $p6mm$ 額外所產生的訊號峰皆出現在 $c2mm$ 倒置晶格中，代表著部分結構產生轉變，造成二維六方晶系

與二維中心矩形兩相結構共存的現象。吾人認為，在 PSS 中加入鈇金屬離子，會造成電子密度產生變化，而當鈇金屬離子還原成奈米粒子後，部分微胞形狀改變，結構遭到壓縮，使部分原本二維六角狀晶系結構轉變成二維中心矩方晶系。造成兩相($p6mm$ 與 $c2mm$)共存的現象。

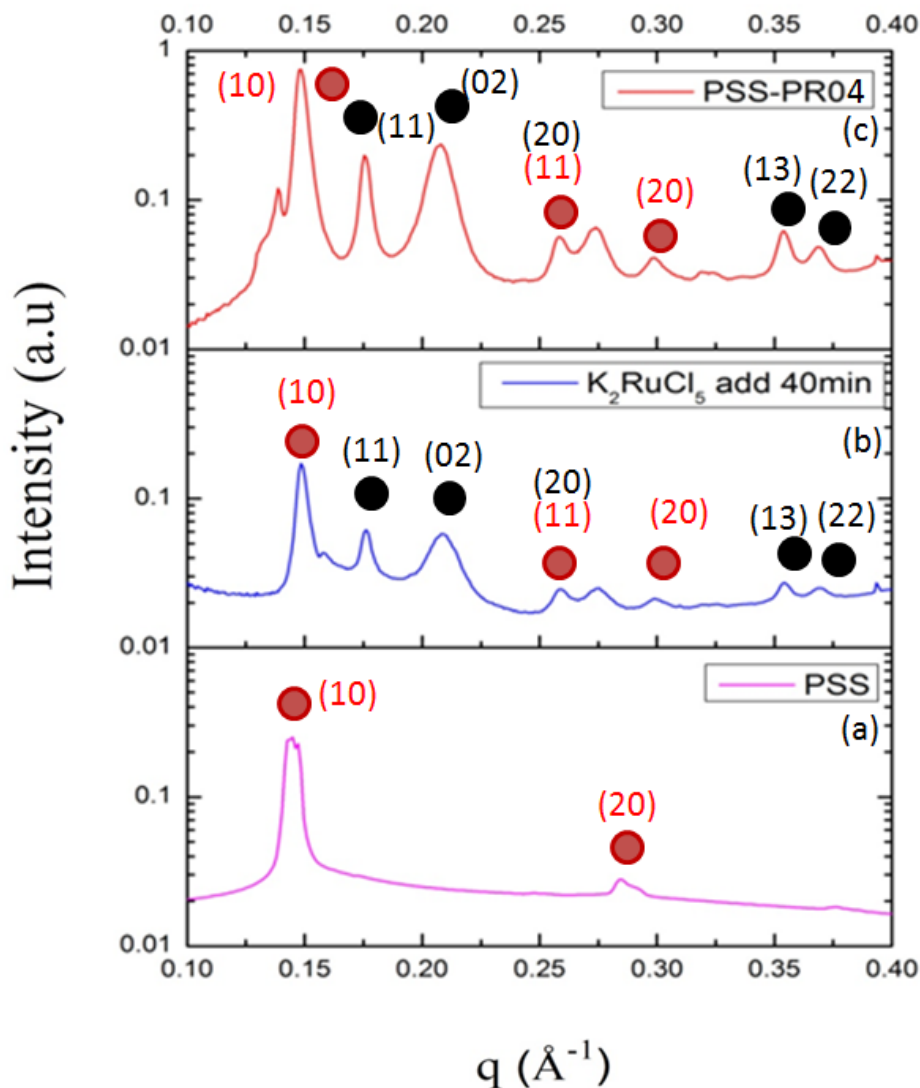


圖 4- 24 光催化複合薄膜(PSS)加入五氯鈇酸鉀水溶液和異丙醇後結構轉變之臨場掠角入射小角度 X 光散射圖譜(a)PSS、(b)加入五氯鈇

酸鉀水溶液反應 40 分鐘、(c) 加入異丙醇照光還原，圖中紅色與黑色圓圈分別表示 $p6mm$ 與 $c2mm$ 繞射訊號峰

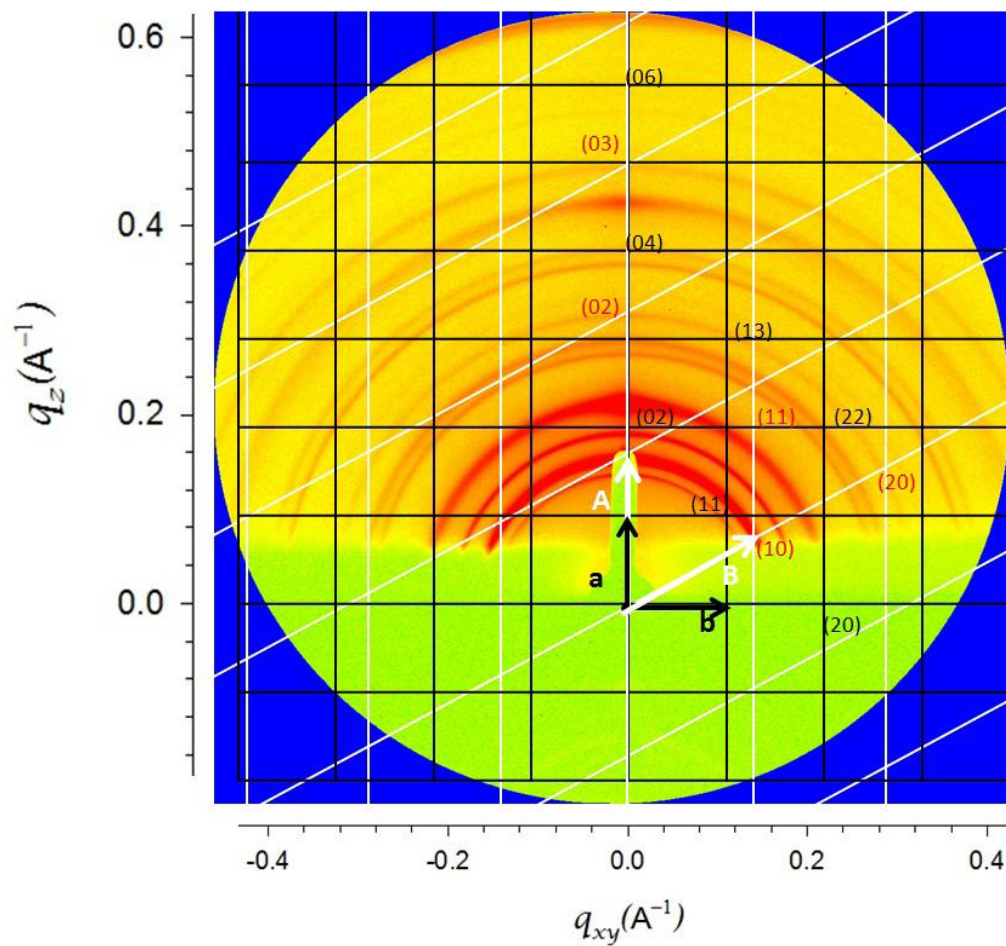


圖 4- 25 樣品 PR04 的 GISAXS 圖樣及 $p6mm/c2mm$ 倒置晶格(白線/黑線)，及相對應之晶格位置(紅字/黑字)

4-4 電催化產氫(Hydrogen evolution reaction)

本研究利用線性掃描伏安法，量測製備所得之樣品的電催化產氫反應。在進行實驗之前，設定儀器掃描參數如下：起始電位: 0.0 V、結束電位-0.6 V、掃描速率: 0.005 V/s、取點間隔: 0.001 V。

4-4-1 不同比例金屬薄膜之產氫反應

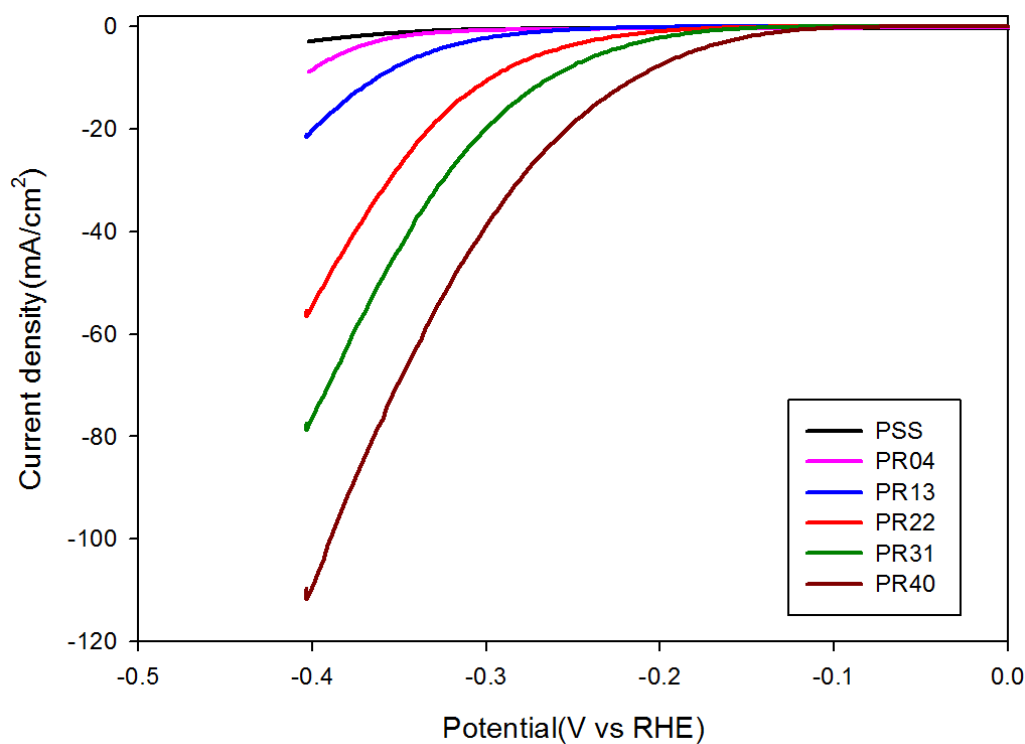


圖 4- 26 PSS 薄膜包含不同鉑、鈦金屬比例之產氫反應圖譜

表 4- 4 圖 4-26 樣品之電流密度與起始電位

Sample name	Current density(mA/cm ²)	Initial Potential(V)
PR40	115	-0.047

PR31	79	-0.091
PR22	58	-0.108
PR13	24	-0.152
PR04	9.7	-0.234
PSS	1.8	-0.378

圖 4- 26 為五種不同鉑鈦金屬比例樣品之產氫反應(HER)圖譜，樣品擔載量為 0.5 毫克，由圖中可得知，單純 PSS 薄膜的電流密度趨近於零，為 1.8 mA/cm²，因此實驗中不予考慮，當 PSS 薄膜中只存在鉑金屬時(PR40)，電流密度為 115 mA/cm²，起始電位為 -0.047 V，隨著鉑金屬含量減少，產氫效率開始降低，起始電位也逐漸往高電位位移，而當 PSS 薄膜中全部為鈦金屬時(PR04)，電流密度只剩餘 9.7 mA/cm²，起始電位則為 -0.234 V，產氫效率與 PR40 有顯著的衰退⁵⁰(如表 4- 4)，由此可知，PSS 薄膜內鉑金屬含量越多，其催化產氫效率越好，起使電位也越低。由文獻得知³⁷，鉑金屬的起始電位趨近於零，具有非常高的催化效率，由於本研究中，金屬包覆在二氧化矽的介關結構通道內，因此起始電位較高，PR40 樣品之起始電位為 -0.047 V。

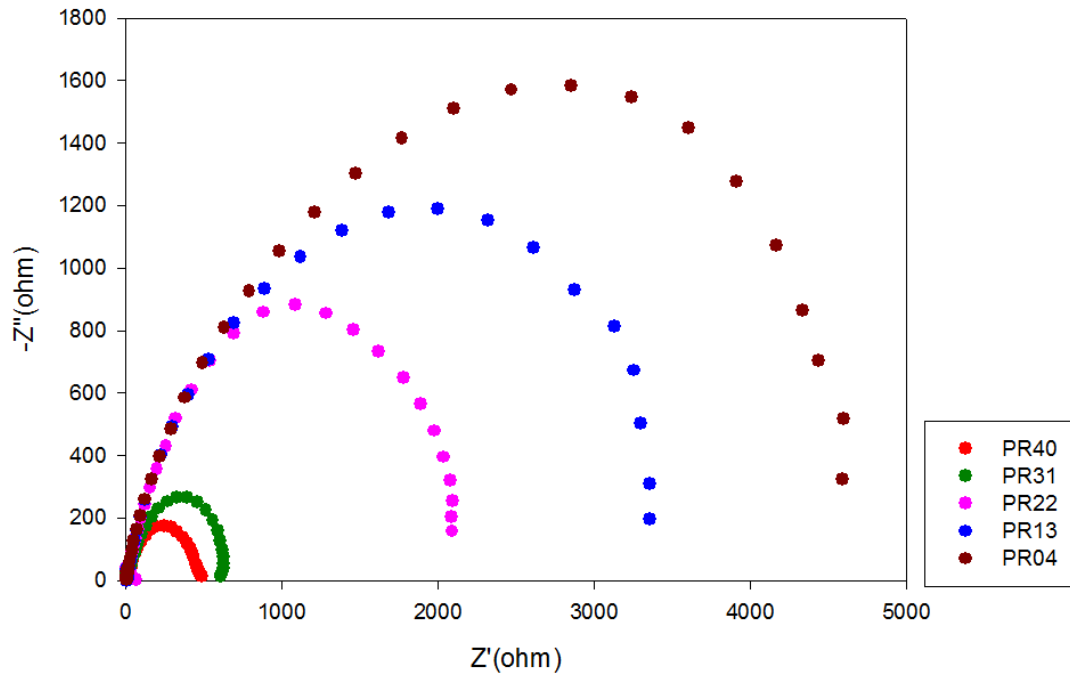


圖 4- 27 PSS 薄膜包含不同鉑、鈦金屬比例之交流阻抗分析

表 4- 5 圖 4- 27 樣品之電容與電阻

Sample	Capacitance (mF)	Resistance (Ω)
PR40	0.119	385.3
PR31	0.0469	453.9
PR22	0.0192	1475
PR13	0.0180	2310
PR04	0.0173	3336

如 2- 5 節中所提，電化學交流阻抗經常被用來於研究表面電化學反應及材料傳導性質，故本研究中亦利用等效電路分析本催化材樣品之阻抗頻譜。圖 4- 27 為利用電化學交流阻抗分析五種不同比例的樣

品，施加過電位為: 0.2 V，頻率: $10^6 \sim 0.02$ Hz，其在複數平面上呈現五個 Nyquist plot 半圓，利用 ZSimpWin 軟體進行擬合(fitting)，等效電路是利用電荷轉移電阻(R_{ct})及電雙層電容(C_{dl})並聯後，再與串連阻抗串連(R_s)(如圖 4- 28)，並計算出相對應半圓的電阻與電容如表 4- 5。理想的催化材料，必需具有高電容及低電阻的特性，故可利用兩者來判斷催化材之優劣。

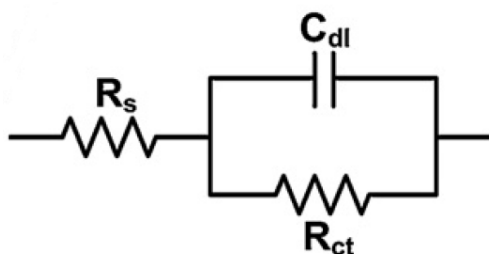


圖 4- 28 模擬等效電路示意圖

由表 4- 5 可見，電容隨著 PSS 薄膜內鉑金屬含量的減少而逐漸減少，電阻則增加，樣品 PR40 的電容及電阻別為 0.119 mF、385.3 Ω ，而當 PSS 薄膜內只存在鈦金屬粒子(PR04)時，電容減少至 0.0173 mF，電阻則增加為 3336 Ω ，由此可知，催化效率與 PSS 薄膜內鉑金屬含量成正比。

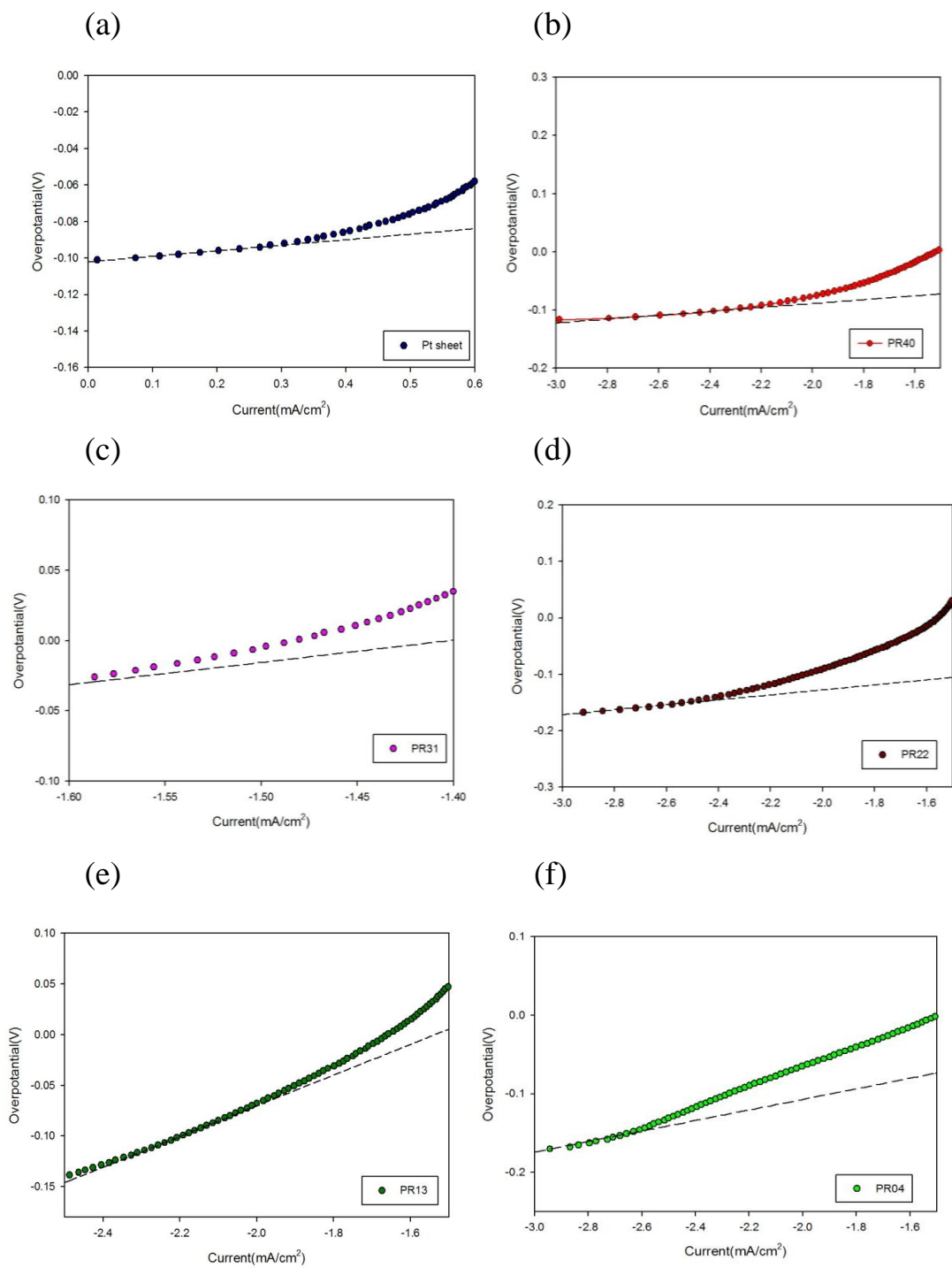


圖 4- 29 PSS 薄膜包含不同鉑、鈦金屬比例之塔弗斜率(a)鉑金薄片、(b)PR40、(c) PR31、(d) PR22、(e) PR13、(f) PR04

前文中提及，塔弗斜率(Tafel slope)可反應電化學反應速率，圖 4-29 為不同鉑鈦金屬比例樣品之塔弗斜率圖譜。2007 年，Wu 等人的文

獻中指出，鉑金屬擔載在碳化鎢(WC)表面的塔弗斜率為 30 mV/decade，催化產氫機制是透過 Volmer-Tafel mechanism⁵¹。由於本研究使用的載體為二氧化矽，金屬粒子嵌埋在介觀結構通道內，較不易與電解液中的氫離子產生吸附反應(如圖 4- 30)，PR40 為 33.2 mV/decade，代表反應路徑接近文獻的 Volmer-Tafel mechanism，但因氫離子需與介觀結構系統中與金屬產生吸附作用，造成塔弗斜率較文獻中 Pt/WC 高。隨著鉑金屬含量減少，金屬吸附氫離子能力降低，塔弗斜率逐漸增加，PR04 塔弗斜率為 67.1 mV/decade，表示系統內鉑金屬減少，氫離子不易產生吸附，催化效率下降。

表 4- 6 圖 4- 30 中鉑金屬與各樣品之塔弗斜率

Sample name	Slope (mV/decade)
Pt sheet	30.2
PR40	33.2
PR31	40.3
PR22	43.9
PR13	46.1
PR04	67.1

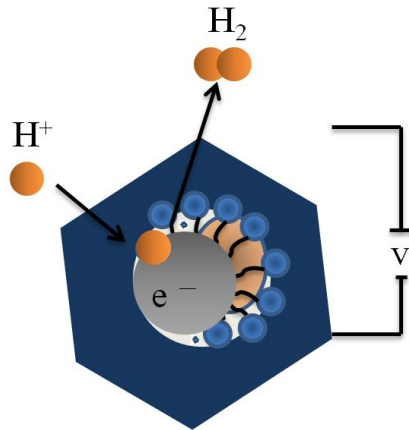


圖 4- 31 介觀結構內氫離子與活性金屬吸附示意圖

4-4-2 改變樣品擔載量之產氫反應

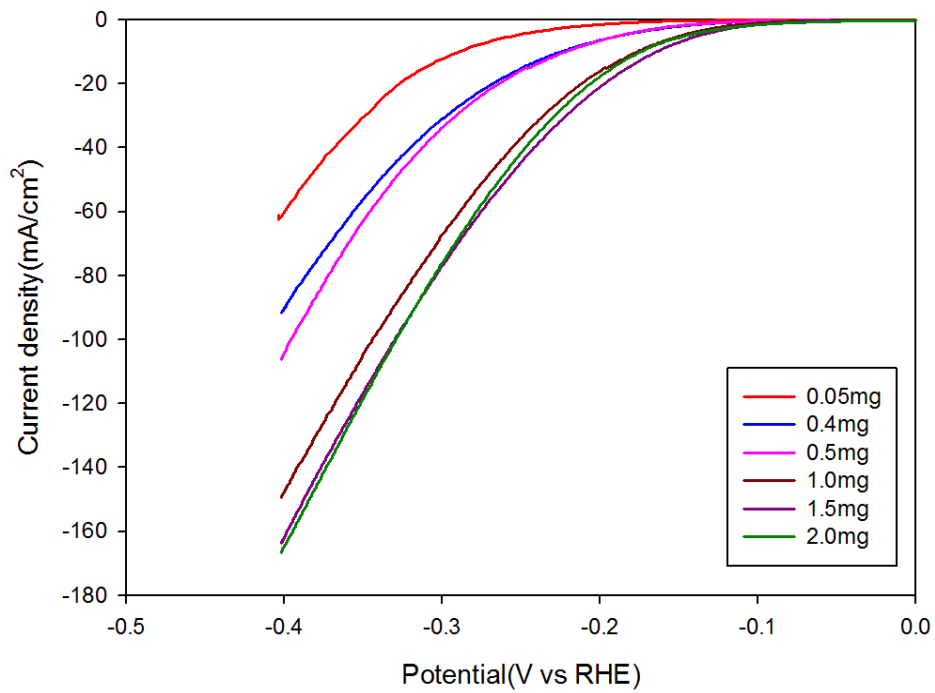


圖 4- 32 PR40 樣品改變擔載量之產氫反應圖譜

表 4- 7 圖 4- 31 中各樣品之電流密度

PR40 Sample loading(mg)	Current density(mA/cm ²)
0.05	64
0.4	94
0.5	112
1.0	155
1.5	163
2.0	166

圖 4- 31 中，改變樣品 PR40 於工作電極上的擔載量，藉此觀察擔載量對於產氫催化效率之影響，如表 4- 7 可見，擔載量為 0.05 毫克時，電流密度為 64 mA/cm²，隨著擔載量逐漸增加，電流密度也隨之提高，1.5 毫克為 163 mA/cm²，值得注意的是，擔載量從 1.5 毫克增加至 2.0 毫克時，電流密度從 163 mA/cm² 微幅增加至誤差範圍內的 166 mA/cm²，已無明顯提升，由圖 4- 32 亦可觀察出，樣品擔載量與電流密度關係呈線性增加，並於 1.5 毫克到達飽和，此擔載量相當於每平方公分 7.56 毫克。

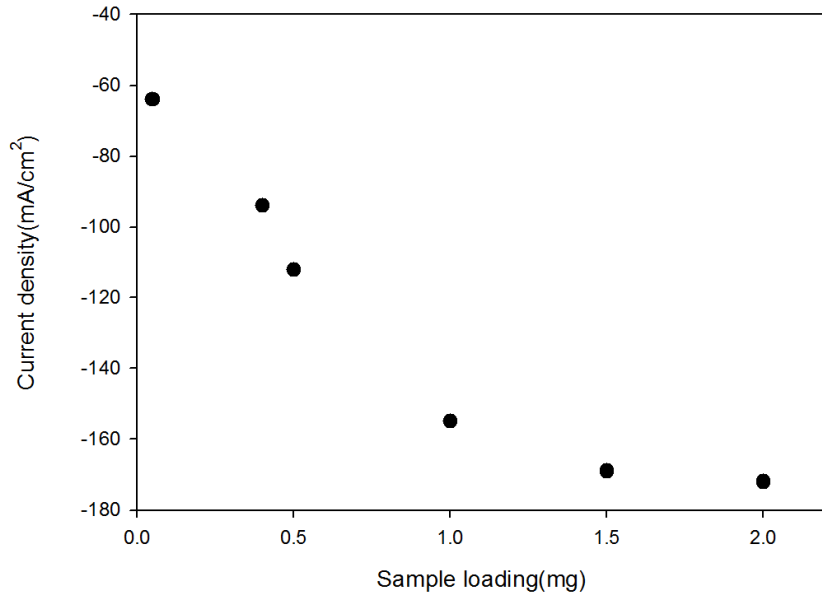


圖 4- 33 樣品擔載量與電流密度關係圖

4-4-3 PR40 催化效率穩定性測試

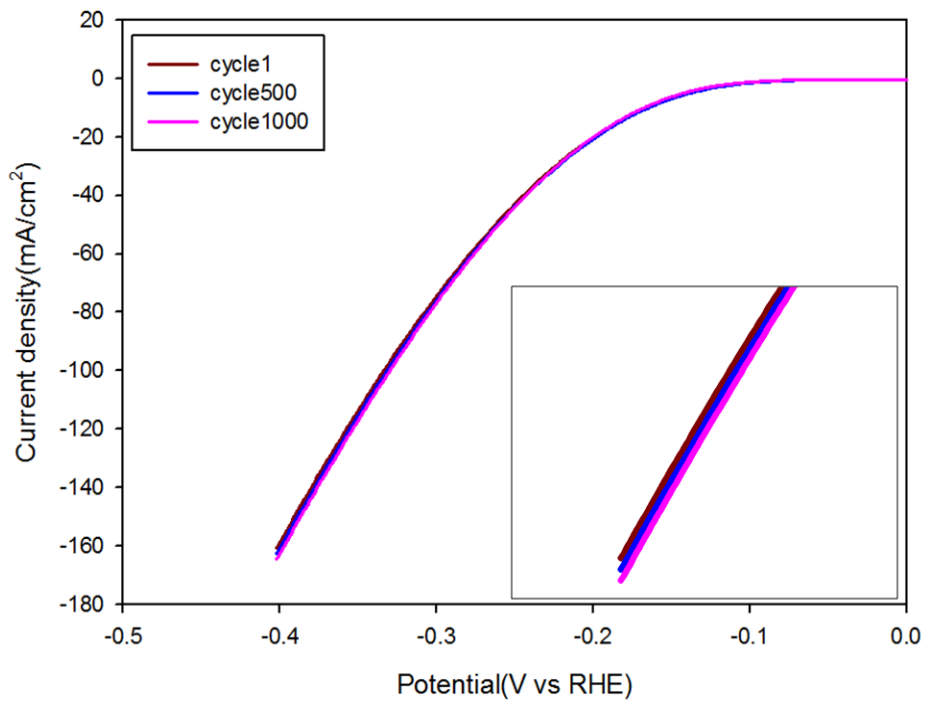


圖 4- 34 PR40 產氫反應之穩定性測試圖譜

表 4- 8 圖 4- 33 中穩定性測試各樣品之電流密度

PR40 Cycle (time)	Current density(mA/cm ²)
1	160
500	162
1000	164

圖 4- 33 中，利用循環掃描的方式，連續掃描 1000 次，樣品擔載量為 1.5 毫克，分別比較第一次、五百次與一千次之電流密度，藉此觀察本催化材樣品之化學穩定性，如圖可見，第一次掃描開始時，電流密度為 160 mA/cm²，掃描至第五百次時，電流密度小幅上升 2 mA/cm²，而第一千次則增加至 164 mA/cm² (如表 4- 8)。2007 年，Li 等人所發表的文獻指出³⁷，利用 RGO 擔載 MoS₂ 的材料，經過 1000 次循環測試後，電流密度有些許的減少，本實驗則發現隨著循環次數增加，電流密度會有些許的提升，代表本研究之介觀結構具支撐並固定金屬粒子的能力，且連續的循環掃描可使結構內的金屬粒子產生活化，造成電流密度些許提升的現象。

為了比較鉑與其他金屬，圖 4- 34 中，將含有不同金屬的 PSS 薄膜進行產氫反應，樣品擔載量皆為 0.4 毫克，比較其催化效率，含有鈀與金奈米粒子的薄膜電流密度分別為 39 mA/cm² 與 42 mA/cm²，PR

40 則為 94 mA/cm^2 (如表 4- 9)，因此可得知，與其他金屬相比較，

鉑金屬複合薄膜具有最好的產氫催化效率。

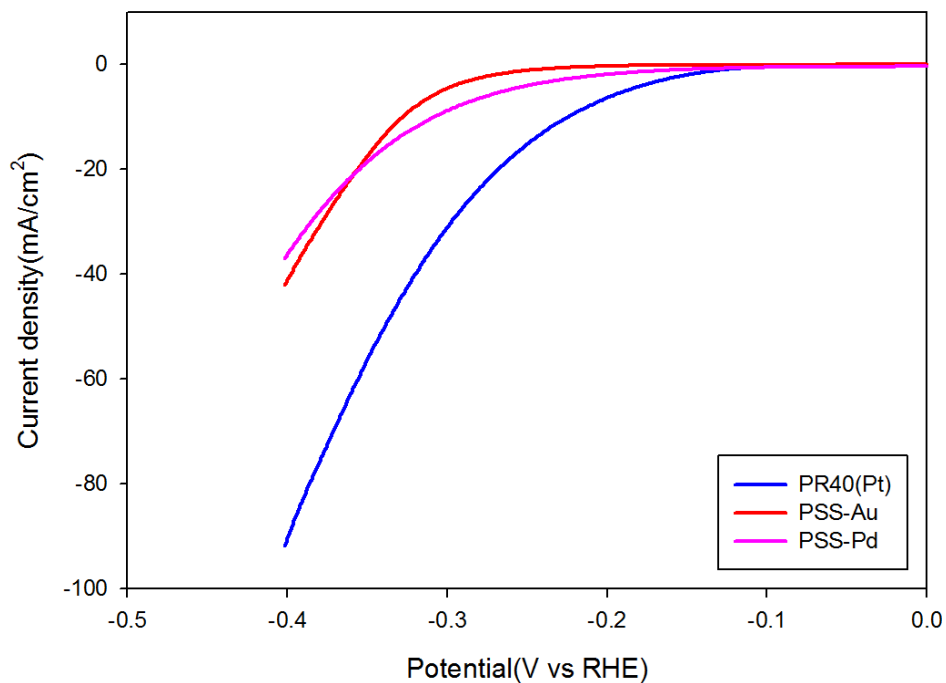


圖 4- 35 含不同金屬粒子之 PSS 薄膜產氫反應比較

表 4- 9 圖 4- 34 中各樣品之電流密度

Sample name	Current density(mA/cm^2)
PSS-Pd	39
PSS-Au	42
PR40	94

第五章 結論

本研究利用具介觀結構的光催化混合薄膜 PTA embedded mesostructure silica(PSS) film 擔載具催化活性的金屬奈米粒子鉑與鈦，應用於電催化產氫反應。由小角度 X 光散射(SAXS)顯示 PSS 具有二維六角狀晶系(2D-hexagonal)結構。紫外-可見光光譜(UV-vis)顯示，PSS- H_2PtCl_6 與 PSS- K_2RuCl_5 的 LMCT 吸收(275、410 nm)、SAXS 圖譜中位於 $q = 0.180 \text{ \AA}^{-1}$ 的寬帶繞射訊號峰，皆可證實 PTA、 H_2PtCl_6 與 K_2RuCl_5 存在於介觀結構中。經過光催化還原後，吸收光譜中，金屬前驅物與 PTA 的 LMCT 吸收峰消失，可確認鉑與鈦奈米粒子的形成，HRTEM 圖像顯示，PR40 鉑金屬奈米粒子與 PR04 鈦金屬奈米粒子徑分別為 $1.8 \pm 0.2 \text{ nm}$ 與 $1.7 \pm 0.2 \text{ nm}$ ，均勻且緊密排列於介觀結構內。電催化方面，由表 4-4 ~ 4-6 中得知，PRxx 的催化產氫效率與 PS 薄膜內鉑金屬含量成正比，當擔載量為每平方公分 7.56 毫克時，PR40 產氫量為 163 mA/cm^2 ，塔弗斜率 64.45 mV/decade ，且經循環測試 1000 次後，電流密度微幅增加 4 mA/cm^2 ，與文獻相比較可發現本催化材穩定性極佳³⁷，證實具介觀結構的 PSS 可作為載體，使金屬粒子不會因循環測試而產生聚集，且電流持續流經通道，使通道內金屬粒子產生活化。本實驗所合成之 PRxx 催化材具有金屬粒子分布均勻

且附載量高的特點，以 PSS 介觀結構作為載體，並應用於電催化產
氫具有良好的化學穩定性。

第六章 參考文獻

- (1) Hoffert, M. I.; Caldeira, K.; Benford, G.; Criswell, D. R.; Green, C.; Herzog, H.; Jain, A. K.; Kheshgi, H. S.; Lackner, K. S.; Lewis, J. S.; Lightfoot, H. D.; Manheimer, W.; Mankins, J. C.; Mauel, M. E.; Perkins, L. J.; Schlesinger, M. E.; Volk, T.; Wigley, T. M. L. *Science* **2002**, 298, 981.
- (2) Blok, K. *Energy Policy* **2006**, 34, 251.
- (3) Connor, P. M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2003**, 7, 65.
- (4) Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, 300, 1127.
- (5) Liu, C.; Fan, Y. Y.; Liu, M.; Cong, H. T.; Cheng, H. M.; Dresselhaus, M. S. *Science* **1999**, 286, 1127.
- (6) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*; Academic Press, 1996.
- (7) Ströbel, R.; Garche, J.; Moseley, P. T.; Jörissen, L.; Wolf, G. *Journal of Power Sources* **2006**, 159, 781.
- (8) Mitsui, O.; Fukuoka, Y.; Google Patents: 1987.
- (9) Turner, J. A. *Science* **2004**, 305, 972.
- (10) Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y. *Catalysis Today* **2009**, 139, 244.
- (11) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37.
- (12) Ye, J.; Zou, Z.; Oshikiri, M.; Matsushita, A.; Shimoda, M.; Imai, M.; Shihido, T. *Chemical Physics Letters* **2002**, 356, 221.
- (13) Wang, D.; Zou, Z.; Ye, J. *Chemical Physics Letters* **2003**, 373, 191.
- (14) Niishiro, R.; Kato, H.; Kudo, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 7, 2241.
- (15) Zhao, J.; Wu, T.; Wu, K.; Oikawa, K.; Hidaka, H.; Serpone, N. *Environmental Science & Technology* **1998**, 32, 2394.
- (16) Jang, J. S.; Li, W.; Oh, S. H.; Lee, J. S. *Chemical Physics Letters* **2006**, 425, 278.
- (17) Jin, Z.; Zhang, X.; Li, Y.; Li, S.; Lu, G. *Catalysis Communications* **2007**, 8, 1267.
- (18) Kapdan, I. K.; Kargi, F. *Enzyme and Microbial Technology* **2006**, 38, 569.
- (19) Yang, H.; Shao, P.; Lu, T.; Shen, J.; Wang, D.; Xu, Z.; Yuan, X. *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, 31, 1306.

- (20) Badura, A.; Esper, B.; Ataka, K.; Grunwald, C.; Wöll, C.; Kuhlmann, J.; Heberle, J.; Rögner, M. *Photochemistry and Photobiology* **2006**, *82*, 1385.
- (21) Casper, M. S. *Hydrogen manufacture by electrolysis, thermal decomposition and unusual techniques, 1978*, 1978.
- (22) Meerakker, J. E. A. M. *J Appl Electrochem* **1981**, *11*, 395.
- (23) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- (24) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3216.
- (25) *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 1.
- (26) Abe, T.; Tachibana, Y.; Uematsu, T.; Iwamoto, M. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1995**, 1617.
- (27) Lee, Y. S.; Surjadi, D.; Rathman, J. F. *Langmuir* **1996**, *12*, 6202.
- (28) Corma, A.; Navarro, M. T.; Perezpariente, J.; Sanchez, F. *PREPARATION AND PROPERTIES OF TI-CONTAINING MCM-41*; Elsevier Science Publ B V: Amsterdam, 1994; Vol. 84.
- (29) Sayari, A. *Chem. Mat.* **1996**, *8*, 1840.
- (30) Neumann, R.; Khenkin, A. M. *Chem. Commun.* **1996**, 2643.
- (31) Luan, Z. H.; Bae, J. Y.; Kevan, L. *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 3202.
- (32) Qi, C. X.; Akita, T.; Okumura, M.; Kuraoka, K.; Haruta, M. *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, *253*, 75.
- (33) Licht, S.; Wang, B.; Mukerji, S.; Soga, T.; Umeno, M.; Tributsch, H. *International Journal of Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 653.
- (34) Stojić, D. L.; Marčeta, M. P.; Sovilj, S. P.; Miljanić, Š. S. *Journal of Power Sources* **2003**, *118*, 315.
- (35) de Souza, R. F.; Padilha, J. C.; Gonçalves, R. S.; de Souza, M. O.; Rault-Berthelot, J. *Journal of Power Sources* **2007**, *164*, 792.
- (36) Marčeta Kaninski, M. P.; Stojić, D. L.; Šaponjić, Đ. P.; Potkonjak, N. I.; Miljanić, Š. S. *Journal of Power Sources* **2006**, *157*, 758.
- (37) Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296.
- (38) Esposito, D. V.; Chen, J. G. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 3900.
- (39) Frelink, T.; Visscher, W.; van Veen, J. A. R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *382*, 65.
- (40) Conway, B. E.; Tilak, B. V. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3571.
- (41) Atkins, P.; De Paula, J. *Physical Chemistry*; Oxford University Press, 200

6.

(42) Tsai, C.-E., 2011.

(43) Hutter, E.; Fendler, J. H. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1685.

(44) Lima, M. S. A. d.; Rocha, L. A.; Molina, E. F.; Caetano, B. L.; Marçal, L.; Mello, C.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; Nassar, E. J. *Química Nova* **2008**, *31*, 527.

(45) Klotz, M.; Albouy, P.-A.; Ayrat, A.; Ménager, C.; Grosso, D.; Van der Lee, A.; Cabuil, V.; Babonneau, F.; Guizard, C. *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 1721.

(46) Flodström, K.; Teixeira, C. V.; Amenitsch, H.; Alfredsson, V.; Lindén, M. *Langmuir* **2004**, *20*, 4885.

(47) Varga, G. M.; Papaconstantinou, E.; Pope, M. T. *Inorganic Chemistry* **1970**, *9*, 662.

(48) Ko, C. H.; Ryoo, R. *Chem. Commun.* **1996**, *0*, 2467.

(49) Chassagneux, F.; Bois, L.; Simon, J.-P.; Desroches, C.; Brioude, A. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11947.

(50) Jaramillo, T. F.; Jørgensen, K. P.; Bonde, J.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I. *Science* **2007**, *317*, 100.

(51) Wu, M.; Shen, P. K.; Wei, Z.; Song, S.; Nie, M. *Journal of Power Sources* **2007**, *166*, 310.