

東海大學化學研究所  
碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

鉑修飾樹狀金表面對電催化  
甲醇及甲酸氧化反應之影響

The Effect of Electrocatalytic Methanol  
and Formic Acid Oxidation by  
Pt-modified Gold Dendrites Electrodes

研究生：林映辰 撰

中華民國 105 年 7 月

# 摘要

利用電化學沉積樹狀金奈米粒子於玻璃碳電極，奈米金沿著<111>面堆疊成充滿尖端和稜角之三重對稱結構，偌大的電化學活性表面積有助於電催化甲醇之應用。藉由定電位沉積銅置換白金，製備金鉑雙金屬奈米粒子，改變銅的濃度以及鉑的前驅物，製備出兩系列鉑於樹狀金電極表面，並分別進行1、2、4和8圈的生長。

以循環伏安法所得數據計算樹狀金電化學活性表面積(EASA)值為  $18.41 \text{ m}^2/\text{g}$ ；而 b 系列置換八圈時(APb8)，白金完全覆蓋樹狀金電極表面，所得之白金 EASA 值為  $68.83 \text{ m}^2/\text{g}$ 。金鉑雙金屬具有雙功能催化機制，白金極佳的催化能力可使甲醇氧化，而金則可改變白金表面的電子組態，使其較不易受中間產物毒化。

然而，比較不同比例的雙金屬基材應用於甲醇、甲酸氧化反應之差異，發現愈多圈的置換具有愈強的催化能力，在甲醇氧化中，最佳的  $I_f/I_b$  比值可達 3.58(APa1)；在甲酸氧化中，可控制反應只進行直接路徑，使其較不易產生中間產物造成毒化現象，而 b 系列最佳的  $i_{p1}/i_{p2}$  比值可達 1.49。

# Abstract

The deposited Au dendrites on the GC electrode shows a three-fold symmetric structure and is composed of trunks, branches and nanorod leaves. And the Au structure grows all along the  $\langle 111 \rangle$  direction. This kind of composition contains a large number of tips and edges in nanoscale, which is possibly beneficial to our application for methanol and formic acid electro-oxidation.

Farther more, using Cu replacement method deposits different cycles of Pt(II/IV). The deposition occurs as a spontaneous irreversible redox process. The Pt were carefully controlled by layer-by-layer growth using the Cu-Pt replacement method. Controlling the Pt(II/IV) deposited times of 1, 2, 4 and 8 on Au dendrites, respectively. EASA for gold dendrites was  $18.41 \text{ m}^2/\text{g}$ , and for Pt on APb8 substrates was  $68.83 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectively.

The AuPt alloy exhibit a bifunctional catalytic mechanism. Pt provides the main site for the dehydrogen of methanol and Au provides the site for hydroxide and for oxidizing CO-like species to  $\text{CO}_2$ . And we compare to the effect of different Pt(II/IV) loading on gold dendrites surface for methanol electro-oxidation. In addition, more Pt loading was investigated stronger catalytic ability, and the best  $I_f/I_b$  ratio of substrates was about 3.58 on APa1 in methanol oxidation reaction.

In the electro-oxidation of formic acid, which involves three different pathways. To control the amount of Pt which shows a low tendency toward CO formation. In this study, the best  $i_{p1}/i_{p2}$  ratio of the b series is up to 1.49.

# 目錄

摘要.....	I
<b>Abstract</b> .....	II
目錄.....	III
圖目錄.....	V
表目錄.....	IX
<b>一、緒論</b> .....	1
1-1 前言.....	1
1-2 燃料電池(Fuel Cell).....	3
1-2-1 直接甲醇燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC).....	3
1-2-3 直接甲酸燃料電池(Direct formic acid fuel cell, DFAFC).....	4
1-2-2 直接甲醇、甲酸燃料電池之陽極觸媒.....	5
1-3 電化學沉積(Electrochemical Deposition).....	9
1-3-1 脈衝式電化學沉積(Pulsed Electrochemical Deposition).....	9
1-3-2 三維樹狀金電極(3D Gold Dendrites).....	10
1-3-3 定電位沉積(Constant Potential Deposition).....	13
1-4 文獻回顧.....	15
1-5 研究動機及目的.....	18
<b>二、實驗方法與儀器</b> .....	19
2-1 實驗藥品.....	19
2-2 實驗製備.....	20
2-2-1 玻璃碳電極前處理.....	20

2-2-2 樹狀金電極的製備 .....	20
2-2-3 金鉑電極製備 .....	22
2-3 實驗流程.....	24
2-4 儀器與原理.....	26
2-4-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron microscope, SEM).....	26
2-4-2 X 光繞射光譜儀(Powder X ray Diffraction spectroscopy, XRD).....	27
2-4-3 X 射線光電子能譜儀(X ray photoelectron spectroscopy, XPS).....	28
2-4-4 循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV).....	29
<b>三、結果與討論 .....</b>	<b>31</b>
3-1 金鉑電極之結構鑑定.....	31
3-1-1 樹狀電極之 SEM 分析 .....	31
3-1-2 樹狀電極之 TEM 分析.....	34
3-1-2 樹狀電極之 XRD 分析 .....	35
3-1-3 樹狀電極之 XPS 分析 .....	37
3-2 金鉑電極之性質鑑定.....	44
3-2-1 電化學活性表面積 Electrochemically active surface area (EASA):.....	44
3-2-2 循環伏安法之活性表面積探討.....	46
3-2-3 甲醇催化之比較 .....	49
3-2-4 甲酸催化之比較 .....	56
3-2-5 CO-stripping 比較.....	62
<b>四、結論.....</b>	<b>64</b>
<b>五、未來展望 .....</b>	<b>65</b>
<b>六、參考文獻.....</b>	<b>68</b>

# 圖目錄

圖 1-1 直接甲醇燃料電池工作原理.....	4
圖 1-2 甲醇在鉑觸媒上的反應路徑.....	6
圖 1-3 甲醇在 Au -Pt 上的氧化反應.....	7
圖 1-4 雙功能機制示意圖.....	8
圖 1-5 整體效應示意圖.....	8
圖 1-6(a)直流式(b)脈衝式，電流-時間圖.....	10
圖 1-7 1.0 mM HAuCl <sub>4</sub> 在 0.50 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 循環伏安圖.....	11
圖 1-8 三維樹狀金電極的成長機制示意圖.....	12
圖 1-9 金電極脫附半胱胺酸 CV 圖.....	12
圖 1-10 在不同還原電位下之金屬沉積在表面狀態圖.....	13
圖 1-11 低電位沉積之循環伏安圖.....	14
圖 1-12 燃料電池的多功能性.....	15
圖 2-1 實驗流程圖.....	24
圖 2-2 金鉑雙金屬示意圖.....	25
圖 2-3 晶面之米勒指標.....	27
圖 2-4 X 光在晶格繞射之幾何關係.....	28
圖 2-5 光電子發射概略圖.....	29

圖 2- 6 電位與時間對應循環伏安(CV)圖 .....	30
圖 3- 1 (a)GD/GCE、(b-e)APa1.2.4.8、(f-i) APb1.2.4.8 之 SEM 圖	33
圖 3- 2 APb8 之 TEM 圖 .....	34
圖 3- 3 APb8 之粒徑分析圖.....	34
圖 3- 4 樹狀金鉑電極之 XRD 分析圖 .....	35
圖 3- 5 樹狀金鉑電極之 XRD 分析圖 .....	36
圖 3- 6 APa、APb XPS Survey.....	37
圖 3- 7 APa、APb 之 Au4f、Pt4f 細掃 .....	38
圖 3- 8 APa、APb 之 Au4f、Pt4f 細掃面積比較圖 .....	39
圖 3- 9 APa、APb 催化前後之 XPS 細掃圖 .....	42
圖 3- 10 APa1、APa1C 之 XPS Pt4f 細掃圖 .....	43
圖 3- 11 (a) GD/GCE (b)APb8 在 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液中，掃描速率 50 mVs <sup>-1</sup> ，斜線面積為表面金屬還原的總電荷之 CV 圖 .....	44
圖 3- 12 APa、APb 之循環伏安圖，在 0.5 M 硫酸水溶液，掃描速 率 50 mV/s .....	47
圖 3- 13 APa、APb 之 CV 金鉑還原面積 .....	48
圖 3- 14 APa 在 1 M 甲醇/ 0.5 M 硫酸水溶液，掃描速率 50 mV/s .....	50
圖 3- 15 APb 在 1 M 甲醇/ 0.5 M 硫酸水溶液，掃描速率 50 mV/s	

.....	50
圖 3- 16 APa、APb 在 1 M 甲醇/0.5 M 硫酸水溶液，固定電位 0.7 V，持續 1800 秒。 .....	52
圖 3- 17 定電位甲醇氧化前後之循環伏安圖，在 0.5 M 硫酸水溶 液中，掃描速率 50 mV/s .....	53
圖 3- 18 比較催化前、後，以及活化後之甲醇氧化，在 1 M 甲 醇/ 0.5 M 硫酸水溶液，掃描速率 50 mV/s .....	55
圖 3- 19 APb 之 FAOR 在 0.2 M 甲酸/0.5 M 硫酸，掃描速率 20 mV/s .....	57
圖 3- 20 APa 之 FAOR 在 0.2 M 甲酸/0.5 M 硫酸，掃描速率 20 mV/s .....	58
圖 3- 21 APa FAOR 之 Tafel slope 圖 .....	59
圖 3- 22 APb FAOR 之 Tafel slope 圖 .....	60
圖 3- 23 比較催化前、後，以及活化後之甲酸氧化，0.2 M 甲酸/ 0.5 M 硫酸水溶液，掃描速率 20 mV/s.....	61
圖 3- 24 比較不同催化材之 CO 剝除，在飽和 CO 之 0.5 M 硫酸 水溶液 .....	63
圖 5- 1 表面電漿共振.....	65
圖 5- 2 金鉑雙金屬的吸收光譜圖.....	65
圖 5- 3 APb1 之甲醇氧化(50mV/s)在 1M 甲醇/0.5M 硫酸水溶液，	



照射光波長：400~700 nm，光強度：130 mW·cm<sup>-2</sup> .....66

圖 5- 4 APa1 之甲酸氧化(20mV/s)在 0.2M 甲酸/0.5M 硫酸水溶液，

照射光波長：400~700 nm，光強度：130 mW·cm<sup>-2</sup> .....67



# 表目錄

表 1-1 常見燃料電池分類表.....	2
表 1-2 燃料的化學及電化學數值.....	16
表 3-1 金、鉑 XRD 標準訊號峰位置表 .....	36
表 3-2 APa、APb XPS 細掃面積 .....	38
表 3-3(a)GD/GCE (b)APb8 EASA ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) .....	45
表 3-4 APa、APb EASA 值.....	47
表 3-5 APa、APb 之 MOR 訊號電流密度比較.....	51
表 3-6 APb 之 FAOR 電流密度比較.....	58
表 3-7 APa、APb FAOR 之 Tafel 斜率.....	60

# 一、緒論

## 1-1 前言

燃料電池的起源可追溯至1839年，由德國科學家Christian Friedrich Schonbein在哲學雜誌Philosophical Magazine 發表燃料電池的原理<sup>1</sup>。1842年，英國的William Robert Grove發現逆電解水的反應可產生電能，當時稱為氣體伏特電池gas voltaic battery<sup>2</sup>，自此開啟燃料電池理論。1889年，Ludwig Mond 和Charles Langer 以工業煤氣和空氣為反應物，試圖發展出燃料電池的雛形，且首次將此反應裝置命名為Fuel Cell<sup>3</sup>。1960年，太空梭雙子星號利用燃料電池作為太空任務的動力來源。隨著資訊科技的發展，使人們對能源產生高度依賴，過度使用石化能源造成地球上資源耗竭、環境汙染，甚至危害人體健康，縱使核能較為乾淨但輻射及核電廠控制不慎而爆炸都是人類無法承受的。因此科學家開始發展綠色能源，使用地熱、太陽能、水力、風力、以及目前極力發展的燃料電池為乾淨的能源。故發展價格合理、可穩定供應、環保乾淨且低社會成本的替代能源成為當今研究的焦點。

燃料電池為一電化學裝置，可將燃料反應之化學能直接轉換成電能。燃料電池依其電解液、操作溫度範圍和反應物的不同可分類為：

鹼液燃料電池、磷酸燃料電池、碳酸熔鹽燃料電池、固態氧化物燃料電池、質子交換薄膜燃料電池，及直接甲醇燃料電池等六種，(表 1-1)<sup>4</sup>為常見燃料電池分類表。可依電解質傳導的特性和電極組成材料耐熱程度的不同，操作溫度大致可區分為高溫及低溫型燃料電池。高溫型燃料電池，其系統操作大約在攝氏600~1000度(C)，啟動速度較慢，但轉化效率比低溫型燃料電池高，所以經常應用於大型發電機上，如辦公大樓、醫院等。低溫型燃料電池，其系統操作大約在攝氏200度(C)以下，適合應用於攜帶型3C產品，如手機、筆記型電腦等。

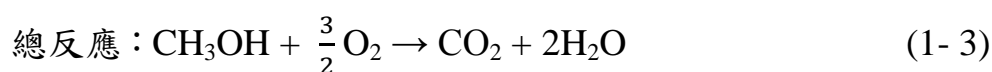
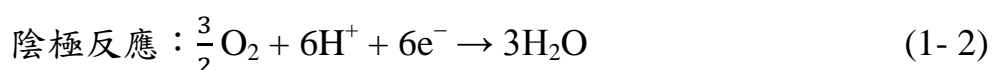
表 1-1 常見燃料電池分類表

Type	Acronym	Fuels	Electrolyte	Catalyst	Operating Temp. (°C)	Typical Applications
Polymer Electrolyte	PEMFC	H <sub>2</sub> (/CO <sub>2</sub> )	Polymer	Pt	40-90	Space vehicles
Alkaline	AFC	H <sub>2</sub>	KOH	Pt	40-200	Automobiles, busses
Direct Methanol	DMFC	Methanol	Polymer	Pt	60-130	Small CHP, transportation, portable
Phosphoric Acid	PAFC	H <sub>2</sub> (/CO <sub>2</sub> )	Phosphoric Acid	Pt	200	Medium CHP
Molten Carbonate	MCFC	CH <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub>	Molten Carbonate	Ni	650	Large CHP
Solid Oxide	SOFC	CH <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub>	Solid Oxide	Ceramic	600-950	All sizes of CHP

## 1-2 燃料電池(Fuel Cell)

### 1-2-1 直接甲醇燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)

液態燃料具有方便儲存、易於攜帶等優於氣體燃料的特性，因此利用質子交換膜（proton exchange membrane fuel cells）材料製作的各式液態燃料電池的研究在全世界正蓬勃進行<sup>5</sup>。小分子的液體有機物（例如甲醇或甲酸）可以當作燃料直接加入液體燃料電池裡。直接甲醇燃料電池以甲醇當燃料，不須轉換就可直接注入陽極，可簡化燃料電池的系統。甲醇具有來源豐富、價格低廉和運送方便等優點，且甲醇比氫易儲存，不需高壓或低溫，所以直接甲醇燃料電池是目前眾多研究的對象。直接甲醇燃料電池的工作原理(圖 1-1)：將甲醇水溶液直接注入陽極，甲醇和水在陽極發生氧化半反應生成二氧化碳、氫離子和電子，氫離子通過質子交換膜傳導至陰極，而電子經由外電路傳導到陰極，氫離子、電子和氧氣在陰極發生半還原反應生成水。直接甲醇燃料電池的反應式為：



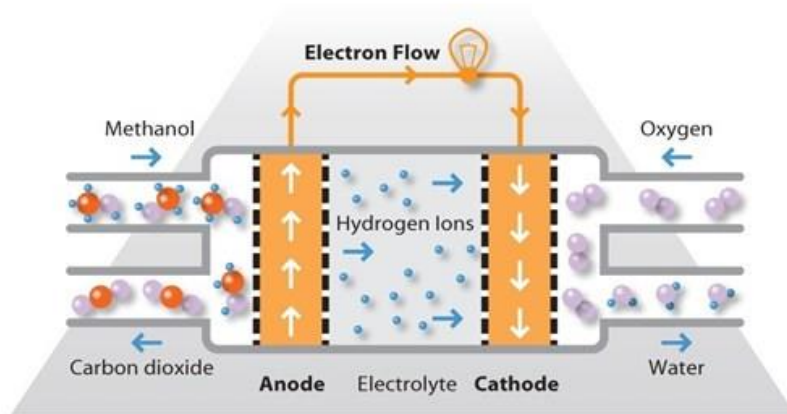
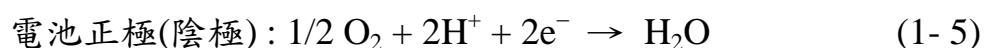


圖 1-1 直接甲醇燃料電池工作原理

### 1-2-3 直接甲酸燃料電池(Direct formic acid fuel cell, DFAFC)

由於甲醇燃料電池具有燃料易滲透過膜而流失的缺點，使得效率降低，並且甲醇具有毒性。為改進上述缺點，化學家以甲酸替代甲醇，製作出直接甲酸燃料電池 (direct formic acid fuel cell, DFAFC)，雖然其能量密度不及直接甲醇燃料電池的三分之一，但是由於甲酸的滲透性較甲醇低，因此電池的效率遠大於直接甲醇燃料電池。再者，甲醇一旦滲漏，可能會導致眼盲等危險；因此，直接甲酸燃料電池是一種比直接甲醇燃料電池優良且安全的燃料電池，使得甲酸也有機會成為未來的重要能源燃料之一。直接甲酸燃料電池的反應式如下：

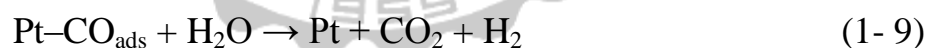


## 1-2-2 直接甲醇、甲酸燃料電池之陽極觸媒

燃料電池目前較常使用的金屬觸媒為鉑，因其具有高導電度、高活性、高電化學穩定性等特性，但是鉑的價格昂貴，且鉑在氧化甲醇、甲酸的過程中會形成與一氧化碳鍵結的中間產物(圖 1-2)<sup>6</sup>，使得鉑表面喪失活性，無法再進行電催化反應，此為一氧化碳的毒化現象(CO 毒化)。

甲醇、甲酸在鉑表面氧化的過程皆有兩種反應路徑，其中產生了中間產物一氧化碳，吸附在鉑表面上，使其降低了表面活性而失去較高的轉換效率。

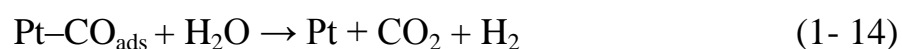
甲醇在鉑表面的反應路徑<sup>7</sup>：



甲醇脫氫進行氧化，依序脫掉四個氫離子後形成CO吸附於鉑，而鉑與H<sub>2</sub>O可形成OH，並與Pt上的CO形成CO<sub>2</sub>，但此步驟相當緩慢，所以CO不易脫離鉑表面，最終造成毒化現象。

甲酸在鉑表面的反應路徑<sup>8</sup>：





直接脫氫進行氧化的同時，有可能會發生依序脫氫或間接脫水的氧化。甲酸吸附到鉑表面後，依序脫氫形成中間產物HCOO，或脫水形成中間產物CO吸附於白金，此中間產物會佔據鉑的活性位點，造成毒化現象。Pt-HCOO<sub>ads</sub>會再脫一個氫形成CO<sub>2</sub>；Pt-CO<sub>ads</sub>會和Pt-OH進一步形成最終產物二氧化碳。

由於甲醇在陽極觸媒反應的不完全，使得觸媒受到一氧化碳的毒化而失去活性，因此一氧化碳毒化機制及其影響因素，有許多學者提出不同的看法。在1982年Beden等人曾證實CO吸附在鉑上造成觸媒失去活性，而CO吸附於電極上的方式有兩種，分為線性鍵結 (Linear Bond) 和橋式鍵結 (Bridge Bond)。此兩種不同吸附方式在於線性鍵結為一個CO吸附於一個Pt原子上，而橋式鍵結為一個CO分子吸附於兩個Pt原子上。

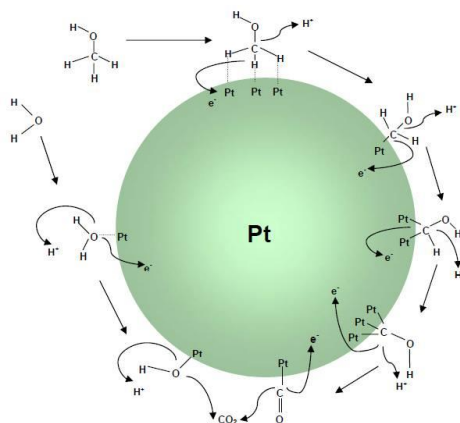


圖 1-2 甲醇在鉑觸媒上的反應路徑



因此如何克服一氧化碳毒化現象成為一個重要的議題。目前可藉由添加第二種金屬元素，例如：Au，提升鉑表面之一氧化碳氧化成二氧化碳的能力，但卻降低了表面電催化能力。加入的二金屬來提升性能的機制如電子效應及雙功能機制。

### 電子效應 (Electronic Effect)

由於加入的第二金屬與鉑鍵結，改變白金表面的電子組態，造成鉑的 d 軌域空位降低，而降低白金和一氧化碳的鍵結能，弱化吸附的 CO 鍵結力，因而降低氧化的電位，使一氧化碳容易被氫氧基氧化成二氧化碳而脫離白金的活性位置(圖 1-3)<sup>9</sup>。金雖然被視為相當惰性的金屬，但近期的研究發現，當金的尺寸小到奈米等級時，金能表現出有別於金塊材的獨特的物理和化學特徵。根據奈米金的特性，許多學者藉由改變其顆粒大小、形狀、構型等，讓奈米金展現出很高的催化活性。

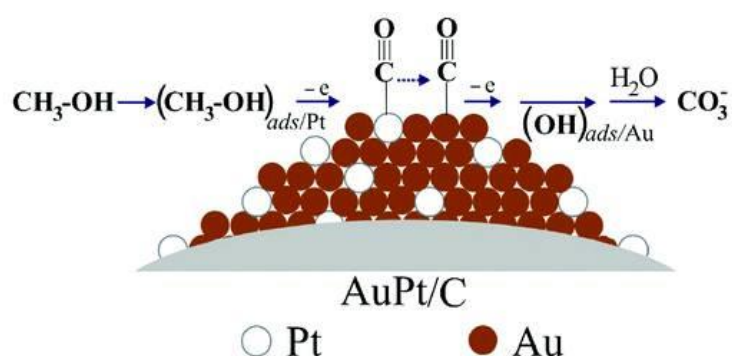


圖 1-3 甲醇在 Au -Pt 上的氧化反應

## 雙功能機制(Bifunctional Mechanism)

添加的第二金屬M(圖 1-4)可在較低的電位下吸附含氧分子，提供氧來源，進而促進與鉑表面有強鍵結的CO 氧化成CO<sub>2</sub>。

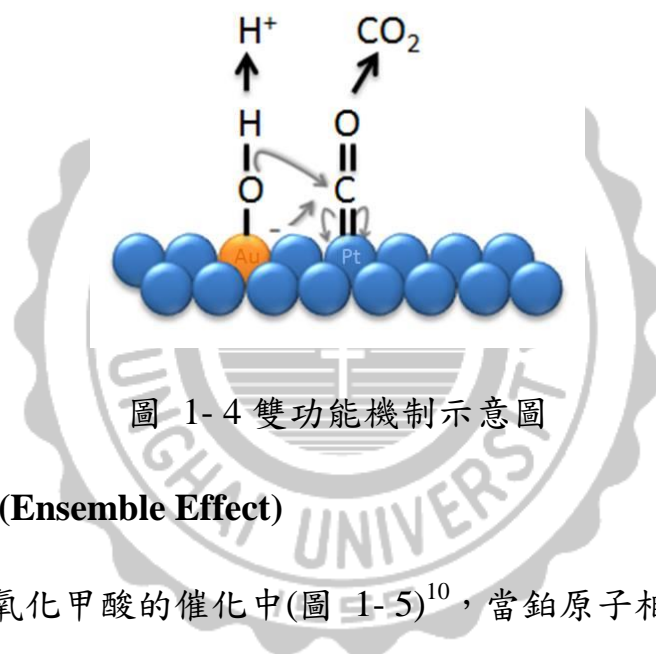
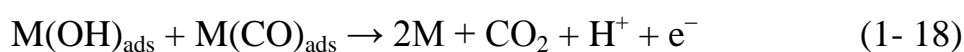
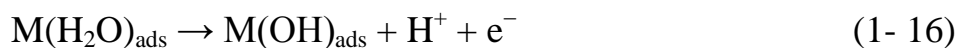


圖 1-4 雙功能機制示意圖

## 整體效應(Ensemble Effect)

在電氧化甲酸催化中(圖 1-5)<sup>10</sup>，當鉑原子相鄰時，甲酸氧化會走間接路徑，產生中間產物吸附於鉑原子，造成毒化現象，降低催化效率；而鉑原子只與金原子相鄰時，甲酸氧化則單純進行直接路徑，使反應不產生中間產物，抑制毒化現象。

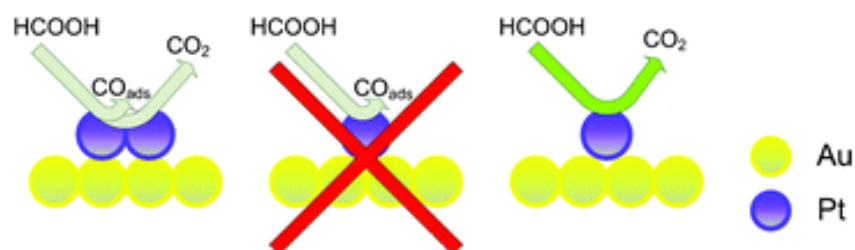


圖 1-5 整體效應示意圖

## 1-3 電化學沉積(Electrochemical Deposition)

一般電化學系統可分為二極式和三極式。在二極式電化學系統中，陽極進行氧化反應，電子流出至外部電路；陰極進行還原反應，電子流至電解液。三極式電化學系統則是最常使用的，電極主要分為：參考電極(Reference electrode)、輔助電極(Counter electrode)、工作電極(Working electrode)。參考電極主要為準確設定工作電極上的電位；輔助電極則是相對於工作電極，主要是維持溶液的電中性，以不影響工作電極為原則，故可為陽極或陰極，一般常使用白金；工作電極為主要進行氧化還原反應的位置。

電化學沉積指的是反應離子自電解液擴散至電極表面，經過放電作用形成吸附原子，並開始經由表面擴散至利於成長的位置或形成原子簇團(Cluster)後，成為成長中心(Growth center)，兩種可能的沉積路徑進行電沉積，而形成連續沉積薄膜。

### 1-3-1 脈衝式電化學沉積(Pulsed Electrochemical Deposition)

現今通過電化學沉積製造金奈米粒子的方法有兩種：(1)直流(Direct current, DC)電化學沉積，使用單一電流進行沉積，且只有電流密度一種控制參數；(2)脈衝式電鍍(Pulse plating)，其金屬通過電流或電壓的週期性變化進行沉積，且脈衝式有脈衝電流密度(Pulsed current

density)  $i_p$ ，脈衝時間(Pulsed length)  $t_{on}$ ，斷電時間  $t_{off}$ ，三個控制參數可以使金屬沉積的更精細。在  $t_{on}$  時有電流通過進行沉積反應； $t_{off}$  時沒有電流通過則進行擴散反應， $t_{on} + t_{off}$  為一脈衝週期(Pulsed period)，即有通過電流和沒有通過電流的時間相加為一週期 (圖 1-6)。

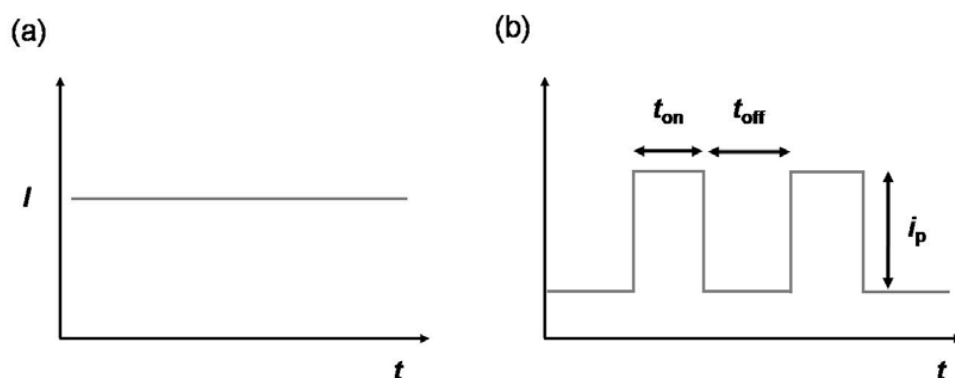
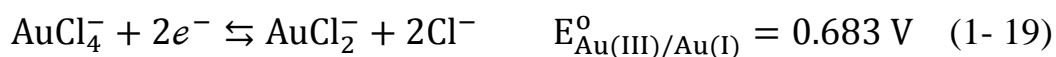


圖 1-6(a)直流式(b)脈衝式，電流-時間圖

由於脈衝式電流密度明顯的比直流式電流密度高，同時在高反應速率下，能沉積出精細的晶粒，此外，脈衝式其優點有較強的附著力、均勻分散、穩定性高。

### 1-3-2 三維樹狀金電極(3D Gold Dendrites)

金的電化學沉積一般是藉由四氯金酸水溶液進行還原所得，其反應機制如下(V vs. SCE):



在第一圈 CV 有一對主要的氧化還原峰在 0.590 V 和 1.077 V，還原峰主要是由 Au(III)還原成 Au(0)，部分是由 Au(III)還原成 Au(I)，而在第二圈和第三圈 CV 有兩個還原峰在 0.90 V 和 0.65 V，分別的反應為上式(1-2)和(1-3)。主要還原電位為 0.7 V 且當氧化電流為零時，還原反應開始的電位為 0.8 V，因此為了將金沉積在玻璃碳電極上只需施予比 0.7 V 更負的電位。(圖 1-7)<sup>11</sup>

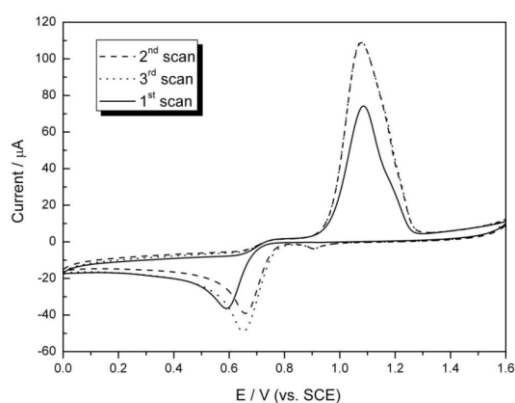


圖 1-7 1.0 mM HAuCl<sub>4</sub> 在 0.50 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 循環伏安圖，掃描速率 50 mVs<sup>-1</sup>

為了使奈米金屬材形成一個三維樹狀結構<sup>11</sup>，因此利用了脈衝式電流電化學沉積法，並藉由半胱胺酸(Cysteine, O<sub>2</sub>CCH(NH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>SH)之硫醇官能基(-SH)吸附在金表面形成硫金鍵(Au-S)。由文獻中，Ohsaka 等人藉由電位的控制使吸附在金(111)表面的半胱胺酸剔除，但保留吸附在金(100)及(110)面的半胱胺酸。因此，(圖 1-8)<sup>11</sup>在施加電壓 -0.8 V 下，原本吸附在金(111)面上的半胱胺酸會進行還原脫附，

而在此電壓下並不會影響半胱氨酸吸附在金(110)及(100)面，且有保護的作用，使得奈米金沿著金(111)面生長而阻絕往金(110)和金(100)面生長。

由循環伏安法的脫附電位可知半胱氨酸主要吸附在金的(100)、(110)、(111)面上，其中金(111)面的脫附電位比金(100)和(110)低。(圖 1-9)<sup>11</sup>

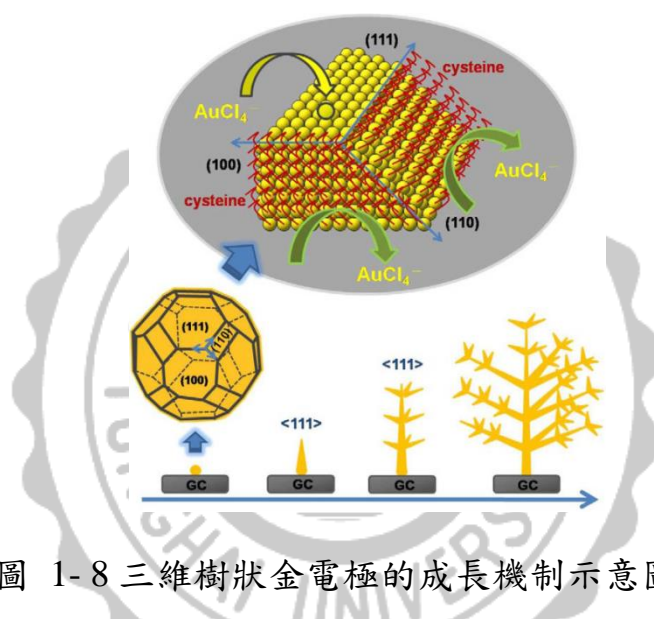


圖 1-8 三維樹狀金電極的成長機制示意圖

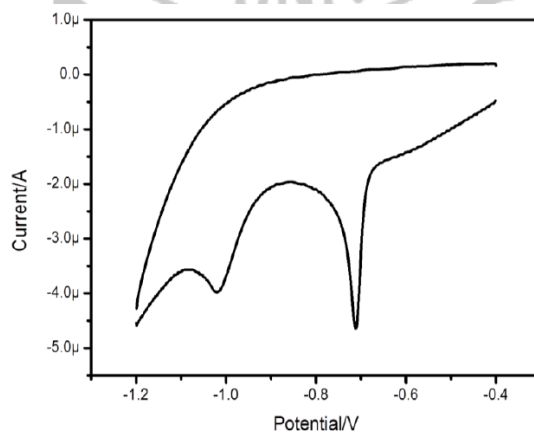


圖 1-9 金電極脫附半胱氨酸 CV 圖

### 1-3-3 定電位沉積(Constant Potential Deposition)

金屬離子要還原成金屬型態的塊材，通常選擇的電位是熱力學能司特電位(Nernst potential)或更負的電位，此種方法稱為過電位沉積(Over potential deposition, OPD)。而當金屬離子還原成金屬而吸附在另一種金屬基材時，金屬還原電位比能司特電位較正，稱為低電位沉積(Under potential deposition, UPD)，其由於金屬與基材間的作用力比金屬與金屬間的作用力大，所以金屬才會沉積在基材上，因此低電位沉積可以視為一種吸附行為。低電位沉積只會沉積單層(Monolayer)或次單層(Sub-monolayer)在基材表面上<sup>12</sup>。

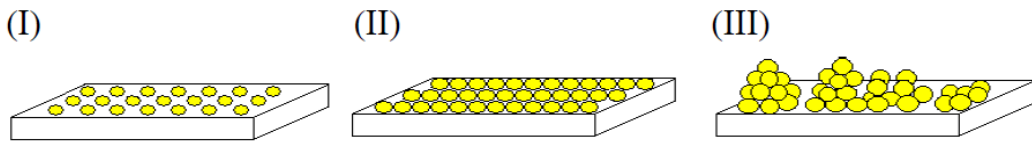


圖 1-10 在不同還原電位下之金屬沉積在表面狀態圖

(I)  $E > E_{Nerst}$  , (II)  $E \sim E_{Nerst}$  , (III)  $E < E_{Nerst}$

當金屬離子還原成金屬時，式(1-4)，其能司特方程式表示為式(1-5):



$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha^{M^{n+}}}{\alpha^M} \quad (1-23)$$

$E^0$  為  $M^{n+}/M$  的標準還原電位， $\alpha$  為活化度。而金屬的還原電位為  $E$ ，當  $E > E_{eq}$  時，則發生低電位沉積。由循環伏安圖，(圖 1-11)所示， $a$  為

低電位沉積的訊號， $b$ 為過電位沉積的訊號， $a'$ 及 $b'$ 則各為其相對應之氧化峰。

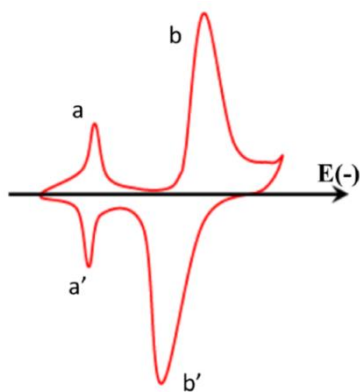


圖 1-11 低電位沉積之循環伏安圖

在熱力學上，低電位沉積的金屬與過電位沉積的金屬其化學位能不同，使得在金屬基材上以低電位沉積的金屬活化度小於 1。由能斯特方程式(1-6)，其中 $\alpha^{ML}$ 表示單層吸附在基材上的活化度。因為 $\alpha^{ML} < \alpha^M$ ，因此 $E_{UPD} > E_{eq}$ 。

$$E_{UPD} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha^{M^{n+}}}{\alpha^{ML}} \quad (1-24)$$



## 1-4 文獻回顧

燃料電池的種類繁多，在操作溫度、燃料種類、電解質、膜、電極等方面皆有廣泛的選擇(圖 1-12)<sup>13</sup>。由能量密度方面考量(表 1-2)<sup>14</sup>，除了氫氣之外下一個最佳的燃料是甲醇，甲醇有許多優點勝過氫氣，例如：便宜、豐富、可從木醇中再生，且是液體，所以容易儲存、運輸、以及分配。直接利用甲醇作為電化學活性燃料顯著的減少建設能量轉換系統的困難，降低複雜且減少成本。

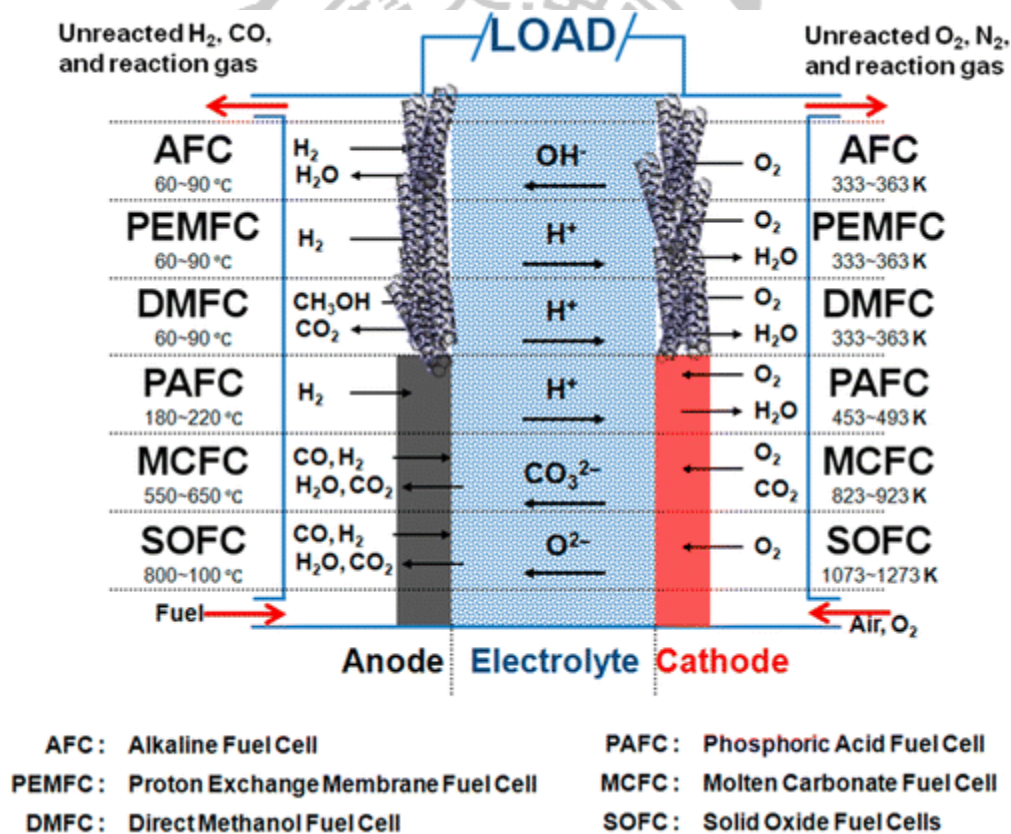


圖 1-12 燃料電池的多功能性

表 1-2 燃料的化學及電化學數值

fuel	$\Delta G^\circ$ (kcal/mol)	$E^\circ_{\text{theor}}$ (V)	$E^\circ_{\text{max}}$ (V)	energy density [(kW h)/kg]
hydrogen	-56.69	1.23	1.15	32.67
methanol	-166.80	1.21	0.98	6.13
ammonia	-80.80	1.17	0.62	5.52
hydrazine	-143.90	1.56	0.28	5.22
formaldehyde	-124.70	1.35	1.15	4.82
carbon monoxide	-61.60	1.33	1.22	2.04
formic acid	-68.20	1.48	1.14	1.72
methane	-195.50	1.06	0.58	
propane	-503.20	1.08	0.65	

鉑為貴金屬之一，在燃料電池的應用有許多優點，例如在酸性電解質中是催化效果非常好。但價格昂貴因此致力於找尋替代方案。(1) 提升陽極(白金)的活性，(2)減少白金的裝載，採用適當的合成策略以維持甚至提升活性。

電氧化甲醇可以產生各種氧化中間物，例如： $\text{COH}$ 、 $\text{HCHO}$ 、 $\text{CO}$ 。這些中間產物會減少氧化過程的效率，且阻擋新鮮甲醇吸附的位置<sup>15</sup>。因此被中間產物抑制且減慢氧化動力必須被克服，且新的催化劑必須有能力促進完全反應形成二氧化碳。

甲醇的氧化反應涉及了六個電子的轉移，以及產生許多中間物，因此甲醇燃料電池的催化劑表面會被許多吸附在表面的中間產物毒化，因此一個適當的電催化劑必須發展為對部分氧化產生的中間物有抗毒化的效果。此外 Maillard 等人認為當白金顆粒小於 2 nm 時對甲醇氧化的催化活性降低，主要因為在小粒徑的白金顆粒對甲醇吸附能力較低造成<sup>16</sup>。

電化學氧化甲醇最佳的催化劑是白金，藉由簡單的吸附甲醇、嵌入氧、形成二氧化碳<sup>17</sup>。在雙金屬系統中<sup>18</sup>，第二金屬在低電位時可提升親氧性物質吸附於表面，促進表面移除部分氧化中間物，抑制表面毒化現象。

為了達到以鉑為催化劑應用於甲醇之期望的性能，常以金作為第二金屬修飾，或形成核殼<sup>19-21</sup>、多孔洞態<sup>22-24</sup>、其他形態奈米結構<sup>25,26</sup>。增加貴金屬的分散以促進電荷在外部電路中的遷移。此外，碳載體也經常使用在燃料電池。

甲醇燃料電池廣為發展，但甲醇容易滲透過質子交換膜從陽極滲漏到陰極而降低原有的效能，因此以甲酸做為燃料的甲酸燃料電池也正積極被發展<sup>10, 27-36</sup>。

## 1-5 研究動機及目的

樹狀金電極為三維對稱結構，具有結構穩定以及活性表面積大…等優點。金鉑雙金屬具有雙功能催化的機制：金雖為惰性金屬，但在奈米等級時，金的親氧性極佳；鉑在酸性溶液中具有極佳的催化效果。

藉由添加第二金屬可減少毒化的現象。期望此金鉑電極可成為良好的催化材，以不同方法製備金鉑電極並調控白金的裝載量，探討催化材應用於電氧化甲醇和甲酸的影響。



## 二、實驗方法與儀器

### 2-1 實驗藥品

1. 四氯金酸(Hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate) :  
 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ; 99.9% , Alfa Aesar
2. 六氯鉑酸(Dihydrogen hexachloroplatinate(IV) hexahydrate) :  
 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  , Alfa Aesar
3. 四氯鉑酸鉀 Potassium tetrachloroplatinate(II) :  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  , Alorich
4. 半胱胺酸(L-cysteine) :  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$  ;  $\geq 98\%$  , Sigma
5. 硫酸銅(Kupfer(II) sulfat pentahydrate) :  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  , Merck
6. 硫酸(Sulfuric acid) :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; 95-97% , Merck
7. 氫氧化鉀(Sodium hydroxide) :  $\text{KOH}$  ;  $\geq 85\%$  , Merck
8. 去離子水(Deionized water) :  $\text{H}_2\text{O}$  ; 抗阻值 :  $18.2 \Omega \cdot \text{cm}$  ;  
Millpore Milli-Q
9. 甲醇(Methanol) :  $\text{CH}_3\text{OH}$  ;  $\geq 99.5\%$  , Merck
10. 甲酸(Formic acid) :  $\text{COOH}$  ;  $\geq 99.5\%$  , Merck

## 2-2 實驗製備

### 2-2-1 玻璃碳電極前處理

清洗玻璃碳電極表面：

1. 分別使用 0.3  $\mu\text{m}$  及 0.05  $\mu\text{m}$  的氧化鋁粉拋光。
2. 再分別以乙醇及去離子水，於超音波震盪 15 分鐘。
3. 最後將玻璃碳電極置於 1:1 的去離子水和乙醇中存放。

### 2-2-2 樹狀金電極的製備

1. 配置 1.0 mM 四氯金酸、0.10 mM 半胱胺酸、0.50 M 硫酸水溶液，約 30.0 mL。

2. 架設三電極系統

參考電極：飽和甘汞電極 / 輔助電極：白金絲

工作電極：玻璃碳電極

3. 使用 Step Function 電沉積 3000 秒，參數設定：

Step E1(V)/i1(A)	0
Step Time 1(s)	0.1
Step E2(V)/i2(A)	-0.8
Step Time 2(s)	0.1
Step Segment	30000

4. 將完成的樹狀電極取出，並用去離子水泡洗。

### 樹狀金電極前處理

製備樹狀金電極時加入半胱胺酸，使分子上硫的官能基與金表層形成硫金鍵結，而沉積出樹狀電極。為了確保樹狀電極表面單純化，因此將製備完成的樹狀電極做表面半胱胺酸還原脫附，使下步驟之銅沉積的活性位置不被佔據。

1. 配置 0.50M 氫氧化鉀溶液

2. 架設三電極系統

參考電極: 飽和甘汞電極/ 輔助電極: 白金絲

工作電極: 樹狀金電極

3. 使用循環伏安法(CV)，設定參數:

Init (E)	-0.4
Hight (E)	-0.4
Low (E)	-1.3
Final (E)	-1.3
Initial Scan Polarity	Negative
Scan Rate(V/s)	0.05
Sweep Segments	6
Sample Interval(V)	0.001
Quiet Time(sec)	2
Sensitivity(A/V)	$1 \times 10^{-3}$

## 2-2-3 金鉑電極製備

### a 系列(APaN)

1. 配置 0.10 mM 硫酸銅、1.0 mM 硫酸水溶液。
2. 架設三電極系統

參考電極: 飽和甘汞電極 / 輔助電極: 白金絲

工作電極: 脫附完之樹狀金電極

3. 以直流電 0 V 電沉積 200 秒。
4. 將沉積完成的樹狀金電極取出，並用去離子水泡洗。
5. 將電極浸泡於 5.0 mM 六氯鉑酸、0.05 M 硫酸水溶液 15 分鐘。

### b 系列(APbN)

1. 配置 5 mM 硫酸銅水溶液
2. 架設三電極系統

參考電極: 飽和甘汞電極/ 輔助電極: 白金絲

工作電極: 脫附完之樹狀金電極

3. 以定電位 0 V 電沉積 200 秒。



(第二圈以上改用 0.07 V 使銅可大量沉積於金、鉑表面)

4. 將沉積完成的樹狀金電極取出，並用去離子水泡洗。
5. 將電極浸泡於 5.0 mM 30.0 mL 四氯鉑酸鉀溶液 15 分鐘。



## 2-3 實驗流程

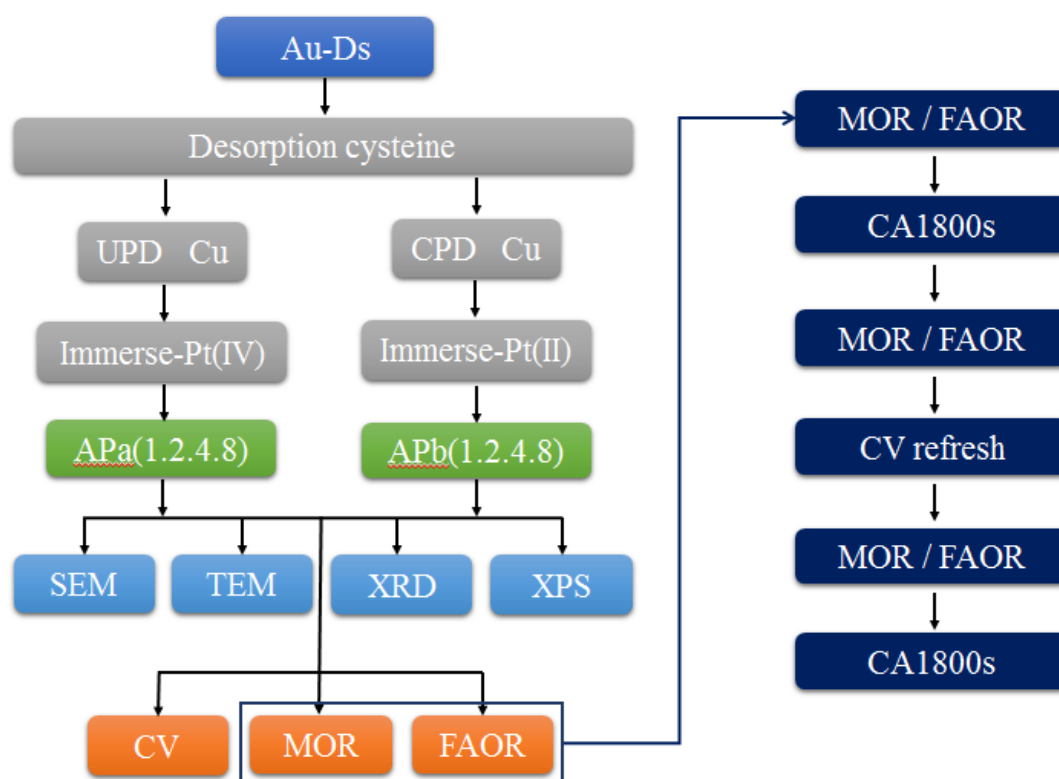


圖 2-1 實驗流程圖

在實驗流程中，將製備完成的樹狀金電極，以定電位沉積銅於樹狀金電極上，再將銅置換為白金，完成實驗基材。

首先以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron microscope, SEM)觀察其表面特徵及樹狀電極沉積在表面的密集度，以 X 光繞射光譜儀(Powder X ray Diffraction spectroscopy, XRD)確認其樹狀金屬結構及主要成長的晶格方向，再以 X 射線光電子能譜儀(X ray photoelectron spectroscopy, XPS)確認所沉積樹狀金屬的元素以及組成成份是否有如預期，做為材料細部的鑑定與比較，利用循環伏安法觀察基材活性

表面積並應用於甲醇、甲酸催化反應活性的探討。

以兩種系列(APa、APb)的基材對甲醇、甲酸做催化反應，並且比較不同置換圈數對甲醇、甲酸催化應用的影響。

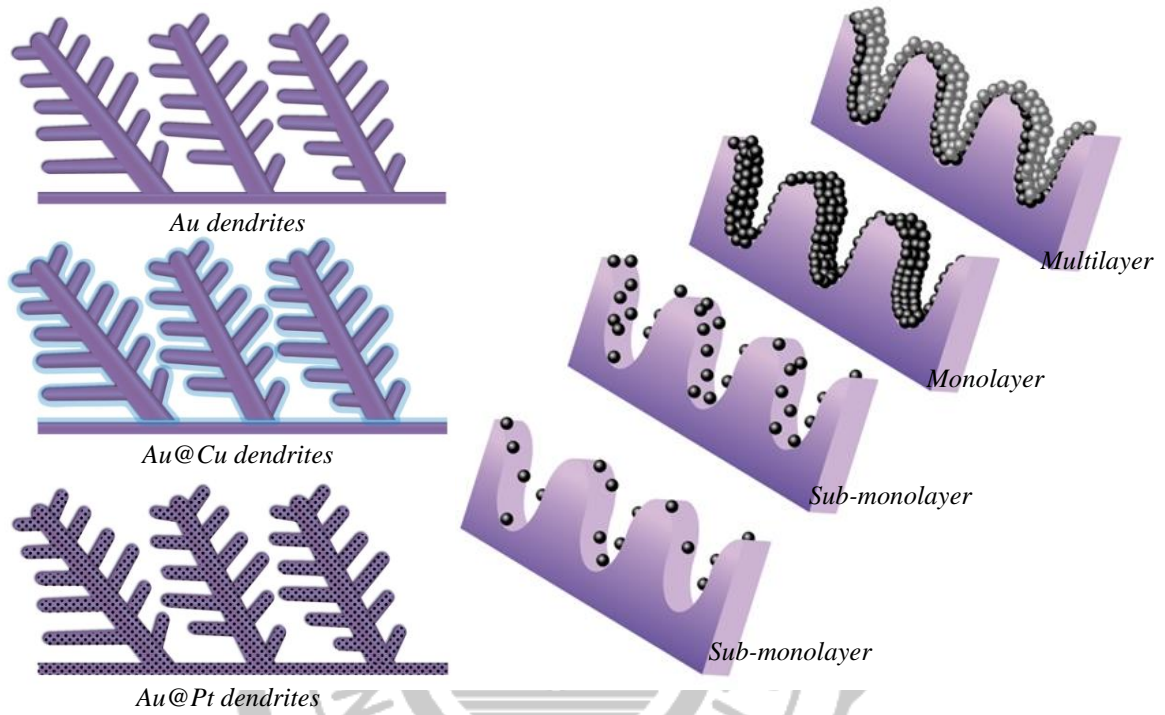


圖 2-2 金鉑雙金屬示意圖

## 2-4 儀器與原理

### 2-4-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡主要觀察樣品表面形態(Morphology)，有較高的放大倍率 20 至 20 萬倍，影像解析度極高，可直接觀察各種試樣表面的細微結構。

電子束轟擊試片時會產生不同的訊號。一般掃描式電子顯微鏡偵測系統上，主要是偵測二次電子與背向散射電子成像。二次電子產生的數量，會受到試片表面的起伏的影響，而偵測出試片表面的形貌特徵。

掃描顯微鏡是利用電子槍透過熱游離或場發射原理產生高能量電子束，經由 0.2~40 kV 電壓加速，再經過電磁透鏡組(Condenser lens)，使電子束聚焦在試片上。電子束與試片作用激發出二次電子和背向散射電子，由於電子束能量低於 50 eV，因此只有試片表面下約 5~50 nm 的二次電子，才有機會脫離試片表面被偵測，這些電子脫離試片表面後，被靜電電場加速至高能量再由電子偵測器接收，經過訊號處理再送至顯像管成像。

圖像對比及亮度是根據電子訊號強度而改變，當電子束能量低時，產生訊號深度較淺，訊號強度也較弱；當電子束能量高時，產生的訊

號深度較深，訊號強度也較強，但圖像易受深訊號干擾。因此樣品表面的形貌、特徵等，可藉由對比亮度同步成像的方式表現出來。

## 2-4-2 X 光繞射光譜儀(Powder X ray Diffraction spectroscopy, XRD)

X 光繞射光譜儀主要用來鑑定物質的結晶晶態、結構鑑定、成分分析與粒徑大小分析。物質依照內部原子排列的情形分為晶體與非晶體，晶體內部組成具有規則排列亦具有週期性，而非晶體則是散亂聚合。由於晶體中原子的規則排列，形成了所謂的原子面或晶面，可用米勒指標 (hkl) 來表示，其方法是將晶面在晶軸之截距取其倒數之有理數(圖 2-3)。

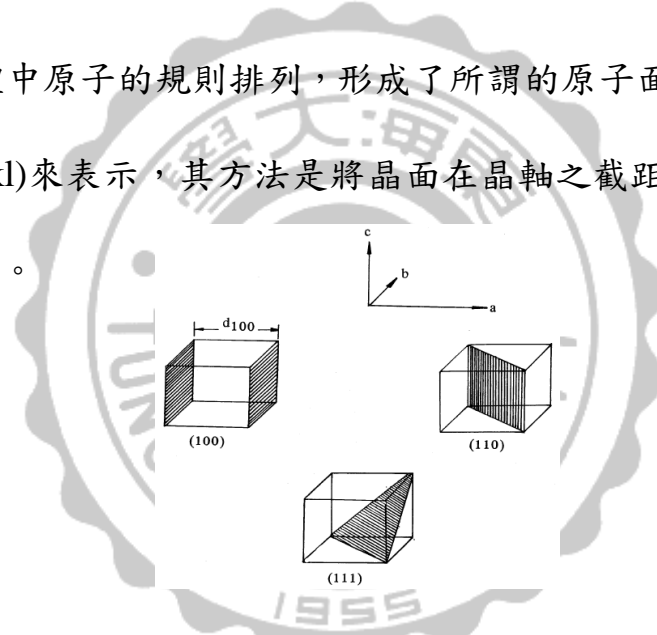


圖 2-3 晶面之米勒指標

從散射 X 光的分布情形，可以將繞射現象視為入射光被晶格反射，如同鏡面反射即入射角等於反射角。當樣品的相鄰結晶面散射波彼此相位相同，光程差為波長的整數倍，產生建設性干涉，此繞射現象稱為布拉格定律(Bragg's Law):

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

入射光波長  $\lambda$  會被此平面(hkl)所繞射， $d_{hkl}$  即為鄰近兩晶格面的光

程差；繞射線會與晶格面夾角 $\theta$ 度，而與原入射線夾 $2\theta$ 角。(圖 2-4)

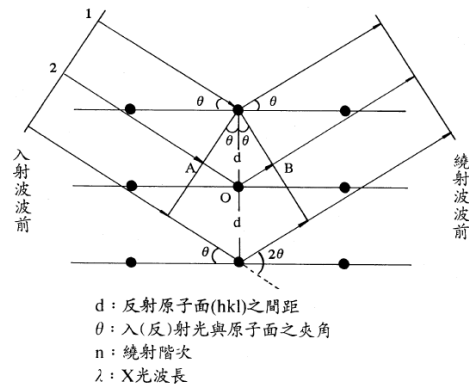


圖 2-4 X 光在晶格繞射之幾何關係

此外，繞射峰的寬度會隨著顆粒大小而變化，其關係可以用 Scherrer 方程式來表示： $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ ，其中 D 為晶粒大小， $\lambda$  為 X 光波長， $\beta$  為繞射峰半高寬， $\theta$  為繞射角，K 是常數約為 0.9。

### 2-4-3 X 射線光電子能譜儀(X ray photoelectron spectroscopy, XPS)

X 光射線電子能譜儀是利用單一波長 X 射線照射樣品，測量激發出光電子的動能，得到關於元素及化學狀態資訊，測量深度大約  $5\text{\AA} \sim 50\text{\AA}$ 。當單一波長 X 光照射在材料上，若光子能量( $h\nu$ )大於元素內層軌域束縛能( $E_b$ )，則可將原子的內層電子激發成光電子，根據能量守恆定律，光電子會具有一動能( $E_k$ ):  $E_k = h\nu - E_b - \omega$ 。 $\omega$ : 功函數(Work function)，為材料表面對電子的束縛位能，如(圖 2-5)所示。

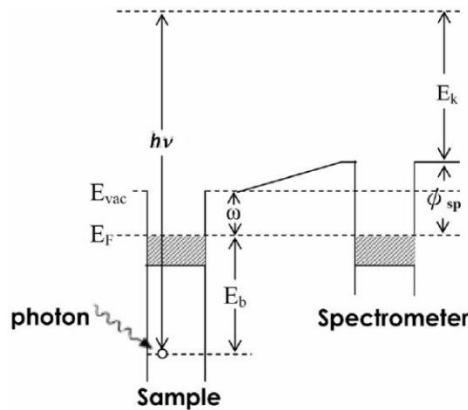


圖 2-5 光電子發射概略圖

但在光譜儀所量測到的動能為  $E_k'$ :  $E_k' = h\nu - E_b - \psi_{sp}$ 。 $\psi_{sp}$ : 電子能量分析儀的功函數，利用金來校正。

XPS 主要由六個部分組成，X 光源、樣品電離室、光能量分析器、電子檢測器、真空系統和數據處理系統。X 光源是由熱燈絲發射出電子經電場加速轟擊陽極靶，一般都採用裝置鋁靶或鎂靶或採用能量可調式的同步輻射 X 光，因為 X 光光電子發射之截面隨著 X 光能量升高而降低。真空系統包括有三個真空室，第一個用於進出樣品，第二個為真空緩衝，樣品會在第三個真空室被 X 光射線照射，在真空環境的目的是使電子不被殘餘氣體分子散射，避免殘餘氣體分子吸附在樣品表面引起汙染。

#### 2-4-4 循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)

循環伏安法是一種常用的電化學研究方法，藉由控制電極的電位速率隨時間以三角形波形進行多次的反覆掃描並記錄電流-電位

曲線(圖 2-6)。

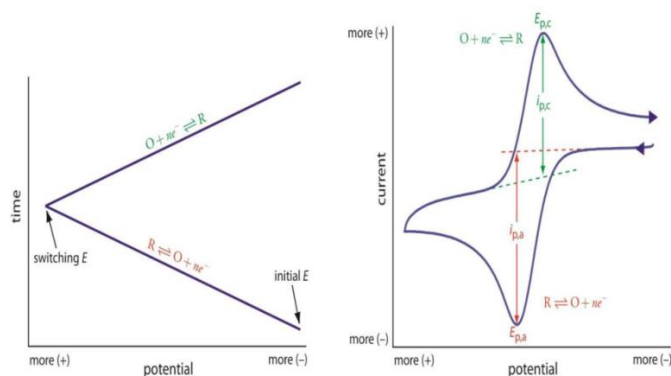


圖 2-6 電位與時間對應循環伏安(CV)圖

如果初始電位向陰極方向掃描，在陰極方向掃描時發生的反應為還原反應，而量測的電位值即為還原電位；當電位向陽極方向掃描時，所發生的反應為氧化反應，而量測的電位值即為氧化電位。因此一次三角波掃描，即得一次還原及氧化過程的循環，故稱為循環伏安法。

循環伏安法可用於電極反應性質、機理和電極過程動力學等研究。

(1)電極可逆性的判斷，循環伏安法中電壓的掃描過程包括陰極及陽極兩個方向，因此從循環伏安圖的氧化波和還原波中峰高與對稱性可判斷活性物質在電極表面反應的可逆程度。若反應為可逆，則曲線上下對稱；若不可逆，則曲線上下不對稱。(2)電極反應機理的判斷，循環伏安法還可研究電極吸附現象、化學耦聯反應、電化學反應產物等。



## 三、結果與討論

### 3-1 金鉑電極之結構鑑定

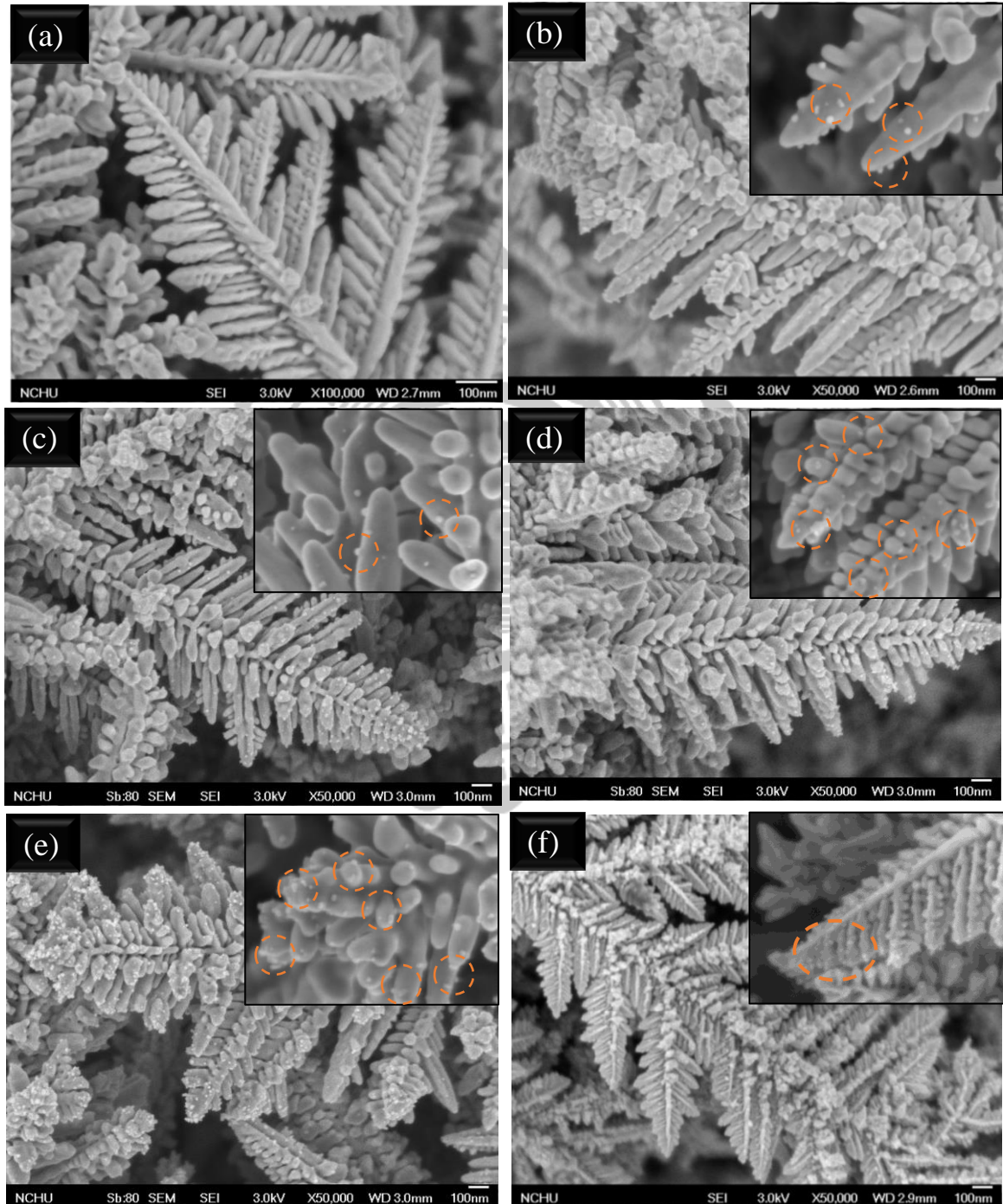
#### 3-1-1 樹狀電極之 SEM 分析

本實驗使用脈衝式電化學沉積法，製備出樹狀金電極(gold dendrites, GD)於玻璃碳電極(Glassy carbon electrode, GCE)表面，並定電位沉積銅於金表面，再將鉑以浸泡法置換，藉由不同溶液製備出兩系列的鉑於樹狀金電極表面(APa、APb)。

由圖 3-1 (a) GD/GCE 為參考文獻中，藉由加入 L-cysteine 並利用 Au 與 S 之間有極強的 Au-S 鍵結，使 L-cysteine 在電沉積的電位控制過程中保護住 Au(110)及 Au(100)的晶格面，使金沿著 Au(111)面的方向沉積，形成三維對稱的樹狀結構。其分支沿著主幹的夾角約  $66^{\circ}\sim 70^{\circ}$ ，為一結構完整且密度極高的樹狀金電極。

藉由不同製備方式可將樣品分為兩系列(APa、APb)。由圖 3-1 (b~i)分別為 APa1.2.4.8 及 APb1.2.4.8 之 5 萬倍及 20 萬倍的 SEM 圖，從 5 萬倍 SEM 圖觀察到即使進行多次置換，仍能保有樹狀金原有的細微結構，且隨著圈數增加，其表面粗糙度上升。在 20 萬倍 SEM 圖中，可更清楚觀察出鉑沉積於樹狀金表面的形態，白金以顆粒狀沉積

於樹狀金表面，鉑顆粒之平均粒徑約 4~5 奈米。隨著置換圈數增加而白金沉積量上升，APb8 時鉑大量沉積於樹狀金表面，使得鉑有些微堆疊的情況。



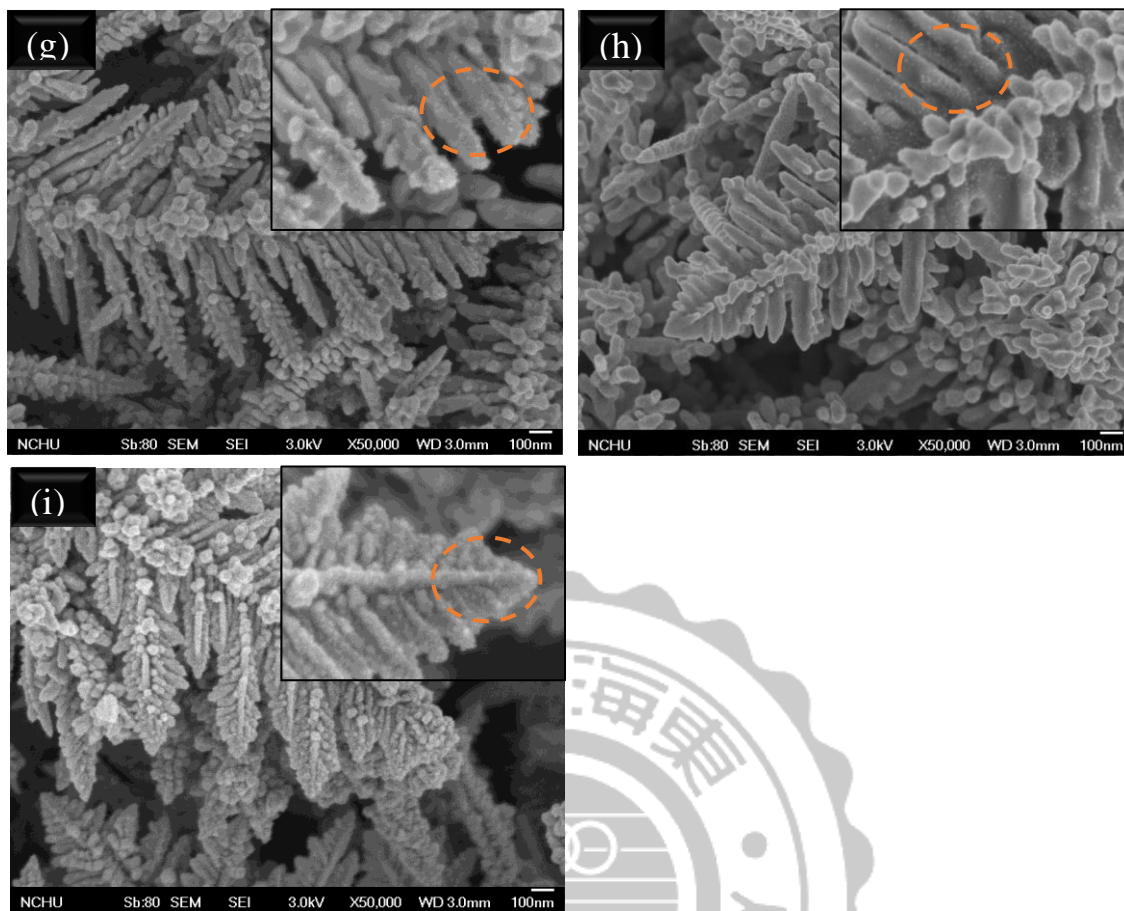


圖 3-1 (a)GD/GCE、(b-e)APa1.2.4.8、(f-i) APb1.2.4.8 之 SEM 圖

### 3-1-2 樹狀電極之 TEM 分析

圖 3-2 為 APb8 放大 20 萬倍以及 40 萬倍之 TEM 圖，即使置換八次白金仍能維持樹狀金原有的細微結構，置換八次使樹狀金表面佈滿緻密的顆粒狀白金，且由粒徑分析可得知白金大小約為 4~5 nm。

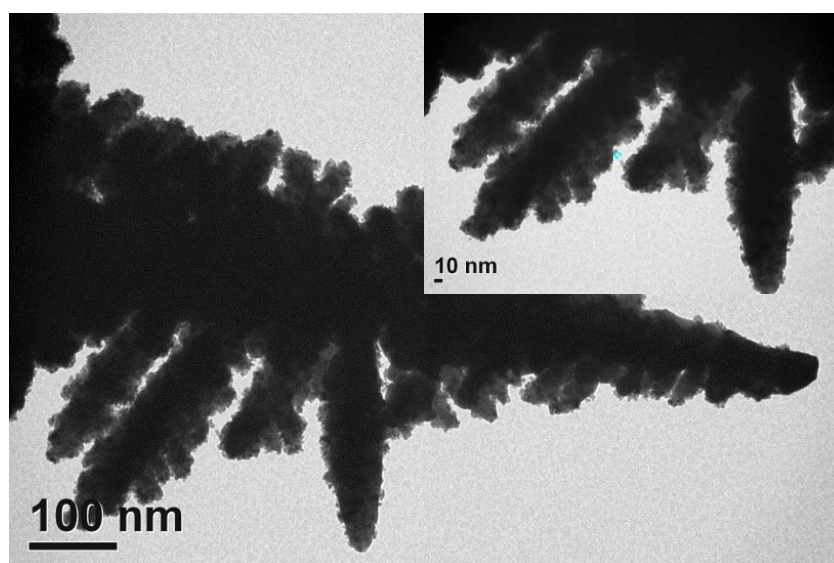


圖 3-2 APb8 之 TEM 圖

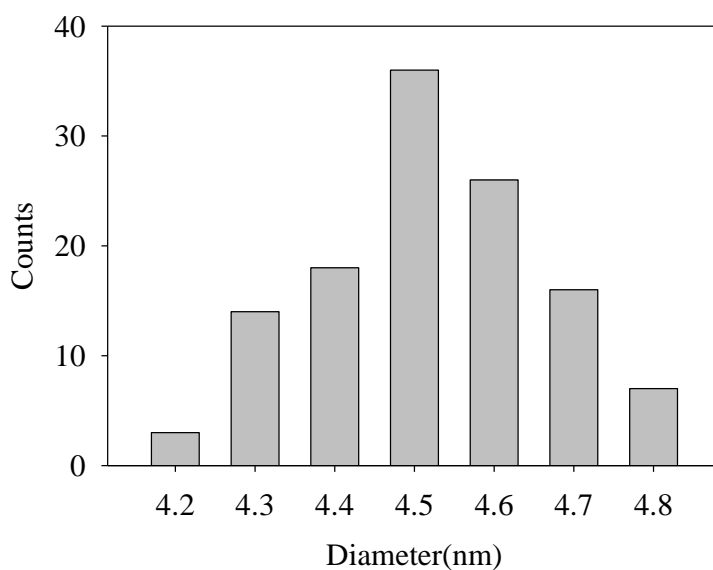


圖 3-3 APb8 之粒徑分析圖

### 3-1-2 樹狀電極之 XRD 分析

對於前面所製作不同的電極做 XRD 的研究。黑色為樹狀金電極，其餘為兩系列不同白金置換圈數的催化材，都可以得到金的五個繞射訊號峰，分別為  $38.18^\circ$ 、 $44.39^\circ$ 、 $64.57^\circ$ 、 $77.55^\circ$ 、 $81.72^\circ$ ，相對應的晶面為(111)、(200)、(220)、(311)和(222)。而白金的繞射訊號峰，分別為  $39.76^\circ$ 、 $46.24^\circ$ 、 $67.45^\circ$ 、 $81.29^\circ$ ，如(表 3-1)。由金的訊號峰可得到樹狀金以及樹狀金鉑電極之結構有高度結晶性，且為立方面心(fcc)堆積結構(JCPDS Card File, 04-0784)，在 39.8 的位置可觀察到 APb4 及 APb8 有較明顯的白金訊號峰，其餘催化材從 XRD 並無法得到明顯白金修飾在樹狀金上的訊號，可能因為鉑沉積量太少或顆粒太小。

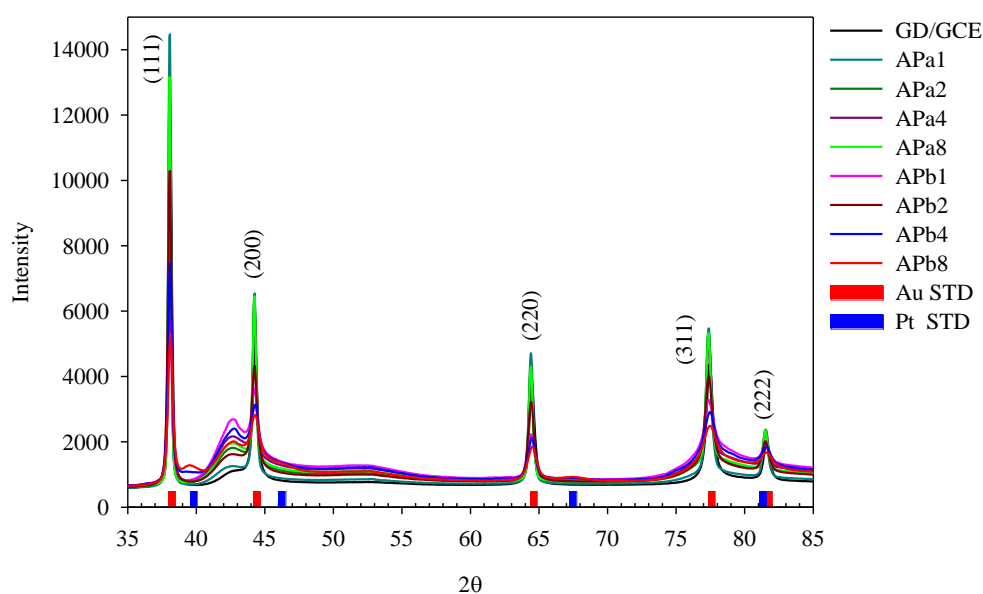


圖 3-4 樹狀金鉑電極之 XRD 分析圖

藉由 67.5 的訊號進行粒徑分析，帶入 Scherrer's equation，可得白金平均粒徑約為 3.9~4.2 nm。

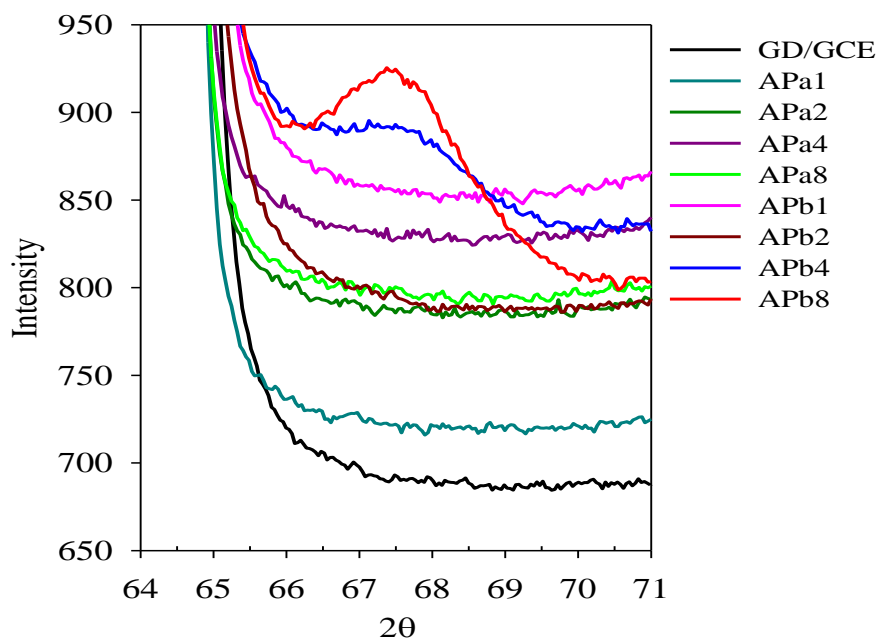


圖 3-5 樹狀金鉑電極之 XRD 分析圖

表 3-1 金、鉑 XRD 標準訊號峰位置表

2θ	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
<b>Au</b>	38.18	44.39	64.57	77.55	81.72
<b>Pt</b>	39.76	46.24	67.45	81.29	85.71

### 3-1-3 樹狀電極之 XPS 分析

將不同電極作 XPS 分析。本實驗使用的入射光能量( $h\nu$ )為 620 eV。(圖 3- 6)為 XPS survey 分析圖，可得到 Au、Pt、C、O 等訊號。不同基材在 Au4f 及 Pt4f 的訊號有明顯改變，因此將基材在此範圍進行細掃(圖 3- 7)。可發現隨著置換圈數增加，金的訊號下降以及白金訊號上升的趨勢。從面積(表 3- 2)可觀察到隨著置換圈數增加，金被鉑覆蓋造成金的訊號下降，而鉑覆蓋於樹狀金表面所以鉑訊號隨著置換圈數增加而穩定的線性上升。

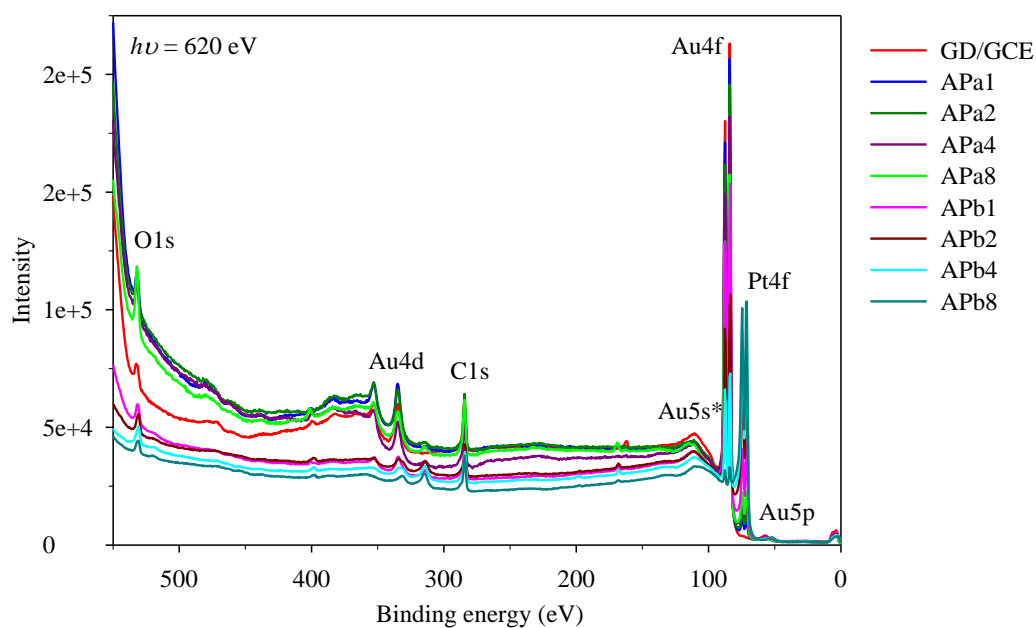


圖 3- 6 APa、APb XPS Survey

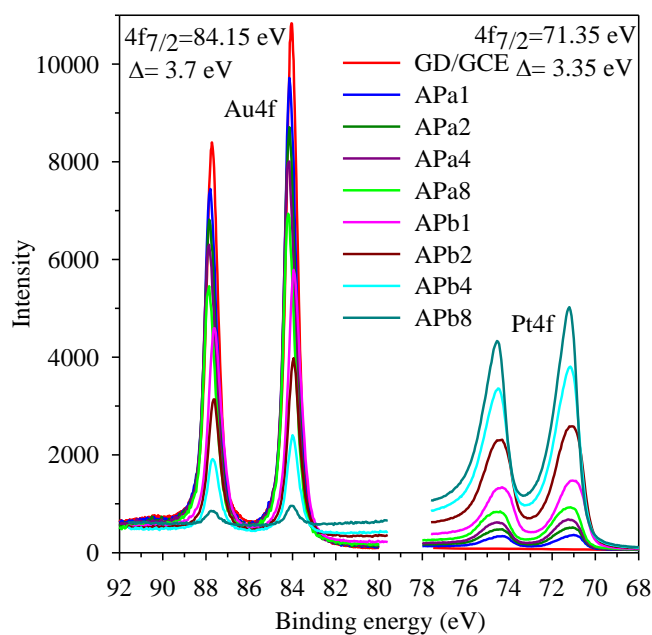


圖 3- 7 APa、APb 之 Au4f、Pt4f 細掃

表 3- 2 APa、APb XPS 細掃面積

Area	Au	Pt
GD/GCE	1.46E+04	0
APa1	1.35E+04	6.36E+02
APa2	1.23E+04	9.76E+02
APa4	1.13E+04	1.34E+03
APa8	9.88E+03	1.90E+03
APb1	8.52E+03	2.98E+03
APb2	5.02E+03	5.46E+03
APb4	2.76E+03	8.70E+03
APb8	5.09E+02	1.09E+04

將兩系列 XPS 之細掃訊號面積進行比較(圖 3- 8)，可發現 b 系列白金是大量沉積於樹狀金電極表面，幾乎將樹狀金完全覆蓋，置換一圈時，金的 XPS 訊號強度僅剩原本的 58.4 %，置換八圈後金的 XPS 訊號強度為原本的 3.5 %；而 a 系列則較少量的沉積鉑於樹狀金表面，



置換八圈後金仍有明顯的訊號，金的 XPS 訊號強度還有原本的 67.7 %。

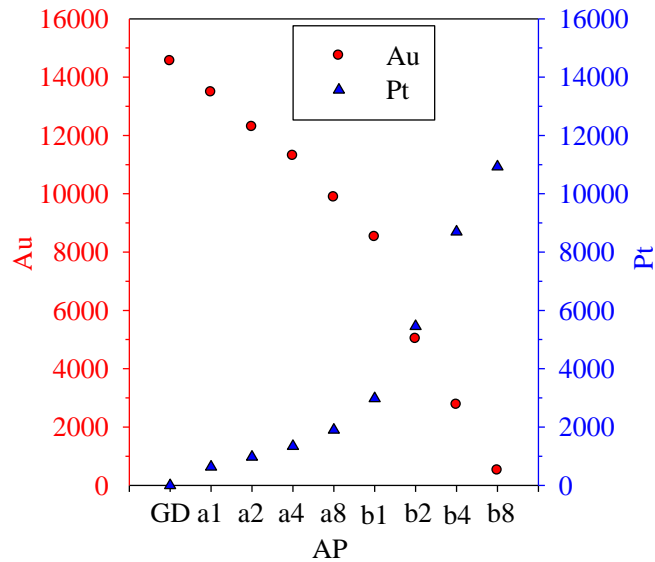
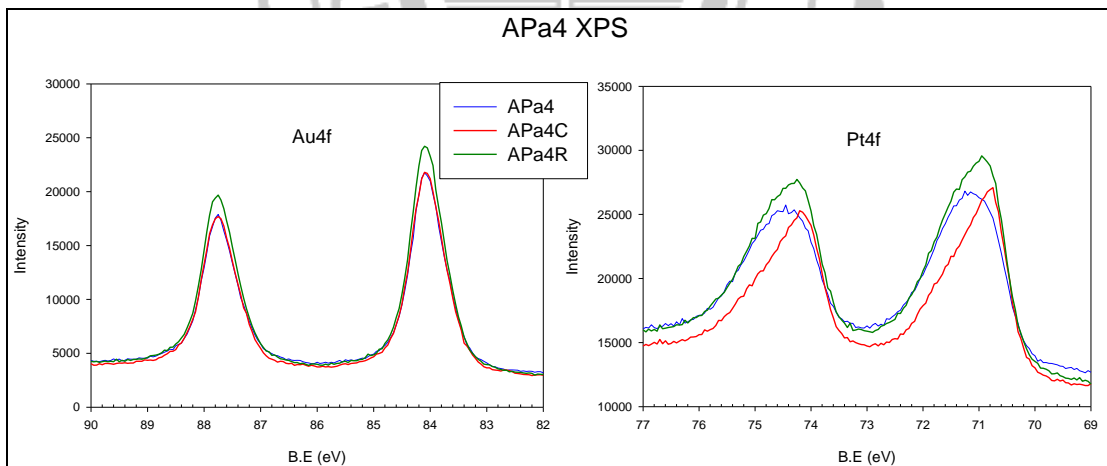
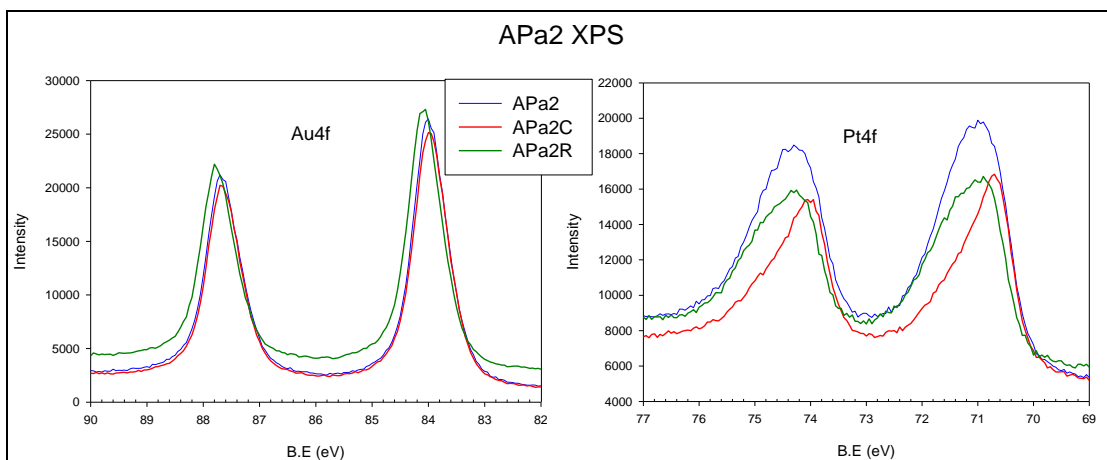
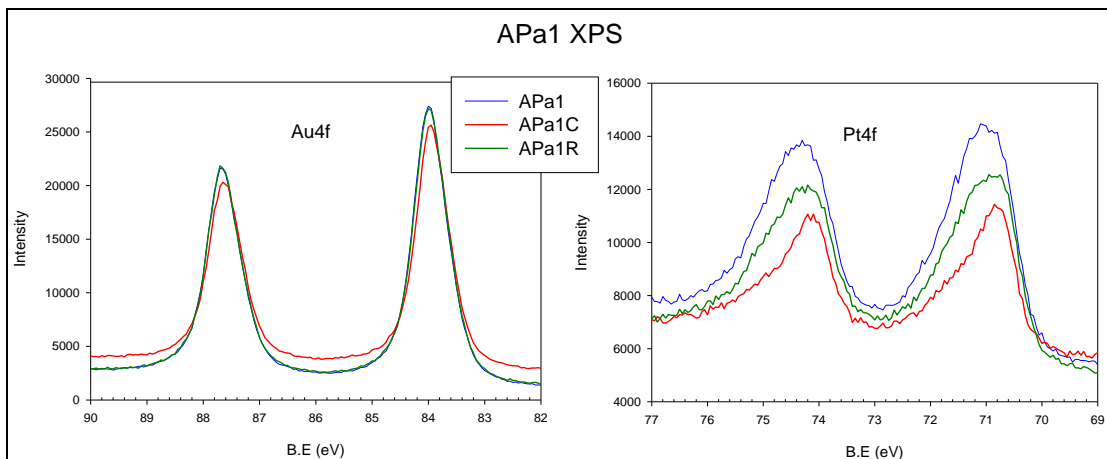
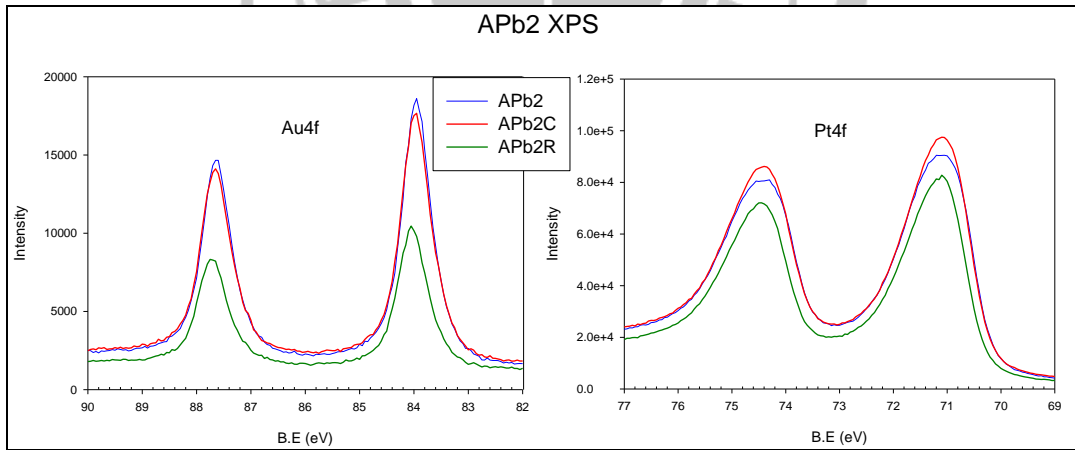
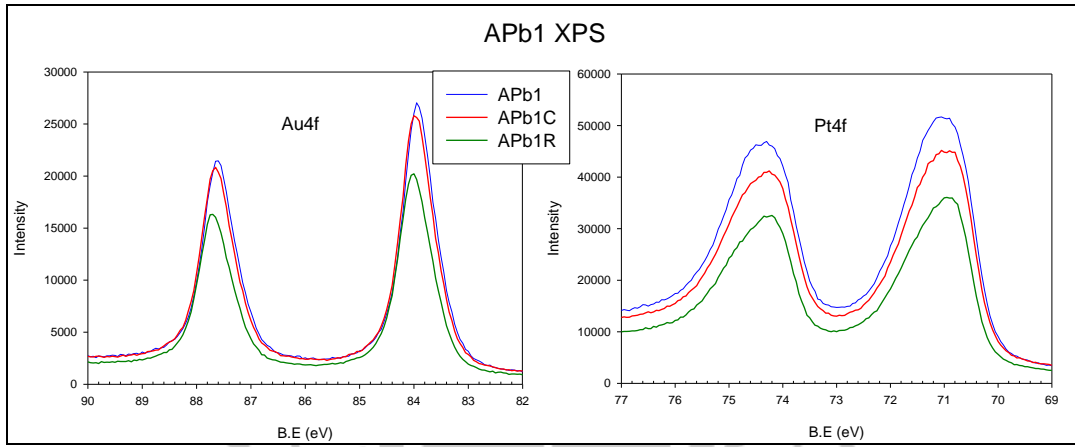
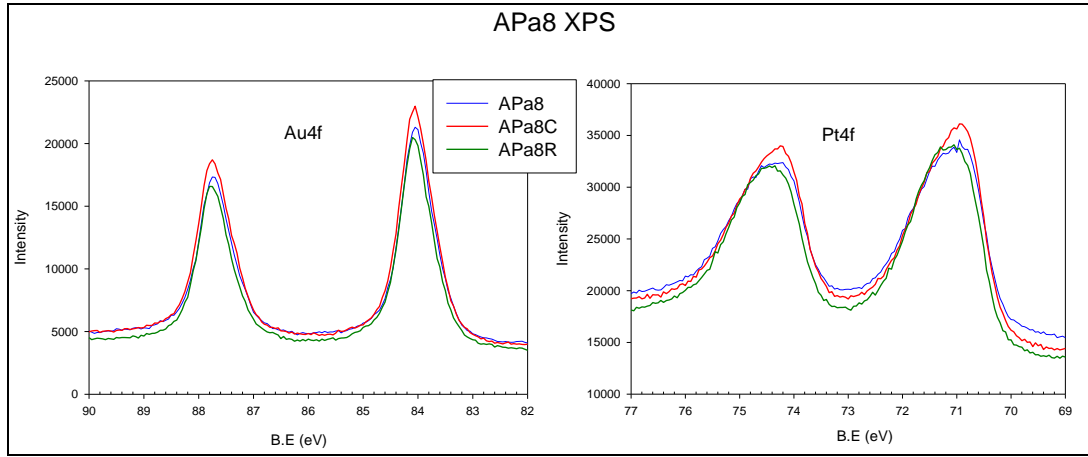


圖 3- 8 APa、APb 之 Au4f、Pt4f 細掃面積比較圖

將催化(1800s)應用前、後，以及再活化的鉑金基材進行 XPS 鑑定比較(圖 3- 9)，發現催化前後金的訊號並沒有太大差異，而白金的訊號在催化後則往低的束縛能位移，此結果可能是由於 CO 吸附於鉑，造成毒化的現象，使 PtO 訊號下降所致，且對 a 系列改變較為明顯，是由於 b 系列的白金大部分並未裸露於表面造成毒化。而催化完再活化後的基材訊號下降，可能是因為在氧化還原進行活化的過程中，使其表面型態更均勻地在玻璃碳電極上，造成在量測時相同的範圍有不同的密集程度，進而影響單點造成的訊號強度不同。





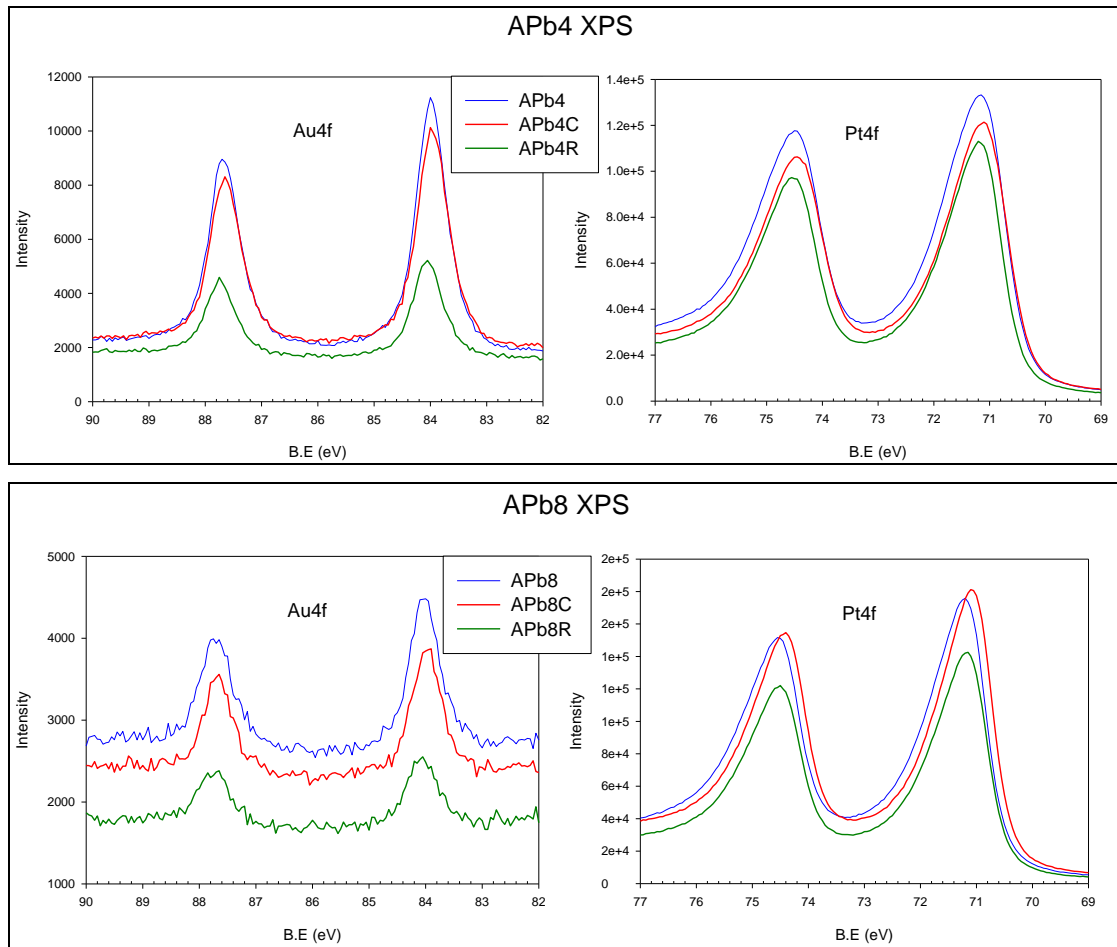


圖 3-9 APa、APb 催化前後之 XPS 細掃圖

在此將比較催化前後(APa1、APa1C)基材的 XPS 分析，將催化前、後的基材之 Pt4f 細掃圖進行比較。APa1 是由一對(綠色)Pt<sup>0</sup> 以及一對(紅色)氧化態的 Pt<sup>2+</sup>(PtO)組成。而催化後由於 Pt 受 CO 吸附於表面造成毒化，所以 XPS 所得之訊號多了一組 Pt<sup>1+</sup>(Pt-CO)，造成訊號峰往低束縛能位移的情況。

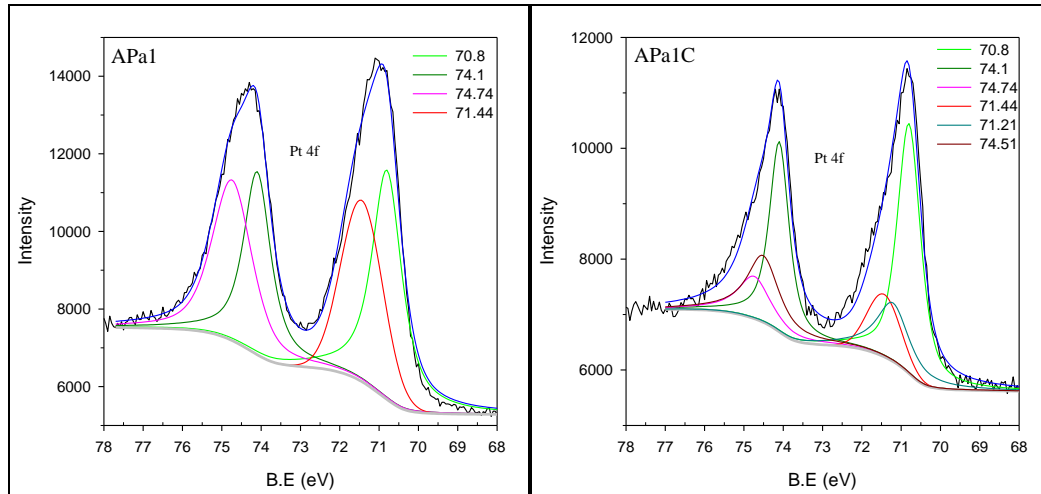


圖 3- 10 APa1、APa1C 之 XPS Pt4f 細掃圖



## 3-2 金鉑電極之性質鑑定

### 3-2-1 電化學活性表面積 Electrochemically active surface area (EASA):

$$EASA = \frac{\int IdU}{a \times L \times v} \quad (3-1)$$

公式(3-1)中<sup>23</sup>,  $I$ 與 $U$ 分別為 CV 圖中電流與電壓,  $a$ 為  $400 \mu\text{Q}/\text{cm}^2$  (Au 單位面積氧化還原電量);  $440 \mu\text{Q}/\text{cm}^2$  (Pt 單位面積氧化還原電量)<sup>30</sup>,  $L$ 為單位面積金屬負載量,  $v$ 為 CV 掃描速率。以(圖 3-11 a)

紅色斜線為 Au 還原鋒, 斜線面積為  $3.020 \text{ mC}$  代入 EASA 公式

$$\frac{3.020 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}}{(400 \text{ mQ} \cdot \text{cm}^{-2}) \times (8.2 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}) \times 0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}} = 18.41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}, \text{ 得到}$$

GD/GCE 的活性表面積為  $18.41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

以(圖 3-11 b)紅色斜線為 Pt 還原鋒, 斜線面積為  $3.992 \text{ mC}$ , 代入 EASA 公式  $\frac{3.992 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}}{(440 \text{ mQ} \cdot \text{cm}^{-2}) \times (2.9 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}) \times 0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}} = 68.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 得到 APb8 之 Pt 活性表面積為  $68.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

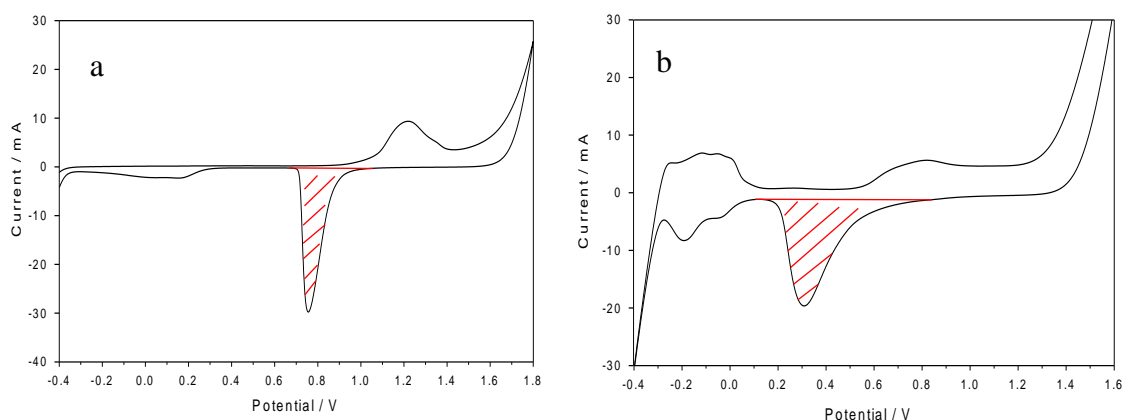


圖 3-11 (a) GD/GCE (b) APb8 在  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 掃描速率 50

$\text{mVs}^{-1}$ ，斜線面積為表面金屬還原的總電荷之 CV 圖

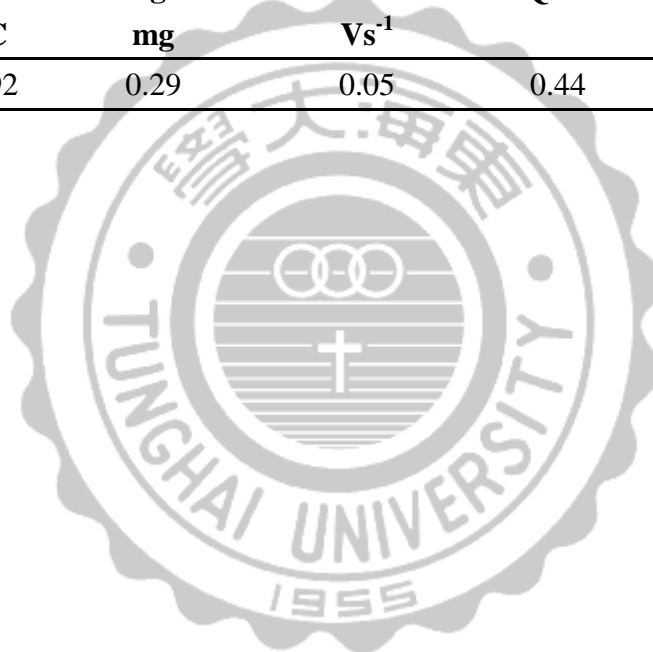
表 3- 3(a)GD/GCE (b)APb8 EASA ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

(a)

GD/GCE	Area / mC	Weight / mg	Scan rates / $\text{Vs}^{-1}$	$\text{mQ}\cdot\text{cm}^{-2}$	EASA, $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
<b>Au</b>	3.020	0.82	0.05	0.4	18.41

(b)

APb8	Area / mC	Weight / mg	Scan rates / $\text{Vs}^{-1}$	$\text{mQ}\cdot\text{cm}^{-2}$	EASA, $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
<b>Pt</b>	3.992	0.29	0.05	0.44	68.83



### 3-2-2 循環伏安法之活性表面積探討

(圖 3- 12)金的氧化訊號峰在 1.2 V，金的還原訊號峰在 0.8 V，白金的氧化訊號約在 0.6~1.2 V，白金的還原訊號約在 0.4 V，而-0.3~0 V 為白金與氫的吸脫附訊號。

隨著置換圈數的增加，金的還原訊號峰逐漸變小，而白金的訊號峰逐漸增加。由還原訊號面積(表 3- 4)可明顯觀察，隨著置換圈數增加，金與鉑活性面積的改變，以及鉑金比例的增加。APa4 時，白金的活性面積略微多於金的活性表面；APa8 時，仍有許多金裸露於基材表面。且隨著置換圈數增加，電極總活性表面積趨於定值。

APb 系列，由於使用二價白金置換，置換一圈時，金的活性位置大幅減少，下降約 87.8%，白金的活性位置大量增加，覆蓋率約 77.8%；置換兩圈時，僅剩極少的金裸露，白金覆蓋率約 92.2%，白金的還原訊號些微上升，由此可知白金既沉積在金上，也會沉積於白金上進行推疊；置換四圈時，白金完全覆蓋，已無金裸露於電極表面；置換八圈時，白金的還原訊號峰面積持續增加，代表著白金粗糙度持續上升<sup>37</sup>。由還原訊號面積(表 3- 4)可發現，直到置換兩圈時，電極總活性表面積趨於穩定，置換四圈、八圈後，電極總活性表面積持續上升。



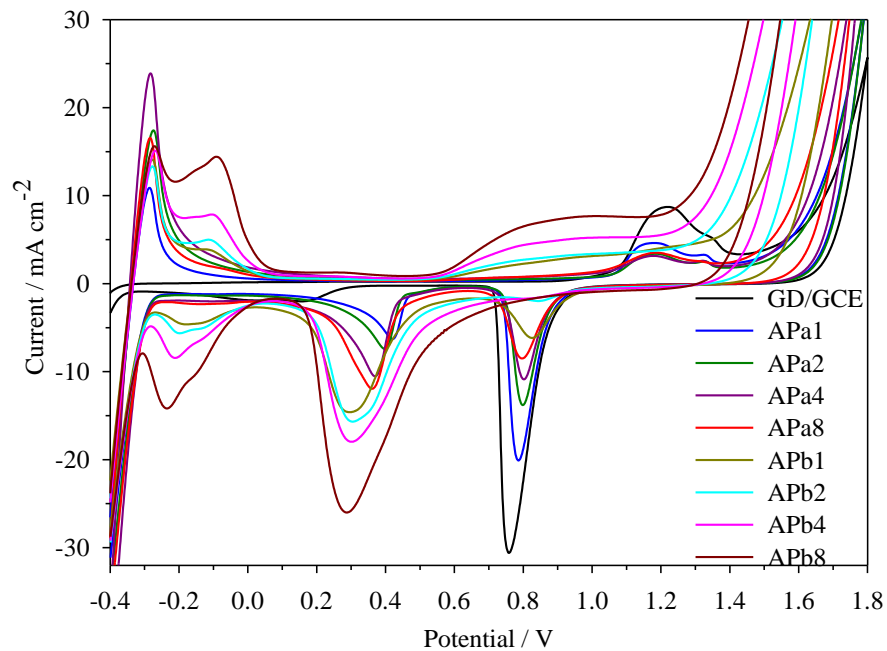


圖 3- 12 APa、APb 之循環伏安圖，在 0.5 M 硫酸水溶液，掃描速率 50 mV/s

表 3- 4 APa、APb EASA 值

EASA / cm <sup>2</sup>	Au-re	Pt-re	Pt-re/Au-re	Pt-H
GD/GCE	149.00	0.00	0	0
APa1	86.60	39.92	0.46	33.78
APa2	57.15	49.14	0.86	38.36
APa4	48.04	71.59	1.49	55.57
APa8	43.88	79.00	1.80	62.06
APb1	33.05	109.18	3.30	104.86
APb2	11.64	124.27	10.68	122.00
APb4	0.00	157.14	—	169.05
APb8	0.00	244.27	—	273.71

比較兩系列白金沉積於樹狀金電極表面之差異，可發現 b 系列為白金大量沉積於樹狀金表面(圖 3- 13a)，且沉積的白金量相對於同圈

數的 a 系列 (圖 3-13b) 約為五倍之多, b 系列沉積四圈就幾乎完全覆蓋樹狀金表面, 而 a 系列沉積八圈的白金量還遠不及 b 系列沉積一圈的量, 且還有許多裸露的金, 鉑與金的比值約為 1.80。

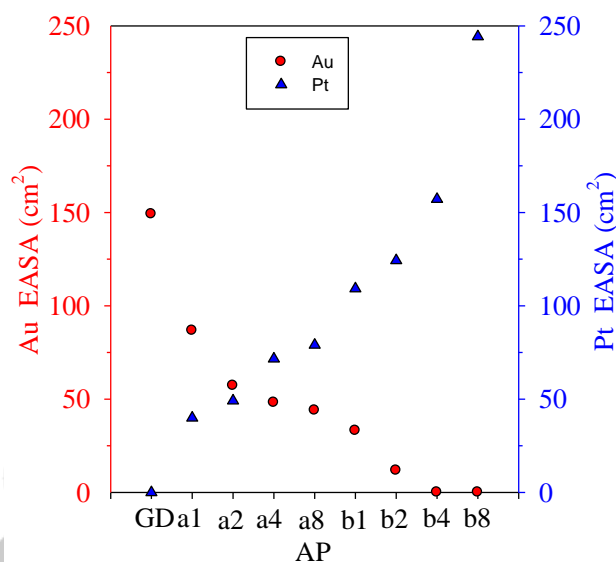


圖 3-13 APa、APb 之 CV 金鉑還原面積

### 3-2-3 甲醇催化之比較

藉由樹狀金鉑電極在甲醇溶液中發生甲醇氧化反應，正向掃描訊號峰為甲醇氧化峰( $i_f$ )，反向掃描之訊號峰顯示反應機制的中間產物進一步氧化( $i_b$ )，此中間產物進一步氧化的數量越多代表金對氧化其中間產物的貢獻越少。因此第一個氧化峰大表示甲醇催化能力強且第二個氧化峰小表示抗毒化能力好。

(圖 3- 14)為 APa 之甲醇氧化圖，單純樹狀金電極在此對甲醇氧化並沒有太多貢獻，而隨著白金裝載量增加，甲醇氧化的訊號電流密度隨之上升( $i_f$ )，甲醇氧化量上升伴隨的中間產物也會隨著上升( $i_b$ )，且金的活性表面積下降對甲醇中間產物氧化的貢獻減少也會使此訊號( $i_b$ )提高，因此藉由兩訊號之比值( $i_f/i_b$ )判斷兩系列基材(圖 3- 14、圖 3- 15)對甲醇催化應用的比較(表 3- 5)，藉此選出 APa1 在甲醇氧化應用中有最好的效能，其訊號比值( $i_f/i_b$ )可高達 3.58，隨著白金裝載量增加，訊號比值( $i_f/i_b$ )逐漸下降，白金完全覆蓋時(APb8)兩訊號比值( $i_f/i_b$ )維持在 1.5 左右，而製備單純的白金電極<sup>38</sup>之訊號比值( $i_f/i_b$ )則為 1.45。在此證明金有助於抑制鉑在電氧化甲醇時造成的毒化現象，特別是金原子有裸露於電極表面時可得到較好的效能( $i_f/i_b$  比值較大)，因此判斷其雙功能效應以及整體效應的貢獻遠大於電子效應的影響。

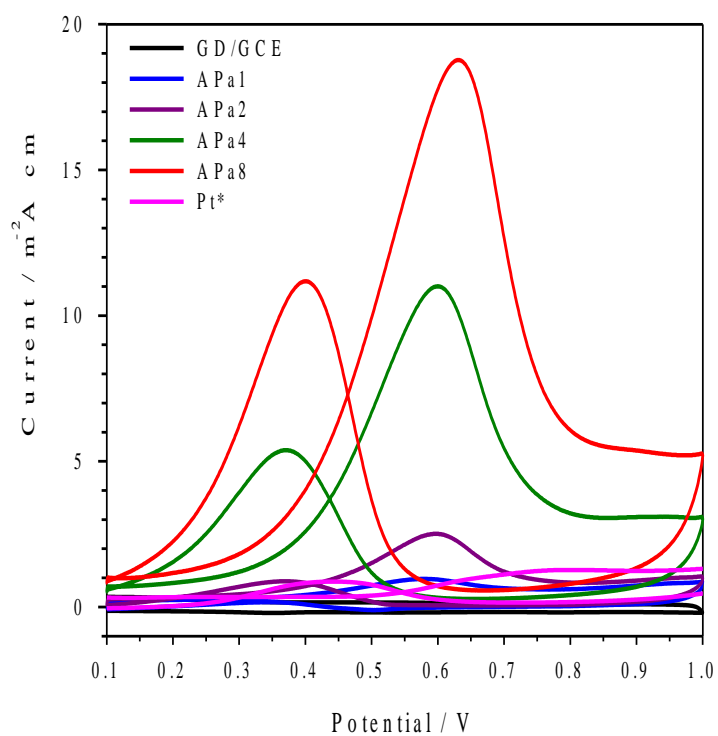


圖 3- 14 APa 在 1 M 甲醇/0.5 M 硫酸水溶液，掃描速率 50 mV/s

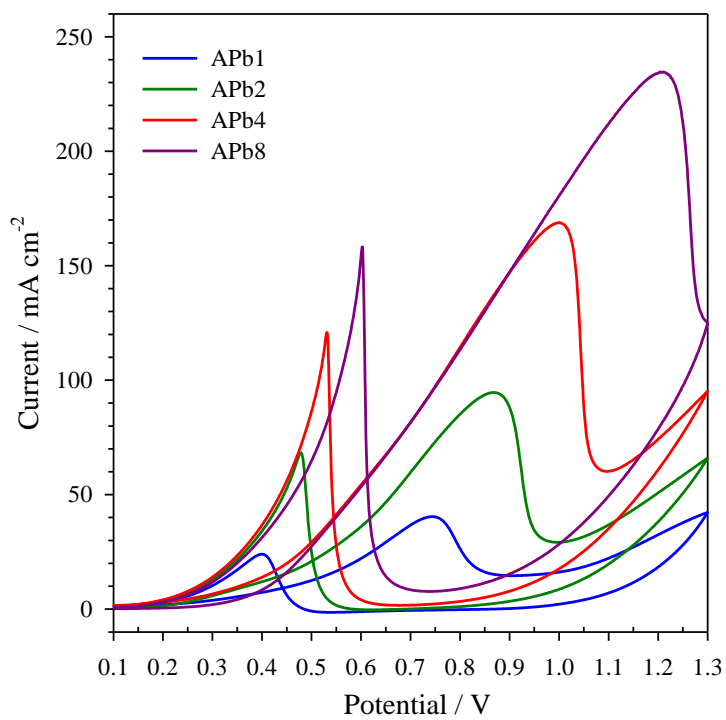


圖 3- 15 APb 在 1 M 甲醇/0.5 M 硫酸水溶液，掃描速率 50 mV/s

表 3- 5 APa、APb 之 MOR 訊號電流密度比較

MOR / mA·cm <sup>-2</sup>	i <sub>f</sub>	i <sub>b</sub>	i <sub>f</sub> /i <sub>b</sub>
APa1	0.962	0.2687	3.58
APa2	2.525	0.8858	2.85
APa4	11.0	5.39	2.04
APa8	18.79	11.21	1.68
APb1	40.39	24.18	1.67
APb2	94.63	68.32	1.39
APb4	168.7	120.9	1.40
APb8	234.4	158.1	1.48
Pt*	1.27	0.87	1.45
GD/GCE	—	—	—

藉由定電位催化甲醇比較不同基材的穩定性，由(圖 3- 16)發現 APa1、APa2 在 1800 秒時電流密度能維持在較高的位置，分別能維持在原本的 24.6 % 及 21.8 %，因此具有相當好的穩定性，代表有較好的抗毒化能力。而其餘催化材在 1800 秒時穩定在原本的 6.7~9.0 % 左右。

藉由循環伏安法再將基材進行活化，且將活化後的基材再進行一次定電位甲醇氧化(圖 3- 16)，發現活化的確有助於基材重新釋出活性位點，且比較基材前後兩次定電位催化，可發現基材穩定性也都相當好。

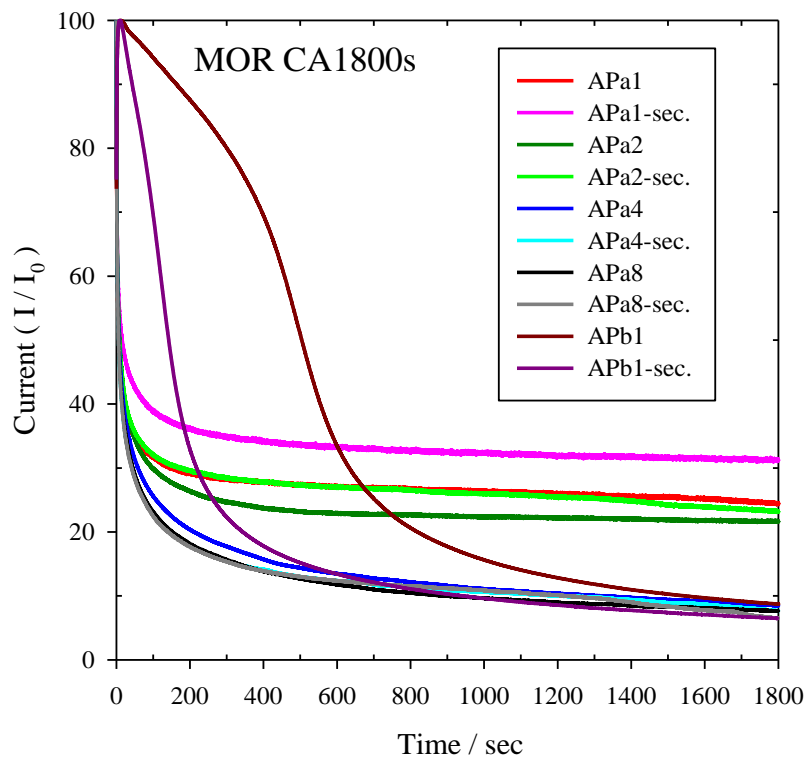


圖 3-16 APa、APb 在 1 M 甲醇/0.5 M 硫酸水溶液，固定電位 0.7 V，持續 1800 秒。

將一開始製備好的基材之循環伏安圖與催化後活化的圖進行比較(圖 3-17)，發現定電位催化前後之金與鉑的活性面積有微小的改變，可能是在氧化還原的過程中使白金些微聚集，但結構大致上沒有改變。其相對應訊號之電位有 11 mV 的正位移，原因可能在於結構變得穩定，使得氧化反應進行時變得較不容易失去電子，因此必須提供更大的電位才足以進行氧化。

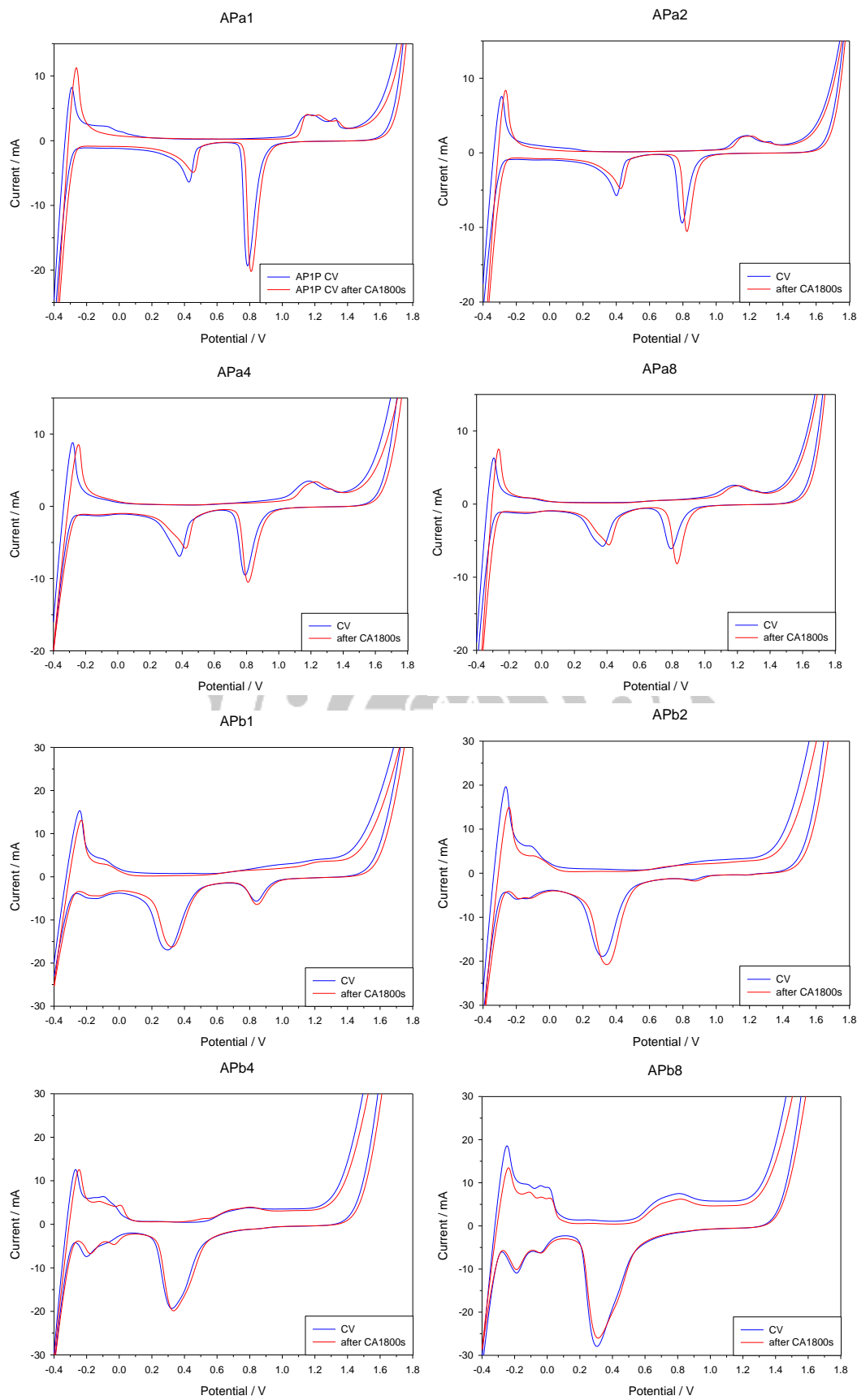
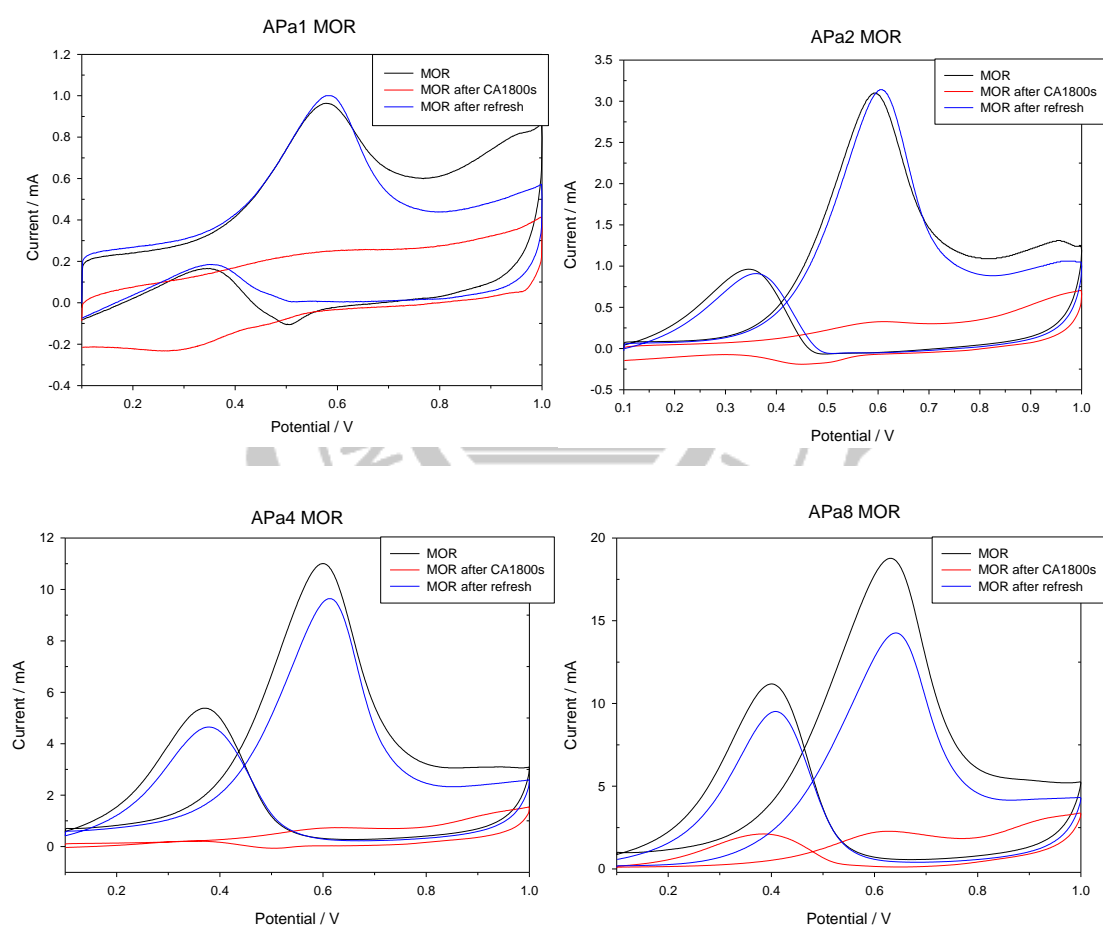


圖 3-17 定電位甲醇氧化前後之循環伏安圖，在 0.5 M 硫酸水溶液

中，掃描速率 50 mV/s

比較催化前、後，以及活化後之基材(圖 3-18)，可發現催化後的  
基材之訊號比值下降，是因為鉑上累積許多一氧化碳造成毒化，使白  
金氧化甲醇的能力下降( $i_f$ )，且需要被氧化的中間產物增加( $i_b$ )，而活  
化有助於基材活性回升。





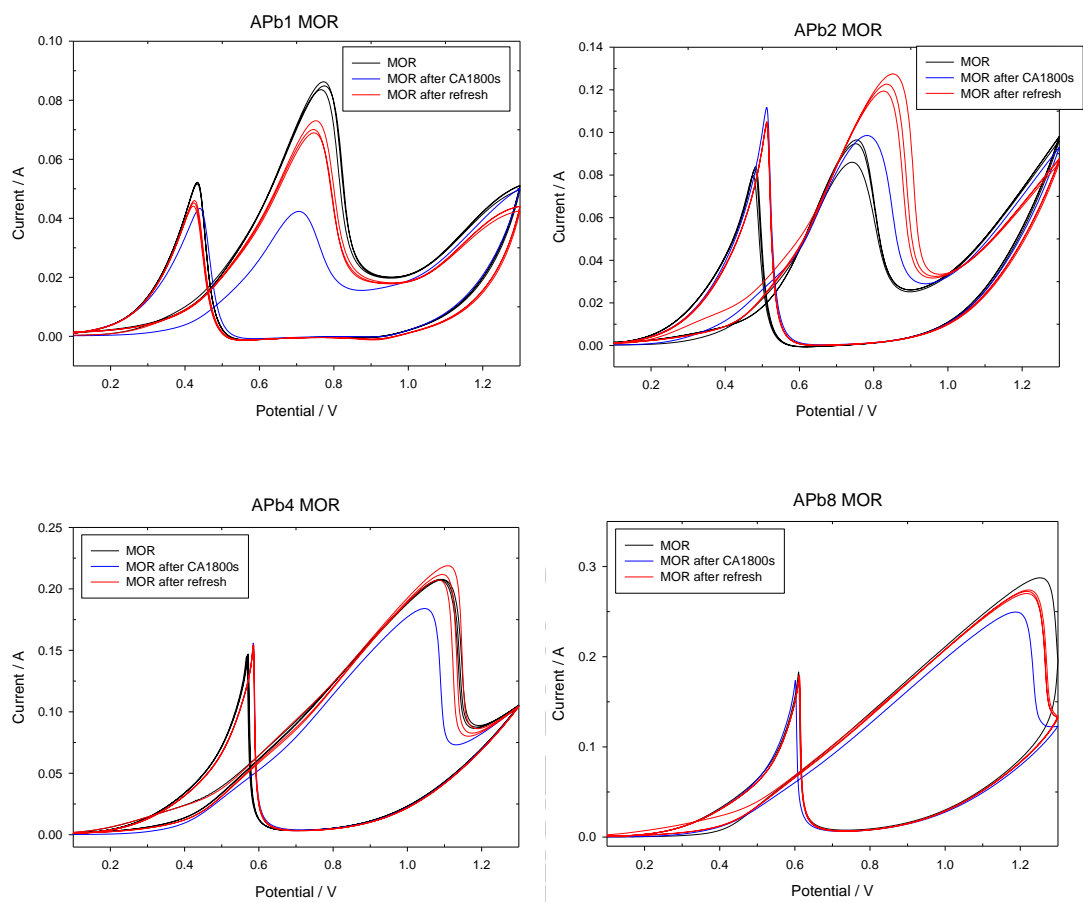


圖 3-18 比較催化前、後，以及活化後之甲醇氧化，在 1 M 甲醇/ 0.5 M 硫酸水溶液，掃描速率 50 mV/s

### 3-2-4 甲酸催化之比較

藉由樹狀金鉑電極在甲酸溶液中發生氧化現象(圖 3-19)。第一個訊號約在 0.3 V 的位置，此為甲酸之氧化訊號峰(路徑一與路徑二)，涉及移除氫原子(脫氫) 並形成二氧化碳；第二個訊號約在 0.6 V 的位置，此為甲酸之間接路徑的氧化訊號峰，涉及 HCOOH 脫水形成 CO 中間產物吸附於白金造成毒化；第三個訊號會大於第一和第二個訊號是由於白金在高電位時表面的 CO 分子會形成二氧化碳脫附，使白金表面活性位置再度裸露，且白金在高電位時較容易與水形成 Pt-OH，進而與 Pt-CO 形成 CO<sub>2</sub>。

單純樹狀金電極對於甲酸氧化的能力極低；單純白金工作電極對於甲酸氧化以間接路徑為主，會產生中間產物吸附於 Pt 造成毒化現象；樹狀金鉑電極對於甲酸電氧化反應同時具有三種路徑，甲酸氧化的訊號( $i_{p1}+i_{p2}$ )隨著白金活性面積的增加而上升，藉由路徑一、二( $i_{p1}$ )與路徑三( $i_{p2}$ )的電流比值( $i_{p1}/i_{p2}$ )可以得到 APb1 為此系列甲酸電氧化應用最好的基材，其  $i_{p1}/i_{p2}$  之值(表 3-6)約為 1.49。

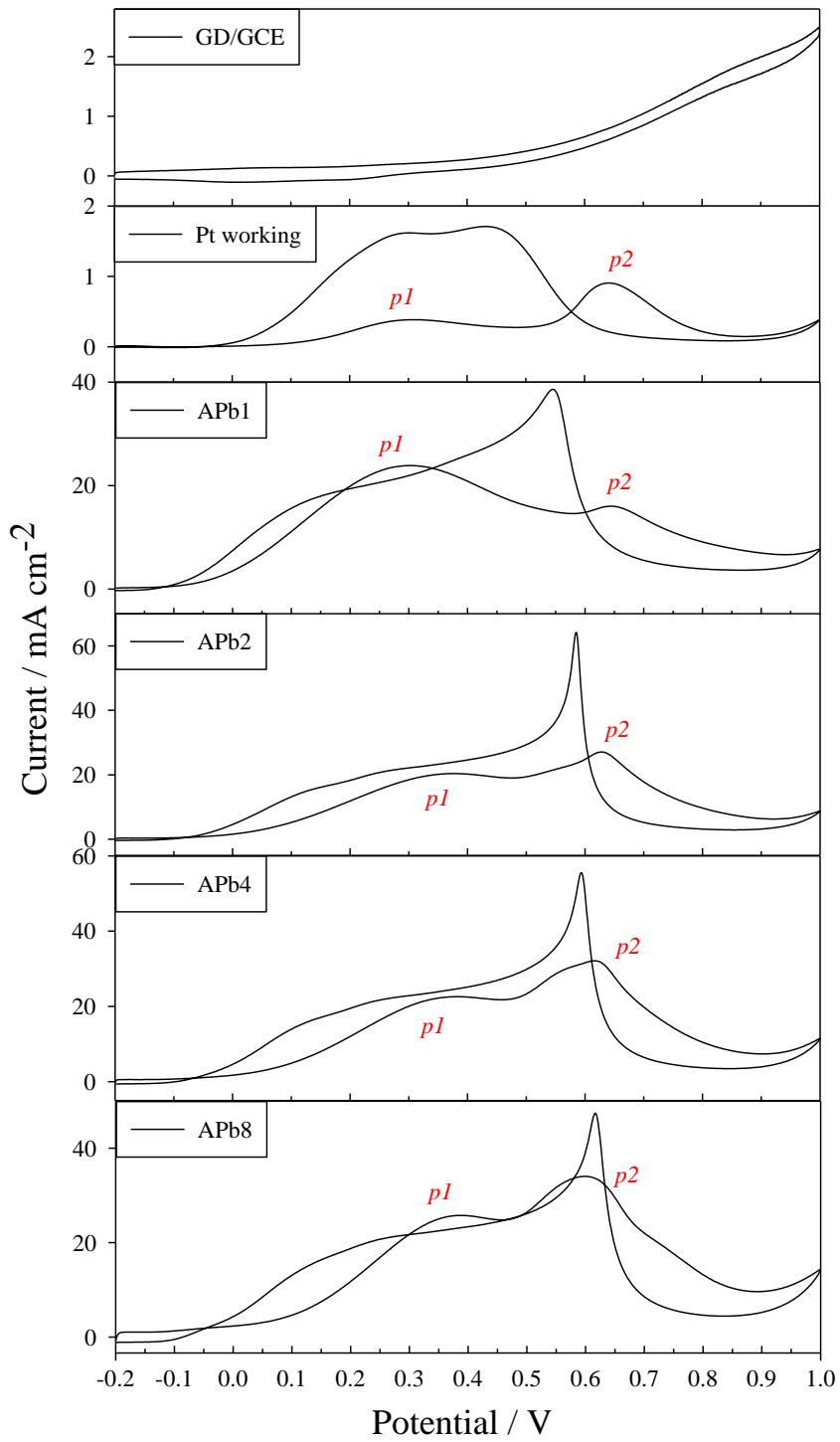


圖 3-19 APb 之 FAOR 在 0.2 M 甲酸/0.5 M 硫酸，掃描速率 20 mV/s

表 3- 6 APb 之 FAOR 電流密度比較

	$i_{p1}$	$i_{p2}$	$i_{p1} + i_{p2}$	$i_{p1} / i_{p2}$
GD/GCE	—	—	—	—
Pt-w	0.38	0.89	1.27	0.43
APb1	23.7	15.9	39.6	1.49
APb2	20.2	26.8	47.0	0.75
APb4	22.5	32	54.5	0.70
APb8	25.7	33.9	59.6	0.76

在 A Pa 系列中(圖 3- 20)，置換 1、2、4 圈時的甲酸氧化應用皆沒有產生間接路徑的訊號，即便是置換八圈的情況也只有些微的部分是經由間接路徑進行甲酸氧化反應，此情況是由於樹狀金的活性表面還有大部分的裸露，以及白金堆疊情形合乎整體效應，將白金沉積量歸一化後進行比較，可得到 A Pa1 在甲酸催化中的電流密度最大(27.5 mA/cm<sup>-2</sup>)，因此其效果最為優異。

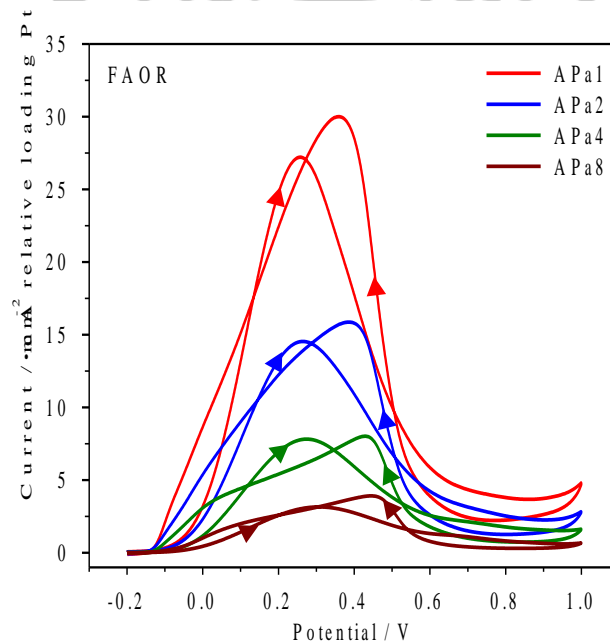


圖 3- 20 A Pa 之 FAOR 在 0.2 M 甲酸/0.5 M 硫酸，掃描速率 20 mV/s

由甲酸電氧化的結果可發現，a 系列甲酸氧化的間接路徑( $p_2$ )受抑制，代表其製備方式能使白金較分散地沉積在樹狀金電極表面；而 b 系列的間接路徑( $p_2$ )相較明顯，代表製備方式較易產生白金堆疊的情況。

藉由 Tafel 斜率可觀察到，沉積的白金量越少，可得到較小的斜率以及較大的截距，代表著在相同的增加電位可得到較大的電流值改變量有著較優異的效能，且在。在 a 系列置換 1、2、4 圈時(圖 3-21)，有相近的 Tafel 值(表 3-7)，分別為 94.3、95.1、89.8 mV/dec，代表在電氧化甲酸的過程中有相同的路徑；而其餘 APa8 以及 b 系列(圖 3-22)則隨著白金量增加而 Tafel 斜率由 103 mV/dec(APa8)上升到 274 mV/dec (APb8)，是由於白金量增加到一定程度後，失去抑制間接路徑的能力，使得甲酸電氧化路徑產生改變。

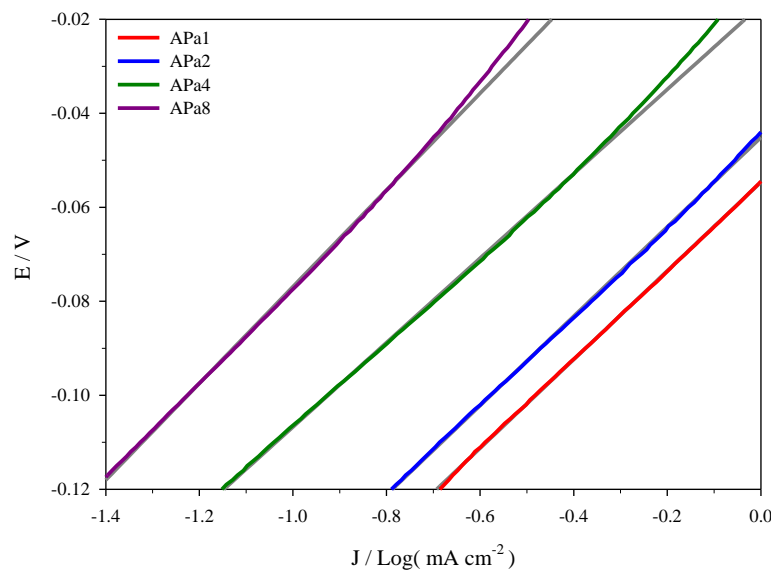


圖 3-21 APa FAOR 之 Tafel slope 圖

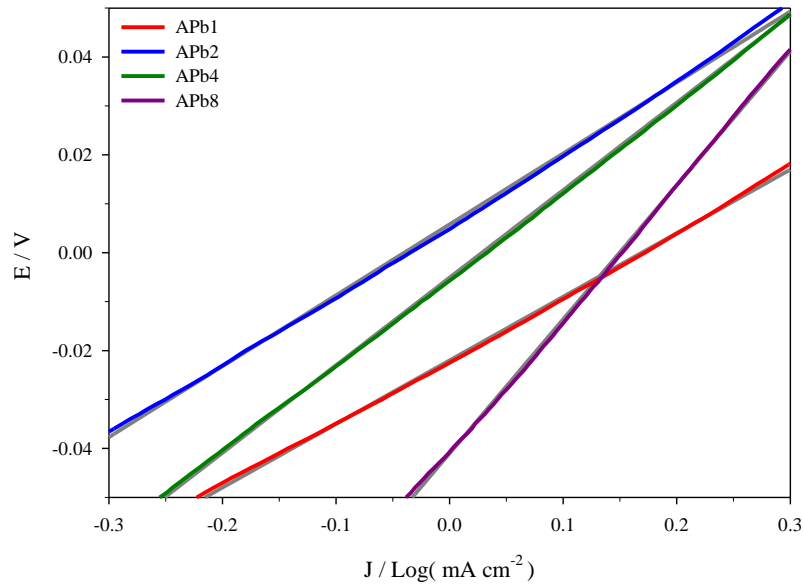


圖 3- 22 APb FAOR 之 Tafel slope 圖

表 3- 7 APa、APb FAOR 之 Tafel 斜率

Sample	Tafel slope (mV/dec)	Intersept
APa1	94.3	-0.0547
APa2	95.1	-0.0451
APa4	89.8	-0.0170
APa8	103	0.0260
APb1	130	-0.0220
APb2	145	0.00580
APb4	179	-0.00510
APb8	274	-0.0410

比較催化前、後，以及活化後之基材的甲酸氧化情形(圖 3- 23)，可發現催化後的基材之訊號些微下降(0.2 V)，是因為鉑上吸附些微中間產物，使白金氧化甲酸的能力下降，而活化有助於基材活性回升。

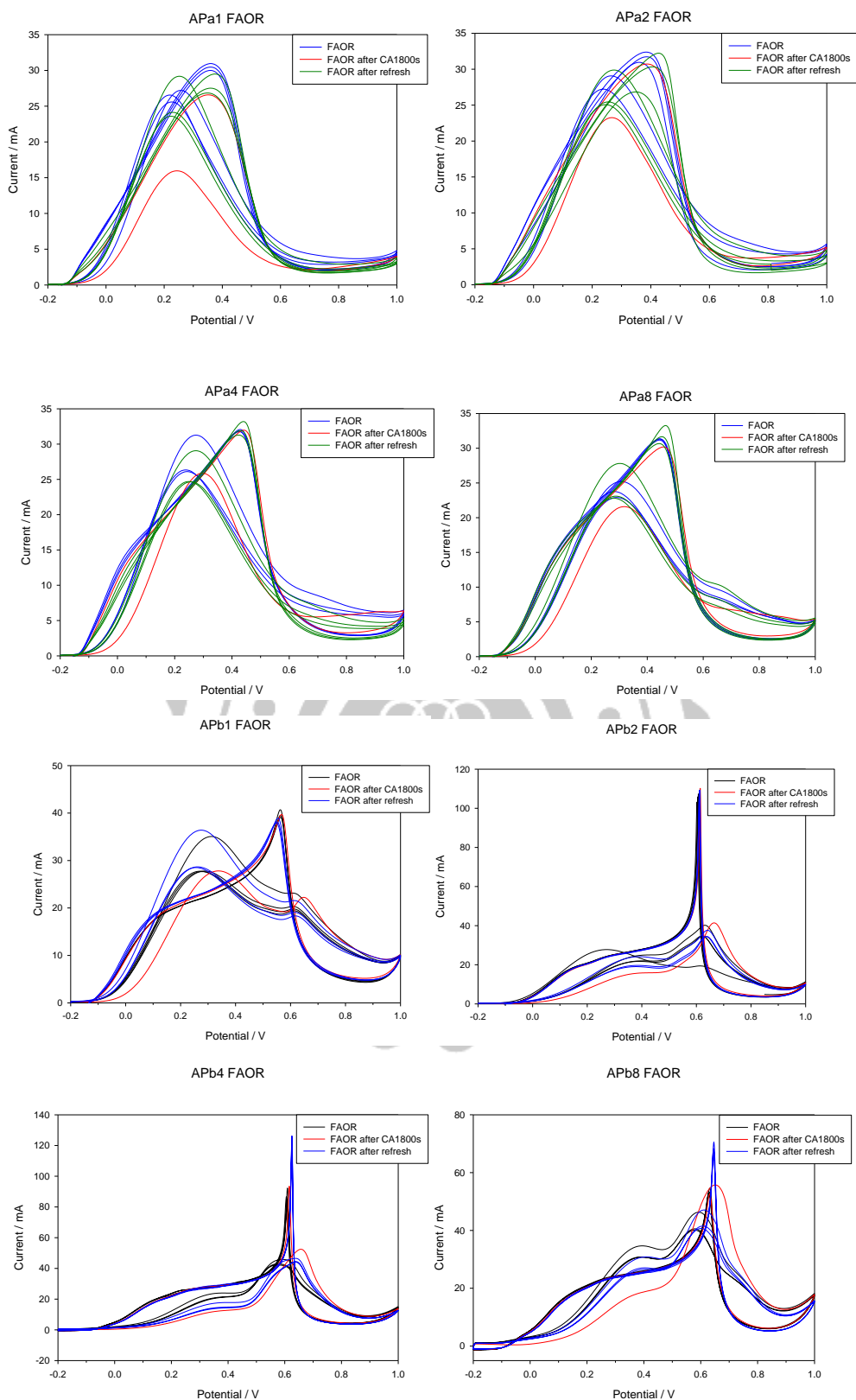


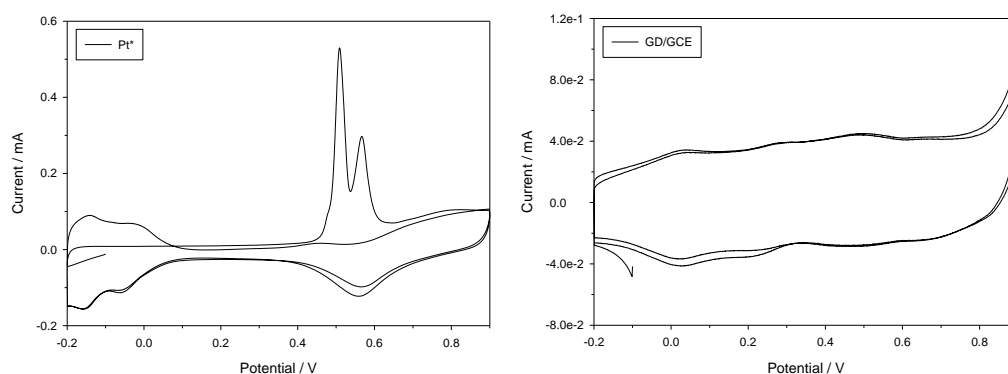
圖 3-23 比較催化前、後，以及活化後之甲酸氧化，0.2 M 甲酸/0.5 M 硫酸水溶液，掃描速率 20 mV/s

### 3-2-5 CO-stripping 比較

在 CO 剝除中(圖 3-24)，單純的樹狀金電極沒有明顯的 CO 剝除峰，而其餘催化材可以得到兩個訊號峰，為弱的 CO-Pt 鍵結以及強 CO-Pt 鍵結，分別在較低和較高的電位。

在少量白金時(APa1)CO 剝除訊號在 0.8 V 的位置且弱 CO 鍵結 (0.6 V)較不明顯，這是由於金改變鉑的電子組態，提升白金的活性，促使吸附在 Pt 表面的 CO 較不易剝除。且隨著白金裝載量增加，弱的 Pt-CO 訊號則越明顯，且 CO 訊號峰越大也越往低電位位移。

因此在 CO 剝除的測試中，發現藉由添加第二金屬所形成的樹狀金鉑電極，其金原子的存在可明顯影響白金的電子組態，進而影響催化反應的路徑，使間接路徑受到抑制，即使無法完全抑制間接路徑，也能對中間產物有更好的抵抗能力。





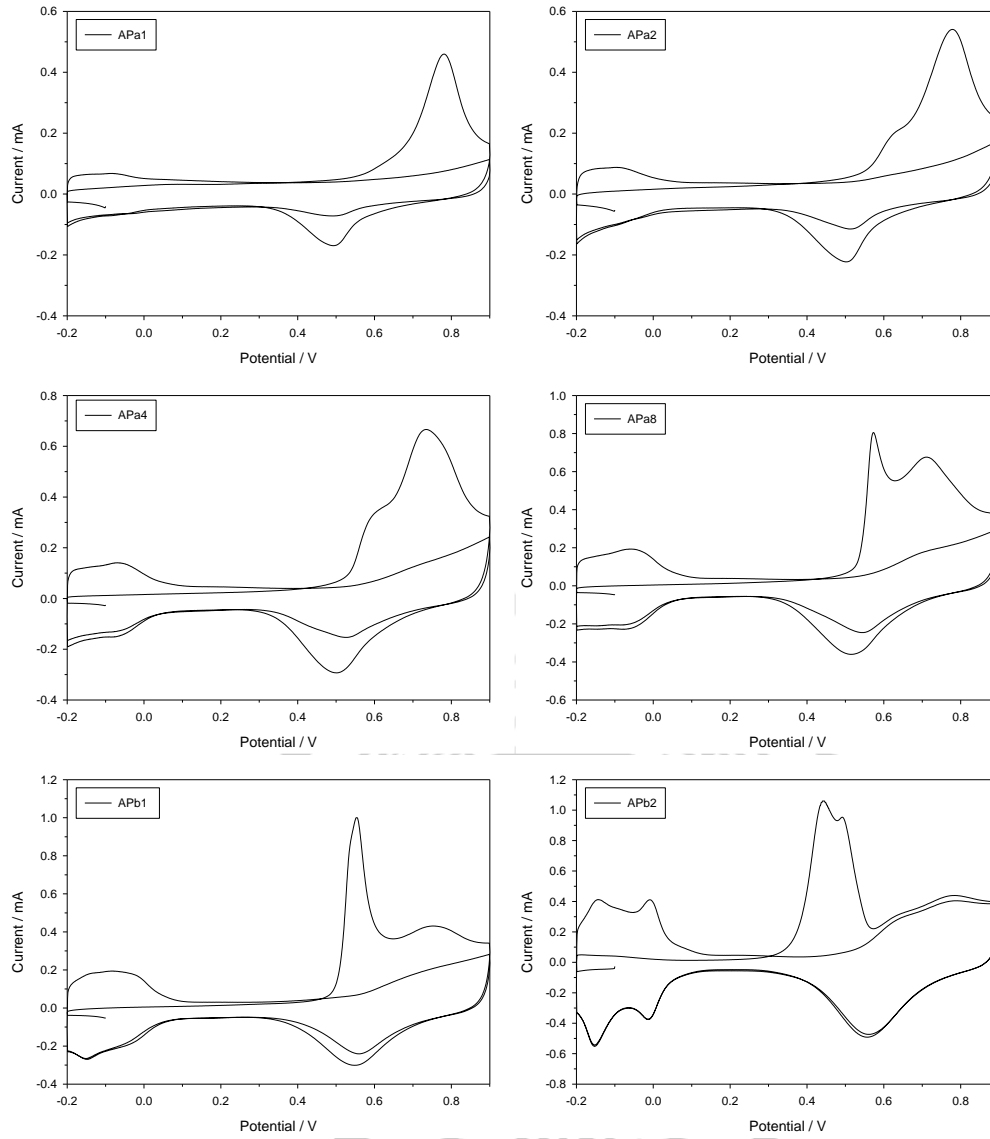


圖 3-24 比較不同催化材之 CO 剝除，在飽和 CO 之 0.5 M 硫酸水溶液

## 四、結論

以循環伏安法所得數據計算樹狀金電化學活性表面積(EASA)值為  $18.41 \text{ m}^2/\text{g}$ ；而 b 系列置換八圈時(APb8)，白金完全覆蓋樹狀金電極表面，所得之白金 EASA 值為  $68.83 \text{ m}^2/\text{g}$ 。金鉑雙金屬具有雙功能催化機制，白金極佳的催化能力可使甲醇氧化，而金則可改變白金表面的電子組態，使其較不易受中間產物毒化。

然而，比較不同比例的雙金屬基材應用於甲醇、甲酸氧化反應之差異，發現愈多圈的置換具有愈強的催化能力，在甲醇氧化中，最佳的  $I_f/I_b$  比值可達 3.58(APa1)；在甲酸氧化中，可以控制反應只進行直接路徑，使其較不易產生中間產物造成毒化現象，而 b 系列最佳的  $i_{p1}/i_{p2}$  比值可達 1.49。

## 五、未來展望

金奈米粒子具有表面電漿共振(圖 5-1)的特性<sup>39</sup>,且金對波長 520 nm 左右的光有很強的吸收(圖 5-2)。藉由激發電漿共振可以明顯增加奈米晶體表面的電場及催化活性<sup>40,41</sup>,因此將進一步探討鉑修飾樹狀金電極在光激發表面電漿共振下對甲醇及甲酸電氧化的影響。

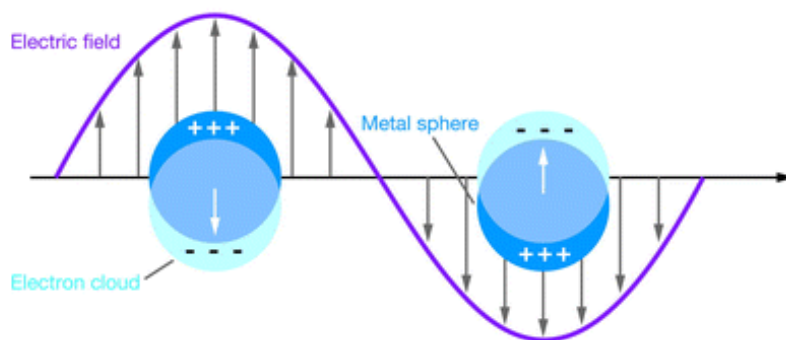


圖 5-1 表面電漿共振

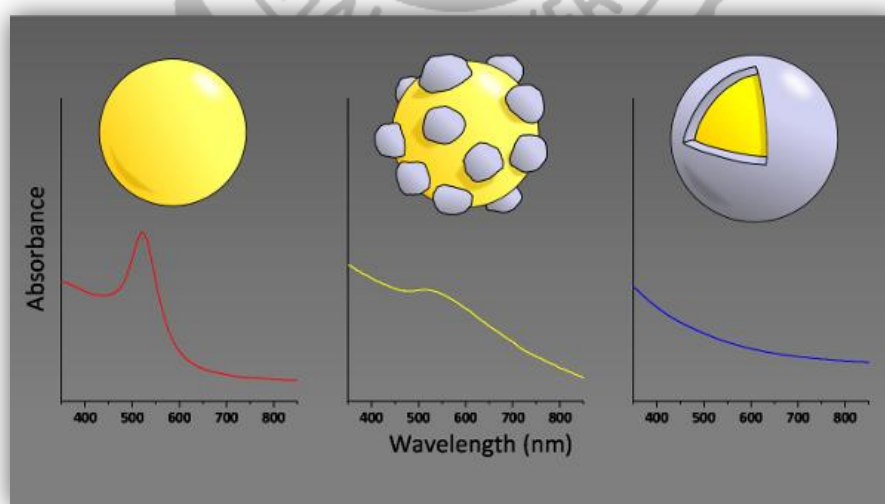


圖 5-2 金鉑雙金屬的吸收光譜圖

結合光電催化甲醇的應用中(圖 5- 3)，加上照光(400~700 nm)的影響的確能提升催化材(APb1)對甲醇電氧化的活性，大約提升了 30.0 % ( $I_{f, \text{illuminate}}/ I_{f, \text{dark}}$ )，且兩者之  $I_f/I_b$  比值並沒有太大的改變，分別為 1.60 及 1.54。

在光電催化甲酸的實驗(圖 5- 4)，照光(400~700 nm)提升效能高達 58.0 % ( $I_{p1, \text{illuminate}}/ I_{p1, \text{dark}}$ )，且依舊能抑制間接路徑的產生。

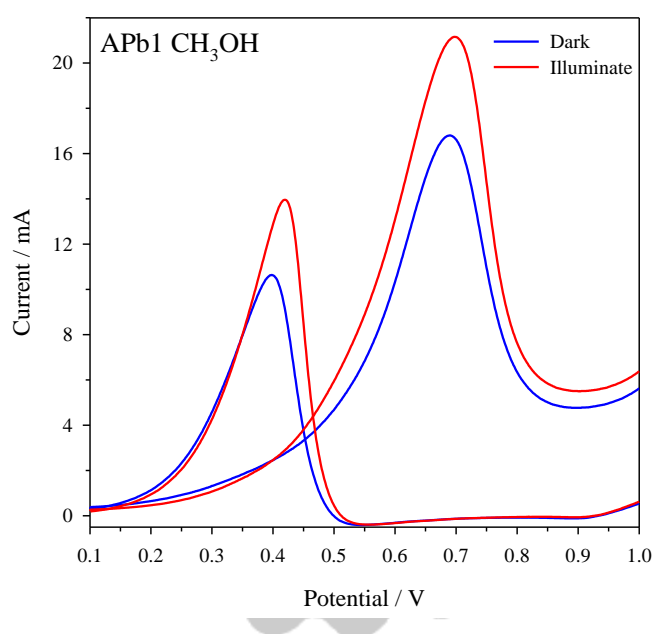


圖 5- 3 APb1 之甲醇氧化(50mV/s)在 1M 甲醇/0.5M 硫酸水溶液，照射光波長：400~700 nm，光強度：130 mW·cm<sup>-2</sup>

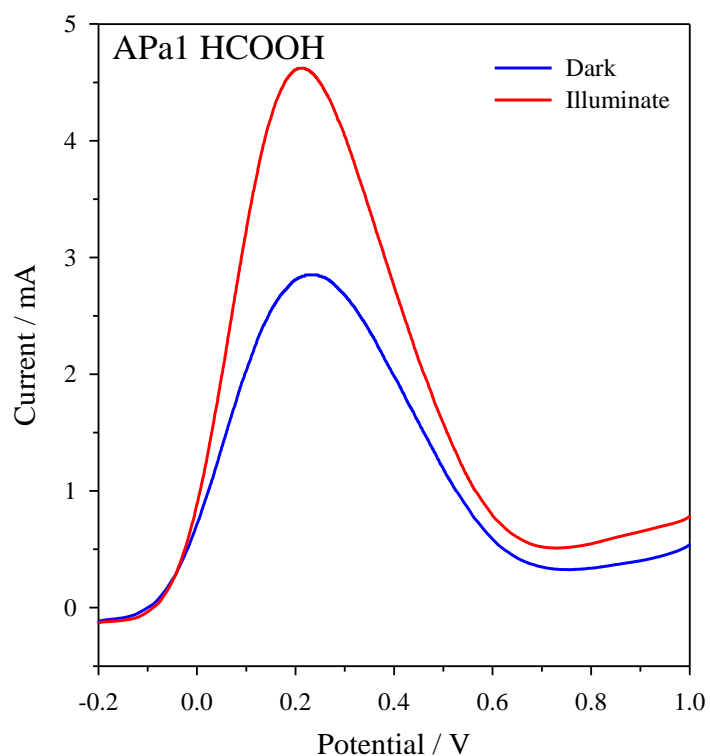


圖 5-4 APa1 之甲酸氧化(20mV/s)在 0.2M 甲酸/0.5M 硫酸水溶液，照射光波長：400~700 nm，光強度：130 mW·cm<sup>-2</sup>

目前發現照光的確有助於催化反應的進行，因此將進一步探討一系列不同白金裝載量於樹狀金電極表面並結合光誘發表面電漿共振對電催化的影響以及反應機制的探討。

## 六、參考文獻

- 1 J. Andújar, F. Segura, *Renewable and sustainable energy reviews* **2009**, *13*, 2309-2322.
- 2 W. R. Grove, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1843**, *133*, 91-112.
- 3 L. Mond, C. Langer, *Proceedings of the Royal Society of London* **1889**, *46*, 296-304.
- 4 L. Carrette, K. Friedrich, U. Stimming, *Fuel cells* **2001**, *1*, 5-39.
- 5 S. Zhang, Y. Shao, G. Yin, Y. Lin, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 4631-4641.
- 6 T. Ralph, M. Hogarth, *Platinum Metals Review* **2002**, *46*, 117-135.
- 7 E. Herrero, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 10423-10424.
- 8 S. Brimaud, J. Solla-Gullón, I. Weber, J. M. Feliu, R. J. Behm, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1075-1083.
- 9 J. Luo, P. N. Njoki, Y. Lin, D. Mott, L. Wang, C.-J. Zhong, *Langmuir* **2006**, *22*, 2892-2898.
- 10 N. Kristian, Y. Yan, X. Wang, *Chem. Commun.* **2008**, 353-355.
- 11 T.-H. Lin, C.-W. Lin, H.-H. Liu, J.-T. Sheu, W.-H. Hung, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 2044-2046.
- 12 D. Gokcen, S.-E. Bae, S. R. Brankovic, *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, D582-D587.
- 13 N. Kakati, J. Maiti, S. H. Lee, S. H. Jee, B. Viswanathan, Y. S. Yoon, *Chemical reviews* **2014**, *114*, 12397-12429.
- 14 B. Viswanathan, M. A. Scibioh, *Fuel cells: principles and applications*. Editor, CRC Press I Llc, **2007**.
- 15 K. Sundmacher, T. Schultz, S. Zhou, K. Scott, M. Ginkel, E. Gilles, *Chemical Engineering Science* **2001**, *56*, 333-341.
- 16 F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, J.-M. Léger, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3431-3440.

- 17 M. A. Scibioh, B. Rajesh, B. Viswanathan, *PROCEEDINGS-INDIAN NATIONAL SCIENCE ACADEMY PART A* **2002**, 68, 99-140.
- 18 M. Watanabe, S. Motoo, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1975**, 60, 259-266.
- 19 C.-W. Liu, Y.-C. Wei, C.-C. Liu, K.-W. Wang, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 4641-4644.
- 20 J. Zeng, J. Yang, J. Y. Lee, W. Zhou, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 24606-24611.
- 21 J. Suntivich, Z. Xu, C. E. Carlton, J. Kim, B. Han, S. W. Lee, N. p. Bonnet, N. Marzari, L. F. Allard, H. A. Gasteiger, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 7985-7991.
- 22 Z.-H. Lin, Z.-Y. Shih, H.-Y. Tsai, H.-T. Chang, *Green Chemistry* **2011**, 13, 1029-1035.
- 23 S. Xiao, F. Xiao, Y. Hu, S. Yuan, S. Wang, L. Qian, Y. Liu, *Scientific reports* **2014**, 4.
- 24 C. Xu, R. Wang, M. Chen, Y. Zhang, Y. Ding, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 239-246.
- 25 M. Ahn, J. Kim, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 24438-24445.
- 26 S. Guo, J. Li, S. Dong, E. Wang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 15337-15342.
- 27 X. Gu, X. Cong, Y. Ding, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 841-846.
- 28 Z. Huang, Y. Liu, F. Xie, Y. Fu, Y. He, M. Ma, Q. Xie, S. Yao, *Chemical Communications* **2012**, 48, 12106-12108.
- 29 Y. Xia, J. Liu, W. Huang, Z. Li, *Electrochimica Acta* **2012**, 70, 304-312.
- 30 M. D. Obradović, A. V. Tripković, S. L. Gojković, *Electrochimica Acta* **2009**, 55, 204-209.
- 31 S. Wang, N. Kristian, S. Jiang, X. Wang, *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, 961-964.
- 32 M. Baldauf, D. Kolb, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 11375-11381.
- 33 C. Venkateswara Rao, C. R. Cabrera, Y. Ishikawa, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 21963-21970.

- 34 S. Zhang, Y. Shao, G. Yin, Y. Lin, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 2211-2214.
- 35 I.-S. Park, K.-S. Lee, J.-H. Choi, H.-Y. Park, Y.-E. Sung, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 19126-19133.
- 36 S. H. Ahn, Y. Liu, T. P. Moffat, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 2124-2136.
- 37 M. F. Mrozek, Y. Xie, M. J. Weaver, *Analytical chemistry* **2001**, *73*, 5953-5960.
- 38 鄭人豪, **2004**.
- 39 K. A. Willets, R. P. Van Duyne, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267-297.
- 40 S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 209-217.
- 41 L. Liu, S. Ouyang, J. Ye, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 6821-6825.

