

燃料電池觸媒材料的開發現況

Development of the Fuel Cell Catalysts: Current Status

潘俊仁 C. J. Pan¹、黃秋萍 C. P. Huang²、林俊男 J. N. Lin³、
蔡麗端 L. D. Tsai⁴、黃炳照 B. J. Hwang⁵

國立台灣科技大學(NTUST) ¹博士後研究員、⁵教授
工研院材化所(MCL/ITRI) ²研究員、³研究主任、⁴組長

電化學觸媒材料之開發為整個燃料電池發展之關鍵，本文首先探討燃料電池中氫氣氧化，甲醇氧化與氧氣還原反應其觸媒之設計原則與開發現況，針對觸媒奈米結構與載體型態對催化活性與穩定性之影響做深入研究分析，了解當前雙金屬與多元金屬觸媒系統之進展與瓶頸，最後提出燃料電池觸媒材料具有潛力之未來發展方向。

The development of electrocatalyst materials is the key issue for fuel cell development. In this article, the design principles and current status for fuel cell catalysts applied in hydrogen oxidation, methanol oxidation and oxygen reduction reactions will be demonstrated. The effect for nanostructure of catalysts and morphologies of support on its catalytic activity and durability will be comprehensively reviewed to understand the progress in bimetallic and tri-metallic catalysts system. Finally, the future potential materials development for fuel cell catalysts will be proposed.

關鍵詞/Key Words

燃料電池(Fuel Cell; FC)、氫氣氧化反應(Hydrogen Oxidation Reaction; HOR)、甲醇氧化反應(Methanol Oxidation Reaction; MOR)、氧氣還原反應(Oxygen Reduction Reaction; ORR)、白金觸媒(Platinum Catalysts)

燃料電池簡介

美國潔淨能源相關專利2002~2011分析指出，燃料電池(Fuel Cell; FC)申請之專利數遠超過其他能源技術之專利數，燃料電池技術大國日本、美國及德國等各國政府早已積極展開密切之合作計畫，而各大車廠也正式攜手合作，邁向2015年燃料電池車商業化目標。

燃料電池的原理為電解水的逆反應，燃料電池中陽極燃料經催化反應後，生成電子、氫離子及二氧化碳，電子經外部線路轉移到陰極，氫離子藉質子傳導膜傳送到陰極，陰極之電子、氫離子結合空氣中的氧氣經還原反應生成水。陰極側使用空氣中的氧氣為燃料，陽極側使用的燃料主要為氫氣或甲醇，可區分為陽極燃料使用氫氣之質子交換膜燃料電池(Proton Exchange

Membrane Fuel Cell; PEMFC)及另一陽極燃料使用甲醇之直接甲醇燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell; DMFC)。PEMFC之放電功率較高，符合消費者快速充電的使用習性，缺點在於儲氫罐的體積能量密度偏低及不易運輸、儲存等考量；DMFC之優勢包含操作溫度低、系統結構設計簡單、燃料的攜帶補充簡便、造價低廉，缺點則為放電功率較低，充電速率較慢。PEMFC與DMFC各有其應用優勢，目前全球燃料電池之主要應用市場為運輸工具之動力、定置型電力、輔助電力、備用電力及可攜式電力等。

日本311東北大地震及福島核電廠輻射汙染事件後，因廢核而產生缺電危機，讓核能發電安全性遭受質疑，如何及時提供緊急備用電力，成為電力發展重要之課題。燃料電池是一種將燃料中的化學能直接轉換成電能之發電裝置，只要將燃料源源不斷的供應，燃料電池便可持續發電。在PEMFC陰極中，由於氧氣還原的反應動力緩慢(Kinetically Sluggish)，理論上放電電壓雖然為1.23V，但由於氧氣還原動力上之阻力，造成約480~580 mV的電位損失，故一般操作電壓約在0.65~0.75V間；在DMFC部分，理論上放電電壓應為1.19V，除了陰極氧氣還原之電位損失外，陽極甲醇的氧化反應亦為一緩慢的反應動力，其造成約300~400 mV之電位損失，但實際操作電壓僅能在0.35~0.45V間，因此PEMFC之放電功率較DMFC高。燃料電池反應動力活性之改善關鍵是觸媒材料之催化活性，長期以來以Pt負載在碳上之觸媒被廣泛的應用，但其價格昂貴及在地球之儲存量資源稀少，因此燃料電池之研究開發以尋求便宜、高活性且具高穩定性之觸媒材料為提升燃料

電池性能之根本途徑。以下就分別探討燃料電池中氫氣氧化，甲醇氧化與氧氣還原反應其觸媒之設計原則與開發現況，針對觸媒奈米結構與載體型態對催化活性與穩定性之影響做深入研究分析，了解當前雙金屬與多元金屬觸媒系統之進展與瓶頸，最後提出燃料電池觸媒材料具有潛力之未來發展方向。

氫氣氧化反應觸媒

燃料電池中，對於操作溫度相對較低且採用重組氫氣為燃料的PEMFC而言，電極觸媒催化反應之能力更顯重要。目前文獻中多數探討陽極Pt/C觸媒效能提升的研究，主要採第二元金屬添加與氧化物修飾兩類作法，一般看法認為Pt的d-Band Center位置是影響其抗CO毒化的關鍵性質，而藉由第二金屬添加⁽¹⁾或擔體作用⁽²⁾都可以達成影響Pt d-Band Center的結果；除了上述的電子效應可以降低觸媒的CO毒化作用之外，另一可能的作用機制為雙功能機制(Bi-Functional Mechanism)，藉由添加修飾成分提供的表面OH基來與吸附的CO進行轉化反應，而達到抗CO毒化的作用。

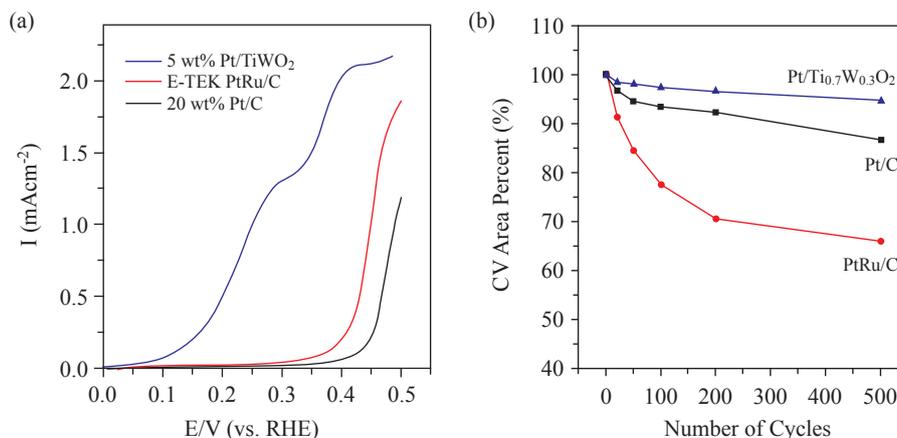
在採用合金觸媒提升Pt觸媒抗CO毒化能力之設計上，Liu等⁽³⁾近期回顧整理有關燃料電池應用的Pt合金觸媒，Ru是最常見的陽極觸媒第二金屬，其他如Pd⁽⁴⁾、Mo⁽⁵⁾、Sn⁽⁶⁾、Nb⁽⁷⁾等也是近期文獻中常見的第二金屬成分，合金觸媒的作用主要是以改變Pt電子結構，來達成其影響CO吸附強度的效用，當Pt的d-Band Center降低時CO吸附強度減弱，電池效能應隨之提升；但是Pt觸媒電子結構之改變也可能同時影響陽極氫氣氧化反應(Hydrogen Oxidation Reaction;

HOR)之活性，這部分在文獻中較少討論，可能是CO毒化仍是影響電池效能之主要因素。第二金屬如Ru不僅可改變Pt之電子結構，其在反應環境中表面會產生OH基來與Pt上吸附的CO進行轉化反應，而達到抗CO毒化的作用。

在奈米結構對活性與CO容忍度之影響上，近期Liu^(8,9)比較Pt_{0.8}Mo_{0.2}合金與MoO_x@Pt核殼型，以及比較PtSn合金與PtSn@Pt核殼型奈米粒子，在氫氣進料中含1,000 ppm CO之環境下氫氣氧化活性，結果顯示MoO_x@Pt與PtSn@Pt之HOR過電位皆小於Pt_{0.8}Mo_{0.2}合金與PtSn合金以及商業化E-TEK PtRu/C觸媒。推測MoO_x核與PtSn合金核對其表面Pt之電子效應使Pt-CO之吸附強度變弱而降低氧化過電位。

採用氧化物為觸媒擔體在文獻上開始有零星的報導，結果都顯示具有提升效能的作用。目前文獻中應用非碳載體製作燃料電池陽極觸媒的探討並不多見，目前可見的包括WO₃^(10, 11)、Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂⁽¹²⁾、

Ti_{0.7}W_{0.3}O₂⁽¹³⁾、Ti₄O₇⁽¹⁴⁾等，氧化物擔體在燃料電池應用的最大潛在問題為導電性，上述WO₃具有相對高的導電性、含Ti的混合氧化物也是藉由摻雜來提高導電性，這些氧化物擔體擔載Pt觸媒對於CO容忍度都高於Pt/C，例如Wang⁽¹⁵⁾等報導在2% CO存在條件下，Pt/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂比商用PtRu/C與Pt/C觸媒有更低的極化電位與較佳的電化學穩定性，如圖一所示。Ho等⁽¹²⁾研究成果顯示Pt/Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂的CO氧化起始電位低於商用PtRu/C，發現Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂擔體扮演修飾Pt之電子結構，加上載體具有共催化性，在此雙重效應下提升了Pt/Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂的抗CO毒化能力。以上結果顯示陽離子摻雜之TiO₂載體可有效改善觸媒之活性；另外，亦有報導以具有氧空缺的Ti₄O₇為載體所製作的Ru@Pt/Ti₄O₇在CO存在下的陽極HOR反應之過電位低於商用PtRu/C⁽¹⁶⁾，此結果顯示具有氧空缺的氧化物擔體與金屬顆粒間的交互作用可以提升陽極觸媒抗CO毒化的能力，值得進一步分析探討。



▲圖一 5%Pt/TiWO₂與商業化PtRu/C (E-TEK)及Pt/C觸媒其(a)氫氣氧化曲線，量測條件：2%CO氣氛下，電極旋轉速度為1,600 rpm，掃描速率為1 mV/s於 0.1 M H₂SO₄，25°C；(b)穩定度測試作不同圈數後之觸媒電化學活性面積衰退比較圖⁽¹⁵⁾

陽極甲醇氧化反應觸媒

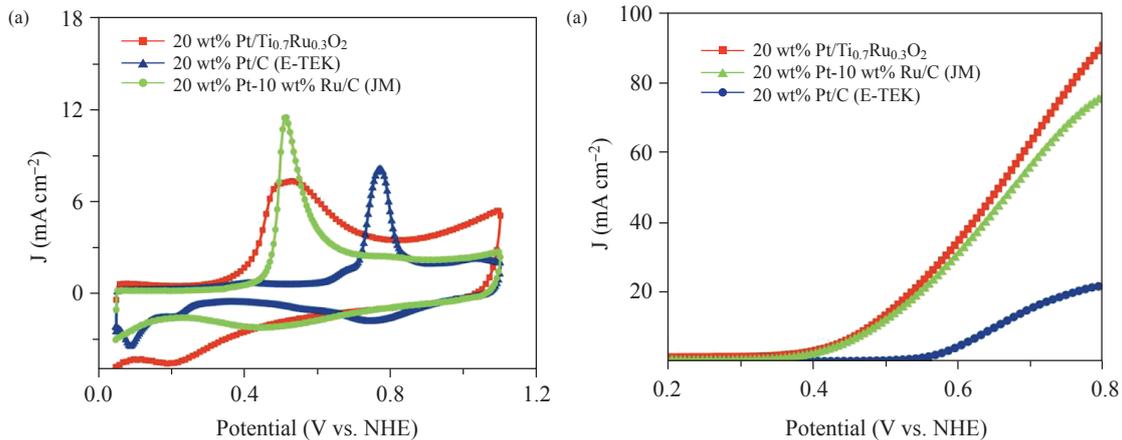
在陽極甲醇氧化反應(Methanol Oxidation Reaction; MOR)上，Pt為對甲醇電催化反應活性最佳之觸媒，然而甲醇在氧化反應過程中，會產生中間物一氧化碳(CO)，吸附在Pt上而造成Pt之毒化現象，使其催化活性下降，因此發展具有高甲醇催化活性與CO容忍度之觸媒為主要之課題。在改善CO毒化上，主要藉由雙功能效應(Bi-Functional Effect)與電子效應(Electronic Effect)來幫助解毒。雙功能效應為Pt觸媒加入第二金屬如Ru產生OH基來幫助去除CO，而電子效應為第二元金屬之加入可改變Pt之電子結構，進而改變CO吸附在Pt的吸附強度，而達到去CO毒化之效果。

Pt-Ru雙金屬觸媒為目前對甲醇氧化性能最佳之觸媒，Ru在低電位可提供吸附之 OH_{ads} 並與Pt之中間物反應，電子效應亦可增進甲醇在Pt表面之脫氫(Dehydrogenation)反應與減弱 CO_{ads} 之吸附強度。由於Ru為貴金屬，研究上發展Pt-M (M = Ni, Co, Mo, Sn, etc.)等雙金屬觸媒來降低成本。Page 等人⁽¹⁷⁾探討PtNi、PtCo、PtFe與PtCu觸媒對MOR之催化活性，其中PtCo活性優於其他過渡金屬合金觸媒與Pt/C。近期Uchida⁽¹⁸⁾探討PtCo之CO容忍度，結果顯示PtCo合金之CO吸附速率小於純Pt，可歸因於Co對Pt之電子效應。PtMo與PtSn具有高CO容忍度，亦吸引廣泛之研究。Dupont⁽¹⁹⁾利用第一守則原理計算CO在PtSn表面之氧化效率，指出活化能障在Pt₃Sn(111)表面低於Pt(111)面，且Pt₃Sn活性優於Pt。三元系金屬觸媒可將分別具有電子修飾效應與雙功能效應之元素導入奈米粒子中，可進一步改善活性與CO容忍

度。近期Wang⁽²⁰⁾等人利用金屬置換方式製備 $\text{Fe}_{1-x}\text{PtRu}_x$ 三元金屬奈米粒子，展現比FePt以及PtRu較佳之CO容忍度與催化活性；利用第一守則原理計算了解奈米粒子之CO於金屬表面之吸附能以及Fe/Ru與Pt間之電荷轉移行為，理論計算結果指出，三元系之 $\text{Fe}_{1-x}\text{PtRu}_x$ 金屬比雙元FePt及PtRu，其抗CO毒化能力之提升可歸因於CO-Pt鍵結強度明顯地減弱。

由於第二元金屬在燃料電池操作過程中常有溶解之現象⁽²¹⁾，造成甲醇催化活性與抗CO毒化能力隨電池操作時間之增加而下降⁽²²⁾。因此研究上思考如何設計觸媒結構能穩定地提供電子效應與雙功能效應。近期，非碳載體經證實具有提供表面OH基之能力，並藉由載體與Pt觸媒之作用而修飾Pt之電子結構，可同時滿足兩種功能亦具有電化學穩定性，因此吸引廣泛之研究⁽²³⁾。

Ho⁽¹²⁾等人在理論計算輔助下發展多功能非碳載體擔載之觸媒系統，發現當Ru摻雜到二氧化鈦(TiO_2)結構中，可改變 TiO_2 之電子結構進而改善導電度，以水熱法製備奈米級 $\text{Ti}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_2$ 載體，其粒徑大小為8~10 nm且表面積達 $275.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ；並以 $\text{Ti}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_2$ 為載體而發展之多功能Pt/ $\text{Ti}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_2$ ，作為甲醇氧化觸媒，此觸媒除具有類似傳統PtRu雙金屬觸媒之雙功能機制外，可有效幫助去除CO的毒化作用，從圖二(a)之CO剝除實驗中可看到，Pt/ $\text{Ti}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_2$ 觸媒之CO脫附起始電位低於商業化PtRu/C(JM)與Pt/C(E-TEK)。圖二(b)之甲醇線性伏安(LSV)顯示Pt/ $\text{Ti}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_2$ 觸媒甲醇氧化催化活性優於商業化觸媒。其抗CO毒化能力與活性可歸因於強的金屬及載體相互作用(Strong Metal Support Interaction; SMSI)之電子作用，此



▲圖二 Pt/Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂與商業化PtRu/C(JM)及Pt/C(E-TEK)觸媒其(a)CO剝除實驗與(b)甲醇氧化線性伏安之數據比較圖⁽¹²⁾

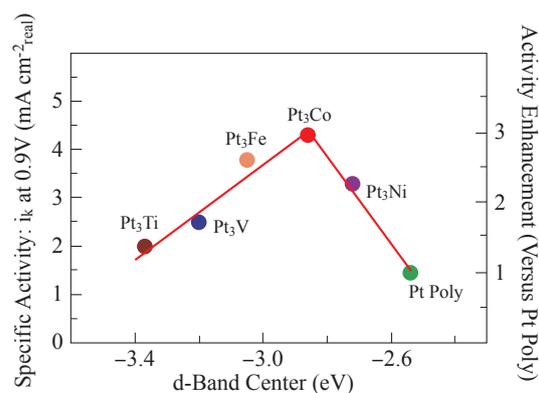
外，氧化物載體觸媒之密度較一般碳載體觸媒高，因此製備之膜電極組(MEA)之觸媒層較薄，具有較低之質傳阻力，整體提升甲醇燃料電池之輸出功率。

陰極氧氣還原反應觸媒

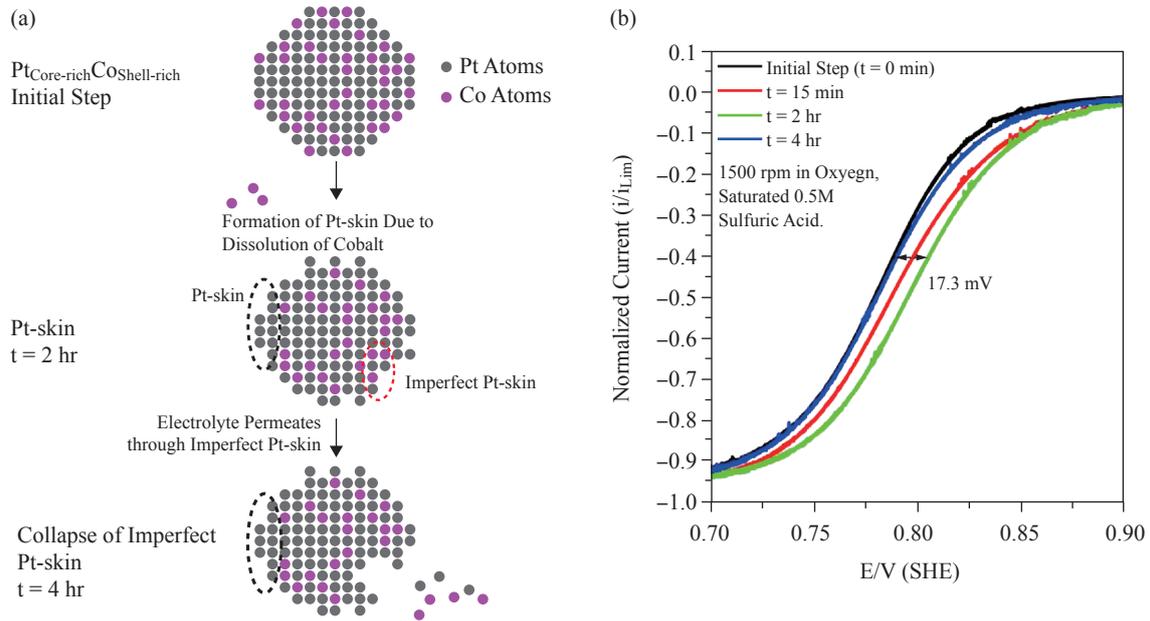
氧氣還原反應(Oxygen Reduction Reaction; ORR)為動力學上相當緩慢之反應，需要高效能之觸媒來驅動以降低其反應過電位。因此氧氣還原反應之活性及鉑觸媒之穩定性為最重要的兩項議題。目前PEMFC與DMFC最廣泛使用之氧氣還原觸媒為以Pt為基礎之金屬觸媒，文獻中探討許多第二金屬的加入對氧氣還原反應之影響，如Fe⁽²⁴⁾、Co⁽²⁵⁾、Ni⁽²⁶⁾、Cu⁽²⁷⁾、Cr⁽²⁸⁾與Mn⁽²⁹⁾等，不僅能降低貴金屬之使用量，並可提升電催化活性。雙金屬觸媒之催化活性主要由其表面幾何(Geometric)結構與電子(Electronic)結構所主宰，Stamenkovic等⁽³⁰⁾探討Ti、V、Fe、Co與Ni的加入所形成表面合金之Pt-skin結構對催化氧氣還原活性之影

響；如圖三所示，氧氣還原催化活性與Pt-skin表面之d-Band Center呈現火山形狀之關係(Volcano-shaped Relation)，其中以Pt₃Co展現出最佳之催化活性。

在幾何結構上，藉由第二金屬以改變Pt之幾何結構，使得Pt-Pt鍵結距離可因第二金屬加入而縮短，使得氧氣分子較容易吸附於觸媒表面，提升催化活性。然而雙金屬觸媒在電化學操作環境下的去合金化



▲圖三 不同雙金屬觸媒表面之d-Band Center與其動力活性之關係圖⁽³⁰⁾



▲圖四 (a) PtCo觸媒在不同酸洗時間後之結構示意圖與其(b)相對應之氧氣還原催化活性⁽³¹⁾

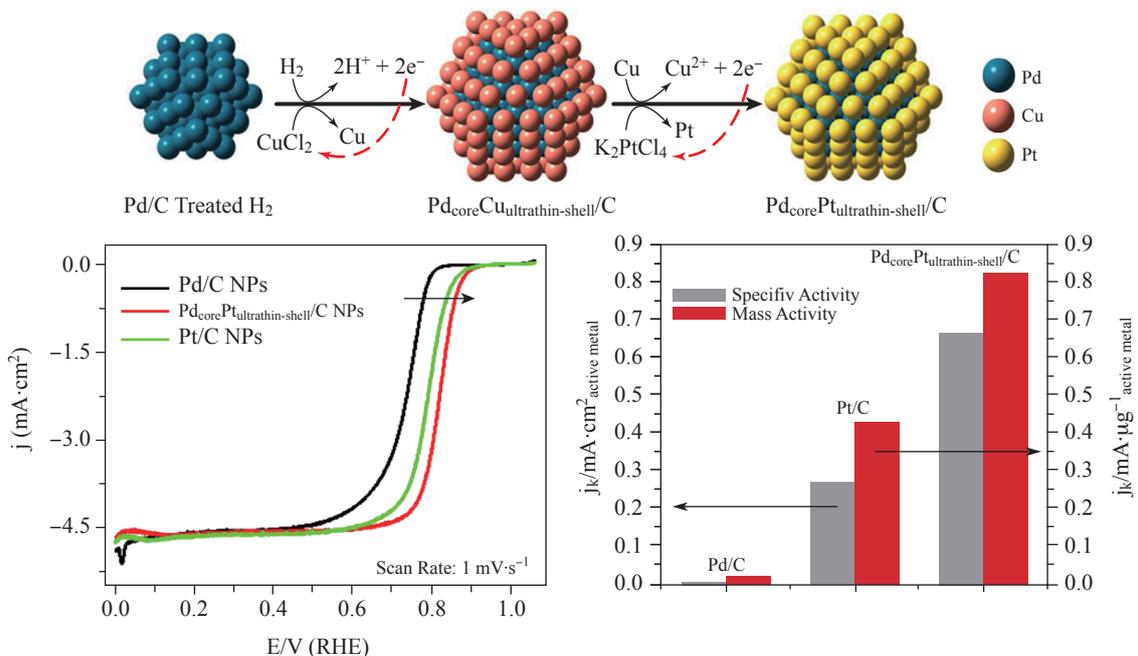
(De-alloying)會造成活性的衰退；例如Lai等人⁽³¹⁾透過X-ray吸收光譜及高解析電子顯微鏡的觀察，發現經過酸處理之鉑鈷(PtCo)雙合金觸媒，其形成不完整(Imperfect)之表面鉑層(Pt-skin)，若過度酸處理或在燃料電池長期操作下，電解液會滲透入不完整之Pt-skin，將導致觸媒結構之崩塌，而使觸媒活性大幅下降，圖四(a)為PtCo合金觸媒在酸性溶液中之去合金化之機構，圖四(b)為其相對應之氧氣還原活性。為了克服此問題，文獻上將酸洗後之PtCo經熱處理以形成較完美之Pt-skin結構，可進一步提升活性與穩定性⁽³²⁾。亦有報導將無序結構之Pt-M合金觸媒在高溫下轉換成有序之結構(Ordered Structure)結構，發現此有序結構在酸性環境下，其溶解之效應大幅地下降⁽³³⁾，但由於觸媒在高溫處理後易聚集，反造成活性面積下降，此問題仍待克服。

為了降低昂貴白金之使用量並增加其利用率，研究上常將雙金屬奈米粒子設計成核殼型(Core-Shell)結構，Adzic等人⁽³⁴⁾曾將單層Pt沉積於不同金屬基材之單晶表面，並探討金屬基材對單層Pt之效應；發現單層Pt/Pd之組合可最有效提升Pt之氧氣還原能力，原因為其具有適當O-O斷鍵與OH生成能力。欠電位沉積法(Under Potential Deposition; UPD)為一廣泛採用來合成單層殼雙金屬核殼結構之技術。其方式為先利用UPD成長單層Cu於基材Pd上，再藉由氧化還原金屬置換(Redox Transmetalation; RTM)，利用其本身熱力學平衡電位之差異，以Cu為犧牲金屬，將單層Pt沉積於Pd基材上，而製備Pd_{core}Pt_{monolayer}觸媒。以此方法得到的Pt單原子層修飾之Pd/C觸媒應用於氧氣還原上，發現其氧氣還原活性高於一般Pt/C的五倍⁽³⁵⁾。雖然許多文獻報告以欠電位沉積法合

成之雙金屬核殼觸媒有極佳之電化學活性與穩定性，但由於此方法僅能合成約數十微克(Microgram)量之觸媒，無法於實際面上應用。故對於雙金屬單層觸媒之開發，最具挑戰性之問題為發展一能準確控制與大量合成之技術。近期有學者提出一大量合成方法，利用電化學裝置之設計並結合銅欠電位沉積法與氧化還原金屬置換方式，嘗試將此核殼結構觸媒做大量化製備，以增加其應用性⁽³⁶⁾。但此方法所製備之核殼結構之觸媒，其結構並不理想，由其組成膜電極組之穩定性可印證，雖然其活性較純白金觸媒(Platinum Catalysts)佳，但由於結構不佳，表面仍有許多缺陷，造成其在長時間放電操作後，基材Pd溶出而沉積在電解質膜的情形相當嚴重⁽³⁷⁾。Taufany等人⁽³⁸⁾發展一動力控制自催化的化學程序，適合常見雙金屬殼-層結構奈米粒子之製備，

此程序快速且簡單，可大量製備商業化常用之觸媒系統。於動力控制情況下，將當做犧牲層之超薄銅自催化沉積在貴金屬核上，之後藉由氧化還原金屬置換反應，再將超薄銅犧牲層置換為活性金屬層，如圖五之合成示意圖。有別於熱力學控制之沉積程序，此方法可大量製備結構完美之核殼型奈米粒子，例如Pd@Pt、Pt@Pd、Ir@Pt及Ir@Pd等，且不需要任何額外的還原試劑及/或電化學處理。以Pd@Pt奈米粒子為例，將其應用在氧氣還原反應，發現與相對應之單金屬做比較，雙金屬Pd@Pt奈米粒子展現出明顯電化學活性之提升，如圖五所示。除改變表面Pt單原子層之電子結構外，Pt單原子層修飾之Pd/C觸媒能有效抑制Pt-OH之形成，具有較佳之抗氧化能力，因而大幅提升其氧氣還原之觸媒活性。

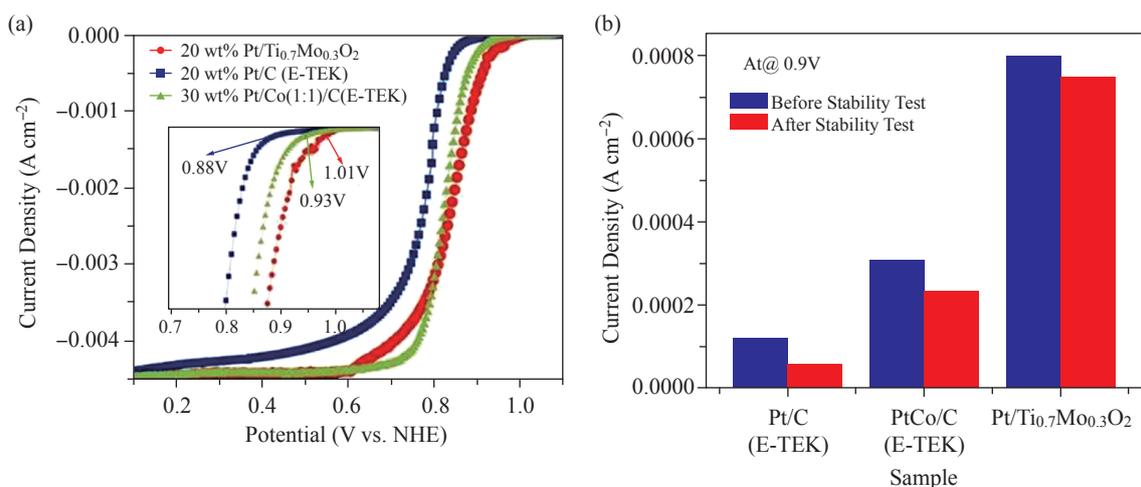
Pt觸媒一般沉積於碳載體上，在高



▲圖五 以動力控制自催化之化學程序製備Pd@Pt核殼形觸媒之示意圖及其於氧氣還原反應活性之表現⁽³⁸⁾

操作電壓與氧氣存在下，常面臨碳腐蝕 (Carbon Corrosion) 之問題，並由於觸媒與碳載體間之作用力弱，在電化學操作環境下，易發生觸媒聚集 (Agglomeration)、脫離 (Detachment) 等現象，導致活性衰退與觸媒失活⁽²³⁾，嚴重影響觸媒之耐久性進而限制其應用。因此，許多研究嘗試尋找能取代碳之載體。載體在觸媒系統中對觸媒之活性與穩定性扮演關鍵性的角色⁽³⁹⁻⁴¹⁾。最近研究指出以金屬氧化物為載體之觸媒相較以碳基材為載體之觸媒在燃料電池操作環境下具有較佳之穩定性^(12,23,42-45)，顯示出結合奈米觸媒與非碳材載體在燃料電池應用之可能性。在以金屬氧化物為擔體的研究中，二氧化鈦 (TiO₂) 具有良好之電化學穩定性⁽⁴⁶⁾，加上便宜與製備簡單，而成為廣泛研究之擔體材料。二氧化鈦雖然具有高度抗氧化腐蝕特性，提供電池系統之穩定性，但其導電度不佳與低表面積成為其廣泛應用之瓶頸。為了增加導電性，文獻上

常將過渡金屬如 Nb、Mo 與 Ru 摻雜在 TiO₂ 結構中，例如 Park 與 Seol 等人⁽⁴⁷⁾ 利用水熱法合成粒徑約 10 nm 之 Nb-doped TiO₂ 載體並沉積 Pt 以作為氧氣還原反應之觸媒。其 ORR 活性優於 Pt/C，可推測為金屬觸媒與載體之間強作用力的貢獻。Ho 等人⁽⁴⁴⁾ 提出以具電子導電之 Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂ 作為鉑的非碳共觸媒載體。此新穎之奈米結構 Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂ 載體，藉由 Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂ 至 Pt 之電子傳遞機制，可改善 Pt 表面電子結構，導致表面 Pt 原子 d-Band Center 的偏移。實驗證實在 ORR 反應中，使用共觸媒 Pt/Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂ 之電流密度 (Current Densities) 大約分別為一般相同 Pt 負載量的 Pt/C 及 PtCo/C 觸媒的 7 及 2.6 倍，如圖六 (a) 所示。此外，Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂ 載體之另一優點為，因 Pt 與 Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂ 擁有很強的金屬及載體相互作用 (SMSI)，使在電位循環掃描 (Potential Cycling) 期間，擁有極高穩定性，在 5,000 圈的循環電化學操作之後，Pt/Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂ 之活性衰退在 0.9 V 下僅 8%；而商業化 E-TEK



▲圖六 Pt/Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂ 與商業化 PtCo/C (E-TEK) 及 Pt/C (E-TEK) 觸媒之 (a) ORR 線性循環伏安極化曲線；(b) 5,000 圈穩定度測試前後於 0.9 V 下之電流密度比較圖。電極旋轉速度為 1,600 rpm，掃描速率為 1 mV/s 於 0.5 M H₂SO₄，25°C⁽⁴⁴⁾

Pt/C與E-TEK PtCo/C在5,000圈後其活性衰退在0.9 V下則高達50.6%與25.8%，如圖六(b)所示，也提升了觸媒在酸性和氧化的環境下，其內部結構與化學的穩定性及TiO₂氧化物的抗腐蝕性。

結 論

燃料電池之觸媒效能與價格在廣泛應用上仍然有很大的進步空間，在發展具有CO容忍度之觸媒上，降低CO於觸媒上之吸附強度、觸媒系統在反應過程中能否提供OH基以及其能釋出Pt活性位置的能力為主要之設計考量。另一方面，亦可思考改變甲醇之反應路徑以降低CO之產生。在氧氣還原觸媒上，合適之Pt d-Band Center位置與氧氣吸附能為改善ORR活性之重要指標。

觸媒之穩定性為改善燃料電池壽命之關鍵，除藉由非碳載體提供之強作用力來抑制Pt在操作過程中之聚集與溶解外，發展具有共催化特性之非碳載體來修飾觸媒之電子結構及提供雙功效能，更有效地改善觸媒之活性與穩定性，顯示非碳載體具有極大之潛力。然而，如何製備出能提供良好電子導電度與高表面積之非碳載體仍具有相當高之挑戰性。

參考文獻

1. S.M.M. Ehteshami, Q. Jia, A. Halder, S.H. Chan, S. Mukerjee, *Electrochim. Acta* 107 (2013) 155-163.
2. I. Fampiou, A. Ramasubramaniam, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 11927-11933.
3. Z. Liu, L. Ma, J. Zhang, K. Hongsirikarn, J.G. Goodwin Jr., *Catal. Rev.: Sci. & Eng.* 55 (2013) 255-288.
4. L. Hong et al, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 11074-11079.
5. A. Hassan, A. Carreras, J. Trincavelli, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources* 247 (2014) 712-720.
6. C.-T. Hsieh, Y.-S. Chang, K.-M. Yin, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 15478-15486.
7. T.A. Rocha, F. Ibanhi, F. Colmati, J. J. Linares, V.A. Paganin, E.R. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.* 43 (2013) 817-827.
8. Z. Liu, J.E. Hu, Q. Wang, K. Gaskell, A.I. Frenkel, G.S. Jackson, B. Eichhorn, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 6924-6925.
9. Z. Liu, G.S. Jackson, B.W. Eichhorn, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 3173-3176.
10. X.Cui, L. Guo, F. Cui, Q.i. He, J. Shi, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 4134-4138.
11. B. Wickman, M. Wesselmark, C. Lagergren, G. Lindbergh, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9496.
12. V.T. Thanh Ho, K.C. Pillai, H.-L. Chou, C.-J. Pan, J. Rick, W.-N. Su, B.-J. Hwang, J.-F. Lee, H.-S. Sheu, W.-T. Chuang, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 4194-4200.
13. D. Wang, C.V. Subban, H. Wang, E. Rus, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 10218-10220.
14. L. Zhang, J. Kim, J. Zhang, F. Nan, N. Gauquelin, G.A. Botton, P. He, R. Bashyam, S. Knights, *Appl. Energy* 103 (2013) 507-513.
15. D. Wang, C.V. Subban, H. Wang, E. Rus, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 10218-10220.
16. L. Zhang, J. Kim, J. Zhang, F. Nan, N. Gauquelin, G.A. Botton, P. He, R. Bashyam, S. Knights, *Applied Energy* 103 (2013) 507-513.
17. T. Page, R. Johnson, J. Hormes, S. Noding, B. Rambabu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 485 (2000) 34-41.
18. H. Uchida, K. Izumi, K. Aoki, M. Watanabe, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 1771-1779.
19. C. Dupont, Y. Jugnet, D. Loffreda, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 9129-9136.
20. D.-Y. Wang, H.-L. Chou, Y.-C. Lin, F.-J. Lai, C.-H. Chen, J.-F. Lee, B.-J. Hwang, C.-C. Chen, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 10011-10020.
21. A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, Y. Miyazaki, *Journal of Power Sources* 130 (2004) 42-49.
22. P. Piela, C. Eickes, E. Brosha, F. Garzon, P. Zelenay, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004) A2053-A2059.
23. Y.-J. Wang, D.P. Wilkinson, J. Zhang, *Chemical Reviews* 111 (2011) 7625-7651.

24. F.-J. Lai, H.-L. Chou, L.S. Sarma, D.-Y. Wang, Y.-C. Lin, J.-F. Lee, B.-J. Hwang, C.-C. Chen, *Nanoscale* 2 (2010) 573-581.
25. F.-J. Lai, L.S. Sarma, H.-L. Chou, D.-G. Liu, C.-A. Hsieh, J.-F. Lee, B.-J. Hwang, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 12674-12681.
26. V.R. Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, N.M. Markovic, *Science* 315 (2007) 493-497.
27. R. Yang, J. Leisch, P. Strasser, M.F. Toney, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 4712-4720.
28. F. Taufany, C.-J. Pan, H.-L. Chou, J. Rick, Y.-S. Chen, D.-G. Liu, J.-F. Lee, M.-T. Tang, B.-J. Hwang *Chemistry – A European Journal* 17 (2011) 10724-10735.
29. Y. Kang, C.B. Murray, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 7568-7569.
30. V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Nat Mater* 6 (2007) 241-247.
31. F.-J. Lai, W.-N. Su, L.S. Sarma, D.-G. Liu, C.-A. Hsieh, J.-F. Lee, B.-J. Hwang, *Chemistry – A European Journal* 16 (2010) 4602-4611.
32. S. Chen, P.J. Ferreira, W. Sheng, N. Yabuuchi, L.F. Allard, Y. Shao-Horn, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 13818-13819.
33. J. Kim, Y. Lee, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 4996-4997.
34. J. Zhang, M.B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R.R. Adzic, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 2132-2135.
35. J. Zhang, Y. Mo, M.B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R.R. Adzic, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 10955-10964.
36. K. Sasaki, J.X. Wang, H. Naohara, N. Marinkovic, K. More, H. Inada, R.R. Adzic, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2645-2652.
37. K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y.M. Choi, P. Liu, M.B. Vukmirovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 8602-8607.
38. F. Taufany, C.-J. Pan, J. Rick, H.-L. Chou, M.-C. Tsai, B.-J. Hwang, D.-G. Liu, J.-F. Lee, M.-T. Tang, Y.-C. Lee, C.-I. Chen, *ACS Nano* 5 (2011) 9370-9381.
39. D.H. Lim, W.J. Lee, J. Wheldon, N.L. Macy, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B862.
40. R.R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, M. Shao, J.X. Wang, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, J.A. Valerio, F. Uribe, *Top. Catal.* 46 (2007) 249.
41. K. Lee, J.J. Zhang, H.J. Wang, D.P. Wilkinson, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 507.
42. J.G. Zhou, X.T. Zhou, X.H. Sun, R.Y. Li, M. Murphy, Z.F. Ding, X.L. Sun, T.K. Sham, *Chem. Phys. Lett.* 437 (2007) 229.
43. A. Rabis, P. Rodriguez, T.J. Schmidt, *ACS Catalysis* 2 (2012) 864-890.
44. V.T.T. Ho, C.-J. Pan, J. Rick, W.-N. Su, B.-J. Hwang, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 11716-11724.
45. Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 46.
46. T. Ioroi, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, K. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B321.
47. K.-W. Park, K.-S. Seol, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 2256-2260.