

(21)申請案號：099134045

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 06 日

(51)Int. Cl.：

B01J23/42 (2006.01)**B01J23/46 (2006.01)****B01J35/02 (2006.01)****B01J37/00 (2006.01)**

(71)申請人：國立清華大學(中華民國) NATIONAL TSING HUA UNIVERSITY (TW)

新竹市光復路 2 段 101 號

(72)發明人：林滄浪 LIN, TSANG LANG (TW)；陳燦耀 CHEN, TSAN YAO (TW)；吳俊毅 WU, CHIUN YI (TW)

(74)代理人：王正利

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：5 共 23 頁

(54)名稱

具有核殼結構之觸媒、製造方法及其應用

A NOVEL RU_{CORE}-PT_{SHELL} NANOCATALYSTS STRUCTURE, PROCESS FOR THE PREPARATION AND USE THEREOF

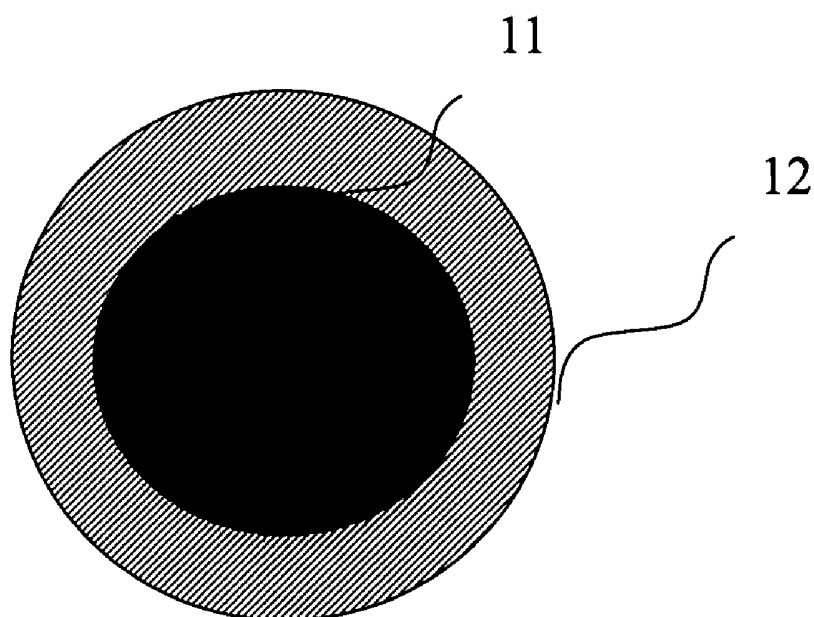
(57)摘要

本發明揭露一種具有核殼結構之觸媒、製造方法及其應用，以使該觸媒具有以鈦(Ru)金屬作為核心，外層均勻覆蓋鉑(Pt)金屬作為外殼，且該鉑金屬外殼之厚度只有 1~3 原子層的厚度。於燃料電池或太陽能電池中使用本發明之觸媒，可提升能量轉換的效能。

10：觸媒

11：鈦金屬核

12：鉑金屬外殼



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種觸媒，尤指一種使用於太陽能電池或燃料電池上，以提升能量轉換效率之具有核殼結構之觸媒，包括其製造方法和應用。

【先前技術】

按，觸媒是一種化學物質，本身能降低化學反應所需要的能量(活化能)而促進化學反應的發生或加速反應的速率，但本身卻不發生變化。奈米材料乃指其尺寸介於 1~100 nm 而言，因其尺寸小、比表面積大及量子尺寸效應，使之具有一般塊材所不具備之特殊性能，即於光吸收、敏感、催化及其它特性等方面展現出引人注目之應用前景。金屬奈米粒子由於其具有與塊材截然不同的性質，近年來成為最熱門的研究課題之一。其中，奈米粒子具有相當大的比表面積，故其在觸媒上的應用相當受到矚目。而二元金屬奈米粒子加上了成分與結構的變化，而使得更有改進其觸媒性質的潛力。

薄膜燃料電池一般以鉑為陰極觸媒用以促進氧氣或空氣之還原反應，而以鉑合金為陽極觸媒用以促進燃料(例如氫氣及甲醇水溶液)之氧化反應。使用鉑合金為陽極觸媒之目的乃在避免於低溫環境(<100°C)下操作由一氧化碳或其它甲醇氧化反應中間產物所造成之觸媒毒化現象，此乃薄膜燃料電池重要關鍵技術之一。其

中，二元之鉑鈦(Pt-Ru)合金乃是最被普遍試驗使用之陽極觸媒，而其他多元合金(例如 Pt-Ru-Rh 及 Pt-Ru-Rh-Ir)則為目前研究開發之重點，期能比二元之 Pt-Ru 合金有更佳觸媒效率及抗毒能力。觸媒之製作，除了顆粒大小適中及分散度良好外，其重點為鉑合金電化學觸媒必須有適當的組成，例如 Pt-Ru 具有 Pt:Ru = 1:1 之原子數比，觸媒性能較佳。

一般而言，鉑合金電化學觸媒之製作，當今之工藝技術乃以具導電性之碳黑粉末(例如美國 Cabot 公司生產之 Vulcan XC72)為主要載體。主要除了價格便宜外，其質輕及顆粒小的特性，也有助於爾後電極或電極薄膜組合(Membrane Electrode Assembly, MEA)之製作。

但現在一般薄膜燃料電池或太陽能電池使用之鉑合金電化學觸媒尚未臻於完善，主要乃在於其提高的能量轉換效率效果不甚理想，故難以堪稱實用。因此如何在不增加太多成本的前提下，又使觸媒能夠增加薄膜燃料電池或太陽能電池的能量轉換效率，實為一具有意義的思考方向。

【發明內容】

由是，本發明之主要目的，即在於提供一種具有核殼結構之觸媒、製造方法和應用，以達到增加能量轉換效率之功效者。

為達上述目的，本發明之技術實現如下：

一種具有核殼結構之觸媒，係包含有：一以鈦金屬作為核心



之鈳金屬核；以及一鉑金屬外殼，係覆蓋於該鈳金屬核外層，且該鉑金屬外殼之厚度係為1至3原子層的厚度。

在本發明之另一實施例中，揭示一種具有核殼結構之觸媒製造方法，係包含下列步驟：(a) 將三氯化鈳加入乙二醇中，形成一第一物質，並將聚乙炔吡咯烷酮加入乙二醇中後形成一第二物質；(b) 將該第一物質與該第二物質混合後形成一第三物質；(c) 將該第三物質加熱至一第一溫度後，同時通氮氣於該第三物質中流動；(d)將該第三物質混合該第二物質、氯鉑酸溶劑以及乙二醇，以形成一第四物質；以及(e)將該第四物質加熱至一第二溫度，同時通氮氣流動以形成該具有核殼結構之觸媒。

於上述的步驟(a)中，更包含利用一超音波震盪機在室溫下將三氯化鈳與乙二醇震盪一第一時間的步驟，以形成該第一物質；其中該第一時間為 60 分鐘。

於上述的步驟(a)中，更包含在室溫下以一第一速度攪動聚乙炔吡咯烷酮與乙二醇一第二時間的步驟，以形成該第二物質；其中該第二時間為 30 分鐘，且該第一速度為 500rpm。

於上述的步驟(b)中，更包含在室溫下以一第二速度攪動第一物質與該第二物質一第三時間的步驟，且該第二速度為 500rpm，該第三時間為 30 分鐘。

於上述的步驟(c)中，更包含於該第一溫度下將該第三物質以一第三速度進行攪動的步驟；其中該第一溫度為 140°C 至 180°C，該第三速度為 120 rpm。

於上述的步驟(c)中，更包含通氮氣於該第三物質中流動至少一第四時間的步驟，且該第四時間為 2 小時。

於上述的步驟(c)中，更包含將該第三物質加入丙酮內，並等待該第三物質凝結後再移除丙酮的步驟。

於上述的步驟(c)中，其中，該丙酮體積為該第三物質體積的 10 倍。

於上述的步驟(c)中，更包含將該第三物質加入乙醇中，並等待該第三物質重新分散的步驟。

【實施方式】

目前燃料電池使用的氫大部分是透過重組反應(reforming)提煉自石化燃料，其中的一個重要步驟是先使用觸媒優先清除氫中的 CO(PROX)，因為 CO(一氧化碳)的存在會使燃料電池中昂貴的鉑觸媒失去效用。以傳統方法製作的觸媒含有鈳及鉑，必須加熱至 70°C 才可發生 PROX 反應，但相同元素製成上述的核殼(core-shell)奈米微粒後，在室溫下即可進行活化反應，可節省更多能源。

第 1 圖為 CO 氧化反應中的濃度示意圖，如圖所示：當溫度為 40°C 時，使用鈳鉑合金觸媒的 CO 氧化反應效能僅約 10%而已，但使用鈳鉑核殼觸媒的 CO 氧化反應效能即高達約 80%，效能大幅提高。此反應的成功因素有二，一是這種核殼奈米結構聚合物的製作方法能將確切份量的元素(即鉑)精確地包覆在特定的鈳原



子上。與純鉑相比，這種特殊奈米結構表面承載的 CO 明顯少了，因此騰出更多空位，讓氧氣進來反應。第二個原因是名為「氫輔助 CO 氧化」(hydrogen-assisted CO oxidation)的新反應機制，它利用氫原子攻擊氧分子，並生成中間產物過氧 X 基(hydroperoxy)，結果更容易產生氧原子。氧原子會選擇性地與 CO 反應生成 CO₂，導致有比純鉑時還多的氫供電池使用。本發明即鎖定鈦-鉑為理想的核殼觸媒，並以新製程產生的鈦-鉑奈米結構迥異於傳統的鈦-鉑塊材結構。

此外，由第 1 圖中得知，使用鈦鉑核殼觸媒相對於使用鈦鉑合金觸媒來說，是在可以在較低的溫度就進行觸媒的反應，因此在室溫環境就可以使用，在室溫或相對低溫就可隨時立即提供充足電力輸出，不用等待電池溫度升高。使用鈦鉑核殼觸媒的燃料電池具高效能及室溫燃料電池的應用特性，產業應用面上也相對較好。

參閱第 2 圖，係為本發明具有核殼結構之觸媒之結構圖，如圖所示：本發明具有核殼結構之觸媒 10，主要由一鈦金屬作為核心之鈦金屬核 11 以及一鉑金屬外殼 12 所構成。該鉑金屬外殼 12 係覆蓋於該鈦金屬核 11 外層，且該鉑金屬外殼 12 之厚度係為 1 至 3 原子層的厚度。

於本發明中選擇鉑金屬外殼 12 之厚度係為 1 至 3 層原子的厚度，乃是經過不斷的實驗與驗證而得。參閱第 3 圖，係為觸媒中鉑/鈦金屬成本百分比與直接甲醇電池(DMFC)之驅始電壓之關係

曲線圖，如圖所示：當第 1 圖中之觸媒 10 具有一個鈳金屬核 11 以及一層鉑金屬厚度之外殼 12 時(即“鉑/鈳 = 1.0”、觸媒 10 中鉑金屬所佔的比例為 50%)，在常溫下，直接甲醇電池(DMFC)將不需要驅始電壓(Voc)即可開始反應。當觸媒 10 具有一個鈳金屬核 11 以及二層鉑金屬厚度之外殼 12 時(即“鉑/鈳 = 2.0”、觸媒 10 中鉑金屬所佔的比例為 66.67%)，在常溫下，直接甲醇電池(DMFC)需要約為 60mV 的驅始電壓(Voc)才可開始反應。當觸媒 10 具有一個鈳金屬核 11 以及三層鉑金屬厚度之外殼 12 時(即“鉑/鈳 = 3.0”、觸媒 10 中鉑金屬所佔的比例為 75%)，在常溫下，直接甲醇電池(DMFC)需要約為 210mV 的驅始電壓(Voc)才可開始反應。而當觸媒 10 為純鉑奈米粒子時(即觸媒 10 中鉑金屬所佔的比例為 100%)，在常溫下，直接甲醇電池(DMFC)需要約為 230mV 的驅始電壓(Voc)才可開始反應。

由第 3 圖中可得知，當本發明觸媒之鉑/鈳成分比例為 1.0 時，由於其結構特性，其驅始電壓(Voc)最低，甚至於室溫下時，可以直接啟動燃料電池或太陽能電池；之後的驅始電壓(Voc)依序為鉑/鈳成分比例為 2.0、鉑/鈳成分比例為 3.0 以及習用之純鉑奈米粒子，可證明使用本發明具有核殼結構之觸媒在鉑/鈳成分比例為 1.0 到 3.0 時，驅始電壓(Voc)部分較一般使用純鉑奈米粒子之觸媒更低，效能明顯較好，未來在產業的應用面將更為廣泛，如應用於太陽能電池之電極內或其他種類之電池內等等。

第 4 圖為本發明具有核殼結構之觸媒製造方法流程圖，如圖

所示：在製造本發明具有核殼結構之觸媒前，首先必須準備六氯鉑 ($\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, $[\text{Pt}]^{4+}$)、三氯化釕 ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99%, $[\text{Ru}]^{3+}$)、乙二醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4$, EG)、乙醇 (Ethanol, EtOH)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, Polyvinylpyrrolidone) 以及丙酮 (Acetone) 等先驅物，這些先驅物都可於市面上輕易添購到。本發明之製造方法最後就是要直接將鉑原子還原於釕奈米粒子之上，因此包含許多氧化還原的過程。

在製造本發明具有核殼結構之觸媒時，首先，需要將三氯化釕加入乙二醇中，以形成一第一物質，並將聚乙烯吡咯烷酮加入乙二醇中後形成一第二物質 (步驟 S1)，其中，該第一物質即為釕離子 (Ru^{3+})，該第二物質即為聚乙烯吡咯烷酮乙二醇溶液 (N-PVP / EG)。隨後，將該第一物質 (Ru^{3+}) 與該第二物質 (N-PVP / EG) 混合後形成一第三物質 (步驟 S2)，並將該第三物質加熱至一第一溫度後，再通氮氣於該第三物質中流動 (步驟 S3)，其中，該第三物質即為聚乙烯吡咯烷酮釕乙二醇溶液 (PVP- $[\text{Ru}]^{3+}$ / EG)。之後，將該第三物質加入丙酮內，並等待該第三物質凝結後再移除丙酮 (步驟 S4)，以得到凝結狀態之第三物質。待得到凝結狀態之第三物質後，可將該第三物質加入乙醇中，並等待該第三物質重新分散形成一第四物質 (步驟 S5)，其中，該第四物質即為聚乙烯吡咯烷酮釕核乙醇溶液 (PVP-RuCore / EtOH)。隨後，將該第四物質混合該第二物質，以形成一第五物質後，其中的第五物質即為包覆有 PVP 高分子層之釕金屬奈米粒子，可作為本發明觸媒中之釕金屬核。

在步驟 S1 到步驟 S5 中係用於製作鈎金屬核，於接下來的步驟中，則是要將鉑原子還原於鈎金屬核之上。

欲將鉑原子還原於鈎金屬核之上時，首先，需要將氯鉑酸溶劑加入乙二醇，以形成一第六物質(步驟 S6)，其中，該第六物質即為聚乙烯吡咯烷酮鉑乙二醇溶液(PVP-[Pt]⁴⁺/EG)。隨後，將該第五物質加入該第六物質，以形成一第七物質(步驟 S7)，最後再將該第七物質加熱至一第二溫度，再通氮氣流動以形成該具有核殼結構之觸媒(步驟 S8)。

為使上述的步驟執行速度增快，故於步驟(S1)中，更包含利用一超音波震盪機在室溫下將三氯化鈎與乙二醇震盪一第一時間的步驟，以形成該第一物質；其中該第一時間為 60 分鐘。於上述的步驟(S1)中，更包含在室溫下以一第一速度攪動聚乙烯吡咯烷酮與乙二醇一第二時間的步驟，以形成該第二物質；其中該第二時間為 30 分鐘，且該第一速度為 500rpm。於上述的步驟(S2)中，更包含在室溫下以一第二速度攪動第一物質與該第二物質一第三時間的步驟，且該第二速度為 500rpm，該第三時間為 30 分鐘。於上述的步驟(S3)中，更包含於該第一溫度下將該第三物質以一第三速度進行攪動的步驟；其中該第一溫度為 140°C 至 180°C，該第三速度為 120 rpm。於上述的步驟(S3)中，更包含通氮氣於該第三物質中流動至少一第四時間的步驟，且該第四時間為 2 小時。於上述的步驟(S4)中，其中，該丙酮體積為該第三物質體積的 10 倍。於上述的步驟(S5)中，更包含於室溫下將該第四物質與該第二物質以

一第四速度攪動一第五時間的步驟；其中該第四速度為 500rpm，且該第五時間為 30 分鐘。於上述的步驟(S6)中，更包含於室溫下將氯鉑酸溶劑與乙二醇以一第五速度攪動一第六時間的步驟；其中該第五速度為 500rpm，且該第六時間為 30 分鐘。於上述的步驟(S7)中，更包含於室溫下將該第五物質與該第六物質以一第六速度攪動一第七時間的步驟；其中該第六速度為 500rpm，且該第七時間為 20 至 30 分鐘。於上述的步驟(S8)中，其中，該第二溫度為 140°C 至 180°C。於上述的步驟(S8)中，更包含於該第一溫度下，將該第七物質一第七速度攪動一第八時間的步驟；其中該第七速度為 120rpm，且該第八時間為 2 小時。

為調變覆蓋於鈦金屬核外之鉑金屬外殼厚度為 1 至 3 原子層的厚度，可以使用不同劑量的氯鉑酸溶劑(189.0 到 567.0 mg)來調變鉑金屬外殼的厚度。而在完成上述所有步驟後，於丙酮中會包含有深棕色的蠟狀粉末，並如泥漿般的再散佈於乙醇中，作為陽極的觸媒使用。

由於小角度 X 光散射儀 (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) 為一種非破壞性研究材料微結構或微粒大小與型態的技術，其主要可用於探討材料內部因型態微結構不同造成密度不同的微細區域，並且對此微小尺度下的變化能夠有相當精確的量測結果；且藉由分析材料對 X 光的散射特性，即可獲得材料內部結構的資訊，以作為分析材料內部於奈米範圍內的型態，結構，粒徑分佈和動力學等的研究與探討。因此，為證實本發明確實具有

核殼結構之觸媒粒子，因此具有提升能量轉換的效能，故將使用小角度 X 光散射儀 SAXS 來進行驗證。

參閱第 5 圖，為使用小角度 X 光散射儀測得之具有核殼結構之奈米觸媒粒子散射關係曲線圖，即將本發明之具有核殼結構之觸媒混入聚乙烯吡咯烷酮 PVP 水溶液中，圖中之 q 為 X 光散射向量(大致正比於散射角度)， $I(q)$ 為觸媒粒子對 X 光之散射強度隨散射向量 q 的變化。由第 5 圖中得知，在相同的散射程度下，當鉑金屬外殼-鈦金屬核觸媒中的鉑金屬厚度比例增加時，即將 $Pt/Ru=1.0$ 轉變成 $Pt/Ru=3.0$ 的程度時，X 光散射的干涉峰會移向較小 q 值的位置。表一為對應第 5 圖之使用小角度 X 光散射儀測得之具有核殼結構觸媒粒子結構參數表，由表一中得知鈦金屬核 $R_C(A)$ 的半徑為 $15.7\sim 15.9\text{\AA}$ ，且當 Pt/Ru (鉑金屬外殼/鈦金屬核比例)由 1.0 轉變成 3.0 時，觸媒之整體半徑由 $20.1\text{\AA}$ 變為 $25.6\text{\AA}$ 。 $T_s(A)$ 為鉑金屬外殼的厚度，一層的鉑金屬晶體厚度約為 $2.7\text{\AA}$ ，可估算出 Pt 殼層的原子層數 AL_s ，而 P 則為觸媒粒子的粒徑分佈的分散度(polydispersity)。

表一

Pt/Ru	$R_C (\text{\AA})$	$R_{NPs} (\text{\AA})$	$T_s (\text{\AA})$	AL_s	P
Ru NPs	15.7	15.7	0	0	0.1
1.0	15.9	20.1	4.2	1.5	0.08
2.0	15.7	23.2	7.5	2.7	0.07
3.0	15.7	25.6	9.9	3.6	0.08
Pt NPs	---	20.8	---	---	0.27

表二為燃料電池轉換效能比較表，由表二中可看出當鉑金屬外殼的厚度是 1.5 層原子時，燃料電池轉換效能(ΔIP)提升 48.3%，提升顯著，但當鉑金屬外殼厚度為 3.6 原子層厚度時，效能只提昇 8.3%，和全部使用鉑金屬，不用鈳金屬當核心結構時效果非常相近(單純使用鉑金屬當觸媒時效果亦差不多 8%)。因此可證明本發明具有核殼結構之奈米觸媒粒子於鉑金屬外殼厚度為 1~3 原子層的厚度時，可大幅提升能量轉換的效能，而且當層數越低時，其效能越高。

表二

Pt (ALs)	η ($\text{\AA}^2$)*1019	$\Delta \eta$ (%)	ΔIP (%)	IP area (mC)	IP
1.5	8.1	55.7	48.3	9.4	28.1
2.7	6.6	26.9	24.7	7.9	22.5
3.6	5.7	9.6	8.3	6.9	20.5
Pt NPs	5.2	Standard	Standard	6.3	27.7

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為 CO 氧化反應中的濃度示意圖。

第 2 圖為本發明具有核殼結構之觸媒之結構圖。

第 3 圖為觸媒中鉑/鈳金屬成本百分比與直接甲醇電池(DMFC)
之驅始電壓之關係曲線圖。

第 4 圖為本發明具有核殼結構之觸媒製造方法流程圖。

第 5 圖為為使用小角度 X 光繞射儀 SAXS 測得之雙奈米粒子觸
媒散射關係曲線圖。

【主要元件符號說明】

10: 觸媒

11: 鈳金屬核

12: 鉑金屬外殼

S1~S8: 步驟

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99134048

B01J 27/42 (2006.01)

※ 申請日：2009.12.06

※IPC 分類：B01J 27/46 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01J 27/42 (2006.01)

具有核殼結構之觸媒、製造方法及其應用

B01J 27/46 (2006.01)

A novel Ru_{Core}-Pt_{shell} nanocatalysts structure, process for the preparation and use thereof

二、中文發明摘要：

本發明揭露一種具有核殼結構之觸媒、製造方法及其應用，以使該觸媒具有以鈦(Ru)金屬作為核心，外層均勻覆蓋鉑(Pt)金屬作為外殼，且該鉑金屬外殼之厚度只有 1~3 原子層的厚度。於燃料電池或太陽能電池中使用本發明之觸媒，可提升能量轉換的效能。

三、英文發明摘要：

Ru_{Core}-Pt_{shell} nanocatalysts with 1~3 atomic layers of Pt-shell were developed for enhancing the catalytic activities. Uniform atomic layers of Pt were successfully deposited on the core nanoparticles. Using such nanocatalysts as the cathode of the dye-sensitized solar cell (DSSC), the efficiency of DSSC can be significantly increased. For direct methanol fuel cell (DMFC) applications, much higher performance can also be achieved by using such Ru_{Core}-Pt_{shell} nanocatalysts.

七、申請專利範圍：

1. 一種具有核殼結構之觸媒，係包含有：
 - 一以鈀金屬作為核心之鈀金屬核；以及
 - 一鉑金屬外殼，係覆蓋於該鈀金屬核外層，且該鉑金屬外殼之厚度係為 1 至 3 原子層的厚度。
2. 根據請求項 1 之具有核殼結構之觸媒，其中，該具有核殼結構之觸媒係配置於一燃料電池或一太陽能電池內使用。
3. 根據請求項 2 之具有核殼結構之觸媒，其中，該具有核殼結構之觸媒係配置於該太陽能電池之電極內使用。
4. 根據請求項 2 之具有核殼結構之觸媒，其中，當該鉑金屬外殼之厚度係為 1 原子層的厚度時，該燃料電池係於室溫下直接被啟動。
5. 一種具有核殼結構之觸媒製造方法，係包含下列步驟：
 - (a) 將三氯化鈀加入乙二醇中，形成一第一物質，並將聚乙烯吡咯烷酮加入乙二醇中後形成一第二物質；
 - (b) 將該第一物質與該第二物質混合後形成一第三物質；
 - (c) 將該第三物質加熱至一第一溫度後，同時通氮氣於該第三物質中流動；
 - (d) 將該第三物質混合該第二物質、氯鉑酸溶劑以及乙二醇，以形成一第四物質；以及
 - (e) 將該第四物質加熱至一第二溫度，同時通氮氣流動以形成該具有核殼結構之觸媒。

6. 根據請求項 5 之具有核殼結構之觸媒製造方法，於上述的步驟 (a) 中，更包含利用一超音波震盪機在室溫下將三氯化釕與乙二醇震盪一第一時間的步驟，以形成該第一物質，且該第一時間為 60 分鐘。
7. 根據請求項 5 之具有核殼結構之觸媒製造方法，於上述的步驟 (a) 中，更包含在室溫下以一第一速度攪動聚乙烯吡咯烷酮與乙二醇一第二時間的步驟，以形成該第二物質，且該第二時間為 30 分鐘，且該第一速度為 500rpm。
8. 根據請求項 5 之具有核殼結構之觸媒製造方法，於上述的步驟 (b) 中，更包含在室溫下以一第二速度攪動第一物質與該第二物質一第三時間的步驟以形成第三物質，且該第二速度為 500rpm，該第三時間為 30 分鐘。
9. 根據請求項 5 之具有核殼結構之觸媒製造方法，於上述的步驟 (c) 中，更包含於該第一溫度下將該第三物質以一第三速度進行攪動的步驟，且該第一溫度為 140°C 至 180°C ，該第三速度為 120 rpm。
10. 根據請求項 5 之具有核殼結構之觸媒製造方法，於上述的步驟 (c) 中，更包含通氮氣於該第三物質中流動至少一第四時間的步驟，且該第四時間為 2 小時。
11. 根據請求項 5 之具有核殼結構之觸媒製造方法，於上述的步驟 (h) 中，更包含於室溫下將該第三物質、氯鉑酸溶劑與乙二醇以一第四速度攪動一第五時間的步驟以形成第四物質，且該第四

速度為 500rpm，且該第五時間為 30 分鐘。

12. 根據請求項 5 之具有核殼結構之觸媒製造方法，於上述的步驟 (d) 中，更包含於將該第四物質、於第二溫度下通氮氣於該第四物質中流動以一第五速度攪動一第六時間的步驟；其中該第五速度為 120rpm，且該第六時間為兩小時。
13. 根據請求項 5 之具有核殼結構之觸媒製造方法，其中，該第二溫度為 140°C 至 180°C。
14. 根據請求項 5 之具有核殼結構之觸媒製造方法，於上述的步驟 (c) 中，更包含將該第三物質加入丙酮內，並等待該第三物質凝結後再移除丙酮的步驟。
15. 根據請求項 5 之具有核殼結構之觸媒製造方法，於上述的步驟 (c) 中，更包含將該第三物質加入丙酮內，並等待該第三物質凝結後再移除丙酮的步驟。
16. 根據請求項 15 之具有核殼結構之觸媒製造方法，其中，該丙酮體積為該第三物質體積的 10 倍。
17. 根據請求項 5 之具有核殼結構之觸媒製造方法，於上述的步驟 (c) 中，更包含將該第三物質加入乙醇中，並等待該第三物質重新分散的步驟。

八、圖式：

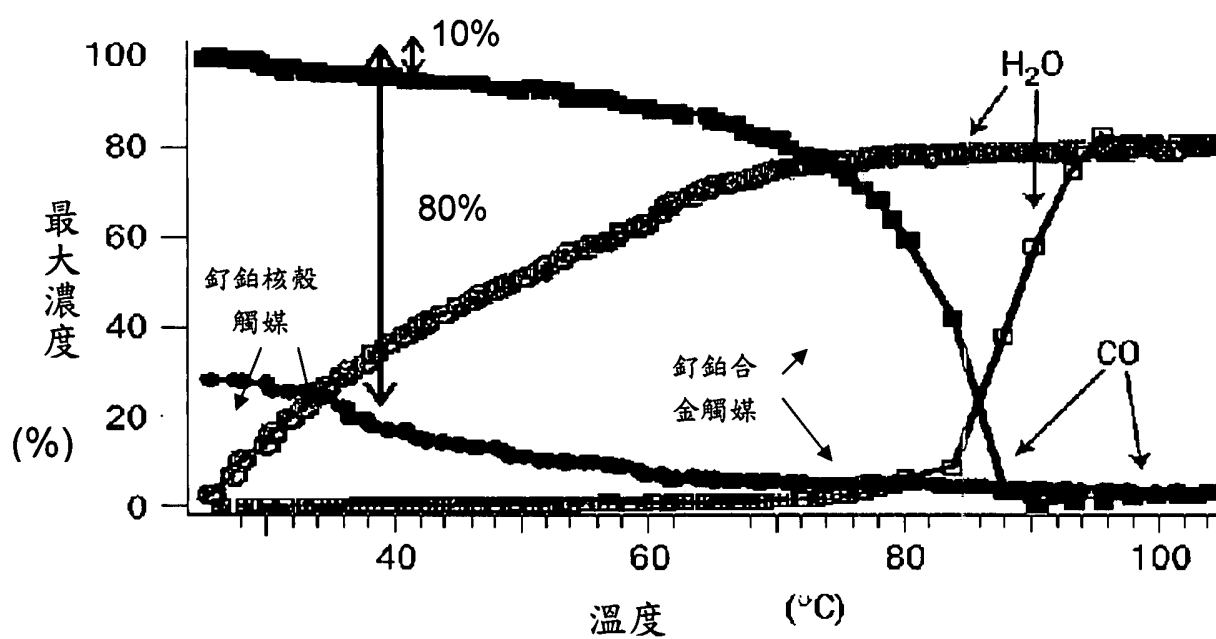


圖 1

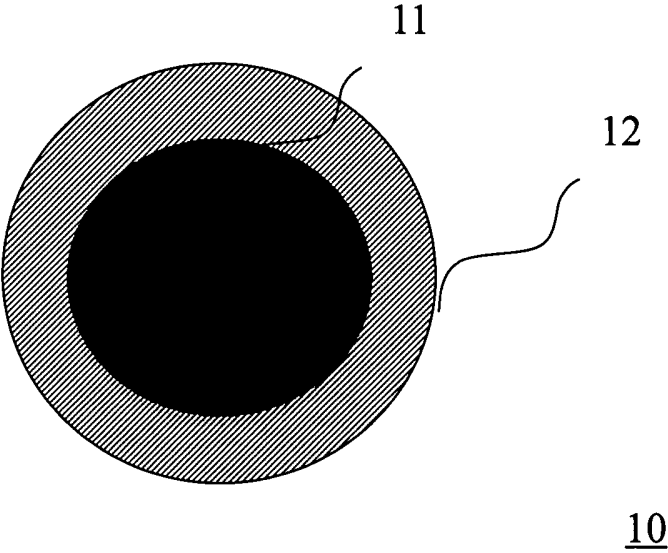


圖 2

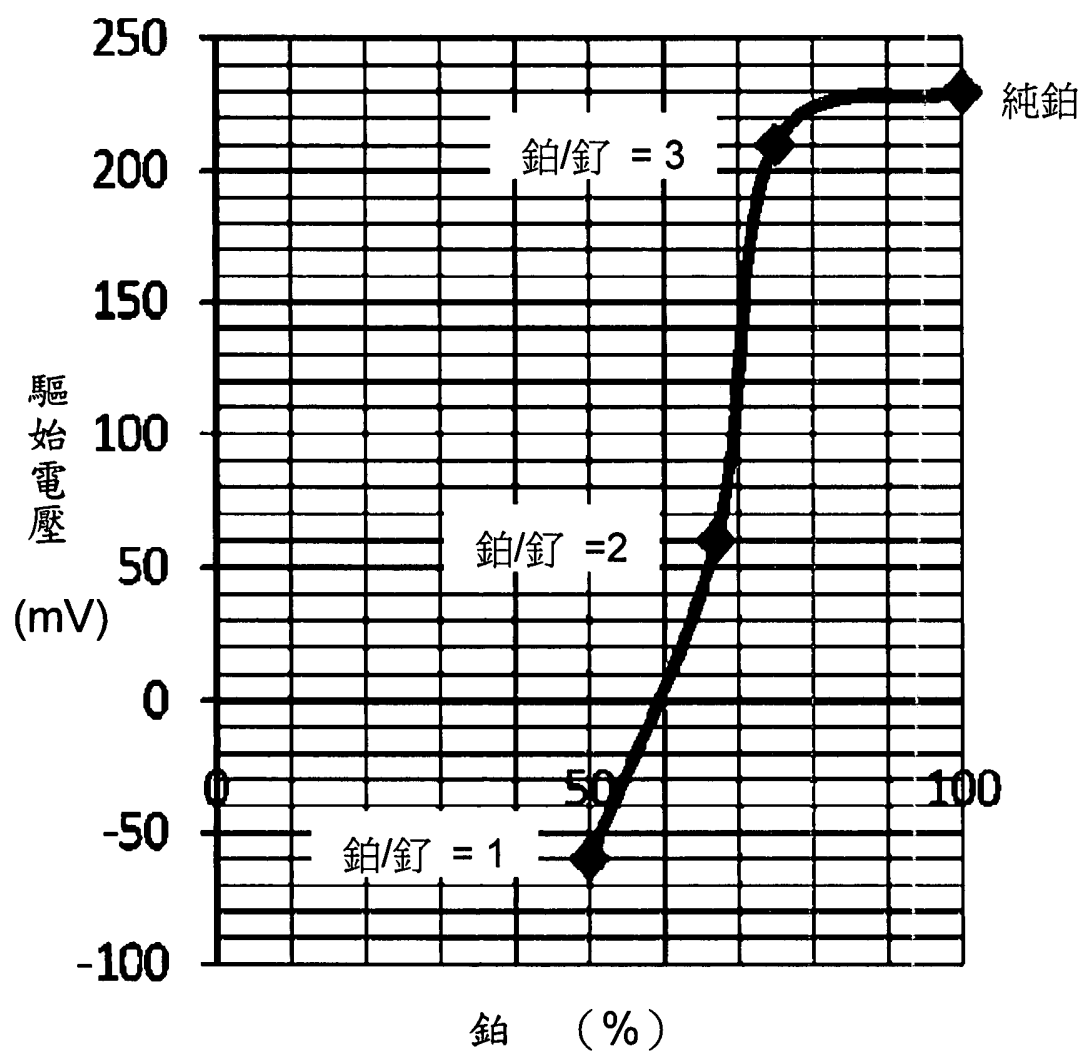


圖 3

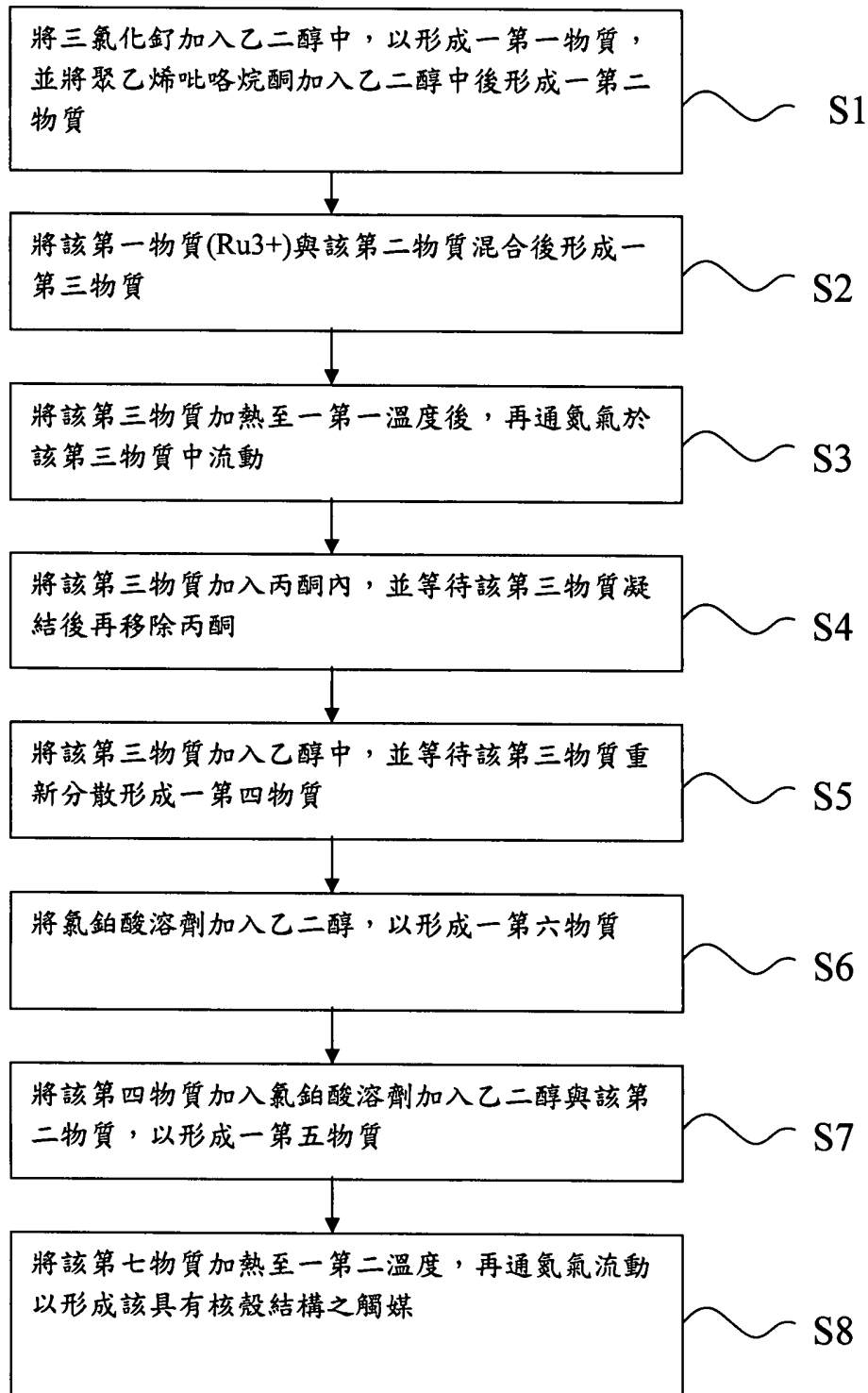


圖 4

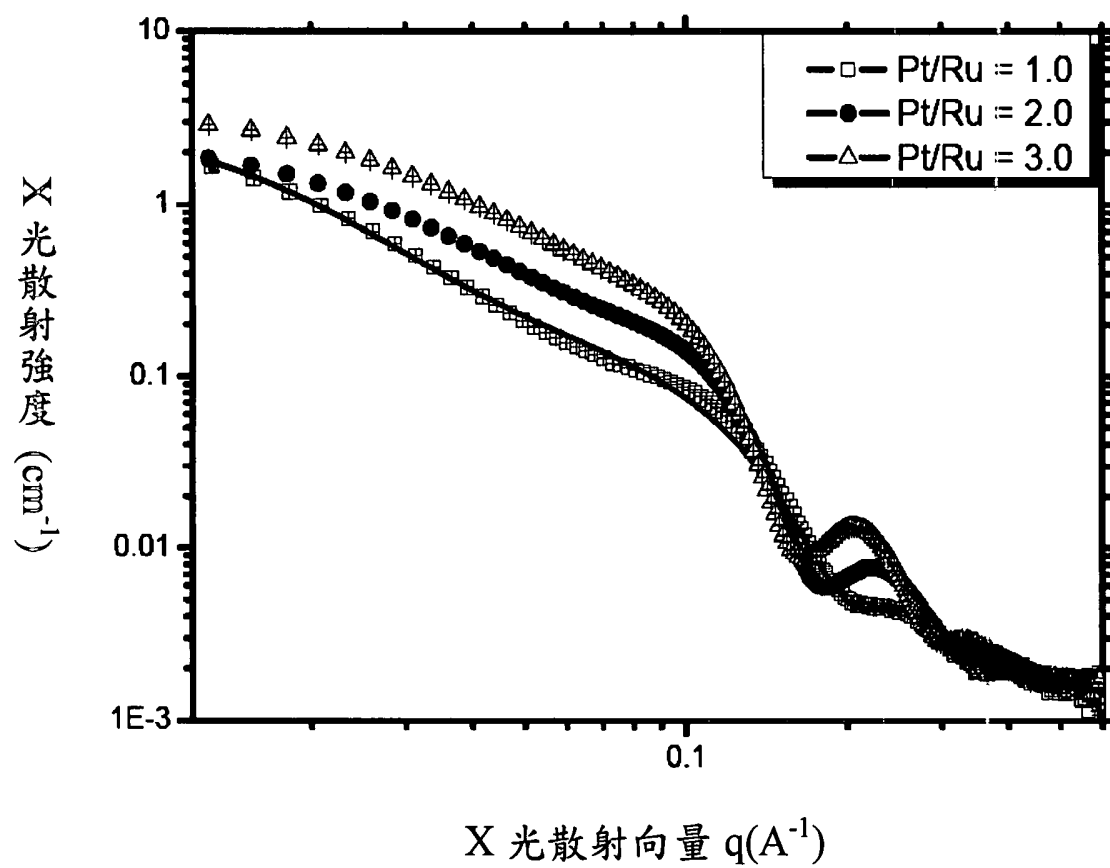


圖 5

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10: 觸媒

11: 釐金屬核

12: 鉑金屬外殼

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

