

第三章 實驗方法

本實驗重點在於比較以不同的披覆方式將鉑分佈於碳管表面的性能優劣，所用的方法有物理濺鍍以及聚醇法兩種不同的披覆製程。並期望藉著碳管的高表面積、特殊的物理性質，能大量的增加鉑觸媒的反應面積。因本實驗所製作的是陰極電極層，故電催化劑只使用單一鉑觸媒。

觸媒分析方法則分為形貌觀測與電化學分析兩個部分。形貌分析是使用穿透式電子顯微鏡、掃描式電子顯微鏡、X 光繞射三種儀器來觀測鉑觸媒吸附在碳管管壁上的形貌。電化學分析則是使用恆電位儀來進行循環伏安法的檢測，此方法藉由觀測鉑顆粒吸附、脫附氫氣以及氧化甲醇水溶液的能力，來計算出有效使用的鉑顆粒比率。圖 3-1 為實驗主要步驟的流程圖。

本實驗中所使用的試片基材為 E-TEK 碳布。相較於由高分子組成的質子交換膜，碳布的性質較佳且能耐高溫，故以碳布作為氣體擴散層，並在碳布上成長碳管作為觸媒載體。

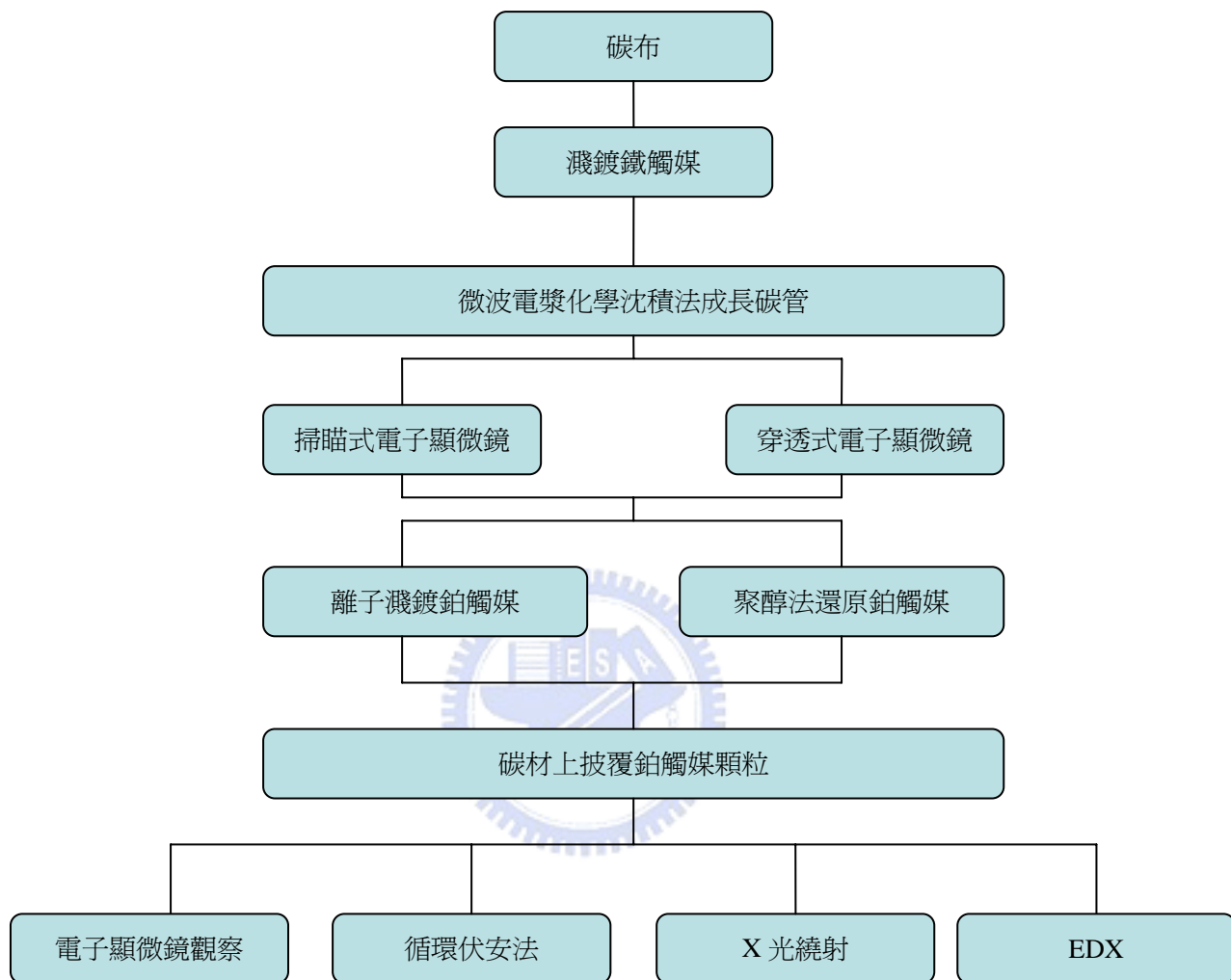


圖 3-1 實驗步驟流程圖

3-1 於基材上成長奈米碳管

首先利用離子濺鍍沈積(ion beam sputter deposition; IBSD)的方式，於碳布表面濺鍍上鐵原子來作為成長碳管的觸媒，並藉由控制濺鍍的時間長短，來形成不同厚度的觸媒層，進而形成管徑大小不同的碳管。

接下來使用微波電漿化學沈積法(MPECVD)分別於碳布表面成長碳管。首先先將 1cm^2 大小的碳布置於腔體中，並將有濺鍍鐵觸媒的那一面朝下，接著用機械幫浦將壓力抽至 10^{-2} torr 後，再通入 90 sccm 的氫氣與 30 sccm 的甲烷做為反應氣體，當反應氣體的總壓力達到 10 torr 後，我們將微波功率調整到 300W 來產生約 600°C 的電漿進行沈積反應。此時適當的調整滑桿使試片能夠整個處於電漿球正下方，當試片反應 20 分鐘後，便可關掉電漿取出試片。

3-2 於碳管上披覆鉑觸媒

接著將表面分佈滿均勻碳管的碳布，分別以離子濺鍍與聚醇法的方式，於碳管表面披覆上一層均勻的鉑顆粒，這樣便形成了 DMFC 的陰極電極層(氣體擴散層-碳布；觸媒層-碳管與鉑顆粒)

在離子濺鍍這個步驟，我們利用直流濺鍍機於試片表面鍍上均勻的鉑顆粒，使用的電流大小為 20mA，試片大小為 1cm^2 。而我們藉著改變濺鍍的時間長短來控制鉑顆粒的大小與含量，濺鍍的時間分別為 300 秒、600 秒、900 秒。離子濺鍍方法的好處在於製程簡單，且較容易得到顆粒大小一致的觸媒顆粒，而且鉑顆粒不易氧化，故濺鍍後不需進行純化這個步驟。

聚醇法還原鉑顆粒^[31]的方法為，將 25ml $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 0.01M 水溶液，與 25mL 的乙烯乙二醇(EG solution)水溶液混合，再加入 PVP-4000 來限制鉑顆粒成長，接著放入離心機震盪 10 分鐘，使溶液均勻混合。此時將表面佈滿碳管的碳布置入溶液中，並加熱至 200°C 保持 20 分鐘，如此試片表面的碳管便已經佈滿分佈均勻的鉑顆粒，接著我們以丙酮沖洗試片，再放入爐管中加熱至 100°C 並維持八小時來烘乾試片。反應後剩餘的溶液經過分析後，發現仍有許多鉑觸媒顆粒懸浮於其中。這個方法則是藉由改變溶液濃度來控制所披覆鉑顆粒的大小。此方法雖能在內部碳管表面披覆上觸媒顆粒，但卻會有高分

子雜質殘留在試片上，且製程步驟較為麻煩。

3-3 分析儀器

3-3-1 掃瞄式電子顯微鏡

掃瞄式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy ; SEM)廣泛地使用於觀察各種物體的表面形貌^[32]，它的試片製備容易，影像解析度極高，放大倍率可輕易達到一萬倍以上，並具有景深大的特點，可清晰的觀察起伏程度較大的物，如破斷面。如加裝X光偵測器，則可做微區的化學組成分析。

掃式電子顯微鏡包含了一隻電子槍，利用 0.2-40kV 的電壓去加速電子，使其撞擊試片表面，再收集撞擊出來二次電子與反射電子，來形成我們所觀察到的平面影像。

我們用掃瞄式電子顯微鏡來觀察成長於碳布與不鏽鋼網上的碳管形貌，以及披覆上鉑顆粒後的碳管表面，本實驗所使用的掃瞄式電子顯微鏡型號為 JEOL6500，加速電壓為 25kV。

除了利用 SEM 觀測試片表面形貌之外，我們還利用 SEM 的能量分佈光譜儀(energy dispersive spectrometers ; EDS)來幫試片上的鉑顆粒作定量分析，可得到每個試片上鉑顆粒的重量百分比，作為

比較時的依據。EDS 是利用 X 光能量激發試片內的電子-電洞對，將所獲得的訊號轉換為能譜圖。

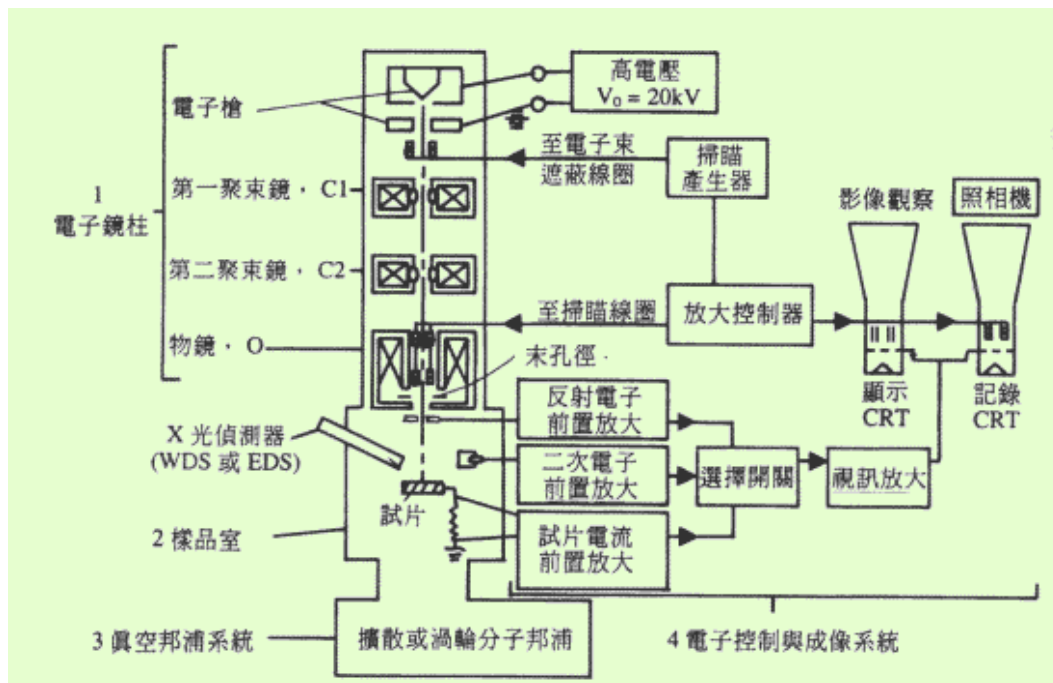


圖 3-2 掃瞄式電子顯微鏡^[32]

3-3-2 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡利用 100-400kV 的加速電壓將電子打入試片內，擷取穿透物質的直射電子或彈性散射電子成像，具有極高的穿透能力及高解析度，故被用來觀察材料內部構造或晶體結構。

本實驗所使用穿透式電子顯微鏡型號為 JEOL JEM-4000。因多壁奈米碳管的粗糙表面有助於鉑觸媒顆粒的吸附，故我們使用穿透式電子顯微鏡來觀察碳管的多壁構造，並且量測碳管管徑大小。

而本實驗披覆於碳管表面的鉑觸媒顆粒大小約在 2~10nm 之間，故也需使用穿透式電子顯微鏡來觀測鉑觸媒顆粒大小。同時穿透式電子顯微鏡也用來觀測當濺鍍時間增加或者是化學溶液濃度上升時，鉑觸媒顆粒聚合的情況。


3-3-3 X 光繞射分析

X光為電磁波的一種，波長在 10^{-2} 至 10^2Å 間。我們使用固定波長的 X 光照射試片，便可對於試片進行組成、定量、結構的分析。根據布拉格定律：

$$2d_{(h,k,l)} \sin \theta = n \lambda \quad (3-1)$$

入射的 X 光射線與晶體面夾的角度為 θ ，當 θ 角符合布拉格定律時，便可以觀測到繞射峰。而碳管的繞射峰 $(h, k, l ; 2\theta)$ 為 $(25^\circ ; 200)$ ，鉑的繞射峰為 $(39.763^\circ, 111)$ 、 $(46.243^\circ, 200)$ 、 $(67.454^\circ, 220)$ 。

再利用繞射峰的半高寬 $B_{2\theta}$ ，則可以推出鉑顆粒的平均大小，依據 Scherrer 方程式^[34]：


$$L = \frac{0.9 \lambda_{K\alpha 1}}{B_{2\theta} \cos \theta_B} \quad (3-2)$$

其中 $\lambda_{K\alpha 1}$ 為 X 光的波長 (銅的 $K_{\alpha 1}$ 波長為 1.54056Å)， $B_{2\theta}$ 為波峰的半高寬， θ_B 為最大波峰的角度， L 為我們所欲求得的觸媒顆粒尺寸平均大小。

3-3-4 恆電位儀

恆電位儀(Potentiostat)是目前常用來作電化學分析的儀器，然而在進行分析時，除了恆電位儀之外，我們還需要工作電極(working electrode ; WE)、指示電極(reference electrode ; RFE)、輔助電極(counter electrode ; AUX)才能構成整個系統，我們利用恆電位儀系統來進行循環伏安法的量測。圖 3-3 為系統示意圖。

工作電極為我們所欲測量的試片，它的電位值會隨著時間而變化，該電極的面積必須盡量小型化，以便提升其濃度極化的現象。參考電極為一已知、固定電位的電極，用以指出目前工作電極的電位值，種類有飽和甘汞電極(saturated calomel electrode ; SCE)、銀/氯化銀電極(Silver/Silver Chloride)、標準氫電極(Standard hydrogen electrode ; SHE)等，而輔助電極功用是從溶液中的訊號來源將電流傳導至工作電極上，通常是鈍態的材料，如鉑或石墨。整個實驗的過程中，我們由恆電位儀來控制電位掃瞄速率、掃瞄區間、正負掃瞄方向等參數。我們使用 0.5M 硫酸與 1M 甲醇的混合溶液做為量測甲醇氧化反應時的溶液，而量測氫氣吸附脫附時則使用 0.5M 的硫酸溶液。

實驗過程中，我們先由起始電位進行正向掃瞄至結束電位，再負向掃瞄回起始電位。實驗中所使用的工作電極面積為 0.16cm^2 ，指示

電極為飽和甘汞電極(電位為 0.229V 於 25°C 時)，輔助電極為鉑電極，掃描速率為 50mV/秒。

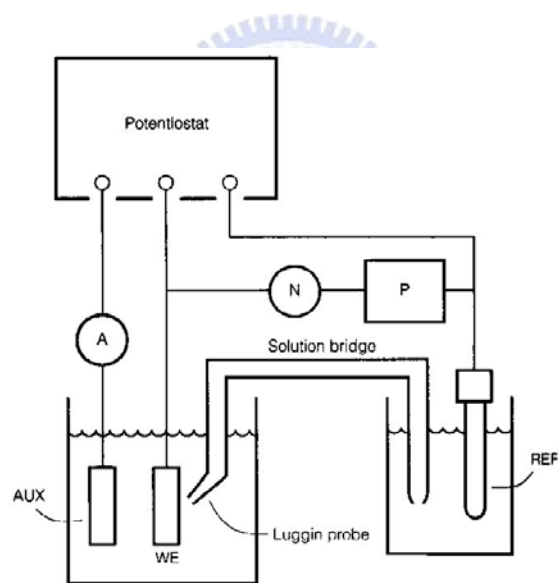


圖 3-3 恆電位儀系統 [35]