第四章 結果與討論

4-1 合成多壁奈米碳管

在本實驗中,我們以碳布作為基材,並在表面以離子濺鍍法鍍 上一層鐵作為成長碳管的觸媒,並藉著控制鐵觸媒層的厚度,來成長 管徑不同的奈米碳管,並觀測碳管管徑的改變對於鉑顆粒吸附面積的 影響。圖 4-1 為未經過任何處理的碳布,其結構為碳纖維交錯編纖而 成,而碳纖維之間有著些許的隙縫可供燃料傳輸。在本實驗中,我們 以微波電漿化學沈積法來在碳布上成長奈米碳管,我們發現如果將碳 布表面濺鍍鐵觸媒的那面朝上,則會在表面生長出奈米石墨薄片 (graphitic nanoflakes)如圖 4-2a 所示。圖 4-2b 為 SEM 在 150000 倍率下觀察奈米薄片的結構,我們可以看到薄板狀的奈米薄片,表面 為緻密的片狀構造。

若我們將碳布濺鍍鐵觸媒的那面朝下,並不直接接觸電漿球的轟擊,則會生長出彎曲的多壁奈米碳管,如圖 4-3b 所示,因碳布上的碳纖維表面為曲面,故使得碳管會生長成為藤蔓狀。

根據文獻[36]指出,利用微波電漿化學沈積法生長奈米碳管時,若 外加一負偏壓於電極上可有效增加碳管管長,但由於生長於碳布上的 碳管為藤蔓狀,過長的管長將會使碳布表面密佈碳管,而增加將觸媒 披覆的難度,因過密的碳管將增加遮蔽效應的程度,使得觸媒無法披

37

覆到內部的碳管表面,使得有效使用面積下降,故本實驗並未施加外 加電壓。

基材	碳布		
鐵觸媒層濺鍍	30 分鐘		
時間			
鐵觸媒層	面向電漿球	背向電漿球	
	A SHILLER .		
氣體壓力	10Torr		
氣體流量比(氫	90sccm:30sccm		
氣:甲皖)	Therease		
電漿功率	300W		
反應時間	20 分鐘		
奈米碳材結構	多壁奈米碳管	奈米薄片	

表 4-1 奈米碳管成長條件



圖 4-1 未經過處理的碳布



圖 4-2 不同倍率的奈米薄片 (a)25,000 倍 (b)150,000 倍



圖 4-3a 多壁奈米碳管奈米碳管(550 倍)



圖 4-3b 多壁奈米碳管(10,000 倍)

4-2 多壁奈米碳管結構

4-2-1 多壁奈米碳管表面形貌

我們藉著改變離子濺鍍鐵觸媒的時間,在碳布表面形成厚度不同 的觸媒層,並觀察不同鐵觸媒層厚度所生長出來的多壁奈米碳管結構 之改變。

首先我們以離子濺鍍法,於碳布表面分別濺鍍了10、20、30、40 分鐘的鐵顆粒作為生長碳管的觸媒,而生長的條件如表4-1所示。 圖4-4a,b,c,d依序分別為濺鍍了10、20、30、40分鐘鐵觸媒所生長 多壁奈米碳管結構。由圖4-5我們可以看到隨著濺鍍時間的增加,藤 蔓狀奈米碳管的管徑也隨之增加,並且均勻的分佈於碳布表面。我們 可以推測當觸媒層厚度較厚時,電漿球無法將觸媒顆粒球化為較小的 半徑,因此碳管的管徑會隨著觸媒層厚度的增加而變粗。



圖 4-4a 濺鍍 10 分鐘鐵觸媒所生長出來的多壁奈米碳管





圖 4-4b 濺鍍 20 分鐘鐵觸媒所生長出來的多壁奈米碳管



圖 4-4c 濺鍍 30 分鐘鐵觸媒所生長出來的多壁奈米碳管



圖 4-4d 濺鍍 40 分鐘鐵觸媒所生長出來的多壁奈米碳管



圖 4-5 碳管管徑與觸媒濺鏡時間

4-2-2 多壁奈米碳管管壁結構

我們利用穿透式電子顯微鏡來觀察碳管內部的構造,據文獻[37] 指出,多壁奈米碳管的粗糙表面為觸媒顆粒主要吸附的位置,因此以 多壁奈米碳管做為觸媒載體的表現優於單壁奈米碳管。由圖 4-6 可看 到,生長於碳布表面的為中空多壁奈米碳管,管徑約為 20nm,較小 的管徑使得整體碳管的表面積增加,因此使得觸媒吸附的面積也增 加。

圖 4-7 為碳管頂端的結構,圖中被碳管圍繞且顏色較黑的部分為 成長碳管的鐵觸媒,因觸媒顆粒於碳管頂端,故我們可以推測碳管的 成長機制為頂端成長(tipgrowth)。一般而言以 PECVD 方法所生長出 來的碳管多傾向於頂端成長,而以熱裂解方法(thermal CVD)所生長 出來的碳管則傾向於底端成長。



圖 4-7 碳管頂端構造

4-3 離子濺鍍鉑觸媒於碳管表面

4-3-1 鉑觸媒吸附於碳管表面之形貌

我們將表面成長了多壁奈米碳管的碳布,以離子濺鍍的方式在表 面濺鍍上鉑觸媒,來作為燃料電池膜電極組裡的觸媒層。圖 4-8 為不 同時間下,以離子濺鍍的方式於碳管表面披覆鉑觸媒的 SEM 圖片,圖 中白色的顆粒即為鉑觸媒粒子。圖 4-9 為濺鍍五分鐘後,鉑觸媒顆粒 在碳管表面分佈的情形,我們可以觀察到鉑觸媒粒子在碳管表面分散 得相當均勻,顆粒大小也相當一致,代表離子濺鍍法的確能有效地在 碳管表面沈積均勻的觸媒顆粒,但隨著濺鍍時間變長,觸媒顆粒會逐 漸群聚在一起,使得顆粒直徑變大,顆粒過大會使得總反應面積降低 而使電池效能下降。因此我們藉著改變濺鍍時間的長短來控制觸媒顆 粒的大小,分別於碳管表面濺鍍了 5、10、15 分鐘的鉑觸媒。

圖 4-10 可看到觸媒粒子吸附於多壁奈米碳管的管壁上,圖中黑 色的顆粒便是鉑觸媒顆粒,我們可以看到觸媒顆粒大小約為 2nm 左 右。

47



圖 4-8a 濺鍍 5 分鐘的鉑觸媒



圖 4-8b 濺鍍 10 分鐘的鉑觸媒



圖 4-8c 濺鍍 15 分鐘的鉑觸媒





圖 4-9 濺鍍五分鐘後, 鉑觸媒於碳管上的分佈情況



圖 4-10 鉑觸媒吸附於碳管表面

4-3-2 觸媒顆粒大小

圖 4-11 為不同離子濺鍍時間的碳管,以 X 光繞射分析所得的圖。 26 度角為碳元素的訊號,故特別強烈,並且因為成長碳管時所使用 的鐵觸媒仍存在碳管頂端,故除了碳、鉑之外還有鐵的訊號。

我們根據 Scherrer 方程式可以推算出,不同濺鍍時間下鉑觸媒 的顆粒大小。在此我們以鉑顆粒的(111;39°)面的繞射峰來做計算, 表 4-2 為不同濺鍍時間下,鉑觸媒顆粒的平均直徑大小。可看到隨著 濺鍍時間的上升,鉑觸媒顆粒逐漸群聚在一起,使得顆粒直徑上升。 圖 4-12 為不同濺鍍時間下,觸媒顆粒尺寸分佈情形。由分佈狀況可 觀察到,藉由離子濺鍍的方式可獲得尺寸分佈均勻的顆粒。

濺鍍時間(min)	5	10	15
顆粒直徑(nm)	2. 43	3. 54	4.95

表 4-2 濺鍍時間與觸媒顆粒大小



圖 4-12a 濺鍍 5 分鐘後觸媒顆粒尺寸分佈



圖 4-12b 濺鍍 10 分鐘後觸媒顆粒尺寸分佈





圖 4-12c 濺鍍 15 分鐘厚的觸媒顆粒尺寸分佈

4-3-3 鉑觸媒含量

我們將濺鍍鉑觸媒後的碳管拿去做 EDS 分析,藉由 EDS 來將濺鍍 不同時間鉑觸媒的碳管做定量分析,並作為之後比較的依據。圖 4-13 為濺鍍不同時間鉑觸媒之元素成分圖。表 4-3 則為試片條件整理。

	濺鍍鐵觸	濺鍍鉑觸	鉑觸媒含量
條件	媒時間	媒時間	(wt.%)
試片編號	(分鐘)	(分鐘)	
試片 A	20	5	5.45
試片 B	20	10	9.75
試片C	20	15	22.36
試片 D	30	5	5.63
試片 E	30	10	9.27
試片 F	30	15	23. 88
試片G	40	5	6.17
試片 H	40	10	11.21
試片 I	40	15	25.36

表 4-3 濺鍍時間與觸媒含量

(a) 鐵觸媒 20 分鐘, 鉑觸媒 5 分鐘(A)



Element	Weight%	Atomic%
C K	94.51	99.64
Pt M	5.49	0.36
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
C K	90.25	99.34
Pt M	9.75	0.66
Totals	100.00	

(c) 鐵觸媒 20 分鐘, 鉑觸媒 15 分鐘(C)



Element	Weight%	Atomic%
СК	77.64	98.26
Pt M	22.36	1.74
Totals	100.00	

(d) 鐵觸媒 30 分鐘, 鉑觸媒 5 分鐘(D)



Element	Weight%	Atomic%
СК	94.37	99.63
Pt M	5.63	0.37
Totals	100.00	

(e) 鐵觸媒 30 分鐘, 鉑觸媒 10 分鐘(E)



Element	Weight%	Atomic%
C K	90.73	99.38
Pt M	9.27	0.62
Totals	100.00	

(f) 鐵觸媒 30 分鐘, 鉑觸媒 15 分鐘(F)



Element	Weight%	Atomic%
СК	76.21	98.13
Cu L	-0.08	-0.02
Pt M	23.88	1.89
Totals	100.00	

(g) 鐵觸媒 40 分鐘, 鉑觸媒 5 分鐘(G)



Element	Weight%	Atomic%
C K	93.83	99.56
Pt M	6.17	0.44
Totals	100.00	

(h) 鐵觸媒 40 分鐘, 鉑觸媒 10 分鐘(H)



Element	Weight%	Atomic%
C K	88.79	91.17
Pt M	11.21	0.83
Totals	100.00	

(i) 鐵觸媒 40 分鐘, 鉑觸媒 15 分鐘(I)



圖 4-13 鉑觸媒含量 EDX 圖

4-3-4 循環伏安法量測鉑觸媒活性面積

我們利用氫在低電位(-0.2V~0.2V V.S SCE)下於鉑觸媒表面的 吸附脫附行為,來量測鉑觸媒有效的反應面積。由圖 2-7 可知,對圖 形進行積分,再藉由 2-9 的公式Spt = QH/210 ,便可知道鉑觸媒實際 上的有效反應面積,而有效反應面積越大,代表越多觸媒顆粒具有活 化能力,因此便可以減少觸媒用量。

圖 4-14 為試片 A、B、C、D、E、F、G、H、I 於 0.5M 硫酸溶液 中,以 50mV/sec 的速率自 0.2V 正向掃瞄至 1.4V 所得到的氫離子於 鉑觸媒表面進行吸附脫附反應之 CV 圖。我們可以觀察到,隨著鉑觸 媒濺鍍時間的增加,使得鉑觸媒有效使用面積也隨之增加,但也需考 量當濺鍍時間增加後,觸媒顆粒會因聚合效應而變大,反而會使觸媒 的活化能力降低。由圖 4-15 為在濺鍍十分鍾鉑觸媒後,純碳布與碳 管作為觸媒載體,對於有效吸附面積的差異。由圖中可知,在相同濺 鍍時間下,以碳管作為載體確能有效增加吸附面積,此原因為碳管的 高表面積,使得鉑觸媒分散度提升,而使整體表面積上升。由圖 4-16 中,我們發現當觸媒含量增加時,吸附面積也會隨之增加,但當濺鍍 時間超過 10 分鐘後,面積增加量逐漸減緩,此原因為當濺鍍時間增 加時,觸媒顆粒尺寸因群聚效應而增大,使得活化能力下降。

58



圖 4-14b 試片 D、E、F 於硫酸溶液中之 CV 圖



圖 4-15 相同鉑濺鍍時間下,純碳布與碳管作為載體對於吸

附能力的差異



圖 4-16b 試片 D、E、F 之觸媒含量與吸附面積關係



圖 4-16c 試片 G、H、I 之觸媒含量與吸附面積關係



	QH(氫原子電荷量; mC)	Spt(觸媒吸附面
	- anne	積 ; cm ²)
試片 A	1.35	6.47
試片 B	2.12	10.14
試片 C	2.95	14.09
試片 D	1.09	5.22
試片 E	2.56	12.23
試片 F	3.64	17.37
試片G	1.22	5.83
試片 H	2.92	13.94
試片I	4.52	21.57

表 4-4 觸媒吸附面積

4-3-5 循環伏安法量測鉑觸媒氧化甲醇水溶液之能力

我們將試片放在 0.5M 的硫酸溶液與 1M 的甲醇水溶液中,藉由 循環伏安法來直接量測鉑觸媒氧化甲醇水溶液之能力。由圖 4-17 我 們可以觀察到,電位在 0.6V 以及 0.8V(vs. SCE) 時,我們可量測到 兩個氧化峰,電位 0.8V 的氧化峰,其反應為鉑觸媒氧化甲醇水溶液 時所放出的電子形成:

 $Pt-(CH_{3}OH)_{ads} \longrightarrow Pt-(CO)_{ads}+4H^{+}+4e^{-}$ (1)

故當此電流值越大時,代表鉑觸媒活性較大。

而電位在 0.6V 的氧化峰,其反應為:

 $Pt-C0+Pt-OH \longrightarrow 2Pt+C0_2+H^++e^-$ (2)

該反應為將被一氧化碳毒化的觸媒顆粒還原回具有活化能力的觸 媒,現今多採用添加過渡金屬來形成二元觸媒來加強此反應。

圖 4-18 為電流密度與濺鍍時間關係,可看到隨著濺鍍時間增 加,氧化電流密度也隨之增加,此原因為當觸媒有效活化面積增加 時,催化甲醇反應能力也會隨之上升。

圖 4-19 為在碳布上濺鍍鉑觸媒後,以循環伏安法來量測其氧化 甲醇水溶液之能力,我們可以看到在相同的濺鍍時間下,以純碳布作 為載體時,其氧化電流值遠小於以碳管作為載體的試片,因碳布上的 鉑觸媒有效使用面積較低的緣故。



圖 4-18 電流密度與濺鍍時間



圖 4-19 純碳布與碳管於 0.5M 硫酸與 1M 甲醇水溶液中之 CV 圖



4-4 聚醇法還原觸媒顆粒於碳管表面

除了使用離子濺鍍法在碳管表面披覆鉑觸媒之外,我們也嘗試 使用聚醇法(Polyol)還原的方式於碳管表面披覆鉑觸媒。聚醇法還原 的方法為,將表面佈滿多壁奈米碳管的碳布放入含有鉑觸媒的化合物 溶液中,並加入乙烯乙二醇(ethylene glycol)作為還原劑,接著加 入分散劑來限制觸媒顆粒成長。將溶液加熱至200℃並保持20分鐘 後便可取出,再以丙酮溶液洗淨,最後於100℃下烘乾8小時。整個 觸媒披覆製程較為麻煩,且會有部分高分子雜質殘存於試片表面,但 此方法能於內部碳管上披覆觸媒。離子濺鍍法因屏蔽效應影響,故只 能於表面的碳管上披覆觸媒。

4-4-1 碳管表面觸媒吸附形貌

圖 4-20a 為鉑觸媒重量百分比為 20.44%時於多壁奈米碳管表面 利用聚醇法還原方式披覆鉑觸媒顆粒。圖 4-20b 碳布內部碳管的局部 放大觀察,我們可以很清楚的看到,有許多的白色鉑觸媒顆粒吸附於 碳管表面,並且分散得相當均勻,顯示利用化學溶液還原的方式能夠 在碳管內部均勻披覆觸媒顆粒。



圖 4-20a 多壁奈米碳管表面利用聚醇法披覆鉑觸媒顆粒





圖 4-20b 局部放大觀察碳布內層碳管表面觸媒顆粒

4-4-2 觸媒顆粒群聚現象

圖 4-21a為利用TEM來觀察以 0.01mH2PtC16溶液還原觸媒於碳 管表面之影像圖,我們可以觀察到,聚醇法於碳管表面披覆的觸媒顆 粒尺寸較大,且有部分顆粒群聚在一起,使得部分觸媒顆粒直徑達到 10nm左右。此現象可能為在觸媒還原反應過程中,由於加熱的關係, 使得部分觸媒顆粒會移動群聚形成較大的顆粒,



圖 4-21a 聚醇法所還原的鉑觸媒顆粒於碳管表面群聚現象



圖 4-21b 群聚的觸媒顆粒



4-4-3 聚醇法所披覆的鉑觸媒含量

我們藉由控制溶液濃度的方式,於碳管表面披覆上不同的觸媒載 量。本實驗中,分別使用 0.01M、0.02M兩種不同濃度的H2PtC16的溶 液。溶液還原的方式並不容易直接計算出觸媒於碳管的真正載量,因 在加熱還原的過程中,部分的鉑顆粒並不會吸附於碳管表面,而是懸 浮於溶液中,損失率較難估計,故我們一樣使用EDX的方式為不同濃 度還原的觸媒顆粒作定量分析。圖 4-22 為不同濃度溶液披覆於碳管 表面的觸媒重量百分比。



Element	Weight%	Atomic%
C K	76.99	98.20
Pt M	23.01	1.80
Totals	100.00	

圖 4-22a 0.01M的H2PtC16溶液還原觸媒重量比



Element	Weight%	Atomic%
СК	37.95	79.68
ОК	8.50	13.40
Pt M	53.55	6.92
Totals	100.00	

圖 4-22b 0.02M的H2PtCl6溶液還原觸媒重量比

4-4-4 循環伏安法量測聚醇法所披覆鉑觸媒有效使用面積

如同離子濺鍍披覆鉑觸媒的方式,我們一樣使用循環伏安法來 量測不同濃度溶液還原的鉑觸媒有效使用面積。圖 4-23 為聚醇法還 原觸媒於 0.5M 硫酸溶液中反應之 CV 圖。由圖 4-23 我們計算出鉑觸 媒有效利用面積列於表 4-5。我們發現以聚醇法所還原的鉑觸媒含量 雖大,但其有效吸附面積卻小於以離子濺鍍法所披覆上的鉑觸媒,可 推測原因為聚醇法所披覆的觸媒顆粒因群聚效應,使得顆粒尺寸上 升,降低了總有效活化面積。



圖 4-23 聚醇法所還原之鉑觸媒於 0.5M 硫酸溶液中反應之 CV 圖

表	4-5	聚醇法	所披覆	觸媒之	有效	的吸附	面積
---	-----	-----	-----	-----	----	-----	----

	QH (氫原子電荷量;	Spt (鉑觸媒有效吸
	mC)	附面積; cm ²)
0.01M H2PtC16	1.30	6. 27
0.02M H2PtC16	2.64	12.6



4-4-5 循環伏安法量測聚醇法還原之鉑觸媒氧化甲醇溶液

由圖 4-24 可看出,當化合物溶液濃度增加時,氧化電流值也隨 之增加,可推測為披覆於碳管表面的觸媒含量增加,使得電流值上 升,但與離子濺鍍法所披覆的觸媒相比,可發現離子濺鍍法所披覆的 觸媒能在較低的含量時,獲得較大的氧化電流密度。此原因為聚醇法 所披覆上的觸媒顆粒過大,因此活化能力下降。



圖 4-24 聚醇法所披覆之觸媒於 0.5M 硫酸與 1M 甲醇溶液中



條件	離子濺鍍法	聚醇法
處理時間	10~20 分鐘	8~9小時
顆粒尺寸	2~5nm	3~10+nm
雜質吸附	少	39
活化面積	21.57cm2	6.27 cm2
氧化電流	75mA/cm2	31mA/cm2
整體均勻	差(遮蔽效應)	佳
		50

表 4-6 離子濺鍍法與聚醇法比較

4-4-6 碳管表面改質對於觸媒吸附能力的影響

由前面的實驗發現,聚醇法所披覆的觸媒顆粒尺寸過大,使得 活化能力降低,因此我們對於碳管表面進行酸化處理,希望藉由表 面改質能增加觸媒吸附位置,使觸媒的分散度上升,降低顆粒尺寸。

我們將表面佈滿碳管的碳布,放入 67%的硝酸溶液中,並分別 浸泡5、10、15、20分鐘後,再使用 0.01M的H2PtC16溶液於表面改 質後的碳管上披覆觸媒顆粒,藉此來觀察不同的酸化處理時間,對 於增加觸媒吸附面積的影響,結果如圖 4-25。



圖 4-25 觸媒披覆於酸化表面改質後的碳管於 0.5M 硫酸溶液

中反應之	CV 圖	
		1896

表 4-7 酸化時間與觸媒吸附面積

	QH (氫原子電荷量;	Spt (鉑觸媒有效吸	
	mC)	附面積; cm ²)	
酸化 5min	12.55	59.8	
酸化10min	13.66	65.09	
酸化15min	20.98	99. 93	
酸化 20min	21.21	101.04	

由表 4-7 可發現,經過酸化處理後的碳管能大幅增加吸附觸媒顆 粒的能力。因酸化表面改質能使碳管表面增加許多缺陷與官能基,有 助於溶液中懸浮的觸媒顆粒吸附,並增加其分散度,使其顆粒尺寸下 降、活化能力上升。由此也可發現將未進行酸化改質的碳管置於溶液 中並不能吸附太多觸媒顆粒,因此會有許多鉑觸媒顆粒懸浮於溶液 中。

4-5 片狀結構的奈米薄片

前面提到,當我們將碳布表面披覆鐵觸媒的面朝上置於腔體 中,並直接受到電漿球的轟擊時,會在表面生成石墨片狀的奈米薄片 結構(graphite nanoflake),由前面的 SEM 圖片我們發現,奈米薄片 表面為片狀緻密結構,因此我們嘗試使用奈米薄片來作為鉑觸媒載 體,並以循環伏安法來觀測其性能。

76

4-5-1 於奈米薄片表面披覆鉑觸媒

我們同樣使用離子濺鍍以及聚醇法於奈米薄片表面披覆觸媒, 圖 4-26a為濺鍍鉑觸媒 5 分鐘後於奈米薄片表面吸附情形,圖 4-26b 為將 0.01m的H2PtC16溶液還原於奈米薄片結構表面所得之圖片,圖中 的白色顆粒為群聚的鉑觸媒。我們可以看到鉑觸媒顆粒群聚的現象相 當嚴重,使得鉑觸媒顆粒尺寸變得相當大。



圖 4-26a 離子濺鍍5分鐘後, 鉑觸媒吸附於奈米薄片表面



圖 4-26b 將 0.01M的H2PtC16溶液還原於奈米薄片表面



4-5-2 循環伏安法量測鉑觸媒披覆於奈米薄片上的有效使 用面積

圖 4-27 為離子濺鍍不同時間下的鉑觸媒於 0.5M 的硫酸溶液 中,進行氫吸附脫附反應之 CV 圖,我們可以觀察到氫吸附脫附反應 並不明顯,我們認為此現象是由於奈米薄片的緻密片狀結構使得鉑觸 媒顆粒難以吸附於碳管表面,由前面的 SEM 圖片也可觀察到,鉑觸媒 顆粒不僅難以吸附於海草片狀結構上,且易於群聚,使得大多數的鉑 觸媒皆被浪費掉。



圖 4-27 吸附於奈米薄片上的鉑觸媒顆粒於 0.5M 硫酸溶液中反

應之CV圖

表 4-8	奈米碳材性	質!	比較

	多壁奈米碳管	奈米薄板
碳材	(MWCNT)	(nano-flake)
條件		
生長觸媒	鐵	鐵
時間	20 分鐘	20 分鐘
氣體	90/30 sccm	90/30 sccm
(H2/CH4)		
功率	300W	300W
被覆	背向電漿球	面向電漿球
鐵觸媒層		A BOOM THE STREET
的面		
觸媒吸附	13.94	6.66
面積	(cm2)	(cm2)