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織而成,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 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。

表 4-1 奈米碳管成長條件

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
	STATISTICS.	
氣體壓力	10Torr	
氣體流量比(氫	90sccm:30sccm	
氣:甲皖)	The state of the s	
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

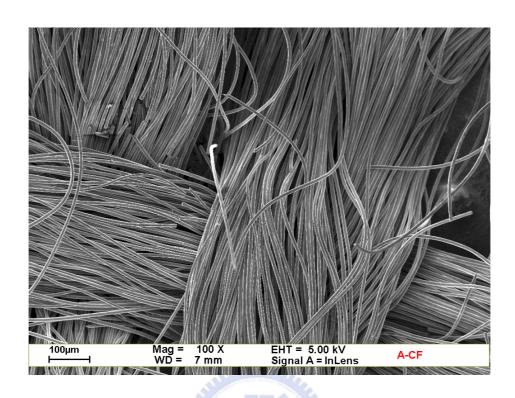


圖 4-1 未經過處理的碳布

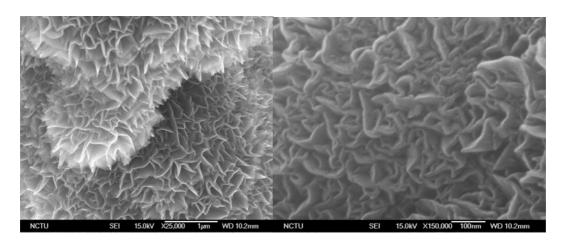


圖 4-2 不同倍率的奈米薄片 (a)25,000 倍 (b)150,000 倍

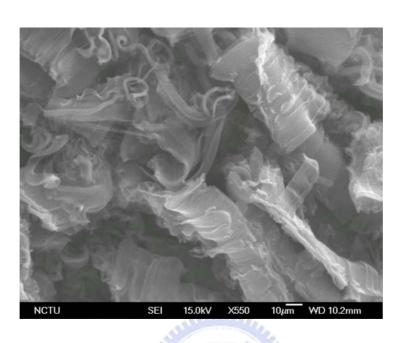


圖 4-3a 多壁奈米碳管奈米碳管(550 倍)

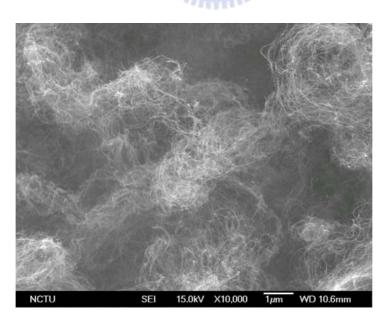


圖 4-3b 多壁奈米碳管(10,000 倍)

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。

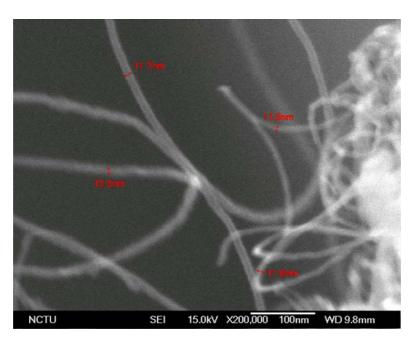


圖 4-4a 濺鍍 10 分鐘鐵觸媒所生長出來的多壁奈米碳管

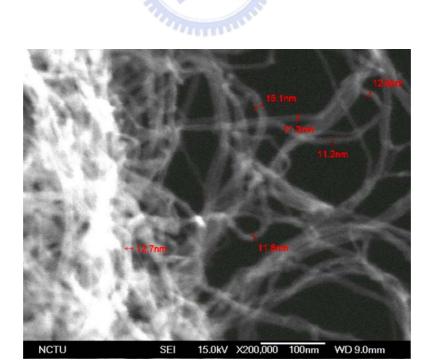


圖 4-4b 濺鍍 20 分鐘鐵觸媒所生長出來的多壁奈米碳管

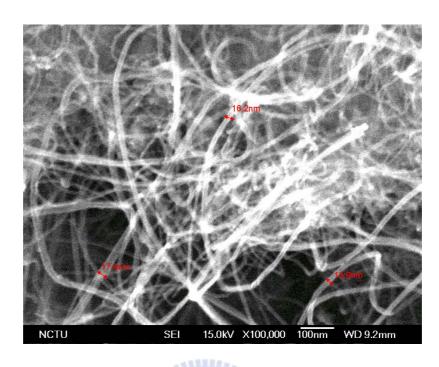


圖 4-4c 濺鍍 30 分鐘鐵觸媒所生長出來的多壁奈米碳管

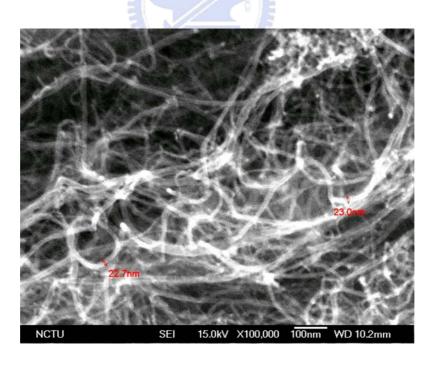


圖 4-4d 濺鍍 40 分鐘鐵觸媒所生長出來的多壁奈米碳管

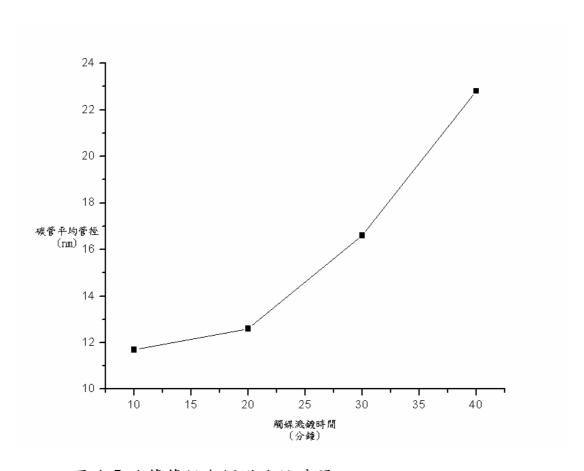


圖 4-5 碳管管徑與觸媒濺鍍時間

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(tip growth)。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。

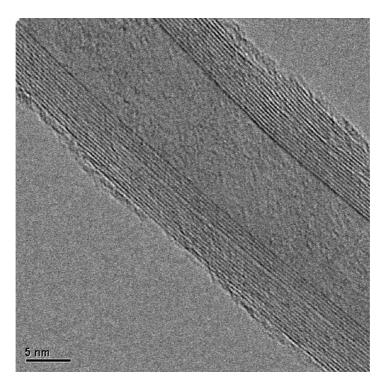


圖 4-6 多壁奈米碳管結構

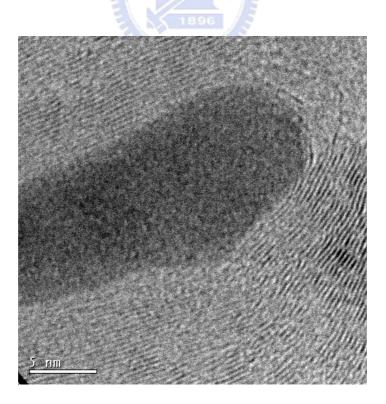


圖 4-7 碳管頂端構造

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。

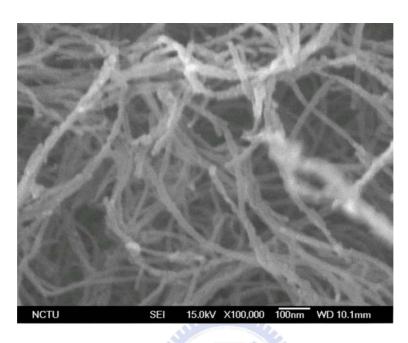


圖 4-8a 濺鍍 5 分鐘的鉑觸媒

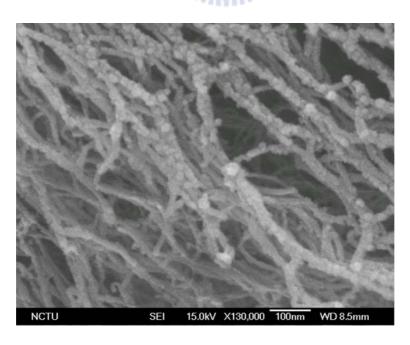


圖 4-8b 濺鍍 10 分鐘的鉑觸媒

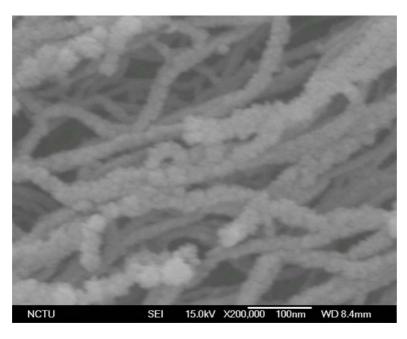


圖 4-8c 濺鍍 15 分鐘的鉑觸媒



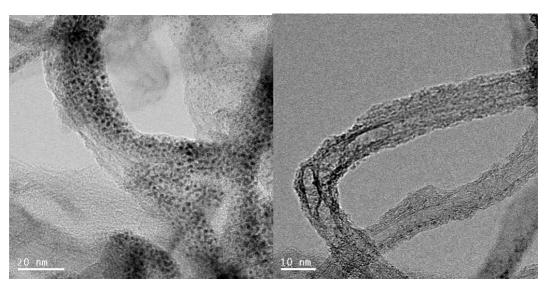


圖 4-9 濺鍍五分鐘後, 鉑觸媒於碳管上的分佈情況

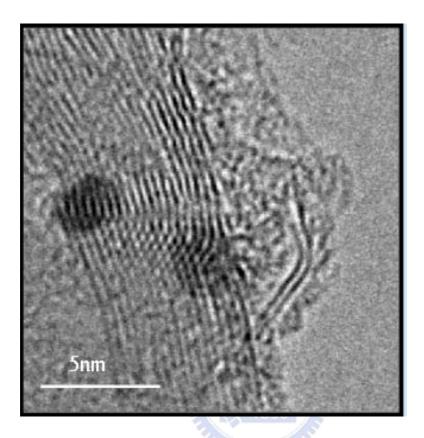


圖 4-10 鉑觸媒吸附於碳管表面

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。

表 4-2 濺鍍時間與觸媒顆粒大小

濺鍍時間(min)	5	10	15
顆粒直徑(nm)	2. 43	3. 54	4. 95

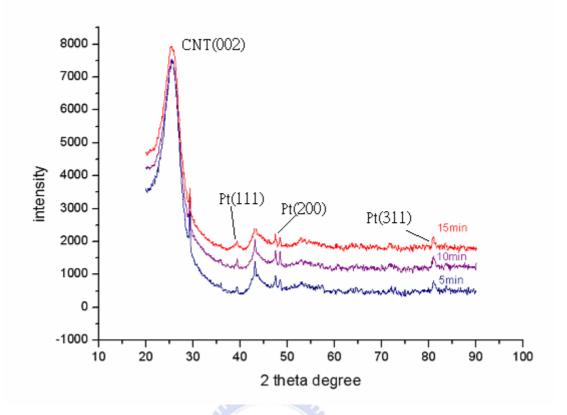


圖 4-11 不同鉑觸媒濺鍍時間之 XRD 繞射圖

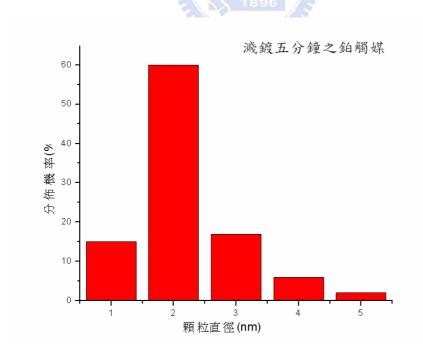


圖 4-12a 濺鍍 5 分鐘後觸媒顆粒尺寸分佈

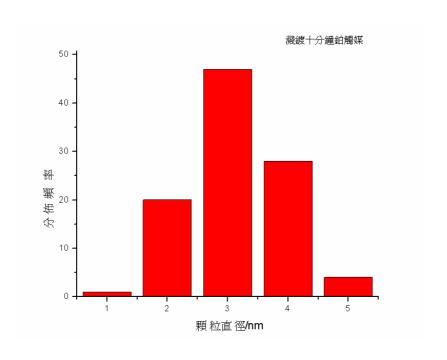


圖 4-12b 濺鍍 10 分鐘後觸媒顆粒尺寸分佈

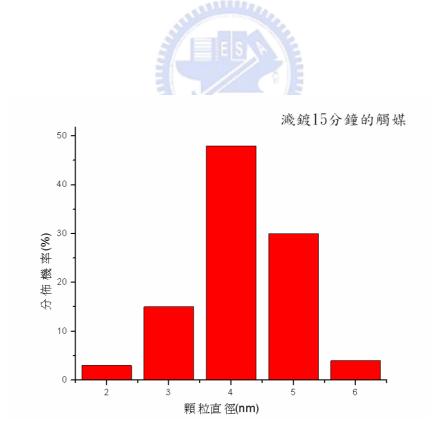


圖 4-12c 濺鍍 15 分鐘厚的觸媒顆粒尺寸分佈

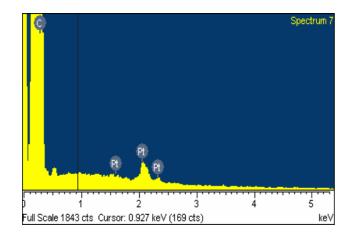
4-3-3 鉑觸媒含量

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。

表 4-3 濺鍍時間與觸媒含量

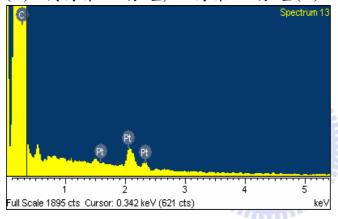
	濺鍍鐵觸	濺鍍鉑觸	鉑觸媒含量
條件	媒時間	媒時間	(wt.%)
試片編號	(分鐘)	(分鐘)	
試片 A	20	5	5. 45
試片 B	20	10	9. 75
試片C	20	15	22. 36
試片 D	30	5	5. 63
試片E	30	10	9. 27
試片F	30	15	23. 88
試片G	40	5	6. 17
試片H	40	10	11.21
試片I	40	15	25. 36

(a)鐵觸媒 20 分鐘, 鉑觸媒 5 分鐘(A)



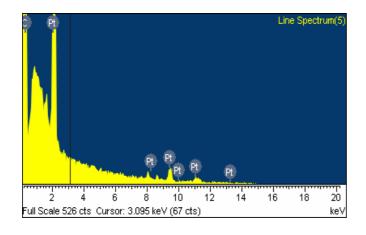
Element	Weight%	Atomic%
C K	94.51	99.64
Pt M	5.49	0.36
Totals	100.00	

(b) 鐵觸媒 20 分鐘, 鉑觸媒 10 分鐘(B)



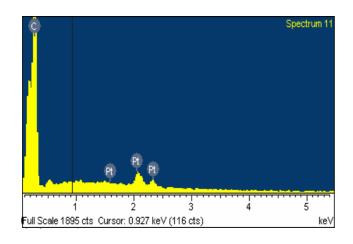
Element	Weight%	Atomic%
C K	90.25	99.34
Pt M	9.75	0.66
Totals	100.00	

(c) 鐵觸媒 20 分鐘, 鉑觸媒 15 分鐘(C)



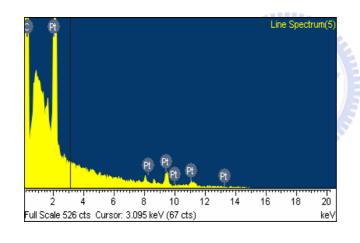
Element	Weight%	Atomic%
C K	77.64	98.26
Pt M	22.36	1.74
Totals	100.00	

(d) 鐵觸媒 30 分鐘, 鉑觸媒 5 分鐘(D)



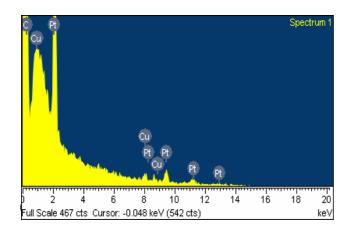
Element	Weight%	Atomic%
C K	94.37	99.63
Pt M	5.63	0.37
Totals	100.00	

(e) 鐵觸媒 30 分鐘, 鉑觸媒 10 分鐘(E)



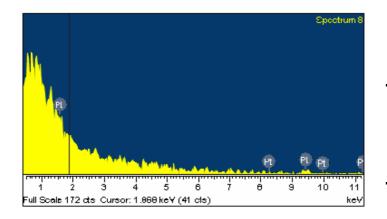
Element	Weight%	Atomic%
C K	90.73	99.38
Pt M	9.27	0.62
Totals	100.00	

(f) 鐵觸媒 30 分鐘, 鉑觸媒 15 分鐘(F)



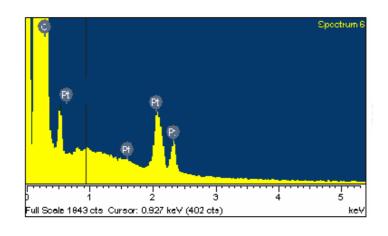
Element	Weight%	Atomic%
C K	76.21	98.13
Cu L	-0.08	-0.02
Pt M	23.88	1.89
Totals	100.00	

(g) 鐵觸媒 40 分鐘, 鉑觸媒 5 分鐘(G)



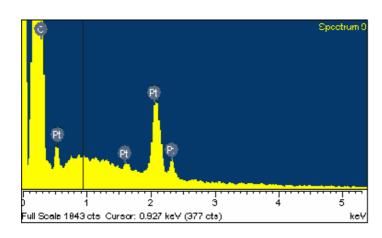
Element	Weight%	Atomic%
C K	93.83	99.56
Pt M	6.17	0.44
Totals	100.00	

(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)



Element	Weight%	Atomic%
C K	74.64	97.96
Pt M	25.36	2.04
Totals	100.00	

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 鐘 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 超 過 10 分 鐘 後 , 面 積 增 加 量 逐 漸 減 緩 , 此 原 因 為 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 超 過 10 分 鐘 後 , 面 積 增 加 量 逐 漸 減 緩 , 此 原 因 為 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 。

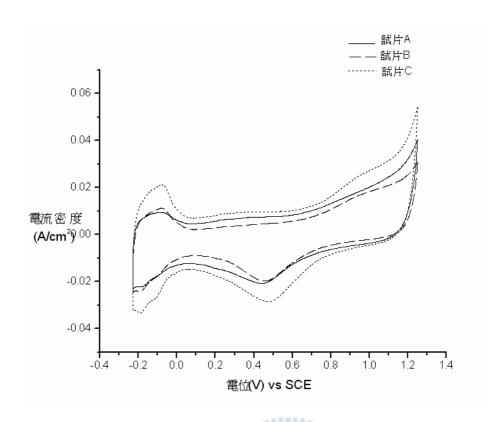


圖 4-14a 試片 A、B、C 於硫酸溶液中之 CV 圖

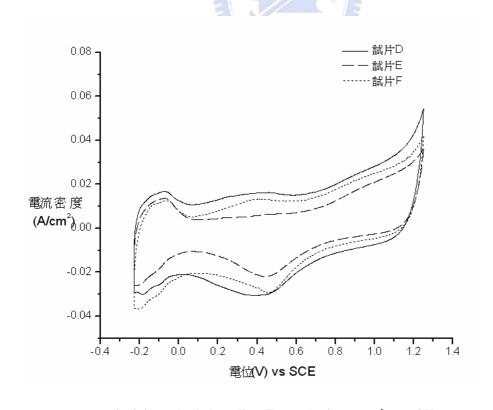


圖 4-14b 試片 D、E、F 於硫酸溶液中之 CV 圖

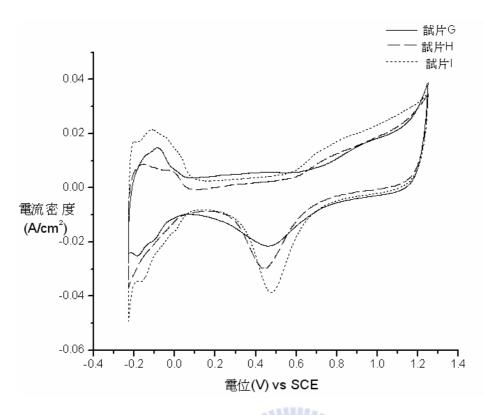


圖 4-14c 試片 G、H、I 於硫酸溶液中之 CV 圖

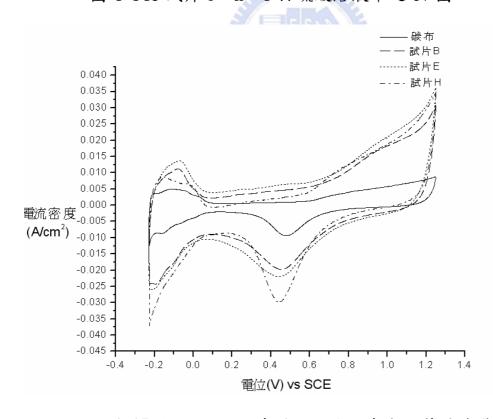


圖 4-15 相同鉑濺鍍時間下,純碳布與碳管作為載體對於吸 附能力的差異

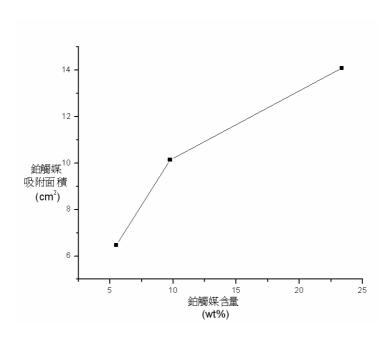


圖 4-16a 試片 A、B、C 之觸媒含量與吸附面積關係

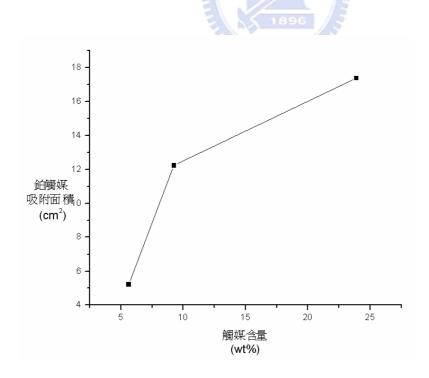


圖 4-16b 試片 D、E、F之觸媒含量與吸附面積關係

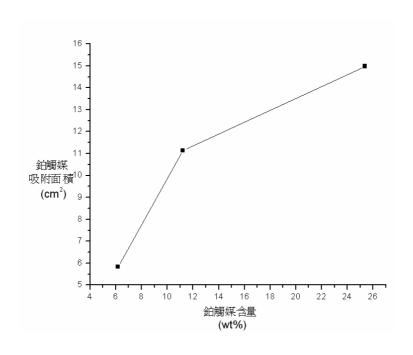


圖 4-16c 試片 G、H、I 之觸媒含量與吸附面積關係

表 4-4 觸媒吸附面積

	QH(氫原子電荷量; mC)	Spt(觸媒吸附面
		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

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:

$$Pt-(CH_3OH)_{ads} \longrightarrow Pt-(CO)_{ads}+4H^{\dagger}+4e^{-}$$
 (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:

$$Pt-CO+Pt-OH \longrightarrow 2Pt+CO_2+H^++e^-$$
 (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。

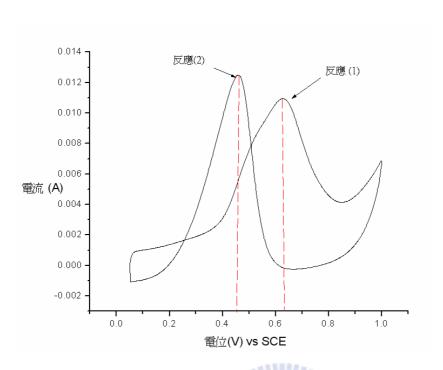


圖 4-17 鉑觸媒氧化甲醇水溶液之 CV 圖

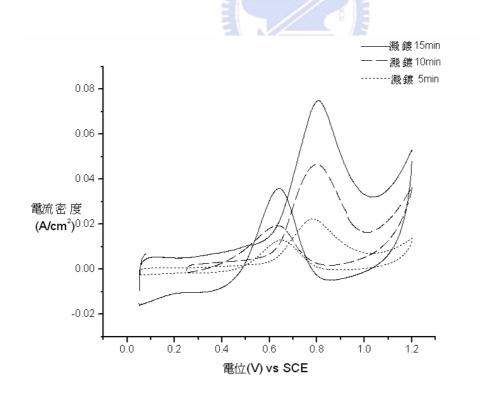


圖 4-18 電流密度與濺鍍時間

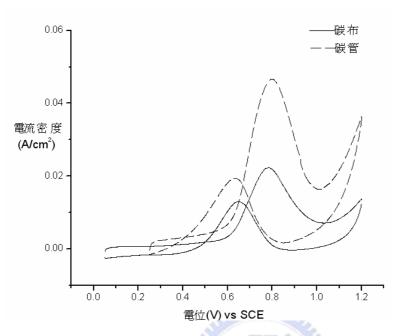


圖 4-19 純碳布與碳管於 0.5M 硫酸與 1M 甲醇水溶液中之 CV 圖

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。

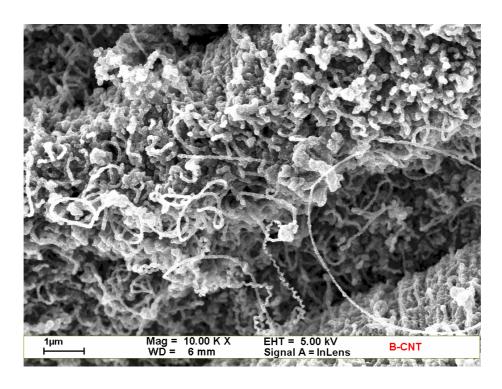


圖 4-20a 多壁奈米碳管表面利用聚醇法披覆鉑觸媒顆粒

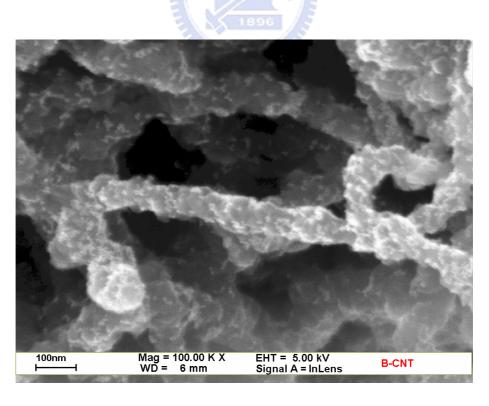


圖 4-20b 局部放大觀察碳布內層碳管表面觸媒顆粒

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,

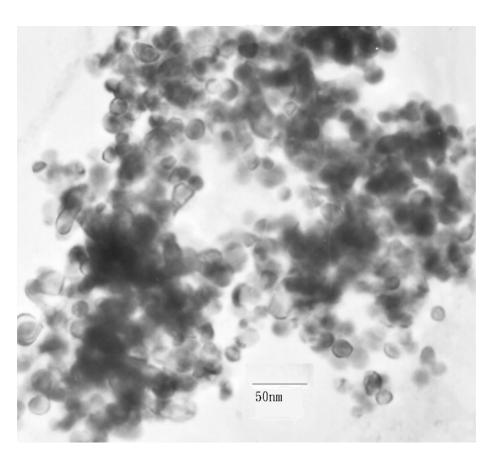


圖 4-21a 聚醇法所還原的鉑觸媒顆粒於碳管表面群聚現象

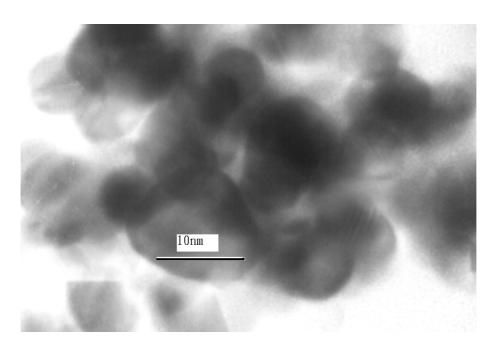
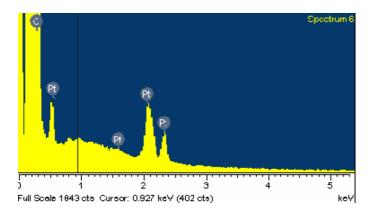


圖 4-21b 群聚的觸媒顆粒



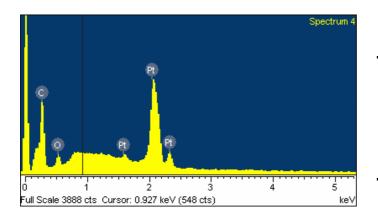
4-4-3 聚醇法所披覆的鉑觸媒含量

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HaPtC16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H2PtCl6溶液還原觸媒重量比



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

圖 4-22b 0.02M的H₂PtCl₀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。

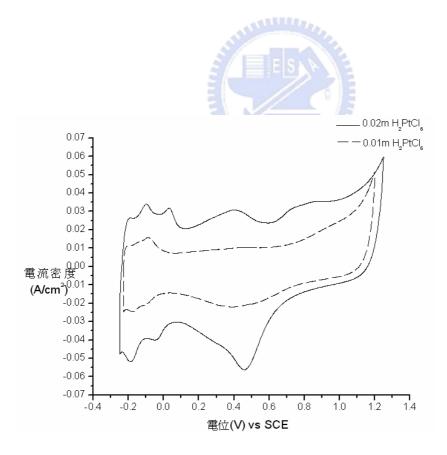


圖 4-23 聚醇法所還原之鉑觸媒於 0.5M 硫酸溶液中反應之 CV 圖

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 H ₂ PtC1 ₆	1.30	6. 27
0.02M H ₂ PtC1 ₆	2. 64	12. 6

FEST

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。

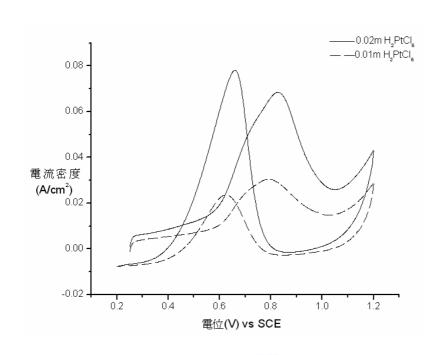


圖 4-24 聚醇法所披覆之觸媒於 0.5M 硫酸與 1M 甲醇溶液中 反應之 CV 圖

表 4-6 離子濺鍍法與聚醇法比較

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	多
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
	- Julius	ESTE

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。

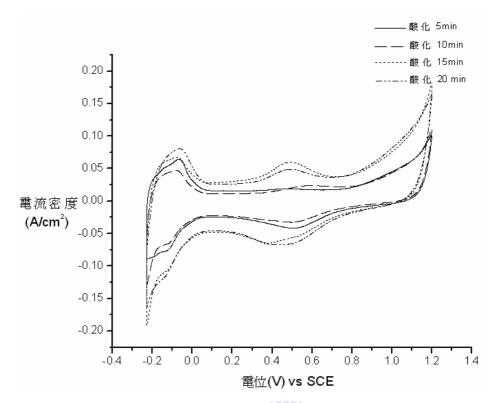


圖 4-25 觸媒披覆於酸化表面改質後的碳管於 0.5M 硫酸溶液中反應之 CV 圖

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 ; cm²)
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。

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。

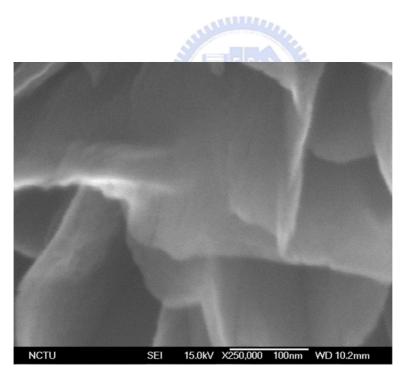


圖 4-26a 離子濺鍍 5 分鐘後, 鉑觸媒吸附於奈米薄片表面

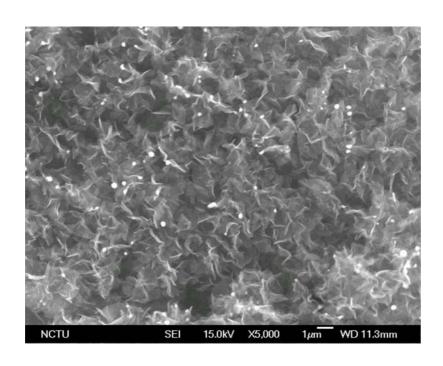


圖 4-26b 將 0.01M的H2PtCl6溶液還原於奈米薄片表面



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,鉑觸媒顆粒工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。

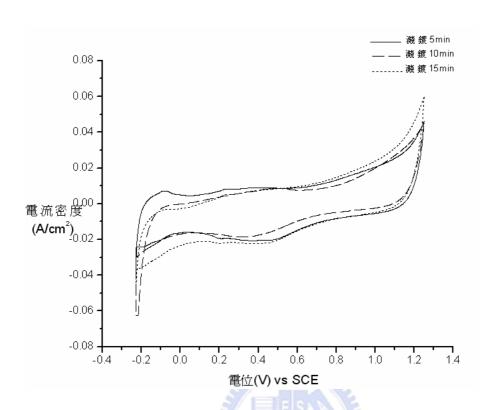


圖 4-27 吸附於奈米薄片上的鉑觸媒顆粒於 0.5M 硫酸溶液中反應之 CV 圖

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		William III
的面		
觸媒吸附	13. 94	6. 66
面積	(cm2)	(cm2)