

國立交通大學
材料科學與工程學系
碩士論文

以機械合金法製備多元高熵合金粉
末及其在燃料電池之應用

*Mechanical Alloying of High-Entropy Electrocatalyst for Fuel
Cell Application*

研究生：賴欣君

指導教授：朝春光 教授

吳樸偉 教授

中華民國 九十六年 七月

摘要

本實驗以機械合金法製備完成 FeCoNiCuAg(等莫耳混合)與 CrFeCoNiCuAgPt(25 atomic% Pt、30 atomic% Pt)之多元高熵合金粉末，並進行合金粉末之物理特性分析以及電化學分析。

FeCoNiCuAg 多元高熵合金粉末球磨 56 小時與 CrFeCoNiCuAgPt 多元合金粉末球磨 72 小時，可獲得平均粒徑 3~10 μm 以及微結構為奈米晶粒的合金粉末，合金粉末之晶體結構皆為單一相的合金固溶體。以 CrFeCoNiCuAgPt(25 atomic% Pt、30 atomic% Pt)之多元高熵合金粉末作為酸性低溫燃料電池的觸媒進行電化學分析，在氧還原反應，30 atomic% Pt 之多元高熵合金粉末與 100%Pt 之電催化活性相近，而 25 atomic% Pt 之多元高熵合金粉末的電催化活性比 100%Pt 差，CrFeCoNiCuAgPt 之多元高熵合金粉末在進行氧還原之循環伏安法量測時，過渡金屬成分不會溶解在酸性電解液裡；在甲醇氧化反應，30 atomic% Pt 之多元高熵合金粉末之電催化活性與 Pt 相似，而 25 atomic% Pt 之多元高熵合金粉末催化甲醇氧化需較大的能量，電催化活性較差，而在甲醇氧化反應的循環伏安法中，多元合金成分中的 Cr、Fe、Co、Ni、Cu 元素會隨著時間增加而溶解在酸性電解液裡。

Abstract

In this research, the FeCoNiCuAg and CrFeCoNiCuAgPt(25 atomic% Pt and 30 atomic% Pt) high-entropy alloy powders were prepared by Mechanical Alloying. The particle size and crystal structure of the alloy powders were determined by physical analysis. The electrocatalytic activity of CrFeCoNiCuAgPt alloys was investigated by electrochemical measurement.

In the Mechanical Alloying process, the FeCoNiCuAg and CrFeCoNiCuAgPt high-entropy alloy powders exhibited average particle size between 3 ~ 10 μm and nanocrystalline structure after ball milling for 56 and 72 hours. The microstructure consisted of a single solid solution after ball milling. The electrocatalytic activity of CrFeCoNiCuAgPt high-entropy alloys was investigated in both oxygen reduction and methanol oxidation in fuel cell. In the oxygen reduction reaction, the CrFeCoNiCuAgPt high-entropy alloy with 30 atomic% Pt demonstrated similar electrocatalytic activity to that of Pt, and the electrocatalytic activity of the high-entropy alloy with 25 atomic% Pt was lower than Pt. In the cyclic voltammetry experiments, the transition metals were not dissolved from the surface of CrFeCoNiCuAgPt high-entropy alloy in acid electrolyte during oxygen reduction. In the methanol oxidation reaction, the electrocatalytic activity of the high-entropy alloy with 30 atomic% Pt was similar to that of Pt. The high-entropy alloy with 25 atomic% Pt had higher methanol oxidation peak voltage, and the electrocatalytic activity of the alloy with 25 atomic% Pt was lower than that of Pt. In the cyclic voltammetry experiments, the transition metals (CrFeCoNiCu) were dissolved from the surface of CrFeCoNiCuAgPt high-entropy alloy in acid electrolyte during methanol oxidation.

總目錄

| | |
|---------------------------------------|-----|
| 摘要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 總目錄..... | III |
| 表格目錄..... | V |
| 圖目錄..... | VI |
| 第一章 前言..... | 1 |
| 第二章 理論基礎與文獻回顧..... | 3 |
| 2-1 高熵合金..... | 3 |
| 2-2 機械合金..... | 4 |
| 2-2.1 機械合金法簡介..... | 4 |
| 2-2.2 機械合金法的分類..... | 5 |
| 2-2.3 機械合金法的影響因素..... | 6 |
| 2-2.4 以機械合金法製備燃料電池觸媒..... | 8 |
| 2-3 燃料電池..... | 9 |
| 2-3.1 燃料電池簡介..... | 9 |
| 2-3.2 燃料電池分類與應用..... | 10 |
| 2-3.3 質子交換膜燃料電池與直接甲醇燃料電池之原理..... | 13 |
| 2-3.4 氧的電化學還原反應..... | 15 |
| 2-3.5 甲醇的電化學氧化反應..... | 20 |
| 第三章 實驗方法與步驟..... | 29 |
| 3-1 實驗流程..... | 29 |
| 3-2 實驗方法..... | 30 |
| 3-2.1 多元高熵合金粉末製備..... | 30 |
| 3-2.2 工作電及製程..... | 31 |
| 3-2.3 半電池量測..... | 34 |
| 3-3 分析實驗..... | 34 |
| 3-3.1 物理特性分析..... | 34 |
| 3-3.2 電化學分析..... | 35 |
| 第四章 結果與討論..... | 40 |
| 4-1 FeCoNiCuAg 多元合金粉末之物理特性分析..... | 40 |
| 4-1.1 XRD 分析..... | 40 |
| 4-1.2 EDS 分析..... | 43 |
| 4-1.3 粒徑分析..... | 44 |
| 4-2 CtFeCoNiCuAgPt 多元合金粉末之物理特性分析..... | 46 |
| 4-2.1 XRD 分析..... | 47 |
| 4-2.2 EDS 分析..... | 48 |

| | |
|---|----|
| 4-2.3 粒徑分析 | 49 |
| 4-3 CtFeCoNiCuAgPt 多元合金粉末之氧還原電化學分析 | 51 |
| 4-3.1 極化曲線 | 51 |
| 4-3.2 循環伏安法 | 53 |
| 4-3.3 感應耦合電漿質譜儀分析 | 53 |
| 4-4 CtFeCoNiCuAgPt 多元合金粉末之甲醇氧化電化學分析 | 54 |
| 4-4.1 循環伏安法 | 55 |
| 4-4.2 感應耦合電漿質譜儀分析 | 57 |
| 第五章 結論 | 58 |
| 第六章 未來研究方向 | 60 |
| 參考文獻 | 86 |



表格目錄

| | |
|---|----|
| 表格 1 機械合金法之起始粉末組成與球磨比..... | 37 |
| 表格 2 試片 A1 球磨(a)40、(b)56 小時之 EDS 結果..... | 61 |
| 表格 3 試片 A2 球磨(a)40、(b)56 小時之 EDS 結果..... | 62 |
| 表格 4 試片 B1 球磨(a)40、(b)56、(c)72 小時之 EDS 結果..... | 63 |
| 表格 5 試片 B2 球磨(a)40、(b)56、(c)72 小時之 EDS 結果..... | 64 |
| 表格 6 以 B2 ₇₂ 多元合金為觸媒進行氧還原反應之循環伏安法時，隨掃 描圈數增加電解液中陽離子濃度的改變量..... | 65 |



圖目錄

| | |
|--|----|
| 圖 1 等莫耳混合元素個數與混合熵之關係圖..... | 22 |
| 圖 2 以熵劃分的合金世界..... | 22 |
| 圖 3 五元素組成之合金固溶體的晶體結構示意圖..... | 23 |
| 圖 4 鑄造 FeCoNiCrCuAl _x 合金在不同 Al 含量之 XRD 圖..... | 23 |
| 圖 5 機械合金過程中，冷焊和破裂示意圖..... | 24 |
| 圖 6 機械合金法之延性-延性系統階段圖..... | 24 |
| 圖 7 Attritor 球磨機示意圖..... | 25 |
| 圖 8 Spex 震動式球磨機示意圖..... | 25 |
| 圖 9 行星式球磨機示意圖..... | 26 |
| 圖 10 燃料電池之反應示意圖..... | 26 |
| 圖 11 Nafion 質子交換膜之化學結構..... | 27 |
| 圖 12 氧電化學還原之吸附模型與相對應之反應路徑..... | 27 |
| 圖 13 鉑催化甲醇氧化之反應路徑..... | 28 |
| 圖 14 實驗流程圖..... | 38 |
| 圖 15 行星式球磨機..... | 38 |
| 圖 16 氧還原半電池裝置示意圖..... | 39 |
| 圖 17 甲醇氧化半電池裝置示意圖..... | 39 |
| 圖 18 試片 A1 隨球磨時間增加之 XRD 圖..... | 66 |
| 圖 19 試片 A2 隨球磨時間增加之 XRD 圖..... | 67 |
| 圖 20 試片 A1 球磨(a)40、(b)48、(c)56 小時之粒徑分析圖..... | 68 |
| 圖 21 試片 A2 球磨(a)40、(b)48、(c)56 小時之粒徑分析圖..... | 69 |
| 圖 22 試片 A1 球磨(a)40、(b)56 小時之 SEM 圖..... | 70 |
| 圖 23 試片 A2 球磨(a)40、(b)56 小時之 SEM 圖..... | 71 |
| 圖 24 試片 B1 隨球磨時間增加之 XRD 圖..... | 72 |
| 圖 25 試片 B2 隨球磨時間增加之 XRD 圖..... | 73 |
| 圖 26 試片 B1 球磨(a)40、(b)56、(c)72 小時之粒徑分析圖..... | 74 |
| 圖 27 試片 B2 球磨(a)40、(b)56、(c)72 小時之粒徑分析圖..... | 75 |
| 圖 28 試片 B1 球磨 72 小時之 SEM 圖..... | 76 |
| 圖 29 試片 B2 球磨 72 小時之 SEM 圖..... | 77 |
| 圖 30 試片 B1 ₇₂ (25%Pt)、B2 ₇₂ (30%Pt)與純 Pt 之氧還原極化曲線圖..... | 78 |
| 圖 31 試片 B2 ₇₂ (30%Pt)使用不同觸媒載體之氧還原極化曲線圖..... | 79 |
| 圖 32 試片 B2 ₇₂ (30%Pt)之氧還原循環伏安圖..... | 80 |
| 圖 33 試片 B2 ₇₂ (30%Pt)之甲醇氧化循環伏安圖，掃描圈數 25~200 圈..... | 81 |
| 圖 34 試片 B1 ₇₂ (25%Pt)、B2 ₇₂ (30%Pt)與純 Pt 之甲醇氧化循環伏安圖..... | 82 |
| 圖 35 試片 B2 ₇₂ (30%Pt)使用不同觸媒載體之甲醇氧化循環伏安圖..... | 83 |
| 圖 36 試片 B2 ₇₂ (30%Pt)熱處理前後之甲醇氧化循環伏安圖..... | 84 |

圖 37 以 B2₇₂ 多元合金為觸媒進行甲醇氧化反應之循環伏安法時，隨掃描圈數增加電解液中陽離子濃度的改變量.....85



第一章 前言

傳統之合金系統以一種元素為主(主元素的原子百分比大於50%)，再添加其他元素獲得較佳之合金性質，目前已開發的合金系統大約30多種，例如鎂合金、鋁合金等，傳統合金系統已研究多年，發展相當成熟，應用也達飽和。清華大學葉均蔚教授於1995年提出「多元高熵合金」的新概念，使尚未開發之合金領域頓時擴大許多，經由不同成分組成與合金製備過程，可獲得多種性質特殊之多元高熵合金，如高硬度、高耐腐蝕性、良好熱穩定性……等。在相同組成元素與不同組成比例下，即可獲得各種不同之多元高熵合金，目前發展之高熵合金大部分以鑄造之塊材、濺鍍薄膜與熱噴塗層為主，多元高熵合金粉末之研究較少。機械合金法是一種高能量的球磨法，以機械合金法製備多元高熵合金粉末可在低溫過程中達到合金化目的，並且可提高不同元素間的溶解度，合金粉末之應用範圍廣泛，如燃料電池的觸媒，近年來，由於能源短缺、石油價格不斷上漲，太陽能電池與燃料電池等能源材料的發展備受矚目，其中觸媒的研究更是不計其數，目前燃料電池觸媒的研究以二元合金為主，少部分學者研究發現三元、四元之合金有優秀的電催化活性，而多元合金觸媒(五元以上)的研究相當少。

本實驗以機械合金法製備多元高熵合金粉末，改變不同球磨參

數，探討球磨過程中隨著球磨時間增長，混合粉末之晶體結構的改變，以及多元合金粉末元素組成與顆粒大小的變化。再將完成之多元高熵合金粉末製作成電極，分別進行陰極氧還原與陽極甲醇氧化的半電池電化學量測，判斷多元高熵合金對於氧還原與甲醇氧化的電催化活性，並且與一般常用於燃料電池的電催化劑—鉑相互比較，探討多元高熵合金應用於燃料電池觸媒之優劣性。



第二章 理論基礎與文獻回顧

2-1 高熵合金

傳統合金系統如鈦合金、鋁合金……等已研究多年，發展與研究趨近於飽和，清華大學葉均蔚教授於 1995 年提出「多元高熵合金」的新概念，多元高熵合金的定義為，至少有五種以上主要元素的合金，各個主要元素原子百分比介於 5% ~ 35% 之間，添加次要元素的原子百分比必須小於 5% [1]，在多元高熵合金的新概念下，合金系統數目頓時大幅增加，任選數種適當的元素便可形成各種五元、六元、七元等多元高熵合金。熵在熱力學中是亂度的參數，圖 1 為合金以等莫耳方式混合之合金元素個數與混合熵關係圖，由圖中觀察到合金元素個數越多，混合熵越大。依混合熵大小，可以將合金系統分為低熵、中熵、高熵合金三種，如圖 2，三者間之差異與解釋如下，(一) 低熵合金指的是傳統以一種元素為主的合金，(二) 中熵合金是含有二~四種主要元素的合金，中熵合金由於混合熵不夠高，微結構傾向複雜化，容易形成多種脆性金屬間化合物，機械性質較差，導致應用受限。(三) 高熵合金以至少五種以上的主元素形成合金，高熵合金的微結構有下列四項特點[2]：(a) 高混合熵促進元素間混合，高熵合金傾向形成 BCC、FCC 等一簡單的合金固溶體(如圖 3)，或是由於不同原子半徑導致晶格扭曲，降低結晶性而產生非晶質(Amorphous)結

構，不傾向形成脆性的多元金屬間化合物。圖 4 為鑄造 FeCoNiCrCuAl_x 合金之 XRD 分析，此多元合金中 Al 含量為 $x = 0 \sim 0.5$ 時，晶體結構為 FCC，Al 含量增至 $x = 0.8$ 以上時，晶體結構為 FCC + BCC，仍呈現簡單晶體結構之合金固溶體[3]。(b) 由於多種元素的擴散與重分配，延後相的成核與成長，使高熵合金微結構傾向奈米化[4]，可增強合金之機械、電阻等性質，使高熵合金具有極高應用潛力。(c) 硬度可高至 HV1000 以上。(d) 微結構熱穩定性佳。依不同的成分比例與製程，如鑄造、濺鍍[3]、熱噴塗[5]等，目前已研究發展出多種高熵合金具有下列特性，高硬度、高加工硬化、耐高溫軟化、耐高溫氧化、耐腐蝕、高電阻率、低熱傳等[4~9]。



2-2 機械合金

2-2.1 機械合金法簡介

機械合金 (Mechanical Alloying, MA) 是一種高能量的球磨法，在 1970 年代，機械合金法一開始應用於航太工業之鎳基鐵基之氧化物散佈強化合金 (Oxide Dispersion Strengthened Superalloy, ODS)，製作噴射引擎的材料。到 1980 年代初期，Koch[10] 以純元素 Ni、Nb 用機械合金法合成 Ni₆₀Nb₄₀ 非晶質合金後，機械合金法被用來製造各種合金之平衡相與非平衡相，如非晶質相[11~13]、奈米級粉末材料[14]。機械合金法的原理是在球磨罐中裝入適當比例的混合粉末(金屬或非

金屬)與磨球，如氧化鋯球、不銹鋼球，利用高能量球磨機，在高能量球磨過程中，經由磨球不斷的碰撞、擠壓粉末，使粉末反覆產生冷焊(Welding)、破裂(Fracture)如圖 5，原子間相互擴散而達到合金化的目的。粉末被碰撞、粉碎，使未反應的表面積不斷暴露出來，再加上粉末細化，增加了反應接觸面積，縮短擴散距離，減少擴散速率對反應動力的限制，因此提高了固態反應的速率。

2-2.2 機械合金法的分類

機械合金法之起始粉末可分為延性與脆性兩種，一般而言，純金屬是延性材料，金屬間化合物屬於脆性材料。機械合金化依起始粉末不同可以分為三類，延性-延性、延性-脆性、脆性-脆性[15]。(一) 延性-延性之機械合金粉末微結構的改變主要來自於塑性變形、冷焊、破裂，延性-延性之機械合金過程中可分為幾個階段(如圖 6)，首先，在球磨初期階段，粉末在磨球反覆強烈撞擊下變的扁平，並且互相冷焊在一起，在此階段加工硬化現象並不明顯，而冷焊現象持續增加。第二階段，橫截面層狀結構開始出現，片狀的層狀結構增加粉末之反應面積，粒徑在此階段逐漸增加而達到最大值，接下來由於加工硬化，使粉末變得硬與脆而產生破裂，破裂之後產生新的界面，有助於再次產生冷焊現象，在此階段，粉末顆粒由扁平的片狀漸漸破裂成等軸狀，層狀結構的間距也逐漸縮小。機械合金過程中，反覆產生冷焊

與破裂，在不停的碰撞下累積大量的應變能，並且提高粉末的溫度，有助於加速粉末之間的擴散與合成，除此之外，層狀結構也提供了良好的擴散環境，合金化的粉末漸漸形成，在最後階段冷焊與破裂達到平衡值，粉末顆粒尺寸達到穩定，粉末內部組成均勻，層狀結構不容易從顯微鏡上觀察到。(二) 延性-脆性系統主要應用於氧化物散佈強化超合金(Oxide Dispersion Strengthened Superalloy, ODS)，在機械合金過程中，延性母材經由碰撞形成板狀，而氧化物由於硬度高，容易碎裂而散佈在延性母材之間，隨著球磨時間增加，延性母材由於加工硬化使層狀結構扭曲且細化，最後氧化物均勻且緻密的分散在延性母材裡。(三) 脆性-脆性系統中並沒有如延性-延性系統之層狀結構，一般認為脆性-脆性系統要達成合金化似乎不太可能，但確實可利用脆性的介金屬化合物可合成 SiGe、NiZr 等非晶質合金，脆性-脆性系統在球磨過程中，脆性粉末顆粒不斷減小，最後粉末顆粒達到最小值而不再縮小，合金化過程中仍然以固態擴散為主，其擴散機制尚未有明確的解釋，Koch[10]曾提出，粉末表面結構的變化以及表面溫度的增加，使擴散路徑增加而達到合金化目的。

2-2.3 機械合金法之影響因素

不同球磨機有不同的能量與速度，一般常見之球磨機種類分為三種，其詳細敘述如下：(一) Attritor(如圖 7)，將粉末與磨球放入球磨

機容器中，容器內部有一旋轉棒，當旋轉棒轉動時，便帶動磨球與粉末在球磨機內互相撞擊，而產生機械合金化。(二) Spex 震動式球磨機(如圖 8)，將粉末與磨球放入球磨罐中，利用三方向的高頻率震動球磨罐，使粉末與磨球在內部均勻的撞擊，達到機械合金化目的。(三) 行星式球磨機(如圖 9)，粉末與磨球放入球磨罐後，將球磨罐至於球磨機內一轉盤上，當轉盤轉動，球磨罐同時繞轉盤軸公轉與繞自身軸旋轉，為行星式轉動，粉末與磨球在球磨罐內旋轉碰撞，形成機械合金化效果。

在機械合金化過程中，有各種因素會影響球磨結果，根據所需調整各種影響因素便可獲得理想之機械合金化過程，主要之影響因素如下列所示：(一) 磨球密度與大小，磨球密度越大，在磨球與粉末的撞擊過程中產生的能量也越高，可加速機械合金化效果，根據所需選擇適合之磨球大小可獲得較佳的合金化結果。(二) 球磨比(Ball to Powder ratio)，球磨比指的是磨球與粉末的重量比，當球磨比越高，粉末之碰撞機率也越高，可減少球磨時間，加速機械合金化效果，一般常用之球磨比範圍介於 5~30 之間。(三) 球磨機轉速與球磨時間，球磨機轉速增加可提高球磨能量，若球磨機轉速太大時磨球附著在球磨罐壁上，則碰撞機率大幅下降。球磨時間太短無法達成機械合金化，而球磨時間增長時，粉末污染情形也會隨之增加。(四) 球磨氣

氬，在球磨過程中，由於粉末、磨球與球磨罐間激烈碰撞使球磨罐溫度上升，為了避免球磨過程中粉末氧化，在球磨罐內填充氬氣或氫氣等惰性氣體。有特殊需求時，在球磨罐內填充所需之氣體，如氮氣而形成氮化物。

2-2.4 以機械合金法製備燃料電池觸媒

製備質子交換膜燃料電池與直接甲醇燃料電池的觸媒有許多方法，如離子交換法、化學還原法、真空濺鍍法等，近年來機械合金法也被使用來製備合金觸媒[16~19]，機械合金法不同於傳統的高溫熔煉，可以在低溫下形成合金相，在熱力學平衡下增加不同元素間的溶解度，促進合金化效果，並且在持續的破碎與冷焊後，可獲得奈米級的晶粒大小，形成一均勻的合金固溶體。G. Lalande 等[16]利用機械合金法製備不同組成比例的 Pt/Ru 合金觸媒，其中富含 Ru 的 Pt/Ru 合金觸媒形成一均勻的 HCP 固溶相，晶粒大小約為 15 nm，而富含 Pt 的合金觸媒為均勻的 FCC 固溶體，晶粒大小約為 13 nm。M. C. Denis 等[17]用機械合金法製備質子交換膜燃料電池的陽極觸媒，在球磨過程中加入各種 PCA(Process Control Agent)與分散劑形成不同比表面積與不同合金相的觸媒，並探討各種合金觸媒的氫氧化電催化活性與 CO 耐受性，研究發現添加 Al 為分散劑與 10 wt.% 的 NaF 為 PCA，球磨形成的 Pt/Ru 合金觸媒有較佳的 CO 耐受性，除此之外，僅僅添加

MgH₂ 作為 PCA 同樣可獲得較高的 CO 耐受性。P. Pharkay 等[19]利用機械合金法製備兩種組成的 Pt/Co 合金觸媒，研究 Pt/Co 合金觸媒在不同溫度以及酸性與鹼性溶液中，氧還原的電催化活性，並將機械合金法製備之 Pt/Co 合金粉末浸泡在酸液中，使 Co 溶解在酸液裡而增加合金觸媒之比表面積，提升氧還原之電催化活性。

2-3 燃料電池

2-3.1 燃料電池簡介

近年來能源價格持續飆漲，石油產地政治情勢動盪不安，能源短缺的警覺促使世界各國投入再生能源的開發，再生能源意味著能夠生生不息、循環不止的能源；溫室效應等環境問題使環保意識提升，為了挽救地球免於陷入浩劫，國際間開始展開行動，2005 年 2 月 16 日京都議定書正式生效，京都議定書管制六種人為排放的溫室氣體 (CO₂、CH₄、N₂O、HFCs、PFCs 與 SF₆) 的排放量，都市車輛與火力發電造成嚴重的空氣污染，使各國積極開發零污染電動車以及環保的發電方式。燃料電池是一種較低污染的能源供應系統，優點如下，(一) 能源永續，將燃料的化學能經過電化學反應轉為電能，只要持續供應燃料，電能的供應便不虞匱乏，在自然界中含氫的化合物相當多，各種含氫化合物只要能經過重整的方式將氫氣釋出，例如甲烷、丙烷，或是以化合物狀態直接進入燃料電池系統，由催化反應產生氫離子，

例如甲醇、乙醇，經由以上兩種方式的含氫化合物皆可做為燃料電池的燃料。氫在自然界中形成一個氫的循環系統，可以取之不盡、用之不絕，因此燃料電池可以視為一種再生能源；(二)環境衝擊低，燃料電池以氫與氧為燃料，化學反應產物僅為水，可以大幅減低對環境的汙染；(三)轉換效率高，燃料電池直接將化學能轉為電能，理論轉換效率可高達 85%~90%，但由於各種極化限制，實際上轉換效率大約 40%~60%，若將電池熱能作有效回收，可提升發電轉換效率達 80% 以上。(四)噪音低，燃料電池工作時相當安靜。基於上述優點，許多科技先進國家紛紛投入各種燃料電池的研究發展。



2-3.2 燃料電池分類與應用

至今已研究開發出多種類型的燃料電池，圖 10 為各種燃料電池之反應示意圖[20]，各式各樣不同的電解質陸續被開發，不同的電解質發展出不同種類的燃料電池，因此燃料電池最常以電解質材料做為分類方式，將目前正在發展的各种燃料電池分類如下：

(一)鹼性燃料電池 AFC (Alkaline Fuel Cell)，是最早成熟發展的燃料電池，以鹼性的氫氧化鉀溶液為電解質，氫氧化鉀溶液依操作溫度不同而有差異，一般操作溫度範圍在 50~200°C，Pt、Ag、Ni、Au、Co.....等皆可作為電催化劑，選擇範圍廣泛。鹼性燃料電池只接受純氫及純氧作為燃料，對燃料的要求相當嚴格，其應用主要在航太科

技方面。

(二)磷酸電解質燃料電池 PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)，是第一個被商業化運轉發電的燃料電池，至今已有超過百台 PC25(200kW) 作為分散電站在世界各地運行，磷酸電解質燃料電池以濃度 100% 的磷酸作為電解質，操作溫度約為 100~200°C，採用碳黑與石墨作為電池的結構材料，對燃料的要求較不嚴格，允許燃料含有 10ppm 以下的 CO₂ 與 CO，一般用低成本的甲烷、天然氣經過重整所產生的富氫氣體作為燃料。在酸性電解質中，氧的電化學還原速度比在鹼性電解質中慢，為了減少陰極極化、提高氧的電化學還原速度，必須採用貴金屬，例如 Pt 作為電催化劑，並且提高反應溫度。

(三)熔融碳酸鹽電解質燃料電池 MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)，使用熔融碳酸鹽作為電解質，工作溫度約 650~700°C，在此高溫下，燃料不需經過重整器形成富氫氣體再進入燃料電池，燃料(如甲烷、天然氣)可以直接進入陽極產生氫氣，電催化劑以鎳為主，不使用貴金屬，可節省成本。由於熔融碳酸鹽電解質燃料電池可採用淨化煤氣或天然氣做為燃料，製造成本低且組裝相對簡單，適合建造區域性分散電站，若將餘熱發電與利用均考慮在內，總熱電利用效率可高達 60~70%。

(四)固態氧化物電解質燃料電池 SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)，

以固態的金屬氧化物作為電解質，可減少以液體為電解質而產生的濃度、蒸發、耐酸鹼……等使用上的困擾，一般使用摻有 3~10%三氧化二鈮的氧化鋯 YSZ (Yttria-stabilized Zirconium Oxide) $Y_2O_3-ZrO_2$ ，由於 YSZ 的導電率較低，要獲得較高的輸出功率時，必須在很高的溫度下工作，以 YSZ 為電解質的固態氧化物電解質燃料電池工作溫度約為 900~1000°C，與熔融碳酸鹽電解質燃料電池相同，在此溫度下燃料不需先經過重整，天然氣、煤氣等可以直接進入燃料電池內部，節省成本。由於工作溫度高且電解質為固態，電催化劑的選用，必須考慮熱膨脹係數與電解質材料是否匹配，適合做為陽極電催化劑的材料主要有金屬、電子導電陶瓷與混合導體氧化物，常用的陽極電催化劑是以鎳加上 YSZ 混合製成的金屬陶瓷；能夠作為陰極電催化劑的材料除了貴金屬外，還有離子電子混合導電的鈣鈦礦型複合氧化物，使用最廣泛的陰極電催化劑材料是 Sr 摻雜的 $LaMnO_3$ (LSM)。固態氧化物電解質燃料電池可與煤的氣化構成聯合循環，適合建造大型、中型電站，若將餘熱發電計算在內，總發電效率可高達 70~80%。

(五)質子交換膜燃料電池 PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)，以全氟磺酸型固體聚合物為電解質，全氟磺酸型固體聚合物是一種可以允許氫質子(H^+)單向通過的高分子質子交換膜，質子交換膜燃料電池操作溫度約為 25~100°C，一般以 Pt/C 或 Pt-Ru/C 為電

催化劑，雖然不像熔融碳酸鹽電解質燃料電池或是固態氧化物電解質燃料電池在高溫下工作，但是質子交換膜燃料電池的燃料除了氫氣之外，還可以使用甲烷、甲醇等碳氫化合物，不需經過重整器轉換，其中以甲醇為燃料的燃料電池稱為直接甲醇燃料電池 DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)，由於直接甲醇燃料電池有高能量密度，並且在常溫常壓下易於儲存與運送，目前發展以小型便攜式電源與電動車的動力源為主。質子交換膜燃料電池具有下列許多優點，能量轉換效率高、無電解液流失、可在室溫快速啟動、壽命長、環境衝擊低，因此不僅可用於建造分散型電站、也特別適合用作可移動動力源(如電動車)。



2-3.3 質子交換膜燃料電池與直接甲醇燃料電池之原理

質子交換膜燃料電池與直接甲醇燃料電池皆使用質子交換膜為電解質，並且在低溫操作的燃料電池，除了因為使用不同種類燃料而導致燃料儲存與供應方式有所差異之外，兩種燃料電池的基本構造與操作原理相差不大，其反應方程式如下：

質子交換膜燃料電池：

陽極氫氧化

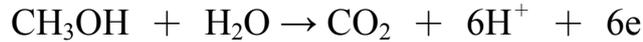


陰極氧還原

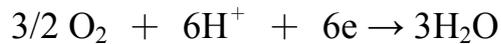


直接甲醇燃料電池：

陽極甲醇氧化



陰極氧還原



質子交換膜必須滿足下列條件，(一) 高的質子(H^+)傳導能力。(二) 在工作條件下有良好的化學與電化學穩定性。(三) 低的反應氣體滲透係數，避免陽極與陰極反應氣體互相混合。(四) 良好的機械強度，在電池組裝時可承受一定的外力。目前 DuPont 公司生產的 Nafion 膜是主要的商品化的質子交換膜，其化學結構如圖 11，主要分為二部份，一部份是由 $(-\text{CF}_2-)_n$ 所組成的疏水性主幹，另一部分是由側鏈 $(-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{SO}_3\text{H})-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H})$ 所組成的親水區，在側鏈末端由亞硫酸根離子(SO_3^-)、氫離子(H^+)與水分子(H_2O)形成質子傳導的離子團。質子交換膜在使用前，經過浸潤使膜內含水呈飽和狀態，側鏈末端的(SO_3H)上的氫離子因水分子的極性而被吸引，此時氫離子與 SO_3^- 距離變大而與水分子距離變小，當陰極發生還原反應時，最靠近陰極端(SO_3H)上的氫離子會進入陰極與氧分子產生反應，而使靠近陰極端(SO_3H)上產生氫離子空缺，此空缺由鄰近側鏈上的氫離子依序遞

補上，最靠近陽極端(SO₃H)上的空缺則由陽極氧化產生之氫離子補上，氫離子利用此方式在 Nafion 膜中進行連鎖式的傳遞，達成質子傳輸的目的。

質子交換膜燃料電池與直接甲醇燃料電池的核心為 MEA (Membrane Electrode Assembly)，MEA 由陽極、陰極電極層與質子傳導膜組成，如質子交換膜燃料電池與直接甲醇燃料電池的電極皆為多孔氣體擴散電極，電極層由擁有支撐作用的擴散層與進行電化學反應的催化層構成。電極層必須符合下列要求，(一)良好的機械強度，在電池組裝時能承受外力，不產生破裂或變形而影響電池效率。(二)高孔隙率與適當的孔洞分佈，有利於燃料及氧分子傳輸至觸媒活性中心進行電化學反應。(三)良好的導電性，有助於電子從陽極經由外部迴路傳送至陰極，而陽極反應產生之氫離子則經由質子交換膜傳輸至陰極，與氧分子、電子產生電化學反應，完成化學能轉化成電能的循環。(四)高耐腐蝕性與良好的穩定性，在氧化、還原氣氛與酸性電解質中，一定的電極電位下不產生腐蝕與分解。目前陽極觸媒多採用鉑-鈦/碳黑(Pt-Ru/C)，陰極觸媒以鉑/碳黑(Pt/C)為主。

2-3.4 氧的電化學還原反應

氧的電化學還原屬於多電子反應，在水溶液(酸性或鹼性溶液)裡，氧的電化學還原可以分為兩種反應路徑，第一種為四電子的反應

路徑，如反應式(1)(2)，另一種為二電子反應，產生過氧化物(中間產物)的反應路徑，如反應式(3)~(8)。一般而言，以鉑與銀等貴重金屬、金屬氧化物等作為電催化劑時，反應路徑屬於四電子；以碳、過渡金屬氧化物等做為觸媒，反應路徑為二電子。

四電子反應路徑

酸性溶液：



鹼性溶液：



二電子反應路徑

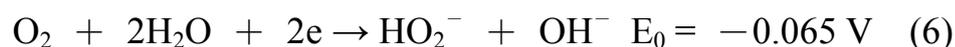
酸性溶液：



過氧化氫繼續發生還原或分解反應：



鹼性溶液：



過氧化氫陰離子繼續發生還原或分解反應：





氧分子是雙鍵鍵結的線性結構，氧分子吸附在金屬表面的位置與型態至今仍未有確切的答案，圖 12 為酸性溶液中氧分子吸附的三種模型，第一種吸附模型為 Griffiths model，氧分子吸附在金屬表面後，由於氧原子與金屬鍵結較強，O—O 鍵結減弱、距離增長，使吸附的氧分子容易解離為兩個氧原子而與氫離子反應，其反應路徑如圖 12 之 Pathway I；第二種為 Pauling model，氧分子以一端之氧原子吸附在金屬上，其反應路徑如圖 12 之 Pathway II，其中 Pathway II A 屬於四電子反應，即反應式(1)，Pathway II B 屬於反應式(3)的二電子反應；第三種為 Bridge model，氧分子側向吸附，需要兩個活性位置，反應路徑為圖 12 中之 Pathway III。一般燃料電池使用的電催化劑—鉑之反應路徑為 Pathway III，而碳之反應路徑 Pathway II。

燃料電池的極化主要發生在陰極氧還原反應，為了增加電池效能而減少陰極極化，必須提高氧還原電催化劑的活性，在磷酸型燃料電池(PAFC)的發展過程中，許多研究報告指出採用 Pt 與過渡元素金屬(如 Fe、Co、Ni、Cr、Ti、Mn、V 等)的合金觸媒作為陰極電催化劑，可以減少陰極氧還原反應的極化，提升電池反應效能，但磷酸型燃料電池操作溫度為 100~200°C，在 100%磷酸電解液中與高溫的環境下，隨著電池工作時間增加，過渡金屬逐漸溶解使活性下降。在質子交換

膜燃料電池中，採用固態的質子交換膜為電解質，並且操作溫度為 100°C 以下，腐蝕性較弱，因此在陰極氧還原反應使用 Pt-M(M=過渡金屬)合金觸媒，不但可以提高電催化活性而且較無電池腐蝕的困擾，目前已有許多研究將 Pt-M(M=過渡金屬)合金觸媒應用在質子交換膜燃料電池或是直接甲醇燃料電池的氧還原反應，經常使用的過渡金屬如 Fe[22~29]、Co[30~33]、Ni[34~36]、Cr[37]、Cu[38,39]。Pt-M(M=過渡金屬)合金觸媒提升氧還原電催化活性的有許多解釋，主要為下列四種：

(一) 結構因素，氧分子在觸媒表面的雙位吸附(Dual Adsorption)與觸媒表面的活性位置結構有密切相關，氧分子鍵長約 1.208Å，當觸媒表面兩個活性位置的距離與氧分子鍵長接近時，較容易產生氧分子雙位吸附，有利於 O—O 鍵的斷裂，催化氧分子解離為氧原子與氫離子產生還原反應生成水。大部份過渡金屬(如 Fe、Co、Ni、Cu)的原子半徑比 Pt 的原子半徑小，因此 Pt 與過渡金屬合金化後，會導致 Pt 的晶格常數收縮，縮短 Pt—Pt 之間距，而促進氧分子的雙位吸附與分解，提高 Pt-M(M=過渡金屬)合金的電催化活性，進而提升氧還原的電催化效率。S. Mukerjee 等[40]研究指出，Pt-Cr、Pt-Co、Pt-Ni 三種合金觸媒由於縮短 Pt—Pt 間距離，有較佳的活性位置，可提升催化活性。

(二) 增加反應表面積，過渡金屬在高溫與酸性環境下易溶解，採用 Pt-M(M=過渡金屬)合金做為觸媒時，過渡金屬的溶解會增加觸媒表面的粗糙度，增加 Pt 的表面積，而提高電催化活性。Mark T. Paffett 等[37]提出，在 0.5M 的硫酸環境下，採用 $\text{Pt}_{0.65}\text{Cr}_{0.36}$ 與 $\text{Pt}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}$ 合金作為氧還原的電催化劑，由於合金表面 Cr 原子的溶解，增加觸媒表面積，而提升氧還原的催化活性。

(三) 電子效應，當氧分子吸附在觸媒表面的鍵結增強，氧分子間 O—O 鍵結減弱，促使氧分子解離為氧原子與氫離子產生還原反應。氧分子吸附在觸媒表面的鍵結強度與 d 軌域空位有關，適當的 Pt 原子 d 軌域空位增加 Pt 合金觸媒催化活性。添加過渡金屬可以增加合金之 Pt 原子 d 軌域的空位，促進觸媒表面氧分子的吸附與解離，提高氧原子與氫離子的還原反應速率。Takato Toda 等[35]用濺鍍的方式製備 Pt-Fe、Pt-Co、Pt-Ni 的合金觸媒，利用 XPS 方法測定電池工作前後觸媒表面的元素組成，發現經過電池放電後，在合金觸媒表面存在一個小於 1 nm 的純 Pt 皮層，由於合金化後增加觸媒表面皮層 Pt 原子的 d 軌域空位，使皮層 Pt 原子的 d_z^2 軌域或相鄰 Pt 原子的 d_{xz} 、 d_{yz} 軌域與吸附氧分子的 π 軌域的相互作用增強，促進氧分子的吸附與解離，提升電催化劑的活性。

(四) 抑制 OH^- 或 O_2H^- 的吸附，在氧電化學還原過程中， OH^- 或

O_2H^- 吸附在鉑上形成中間產物，當吸附力很強時，鉑的活性位置減少，導致氧還原催化活性下降[41]，Pt/M(M=過渡元素)合金可降低鉑表面的 OH^- 或 O_2H^- 吸附。M. Teliska 等[42]利用 X-ray Adsorption Spectroscopy (XAS)研究發現，Pt / M(M = Cr、Fe、Co、Ni)可以有效抑制過多的 OH^- 吸附在鉑表面，抑制能力為 Pt/Cr > Pt/Fe > Pt/Co > Pt/Ni > Pt，其中 Pt/Cr 與 Pt/Fe 合金表面有一 Pt 皮層，由於電子效應的影響，降低 OH^- 吸附，而 Pt/Co、Pt/Ni 合金表面 Pt、M 均勻分布，因為側向交互作用的影響[43]，減少鉑表面的 OH^- 吸附。除上述四種解釋之外，L. Xiong 等[36]曾製備 Pt-M(M=Fe、Co、Ni、Cu) 合金作為燃料電池氧還原反應的電催化劑，其中 Pt-Fe、Pt-Co 為有序結構，而 Pt-Ni、Pt-Cu 為無序的結構，L. Xiong 認為形成有序結構的 Pt-Fe、Pt-Co 合金有適宜的 Pt-Pt 間距、配位數、電子結構、表面原子形貌，因此電催化活性比無序結構的 Pt-Ni、Pt-Cu 來的高。A. K. Shukla 等[44]指出，隨著 Co 含量的增加，可減少 Pt-Co 合金觸媒中 Pt 氧化物的含量，增加 Pt 活性位置而提高電催化活性。

2-3.5 甲醇的電化學氧化反應

直接甲醇燃料電池的陽極為甲醇氧化反應，鉑擁有良好的甲醇氧化催化活性，一般使用鉑為電催化劑。甲醇氧化反應機制相當複雜，牽涉到六個電子的轉移，反應過程中生成許多中間產物，其中 CO 與

鉑有很強的鍵結，CO 佔住鉑的活性位置而導致鉑被毒化，嚴重降低電催化活性(如圖 13)[45]。採用鉑的合金觸媒可以有效減低 CO 毒化，增加鉑的電催化活性，根據文獻，加入 Sn[46]、Ru[47]、Mo[48]、Au[49]、Ni[50~54]、Cu[55]等元素形成的二元、三元[56]或四元[57]的鉑合金觸媒，可提高甲醇氧化的電催化活性，目前最常使用的甲醇氧化電催化劑為 Pt/Ru，對於抑制 CO 毒化有良好效果。合金觸媒提升甲醇氧化電催化活性的機制有下列兩種解釋：

(一) Bifunctional Effect[58,59]，OH 基在水溶液中吸附在金屬表面，此 $M(OH)_{ads}$ 提供氧來源，促使吸附在鉑表面的 CO 氧化為 CO_2 ，減少鉑的 CO 毒化現象，反應式如下：



(二) Electronic Effect，添加過渡金屬(如 Ni)形成鉑合金可提升甲醇氧化的電催化活性，過渡金屬有較低的電負度而改變鉑的電子結構，降低觸媒表面鉑與 CO 鍵結能力，使 CO 較容易氧化離開觸媒表面，改善 CO 毒化現象[51]。Bifunctional effect 與 electronic effect 可能同時影響合金觸媒，提升電催化活性[60]。

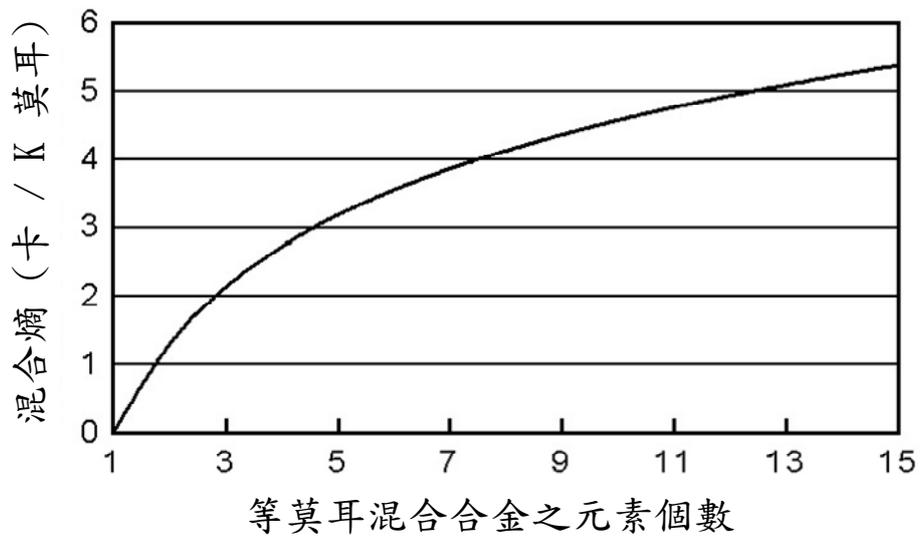


圖 1. 等莫耳混合元素個數與混合熵之關係圖[1]。

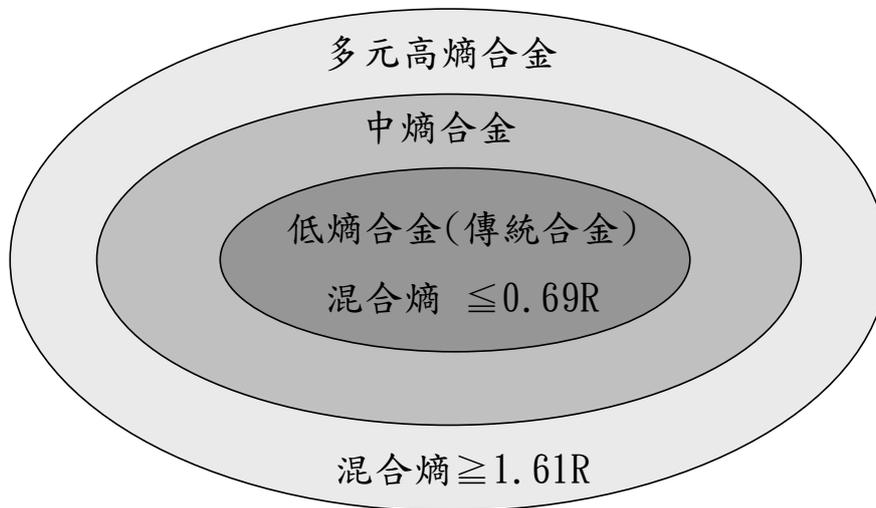


圖 2. 以熵劃分的合金世界[1]。

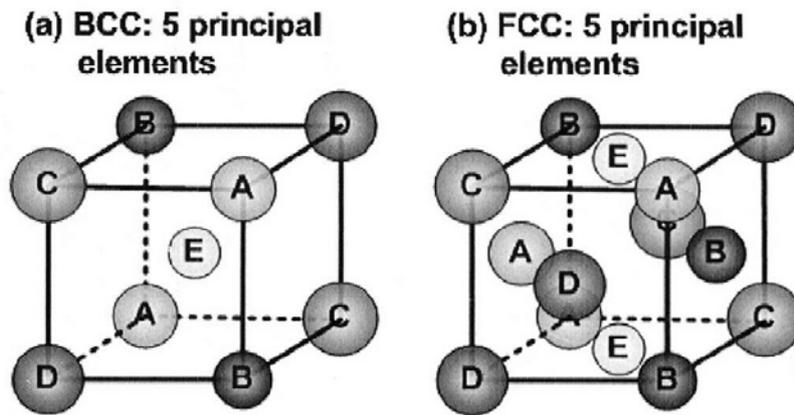


圖 3. 五元素組成之合金固溶體的晶體結構示意圖(a)BCC，
(b)FCC[3]。

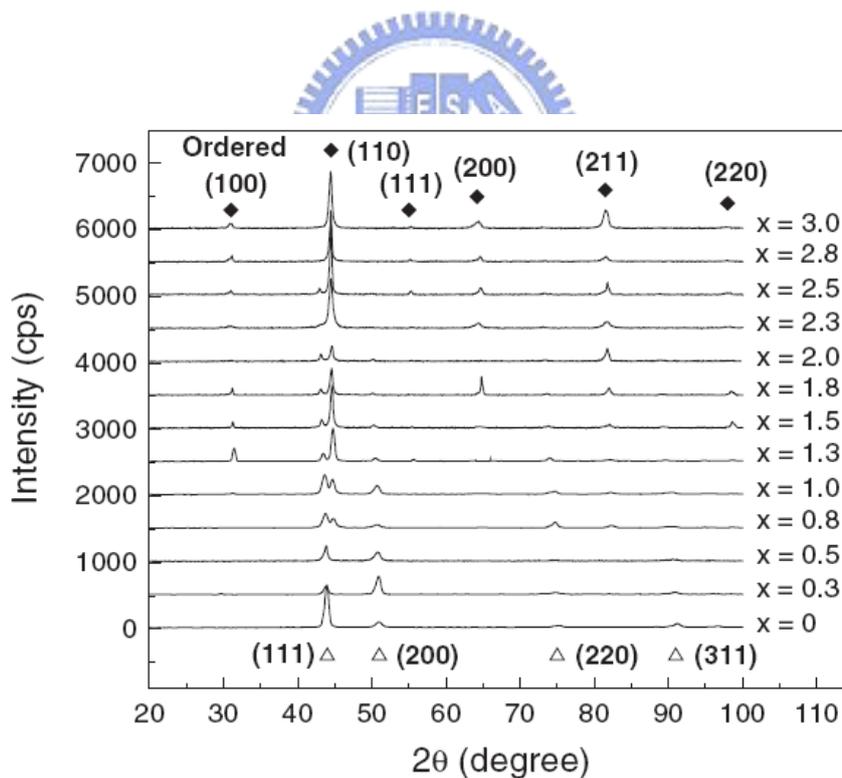


圖 4. 鑄造 FeCoNiCrCuAl_x 合金在不同 Al 含量之 XRD 圖，
△為 FCC 相之繞射峰，◆為 BCC 相之繞射峰[3]。

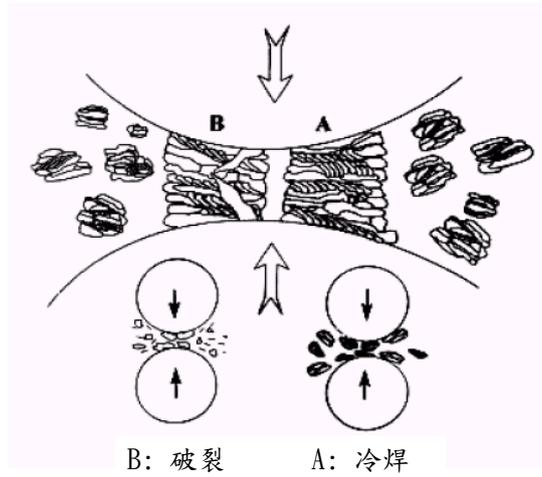


圖 5.機械合金過程中，冷焊和破裂示意圖[15]。

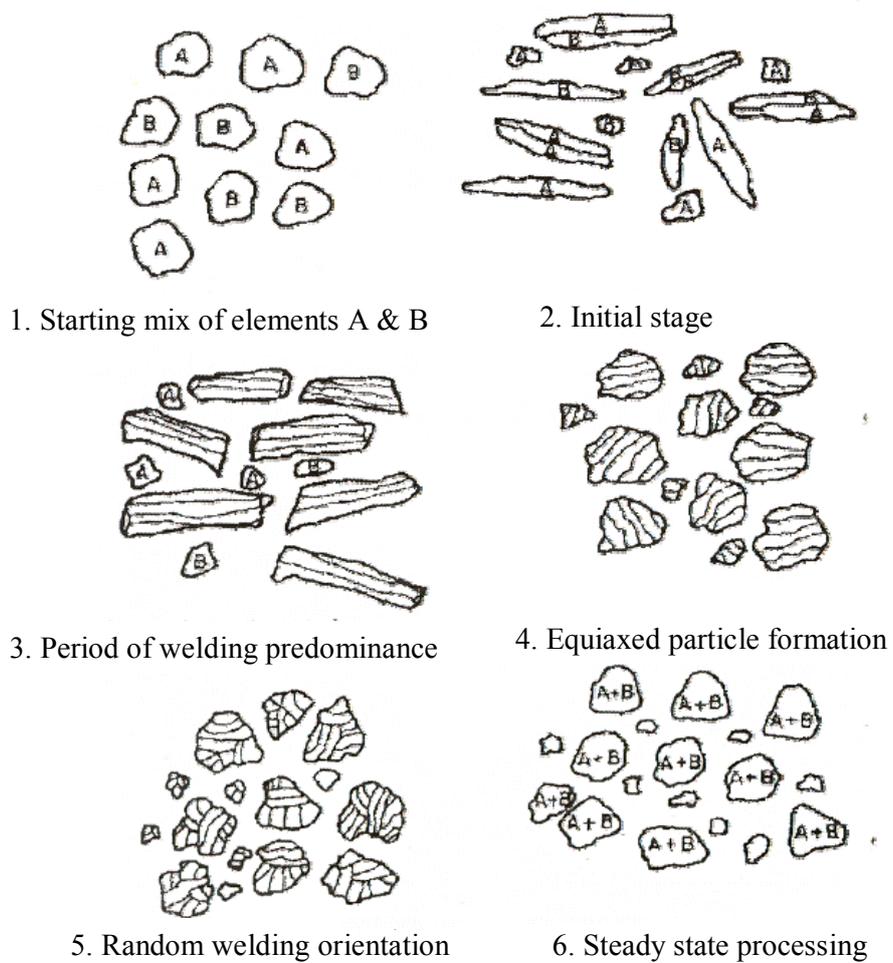


圖 6.機械合金法之延性—延性系統階段圖[15]。

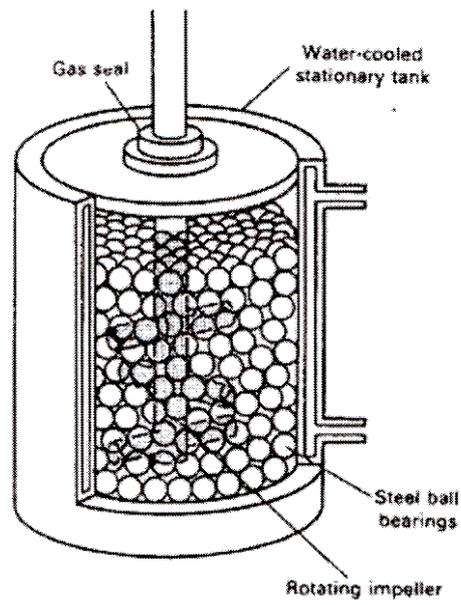


圖 7. Attritor 球磨機示意圖[15]。

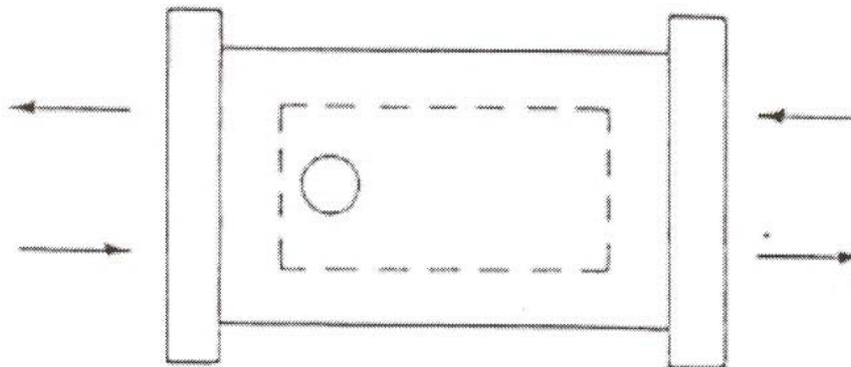


圖 8. Spex 震動式球磨機示意圖[15]。

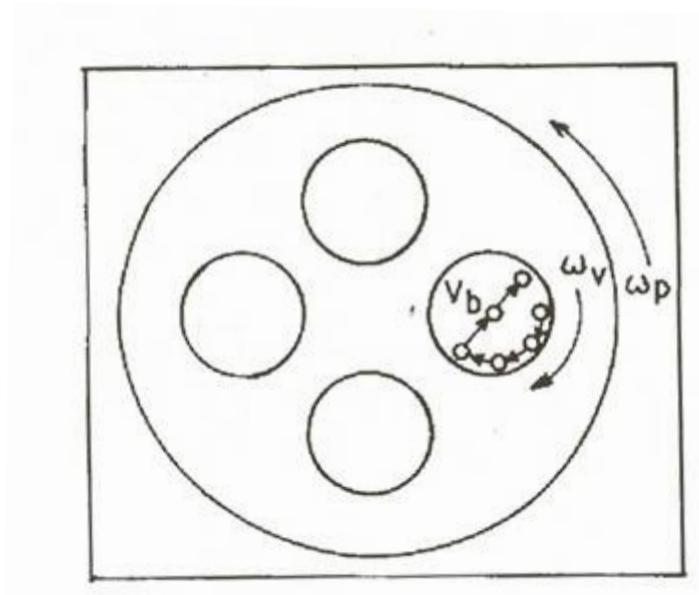


圖 9. 行星式球磨機示意圖[15]。

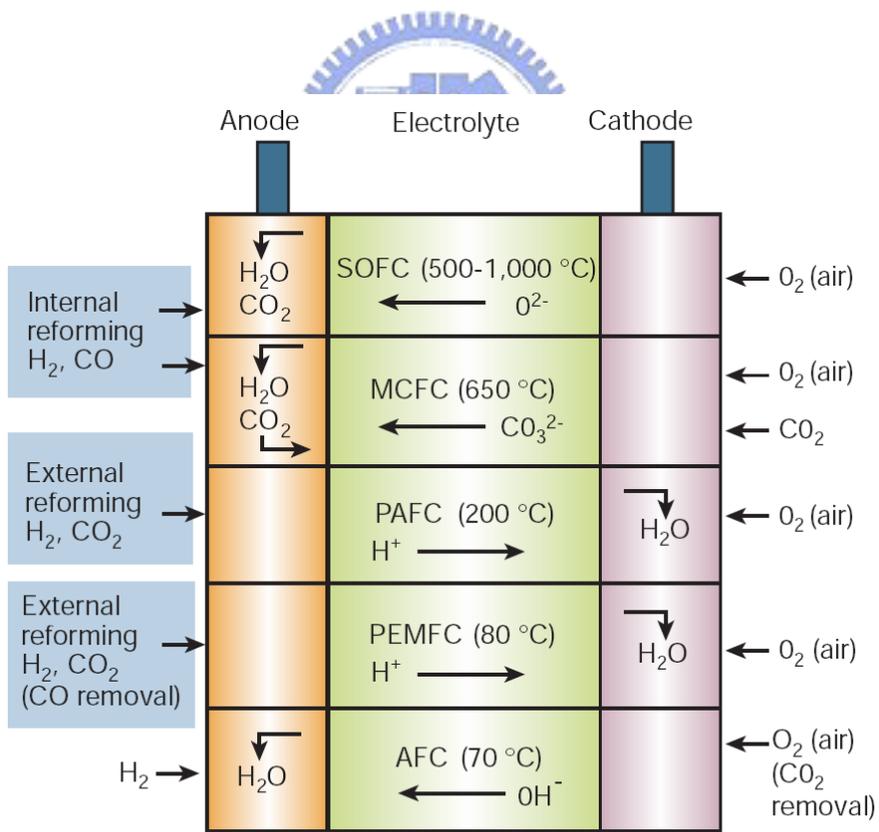


圖 10. 燃料電池之反應示意圖[20]。

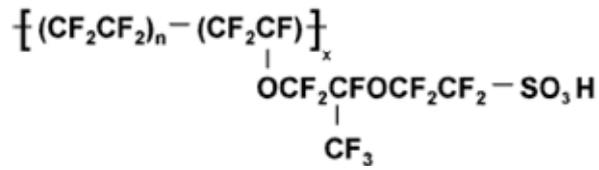


圖 11. Nafion 質子交換膜之化學結構。

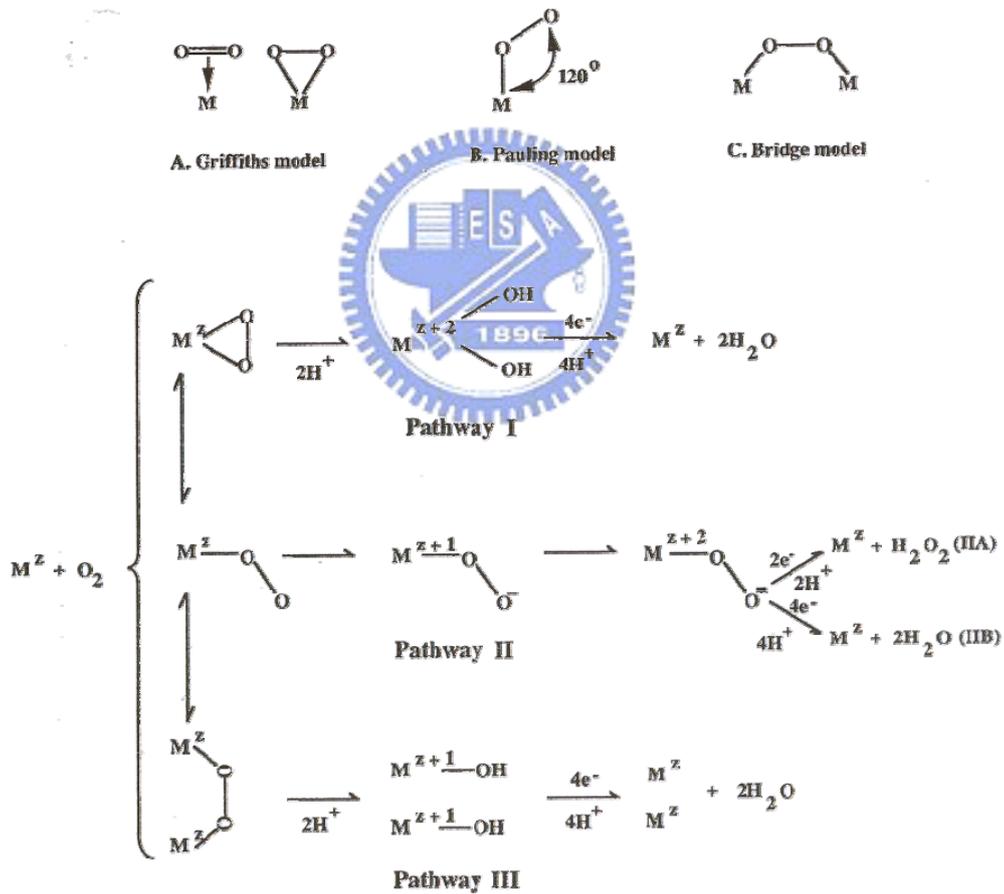


圖 12. 氧電化學還原之吸附模型與相對應之反應路徑[21]。

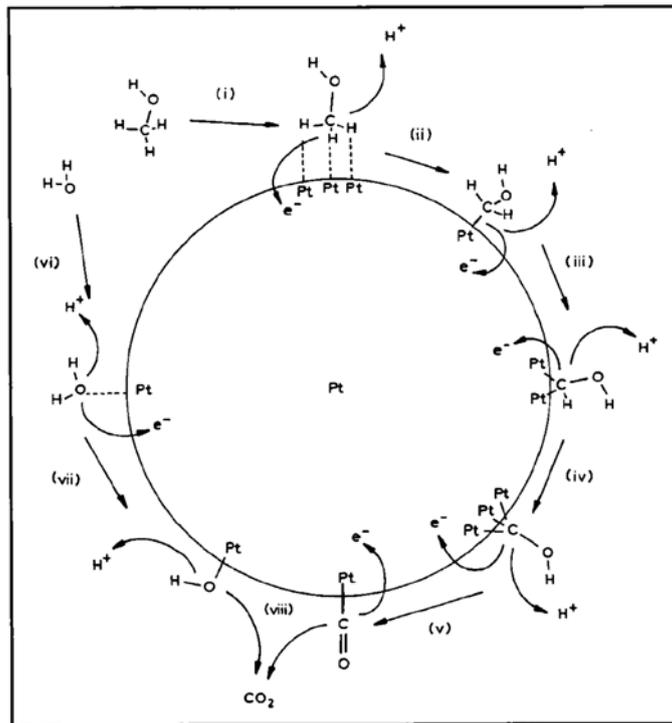


圖 13. 鉑催化甲醇氧化之反應路徑[45]。



第三章 實驗方法與步驟

3-1 實驗流程

圖 14 顯示出整體的實驗流程，第一階段是多元高熵合金粉末的製備，利用機械合金法在低溫下形成多元合金粉末。合金粉末的製備分為兩個部份，第一部份是以 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 五種元素為主，固定起始粉末成分組成，採用兩組磨球與粉末重量比進行機械合金化過程(起始粉末組成與球磨比如表格 1 之試片編號 A1 與 A2)，探討不同球磨比對多元高熵合金粉末之影響。第二部份除了原本 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 五種元素，添加 Pt 粉末，在機械合金化過程中，固定球磨比為 25：1，改變起始粉末組成比例(起始粉末組成與球磨比如表格 1 之試片編號 B1 與 B2)，完成兩組不同成分比例之多元高熵合金粉末。

第二階段為分析實驗，分析實驗包含兩個部份，第一部份是多元高熵合金粉末物理特性分析，利用 XRD、EDS、SEM、Image—Pro Plus 分析多元合金粉末晶體結構、表面形貌與組成等基本物理特性，並計算多元高熵合金粉末之晶粒大小與晶格常數，瞭解多元高熵合金粉末基本性質的改變。第二部份為電化學分析，將多元高熵合金粉末製作成工作電極進行電化學分析，半電池量測分析陰極氧還原反應與陽極甲醇氧化反應，利用極化曲線、循環伏安法探討多元合金在氧還原及

甲醇氧化反應之電催化活性。感應耦合電漿質譜分析儀可分析電解液中陽離子濃度，用來分析多元高熵合金中的過渡金屬溶解在酸性電解液裡含量的多寡。

3-2 實驗方法

3-2.1 多元高熵合金粉末製備

➤ 實驗材料及設備

a. 實驗材料

Fe 粉末： 99.9%， 10.34 μm

Co 粉末： 99.87%， 1.4 μm

Ni 粉末： 99.9%， 2.2 ~ 2.8 μm

Cu 粉末： 99.9%， < 45 μm

Ag 粉末： 99.8%， 0.6 ~ 1.1 μm

Pt 粉末： 99.9%， 5.12 μm

b. 儀器設備

行星式球磨機：Fritsch，Pulverisette 5 planetary ball milling

不銹鋼球磨罐：Fritsch

不銹鋼磨球：Fritsch，直徑 10mm

手套箱：Mbraun

電子天平：Precisa，model XS 225A

➤ 實驗方法

機械合金化(Mechanical Alloying)過程中，使用的機台為行星式球磨機(如圖 15)，球磨機轉速為 250 rpm，為了避免粉末在球磨過程中發生氧化的情形，將 Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Pt 純元素粉、不銹鋼球磨罐與不銹鋼磨球放入手套箱內，將空氣抽至 0.1 大氣壓以下，持續抽氣 10 分鐘，再充入氮氣至 1 大氣壓，依上述步驟反覆三次，將手套箱內氧氣含量降到最低。依表格 1 之成分比例，在手套箱內用電子天平秤取各純元素粉末並均勻混合，將混合粉末與不銹鋼磨球一起置入不銹鋼球磨罐中，粉末與磨球重量比依表格 1 所示，封罐拿出手套箱。將不銹鋼球磨罐置入行星式球磨機中，進行機械合金化過程，為了避免球磨過程中溫度過高影響機械合金化，球磨機每運轉 15 分鐘便中斷休息 15 分鐘，以降低球磨罐的溫度。為了瞭解球磨過程中合金粉末晶體結構的變化，球磨罐每運轉 4 或 8 小時後就送入手套箱中，手套箱依前述方法反覆抽氣充氣三次減少氧氣含量，在手套箱內從球磨罐中取出少量粉末以使用於後續分析，再將球磨罐封罐離開手套箱，置入行星式球磨機中繼續進行機械合金化過程，直到球磨時間完成。

3-2.2 工作電極製程

➤ 實驗材料及設備

a. 實驗材料

機械合金化之合金粉末

Pt 粉末： 99.9%

酒精(Alcohol)： 95%

聚四氟乙烯(PTFE)： DUTAI， 60 wt%

碳黑(Carbon black)： Cabot， Vulcan XC-72， 比表面積 254 m²/g

奈米碳材 CNCs(Carbon nano capsules)： 比表面積 333 m²/g

b. 儀器設備

電子天平： Precisa， model XS 225A

溫控器： TOHO， TM-104， model BP-60

加熱攪拌器： COFNING

超強混合機： THINKY， AR-250 (7200rpm)

油壓機： CARVER

超高溫電器管狀爐： YOKOGAWA， model UP350E

➤ 實驗方法

1. 用電子天平秤取 60 wt% 碳材(Vulcan XC-72 或 CNCs)，
倒入高速混合攪拌機專用之混合罐中。
2. 秤取 20 wt% 觸媒粉末(多元合金粉末或 Pt 粉末)，同樣倒
入高速混合攪拌機專用之混合罐中，加入 25 ml 酒精。

3. 將混合罐密閉，置於高速混合攪拌機中混合一分鐘，將混合罐取出。
 4. 秤取 20 wt% PTFE 加入 15 ml 酒精於燒杯中，以玻璃棒攪拌均勻混合。
 5. 將步驟 4 之樣品倒入步驟 3 之混合罐中，再把混合罐置於高速混合攪拌機中，混合 3 分鐘脫泡 30 秒。
 6. 步驟 5 之混合結束後，再混合一分鐘，可得一團狀物。
 7. 用酒精將混合罐內團狀物沖到燒杯中，將燒杯至於加熱攪拌器上，加熱攪拌以去除多餘酒精。
 8. 將去除酒精之團狀物取出，以壓模機桿成適當厚度之碳膜，將碳膜放在陰涼處至酒精完全揮發。
 9. 將碳膜放在超高溫電器管狀爐內，通入 5% H_2 +95% N_2 之氣體，避免觸媒在熱處理過程中氧化。
 10. 以升溫速率 10°C/min 升溫至 350°C，持溫一分鐘。
 11. 待管狀爐降溫至室溫時，將 5% H_2 +95% N_2 之氣體關掉，便可取出碳膜。
 12. 將薄膜置於鎳網上，以油壓機油壓 30 秒，工作電極完成。
- 上述步驟 9~11 為熱處理步驟。

3-2.3 半電池量測

➤ 實驗材料及設備

電池裝置

電化學系統：Solartron SIC1287

Ag / AgCl 參考電極

白金電極

➤ 實驗方法

將工作電極置於電池裝置的圓孔上，固定後，倒入電解液於電池裝置內，接上參考電極與輔助電極，進行電化學量測，半電池裝置如圖 16 與圖 17。在氧還原反應部份，電解液為 0.5M H_2SO_4 溶液 100 毫升，極化曲線掃瞄範圍 1.1 ~ 0 V (vs. NHE)，掃瞄速率 5 mV/s，循環伏安法掃描範圍 1.1 ~ 0 V (vs. NHE)，掃瞄速率 50 mV/s；甲醇氧化反應部分，電解液為 1M H_2SO_4 + 2M CH_3OH 溶液總共 500 毫升，循環伏安法掃描範圍 0.1 ~ 1.4 V (vs. NHE)，掃瞄速率 20 mV/s。

3-3 分析實驗

3-3.1 物理特性分析

i. X-ray 繞射分析 (XRD, Siemens D-5000)

利用 XRD (X-ray Diffraction) 分析粉末之晶體結構改變，以 Cu K α 光源進行 X-ray 繞射分析，波長為 1.54 Å，使用普通偵測

器，操作電壓 40 kV，操作電流 30 mA，掃描角度範圍為 20 ~ 90 度，掃描速度 0.02 degree/sec。

ii. 掃描式電子顯微鏡(SEM，JSM-6700F、JSM-6500F)

SEM (Scanning Electron Microscope) 觀察多元合金粉末表面形貌與顆粒大小，利用影像分析軟體 (Image-Pro Plus) 將拍攝之 SEM 照片進行影像分析，獲得多元合金粉末之粒徑分佈，並計算平均粒徑，可得知合金粉末球磨時間與粒徑分佈之關係。

iii. 能量散射光譜儀 (EDS)

EDS (Energy Dispersive Spectrometer) 利用 X 光能量激發晶體中的電子-電動對，將所得訊號轉換為能譜圖，進行成分分析，用 EDS 分析機械合金化之多元合金粉末的成分組成，並且判斷合金成份是否均勻。

3-3.2 電化學分析

i. 極化曲線 (I-V curve)

極化曲線指的是電流隨電位變化之曲線圖，施加一電位於工作電極上，以固定之掃描速率改變施加電位，隨著施加電位改變同時量測電流在不同電位之數值，利用電流隨電位改變之極化曲線圖，探討觸媒在氧還原反應之電催化活性。

ii. 循環伏安法 (CV)

循環伏安法同樣為電流隨電位變化之曲線圖，施加一電位於工作電極上，以一定之掃描速率改變施加電位，在固定電位範圍內來回掃描，由循環伏安曲線上出現甲醇氧化峰的峰電位與峰電流密度，探討觸媒在甲醇氧化反應之電催化活性。

iii. 感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-Mass)

感應耦合電漿質譜分析儀是一種微量元素分析及同位素分析儀器，它結合了感應耦合電漿高效率的游離作用，以及質譜儀高靈敏度的元素偵測能力。先將待測溶液經霧化器進行霧化處理，再利用氣流輸送含待測元素之氣膠至電漿中，電漿中之待測元素經由一系列去溶劑、分解、離子化等過程形成單價正離子，再傳送進入質譜儀，配合質量分析器將特定質荷比(Mass to charge ratios)之離子解離後加以檢測，進行多元素定性與定量之分析，其元素偵測的濃度極限約在 0.5 ~ 20 ppb 之間，可量測微量元素且具高靈敏度、快速等優點。為了瞭解多元合金粉末的過渡金屬成分是否溶解在電解液裡，利用感應耦合電漿質譜分析儀分析電解液中陽離子的含量。

表格 1.機械合金法之起始粉末組成與球磨比。

| 試片編號 | A1 | A2 | B1 | B2 |
|----------------------|--------------|--------|--------|--------|
| Ball-to-Powder ratio | 10 : 1 | 25 : 1 | 25 : 1 | 25 : 1 |
| Powder total weight | 50 g | | 25 g | |
| Element | Atomic ratio | | | |
| Fe | 20 | 20 | 10 | 5 |
| Co | 20 | 20 | 10 | 5 |
| Ni | 20 | 20 | 10 | 5 |
| Cu | 20 | 20 | 10 | 5 |
| Ag | 20 | 20 | 10 | 5 |
| Pt | 0 | 0 | 50 | 75 |

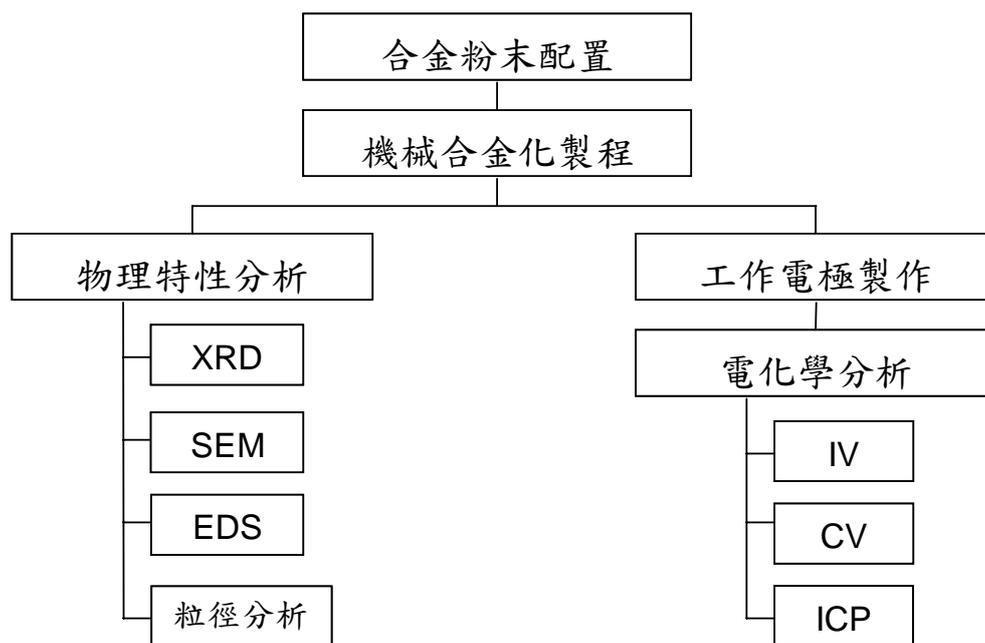


圖 14. 實驗流程圖。



圖 15. 行星式球磨機。

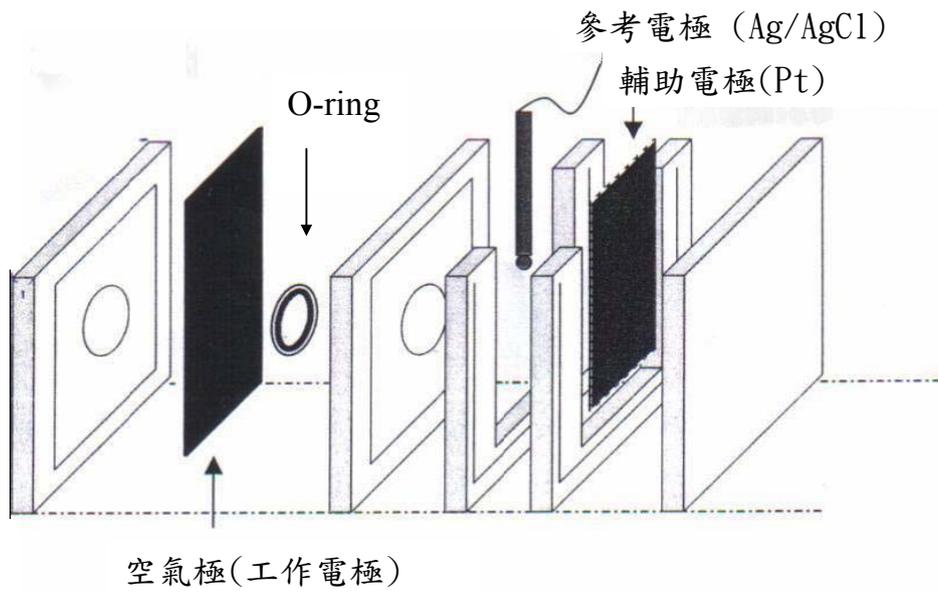


圖 16. 氧還原半電池裝置示意圖[61]。

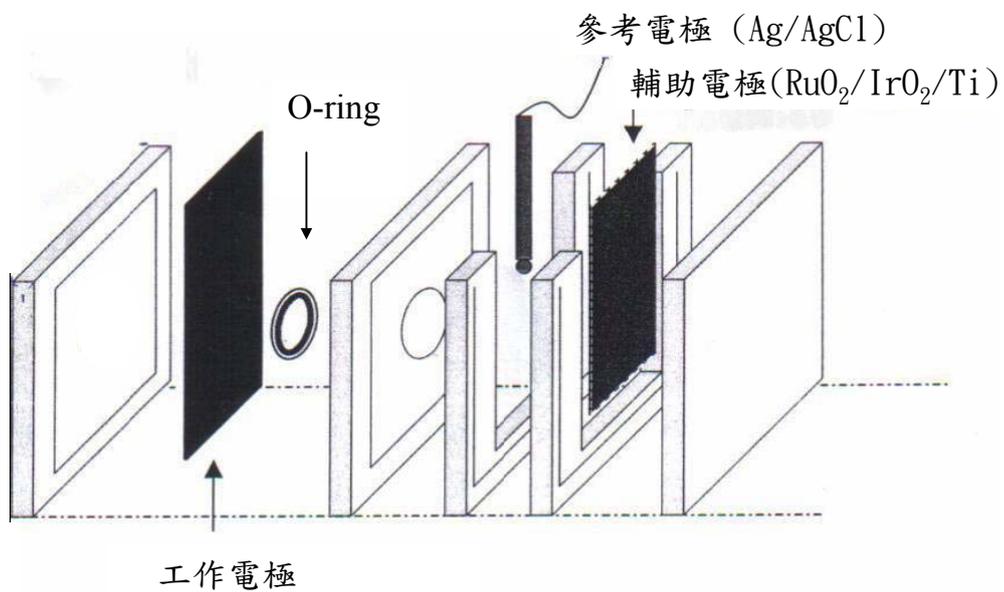


圖 17. 甲醇氧化半電池裝置示意圖[61]。

第四章 結果與討論

4-1 FeCoNiCuAg 多元合金粉末之物理特性分析

固定起始粉末之 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 組成比例，採用兩種磨球與粉末重量比(Ball to Powder ratio)(如表格 1 之試片編號 A1 與 A2)球磨 56 小時，完成兩組多元合金粉末，為了瞭解機械合金化過程中，隨著球磨時間的增長，合金粉末晶體結構、顆粒大小、組成的改變等物理性質，將兩組多元合金粉末進行下列物理特性分析。

4-1.1 XRD 分析

利用 XRD 分析粉末隨著球磨時間增加晶體結構的改變，圖 18 是 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 等莫耳混合粉末(試片 A1)隨著球磨時間改變之 XRD 圖，機械合金化過程中磨球與粉末重量比為 10:1，在 0 小時之 XRD 圖可以觀察到各純元素之繞射峰，表示各元素粉末在尚未球磨之前為結晶態。經過 3 小時的球磨過程後，各元素之繞射峰強度皆有明顯下降，其中 Cu 之(200)面與(220)面之繞射峰幾乎消失，無法從 XRD 圖中觀察到。經過球磨 6 小時後，大部分元素的繞射峰幾乎消失而難以觀察，僅剩下 Ag、Fe、Ni 的繞射峰還存在，繞射峰強度明顯降低許多，其中 Fe、Ni 的繞射峰由原始之 44.40 度平移至 44.17 度，這是由於 Cu、Ag 的原子半徑比 Fe、Ni 來的大，當 Cu、Ag 進入 Fe、Ni 的晶格形成固溶體時，使晶格面間距離增加，導致 Fe、Ni

的繞射峰往低角度方向平移，而 Ag 的原子半徑是五種元素中的最大值，因此當其餘元素與 Ag 固溶在一起時，會使 Ag 晶格面間距離減少，Ag 的繞射峰由 38.01 度往高角度方向平移至 38.26 度。經過球磨 15 小時後，只剩下一個繞射峰存在，此繞射峰的角度為 43.39 度，接近 Fe (110)面與 Ni (111)面，其餘的繞射峰皆消失，由於沒有其他新合金或介金屬化合物的繞射峰產生，表示所有的元素皆固溶在一起，形成一個合金固溶體，此現象符合高熵合金的特性，多元高熵合金傾向形成單一相的 FCC 或 BCC 固溶體，而非脆性的介金屬化合物，隨著球磨時間繼續增長，此多元合金固溶體的繞射峰沒有消失。

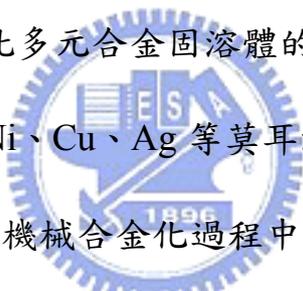


圖 19 是 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 等莫耳混合粉末(試片 A2)隨著球磨時間改變之 XRD 圖，機械合金化過程中磨球與粉末重量比為 25：1。在進行機械合金化過程前，可以觀察到各純元素粉末之繞射峰，表示各純元素粉末為結晶態，經過 3 小時的機械合金化過程後，大部分元素之繞射峰強度皆大幅下降，其中 Cu、Co 的繞射峰已經從 XRD 圖中消失而無法觀察，由於並沒有新合金或是介金屬化合物的繞射峰產生，表示 Cu、Co 兩種元素最早固溶到其他元素中。經過 6 小時的球磨過程後，與球磨比 10：1 之 XRD 圖相似(圖 18)，僅剩下 Ag、Fe、Ni 的繞射峰還存在，其餘元素的繞射峰皆從 XRD 圖上消失，表示其餘元素已經固溶到 Ag、Fe、Ni 元素中，其中 Ag 的繞射峰由原

始之 38.1 度平移至 38.43 度，而 Fe、Ni 的繞射峰則由 44.40 度往低角度方向平移至 43.70 度。球磨經過 15 個小時後，XRD 圖上只剩下一個繞射峰，表示所有元素皆固溶在一起形成一合金固溶體，此繞射峰之角度為 43.18 度，隨著球磨時間繼續增加，此合金固溶體之繞射峰不會消失。

將上述兩組在不同球磨比下(10：1 與 25：1)製備的多元合金粉末之 XRD 圖相互比較(圖 18 與圖 19)，經過 3 小時機械合金化過程後，雖然各元素之繞射峰強度皆下降，圖 18 仍然可以觀察到大部分元素之繞射峰，而圖 19 中 Cu、Co 之繞射峰已經消失，並且各元素在高角度位置的繞射峰強度大幅下降、難以觀察，表示經過 3 小時的球磨後，球磨比 25：1 有較佳的機械合金化效果，促使 Cu、Co 元素提早固溶到其他元素中。球磨經過 6 小時後，兩組多元合金粉末之 XRD 圖同樣只剩下 Ag、Fe、Ni 的繞射峰，在圖 18 與圖 19 中皆觀察到 Ag 的繞射峰往高角度方向平移，Fe、Ni 的繞射峰往低角度方向平移，在圖 18 中球磨 15 小時後，Fe、Ni 的繞射峰平移量為 1.01 度，而在圖 19 中球磨 15 小時後，Fe、Ni 的繞射峰平移量為 1.22 度，在相同球磨時間下採用球磨比 25：1 的繞射峰平移量較大，顯示球磨比 25：1 可提升機械合金化效果，促使粉末較快形成多元合金固溶體。將 XRD 數據資料經由 Scherrer formula 計算[62]，可獲得多元合金粉

末球磨 56 小時之晶粒大小，公式如下：

$$\text{Scherrer formula } t = 0.9\lambda/B \cos\theta_B$$

其中 t = 晶粒大小

λ = 入射 X 光源波長

B = 半高寬

由公式計算得知經過 56 小時球磨過程後，球磨比 10：1 之多元合金粉末的晶粒大小為 5.23 nm，而球磨比 25：1 之多元合金粉末的晶粒大小為 4.04 nm，結果顯示經由機械合金化製程可製備微結構為奈米晶粒的多元合金粉末，其中球磨比 25：1 有較佳的機械合金化效果，可加速多元合金固溶體的形成，並且獲得較小的奈米晶粒。



4-1.2 EDS 分析

利用 EDS 分析多元合金粉末之成分組成，表格 2-a 為球磨比 10：1 之多元合金粉末經過球磨 40 小時後的成分組成，任意取 10 點獲得之成分分析皆相似，表示多元合金粉末之成分組成均勻，球磨 40 小時後，元素組成中 Ag 比例稍微下降，其餘元素組成比例皆與原始比例相似。表格 2-b 為多元合金粉末球磨 56 小時後的成分分析，除了 Ag 比例稍微減少之外，其餘成分比例與原始成分比例接近。以球磨比 10：1 之參數進行機械合金化過程，球磨 56 小時後，多元合金粉末成分與原始成分比例接近，並無太大改變。

表格 3-a 為球磨比 25：1 之多元合金粉末球磨 40 小時的成分組成比例，任取 10 點之成分分析差異不大，顯示粉末之組成均勻，Fe 之組成比例由原始的 20% 稍微提高至 21%，而元素組成中 Ag 比例稍微下降。表格 3-b 為多元合金粉末球磨 56 小時的成分分析，其中 Fe 之組成比例提高為 24%，除此之外，合金粉末中增加了 2% 左右的 Cr，這是由於球磨過程中來自不銹鋼球磨罐與磨球的污染，不銹鋼球磨罐與磨球主要由 Fe、Cr、Ni 組成，在機械合金化過程中，粉末在球磨罐與磨球之間不斷受到撞擊而產生碎裂與冷焊，當粉末在撞擊過程中與不銹鋼球磨罐和磨球接觸時，撞擊產生的溫度會促使粉末與不銹鋼球磨罐和磨球之間的原子擴散，導致 Fe、Cr 污染的產生。

將球磨比 25：1 與 10：1 兩種參數互相比較其受不銹鋼球磨罐與磨球汙染的程度，由 EDS 結果發現以球磨比 25：1 的參數製備之多元合金粉末有較嚴重的 Fe 污染。在相同起始粉末重量下，高球磨比在機械合金化過程中使用較多的不銹鋼磨球，增加粉末與不銹鋼磨球的接觸面積，因此使污染量增加。

4-1.3 粒徑分析

圖 20 為試片 A1 在不同球磨時間之粒徑分佈圖，磨球與粉末重量比為 10：1，球磨經過 40 小時後，多元合金粉末粒徑分佈在 10~43 μm 之間，粉末顆粒大小不平均，粒徑分佈範圍廣，平均粒徑約為 25.11

μm ；經過 48 小時球磨過程後，粒徑分佈在 6 ~ 30 μm 之間，分佈範圍縮小且粉末粒徑明顯下降，粉末之粒徑主要集中在 14 ~ 25 μm 之間，平均粒徑約為 18.91 μm ；經過 56 小時球磨過程後，粉末之粒徑大幅縮小，且分佈範圍更加集中，粒徑分佈在 2 ~ 19 μm 之間，球磨 56 小時可獲得平均粒徑為 8.37 μm 之多元合金粉末。

圖 21 同樣為試片 A2 在不同球磨時間之粒徑分佈圖，但磨球與粉末重量比為 25 : 1，經過 40 小時的球磨過程後，粉末粒徑分佈在 5 ~ 34 μm 之間，顆粒大小極不平均，主要集中在 6 ~ 20 μm 之間，平均粒徑為 13.63 μm ；球磨經過 48 小時後，粒徑分佈在 3 ~ 21 μm 之間，分佈範圍逐漸縮小，平均粒徑為 10.04 μm ，粉末之平均粒徑有些微減少；球磨經過 56 小時後，粉末粒徑分佈範圍明顯縮小，主要分佈在 1 ~ 6 μm 之間，顆粒大小也有大幅下降，平均粒徑約為 3.85 μm 。由上述結果顯示，隨著球磨時間增加，粉末粒徑分佈逐漸集中且粒徑大小有明顯下降。

將上述兩組在不同球磨比下(10 : 1 與 25 : 1)製備之多元合金粉末的粒徑分析相互比較(圖 20 與圖 21)，球磨 40 小時後，球磨比 25 : 1 可獲得較小的粉末粒徑，且平均粒徑僅為球磨比 10 : 1 之平均粒徑的一半。球磨 48 小時後，球磨比 25 : 1 即可獲得平均粒徑 10 μm 之粉末，而球磨比 10 : 1 則需要 56 小時的球磨過程，才可形成平均粒

徑約為 10 μm 左右的粉末。球磨 56 小時後，球磨比 25：1 可獲得分佈範圍相當集中的粉末顆粒，且平均粒徑小於 5 μm 的多元合金粉末，相比之下，以球磨比 10：1 製備之機械合金化粉末的粒徑分佈範圍較廣，且平均粒徑也較大。由上述討論顯示，在相同粉末組成與球磨時間內，高球磨比可獲得較小的多元合金粉末顆粒與狹窄的粒徑分佈。

圖 22 與圖 23 分別為試片 A1 與試片 A2 在不同球磨時間之 SEM 圖，由圖中可觀察到經過 56 小時的球磨過程後，試片 A1 與試片 A2 之粉末粒徑皆有明顯縮小，而在相同球磨時間下，試片 A2 之粉末粒徑比試片 A1 小。



4-2 CrFeCoNiCuAgPt 多元合金粉末之物理特性分析

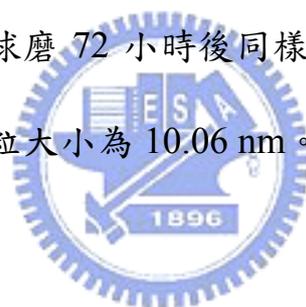
由前段結果討論顯示，在機械合金化過程中採用高球磨比雖然有較嚴重的不銹鋼球磨罐與磨球污染，但可以在較短時間內達成合金化效果，並且獲得平均粒徑較小與粒徑分佈較窄的多元合金粉末。為了獲得粒徑較小與粒徑分佈較集中的多元合金粉末，在此階段固定球磨比為 25：1，採用兩組含有不同 Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Pt 成分比例之混合粉末進行機械合金化過程(如表格 1 之試片編號 B1 與 B2)，隨著球磨時間增長，探討其晶體結構、元素組成、粉末粒徑等物理特性的改變。

4-2.1 XRD 分析

圖 24 為試片 B1 隨著球磨時間增加之 XRD 圖。在尚未進行機械合金化之前，可觀察到各純元素之繞射峰，球磨經過 4 小時後，Fe、Co、Ni、Cu、Ag 之繞射峰皆從 XRD 圖上消失，只剩下 Pt (111)、(200)、(220)、(311) 面之繞射峰，由於在 XRD 圖中沒有觀察到其他新合金或是介金屬化合物的繞射峰，表示 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 五種元素皆固溶到 Pt 中，形成單一 FCC 相的合金固溶體。球磨四小時後 Pt (111) 之繞射峰由 39.92 度往高角度方向平移至 40.78 度，在五種元素中，除了 Ag 之外，其餘 Fe、Co、Ni、Cu 四種元素之原子半徑皆比 Pt 的原子半徑小，當五種元素皆固溶到 Pt 裡形成合金固溶體時，使晶面間距減小，導致繞射峰往高角度方向平移。球磨 72 小時後，將 XRD 數據資料經由公式計算，可得知球磨 72 小時完成之多元合金粉末晶格常數、原子半徑與晶粒大小，Pt 的晶格常數為 3.92，經由計算後多元合金粉末之晶格常數為 3.80，比 Pt 略小一點，多元合金粉末之晶粒大小為 12.66 nm，球磨 72 小時可獲得微結構為奈米晶粒的多元合金粉末。

圖 25 為試片 B2 隨著球磨時間增加之 XRD 圖。在尚未球磨之前的 XRD 圖，可以明顯觀察到 Pt 之繞射峰，而其餘 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 之繞射峰則較不明顯，在起始粉末中 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 分別

只佔 5%，元素粉末含量太少導致繞射峰較不明顯。球磨 4 小時後，僅能觀察到 Pt 之繞射峰，其餘 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 之繞射峰皆消失，由於沒有其他新的繞射峰產生，表示 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 皆固溶到 Pt 中，形成單一 FCC 相的合金固溶體，其中 Pt(111)之繞射峰由 39.92 度往高角度方向平移至 40.42 度。球磨 72 小時後，將 XRD 數據資料經由公式計算，可得知多元合金粉末之晶格常數為 3.81，由於試片 B2 起始粉末組成中含有較大的 Pt 百分比，因此在相同球磨時間下，試片 B2 之多元合金粉末的晶格常數比試片 B1 大，但其數值依舊小於純 Pt。試片 B2 球磨 72 小時後同樣可獲得微結構為奈米晶粒的多元合金粉末，其晶粒大小為 10.06 nm。



4-2.2 EDS 分析

表格 4 為試片 B1 經過球磨時間 40 小時、56 小時與 72 小時之成分分析。球磨經過 40 小時後，Co、Ag、Pt 之成分百分比明顯減少，但三元素間成分比例大致上為 $\text{Co}\% : \text{Ag}\% : \text{Pt}\% = 10 : 10 : 50$ ，仍然維持尚未球磨前之粉末原始組成比例，Cr、Fe 成分百分比大幅上升，Ni 之成分百分比有些微增加，Cr、Fe、Ni 成分百分比的上升主要來自於球磨過程中不銹鋼球磨罐與磨球的汙染。在尚未進行機械合金化過程前，Fe、Co、Ni、Ag、Pt 純元素粉末之粒徑皆相當小，平均粒徑小於 $10 \mu\text{m}$ ，在球磨過程中粉末容易沾黏在球磨罐與磨球上，導致

剩餘粉末中 Co、Ag、Pt 的元素百分比下降，其中 Fe、Ni 成分百分比不減少反而上升，是由於不銹鋼球磨冠與磨球由 Fe、Cr、Ni 組成，球磨過程中大量的污染使 Fe、Cr、Ni 成分百分比上升。球磨 56 小時、72 小時後，Fe、Cr、Ni 成分百分比隨著球磨時間增加而持續上升，Co、Ag、Pt 之成分百分比則有些微下降，但依舊維持 Co%：Ag%：Pt%=10：10：50 之成分比例。

表格 5 為試片 B2 經過球磨時間 40 小時、56 小時與 72 小時之成分分析。球磨 40 小時後，Co、Ag、Pt 之成分百分比明顯下降許多，但成分比例大致上仍然維持尚未球磨前之起始粉末原始組成，其比例約為 Co%：Ag%：Pt%=5：5：75，由於不銹鋼球磨罐與磨球的污染，Fe、Cr、Ni 成分百分比有顯著的增加。隨著球磨時間繼續增加至 56 小時、72 小時，Fe、Cr、Ni 成分百分比由於污染量持續上升而增加，Co、Ag、Pt 之成分百分比有些微減少，但三元素間仍舊維持起始粉末之組成比例。

4-2.3 粒徑分析

圖 26 為試片 B1 經過球磨時間 40 小時、56 小時與 72 小時之粒徑分析。球磨經過 40 小時後，粒徑分佈範圍在 7~37 μm 之間，粉末粒徑大小不均勻，分佈範圍廣，平均粒徑約 21.16 μm 。經過 56 小時球磨過程後，粒徑分佈在 3~26 μm 之間，粉末粒徑有些微縮小，但

分佈範圍仍然不集中，平均粒徑大約為 15.80 μm 。球磨 72 小時後，粉末粒徑逐漸縮小，粒徑分佈範圍較集中，主要分佈在 1 ~ 14 μm 之間，平均粒徑約 8.98 μm 。

圖 27 為試片 B2 經過球磨時間 40 小時、56 小時與 72 小時之粒徑分析。球磨經過 40 小時後，粒徑分佈範圍在 10 ~ 37 μm 之間，分佈範圍廣，平均粒徑約 22.67 μm ，其粒徑分佈範圍、平均粒徑與樣品 B1 球磨 40 小時之結果相似。球磨 56 小時後，粒徑分佈範圍在 4 ~ 25 μm 之間，分佈範圍有些微縮窄，粉末粒徑也逐漸減小，平均粒徑約為 16.00 μm 。球磨 72 小時後，可獲得平均粒徑小於 10 μm 之合金粉末，粒徑分佈主要集中在 1 ~ 15 μm 之間，平均粒徑約 9.44 μm 。

由上述討論結果發現，試片 B1 與試片 B2 經過相同球磨時間後，獲得之多元合金粉末的粒徑分佈以及平均粒徑皆差異不大，隨著球磨時間增長，粒徑分佈範圍逐漸往粒徑小的方向平移，並且有慢慢縮窄的趨勢，平均粒徑也漸漸縮小，試片 B1 與試片 B2 球磨 72 小時後，皆可獲得平均粒徑小於 10 μm 之多元合金粉末。

圖 28 與圖 29 分別為試片 B1 與試片 B2 球磨 72 小時之 SEM 圖，圖中可觀察到平均粒徑約 10 μm 左右之粉末以及粉末團聚在一起而形成的較大團狀物，由圖 28-(b)與圖 29-(b)可清楚看到以機械合金法完成之粉末表面粗糙，並非平整的表面。

4-3 CrFeCoNiCuAgPt 多元合金粉末之氧還原電化學分析

在文獻中，以添加過渡金屬形成之 Pt 合金為氧還原電催化劑可提升電催化活性，因此在此階段以多元合金粉末為燃料電池之電催化劑，探討多元合金粉末在陰極氧還原反應之電催化活性，將試片 B1 與 B2 球磨 72 小時之多元合金粉末製作成電極，採用兩種碳材作為觸媒載體，進行氧還原之半電池量測，藉由極化曲線、循環伏安法來分析多元合金在陰極氧還原反應之電催化活性，由於過渡金屬容易溶解在酸性電解液裡，影響燃料電池之效能，因此利用感應耦合電漿質譜分析儀分析電解液中陽離子的含量，探討多元合金粉末中過渡金屬成分是否隨著電池工作時間增長而溶解在電解液裡。

4-3.1 極化曲線

試片 B1₇₂、試片 B2₇₂ 分別為試片 B1、B2 球磨 72 小時後完成之多元合金粉末，試片 B1₇₂、試片 B2₇₂ 的 Pt 含量分別為 25 atomic% 與 30 atomic% 左右，而質子交換膜燃料電池與直接甲醇燃料電池的氧還原反應一般採用 Pt 作為電催化劑，將 Pt 含量為 25 atomic% 與 30 atomic% 之多元合金粉末與純 Pt 粉末互相比較其電催化活性，探討多元合金粉末作為電催化劑之優劣性。圖 30 為試片 B1₇₂、B2₇₂ 之多元合金粉末與 Pt 粉末製作成電極後，進行電化學量測獲得之氧還原反

應極化曲線圖，電解液為 0.5 M 硫酸溶液，掃描速率 5 mV/s。在低電流密度時，試片 B1₇₂ 與 B2₇₂ 之過電壓(overpotential)皆比 Pt 小，而試片 B1₇₂ 有最小的過電壓，表示在低電流密度時試片 B1₇₂ 有最少的能量損失，也就是擁有較高的電催化活性。隨著電流密度上升，試片 B1₇₂ 的過電壓迅速增加，當電流密度大於 1.47 mA/cm² 時，試片 B1₇₂ 之過電壓甚至大於 Pt 之過電壓，表示試片 B1₇₂ 之電催化活性不佳。試片 B2₇₂ 與純 Pt 之過電壓隨著電流密度上升緩慢增加，在高電流密度時，試片 B2₇₂ 之過電壓依舊略小於純 Pt 之過電壓，表示試片 B2₇₂ 之電催化活性與純 Pt 相似。由上述結果顯示試片 B2₇₂ 雖然為只含有 30%Pt 的多元合金粉末，卻擁有與純 Pt 相似的氧還原電催化活性，採用試片 B2₇₂ 作為電催化劑不但能提升電催化效能，還可減少貴重金屬的使用量，大幅降低燃料電池成本。

在製作電極時，選擇兩種碳材做為觸媒載體，其中一種為一般常見之商用碳材 Vulcan XC-72，比表面積為 254 m²/g，粒徑大小分布不均勻，另一種碳材為 CNCs (Carbon nano capsules)，比表面積為 333 m²/g，平均粒徑約 15~30 nm，圖 31 為試片 B2₇₂ 使用不同觸媒載體之極化曲線圖，掃描速率 5 mV/s。由極化曲線可以明顯觀察到使用 CNCs 做為觸媒載體有較小的過電壓，也就是較高的電催化活性，在電壓為 0.4 V 時，使用 XC-72 為觸媒載體的電流密度為 2.52 mA/cm²，

而採用 CNCs 為觸媒載體的電流密度為 5.44 mA/cm^2 ，由上述結果顯示，以 CNCs 為觸媒載體可以大幅提升電催化活性。XC-72 碳材的顆粒大小不均勻，以 XC-72 為觸媒載體製作成電極時孔隙分布不均勻，而 CNCs 的顆粒大小較均勻，可製作成孔隙大小一致且孔隙均勻分布的電極，除此之外，CNCs 之比表面積比 XC-72 大許多，因此 CNCs 與觸媒有較大的接觸面積，可提升電催化活性。

4-3.2 循環伏安法

圖 32 為試片 B_{272} 以 XC-72 為觸媒載體之循環伏安圖，掃描範圍 $0.1 \sim 1.4 \text{ V(vs. NHE)}$ ，掃描速率 50 mV/s 。由圖中觀察到掃描圈數由 2 圈增加至 10 圈、20 圈時，電流密度逐漸上升，當掃描圈數由 20 圈增加至 30 圈時，電流密度不再上升而維持穩定。開始進行循環伏安法時，電解液並未完全進入電極內，只在最外層電極進行電化學反應，隨著掃描圈數增加，電解液逐漸擴散進入電極內層，參與電化學反應之電極表面積增加，電流密度也隨之上升，當電解液完全擴散進入電極內部，參與反應之電極表面積達最大值，電流密度不再增加而維持穩定。

4-3.3 感應耦合電漿質譜儀分析

一般而言，過渡金屬在酸性溶液中容易腐蝕、溶解，利用機械合

金法完成之多元合金粉末含有大量的過渡金屬元素，以多元合金粉末為質子交換膜或直接甲醇燃料電池之觸媒，在燃料電池工作時，若多元合金粉末中的過渡金屬成分溶解在酸性電解液裡，這些過渡金屬陽離子會影響質子交換膜的氫離子傳輸能力，使電池效能下降。為了瞭解多元合金粉末的過渡金屬成分是否溶解在電解液裡，利用感應耦合電漿質譜分析儀分析電解液中陽離子的含量，將試片 B2₇₂ 製作成電極後，進行循環伏安法，電解液為 0.5 M 的硫酸溶液 100 毫升。表格 6 為循環伏安法在掃描圈數為 0、10、50、100、150、200 圈時，電解液之陽離子濃度，隨著掃描圈數增加 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Ag 的陽離子濃度並沒有顯著的上升，表示在陰極氧還原反應時，多元合金粉末不容易溶解在電解液裡，因此多元合金粉末可以作為燃料電池之氧還原電催化劑，沒有過渡金屬溶解的問題。

4-4 FeCoNiCuAgPt 多元合金粉末之甲醇氧化電化學分析

由前段敘述結果顯示，試片 B2₇₂ 之多元合金粉末在陰極氧還原反應擁有比 Pt 更佳的電催化活性，並且無過渡金屬成分溶解在電解液裡的困擾，在文獻中直接甲醇燃料電池的陽極甲醇氧化反應，也經常使用添加過渡金屬或其他元素形成之二元、三元或四元的 Pt 合金作為甲醇氧化電催化劑，因此在此階段以多元合金粉末為陽極甲醇氧化之電催化劑，採用兩種碳材作為觸媒載體，利用循環伏安法探討多

元合金粉末之甲醇氧化電催化活性，並將多元合金粉末之電催化活性與一般常用之電催化劑—Pt 相互比較，利用感應耦合電漿質譜儀分析多元合金粉末中過渡金屬成分在陽極甲醇氧化反應中，是否溶解在酸性電解液裡，探討多元合金粉末作為甲醇氧化電催化劑之優劣性。

4-4.1 循環伏安法

圖 33 為以試片 B2₇₂ 作為甲醇氧化電催化劑之循環伏安圖，圖中顯示第 25、50、75、100、125、150、175、200 圈之循環伏安曲線，第 25 圈之循環伏安曲線在 0.87 V 有甲醇氧化峰，峰電流密度為 17 mA/cm²，隨著掃描圈數持續增加，甲醇氧化峰之峰電流密度逐漸上升，氧化峰位置也逐漸往高電位方向移動，掃描至第 200 圈時，氧化峰電流密度達 48 mA/cm²，而氧化峰電位已高達 1.05 V。

圖 34 為以試片 B1₇₂、B2₇₂ 以及純 Pt 作為甲醇氧化電催化劑之循環伏安圖，圖中為掃描圈數第 100 圈之循環伏安曲線，純 Pt 之氧化峰電流密度為 28 mA/cm²，峰電位為 0.96 V，試片 B2₇₂ 之氧化峰電流密度比 Pt 稍微大一點，其值為 33 mA/cm²，而峰電位為 0.99 V 與 Pt 之峰電位相差不大。試片 B1₇₂ 之峰電流密度雖然比 Pt 大許多，其值約為 53 mA/cm²，但峰電位也增加至 1.12 V，峰電流密度越大表示氧化較多甲醇而產生較大的電流密度，峰電位越大則表示需要消耗較高能量才可氧化甲醇，因此峰電位越小而峰電流密度越大的電催化劑有

較高電催化活性，由上述結果發現，試片 B1₇₂ 需要相當大的電位才能氧化甲醇，其電催化活性差，而試片 B2₇₂ 擁有與純 Pt 相近之電催化活性，但試片 B2₇₂ 只含有 30%Pt，可大幅降低燃料電池成本。

圖 35 為以試片 B2₇₂ 作為甲醇氧化電催化劑之循環伏安圖，以 XC-72 與 CNCs 兩種碳材為觸媒載體，並比較使用不同觸媒載體之電催化活性，圖中為掃描圈數第 100 圈之循環伏安曲線。採用商用之 XC-72 碳材為觸媒載體時，其甲醇氧化峰電流密度與峰電位分別為 33 mA/cm²、0.99 V，以 CNCs 為觸媒載體時，甲醇氧化峰電流密度增加 5 mA/cm²，而峰電位並無明顯改變。由於 CNCs 之顆粒大小均勻且比表面積相當大，以 CNCs 為觸媒載體製作電極時，可以增加觸媒與觸媒載體的接觸面積，提高反應電流密度。

將製作完成之電極進行熱處理，以升溫速率 10°C/min 升溫至 350°C，持溫一分鐘，比較熱處理前後之電催化活性，圖 36 為以試片 B2₇₂ 作為甲醇氧化電催化劑，熱處理前後之循環伏安圖，圖中為掃描圈數第 100 圈之循環伏安曲線。由圖中可明顯觀察到，電極經過熱處理後之電催化活性有大幅度上升，峰電流密度由 33 mA/cm² 提升至 54 mA/cm²，而峰電位並無明顯改變。在電極製作時，部分觸媒粉末被界面活性劑包圍住，導致觸媒反應面積減少、電催化活性下降，電極經過熱處理過程後，可使介面活性劑揮發而提高觸媒反應面積，

除此之外，較小顆的碳材可能在熱處理時燒掉而增加電極孔隙率，使電催化活性提升。

4-4.2 感應耦合電漿質譜儀分析

利用耦合電漿質譜儀分析陽極甲醇氧化反應之電解液中陽離子濃度，圖 37 為試片 B2₇₂ 進行陽極甲醇氧化之循環伏安法時，隨著掃瞄圈數增加，電解液中陽離子濃度的改變。由圖中可明顯觀察到，Cr、Fe、Co、Ni、Cu 之離子濃度皆隨著掃瞄圈數增加而逐漸上升，其中 Cr、Fe、Ni 之離子濃度有明顯的增加，而掃瞄圈數由 150 圈增加至 200 圈時，離子濃度增加量有漸緩的趨勢。隨著掃瞄圈數增加，Ag、Pt 之離子濃度不隨之上升。直接甲醇燃料電池的陽極甲醇氧化反應，以多元合金粉末作為電催化劑，在電池工作過程中，多元合金粉末中過渡金屬成分會隨著時間增加而溶解在酸性電解液裡，由於過渡金屬成分溶解在電解液裡，提高多元合金粉末中 Pt 暴露出來的表面積，增加 Pt 反應面積而提高甲醇氧化峰電流密度，使氧化峰電流密度隨著掃瞄圈數增加而上升，如圖 33。

第五章 結論

1. 利用機械合金法製備完成 FeCoNiCuAg(等莫耳混合)與 CrFeCoNiCuAgPt(25 atomic% Pt 和 30 atomic% Pt)之多元高熵合金粉末，經由 XRD 結果觀察得知，多元合金粉末之晶體結構隨球磨時間增加逐漸形成合金固溶體。
2. 機械合金化過程中，隨著球磨時間增加，可獲得奈米晶粒之 FeCoNiCuAg 與 CrFeCoNiCuAgPt 多元高熵合金粉末，晶粒大小約 4 ~ 13 nm。
3. 在機械合金化過程中，FeCoNiCuAg 與 CrFeCoNiCuAgPt 多元高熵合金粉末之粒徑分佈逐漸集中，隨著球磨時間持續增加，粒徑分佈逐漸往粒徑小的方向平移，球磨 56 或 72 小時可獲得平均粒徑小於 10 μm 之合金粉末。
4. 在多元高熵合金粉末製備過程中，使用較大的球磨比(Ball to Powder ratio)可加速機械合金化過程，並且獲得較小平均粒徑之 FeCoNiCuAg 合金粉末，但同時不銹鋼球磨罐與磨球帶來的污染也隨之增加。
5. 在氧還原半電池反應測試中，25 atomic% Pt 之 CrFeCoNiCuAgPt 多元高熵合金粉末在低電流密度時有較小的過電壓，但隨著電流密度上升，其過電壓急速增加，30 atomic% Pt 之 CrFeCoNiCuAgPt

多元高熵合金粉末與 100% Pt 之電催化活性相似。

6. 在甲醇氧化反應中，25 atomic% Pt 之多元高熵合金粉末則需較高的能量才可催化甲醇氧化，因此電催化活性較差，30 atomic% Pt 之 CrFeCoNiCuAgPt 多元高熵合金粉末的甲醇氧化峰電流以及峰電位與 100%Pt 相近。
7. 進行氧還原之循環伏安法，掃描 200 圈後發現，CrFeCoNiCuAgPt 多元高熵合金粉末的過渡金屬成分不會隨著時間增長而溶解在酸性電解液裡；而在甲醇氧化之循環伏安法中，過渡金屬成分 (Cr、Fe、Co、Ni、Cu) 會隨著掃描時間增長而溶解在酸性電解液裡。



第六章 未來研究方向

1. 使用不銹鋼球磨罐與磨球進行機械合金化過程會造成 Fe、Cr、Ni 污染，並且污染量隨著球磨時間增加而遞增，若改用陶瓷罐與陶瓷球進行機械合金化過程，可減少合金粉末受到球磨罐與磨球的汙染，進而較準確的控制合金粉末之成分比例。
2. 以機械合金法製備不同 Pt 成分百分比之多元高熵合金粉末，並進行氧還原與甲醇氧化之電化學分析，探討多元高熵合金粉末隨著 Pt 成分百分比改變，其電催化活性之影響。
3. 固定 Pt 成分百分比，改變多元高熵合金粉末之過渡金屬成分比例，探討多元高熵合金中過渡金屬成分對氧還原與甲醇氧化之電化學反應的影響。



表格 2. 試片 A1(a)球磨 40 小時與(b)球磨 56 小時之 EDS 結果，隨著球磨時間增加，各成份比列無明顯改變。

| (a) Ball to Powder ratio: 10/1, ball milling for 40hrs | | | | | | | | | | | |
|---|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| Element | Atomic% | | | | | | | | | | Average% |
| Fe | 19.846 | 21.149 | 18.764 | 18.592 | 17.945 | 21.304 | 19.023 | 19.309 | 20.214 | 18.928 | 19.507 |
| Co | 20.276 | 22.807 | 18.605 | 19.370 | 18.083 | 20.463 | 20.350 | 18.984 | 20.532 | 19.844 | 19.931 |
| Ni | 20.752 | 22.849 | 19.038 | 18.961 | 17.858 | 20.463 | 20.326 | 20.575 | 19.539 | 19.467 | 19.983 |
| Cu | 21.319 | 16.338 | 24.960 | 24.271 | 27.150 | 20.501 | 21.842 | 22.394 | 22.378 | 23.092 | 22.424 |
| Ag | 17.807 | 16.857 | 18.634 | 18.806 | 18.964 | 17.269 | 18.458 | 18.738 | 17.336 | 18.669 | 18.154 |

| (b) Ball to Powder ratio: 10/1, ball milling for 56hrs | | | | | | | | | | | |
|---|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| Element | Atomic% | | | | | | | | | | Average% |
| Fe | 20.077 | 20.111 | 21.540 | 19.587 | 21.098 | 20.253 | 18.733 | 20.208 | 18.902 | 21.136 | 20.164 |
| Co | 20.737 | 19.236 | 21.086 | 20.620 | 22.003 | 18.456 | 17.535 | 19.688 | 18.902 | 20.236 | 19.850 |
| Ni | 19.782 | 18.766 | 21.021 | 20.827 | 22.828 | 18.972 | 17.309 | 20.503 | 18.488 | 22.101 | 20.059 |
| Cu | 20.532 | 23.377 | 18.469 | 20.827 | 15.145 | 24.380 | 28.420 | 21.542 | 25.185 | 20.150 | 21.803 |
| Ag | 18.872 | 18.510 | 17.885 | 18.140 | 18.926 | 17.940 | 18.003 | 18.059 | 18.524 | 16.377 | 18.124 |

表格 3. 試片 A2(a)球磨 40 小時與(b)球磨 56 小時之 EDS 結果，球磨 56 小時後，由於不銹鋼球磨罐與磨球的污染，Cr、Fe、Ni 之成分比例增加。

| (a) Ball to Powder ratio: 25/1, ball milling for 40hrs | | | | | | | | | | | |
|---|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| Element | Atomic% | | | | | | | | | | Average% |
| Fe | 21.238 | 21.683 | 21.115 | 20.884 | 21.740 | 20.247 | 21.314 | 20.624 | 20.776 | 21.911 | 21.153 |
| Co | 18.928 | 18.143 | 16.958 | 17.202 | 18.893 | 18.054 | 17.662 | 18.553 | 18.863 | 17.016 | 18.027 |
| Ni | 19.506 | 18.232 | 16.857 | 18.838 | 18.750 | 18.935 | 17.947 | 19.038 | 18.864 | 18.229 | 18.520 |
| Cu | 22.609 | 24.288 | 27.605 | 25.056 | 22.424 | 24.809 | 23.642 | 24.668 | 25.007 | 24.513 | 24.462 |
| Ag | 17.719 | 17.654 | 17.465 | 18.020 | 18.193 | 17.956 | 18.070 | 17.116 | 17.854 | 18.330 | 17.838 |

| (b) Ball to Powder ratio: 25/1, ball milling for 56hrs | | | | | | | | | | | |
|---|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| Element | Atomic% | | | | | | | | | | Average% |
| Cr | 1.924 | 1.895 | 2.091 | 1.662 | 1.902 | 2.252 | 2.295 | 2.149 | 2.041 | 2.017 | 2.023 |
| Fe | 23.182 | 25.676 | 24.329 | 24.712 | 24.178 | 26.065 | 25.466 | 25.431 | 24.647 | 24.185 | 24.787 |
| Co | 17.933 | 18.395 | 17.278 | 16.285 | 17.459 | 19.084 | 18.078 | 17.708 | 16.635 | 17.022 | 17.588 |
| Ni | 18.422 | 18.459 | 18.713 | 18.866 | 19.382 | 19.441 | 18.862 | 19.566 | 18.008 | 16.833 | 18.655 |
| Cu | 22.335 | 18.948 | 20.496 | 20.762 | 19.560 | 15.857 | 19.011 | 19.521 | 21.938 | 23.299 | 20.173 |
| Ag | 16.205 | 16.628 | 17.094 | 17.713 | 17.519 | 17.302 | 16.287 | 15.626 | 16.730 | 16.645 | 16.775 |

表格 4. 試片 B1(a)球磨 40 小時、(b)球磨 56 與(c)72 小時小時之 EDS

結果，隨著球磨時間增加，Cr、Fe、Ni 之汙染量也隨之上升。

| (a) Sample B1, ball milling for 40hrs | | | | | | | | | | | |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| Element | Atomic% | | | | | | | | | | Average% |
| Cr | 6.500 | 7.577 | 7.029 | 6.753 | 7.623 | 6.614 | 6.731 | 7.036 | 7.444 | 6.399 | 6.970 |
| Fe | 30.250 | 29.731 | 28.404 | 27.924 | 29.312 | 28.646 | 29.643 | 28.559 | 27.744 | 29.222 | 28.943 |
| Co | 7.616 | 5.513 | 6.561 | 7.202 | 6.019 | 7.543 | 6.985 | 7.325 | 6.311 | 6.843 | 6.792 |
| Ni | 12.243 | 8.765 | 10.435 | 9.735 | 10.654 | 9.649 | 9.562 | 9.995 | 10.987 | 10.652 | 10.268 |
| Cu | 7.653 | 8.050 | 10.555 | 12.169 | 9.643 | 9.553 | 10.327 | 10.075 | 9.315 | 8.699 | 9.604 |
| Ag | 5.309 | 6.574 | 6.057 | 5.981 | 5.846 | 6.322 | 5.265 | 5.993 | 6.562 | 5.947 | 5.986 |
| Pt | 30.430 | 33.791 | 30.958 | 30.237 | 30.902 | 31.674 | 31.486 | 31.018 | 31.637 | 32.238 | 31.437 |

| (b) Sample B1, ball milling for 56hrs | | | | | | | | | | | |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| Element | Atomic% | | | | | | | | | | Average% |
| Cr | 8.313 | 7.454 | 9.047 | 7.847 | 9.012 | 8.383 | 7.675 | 7.446 | 8.160 | 8.653 | 8.199 |
| Fe | 37.361 | 33.309 | 35.722 | 34.500 | 32.144 | 33.297 | 35.252 | 33.526 | 33.626 | 36.314 | 34.505 |
| Co | 6.950 | 5.095 | 7.399 | 6.439 | 5.704 | 6.074 | 7.713 | 6.543 | 6.103 | 5.757 | 6.378 |
| Ni | 10.402 | 9.849 | 10.337 | 8.920 | 9.234 | 10.620 | 12.904 | 9.416 | 9.655 | 9.845 | 10.118 |
| Cu | 7.654 | 9.741 | 6.826 | 10.503 | 9.680 | 8.783 | 6.377 | 9.434 | 10.271 | 8.363 | 8.763 |
| Ag | 4.838 | 6.104 | 4.461 | 5.577 | 6.224 | 6.201 | 5.342 | 4.988 | 4.784 | 5.485 | 5.400 |
| Pt | 24.483 | 28.448 | 26.209 | 26.214 | 28.001 | 26.641 | 24.737 | 28.646 | 27.401 | 25.583 | 26.636 |

| (c) Sample B1, ball milling for 72hrs | | | | | | | | | | | |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| Element | Atomic% | | | | | | | | | | Average% |
| Cr | 9.769 | 10.122 | 8.760 | 8.694 | 8.844 | 9.225 | 8.708 | 8.506 | 9.103 | 8.860 | 9.059 |
| Fe | 39.508 | 36.535 | 37.947 | 43.160 | 36.178 | 36.386 | 35.783 | 37.320 | 38.252 | 36.691 | 37.776 |
| Co | 7.052 | 6.068 | 5.279 | 6.822 | 5.677 | 4.593 | 5.852 | 5.636 | 5.640 | 5.365 | 5.798 |
| Ni | 9.473 | 10.198 | 10.068 | 13.609 | 11.095 | 9.659 | 9.520 | 10.067 | 10.779 | 10.304 | 10.477 |
| Cu | 6.496 | 8.108 | 8.771 | 4.323 | 8.052 | 9.067 | 9.571 | 7.699 | 8.091 | 7.209 | 7.739 |
| Ag | 4.236 | 5.137 | 4.158 | 3.648 | 4.712 | 4.909 | 5.090 | 4.789 | 4.527 | 5.236 | 4.644 |
| Pt | 23.465 | 23.832 | 25.018 | 19.744 | 25.442 | 26.161 | 25.476 | 25.982 | 23.609 | 26.335 | 24.506 |

表格 5. 試片 B2(a)球磨 40 小時、(b)球磨 56 與(c)72 小時小時之 EDS

結果，隨著球磨時間增加，Cr、Fe、Ni 之汙染量也隨之上升。

| (a) Sample B2, ball milling for 40hrs | | | | | | | | | | | |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| Element | Atomic% | | | | | | | | | | Average% |
| Cr | 6.658 | 8.476 | 7.522 | 6.829 | 6.943 | 7.031 | 8.231 | 7.641 | 7.685 | 6.723 | 7.374 |
| Fe | 30.714 | 31.266 | 31.139 | 30.382 | 30.933 | 31.678 | 31.499 | 31.941 | 32.351 | 33.511 | 31.541 |
| Co | 2.615 | 2.704 | 2.242 | 3.078 | 2.865 | 2.612 | 2.450 | 3.013 | 2.663 | 2.543 | 2.678 |
| Ni | 7.746 | 7.803 | 7.260 | 7.046 | 7.341 | 7.663 | 7.864 | 7.031 | 7.955 | 7.034 | 7.474 |
| Cu | 6.487 | 5.356 | 5.050 | 6.042 | 5.864 | 5.769 | 5.345 | 5.446 | 5.446 | 6.263 | 5.707 |
| Ag | 3.977 | 2.190 | 2.802 | 3.828 | 3.426 | 3.685 | 2.995 | 3.269 | 3.241 | 2.586 | 3.200 |
| Pt | 41.804 | 42.205 | 43.985 | 42.795 | 42.628 | 41.563 | 41.616 | 41.658 | 40.659 | 41.340 | 42.025 |

| (b) Sample B2, ball milling for 56hrs | | | | | | | | | | | |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| Element | Atomic% | | | | | | | | | | Average% |
| Cr | 9.411 | 10.738 | 10.079 | 9.857 | 9.288 | 11.076 | 9.466 | 10.043 | 11.020 | 8.678 | 9.965 |
| Fe | 37.256 | 36.852 | 37.962 | 35.754 | 33.921 | 38.098 | 39.681 | 37.098 | 34.188 | 36.339 | 36.715 |
| Co | 2.577 | 1.808 | 2.496 | 3.305 | 2.285 | 3.030 | 2.736 | 2.744 | 4.133 | 2.955 | 2.807 |
| Ni | 10.173 | 9.023 | 8.841 | 8.144 | 7.882 | 9.646 | 8.208 | 9.233 | 7.856 | 12.934 | 9.194 |
| Cu | 5.997 | 4.654 | 3.515 | 6.795 | 6.215 | 5.673 | 3.317 | 2.459 | 5.319 | 5.132 | 4.908 |
| Ag | 1.568 | 2.554 | 2.070 | 2.409 | 2.871 | 1.622 | 2.538 | 2.156 | 1.154 | 1.653 | 2.060 |
| Pt | 33.019 | 34.371 | 35.037 | 33.736 | 37.537 | 30.855 | 34.054 | 36.267 | 36.331 | 32.310 | 34.352 |

| (c) Sample B2, ball milling for 72hrs | | | | | | | | | | | |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| Element | Atomic% | | | | | | | | | | Average% |
| Cr | 11.158 | 10.143 | 11.559 | 10.011 | 11.511 | 11.502 | 10.947 | 9.388 | 10.707 | 11.427 | 10.835 |
| Fe | 39.047 | 37.617 | 40.537 | 38.912 | 41.613 | 41.217 | 36.724 | 38.896 | 40.475 | 40.401 | 39.544 |
| Co | 3.166 | 2.942 | 2.114 | 2.005 | 1.729 | 4.370 | 2.039 | 1.998 | 3.262 | 3.054 | 2.668 |
| Ni | 9.641 | 7.386 | 9.482 | 8.467 | 9.334 | 9.797 | 7.921 | 8.619 | 9.169 | 8.726 | 8.854 |
| Cu | 4.971 | 8.629 | 4.685 | 6.388 | 2.279 | 2.377 | 6.724 | 6.455 | 4.299 | 2.182 | 4.899 |
| Ag | 2.431 | 1.576 | 1.545 | 2.216 | 2.932 | 2.005 | 2.434 | 2.139 | 1.654 | 1.616 | 2.055 |
| Pt | 29.586 | 31.709 | 30.078 | 32.001 | 30.602 | 28.731 | 33.211 | 32.505 | 30.432 | 32.594 | 31.145 |

表格 6. 以 B2₇₂ 多元合金為觸媒進行氧還原反應之循環伏安法時，隨掃描圈數增加電解液中陽離子濃度的改變，結果顯示各陽離子濃度皆無明顯增加。(ND 表示在溶液中未偵測到該陽離子濃度)。

| | Concentration (ppb) | | | | | | |
|------------|---------------------|----|-----|-----|------|-----|----|
| | Cr | Fe | Co | Ni | Cu | Ag | Pt |
| 0 cycle | 30 | 46 | 2.2 | 3 | 6.5 | 4.3 | ND |
| 10 cycles | 29 | 33 | 1.6 | 3.1 | 6.4 | 4.7 | ND |
| 50 cycles | 28 | 47 | 1.6 | 3.4 | 12.5 | 5.4 | ND |
| 100 cycles | 27 | 35 | 1.4 | ND | 7.4 | 5.7 | ND |
| 150 cycles | 26 | 32 | 5.4 | ND | 7.9 | 5.8 | ND |
| 200 cycles | 26 | 77 | 4.4 | ND | 18.7 | 6 | ND |

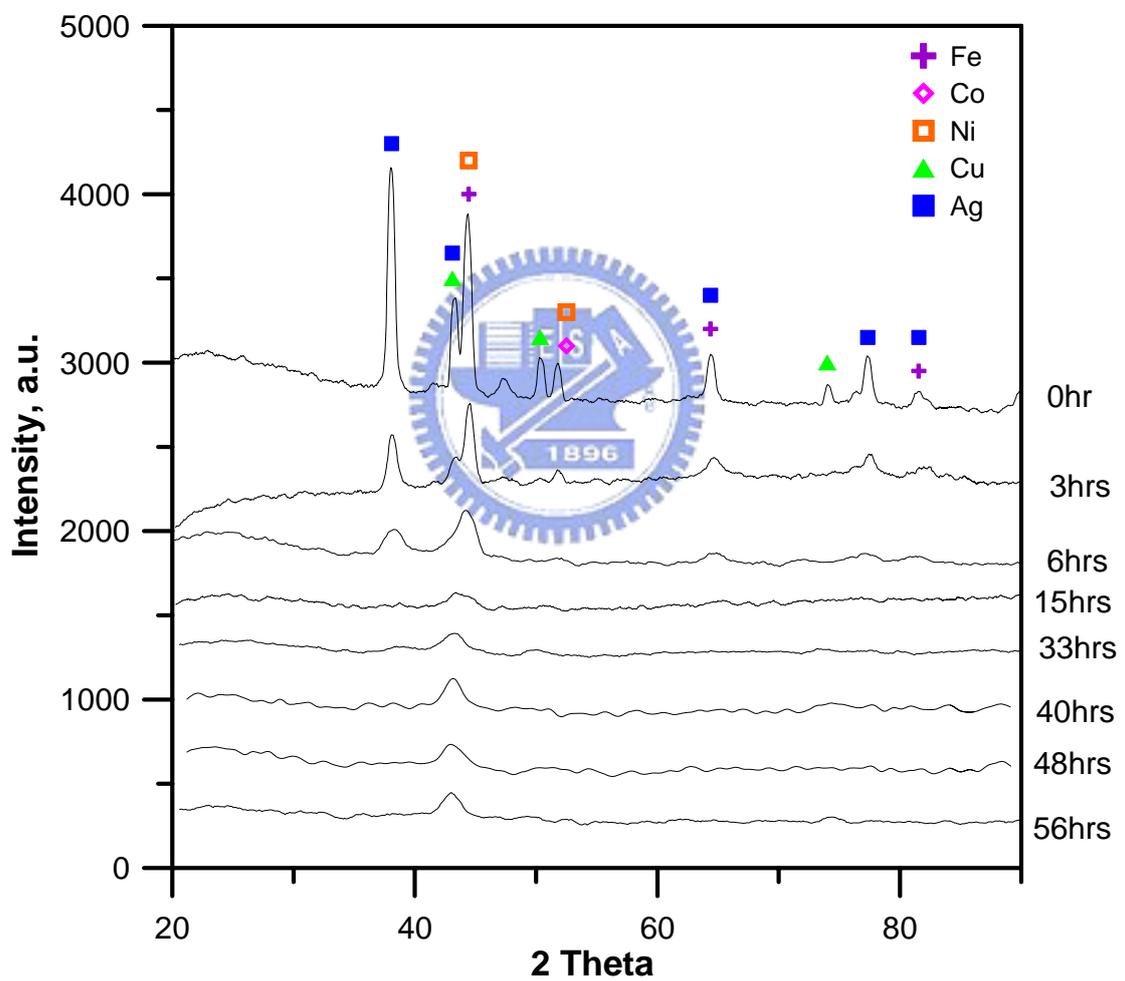


圖 18.試片 A1 隨球磨時間增加之 XRD 圖，隨著球磨時間增加，各元素之繞射峰強度逐漸減弱甚至消失。

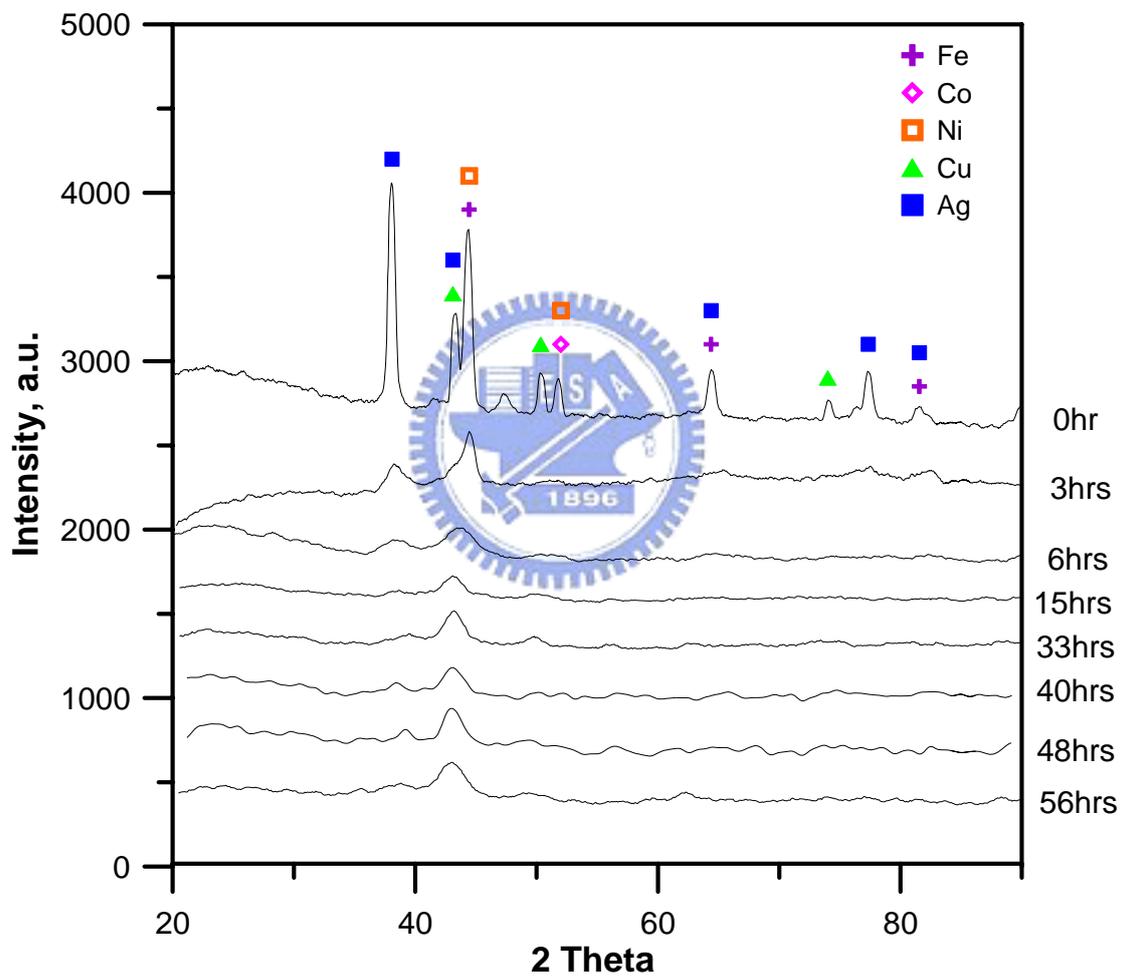


圖 19.試片 A2 隨球磨時間增加之 XRD 圖，隨著球磨時間增加，各元素之繞射峰強度逐漸減弱甚至消失。

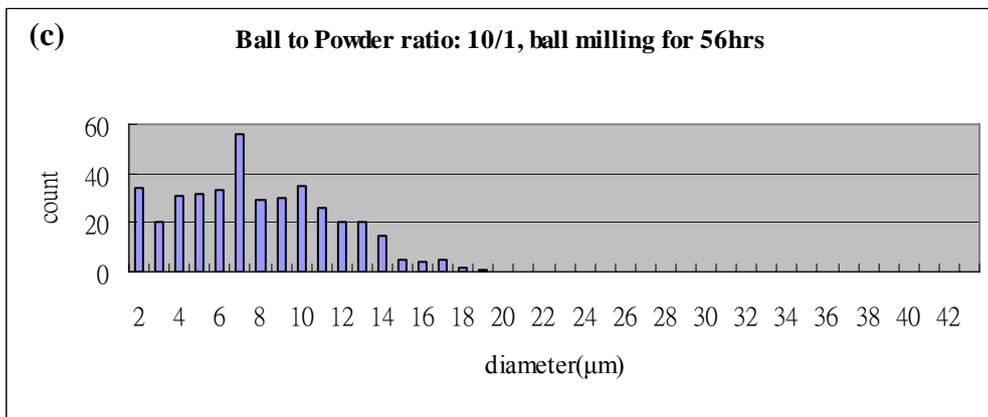
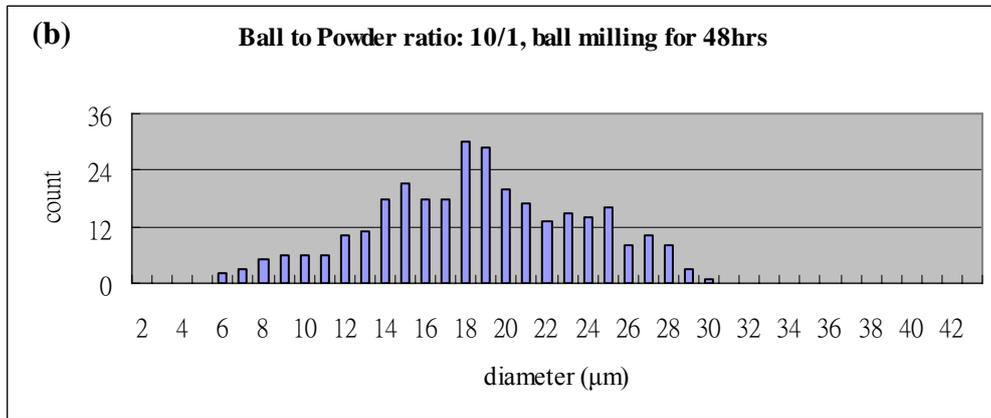
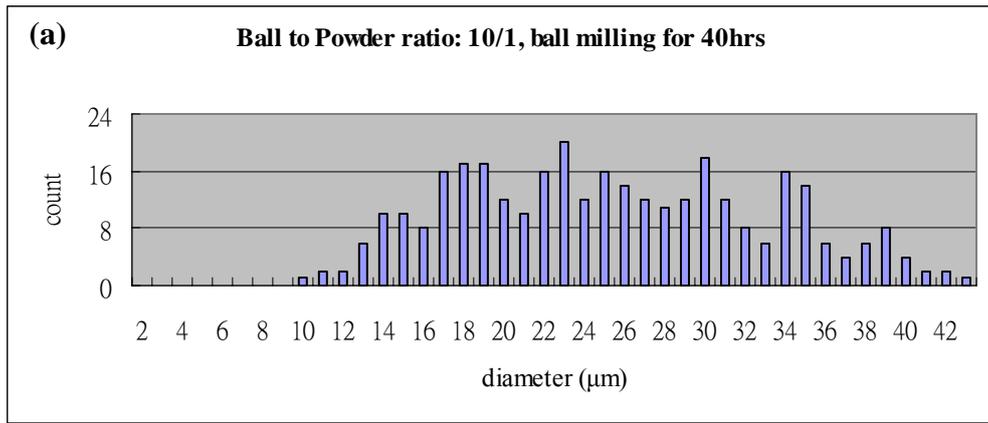


圖 20. 試片 A1 球磨(a)40 小時、(b)48 小時與(c)56 小時之粒徑分析，
 隨著球磨時間增加，粒徑分布逐漸縮窄並且往粒徑小的方向平移。

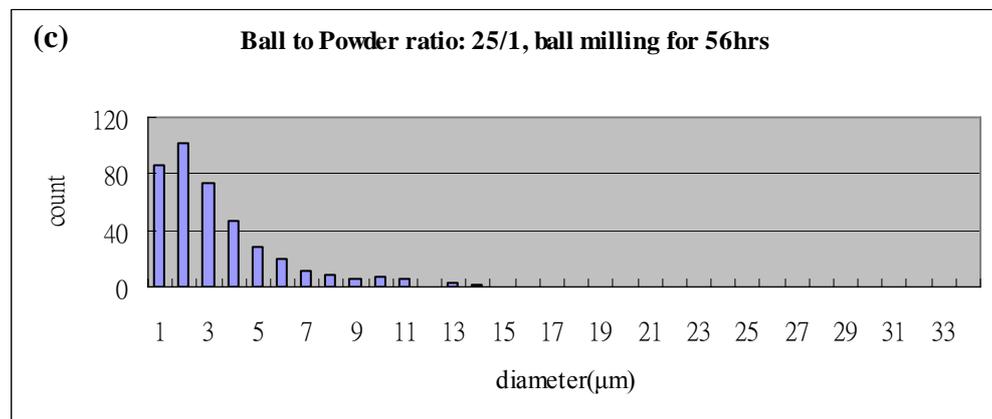
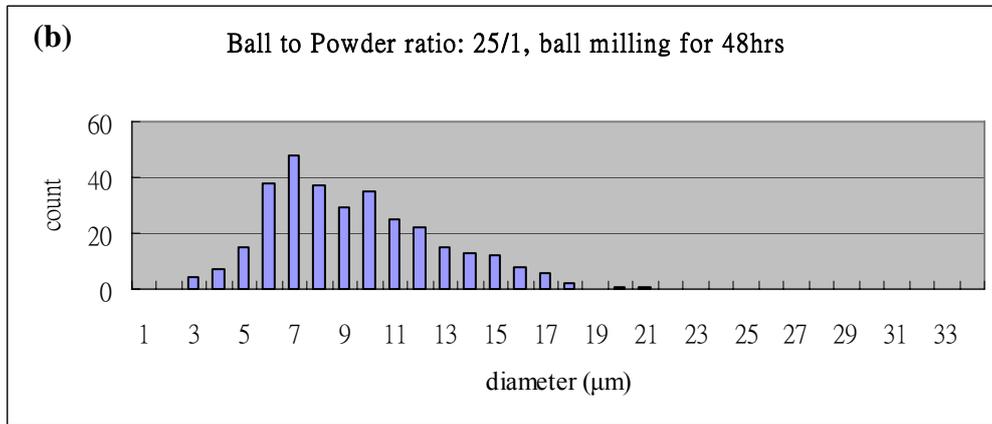
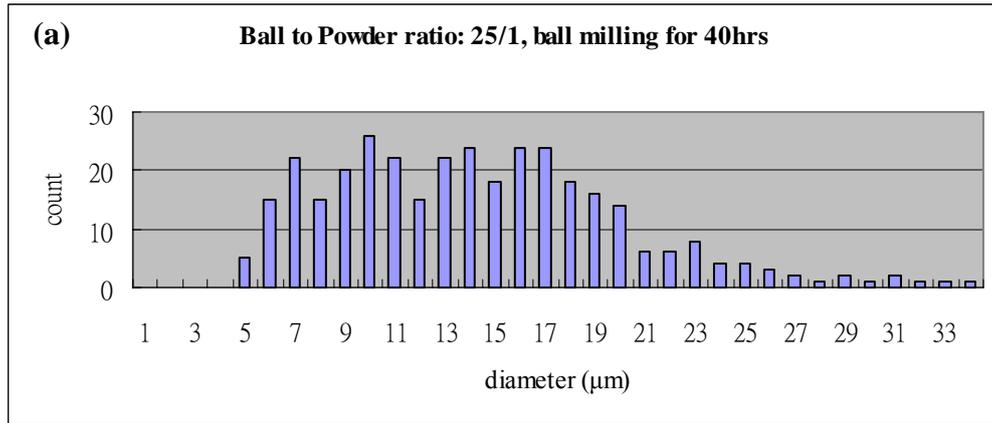


圖 21. 試片 A2 球磨(a)40 小時、(b)48 小時與(c)56 小時之粒徑分析，
 隨著球磨時間增加，粒徑分布逐漸縮窄並且往粒徑小的方向平移。

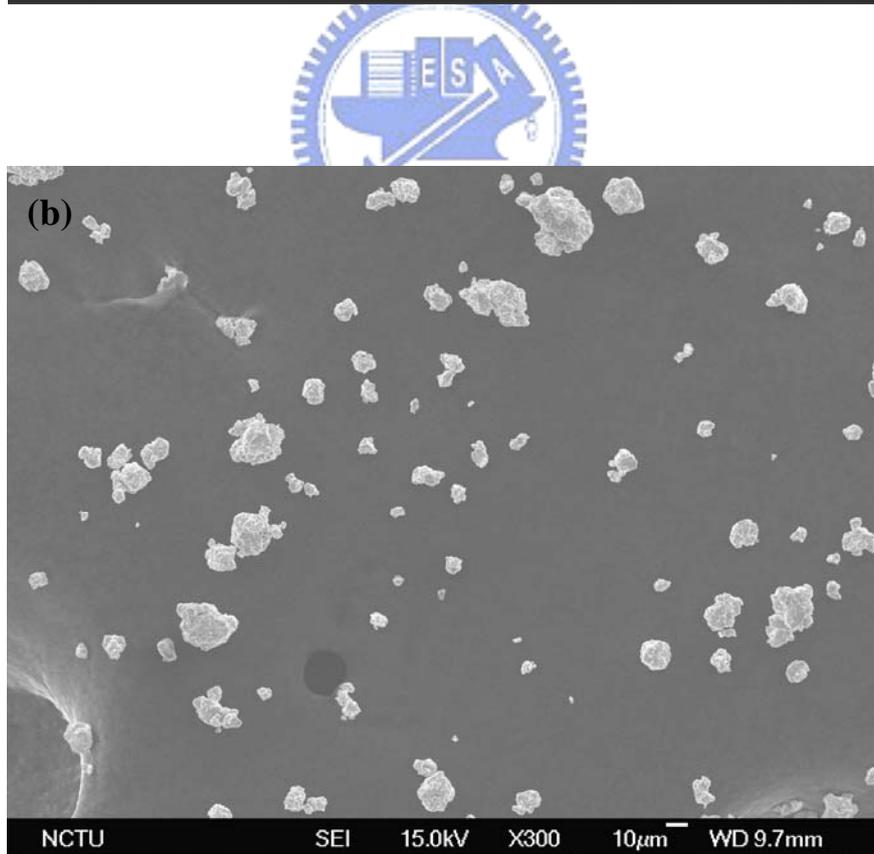
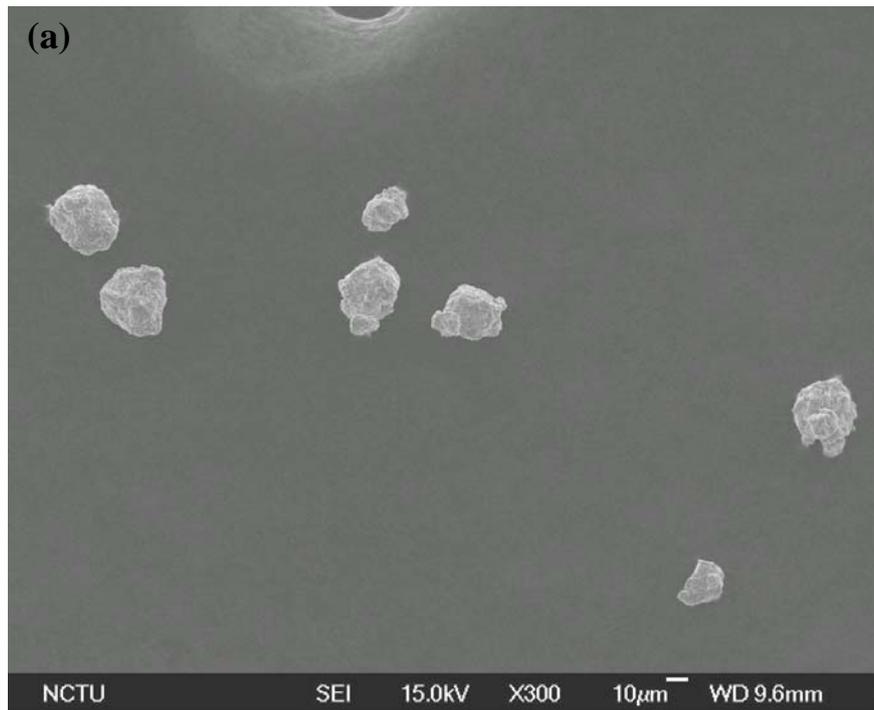


圖 22.試片 A1 球磨(a)40 小時(b)56 小時之 SEM 圖。球磨 56 小時，
粉末粒徑明顯縮小。

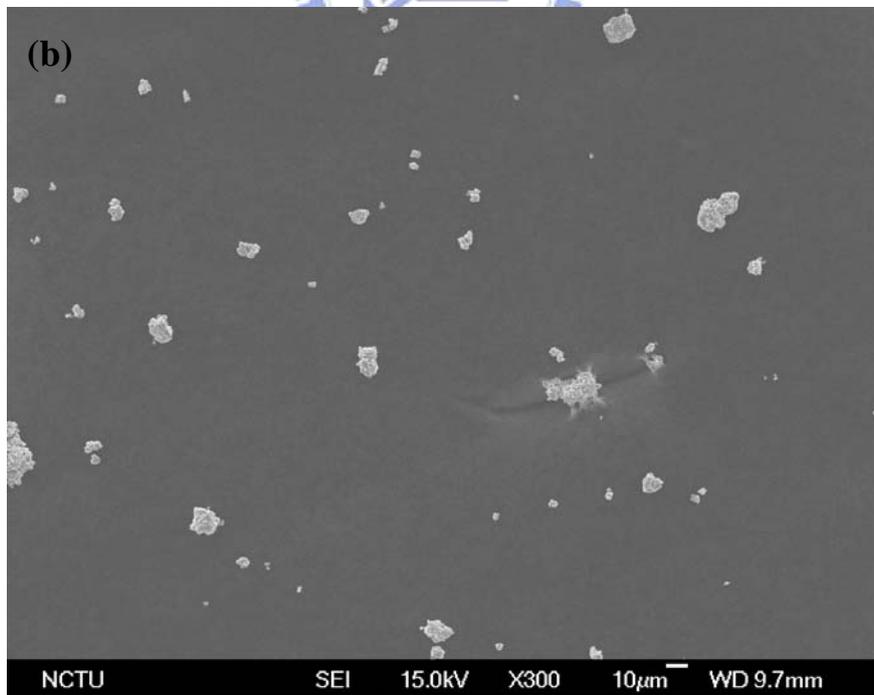
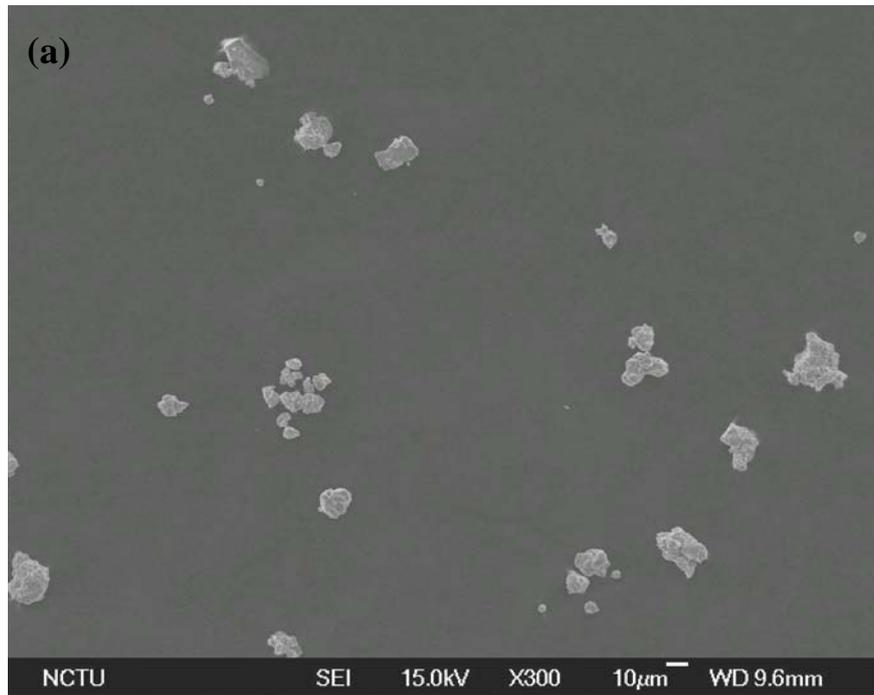


圖 23.試片 A2 球磨(a)40 小時(b)56 小時之 SEM 圖。球磨 56 小時，
粉末粒徑明顯縮小。

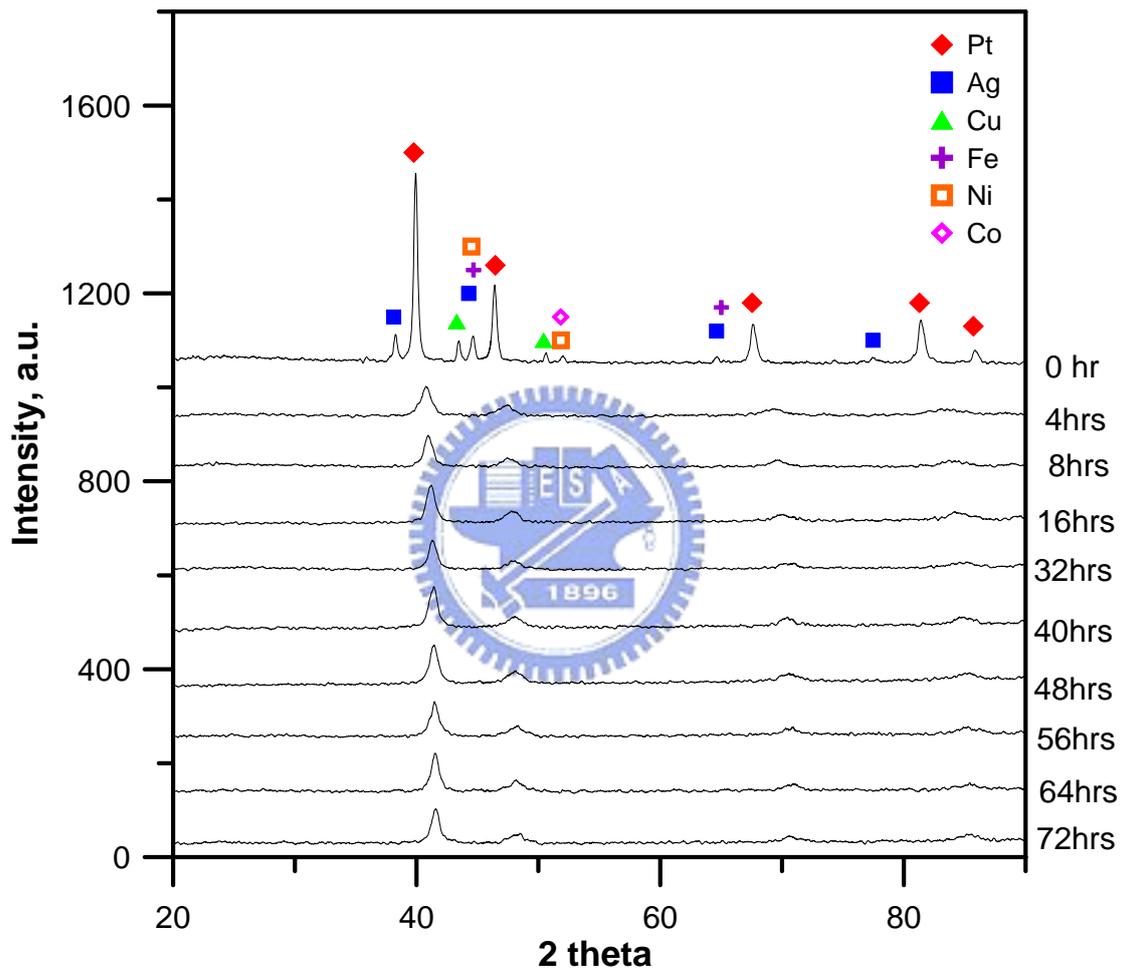


圖 24. 試片 B1 隨球磨時間增加之 XRD 圖，隨著球磨時間增加，各元素之繞射峰強度逐漸減弱甚至消失，僅剩下 Pt 之繞射峰仍存在，球磨 72 小時後形成一 FCC 相之合金固溶體。

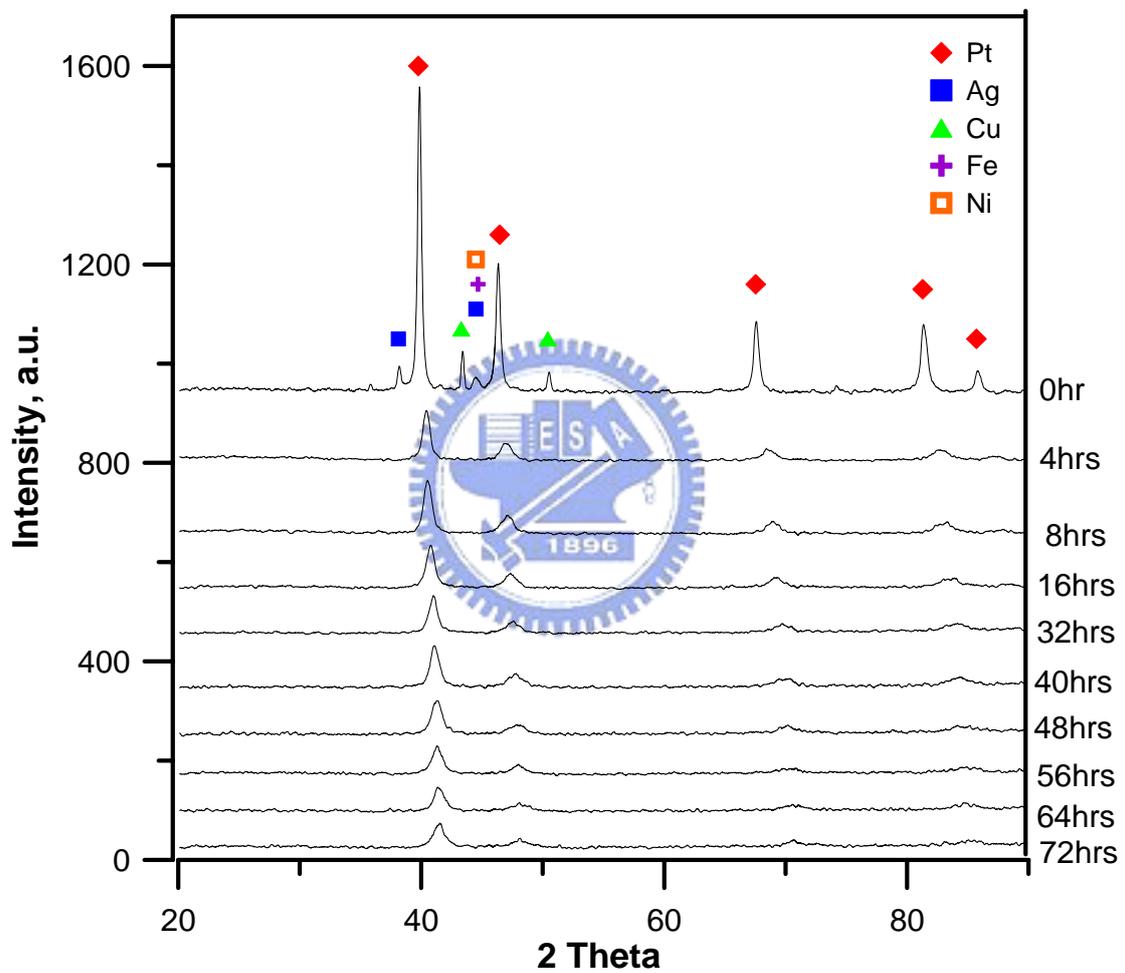


圖 25. 試片 B2 隨球磨時間增加之 XRD 圖，隨著球磨時間增加，各元素之繞射峰強度逐漸減弱甚至消失，僅剩下 Pt 之繞射峰仍存在，球磨 72 小時後形成一 FCC 相之合金固溶體。

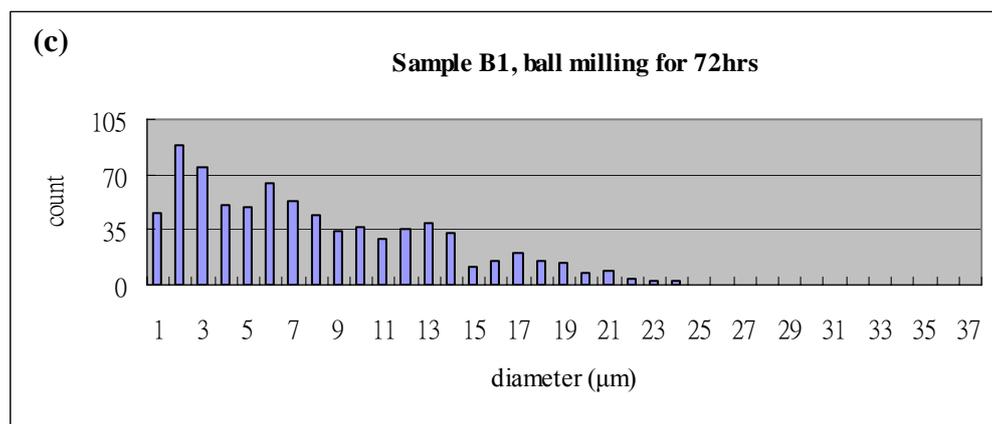
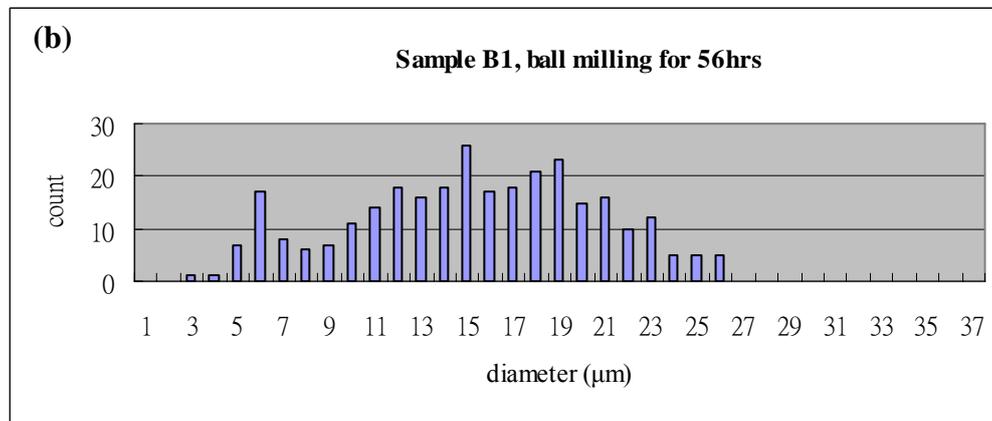
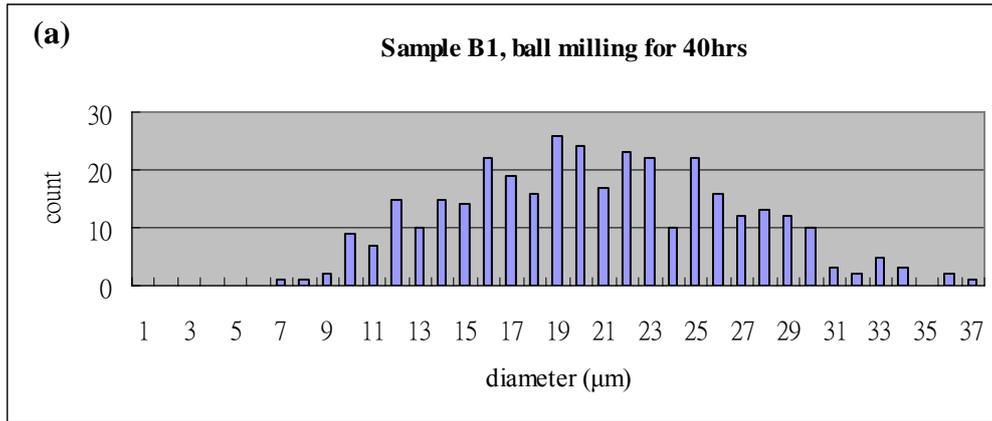


圖 26.試片 B1 球磨(a)40 小時、(b)56 小時與(c)72 小時之粒徑分析，
隨著球磨時間增加，粒徑分布逐漸縮窄並且往粒徑小的方向平移。

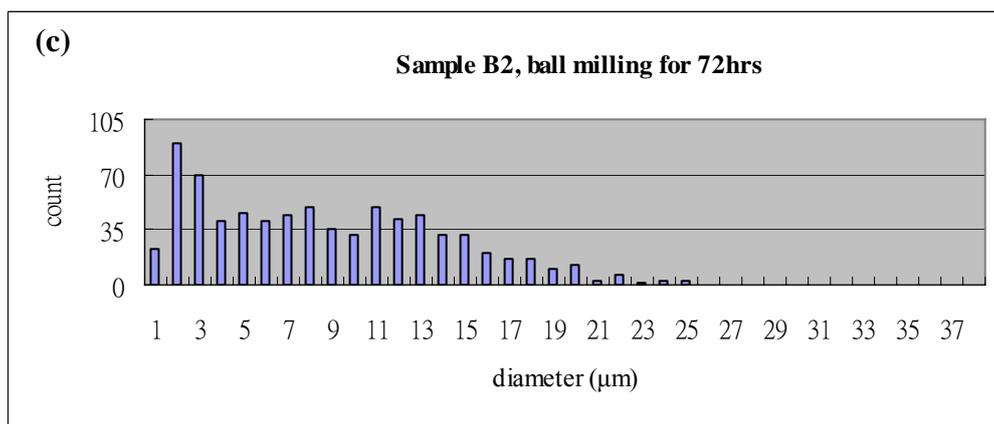
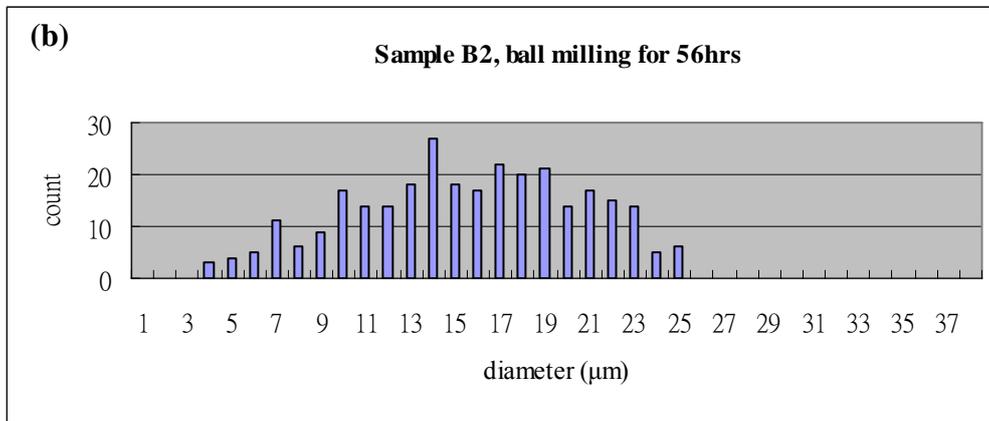
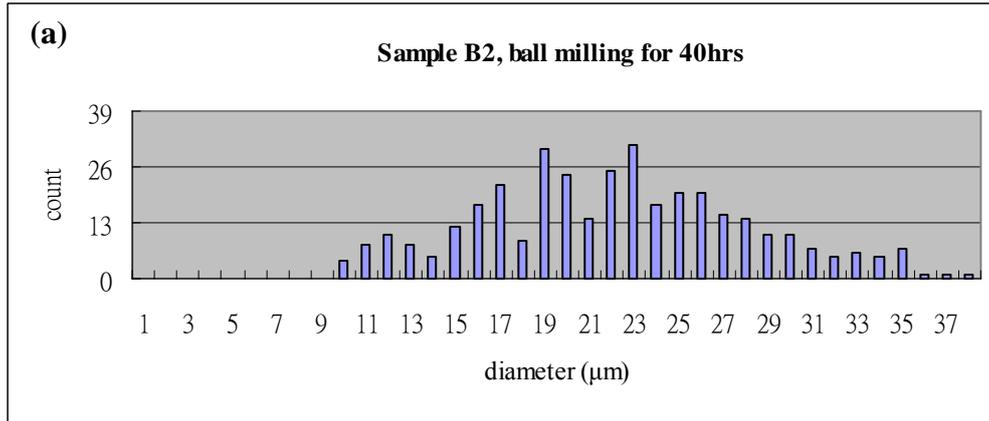


圖 27.試片 B2 球磨(a)40 小時、(b)56 小時與(c)72 小時之粒徑分析，
隨著球磨時間增加，粒徑分布逐漸縮窄並且往粒徑小的方向平移。

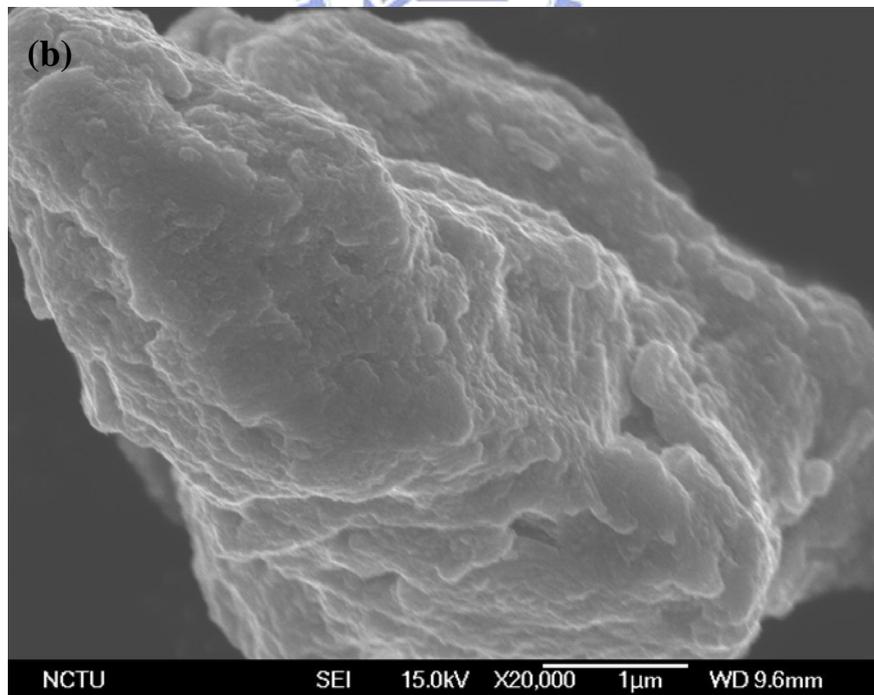
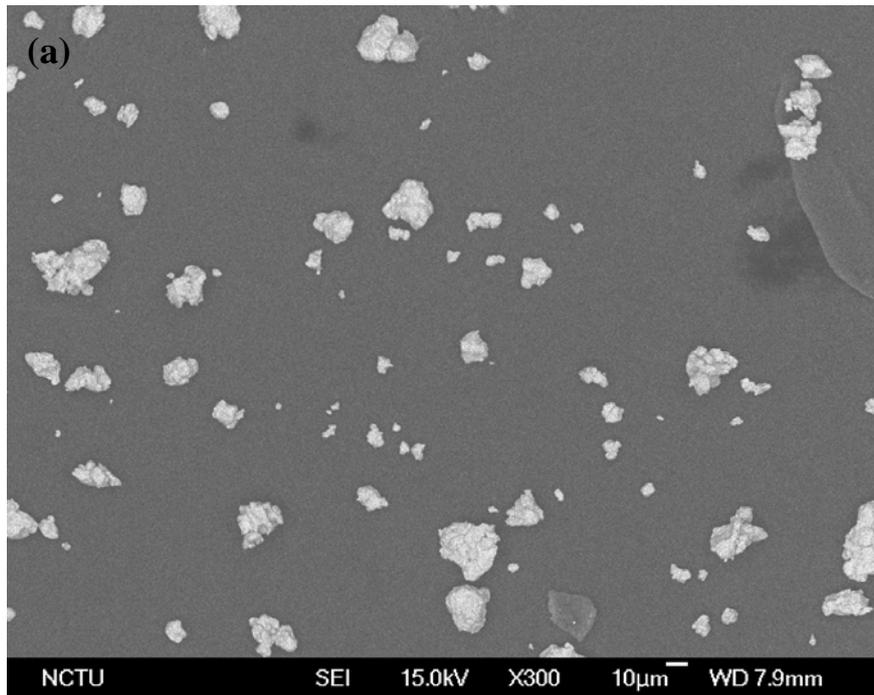


圖 28.試片 B1 球磨 72 小時之 SEM 圖(a)放大倍率 300，(b)放大倍率 20,000。

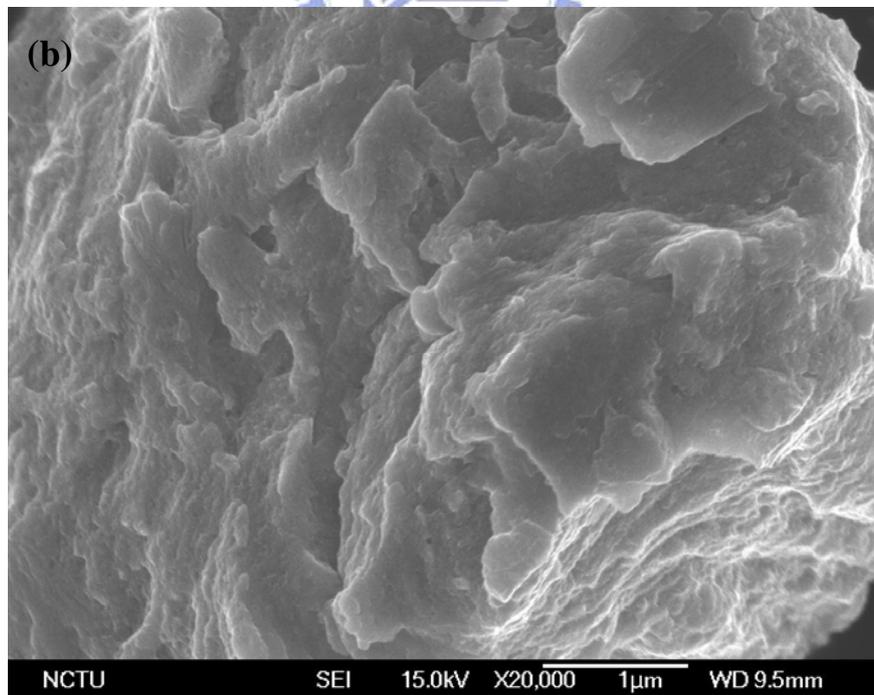
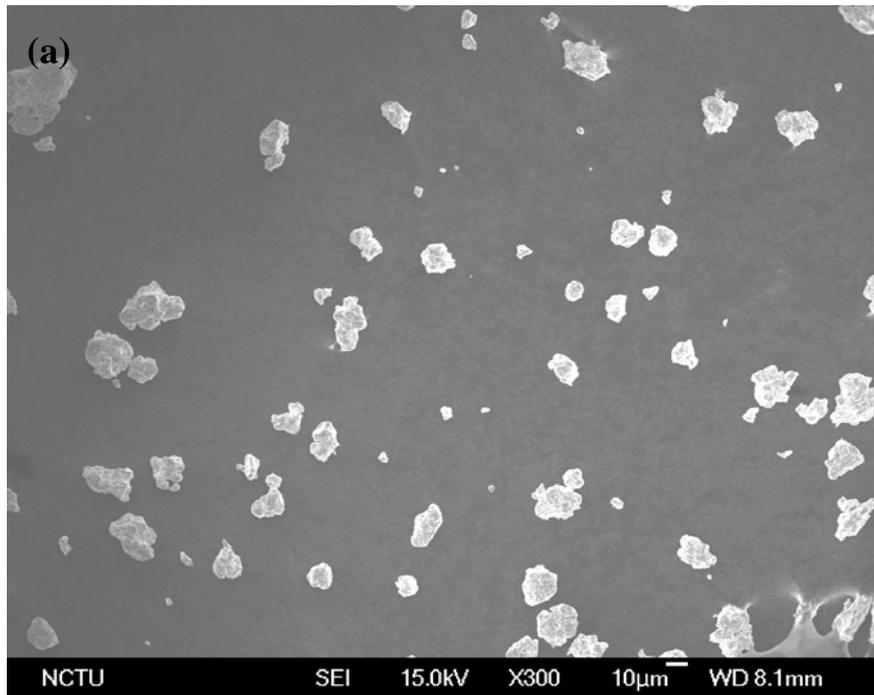


圖 29.試片 B2 球磨 72 小時之 SEM 圖(a)放大倍率 300，(b)放大倍率 20,000。

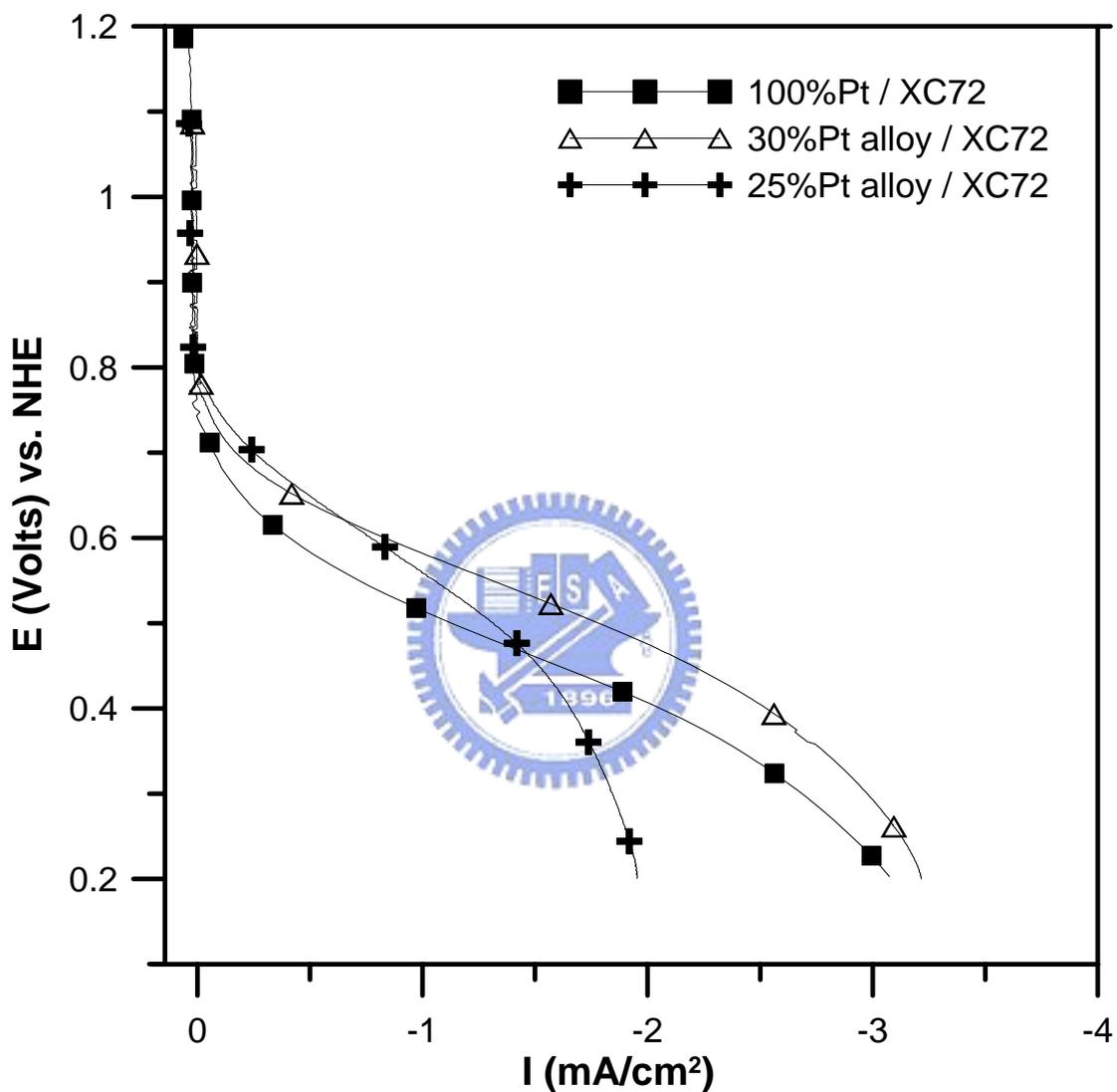


圖 30. 試片 B1₇₂(25 atomic% Pt)、B2₇₂(30 atomic% Pt)與 100% Pt 之氧還原反應極化曲線圖，試片 B2₇₂ 之過電壓比 100% Pt 小，而試片 B1₇₂ 之過電壓隨著電流密度上升有明顯增加。

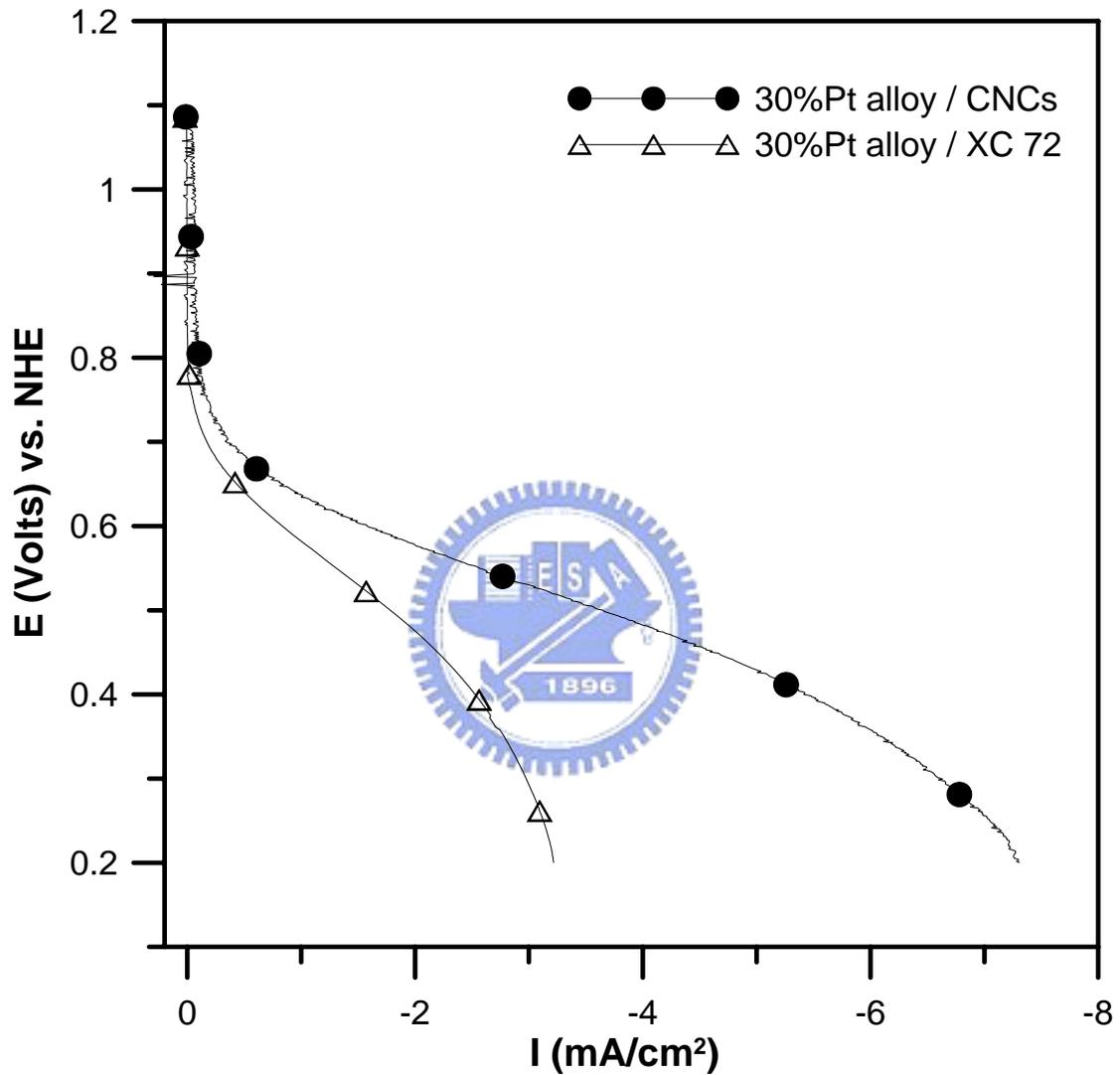


圖 31. 試片 B2₇₂(30 atomic% Pt) 使用不同觸媒載體之氧還原反應極化曲線圖。與商用碳材(XC-72)相比，以 CNCs 為觸媒載體時，有較小的過電壓，也就是較高的氧還原電催化活性。

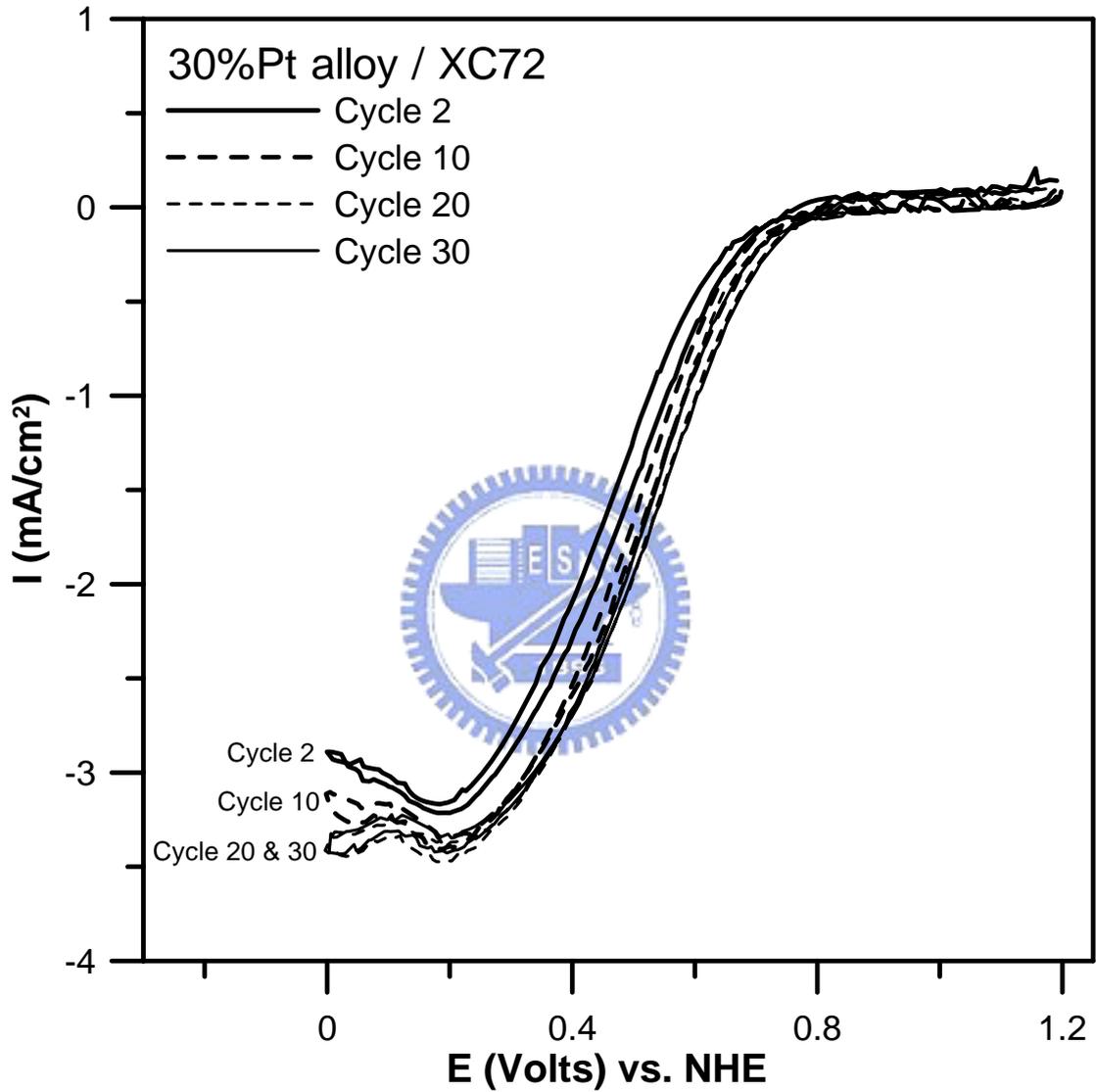


圖 32. 試片 B2₇₂(30 atomic% Pt) 氧還原反應之循環伏安圖，圖中為掃描圈數第 2、10、20、30 圈之曲線圖。掃描圈數由 2 圈增加至 20 圈時，電流密度逐漸增加，而掃描圈數由 20 圈增加至 30 圈時，電流密度達穩定而不再改變。

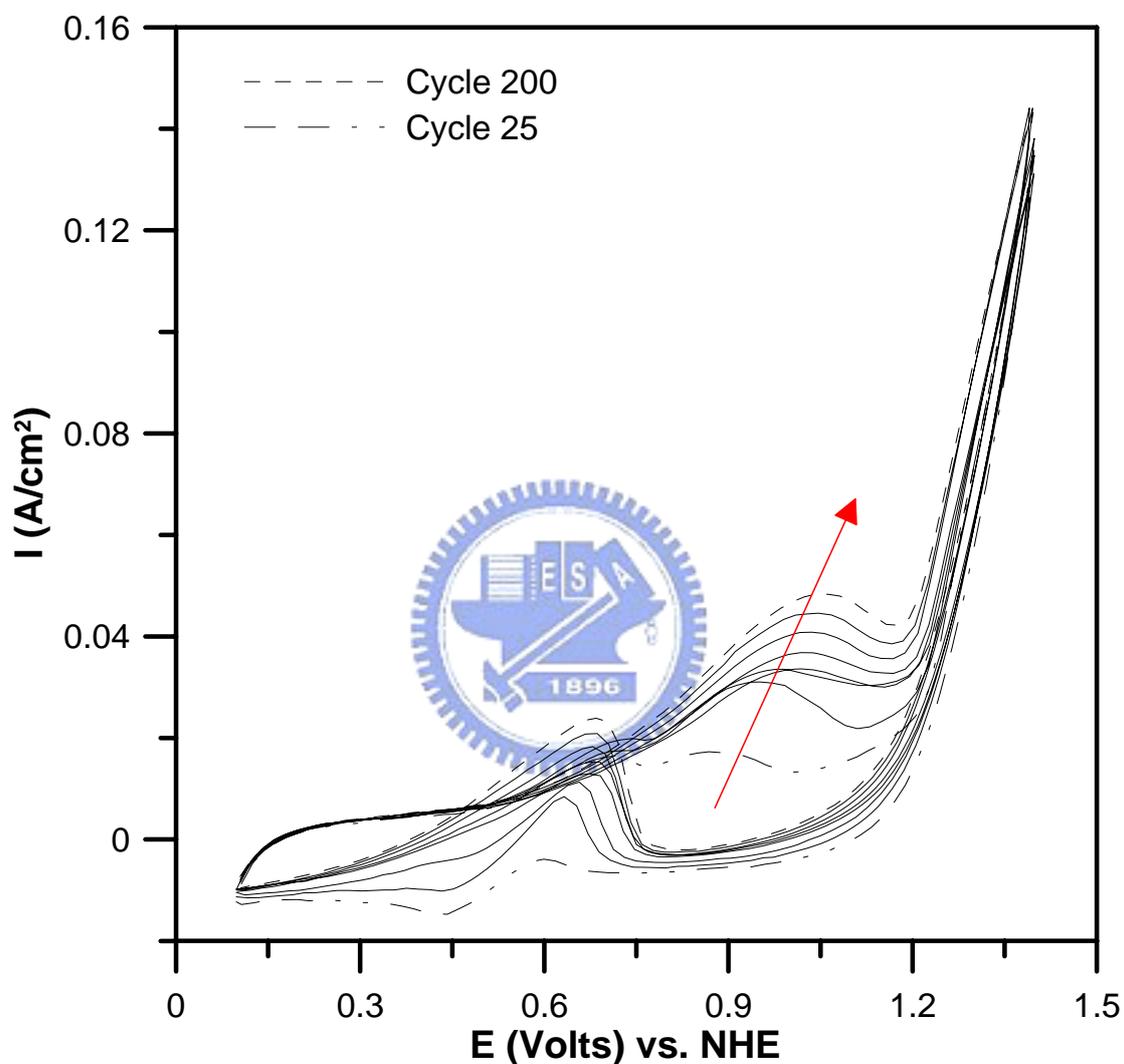


圖 33.以試片 B_{272} (30 atomic% Pt)為觸媒之甲醇氧化循環伏安圖，掃描圈數為 25、50、75、100、125、150、175、200 圈。甲醇氧化峰電流密度隨掃描圈數增加而上升，甲醇氧化峰電位則逐漸往高電位方向移動。

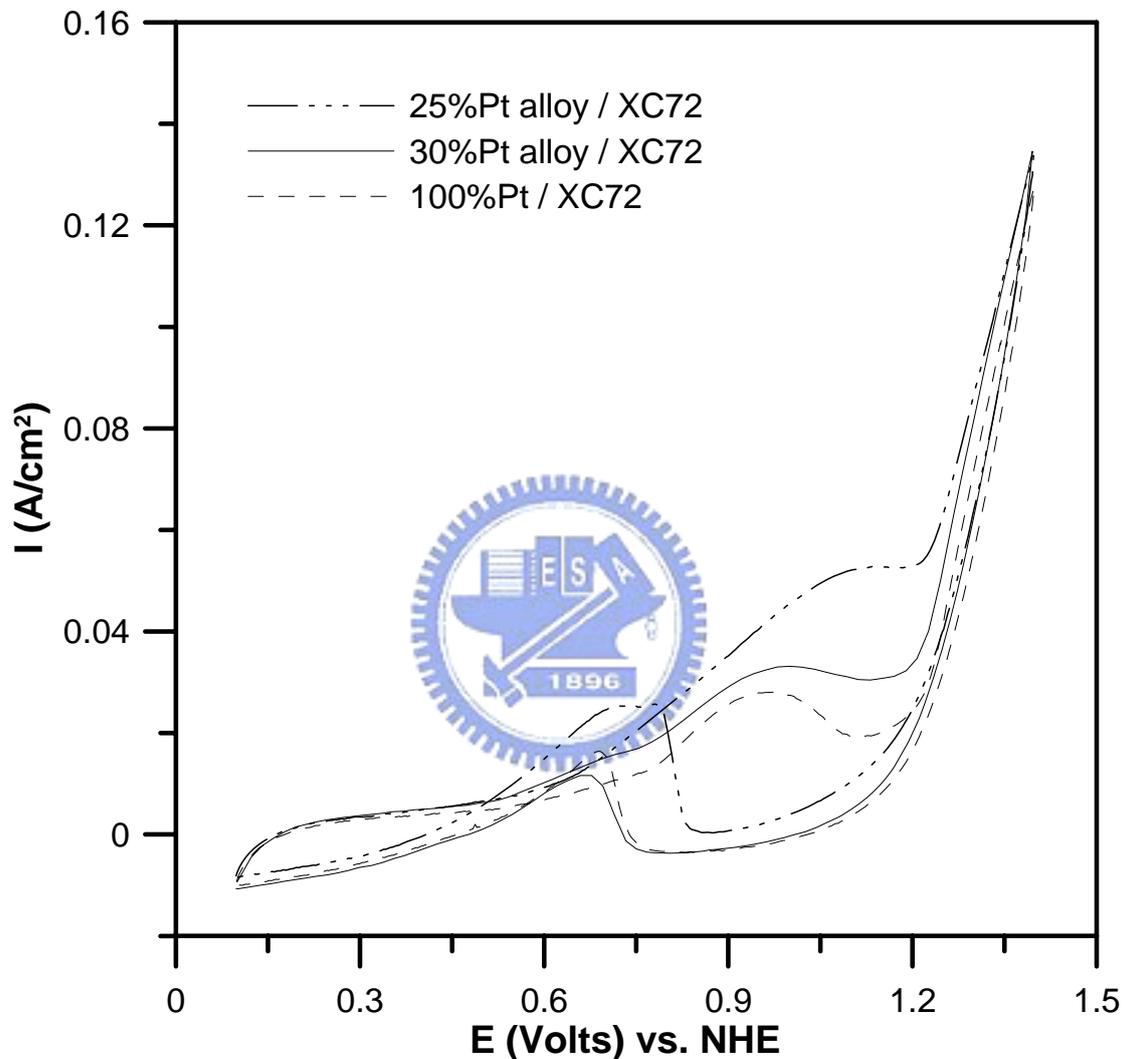


圖 34. 試片 B1₇₂(25 atomic% Pt)、B2₇₂(30 atomic% Pt)與 100 % Pt 之甲醇氧化反應循環伏安圖，圖中為掃描圈數第 100 圈之曲線圖。試片 B1₇₂ 之甲醇氧化峰電位比 100%Pt 高出許多，表示需較高能量才可氧化甲醇，試片 B2₇₂ 之甲醇氧化峰電流以及峰電位與 100%Pt 相似。

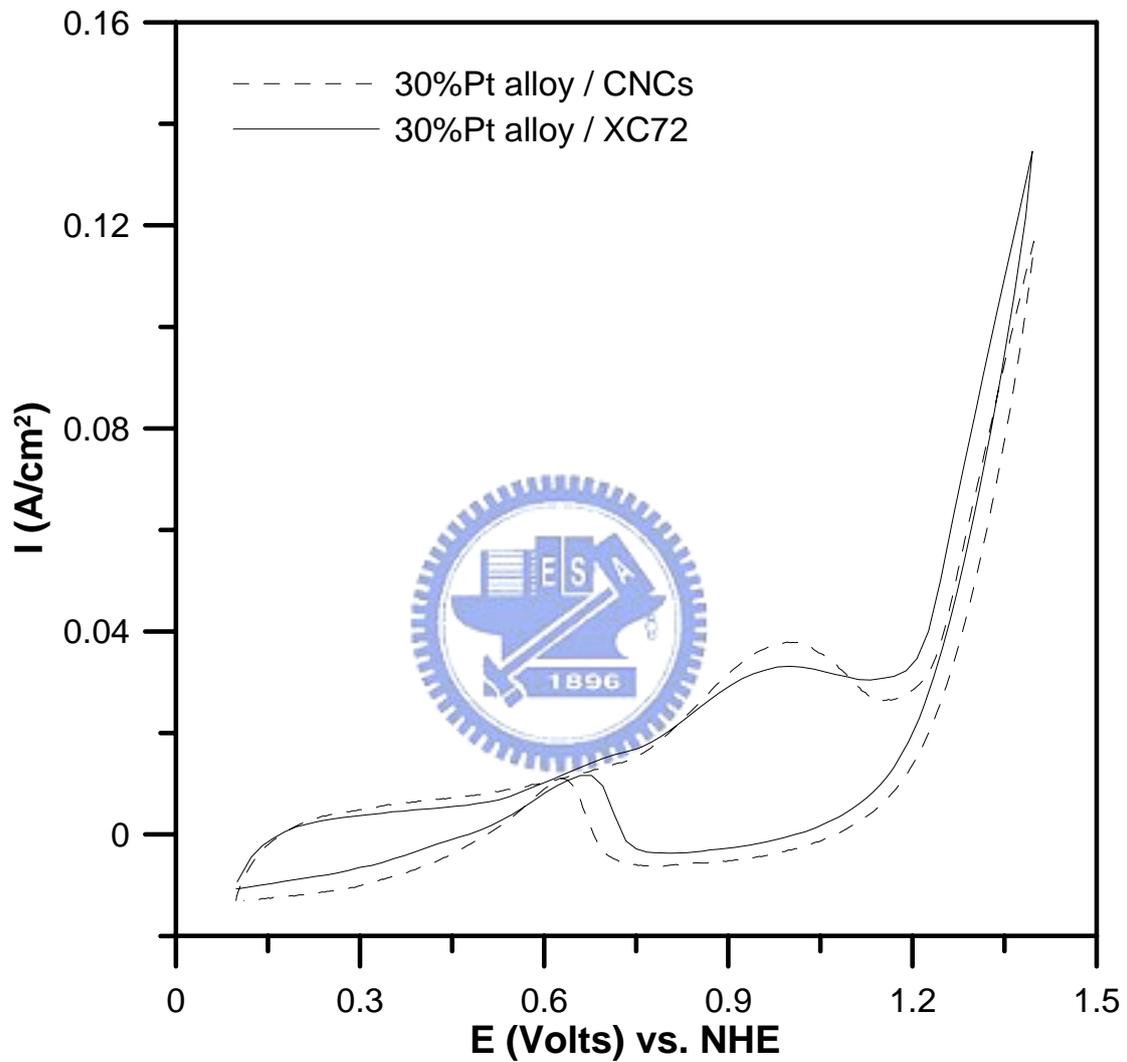


圖 35. 試片 B2₇₂(30 atomic% Pt) 使用不同觸媒載體之循環伏安圖，圖中為掃描圈數第 100 圈之曲線圖，以 CNCs 為觸媒載體可稍微提高甲醇氧化峰電流，而甲醇氧化峰電位與使用商用觸媒載體(XC-72)之峰電位相近。

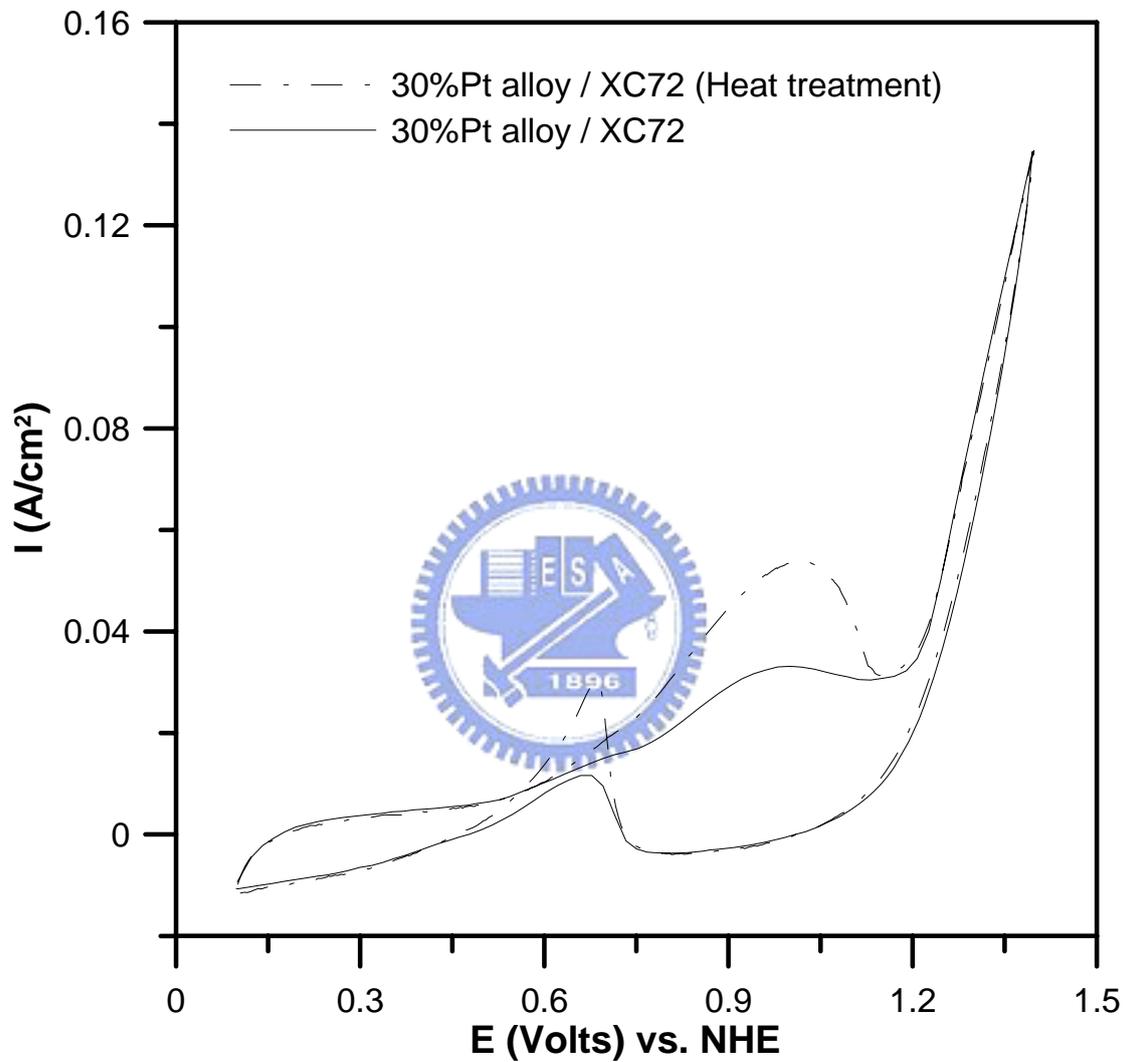


圖 36.試片 B2₇₂(30 atomic% Pt)熱處理前後之甲醇氧化循環伏安圖，
圖中為掃描圈數第 100 圈之曲線圖，熱處理過程可提升甲醇氧化峰電
流，而氧化峰電位無明顯改變。

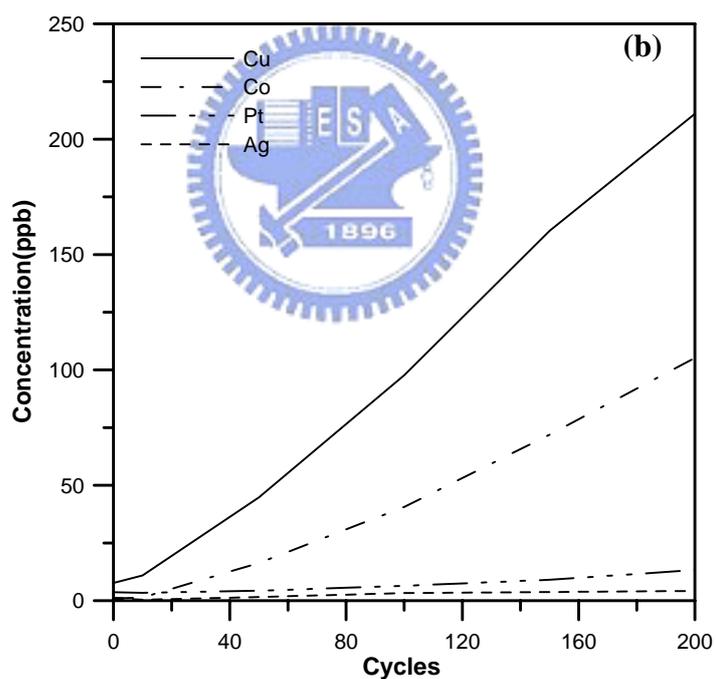
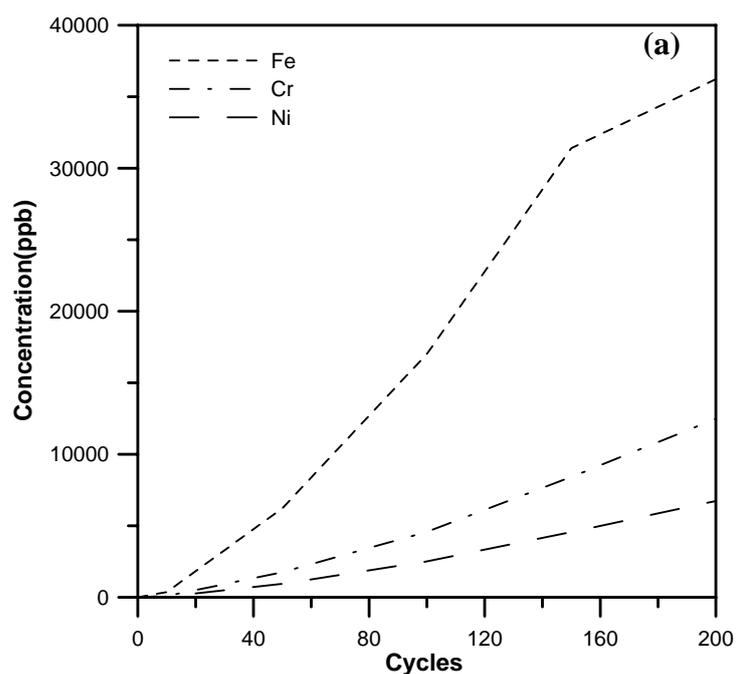


圖 37.以 B2₇₂ 多元合金為觸媒進行甲醇氧化反應之循環伏安法時，隨掃描圈數增加電解液中陽離子濃度的改變。(a)Cr、Fe、Ni 陽離子濃度明顯增加，(b)Co、Cu 陽離子濃度些微上升，Ag、Pt 之陽離子濃度幾乎沒有改變。

參考文獻

1. 葉均蔚, 陳瑞凱, 林樹均, “高熵合金的發展概況”, 工業材料雜誌, 224 期, 71 (2005)
2. 杜經邦, 楊智超, 葉均蔚, “塊狀多元高功能合金之特性”, 工業材料雜誌, 224 期, 80 (2005)
3. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, S. J. Lin, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans. A*, **35**, 2533 (2004)
4. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 299 (2004)
5. P. K. Huang, J. W. Yeh, T. T. Shun, and S. K. Chen, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 74 (2004)
6. C. J. Tong, M. R. Chen, S. K. Chen, J. W. Yeh, T. T. Shun, S. J. Lin, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans. A*, **36**, 1263 (2005)
7. C. Y. Hsu, J. W. Yeh, S. K. Chen, and T. T. Shun, *Metall. Mater. Trans. A*, **35**, 1465 (2004)
8. Y. Y. Chen, U. T. Hong, J. W. Yeh, and H. C. Shih, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 261918 (2005)
9. Y. Y. Chen, U. T. Hong, H. C. Shih, J. W. Yeh, and T. duval, *Corros. Sci.*, **47**, 2679 (2005)
10. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, and J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, **43(11)**, 1017 (1983)
11. P. Y. Lee, C. K. Lin, G. S. Chen, R. F. Louh, and K. C. Chen, *J. Matastable and Nanocrystalline Mater.*, **2-6**, 67 (1999)
12. C. K. Lin, P. Y. Lee, S. W. Kao, G. S. Chen, R. F. Louh, and Y. Huw, *J. Matastable and Nanocrystalline Mater.*, **2-6**, 55 (1999)
13. Y. J. Liu, and I. T. H. Chang, *Acta Mater.*, **50**, 2747 (2002)
14. J. Eckert, and I. Borner, *Mater. Sci. Eng.*, **619**, A239 (1997)
15. P. R. Soni, “*Mechanical Alloying fundamentals and Applications*”, Cambridge International Science Pub. (2000)
16. G. Lalande, M. C. Denis, D. Guay, J. P. Dodelet, and R. Schulz, *J. Alloys and Compounds*, **292**, 301 (1999)
17. M. C. Denis, P. Guerec, D. Guay, J. P. Dodelet, G. Lalande, and R. Schulz, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 1243 (2000)
18. C. Bock, M. A. Blakely, and B. Macdougall, *Electrochim. Acta*, **50**, 2401 (2005)
19. P. Pharkya, A. Alfantazi, Z. Farhat, *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **2**, 171, (2005)

20. B. C. H. Steele and A. Heinzl, *Nature*, **414**, 345 (2001)
21. Kinoshita, Kim, “*Electrochemical Oxygen Technology*”, John Wiley & Sons, New York (1992)
22. D. Villers, X. J. Bedard, and J. P. Dodelet, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, 1507 (2004)
23. A. K. Shukla, R. K. Raman, N. A. Choudhury, K. R. Priolkar, P. R. Sarode, S. Emura, and R. Kumashiro, *J. Electroanal. Chem.*, **563**, 181 (2004)
24. W. Yuan, K. Scott, and H. Cheng, *J. Power Sources*, **163**, 323 (2006)
25. V. Baglio, A. S. Arico, A. Stassi, C. D. Urso, A. D. Blasi, A. M. C. Luna, and V. Antonucci, *J. Power Sources*, **159**, 900 (2006)
26. Y. Gong, Y. D. Yeboah, S. N. Lvov, V. Balashov, and Z. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 560 (2007)
27. E. Jaouen, F. Charreteur, and J. P. Dodelet, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, 689 (2006)
28. P. J. Bouwman, W. Dmowski, J. Stanley, G. B. Cotton, and K. E. Swider-Lyons, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, 1989 (2004)
29. W. Li, W. Zhou, H. Li, Z. Zhou, B. Zhou, and G. Sun, Q. Xin, *Electrochim. Acta*, **49**, 1045 (2004)
30. J. R. C. Salgado, E. Antolini, and E. R. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, 2143 (2004)
31. J. N. Soderberg, A. H. Sirk, S. A. Campbell, and V. I. Birss, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 2017 (2005)
32. A. H. C. Sirk, S. A. Campbell, and V. I. Birss, *J. Electrochem. Soc.*, **8**, 104 (2005)
33. R. Jiang and D. Chu, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4605 (2000)
34. K. Sawai and N. Suzuki, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, 682 (2004)
35. T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999)
36. L. Xiong, and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 697 (2005)
37. M. T. Paffett, G. J. Beery, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1431 (1988)
38. C. J. Tseng, S. T. Lo, S. C. Lo, and P. P. Chu, *Mater. Chem. Phys.*, **100**, 385 (2006)
39. T. He, E. Kreidler, L. Xiong, J. Luo, and C. J. Zhong, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, 1637 (2006)
40. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. Soraiga, and J. McBreen, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4577 (1995)

41. E. Yeager, *Electrochim. Acta*, **29**, 1527 (1984)
42. M. Teliska, V. S. Murthi, S. Mukerjee, and D. E. Ramaker, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 2159 (2005)
43. U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, and P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4181 (2002)
44. A. K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaram, and M. S. Hegde, *J. Electroanal. Chem.*, **504**, 111 (2001)
45. M. P. Hogarth and T. R. Ralph, *Platinum metals Rev.*, **46(4)**, 146 (2002)
46. M. R. Andrew, B. D. McNicol, R. T. Short, and J. S. Drurry, *J. Appl. Electrochem.*, **7**, 153 (1977)
47. R. Liu, H. Iddir, Q. fan, G. Hou, A. Bo, L. Ley, and E. S. Smotkin, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3518 (2000)
48. A. Lima, C. Coutanceau, J. M. Leger, and C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 379 (2001)
49. J. H. Choi, K. W. Park, I. S. Park, K. Kim, J. S. Lee, and Y. E. Sung, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, 1812 (2006)
50. Z. B. Wang, G. P. Yin, J. Zhang, Y. C. Sun, and P. F. Shi, *J. Power sources*, **160**, 37 (2006)
51. K. W. Park, J. H. Choi, B. K. Kwon, S. A. Lee, and Y. E. Sung, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1869 (2002)
52. Z. B. Wang, G. P. Yin, J. Zhang, Y. C. Sun, and P. F. Shi, *Electrochim. Acta*, **51**, 5691 (2006)
53. J. F. Whitacre, T. Valdez, and S. R. Narayanan, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 1780 (2005)
54. K. W. Park, J. H. Choi, and Y. E. Sung, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5851 (2003)
55. J. Prabhuram, T. S. Zhao, Z. X. Liang, H. Yang, and C. W. Wong, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 1390 (2005)
56. J. H. Choi, K. W. Park, B. K. Kwon, and Y. E. Sung, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 973 (2003)
57. K. W. Park, J. H. Choi, S. A. Lee, C. Pak, H. Chang, and Y. E. Sung, *J. Catal.*, **224**, 236 (2004)
58. A. T. Haug, R. E. White, J. W. Weidner, W. Huang, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 862 (2002)
59. L. X. Yang, C. Bock, B. Macdougall, and J. Park, *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 427 (2004)

60. H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, and E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12020 (1993)
61. 辛毓真, “鑼鈣銅氧相關系列催化劑在鋅-空氣電池中還原反應之研究”, 國立交通大學材料科學與工程研究所碩士論文 (2006)
62. B. D. Cullity, “*Elements of X-Ray Diffraction*”, Addison Wesley, New York (1978)

