

直接甲醇燃料電池陽極用高熵合金觸媒研究
High-entropy Alloy Nanoparticles as Electrocatalysts
for Direct Methanol Fuel Cells

研究生：蔡致芳

Student : Chih-Fang Tsai

指導教授：林 鵬 教授

Advisor : Dr. Pang Lin

吳樸偉 教授

Dr. Pu-Wei Wu

國立交通大學
材料科學與工程研究所
碩士論文



Submitted to Department of Material Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
of
in Material Science and Engineering

July 2007

Hsin-Chu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

直接甲醇燃料電池陽極用高熵合金觸媒研究

研究生：蔡致芳

指導教授：林 鵬 博士

吳樸偉 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

摘 要

本實驗採用葉君蔚教授所提出的高熵合金概念，選用過去被認為同樣具有抗 CO 毒化特性的 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 與 Pt 形成六元奈米合金顆粒作為直接甲醇燃料電池(DMFC)陽極的催化劑，並利用濺鍍法製作催化層，以達到降低催化合金用量之目的。

使用 X 光繞射儀進行六元薄膜合金之結構與相鑑定，並以 EDX 分析組成成份，使用 SEM 觀察奈米顆粒微結構，最後進行電化學的 CV 量測以得知催化合金之甲醇氧化活性，並將 CV 進行前後的酸性電解液取出使用 ICP-MS 進行分析，確認其抗蝕性，為得知高熵合金之效應所在，本實驗並且將六元合金與二元合金之各項性質進行比較，並使用 XPS 分析其電子鍵能之變化量。

研究結果顯示，六元合金($\text{Pt}_{52}\text{Fe}_{10}\text{Co}_9\text{Ni}_9\text{Cu}_{12}\text{Ag}_8$)僅具有 fcc 之單一相，並且形成數奈米的顆粒沉積在碳黑表面，催化活性約介於 $300\text{-}600 \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{mg}$ 左右，在沉積時間增長後，催化活性則有降低之

情形，而分析進行完氧化測試的酸性電解液之結果發現其同樣具有良好的抗蝕性，沒有金屬溶出之現象。

在改變六元合金中的白金含量以進行甲醇氧化活性之研究中，發現白金含量減少會造成結晶度降低，然而仍為單一之 fcc 相，且其具有相似的表面形貌，由電化學分析結果可以得知 52 atomic%之白金具有最佳催化活性。

對於將六元合金與二元合金進行比較之結果，發現 PtCu 具最佳之催化活性，而 PtAg 則因為容易形成較大顆粒，因此催化活性最低，六元合金則具有介於各合金間之各種性質，顯示多元成分造成的混合效應之影響。



High-Entropy Alloy Nanoparticles as Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells

Student: Chih-Fang Tsai

Advisors: Dr. Pang Lin

Dr. Pu-Wei Wu

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

In this study, fabrication and electrochemical characterization of high-entropy electrocatalyst on noncatalyzed gas diffusion electrode by RF sputter deposition was reported. XRD analysis of the as-deposited film exhibited a crystalline FCC phase while EDS confirmed its composition as $\text{Pt}_{52}\text{Fe}_{10}\text{Co}_9\text{Ni}_9\text{Cu}_{12}\text{Ag}_8$. SEM images revealed nanoparticles nodules growing on the carbon particles. Cyclic voltammetry (CV) was used to analyze its performance as anode electrocatalyst for direct methanol fuel cell. The area under CV curve was proportional to the amount of electrocatalyst deposited. However, in specific activity sample with 5 nm electrocatalyst demonstrated the highest values, 400~600 $\text{mA}/\text{cm}^2\cdot\text{mg}$. Our work presents invaluable information on electrochemical performance of high-entropy electrocatalyst.

High-entropy nanoparticles of $\text{Pt}_x\text{Fe}_{(100-x)/5}\text{Co}_{(100-x)/5}\text{Ni}_{(100-x)/5}\text{Cu}_{(100-x)/5}\text{Ag}_{(100-x)/5}$ ($x = 22, 29, 52, 56$) were then prepared by sputter deposition on pretreated carbon cloth. XRD patterns indicated crystalline FCC phases and SEM images revealed nanoparticulate nodules grown on surface of carbon particles with their average sizes increasing with deposition time. Cyclic voltammetry demonstrated enhancements of catalytic performance with increasing Pt amount. However, in specific activity $\text{Pt}_{52}\text{Fe}_{11}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Ag}_8$ exhibited the highest capability, reaching values as high as 504 and 462 $\text{mA}/\text{cm}^2\cdot\text{mg}$. This work provides invaluable information in unique electrocatalyst design using high-entropy concept.

Comparison of the properties of six-component alloys and binary alloys Pt-M (M= Fe, Co, Ni, Cu, Ag) were studied in last part. All the phases of binary alloys were fcc as identified by XRD. In addition, the morphologies of PtFe, PtCo, and PtCu were similar in their nodules structure to that of $\text{Pt}_{52}\text{Fe}_{10}\text{Co}_9\text{Ni}_9\text{Cu}_{12}\text{Ag}_8$. In contrast, PtAg formed a large particle on carbon black. The PtCu showed the highest catalytic activity, and PtAg was the poorest because of its large of particles size and weak strength of M-O bonding. The six-component alloy exhibited characteristics between each binary alloys, imply the mixing effects of the multi-components.



致謝

回想一路走來，在交大的日子也已經匆匆的過了六年，在數年來的學習歷程當中，投入最多心力的，莫過於最後的兩年研究生涯。這段日子以來，首先要感謝的是林鵬老師，從進入大學學的第一天時，老師在講台上對我們的教誨，之後在老師課堂上的學習，直至近兩年的研究當中，老師不厭其煩的引導與認真教學的態度，都對我有著相當深刻的影響。此外還要感謝吳樸偉老師，老師在專業知識上的引導，以及對於實驗及研究方向上的指示與幫助，都讓我在研究過程中能夠得到新的啟發與進益。

在林鵬實驗室中，首先要感謝的是目前在學的嘉駿學長，在我實驗遇到困境的時候多次伸出援手，給予建議讓我能夠找到解決方式，希望在未來的日子裡，你也能夠順利的完成實驗，邁入下一個階段；另外還要感謝已經畢業的盧俊安學長，在專題生時期的諸多指導，使我在之後的實驗上獲益良多，此外也要感謝李仁豪學長、辛毓真學姊以及王俞婷學姊過去的諸多指導與幫助。至於目前仍在實驗室裡的成員們—柚子寶學弟加油啦！雖然得同時扛下交接實驗與指導學弟妹的重擔，但是相信在你堅定的信念下，同樣能在努力的研究後，帶著笑容畢業的。另外茹夢以及潔芳學妹，接下來的諸多實驗就交給你們啦，好好加油喔！還要感謝吳老師實驗室的張雲閔學長及張庭瑜學妹。另外，幼幼社中的諸多好友們，感謝你們在這段期間中的鼓勵與體諒，你們的鼓勵是我研究動力的來源。最後要感謝朝春光老師、葉均蔚老師以及余昌峰老師，對於我在論文寫作上的指導與建議。

最後我要感謝我的父母，是你們在背後的關心與無條件的支持，才讓我能夠選擇自己想要做的事，謝謝你們。

主目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝.....	V
主目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XI

第一章 前言.....	1
-------------	---

1.1 研究背景.....	1
---------------	---

1.2 研究動機及目的.....	2
------------------	---

第二章 文獻回顧.....	4
---------------	---

2.1 燃料電池.....	4
---------------	---

2.1.1 燃料電池工作原理.....	4
---------------------	---

2.1.2 燃料電池分類.....	4
-------------------	---

2.2 直接甲醇燃料電池.....	5
-------------------	---

2.2.1 直接甲醇燃料電池工作原理.....	5
-------------------------	---

2.2.2 甲醇在白金電極上之反應途徑.....	7
--------------------------	---

2.2.3 陽極材料觸媒種類.....	10
---------------------	----

2.2.4 多元合金做為陽極催化劑之研究.....	12
---------------------------	----

2.3 高熵合金.....	14
---------------	----

2.3.1 高熵合金開發背景.....	14
---------------------	----

2.3.1.1 非晶質合金簡介.....	14
----------------------	----

2.3.1.2 高熵合金.....	15
-------------------	----

2.3.2 高熵合金的特點.....	16
--------------------	----

2.3.3 高亂度合金的抗蝕性研究.....	18
------------------------	----

2.4 濺鍍法原理.....	20
----------------	----

2.4.1	射頻磁控濺鍍.....	21
2.4.2	濺鍍法合成陽極催化層.....	21
第三章	實驗方法與流程.....	29
3.1	實驗藥品與設備.....	29
3.1.1	金屬靶材.....	29
3.1.2	實驗藥品.....	29
3.1.3	實驗用氣體.....	29
3.1.4	實驗設備.....	30
3.2	觸媒製備方法.....	30
3.2.1	靶材製備流程.....	30
3.2.2	高熵合金催化層製備流程.....	31
3.3	分析方法.....	31
3.3.1	X光繞射分析儀.....	32
3.3.2	掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀.....	32
3.3.3	電化學分析儀.....	33
3.3.4	感應耦合電漿質譜儀.....	34
3.3.5	X光螢光光譜儀.....	34
第四章	結果與討論.....	41
4.1	濺鍍時間對PtFeCoNiCuAg六元合金之甲醇氧化行為之影響.....	41
4.2	改變多元合金中白金含量之影響.....	53
4.3	PtFeCoNiCuAg與Pt-M二元合金在甲醇氧化行為之比較..	66
第五章	結論.....	85
第六章	未來工作.....	87
第七章	參考文獻.....	88

圖目錄

圖 2.1 酸性電解液燃料電池示意圖.....	4
圖 2.2 甲醇燃料電池系統.....	6
圖 2.3 甲醇在白金上的反應路徑.....	9
圖 2.4 Watanabe 利用 ATR-FTIR 所得甲醇在 Pt 上的反應	11
圖 2.5 甲醇在 PtRu 上的反應途徑(Bifunctional Effect).....	13
圖 2.6 不同合金上 Pt 鍵結能與 CO 容忍度之關係.....	16
圖 2.7 內層合金對 CO 在表面 Pt 上吸附能的影響.....	16
圖 2.8 理想的三相介面與與催化劑示意圖.....	27
圖 3.1 射頻磁控濺鍍系統設備圖.....	35
圖 3.2 靶材製作流程.....	37
圖 3.3 不同白金含量靶材放置方式：(a)5 片 Pt(5P)，(b)4 片(4P)， (c)3 片(3P)，(d)2 片(2P).....	38
圖 3.4 實驗鍍膜條件與分析流程.....	39
圖 3.5 電化學量測模具示意圖.....	40
圖 4.1 鍍膜時間 120 min 在 SiO ₂ 與 GDE 上之 XRD 結果.....	46
圖 4.2 (a)碳布之 SEM 觀察結果，(b)塗佈 PTFE 與碳黑漿料， 並經過熱處理後之氣體擴散層	47
圖 4.3 不同濺鍍時間之 SEM 圖，(a)1 min，(b)2 min，(c)3 min， (d)5 min，(e)7 min，(f)10 min.....	48
圖 4.4 不同濺鍍時間之 SEM 圖，(a)20 min，(b)30 min， (c)40 min，(d)120 min.....	49
圖 4.5 對鍍膜 3 min 之 GDE 進行不同掃描圈數的 CV 圖.....	50
圖 4.6 不同鍍膜時間的甲醇氧化之 CV 圖.....	50
圖 4.7 不同濺鍍時間之單位質量活性變化圖.....	51
圖 4.8 不同濺鍍時間之 I _f /I _b 比例變化.....	52

圖 4.9	不同白金含量之X光繞射圖譜：(a) $\text{Pt}_{56}\text{Fe}_7\text{Co}_8\text{Ni}_{10}\text{Cu}_9\text{Ag}_{10}$ ， (b) $\text{Pt}_{52}\text{Fe}_{10}\text{Co}_9\text{Ni}_9\text{Cu}_{12}\text{Ag}_8$ ，(c) $\text{Pt}_{29}\text{Fe}_{14}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{14}$ ， (d) $\text{Pt}_{22}\text{Fe}_{14}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}\text{Ag}_{17}$	56
圖 4.10	Pt 含量與晶格常數關係	57
圖 4.11	不同濺鍍時間之 SEM 圖(Pt 含量 22.4%)，2 min：(a)200K， (b)400K；3 min：(c)200K，(d)400K；5 min：(e)200K， (f)400K	58
圖 4.12	不同濺鍍時間之 SEM 圖(Pt 含量 29.3%)，2 min：(a)200K， (b)400K；3 min：(c)200K，(d)400K；5 min：(e)200K， (f)400K	59
圖 4.13	不同濺鍍時間之 SEM 圖(Pt 含量 56.1%)，2 min：(a)200K， (b)400K；3 min：(c)200K，(d)400K；5 min：(e)200K， (f)400K	60
圖 4.14	$\text{Pt}_{22}\text{Fe}_{14}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}\text{Ag}_{17}$ 中不同鍍膜時間之CV圖.....	61
圖 4.15	$\text{Pt}_{29}\text{Fe}_{14}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{14}$ 中不同鍍膜時間之CV圖.....	61
圖 4.16	$\text{Pt}_{56}\text{Fe}_7\text{Co}_8\text{Ni}_{10}\text{Cu}_9\text{Ag}_{10}$ 中不同鍍膜時間之CV圖.....	62
圖 4.17	$\text{Pt}_{22}\text{Fe}_{14}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}\text{Ag}_{17}$ 隨鍍膜時間不同之催化活性變化....	62
圖 4.18	$\text{Pt}_{29}\text{Fe}_{14}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{14}$ 隨鍍膜時間不同之催化活性變化....	63
圖 4.19	$\text{Pt}_{56}\text{Fe}_7\text{Co}_8\text{Ni}_{10}\text{Cu}_9\text{Ag}_{10}$ 隨鍍膜時間不同之催化活性變化....	63
圖 4.20	不同白金含量之催化活性比較.....	64
圖 4.21	白金含量與甲醇氧化峰電流之關係.....	64
圖 4.22	不同二元合金 PtM (M=Fe, Co, Ni, Cu, Ag)之 XRD 結果..	69
圖 4.23	二元合金 PtM (M=Fe, Co, Ni, Cu, Ag)之晶格常數比較..	70
圖 4.24	PtFe 在不同濺鍍時間下之 SEM 圖，2 min：(a)200K，(b)400K； 3 min：(c)200K，(d)400K；5 min：(e)200K， (f)400K	71
圖 4.25	PtCo 在不同濺鍍時間下之 SEM 圖，2 min：(a)200K，(b)400K； 3 min：(c)200K，(d)400K；5 min：(e)200K， (f)400K	72

圖 4.26	PtNi 在不同濺鍍時間下之 SEM 圖, 2 min: (a)200K, (b)400K; 3 min : (c)200K , (d)400K ; 5 min : (e)200K , (f)400K	73
圖 4.27	PtCu 在不同濺鍍時間下之 SEM 圖, 2 min: (a)200K, (b)400K; 3 min : (c)200K , (d)400K ; 5 min : (e)200K , (f)400K	74
圖 4.28	PtAg 在不同濺鍍時間下之 SEM 圖, 2 min: (a)200K, (b)400K; 3 min : (c)200K , (d)400K ; 5 min : (e)200K , (f)400K	75
圖 4.29	PtFe 對於不同鍍膜時間之 CV 圖.....	76
圖 4.30	PtCo 對於不同鍍膜時間之 CV 圖.....	76
圖 4.31	PtNi 對於不同鍍膜時間之 CV 圖.....	77
圖 4.32	PtCu 對於不同鍍膜時間之 CV 圖.....	77
圖 4.33	PtAg 對於不同鍍膜時間之 CV 圖.....	78
圖 4.34	PtFe 隨鍍膜時間不同之催化活性變化	79
圖 4.35	PtCo 隨鍍膜時間不同之催化活性變化	79
圖 4.36	PtNi 隨鍍膜時間不同之催化活性變化	80
圖 4.37	PtCu 隨鍍膜時間不同之催化活性變化	80
圖 4.38	PtAg 隨鍍膜時間不同之催化活性變化	81
圖 4.39	各二元合金與六元合金催化活性比較.....	81
圖 4.40	各金屬-氧(M-O)鍵能比較.....	82
圖 4.41	各二元合金與六元合金($\text{Pt}_{52}\text{Fe}_{10}\text{Co}_9\text{Ni}_9\text{Cu}_{12}\text{Ag}_8$)進行XPS之結果	83

表目錄

表 2.1 各種類型燃料電池的應用.....	5
表 3.1 實驗中使用之合金元素特性列表.....	36
表 3.2 催化層濺鍍條件.....	39
表 3.3 循環伏安法掃描條件.....	40
表 4.1 不同濺鍍時間之成分與厚度變化.....	46
表 4.2 不同掃描圈數後之溶液中金屬含量(ppb).....	51
表 4.3 不同靶材配置之元素成分表.....	57
表 4.4 不同比例之多元合金之活性比較.....	65
表 4.4 二元合金之成分比例關係.....	70
表 4.5 二元合金種類之 I_f/I_b 與時間關係.....	78
表 4.6 鍍膜時間 3 min 之各合金活性比較.....	82
表 4.7 各種合金中之 Pt 電子能階位移量.....	83