

### 第三章 實驗方法與流程

#### 3.1 實驗藥品與設備

##### 3.1.1 金屬靶材

鐵粉(Fe)，CERAC inc.，純度 99.9%，平均粒徑 10.34  $\mu\text{m}$

鈷粉(Co)，Gredmann Ltd.，純度 99.9%，平均粒徑 1.4  $\mu\text{m}$

鎳粉(Ni)，Gredmann Ltd.，純度 99.5%，平均粒徑 2.2-2.8  $\mu\text{m}$

銅粉(Cu)，Gredmann Ltd.，純度 99.9%

銀粉(Ag)，Gredmann Ltd.，純度 99.8%，平均粒徑 0.6-1.1  $\mu\text{m}$

鈦粉(Ru)，麗山股份有限公司，純度 99.9%

白金片(Pt)，麗山股份有限公司，純度 99.9%， $1\times 1\text{ cm}^2$ ，厚度 0.5 mm

##### 3.1.2 實驗藥品

甲醇 (Methanol)，Fisher Chemical，純度 99.9%

硫酸 (Sulfuric acid)，Fluka，純度 95-97%

##### 3.1.3 實驗用氣體

氮氣(Nitrogen)  $\text{N}_2$ ，健仁，99.95%

氬氣(Argon) Ar，健仁，99.999%

### 3.1.4 實驗設備

射頻磁控濺鍍系統(圖 3.1)

油壓機，CARVER Inc.

超音波洗淨器

天秤，Precisa XS 225A

參考電極，Ag/AgCl(sat. KCl<sub>(aq)</sub>)

對應電極，Pt 片(8 cm<sup>2</sup>)，麗山

### 3.2 觸媒製備方法



本實驗使用 Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Pt 作為靶材，並利用射頻磁控濺鍍之方式，將合金觸媒層鍍在氣體擴散層(Gas Diffusion Layer)的表面作為催化層，並在之後進一步進行分析，實驗中使用之各種元素特性如表 3.1 所示。

#### 3.2.1 靶材製備流程

靶材製備方式如圖 3.2 及圖 3.3 所示，其中所使用之各種粉末比例，為事先利用 EDS 測試鍍膜後之原子成分比例，使其約為 Fe:Co:Ni:Cu:Ag=18:27:24:18:13 後，再加入白金片並改變其含量以進行測試。

### 3.2.2 高熵合金催化層製備流程

本實驗所使用之氣體擴散層(GDL)為中科院所提供，為事先將30%聚四氟乙烯乳劑(PTFE emulsion, DuPont product)與70%碳黑(平均粒徑：40 nm)混合完成之漿料，塗佈在已先作過疏水處理之碳布(E-TEK)上，之後再以350°C之溫度在空氣氛圍下熱處理30分鐘，即形成具有疏水性之氣體擴散層。另外本實驗中所使用之參考用SiO<sub>2</sub>(1×1 cm<sup>2</sup>)，依序經過丙酮、酒精、去離子水以超音波洗淨器清洗十分鐘後，以氣槍清潔表面後備用。

本實驗將一片4×4 cm<sup>2</sup>之氣體擴散層以及兩片SiO<sub>2</sub>作為待鍍之基材，再以真空膠固定後送進真空系統中，之後鍍膜條件如圖3.4及表3.2所示。

### 3.3 分析方法

本實驗中分析濺鍍所得催化層之特性時，首先使用X光繞射分析儀(X-ray Powder Diffractometer)分析濺鍍所得催化層之相及結構、晶格常數等信息，由於X光的穿透率高，為免氣體擴散層中碳材之訊號干擾，實驗中使用鍍膜時間兩小時之試片作X光繞射分析。之後使用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy)觀察催化層合金在碳材表面之形貌，並以能量散佈分析儀(Energy Dispersive X-ray

Spectrometer)進行定性及半定量分析，之後利用電化學分析儀做循環伏安法測試其催化活性，並結合感應耦合電漿質譜儀(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)分析電解液中金屬離子含量變化，確認其抗腐蝕性。

### 3.3.1 X 光繞射分析儀(XRD)

X 光繞射分析儀為利用激發金屬靶材後，所得具有特定波長之特性 X 光，經由特定角度入射待測晶體後，與晶格間特定面符合布拉格定律者進行繞射後，之後再入射偵測器並分析訊號，最後在電腦上經由比對已知之繞射圖譜 JCPDF 分析晶體之結構，本實驗所使用之 X 光繞射分析儀為 Siemens D5000，使用 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )作為激發源，使用  $\theta$ - $2\theta$  模式掃描  $3\sim 100^\circ$ ，掃描速率為  $2.4^\circ/\text{min}$ 。

### 3.3.2 掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀(SEM, EDS)

實驗中使用之掃描式電子顯微鏡型號為 JEOL JSM-6500，操作加速電壓為 15 kV。成份之定性及定量分析則使用其所附加之 EDX 進行。

### 3.3.3 電化學分析儀

本實驗使用 Solartron SI1287 作為電化學分析工具，對所鍍好的

催化層進行循環伏安法(Cyclic Voltammetry)分析，使用的裝置如圖 3.5 所示，由循環伏安法可以得知基本的電位-電流關係、整體反應可逆性、中間產物的反應電位等等，另外還可得知反應發生起始電位、峰電位、峰電流密度值、以及正負向掃描之峰電流密度比  $I_f/I_b$  等。起始電位越低表示觸媒提供了較低之反應能量，使甲醇在較低電位即可反應；峰電位值與電位掃描速率及 Formal Potential  $E^0$  有關，越低表示觸媒活性越佳；峰電流密度值則是與觸媒提供之反應表面積有關，在本實驗中隨著鍍膜時間增加，觸媒曝露面積也隨之增大，電流值也有增大之趨勢； $I_f/I_b$  則是表示正負向掃描時，吸附在電極表面上分子的氧化情形，負向掃描之電流值越小表示甲醇氧化反應之中間產物越少，越不易被毒化，因此此值越大表示觸媒具有更佳之抗毒化特性[13, 53]。

本實驗所使用之循環伏安法掃描條件如表 3.3 所示，在開始量測之前會先通入鈍氣 15 分鐘以去除溶液中氧氣，之後靜置 30 分鐘後才開始量測。

#### 3.3.4 感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)

在電化學分析之後，本實驗利用型號為 Perkin Elmer，SCIEX ELAN 5000 之感應耦合電漿質譜分析儀進行定量分析，分析在不同

CV 掃描圈數後酸性電解液中金屬離子之含量，用來檢測高熵合金作為酸性燃料電池中陽極催化劑之抗腐蝕特性，所使用之標準溶液為  $1\text{M CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})} + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ 。

### 3.3.5 X 光螢光光譜儀(XPS)

XPS 之原理為利用一 X 光束聚焦在待測物表面，使其表層原子受激發並放出一光電子，之後偵測此光電子之動能以得知待測元素之化學組態，一般光電子約為來自深度 2~5 nm 之表層原子，此與電子在不同成分中之逃脫縱深有關，本實驗利用 XPS 量測在多元合金之中元素之電子鍵結能，用以瞭解其化學態之變化，並與各種二元合金中之結果進行比較。



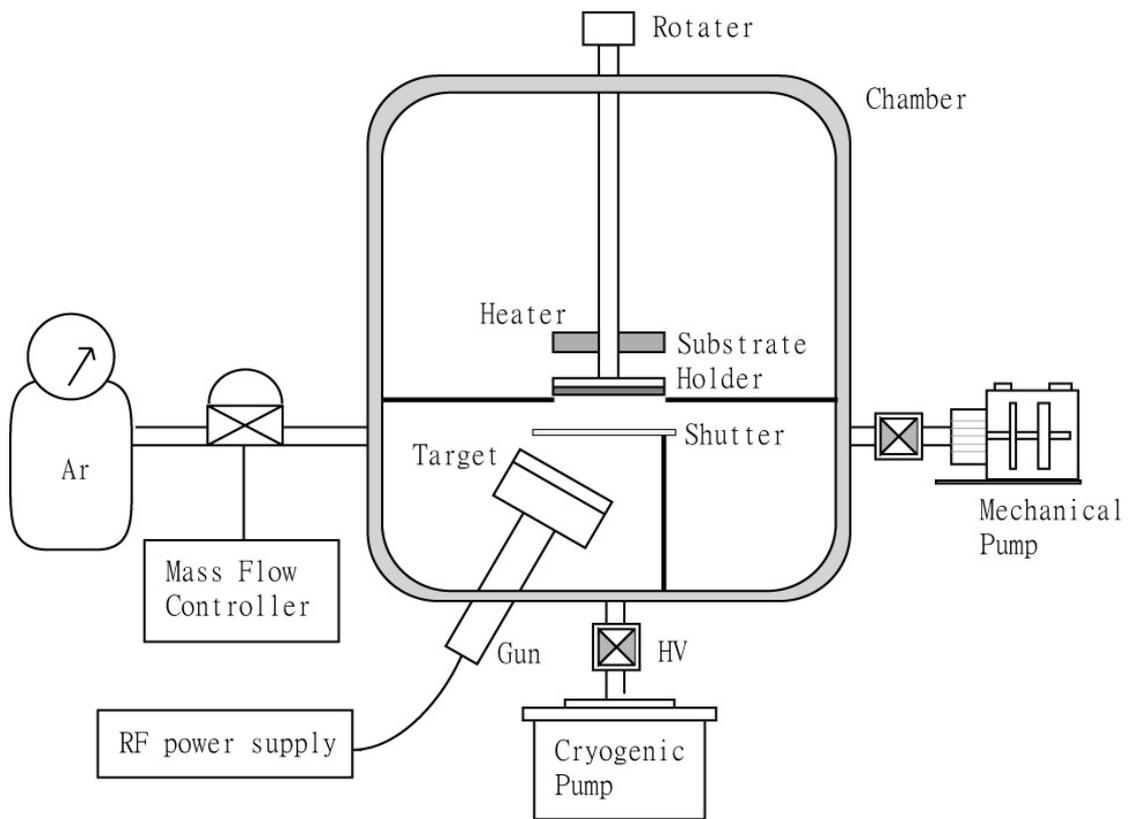


圖 3.1 射頻磁控濺鍍系統設備圖

元素名稱	符號	原子量	原子半徑(Å)	密度(g/cm <sup>3</sup> )	晶體結構	電負度
Iron	Fe	55.85	1.24	7.87	BCC	1.83
Cobalt	Co	58.93	1.25	8.90	FCC	1.88
Nickel	Ni	58.69	1.25	8.90	FCC	1.91
Copper	Cu	63.55	1.28	8.96	FCC	1.90
Silver	Ag	107.87	1.44	10.50	FCC	1.93
Platinum	Pt	195.08	1.38	21.45	FCC	2.28

表 3.1 實驗中使用之合金元素特性列表[54]

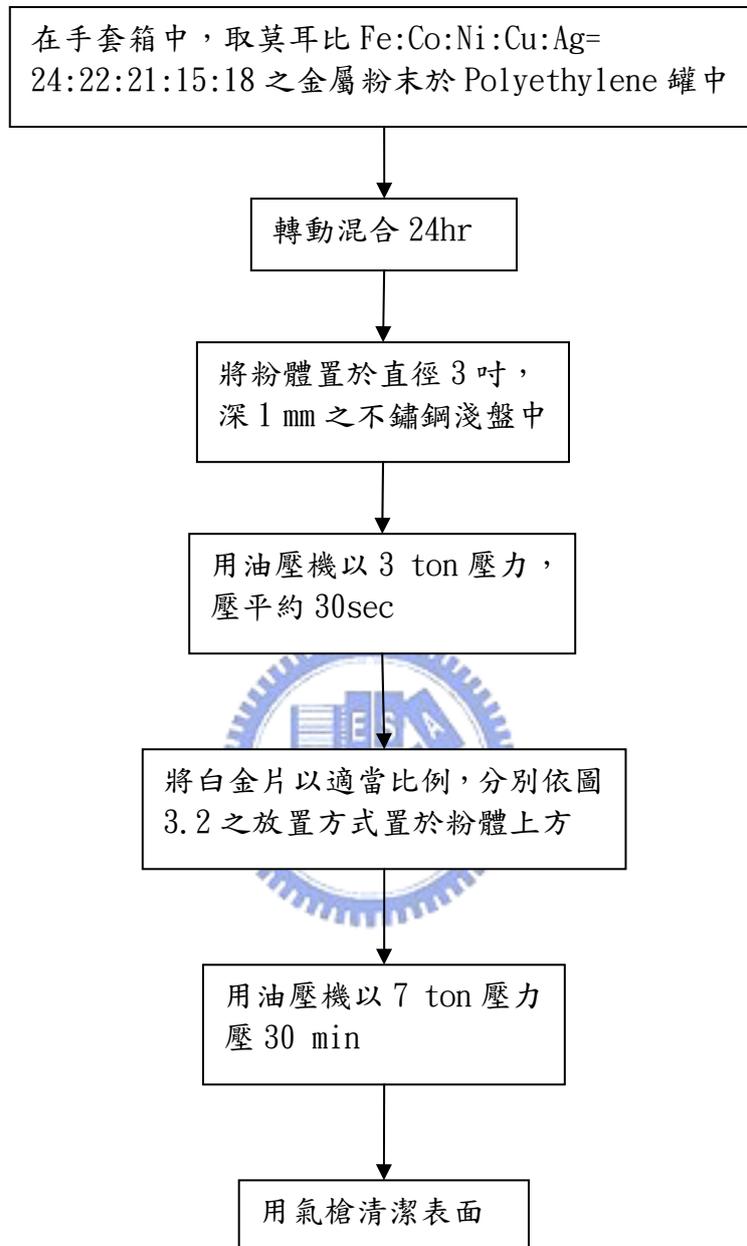
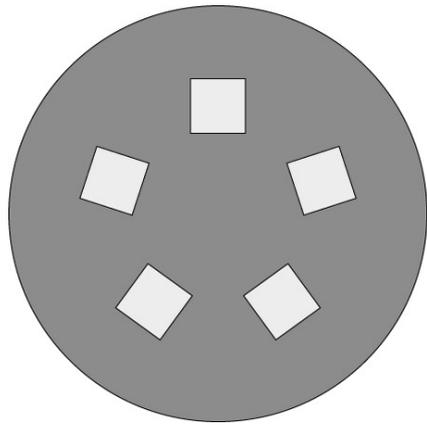
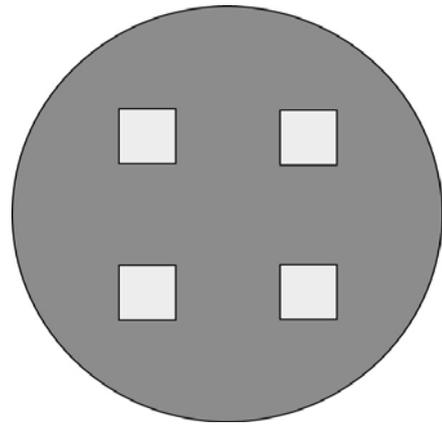


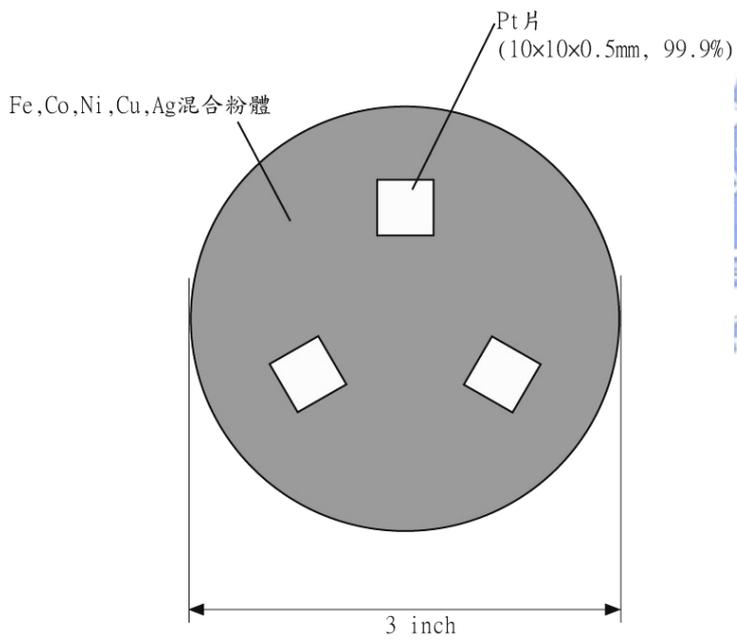
圖 3.2 靶材製作流程



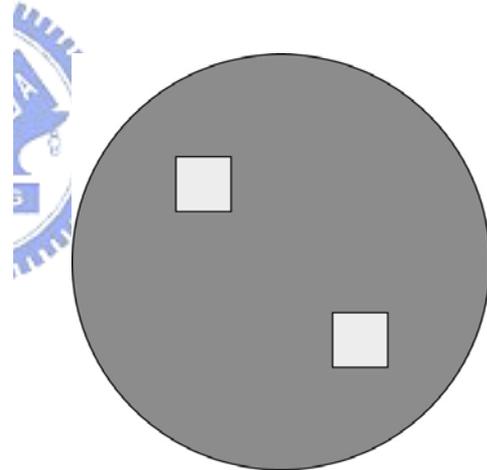
(a)



(b)



(c)



(d)

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)

預抽壓力(Base pressure)	$5 \times 10^{-6}$ Torr
鍍膜壓力(Working pressure)	10 mTorr
氣體流量(Flow rate)	20 sccm
射頻功率(Power density)	$2.26 \text{ W/cm}^2$
鍍膜溫度(Td)	$25^\circ\text{C}$

表 3.2 催化層濺鍍條件

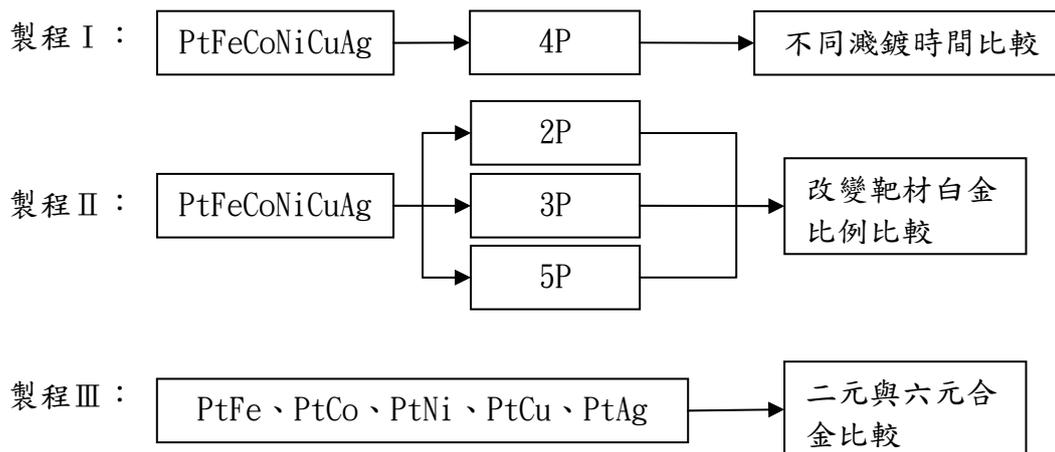
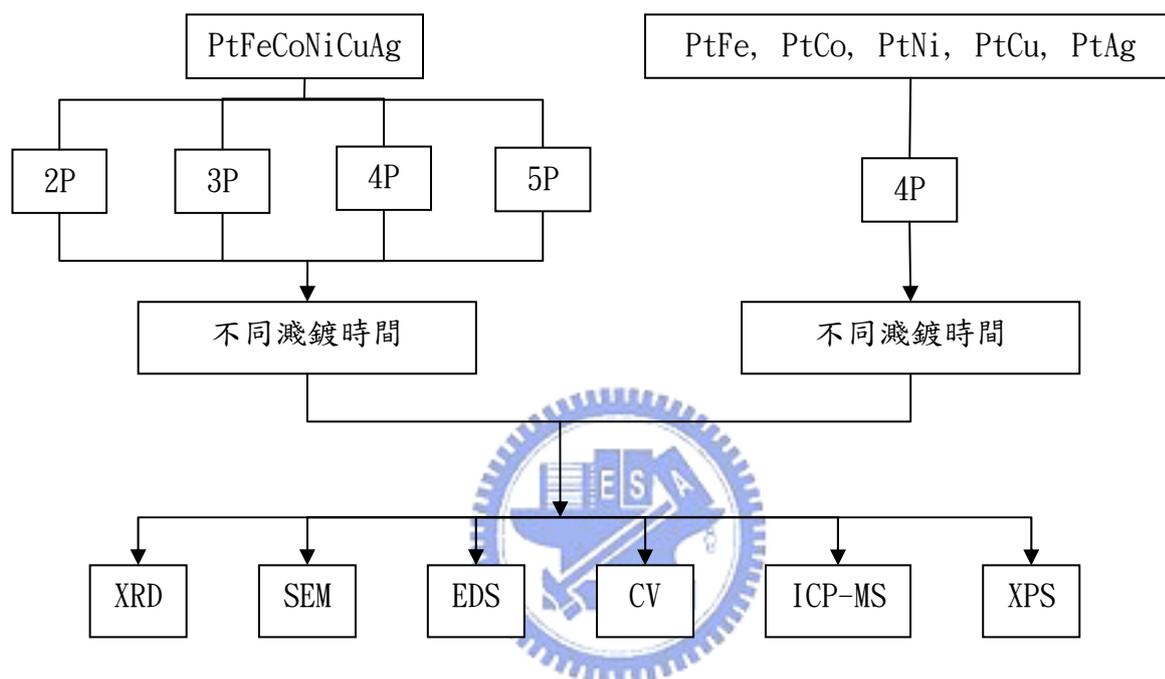


圖 3.4 實驗鍍膜條件與分析流程

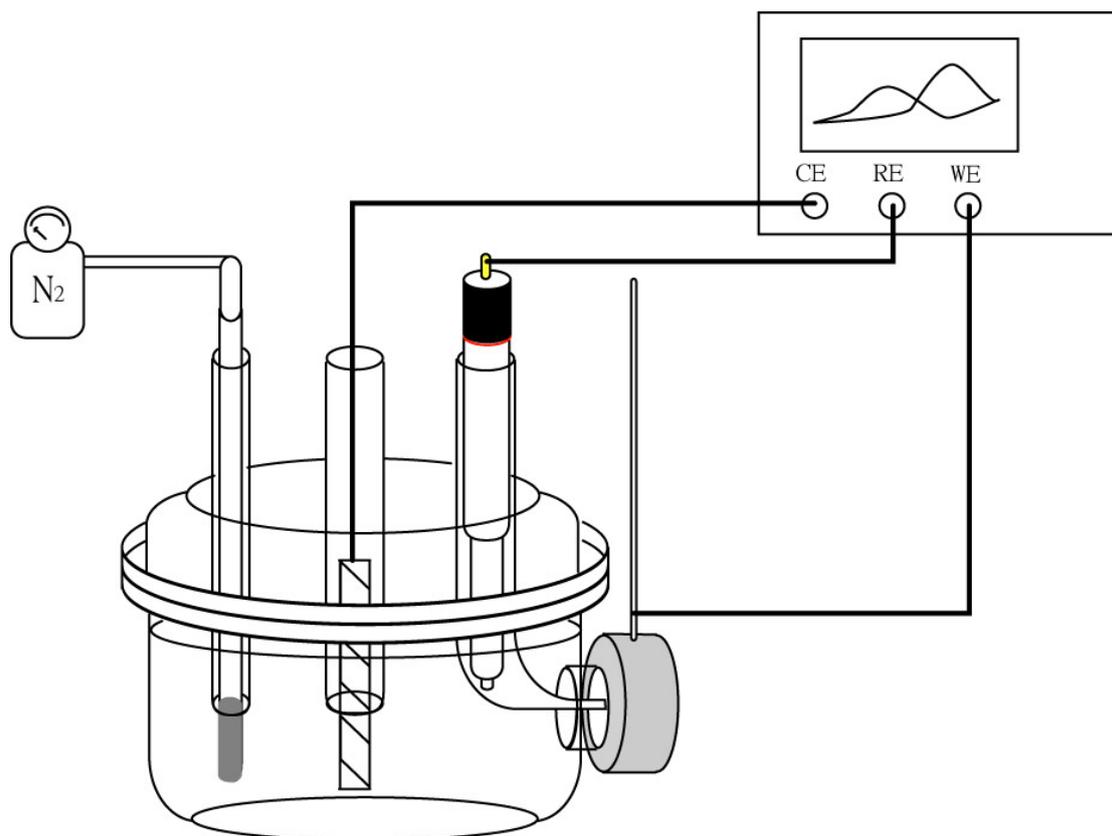


圖 3.5 電化學量測模具示意圖

電解液(Electrolyte)	1M CH <sub>3</sub> OH <sub>(aq)</sub> + 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4(aq)</sub>
掃描電位範圍(Scan potential range)	0-0.95 (vs. Ag/AgCl, KCl(sat.))
掃描速率(Scan rate)	50 mV/s
電極面積(Electrode area)	0.87 cm <sup>2</sup>
對應電極(Counter electrode)	白金片(8 cm <sup>2</sup> )
掃描圈數(Scan cycle)	100 cycles (取第 100 圈)

表 3.3 循環伏安法掃描條件