

## 第四章 結果與討論

本章將針對利用濺鍍法製作六元合金材料，並利用上一章所述之分析方法對於合金的特性進行分析。

### 4.1 不同濺鍍時間之 PtFeCoNiCuAg 六元合金之甲醇氧化行為

在本節之中，討論的是製程I所得之結果分析。本實驗的前置實驗，是利用改變靶材當中各種金屬粉體之間的相對含量，直到將基材上的五元合金比例調配成接近Fe:Co:Ni:Cu:Ag = 1:1:1:1:1 之比例後，再加入Pt片進行壓製靶材，並利用EDS分析鍍膜時間 30 min、40 min、及 120 min後的氣體擴散層上的成分比例，並利用膜厚度測儀  $\alpha$ -stepper量測SiO<sub>2</sub>上的厚度以計算鍍率，表 4.1 列出各時間下的成分分析以及厚度，經由實驗可以得知，Pt的原子百分比接近 50%，而其他過渡金屬則各佔了約 10%(Pt<sub>50</sub>Fe<sub>10</sub>Co<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Ag<sub>10</sub>)，並且在合金當中並無氧的存在，顯示在靶材製作過程中，易形成氧化物之合金如 Fe、Co、Ag等並無氧化之情形發生。之後由  $\alpha$ -stepper結果計算可得一時間-厚度線性關係，鍍率則約為 5.2 nm/min。

對於此非等莫耳比之合金之熵值變化量，根據2.3節中所提到之 Boltzmann' s hypothesis，此熵值變化量約為：

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \left[ \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1}{2} \right) + 5 \times \frac{1}{10} \ln \left( \frac{1}{10} \right) \right] = 1.498R \text{ (J/K mole)}$$

與六元等莫耳比合金之熵值變化量相比：

$$\Delta S_{\text{conf}} = -k \ln \omega = -R \sum_n \frac{1}{n} \ln \left( \frac{1}{n} \right) = R \ln n = 1.792R \text{ (J/K mole)}$$

雖然本實驗中之非等莫耳比合金之熵值變化量略小於等莫耳比合金，但根據Richard's Rule，金屬之熔化熱約為  $\Delta S_f = \Delta H_f / T_m = R$ ，此二者相比，仍然有相當大之熵值變化量。

之後對於鍍膜時間 120 分鐘的催化層進行X光繞射分析(圖 4.1)，在繞射圖譜中，除了氣體擴散層上的碳材C(002)與PTFE成份的繞射峰外，僅存在一FCC相，顯示合金已形成一固溶體，此固溶相之晶格常數約為 3.827 Å，比起Pt的晶格常數 3.923 Å略小，此與表 3.1 中所列出之原子半徑比例一致，白金為其中具有較大半徑之原子。另外，可經由XRD與EDS所得結果作一簡單計算，分析形成連續膜時的合金密度，其中基礎假設為合金具有FCC晶格，並且晶格中之原子成分比例如同EDS之結果(取 120 分鐘結果作為基準)，依此可求得合金密度約為 15.97 gm/cm<sup>3</sup>，此一數值之後將被用來作為催化劑負載量之計算。

接下來利用電子顯微鏡觀察鍍在氣體擴散層上的合金催化劑形貌，圖 4.2 (a)為原始碳布的微觀情形，圖 4.2 (b)則為在塗覆PTFE

與碳黑混合漿料、且經由 350°C 熱處理後的氣體擴散層情形，其粒徑大小約為 50 nm，圖 4.3 (a)-(f) 分別為鍍膜時間 1、2、3、5、7、10 分鐘後的催化層形貌，在 1 分鐘時可看到碳黑的表面形貌有些微改變，鍍膜時間增加後，在表面形成顆粒狀覆蓋，顆粒大小約在 10 nm 左右，隨時間增加而增大，被包覆的碳黑半徑也會增加，在 3 分鐘時碳黑半徑約為 70 nm 左右，而超過 7 分鐘後則開始有彼此相連的情形發生，此時碳黑半徑為 80 nm，此與再 SiO<sub>2</sub> 上量得鍍率結果一致，圖 4.4 (a)-(d) 則為 20、30、40、120 分鐘的表面形貌，在 120 分鐘的圖中看到是很多顆碳黑被包覆在內層之結果。



圖 4.5 為鍍膜時間 3 分鐘時不同掃描圈數的 CV 圖，在向正偏壓掃描至 0.668 V 時有一甲醇氧化之氧化峰[55-57]，之後隨電位增加而產生濃度極化現象而使電流密度降低，在進行向負偏壓掃描時，在較負電位的位置(約 0.501 V)有一氧化電流產生，根據文獻[53, 58]得知此為甲醇中間產物的氧化電流，即在陽極掃描時產生的甲醇未完全分解之中間產物，需要與吸附 OH 基反應方能脫離白金表面，而在高電位時 OH 基對於金屬表面吸附能增加，直到陰極掃描至較負電位時才會與中間產物反應脫離。隨著掃描次數增加，此二氧化電流密度皆有增加之趨勢，而在約掃描至第 70 圈時達到一穩定值，由圖中可看出第 70 圈與第 100 圈的電流密度相當接近，一般稱此現象為一“活

化”、“電化學退火”之行為。

圖 4.6 為不同鍍膜時間時的 CV 圖，在此取第 100 圈作為比較，隨鍍膜時間增加，甲醇之氧化峰電位有正向位移之趨勢，在 1 分鐘時約為 0.634 V，之後在 3 分鐘時約為 0.668 V，且峰電流也有隨之增加的現象，此乃由於此時催化劑反應面積增加之故，而陰極掃描之電位也有正向位移之現象產生。

經由之前EDS與XRD之結果計算，可得知合金的負載量約為 0.0082 mg/min，因此可將CV之結果作一對合金負載量的平均化，即電流密度除以使用合金量，如圖 4.7，在經由此計算之後，可發現每單位質量合金可貢獻電流密度約在  $300 \sim 600 \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{mg}$  之間，此數量級與過去文獻中使用濺鍍法所得之結果一致，且依文獻中對於與傳統方式製備之催化合金之催化活性比較可知，濺鍍法所製備之催化合金質量活性可提升約 10 倍以上。隨著鍍膜時間增加，單位質量活性有減少之趨勢，此乃由於隨著合金層增厚，雖然整體面積仍然處於增加之狀態，然而其被包覆在內部之合金便無法被利用，僅有表層可供甲醇氧化反應，因此隨鍍膜量增加而有單位質量活性降低之趨勢。

對於如同圖 4.5 中隨著掃描圈數增加而峰電流密度增加之情形，為驗證是否為合金遭到腐蝕、而使反應面積增加之結果，因此取出不同掃描圈數之電解液進行ICP測試，表 4.2 為不同掃描圈數下各

種金屬之濃度，第 0 圈所代表的是在電解液中靜置 30 min 等待電解液穩定之結果，此時鐵離子已有部分出現在溶液中，然而隨掃描圈數增加，卻僅有少量的增幅，因此推測此溶出之鐵乃是來自量測之夾具，而Co也僅有少量增加，其他如Ni、Cu、Ag、Pt均在掃至第一百圈時有些微溶出之現象，另外最後一數據為在 1M CH<sub>3</sub>OH + 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中浸泡 24 hr 之結果(未施加電位)，此實驗當中的鐵也僅有溶出少許，間接證明了前文中第 0 圈時的鐵溶出乃是由於夾具所致，此部份實驗也證明了奈米級之高熵合金在高氧化電位及酸性環境下的抗蝕性。



圖 4.8 是將不同鍍膜時間的第一百圈CV中的陽極掃描峰電流 $I_f$ 對陰極掃描峰電流 $I_b$ 之比值( $I_f/I_b$ )，此值一般代表著催化劑對於移除甲醇產生毒化之中間產物的能力，即此值越高催化活性越佳，由此圖可發現隨鍍膜時間增加催化活性有降低之趨勢，推測隨膜厚改變中間產物脫附之反應位置有減少之趨勢。

表 4.1 不同濺鍍時間之成分與厚度變化

鍍膜時間(min)	原子百分比(atomic %)	膜厚(nm)
30	Pt <sub>50</sub> Fe <sub>10</sub> Co <sub>9</sub> Ni <sub>11</sub> Cu <sub>12</sub> Ag <sub>8</sub>	159
40	Pt <sub>51</sub> Fe <sub>11</sub> Co <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Ag <sub>8</sub>	217
120	Pt <sub>50</sub> Fe <sub>11</sub> Co <sub>10</sub> Ni <sub>11</sub> Cu <sub>10</sub> Ag <sub>8</sub>	656

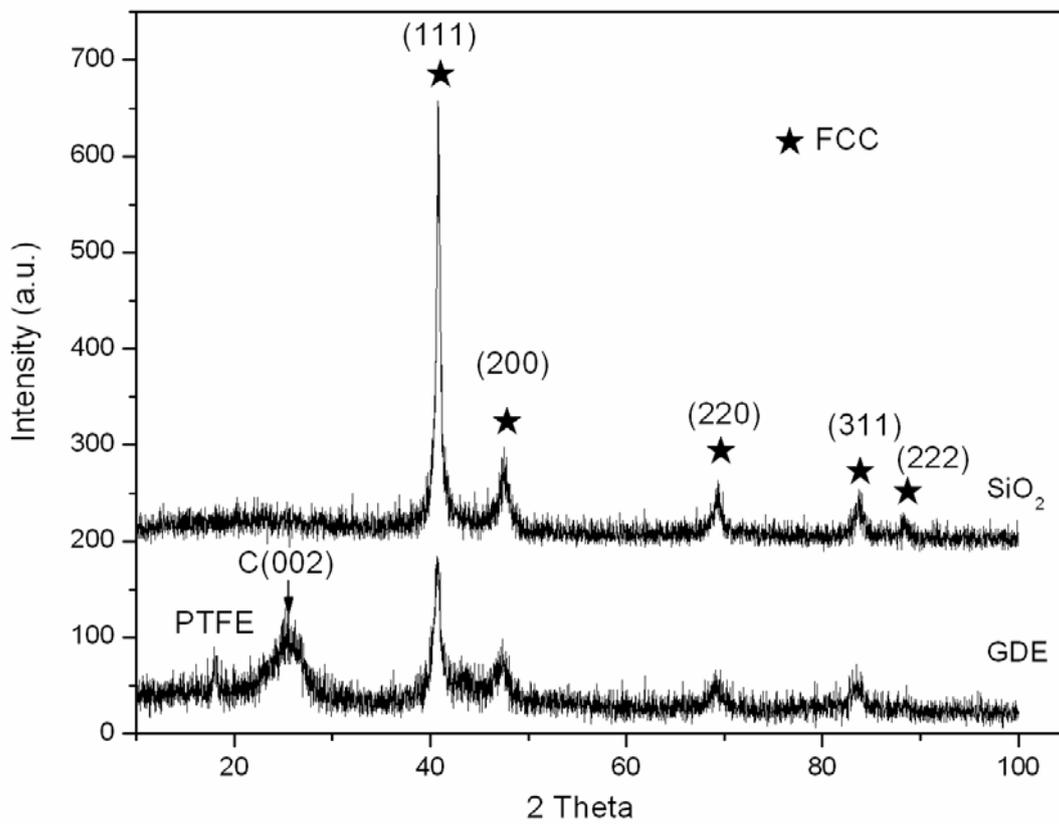
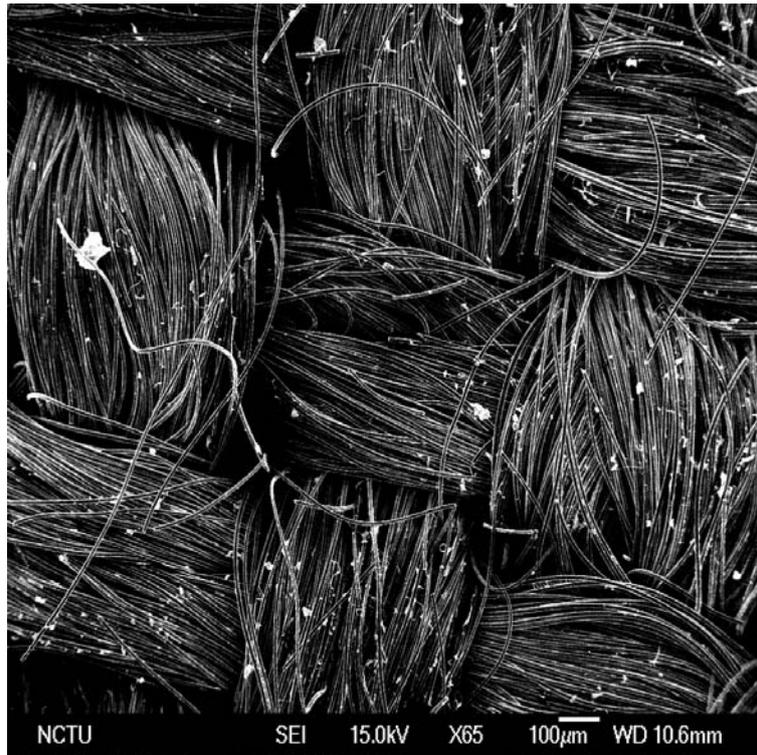
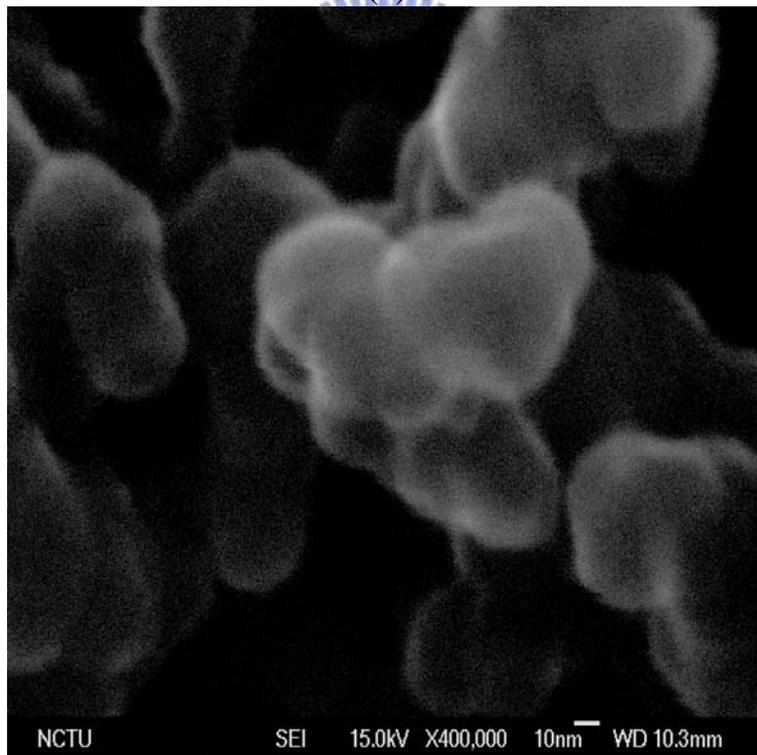


圖 4.1 鍍膜時間 120 min 在 SiO<sub>2</sub> 與 GDE 上之 XRD 結果

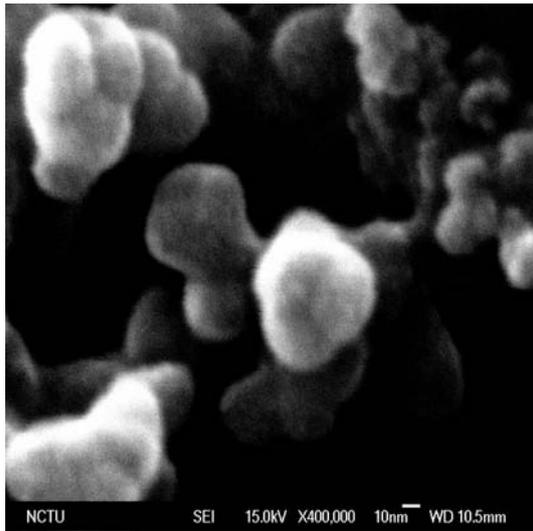


(a)

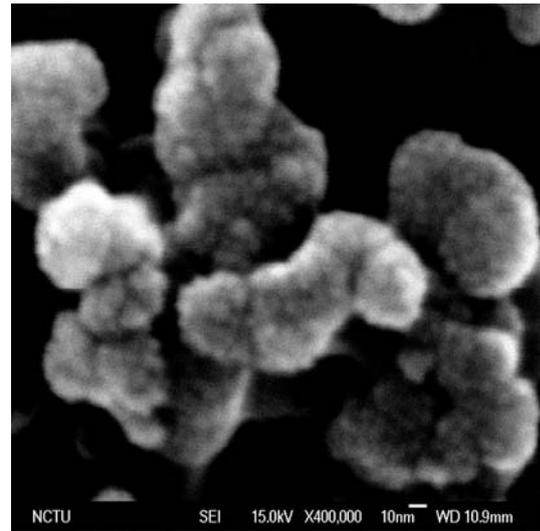


(b)

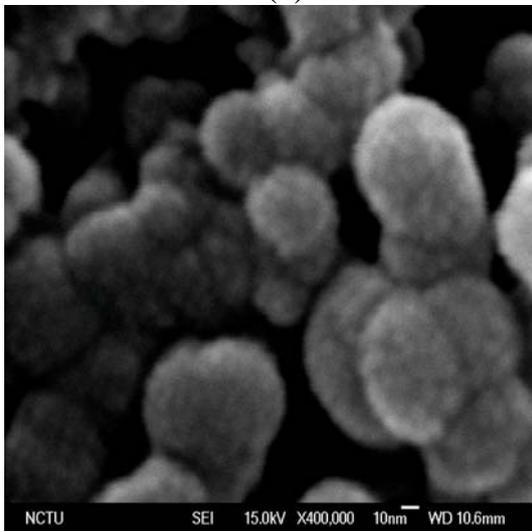
圖 4.2 (a)碳布之 SEM 觀察結果，(b)塗佈 PTFE 與碳黑漿料，並經過熱處理後之氣體擴散層



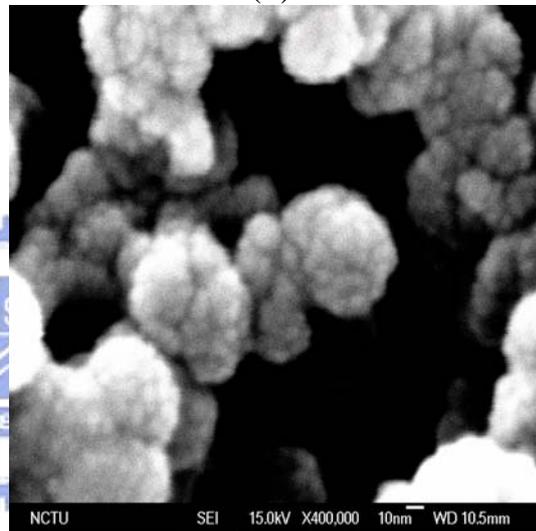
(a)



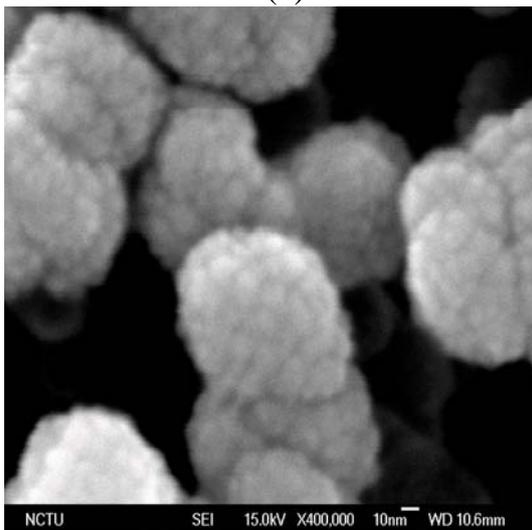
(b)



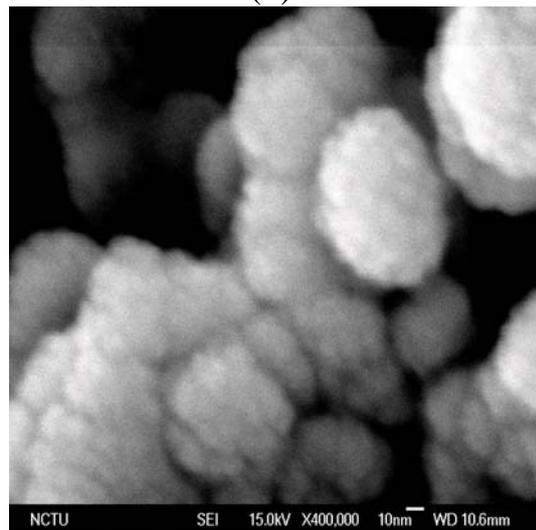
(c)



(d)

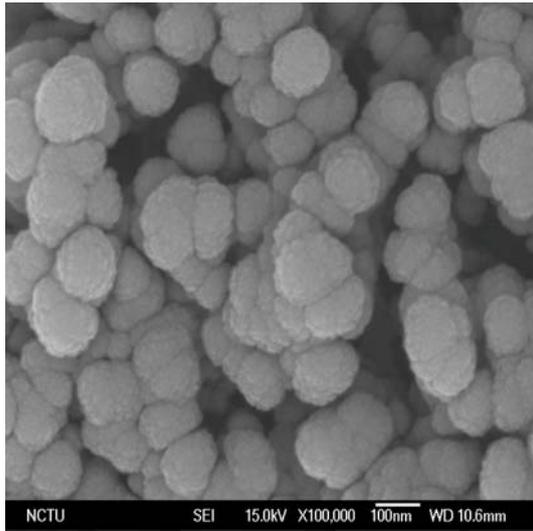


(e)

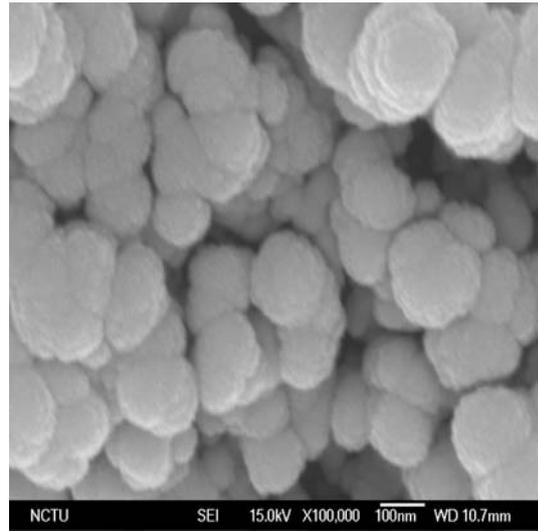


(f)

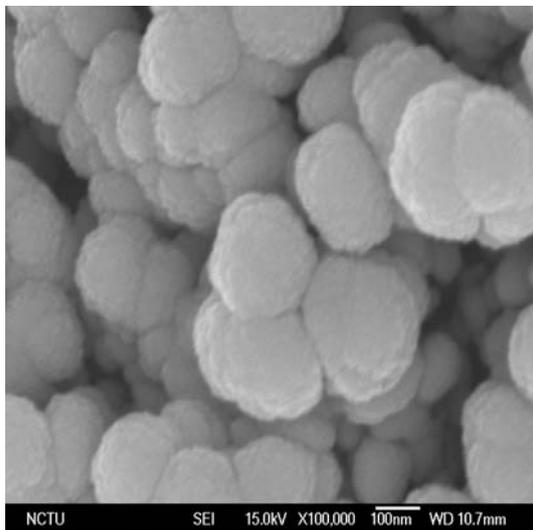
圖 4.3 不同濺鍍時間之 SEM 圖，(a)1 min，(b)2 min，(c)3 min，(d)5 min，(e)7 min，(f)10 min



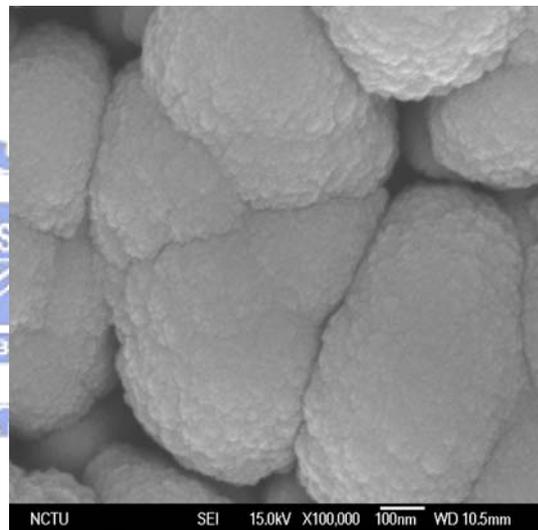
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.4 不同濺鍍時間之 SEM 圖，(a)20 min，(b)30 min，  
(c)40 min，(d)120 min

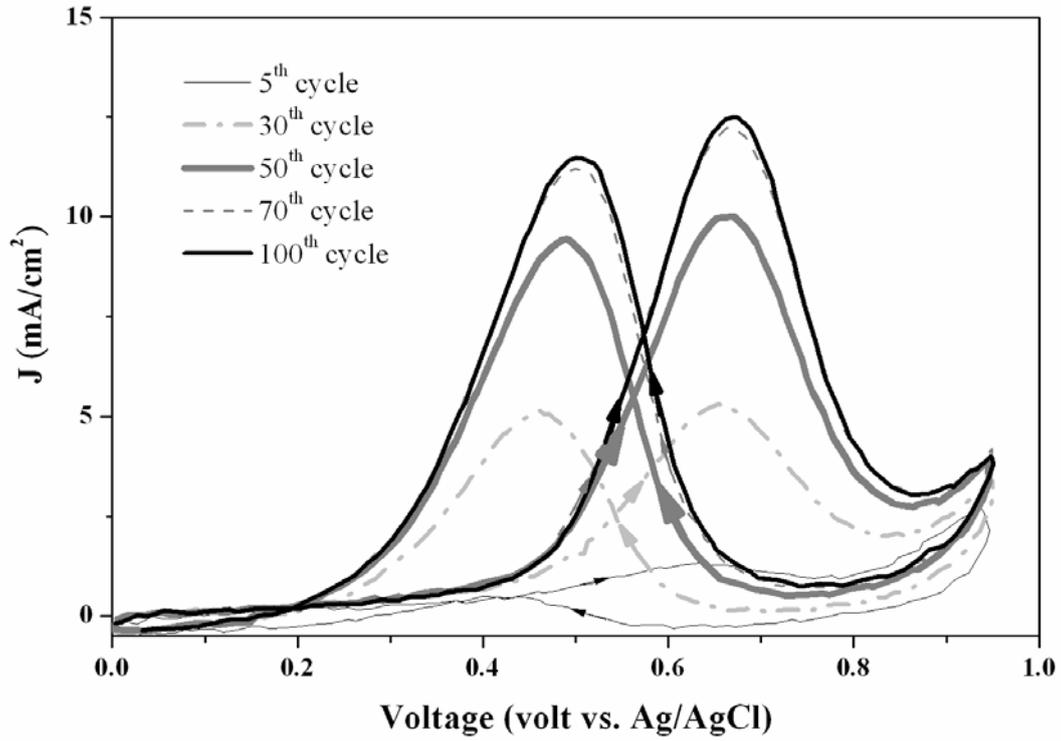


圖 4.5 對鍍膜 3 min 之 GDE 進行不同掃描圈數的 CV 圖

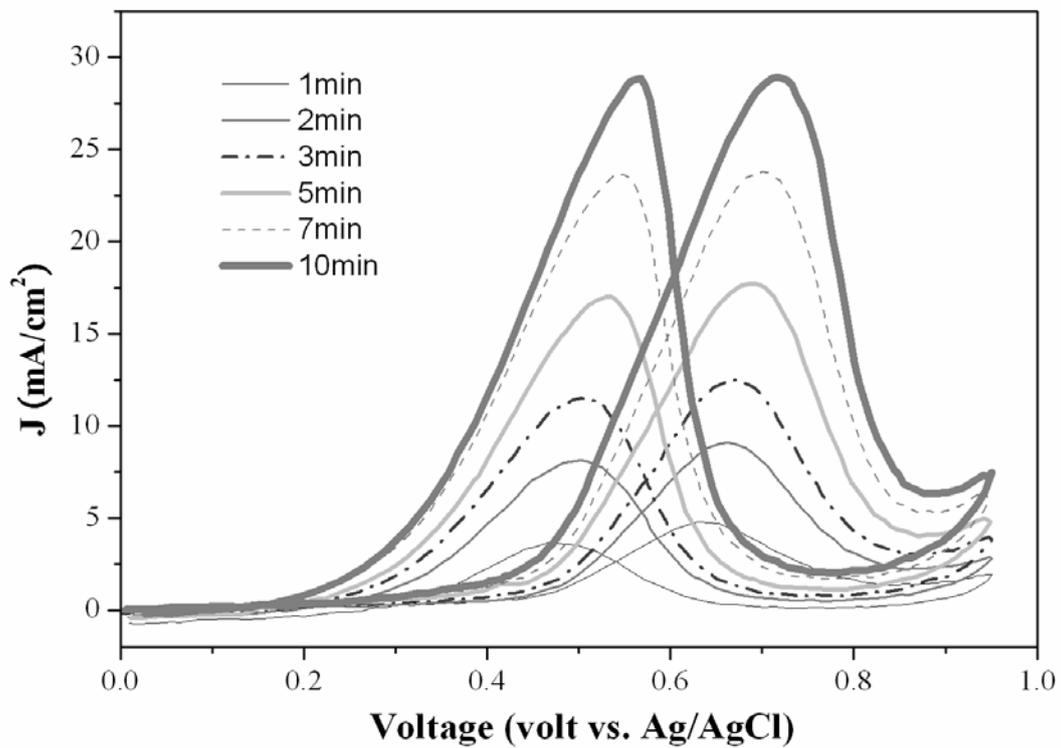


圖 4.6 不同鍍膜時間的甲醇氧化之 CV 圖

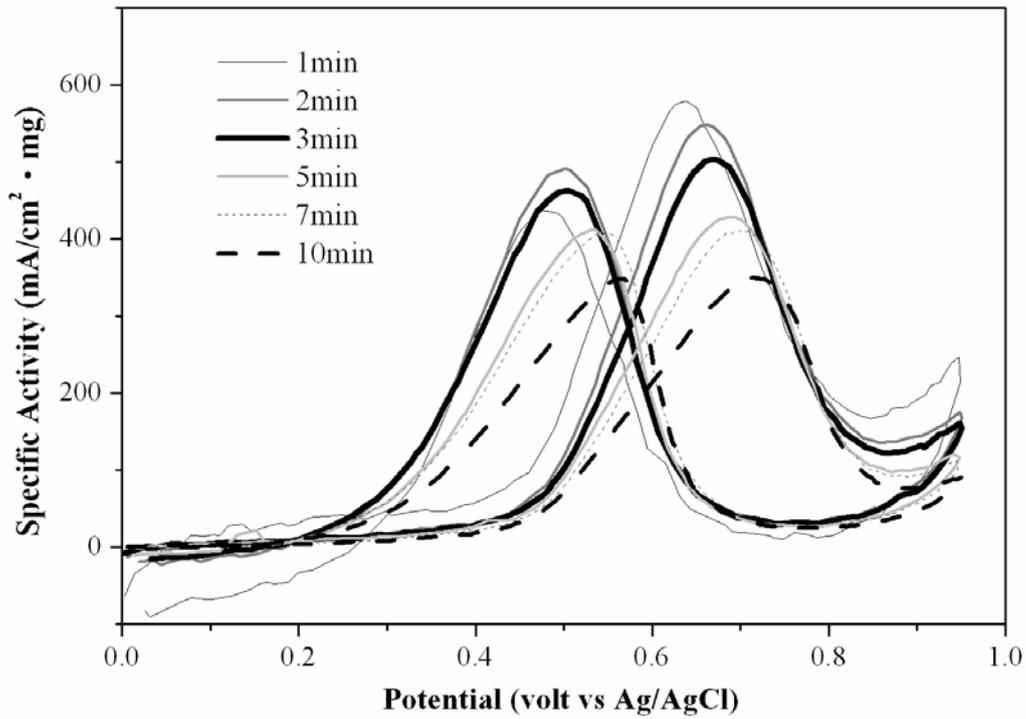


圖 4.7 不同濺鍍時間之單位質量活性變化圖

表 4.2 不同掃描圈數後之溶液中金屬含量(ppb)

第n <sup>th</sup> 圈	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Pt
0	62.44	0.65	ND	ND	ND	ND
10	66.18	0.82	ND	ND	ND	ND
100	68.15	1.58	5.52	4.33	1.53	0.48
靜置 24 小時後	10.59	3.55	ND	3.72	0.40	ND

註: ICP-MS 對各金屬離子的偵測極限分別為 Fe (15.10), Co (0.10),

Ni (5.41), Cu (2.40), Ag (0.09), Pt (0.20), ND 表示其濃度值低於儀

器之偵測極限。

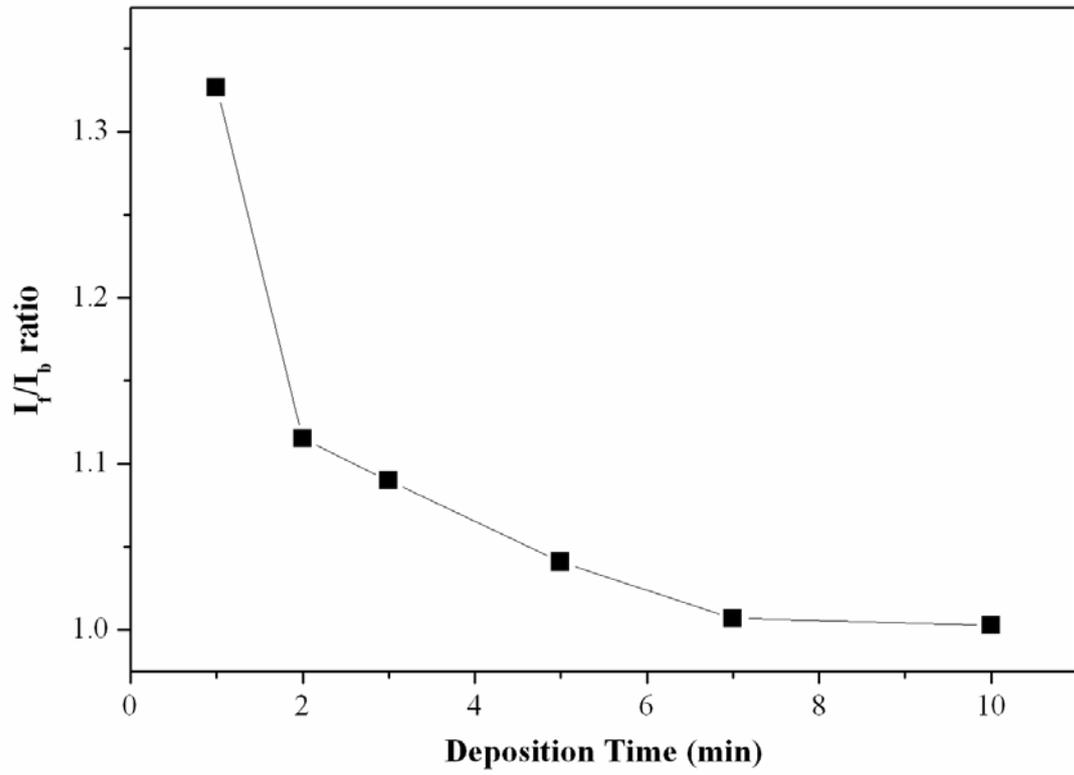


圖 4.8 不同濺鍍時間之 $I_f/I_b$ 比例變化

