

## 4.2 改變多元合金中白金含量之影響

本實驗為改變靶材上白金片數量，分別對在混合粉體上放置 2 片、3 片、4 片、5 片 Pt 片所壓製成的靶材(圖 3.4，製程 II，後文中分別以 2P、3P、4P、5P 表示其結果)進行比較，其個別對對鍍膜時間 2 小時之試片進行 X 光繞射所得圖譜如圖 4.9，由圖中可以發現在不同 Pt 含量下各合金主要仍為 fcc 之晶格，但當白金含量減少，亦即整體熵值增加時，各晶面的繞射強度降低，表示其結晶性有所下降，在 Pt=22.4% 時僅有具較低表面能的(111)面之繞射訊號出現，而其半高寬則有增加之趨勢，推測其形成之晶粒由於高熵效應而有變小的情形發生。經由 EDS 分析，其元素成分比例約為  $Pt_{22}Fe_{14}Co_{15}Ni_{14}Cu_{18}Ag_{17}$ 、 $Pt_{29}Fe_{14}Co_{15}Ni_{15}Cu_{13}Ag_{14}$ 、 $Pt_{56}Fe_7Co_8Ni_{10}Cu_9Ag_{10}$ ，Pt 含量與晶格常數(由 XRD 結果計算得知)之關係如圖 4.10，由於 Pt 為合金中原子半徑最大之元素，因此隨 Pt 含量增加，晶格常數有上升之趨勢。

利用 EDS 對各合金進行定量分析之結果如表 4.3，其理論之熵變化量也隨之增加，根據 4.1 節公式可計算其  $\Delta S_{conf}$  分別約為 1.388 R、1.743 R、1.777 R (J/K mole)，經由計算可得知其密度分別為 12.61、13.17、16.03 gm/cm<sup>3</sup>。

圖 4.11~13 分別為  $Pt_{22}Fe_{14}Co_{15}Ni_{14}Cu_{18}Ag_{17}$ 、 $Pt_{29}Fe_{14}Co_{15}Ni_{15}Cu_{13}Ag_{14}$  與  $Pt_{56}Fe_7Co_8Ni_{10}Cu_9Ag_{10}$  中不同時間之催化層上的情形，隨濺鍍時間增

長，其粒徑大小皆有增加之趨勢，其形貌也十分相似，在碳黑表面形成顆粒狀包覆，之後由於鍍膜量增加，而有彼此連結之現象，由於這些包覆顆粒皆僅有數奈米大小(10 nm以下)，因此對於整體面積的貢獻相當大。

圖 4.14 為Pt<sub>22</sub>Fe<sub>14</sub>Co<sub>15</sub>Ni<sub>14</sub>Cu<sub>18</sub>Ag<sub>17</sub>中，不同時間之電化學量測結果，在鍍膜時間增加後，由於包覆碳黑之催化劑表面積增加，因此有峰電流隨之增加的趨勢，此行為在圖 4.15 的Pt<sub>29</sub>Fe<sub>14</sub>Co<sub>15</sub>Ni<sub>15</sub>Cu<sub>13</sub>Ag<sub>14</sub>及圖 4.16 的Pt<sub>56</sub>Fe<sub>7</sub>Co<sub>8</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>9</sub>Ag<sub>10</sub>中也可看出。

圖 4.17~19 分別為Pt<sub>22</sub>Fe<sub>14</sub>Co<sub>15</sub>Ni<sub>14</sub>Cu<sub>18</sub>Ag<sub>17</sub>、Pt<sub>29</sub>Fe<sub>14</sub>Co<sub>15</sub>Ni<sub>15</sub>Cu<sub>13</sub>Ag<sub>14</sub>與Pt<sub>56</sub>Fe<sub>7</sub>Co<sub>8</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>9</sub>Ag<sub>10</sub>的催化活性與鍍膜時間之關係，其峰電流分別隨著時間的增加而減少，顯示在膜厚增加之下，單位質量所能貢獻之電流密度有所減少，此乃因為在較內部之合金層被之後鍍上的合金所覆蓋，因而無法對僅在表層反應之甲醇氧化有所貢獻。

為公平起見，在催化活性之部分取各合金進行鍍膜時間 3 分鐘之試片作為比較，如圖 4.20，由其中可發現，隨白金含量的增加，在陽極掃描中甲醇氧化的峰電位分別為 0.64 V、0.66 V、0.67、0.68 V，推測是由於白金原子周圍的金屬元素相對於白金的整體比例降低，由於第二種元素主要功能為幫助吸附並分解水分子，完成甲醇氧化過程，因此其比例減少會使反應之峰電位向正向移動，另外，隨白金含量增

加，反應之峰電流也有增加之趨勢，並且與白金含量有正比之關係，如圖 4.21 所示。表 4.4 列出各六元合金在鍍膜時間 3 分鐘的 CV 結果進行比較，其中起始電位有些微改變，其主要趨勢與陽極峰電位之改變有一致之關係，顯示第二種元素之比例影響在此處即可看出，而  $I_f/I_b$  則無太大差異，顯示對於甲醇與產生之 CO 間的比例沒有太大差異存在。由以上實驗結果可以得知甲醇反應的完成與第二種元素的含量有關，而白金含量與甲醇整體之氧化量有關，在反應產生之中間產物的相對比例而言，則由於白金周遭各種元素之相對比例沒有差異，因此也沒有太大改變。本實驗與過去改變 PtRu 間相對比例以進行催化活性研究之結果比較[18]，PtRu 具有最佳活性的比例為 Ru 約在 40%~60% 之間，本實驗之結果與其有一致之行為。



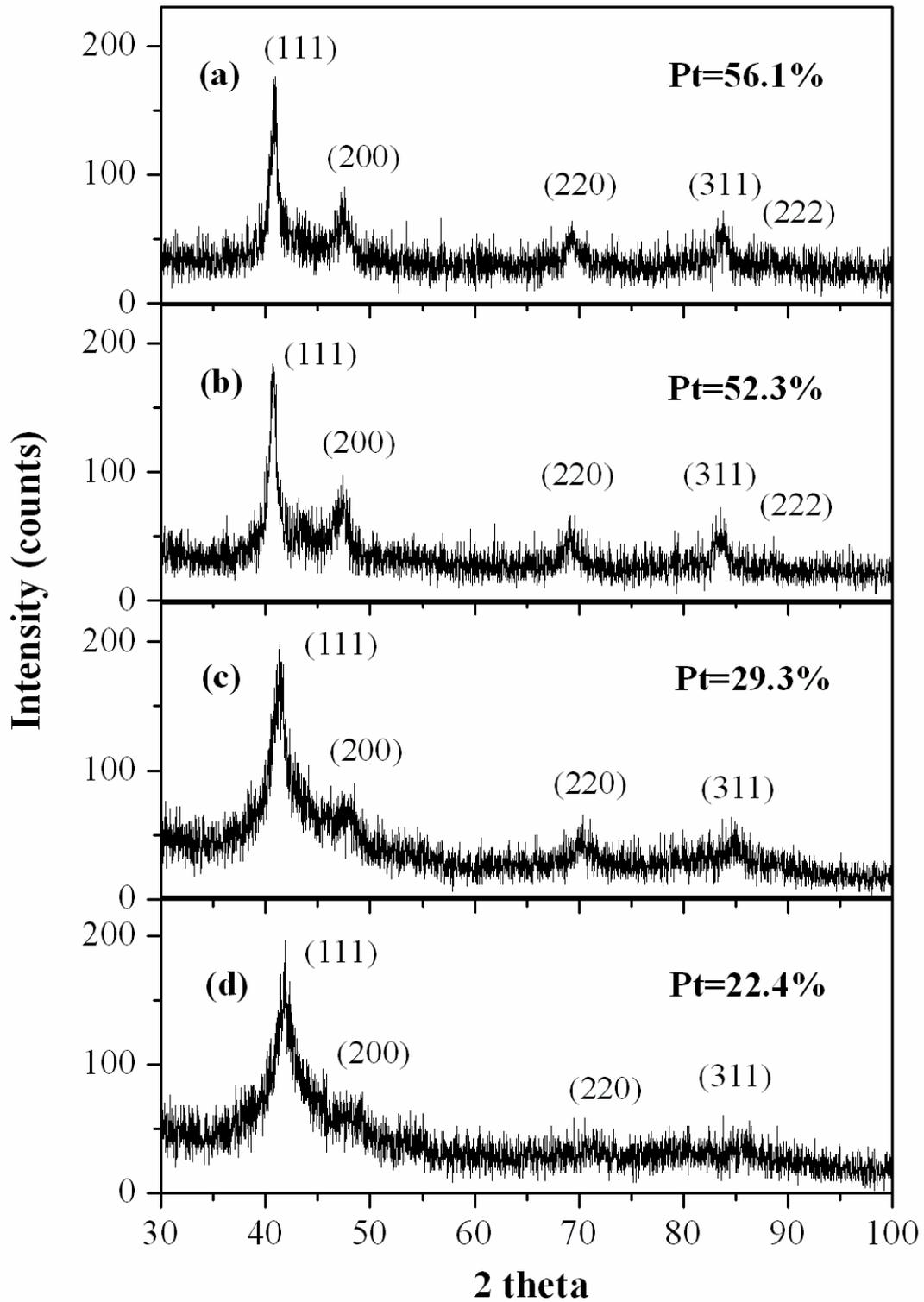


圖 4.9 不同白金含量之 X 光繞射圖譜：  
 (a)  $\text{Pt}_{56}\text{Fe}_7\text{Co}_8\text{Ni}_{10}\text{Cu}_9\text{Ag}_{10}$ ，(b)  $\text{Pt}_{52}\text{Fe}_{10}\text{Co}_9\text{Ni}_9\text{Cu}_{12}\text{Ag}_8$ ，  
 (c)  $\text{Pt}_{29}\text{Fe}_{14}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{14}$ ，(d)  $\text{Pt}_{22}\text{Fe}_{14}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}\text{Ag}_{17}$ .

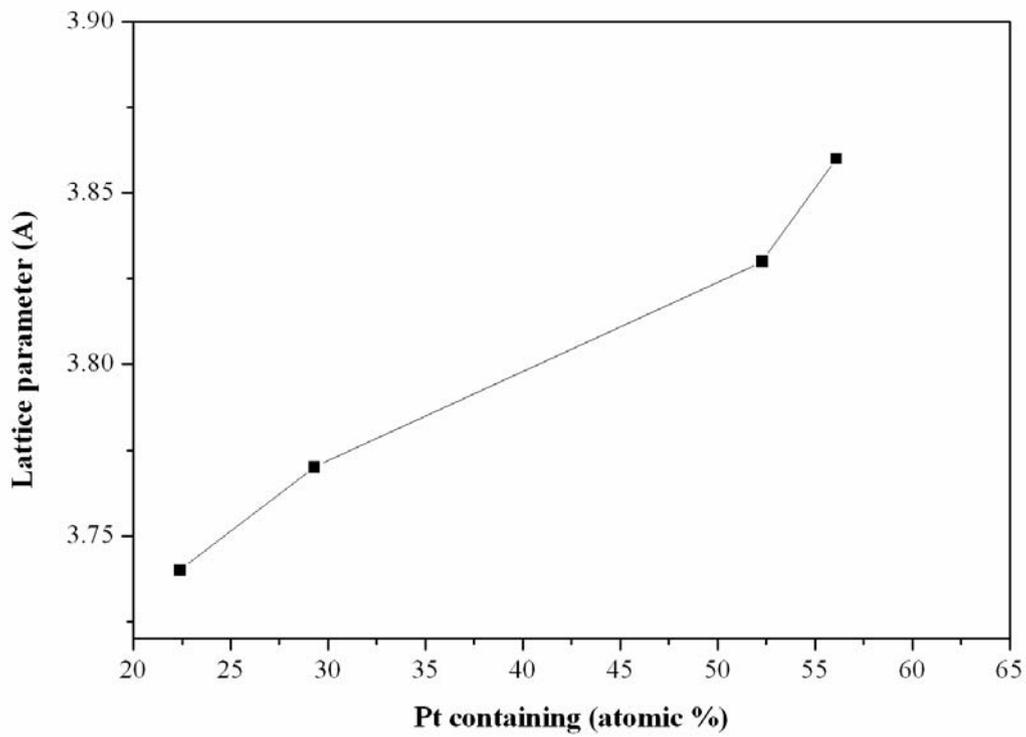
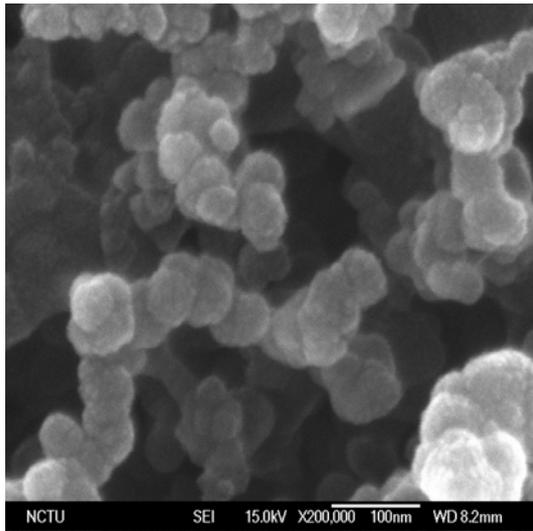


圖 4.10 Pt 含量與晶格常數關係

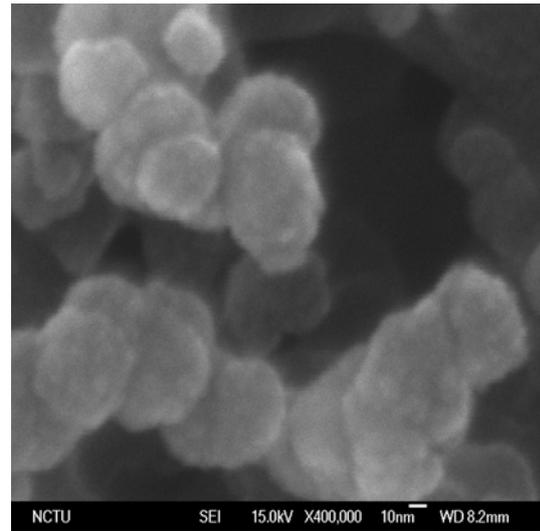


表 4.3 不同靶材配置之元素成分表

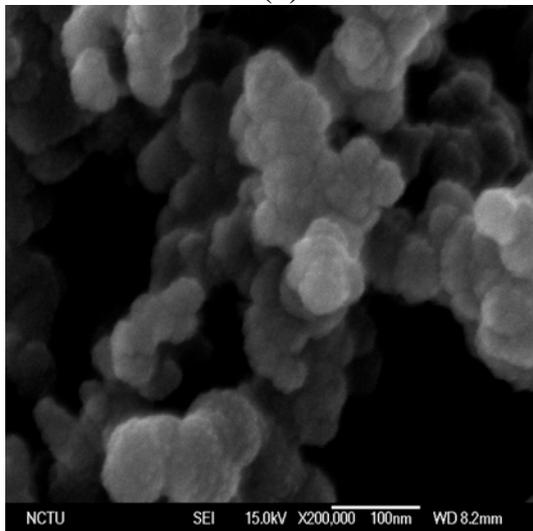
元素	Atomic % (EDS)			
	2P	3P	4P	5P
Fe	14.15	13.81	9.76	7.38
Co	14.85	14.51	9.06	7.46
Ni	14.04	15.05	9.37	9.75
Cu	17.63	13.27	11.49	9.09
Ag	16.86	14.12	8.02	10.21
Pt	22.47	29.26	52.30	56.11



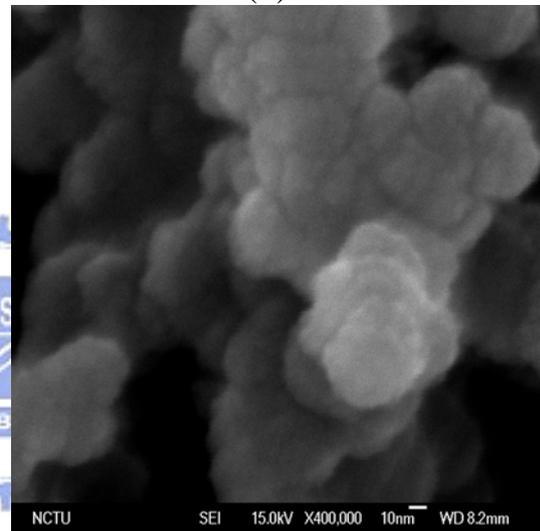
(a)



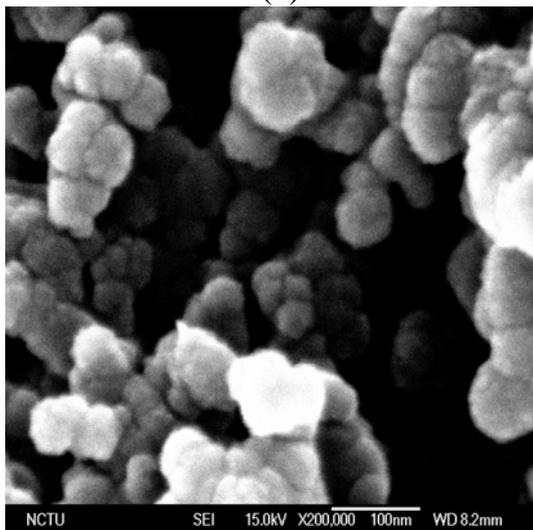
(b)



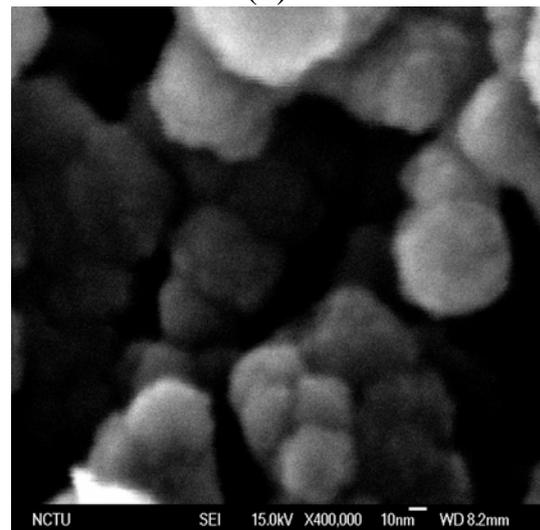
(c)



(d)

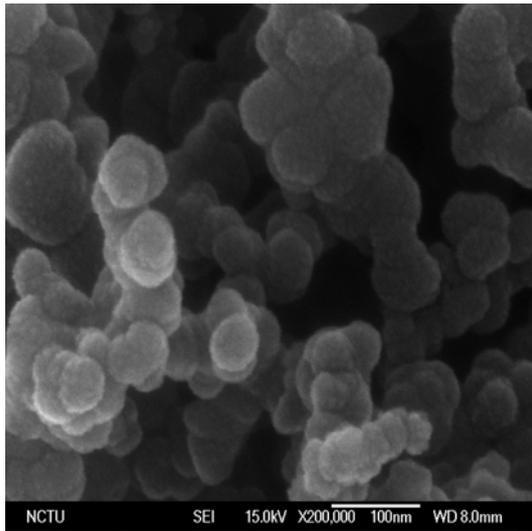


(e)

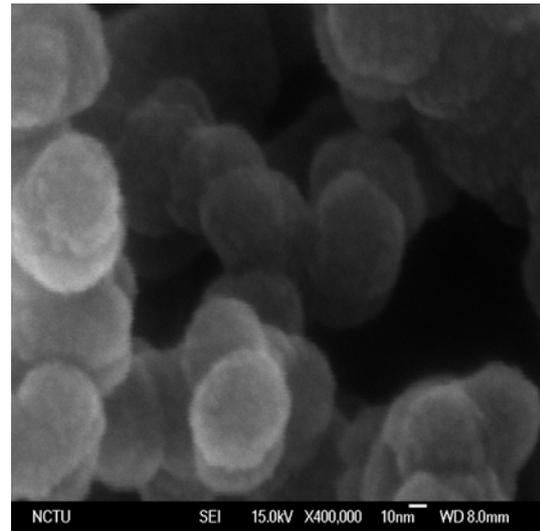


(f)

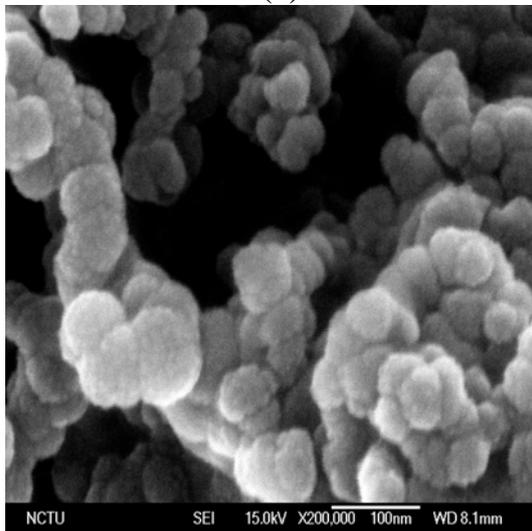
圖 4.11 不同濺鍍時間之 SEM 圖(Pt 含量 22.4%)，2 min：(a)200K，(b)400K；3 min：(c)200K，(d)400K；5 min：(e)200K，(f)400K



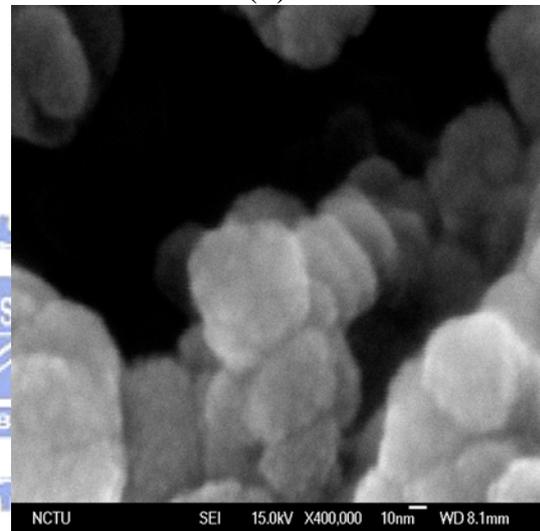
(a)



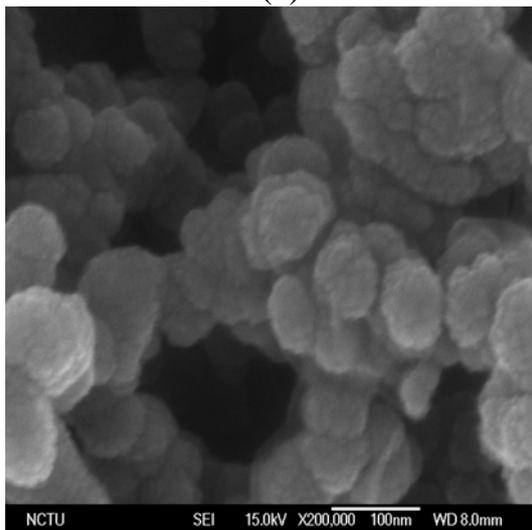
(b)



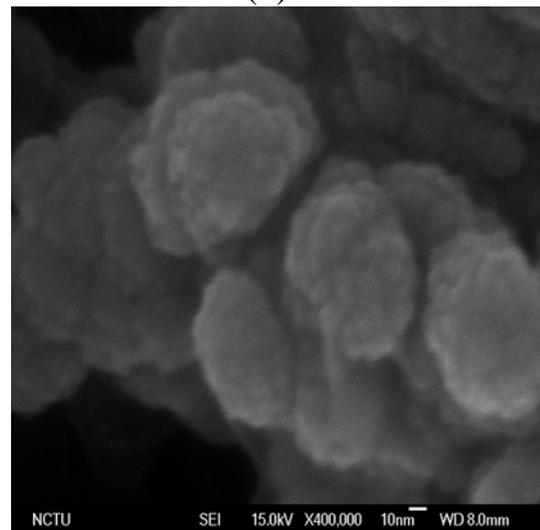
(c)



(d)

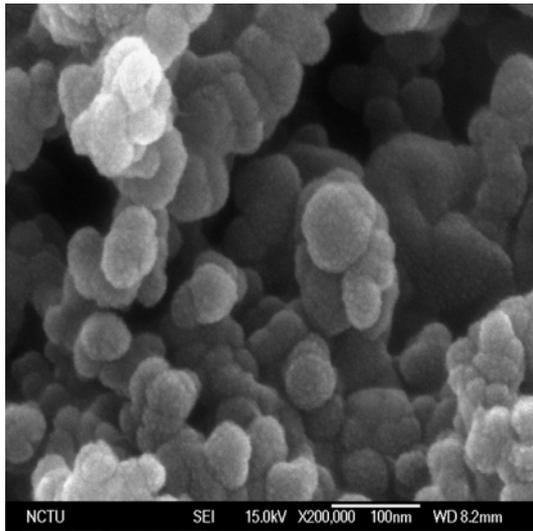


(e)

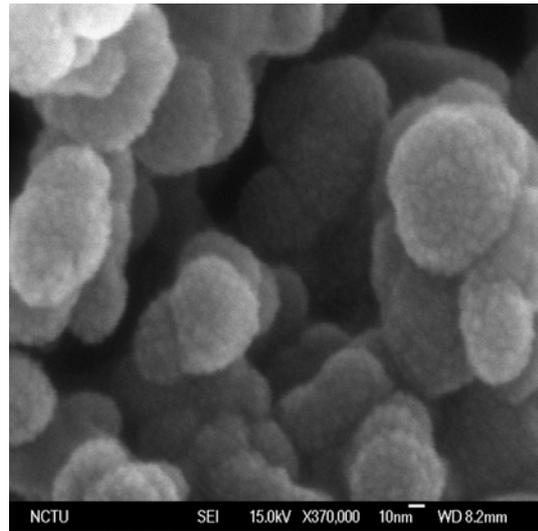


(f)

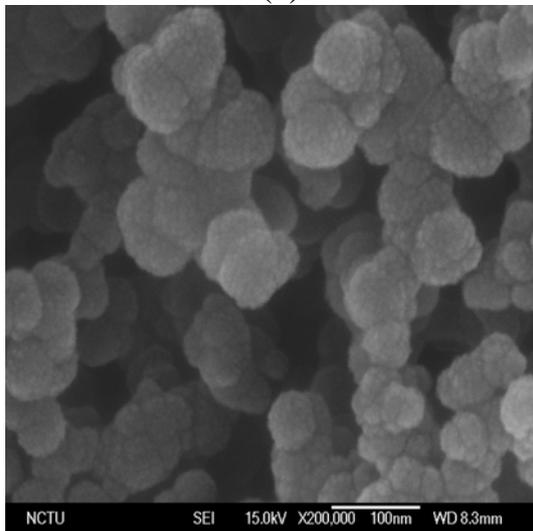
圖 4.12 不同濺鍍時間之 SEM 圖(Pt 含量 29.3%)，2 min：(a)200K，(b)400K；3 min：(c)200K，(d)400K；5 min：(e)200K，(f)400K



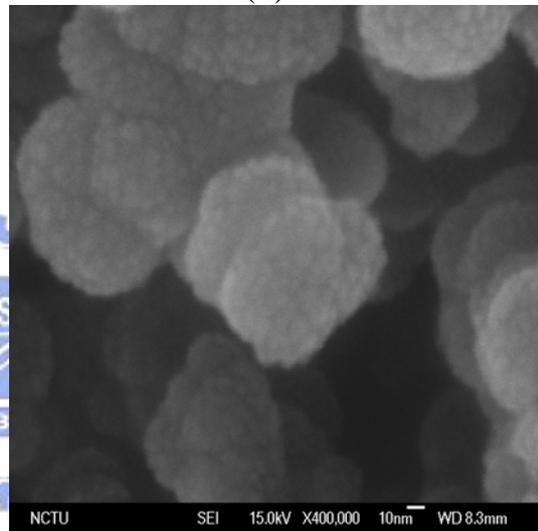
(a)



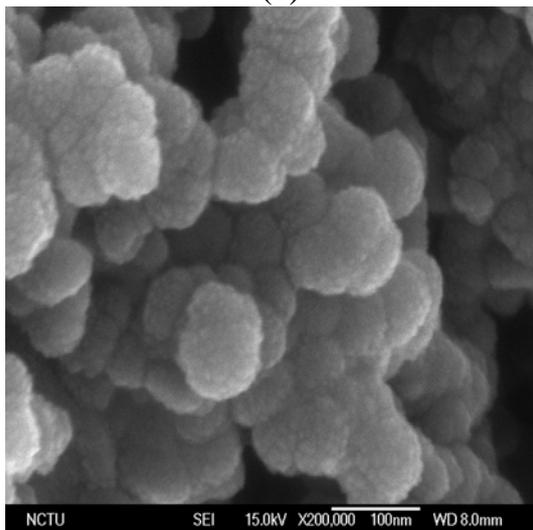
(b)



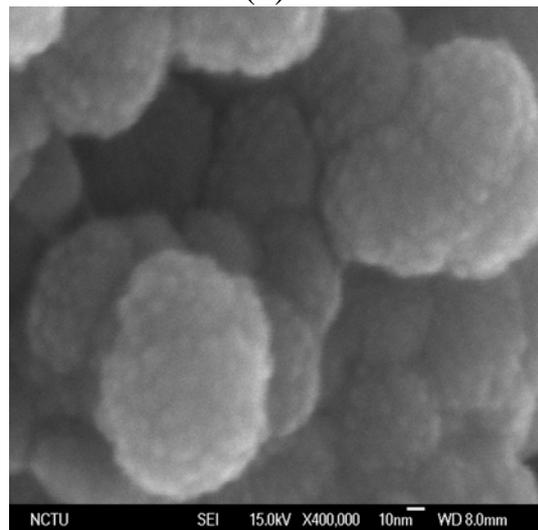
(c)



(d)



(e)



(f)

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

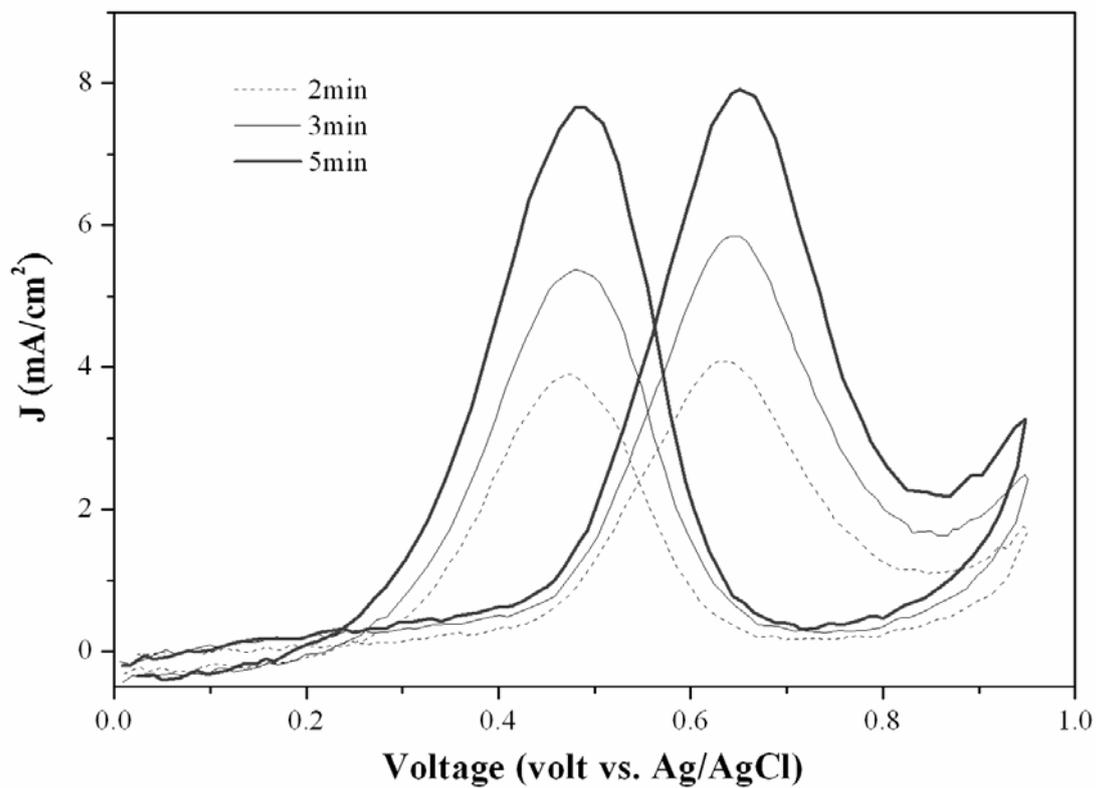


圖 4.14 Pt<sub>22</sub>Fe<sub>14</sub>Co<sub>15</sub>Ni<sub>14</sub>Cu<sub>18</sub>Ag<sub>17</sub> 中不同鍍膜時間之CV圖

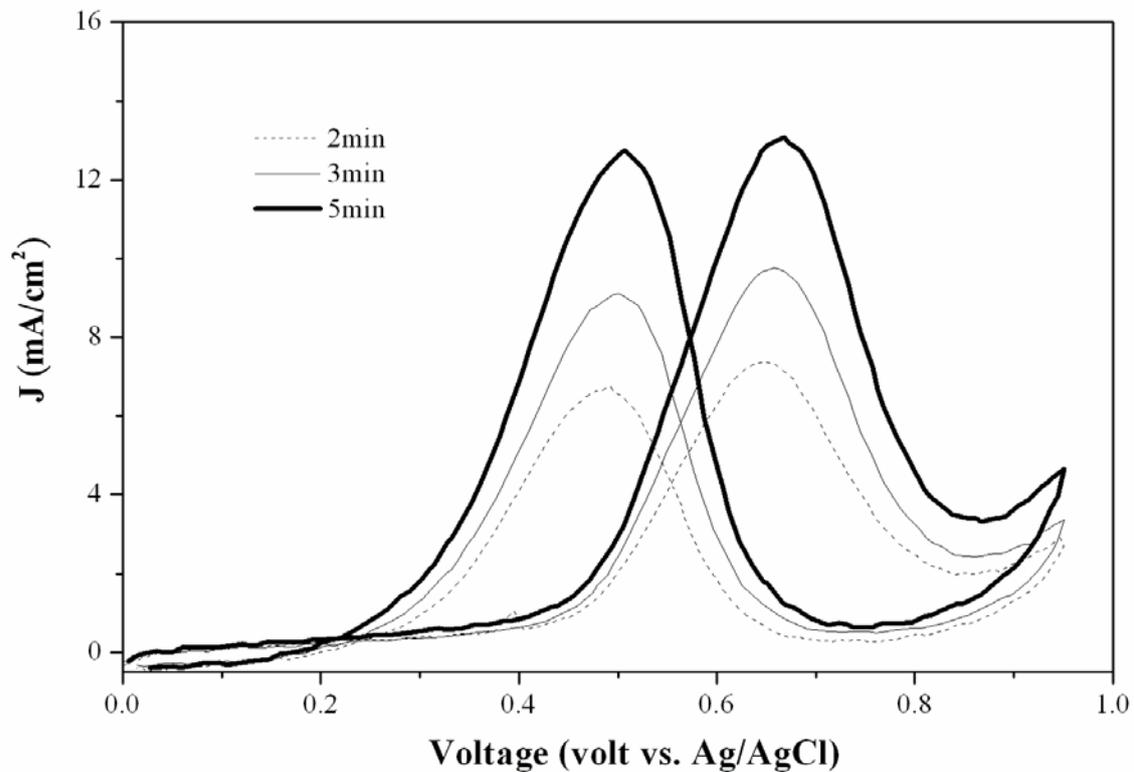


圖 4.15 Pt<sub>29</sub>Fe<sub>14</sub>Co<sub>15</sub>Ni<sub>15</sub>Cu<sub>13</sub>Ag<sub>14</sub> 中不同鍍膜時間之CV圖

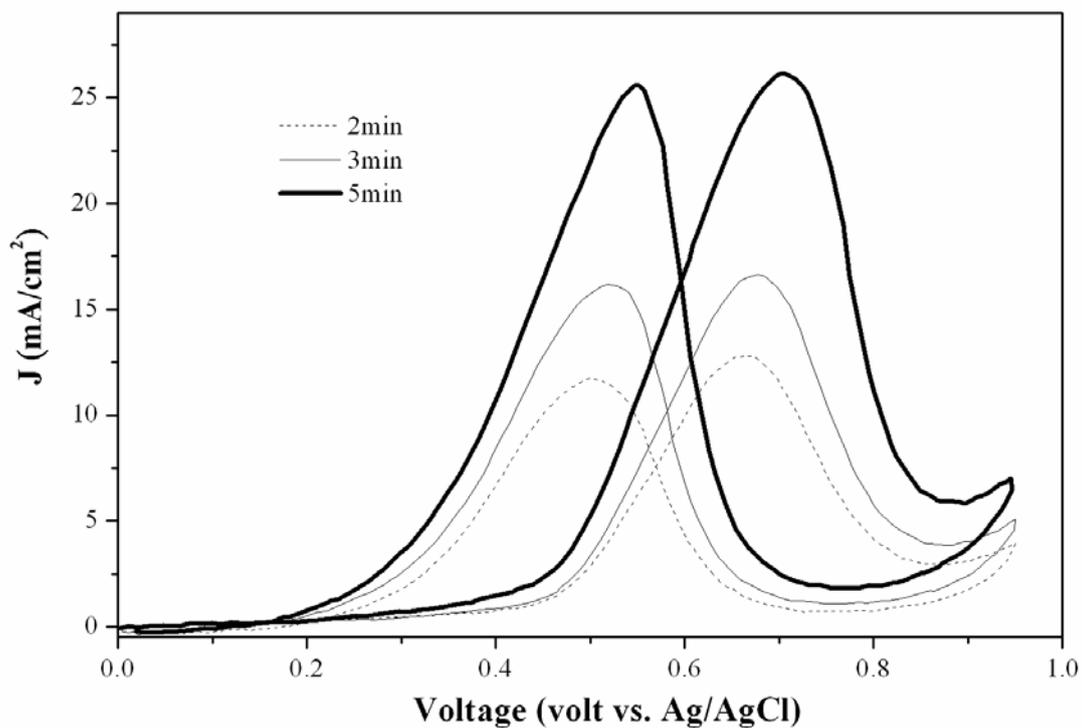


圖 4.16 Pt<sub>56</sub>Fe<sub>7</sub>Co<sub>8</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>9</sub>Ag<sub>10</sub> 中不同鍍膜時間之CV圖

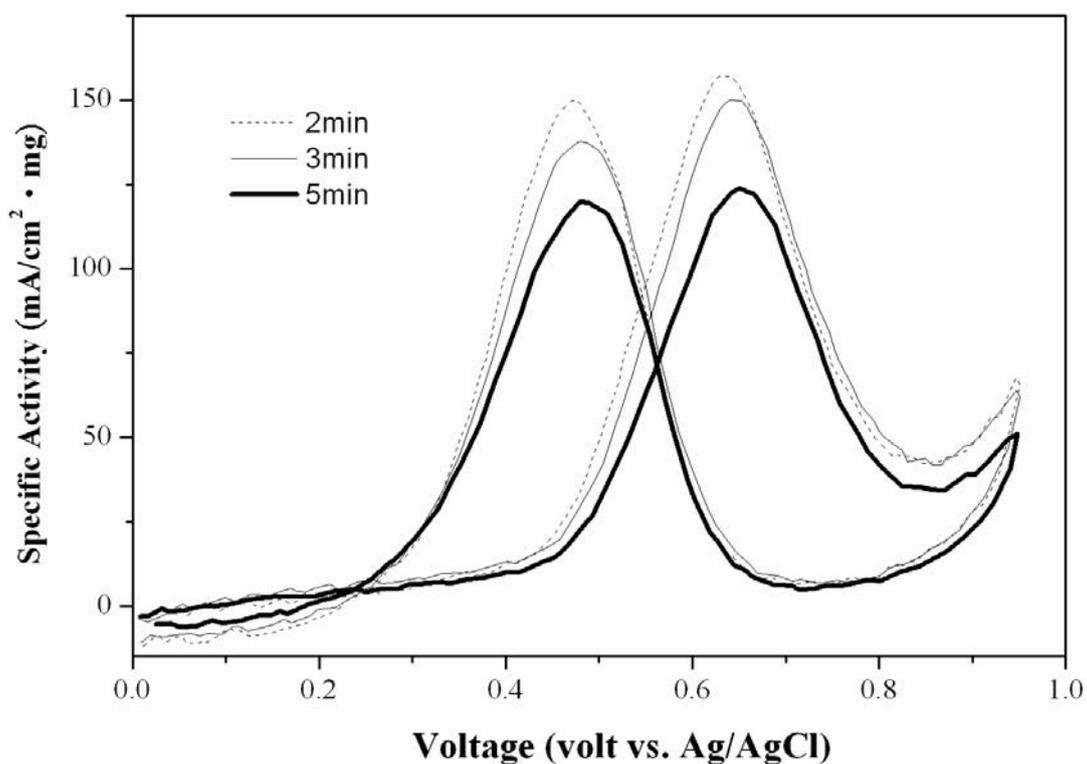


圖 4.17 Pt<sub>22</sub>Fe<sub>14</sub>Co<sub>15</sub>Ni<sub>14</sub>Cu<sub>18</sub>Ag<sub>17</sub> 隨鍍膜時間不同之催化活性變化

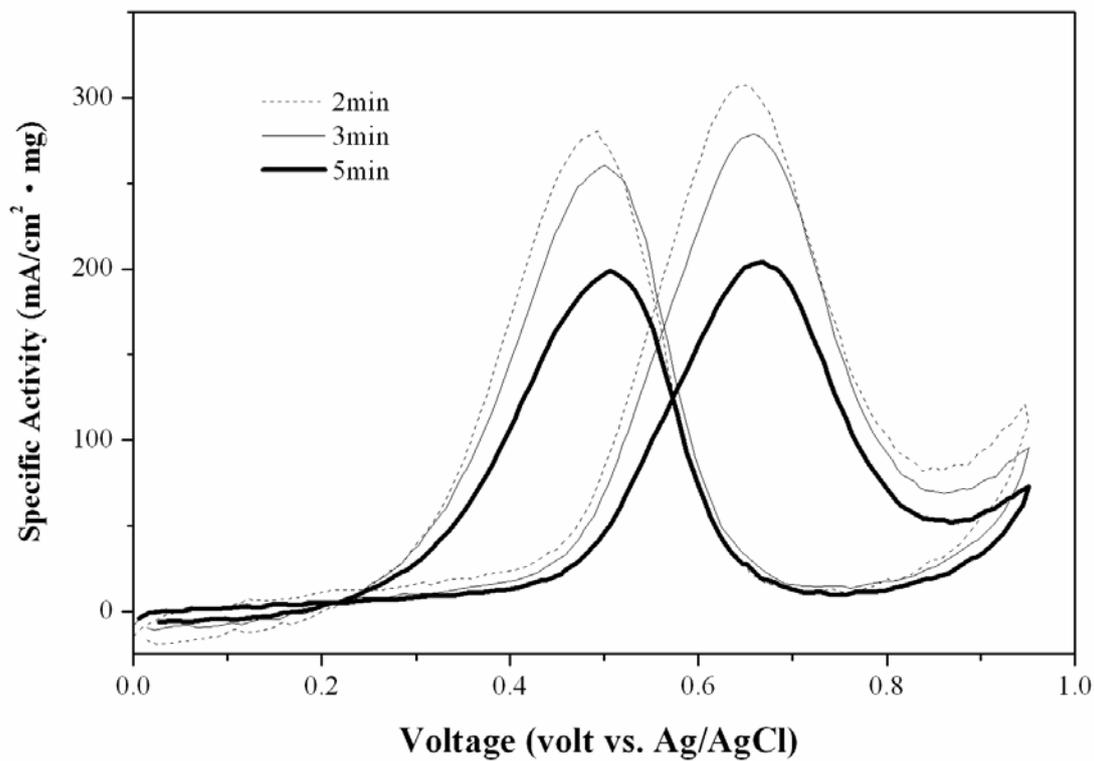


圖 4.18  $\text{Pt}_{29}\text{Fe}_{14}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{14}$  隨鍍膜時間不同之催化活性變化

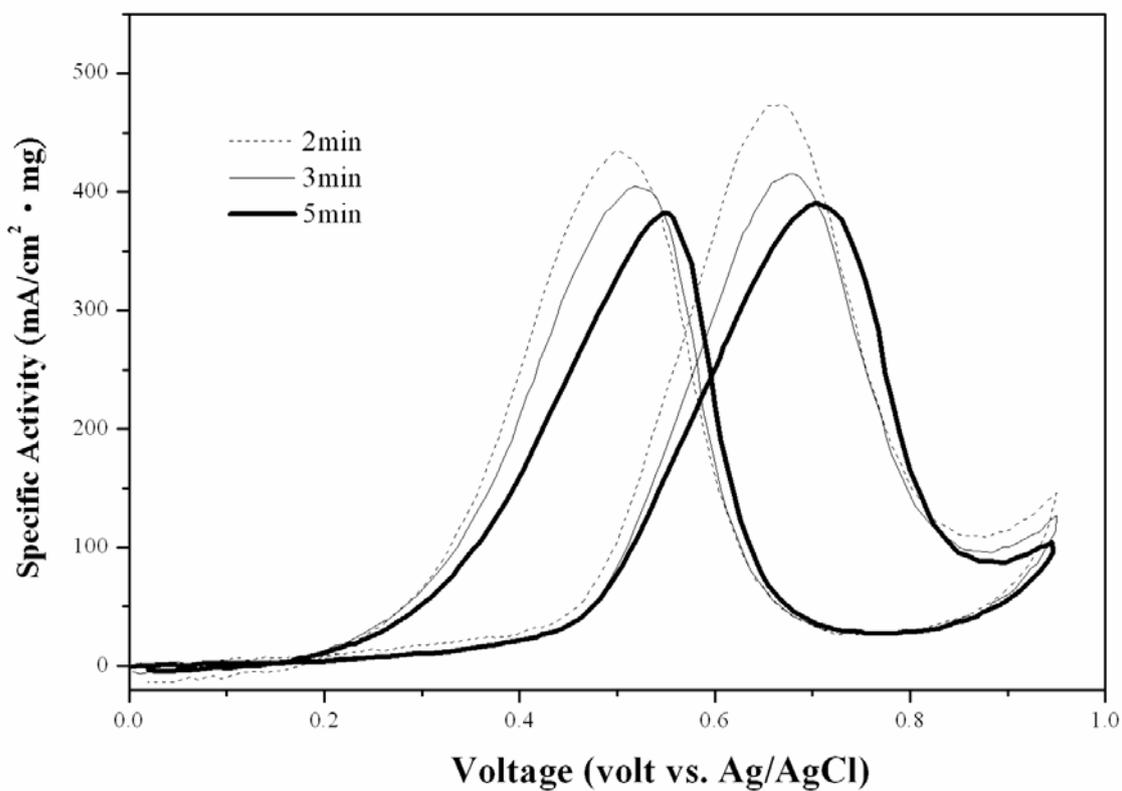


圖 4.19  $\text{Pt}_{56}\text{Fe}_7\text{Co}_8\text{Ni}_{10}\text{Cu}_9\text{Ag}_{10}$  隨鍍膜時間不同之催化活性變化

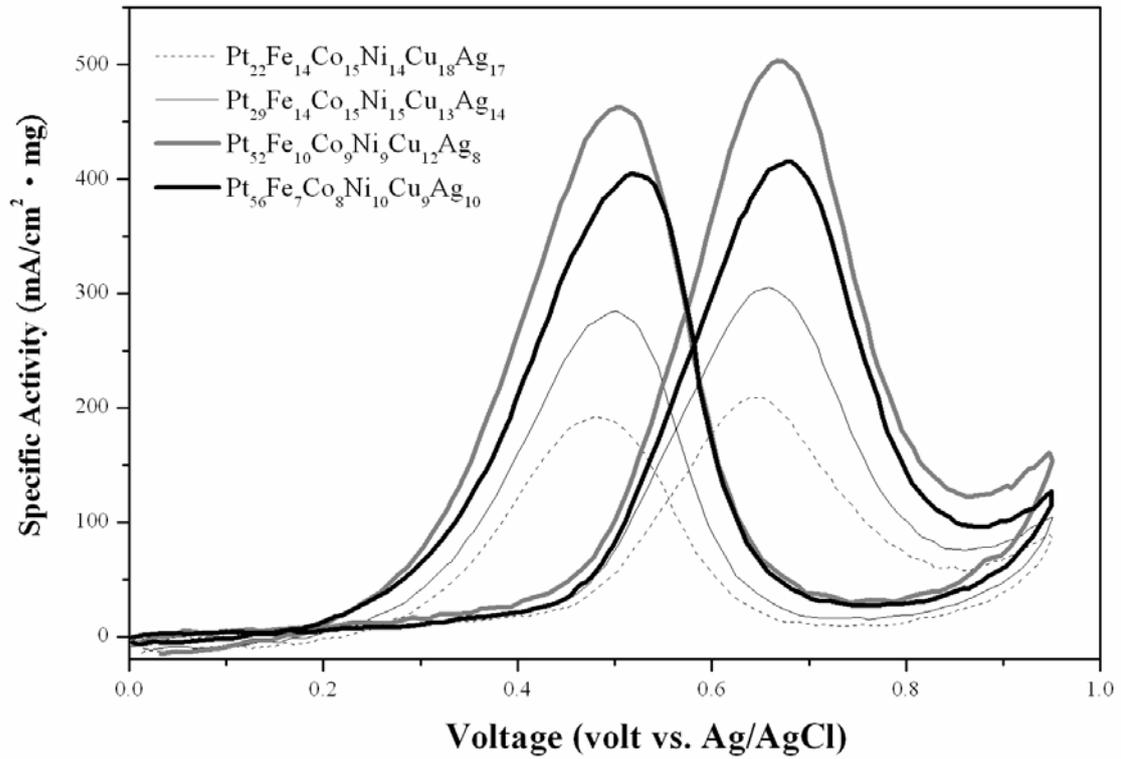


圖 4.20 不同白金含量之催化活性比較

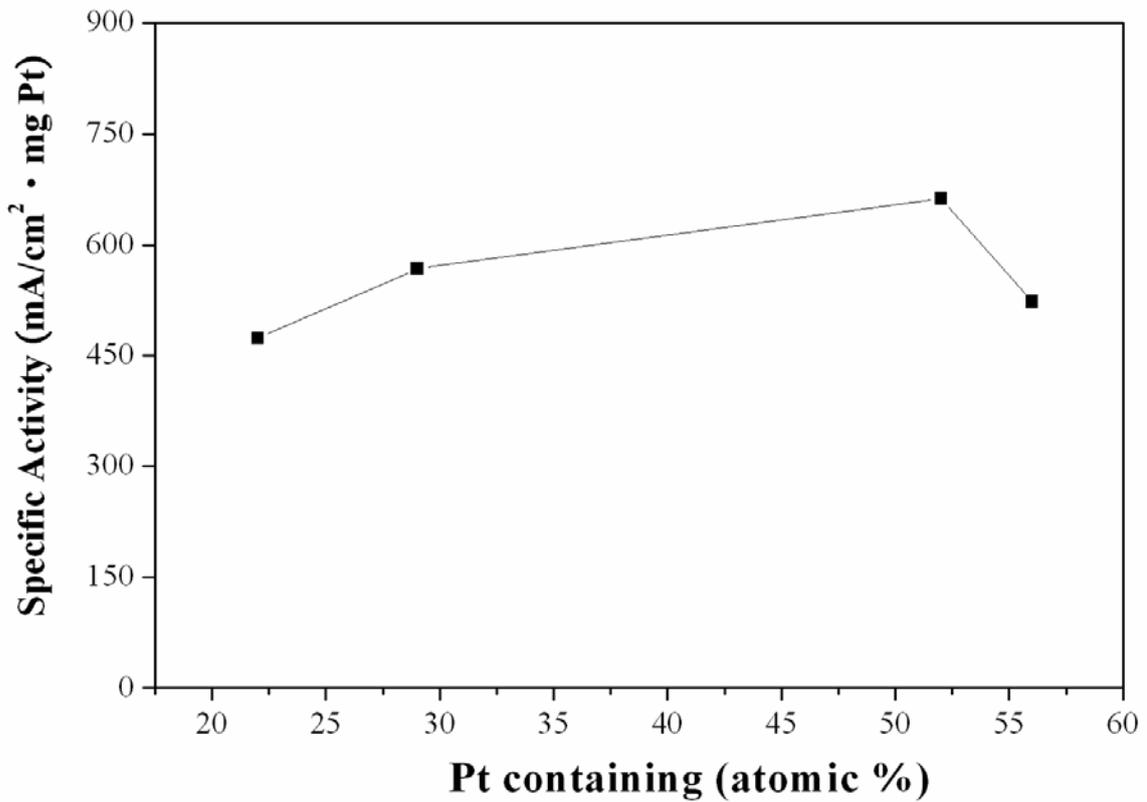


圖 4.21 白金含量與甲醇氧化峰電流之關係

表 4.4 不同比例之多元合金之活性比較

合金種類	起始電位 (V)	正向峰電位 (V)	正向峰電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	負向峰電位 (V)	負向峰電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>f</sub> /I <sub>b</sub>
Pt <sub>22</sub> Fe <sub>14</sub> Co <sub>15</sub> Ni <sub>14</sub> Cu <sub>18</sub> Ag <sub>17</sub>	0.217	0.640	5.85	0.479	5.37	1.09
Pt <sub>29</sub> Fe <sub>14</sub> Co <sub>15</sub> Ni <sub>15</sub> Cu <sub>13</sub> Ag <sub>14</sub>	0.223	0.658	9.76	0.501	9.11	1.07
Pt <sub>52</sub> Fe <sub>11</sub> Co <sub>10</sub> Ni <sub>11</sub> Cu <sub>10</sub> Ag <sub>8</sub>	0.228	0.668	12.50	0.501	11.48	1.09
Pt <sub>56</sub> Fe <sub>7</sub> Co <sub>8</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>9</sub> Ag <sub>10</sub>	0.222	0.676	16.62	0.518	16.20	1.02

