

4.3 PtFeCoNiCuAg 與 Pt-M 二元合金之甲醇氧化性質比較

本實驗為利用圖 3.3(b)中靶材的白金放置方式，將下方之粉體分別置換成純 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 粉末，依序以不同靶材組合(Pt-M，M= Fe、Co、Ni、Cu、Ag)進行 2、3、5 及 120 min 的鍍膜，並對個別在不同濺鍍時間下的催化行為進行比較，最後取鍍膜時間 3 min 的試片，比較各種二元合金成分與六元合金的催化活性關係。

首先利用 XRD 鑑定在鍍膜時間 120 min 後，在 GDEs 上的各種二元合金之晶體結構，其中可發現每種 PtM 均形成 fcc 之相(圖 4.22)，但在相對於各晶面的繞射峰均有相對位移，顯示其晶格大小與組成改變造成之差異性，在與之後以同樣試片進行 EDS 組成分析(表 4.5)進行比對後，可得知各合金均無氧化之情形，且 Pt-M 依組成的原子半徑大小差異、以及所佔比例之不同而有不同之晶格常數，各合金之晶格常數可由 XRD 結果得知，如圖 4.23 所示，而各種二元合金所佔原子比例均在 50% 左右。

接下來利用 SEM 觀察各合金在鍍膜時間 2、3、5 min 後，表面的顆粒大小及均勻性，如圖 4.24~4.28 所示，其中可發現 PtFe、PtCo、PtCu 在碳黑顆粒表面均形成顆粒狀鍍膜，顆粒大小約在 10 nm 以下，並且相當均勻的覆蓋在氣體擴散層表面，隨鍍膜時間增加有略為增大並彼此結合之趨勢，此形貌與高熵合金在碳黑上的較為相近，推測其

成分與結構可能具有較低表面能，因此容易形成高表面積之顆粒。而PtAg則形成較大之顆粒，在鍍膜時間2 min時此顆粒大小約為10~15 nm，5 min時則有大於30 nm之平均顆粒大小。另外，PtNi則不具有明顯之表面起伏變化，僅隨時間增長而有平均粒徑變大之情形。

圖4.29~4.33分別是Pt-M (M= Fe、Co、Ni、Cu、Ag)在甲醇溶液中進行CV測試，對於不同時間之結果，其中可發現隨鍍膜時間增長，各類合金均有氧化峰正向偏移之現象發生，並且總反應電流也隨之增加，這是由於顆粒變大因此具有較高表面積之故，另外，各合金之 I_f/I_b 隨不同時間之變化情形如表4.6所示，其中PtFe與PtNi皆無顯示明顯之差異，而PtCo、PtCu隨厚度增加而上升，表示催化合金量的增多對於甲醇之氧化有正面影響，PtAg則在厚度增加後有減少之情形，顯示催化合金鍍層之厚度之影響仍因合金種類不同而有所差異。

圖4.34~4.38為各合金之催化活性對時間關係之作圖，結果顯示各類型合金皆具有與4.1節中所提到，隨時間增長單位質量催化合金所貢獻電流皆有減小之趨勢。圖4.39則為各類型合金在鍍膜3 min時之催化活性比較，其對於甲醇氧化之活性大小依序為PtCu > PtCo > PtNi > PtFeCoNiCuAg > PtFe > PtAg。表4.7將其各種特性列出進行比較，起始電位由IV結果得知，PtCu具有最低之甲醇氧化反應起始電位，然而其氧化峰電位也偏高，另外其也有最高的 I_f/I_b ，顯示其具有

最佳之抗中間產物毒化效率，另PtAg雖具有低的反應起始電位，且具最低之氧化峰電位，然而其陽極峰電流最低，推測可能是由於其顆粒較大，整體反應面積最小之故，另外其毒化情形也相當嚴重，推測是由於Ag-O的鍵能在各金屬中為最小之故(圖 4.40)，另外PtFe、PtCo、PtNi的 I_f/I_b 均相當接近，推測此現象與M-O鍵能接近有關。六元合金在各項目中，除反應起始電位外，均具有介於各種合金之間的特質，顯示六元合金在多元成分下對於甲醇氧化反應可能有混合的效應產生。

圖 4.41 與表 4.8 為利用XPS所得知在各種合金中，白金的 $4f_{5/2}$ 與 $4f_{7/2}$ 之電子鍵結能的改變量，其中PtCo與PtNi的鍵能約增加了 0.2 eV，而其餘合金則均無改變，顯示對於大部份之合金而言，電子效應並非影響其催化性質之主要原因。

在圖 4.42 中，將濺鍍法所製作的Pt、PtRu以及PtFeCoNiCuAg (Pt=52%)催化層(鍍膜時間 3 min)，進行催化活性比較，發現其正向單位質量電流密度分別為 638、504、451 mA/cm²·mg，而 I_f/I_b 分別為 0.88、1.57、1.09，因此Pt不僅具最低的催化活性，並且也有嚴重的毒化情形，而PtRu則如過去文獻所示，在低電位時即具有相當大的催化活性，並有最佳之抗毒化活性，六元合金則在催化活性與抗毒化性上，具有介於二者之間之特性。

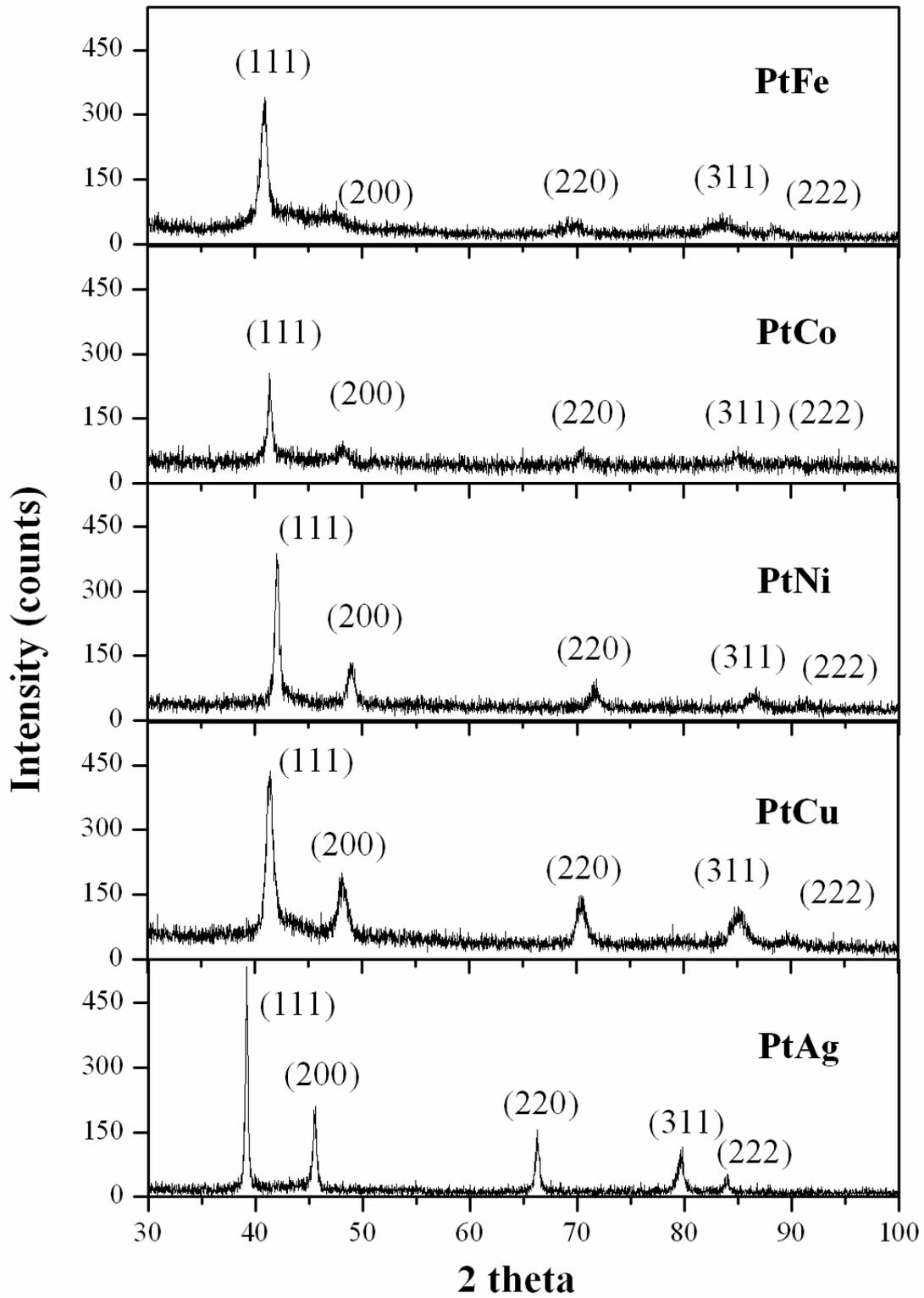


圖 4.22 不同二元合金 PtM (M=Fe, Co, Ni, Cu, Ag)之 XRD 結果

表 4.5 二元合金之成分比例關係

元素	原子半徑 (Å)	比例 (atom %)	元素	原子半徑 (Å)	比例 (atom%)
Pt	1.38	52	Fe	1.24	48
Pt	1.38	50	Co	1.25	50
Pt	1.38	45	Ni	1.25	55
Pt	1.38	51	Cu	1.28	49
Pt	1.38	48	Ag	1.44	52

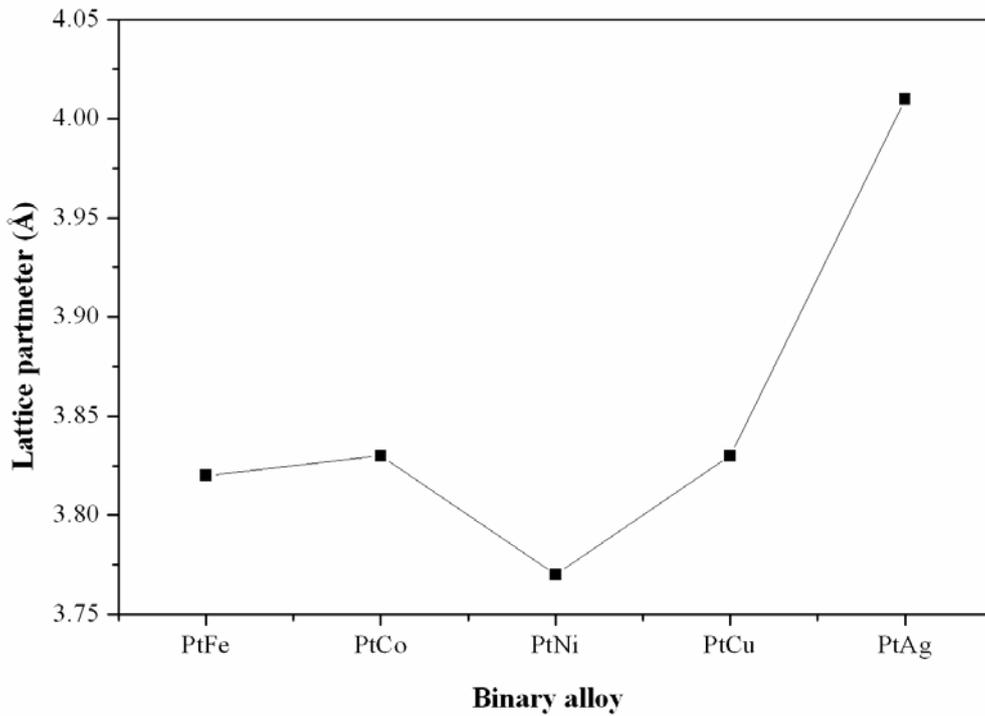
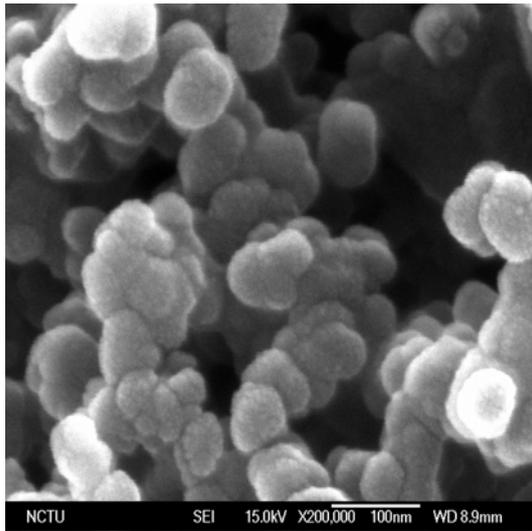
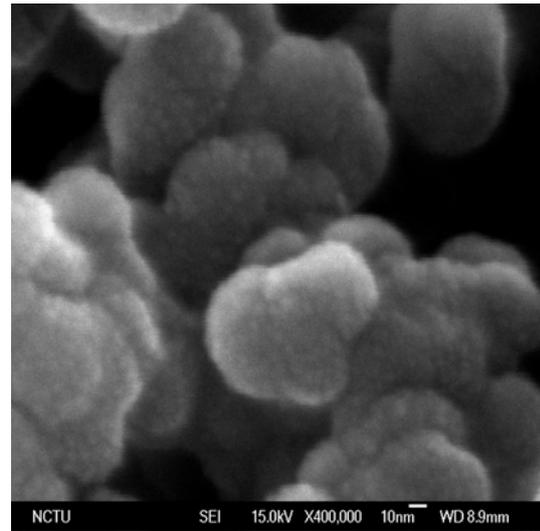


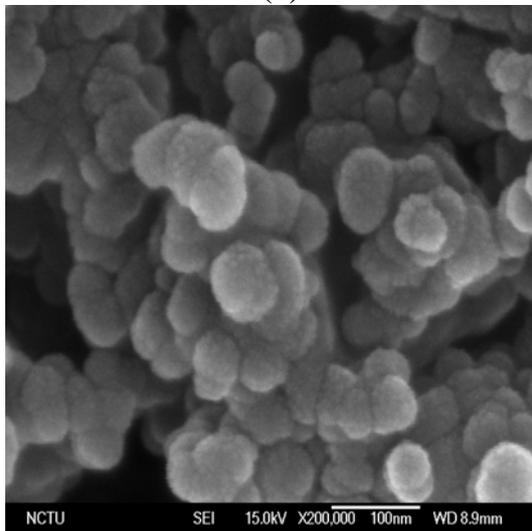
圖 4.23 二元合金 PtM (M=Fe, Co, Ni, Cu, Ag)之晶格常數比較



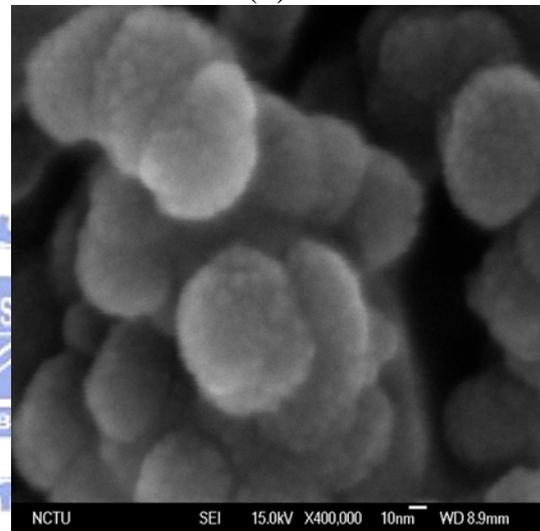
(a)



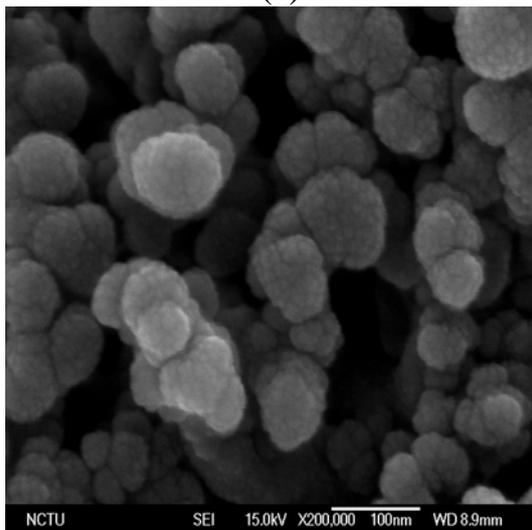
(b)



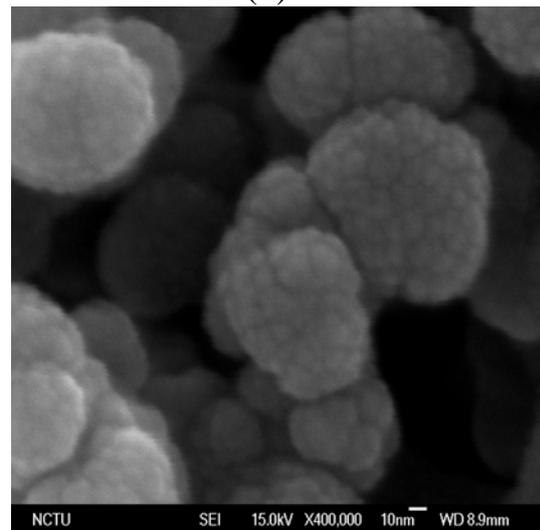
(c)



(d)

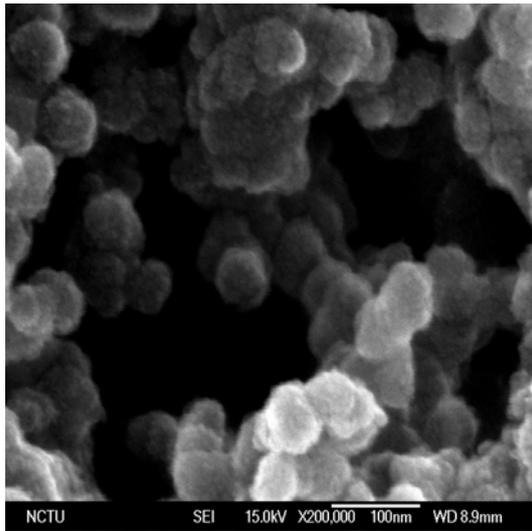


(e)

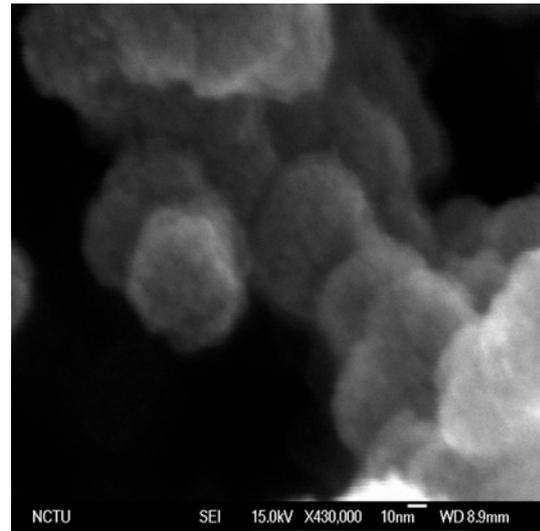


(f)

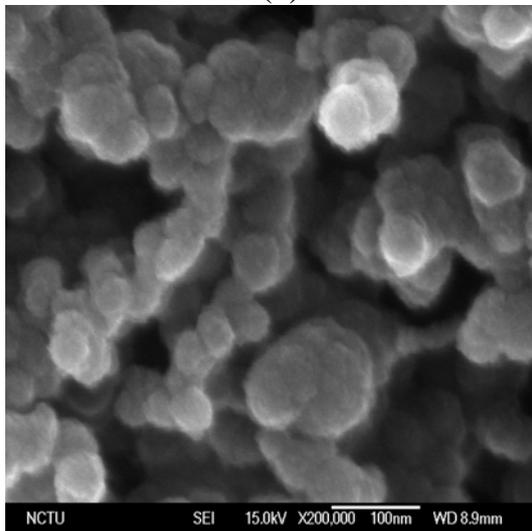
圖 4.24 PtFe 在不同濺鍍時間下之 SEM 圖，2 min：(a)200K，(b)400K；3 min：(c)200K，(d)400K；5 min：(e)200K，(f)400K



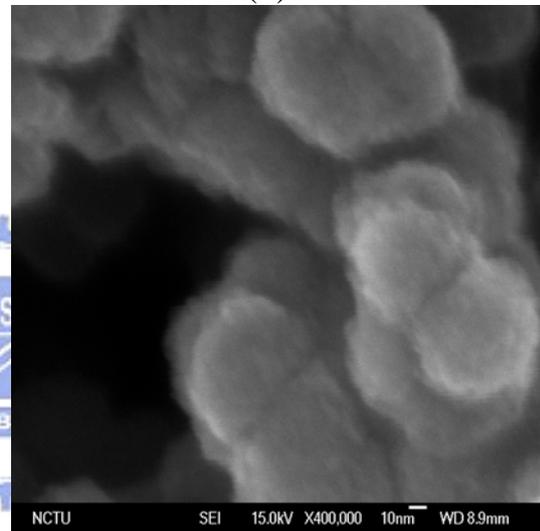
(a)



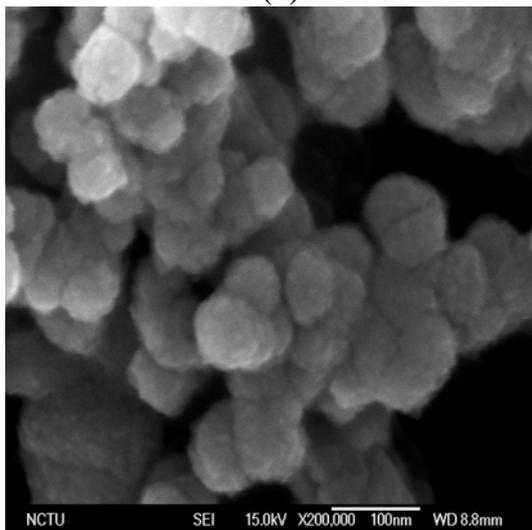
(b)



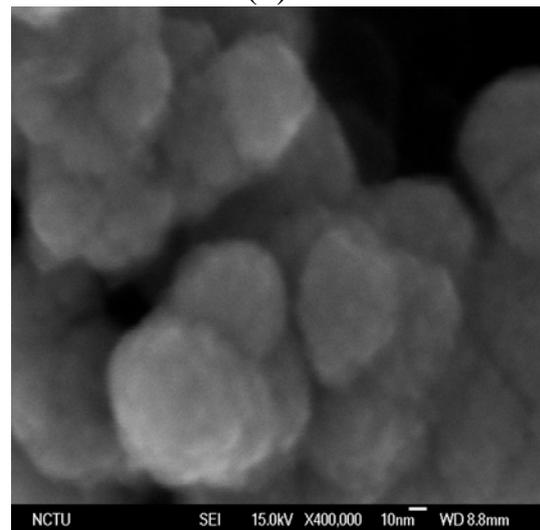
(c)



(d)

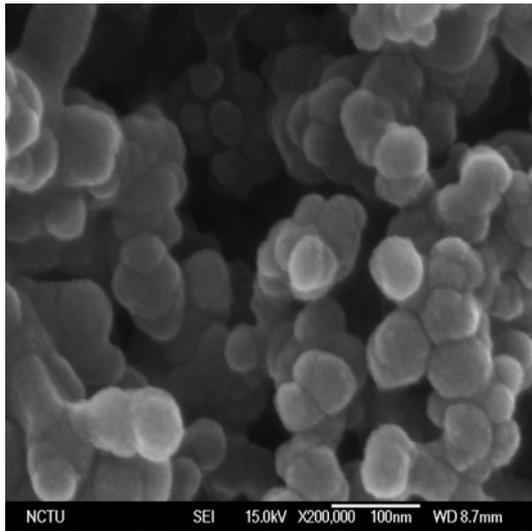


(e)

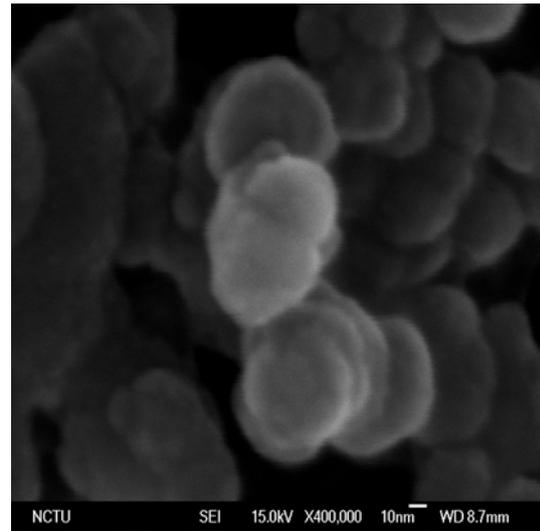


(f)

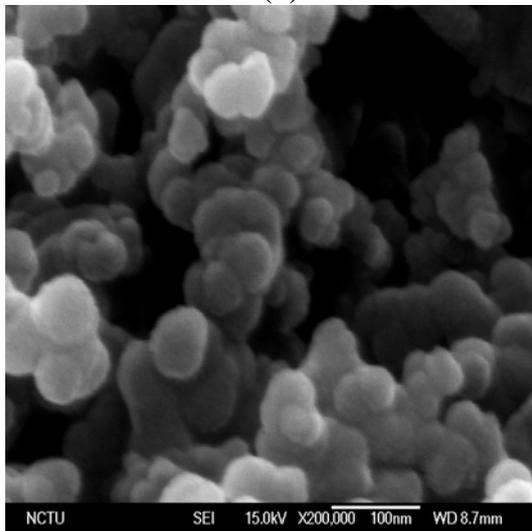
圖 4.25 PtCo 在不同濺鍍時間下之 SEM 圖，2 min：(a)200K，(b)400K；3 min：(c)200K，(d)400K；5 min：(e)200K，(f)400K



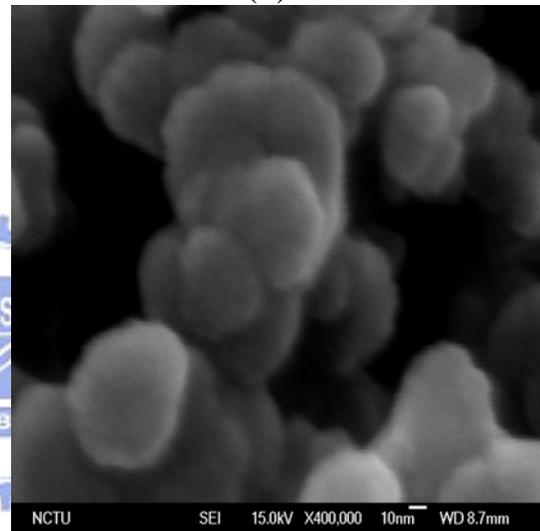
(a)



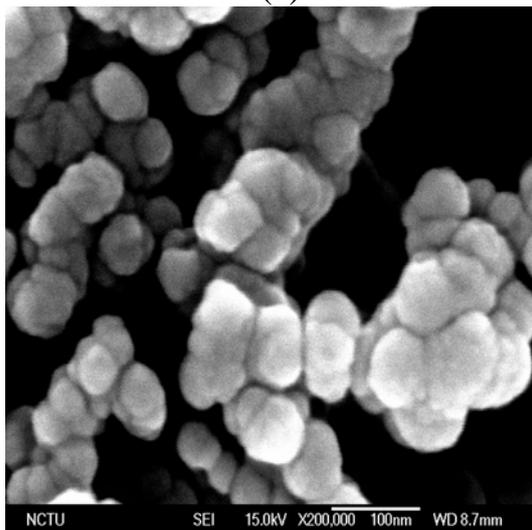
(b)



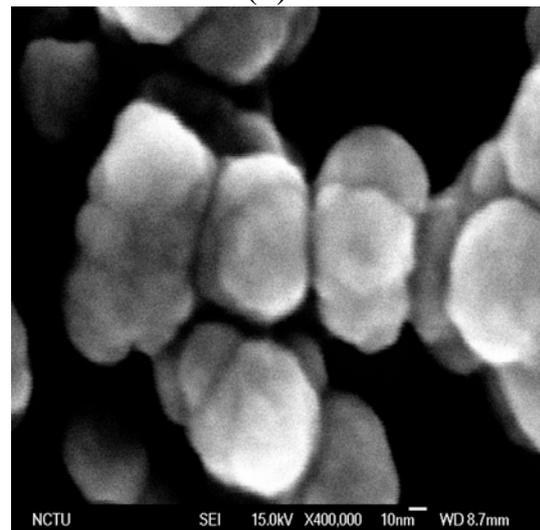
(c)



(d)

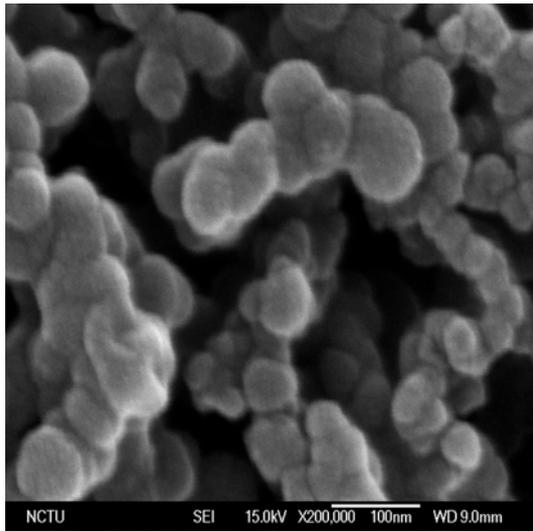


(e)

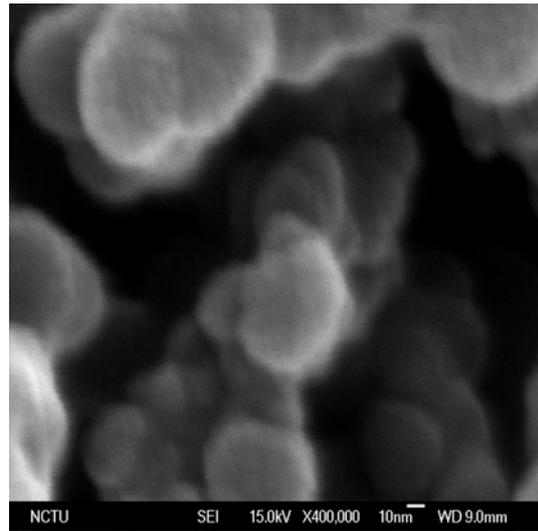


(f)

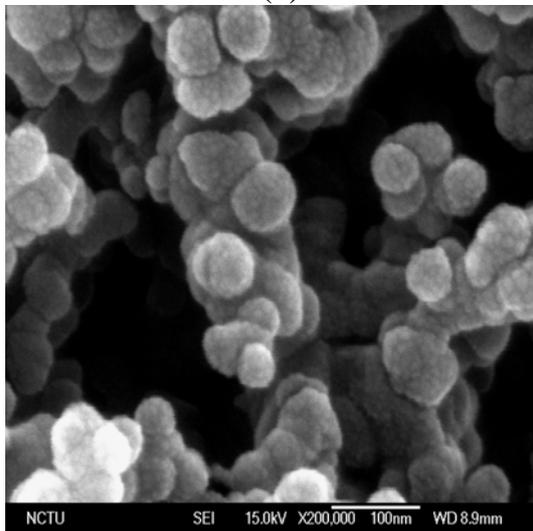
圖 4.26 PtNi 在不同濺鍍時間下之 SEM 圖，2 min：(a)200K，(b)400K；3 min：(c)200K，(d)400K；5 min：(e)200K，(f)400K



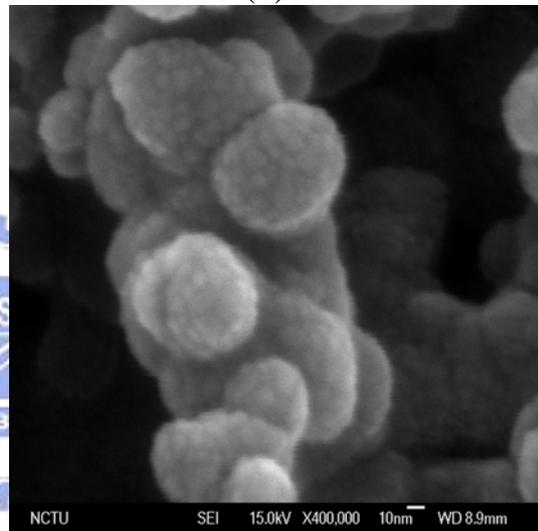
(a)



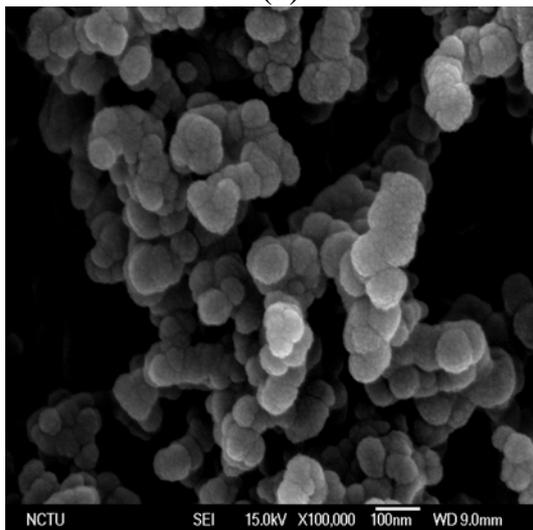
(b)



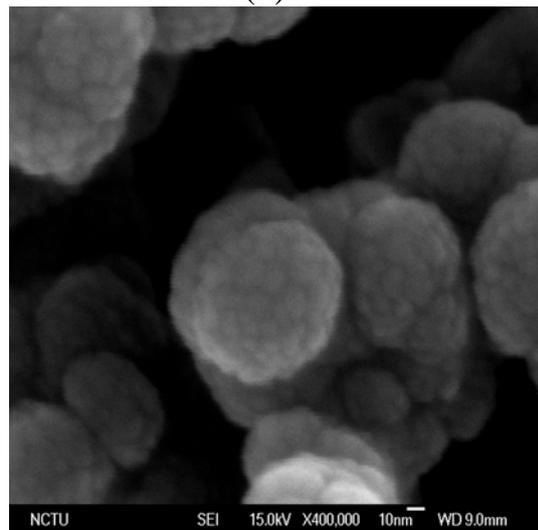
(c)



(d)

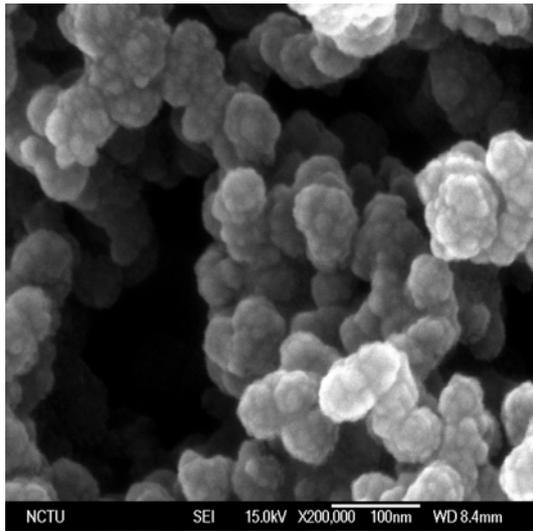


(e)

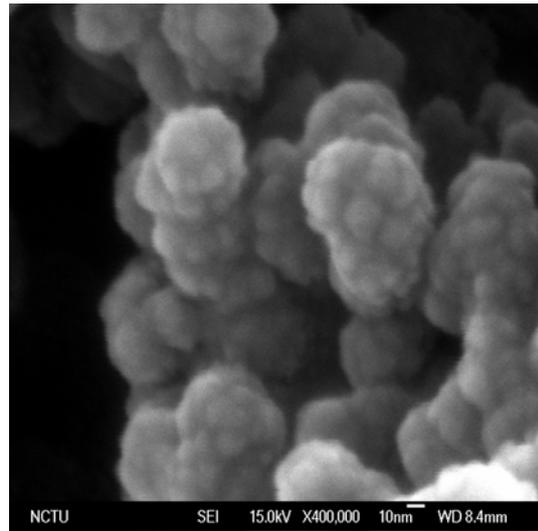


(f)

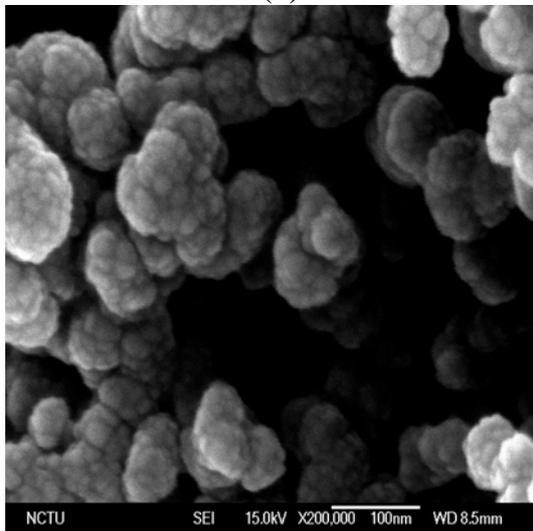
圖 4.27 PtCu 在不同濺鍍時間下之 SEM 圖，2 min：(a)200K，(b)400K；3 min：(c)200K，(d)400K；5 min：(e)200K，(f)400K



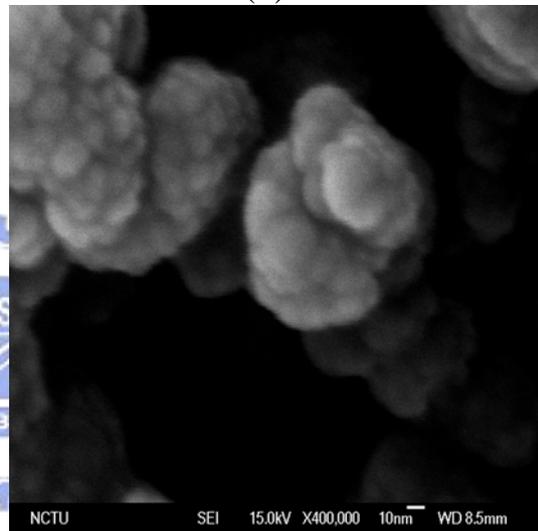
(a)



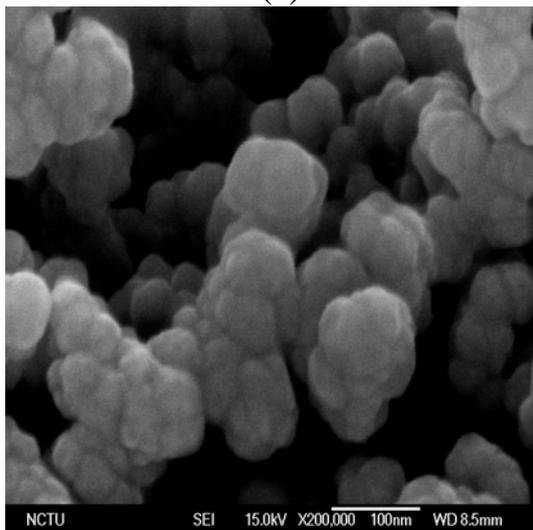
(b)



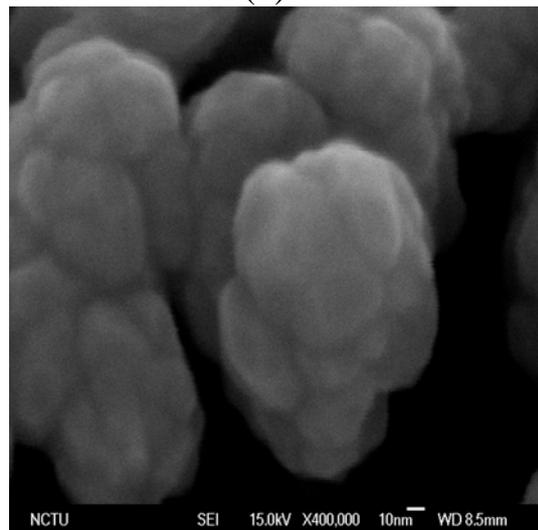
(c)



(d)



(e)



(f)

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

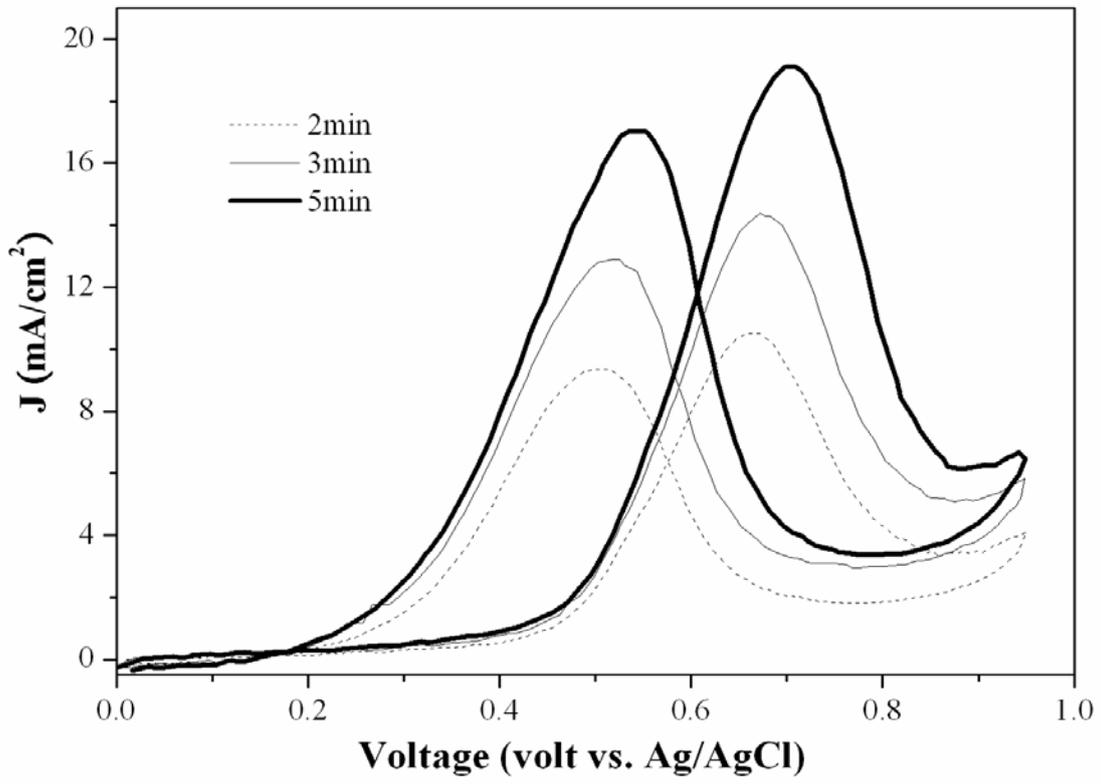


圖 4.29 PtFe 對於不同鍍膜時間之 CV 圖

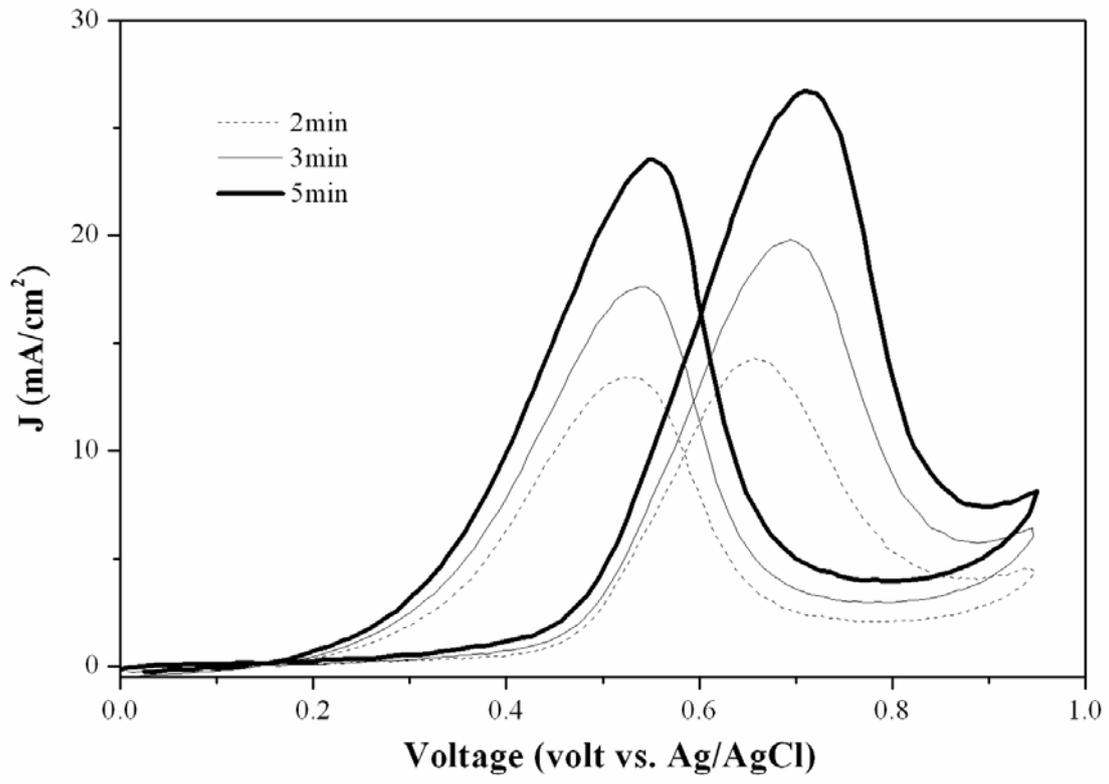


圖 4.30 PtCo 對於不同鍍膜時間之 CV 圖

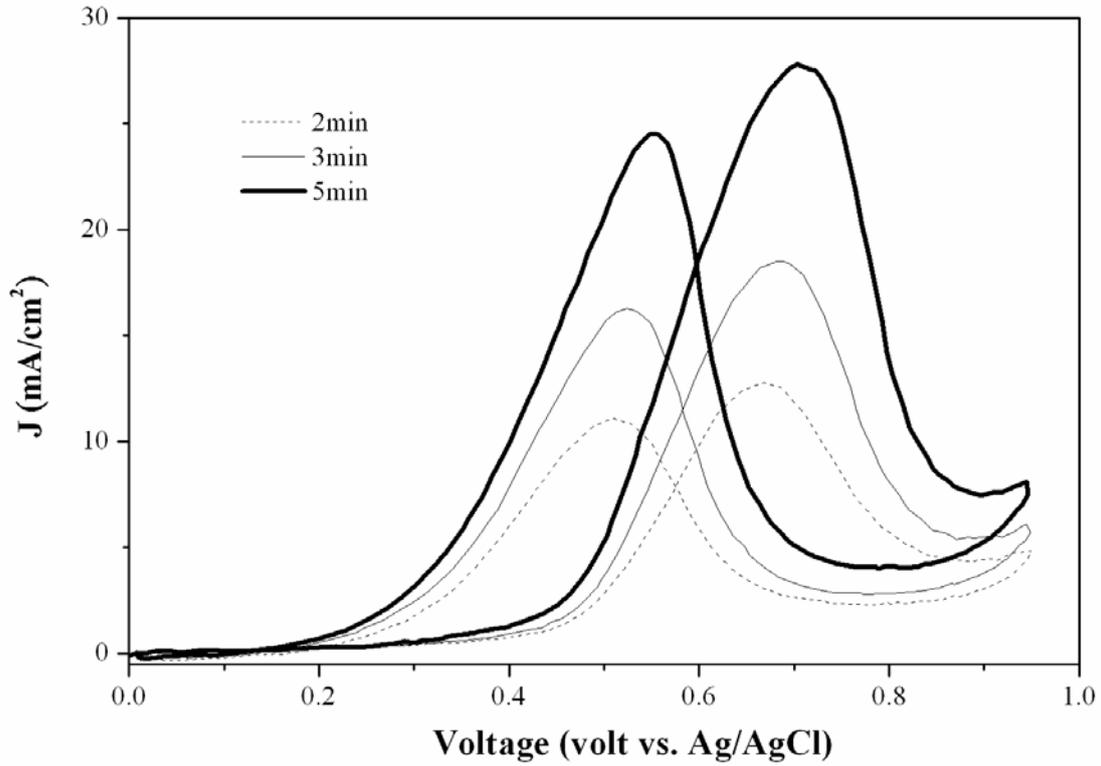


圖 4.31 PtNi 對於不同鍍膜時間之 CV 圖

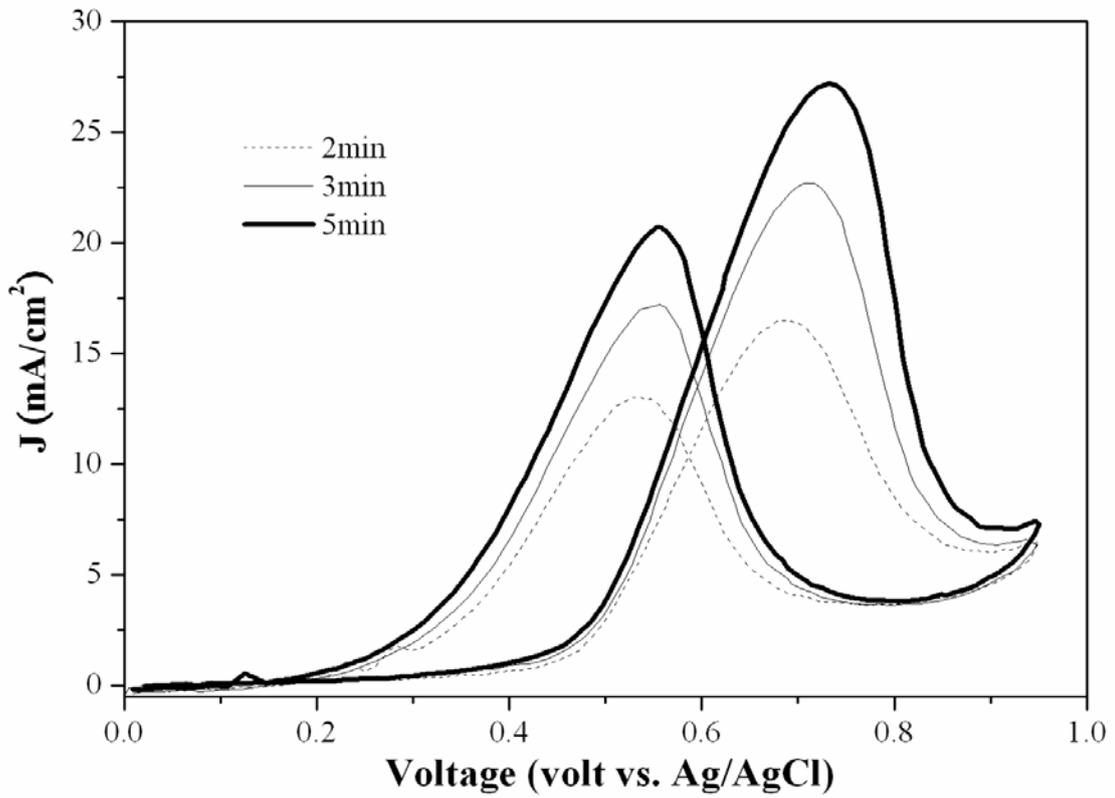


圖 4.32 PtCu 對於不同鍍膜時間之 CV 圖

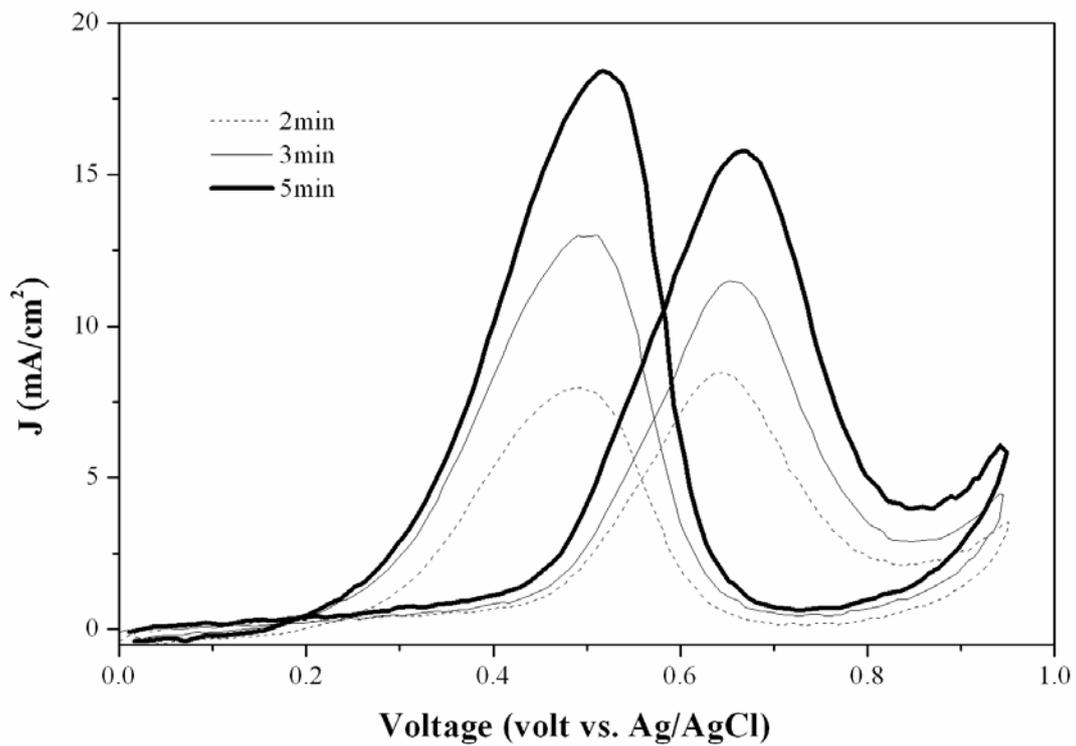


圖 4.33 PtAg 對於不同鍍膜時間之 CV 圖

表 4.6 二元合金種類之 I_f/I_b 與時間關係

合金種類	2 min	3 min	5 min
PtFe	1.12	1.12	1.12
PtCo	1.07	1.13	1.14
PtNi	1.15	1.13	1.13
PtCu	1.27	1.29	1.31
PtAg	1.06	0.88	0.86

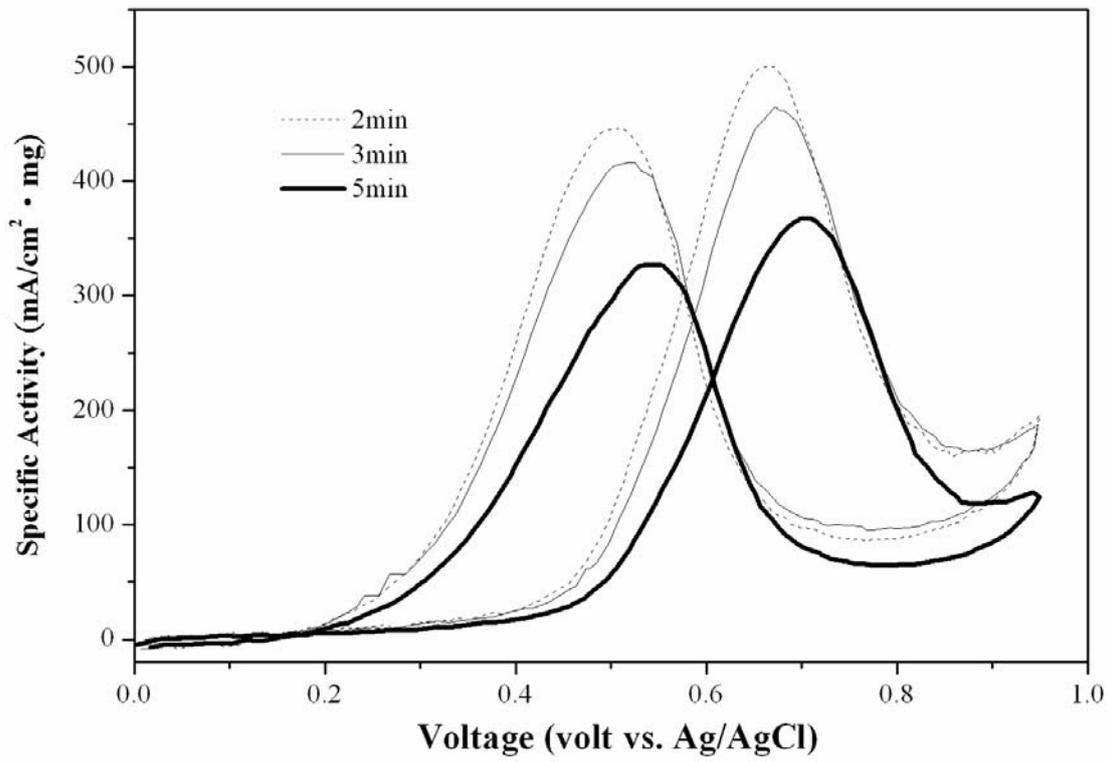


圖 4.34 PtFe 隨鍍膜時間不同之催化活性變化

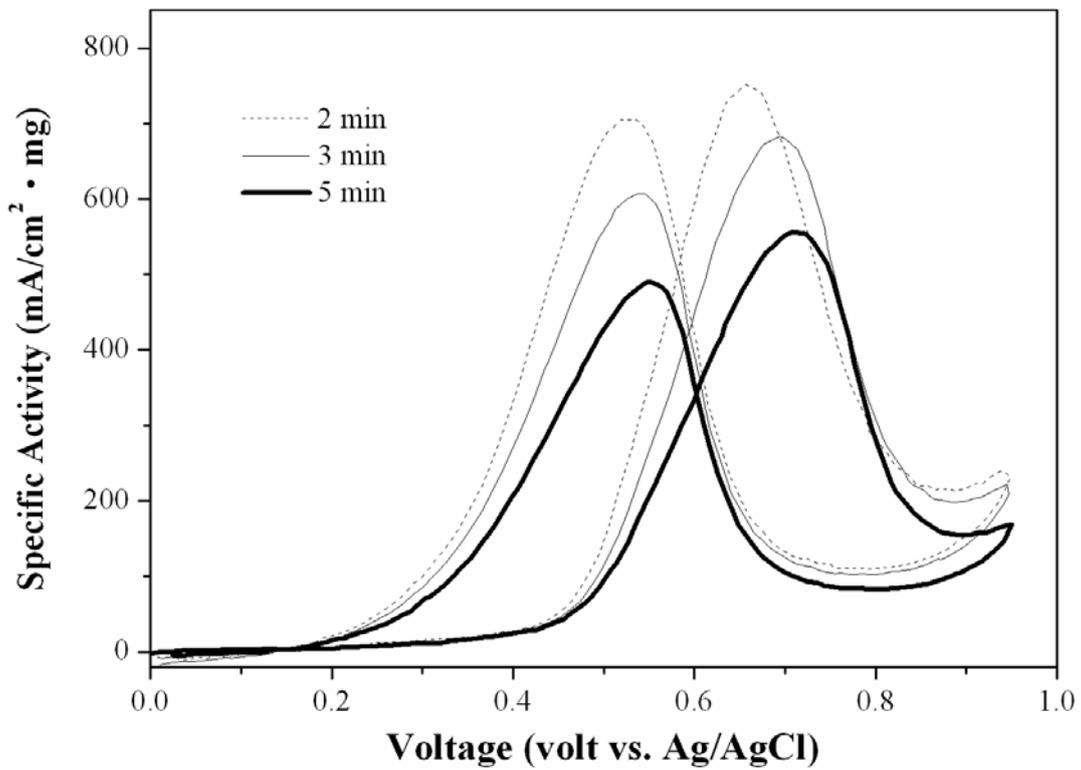


圖 4.35 PtCo 隨鍍膜時間不同之催化活性變化

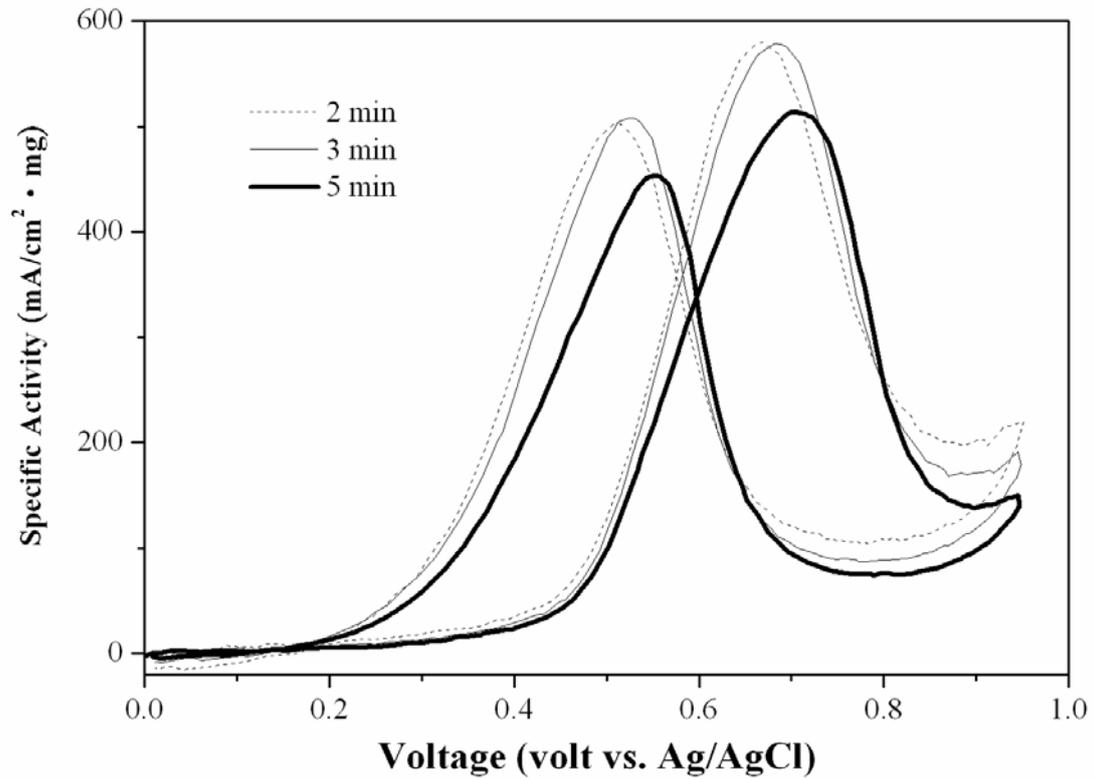


圖 4.36 PtNi 隨鍍膜時間不同之催化活性變化

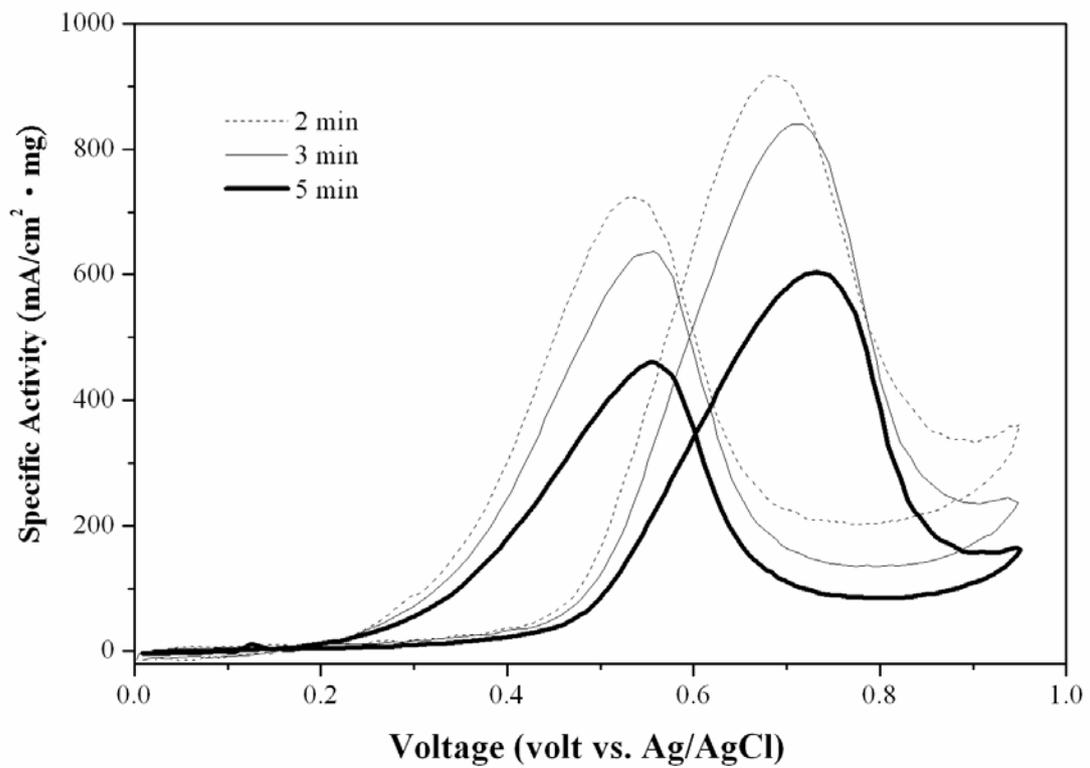


圖 4.37 PtCu 隨鍍膜時間不同之催化活性變化

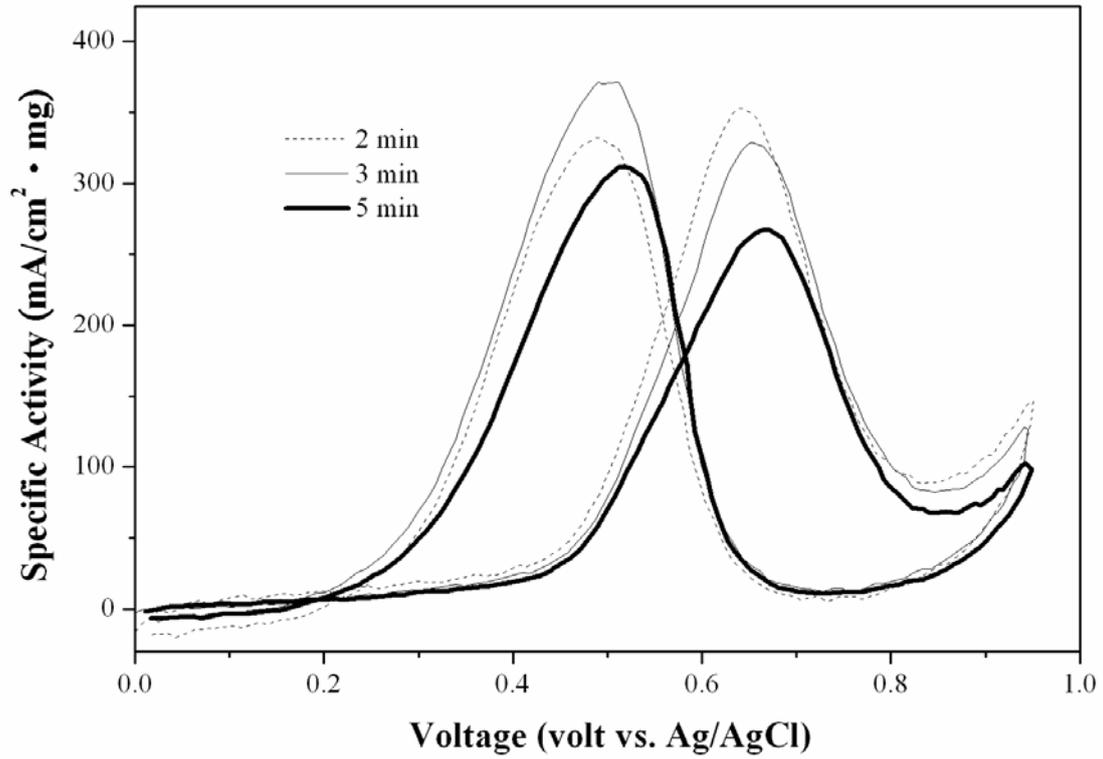


圖 4.38 PtAg 隨鍍膜時間不同之催化活性變化

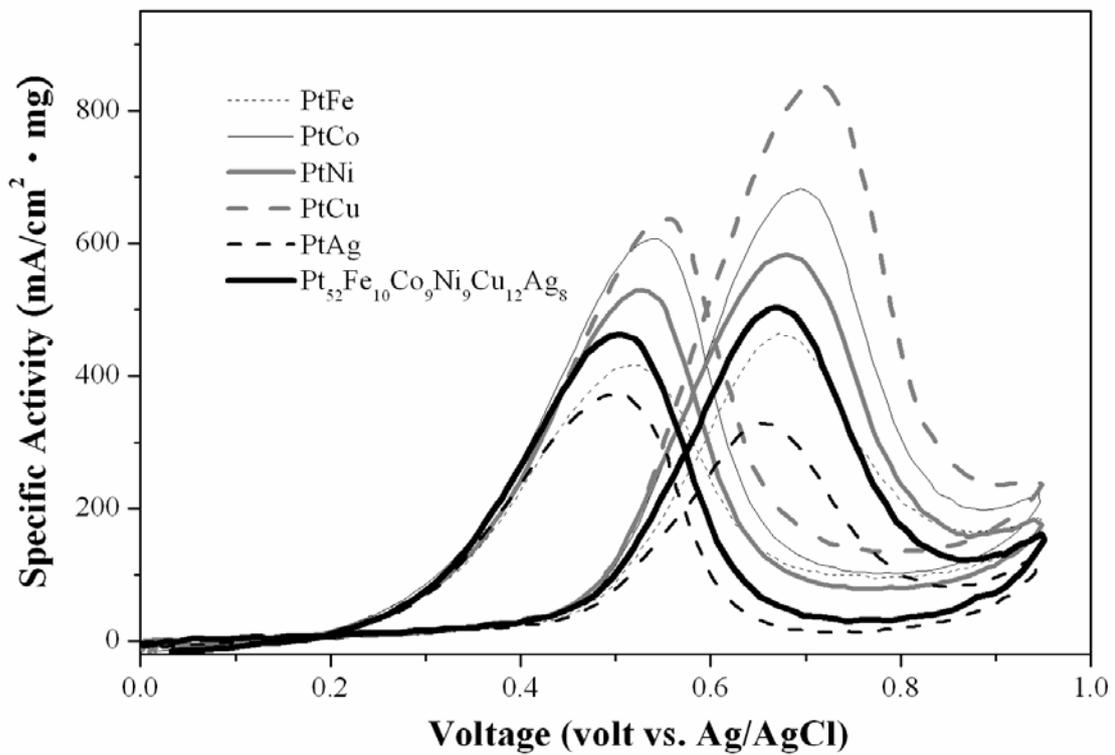


圖 4.39 各二元合金與六元合金($\text{Pt}_{52}\text{Fe}_{10}\text{Co}_9\text{Ni}_9\text{Cu}_{12}\text{Ag}_8$)催化活性比較

表 4.7 鍍膜時間 3 min 之各合金活性比較

合金種類	起始電位 (V)	峰電位 (V)	正向峰電流 I_f (mA/cm ² · mg)	負向峰電流 I_b (mA/cm ² · mg)	I_f/I_b
PtFe	0.196	0.672	464.5	416.1	1.12
PtCo	0.188	0.695	682.8	606.9	1.13
PtNi	0.211	0.682	582.0	530.0	1.10
PtCu	0.163	0.706	840.0	637.7	1.32
PtAg	0.166	0.653	328.6	371.4	0.88
PtFeCoNiCuAg	0.228	0.668	503.5	462.3	1.09

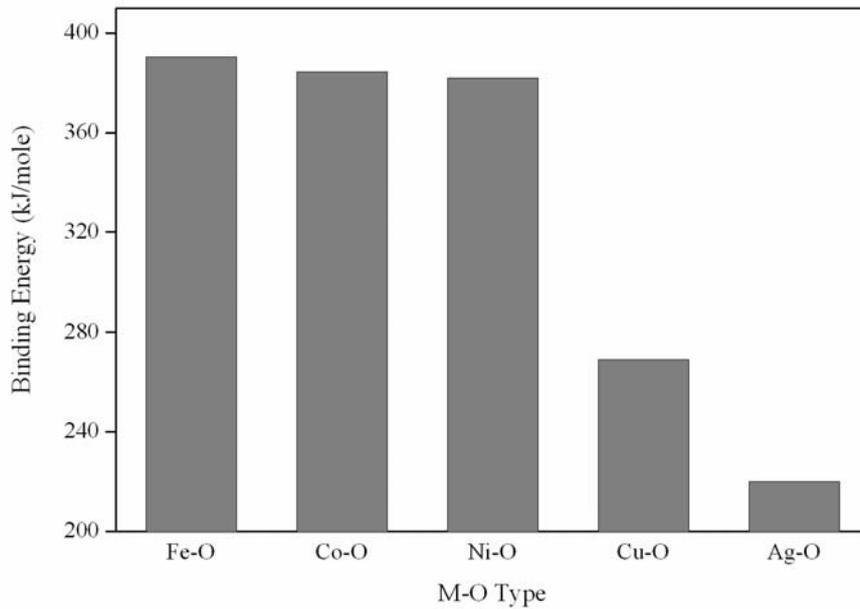


圖 4.40 各金屬-氧(M-O)鍵能比較[59]

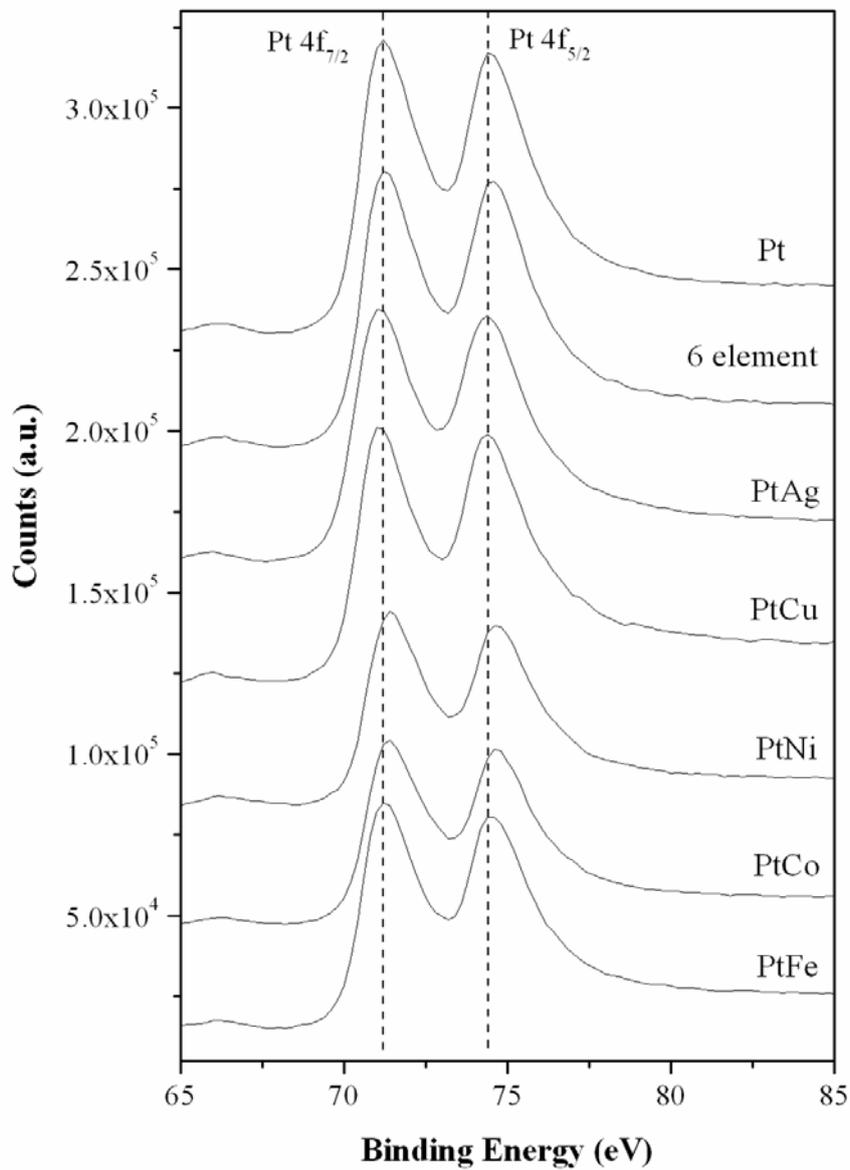


圖 4.41 各二元合金與六元合金(Pt₅₂Fe₁₀Co₉Ni₉Cu₁₂Ag₈)進行XPS之結果

	Pt ₅₂ Fe ₁₀ Co ₉ Ni ₉ Cu ₁₂ Ag ₈	PtFe	PtCo	PtNi	PtCu	PtAg
4f _{5/2} 鍵能位移量	0	0	0.2	0.2	0	0
4f _{7/2} 鍵能位移量	0	0	0.2	0.2	0	0

表 4.8 各種合金中之 Pt 電子能階位移量

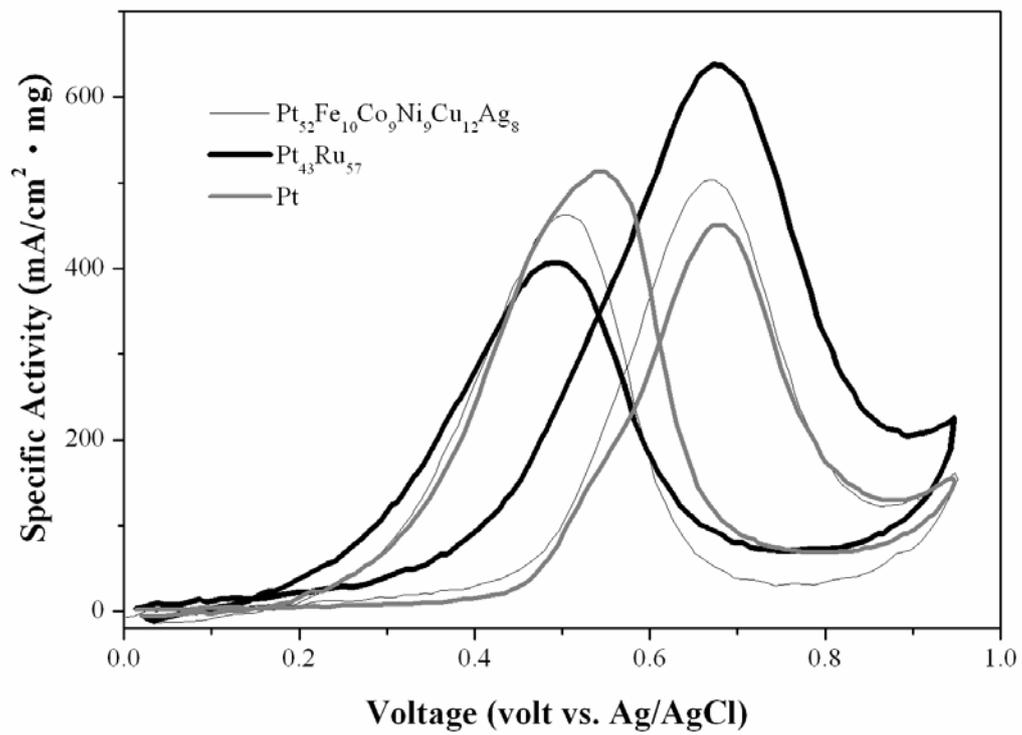


圖 4.42 六元合金與 Pt、PtRu 對於甲醇氧化催化活性之比較

