

## 第五章 結論

1. 本實驗利用濺鍍法製作 $\text{Pt}_{52}\text{Fe}_{10}\text{Co}_9\text{Ni}_9\text{Cu}_{12}\text{Ag}_8$ 作為DMFC的催化層，經由X光繞射分析發現其僅具有fcc之單一固溶相，由EDS進行成分分析之結果經由Boltzmann's hypothesis計算後可知其熵值變化約為 $1.498R$  (J/K mole)，具相當高之亂度增加量。之後使用SEM觀察表面後得知，其在碳黑表面可形成約 $10\text{ nm}$ 大小之顆粒附著，隨沉積時間增加而有顆粒增大，碳黑包覆大小增加之現象。再將鍍膜 $3\text{ min}$ 之結果進行CV測試比較，發現其氧化電流隨掃描圈數增加而上升，並在掃描 $70$ 至 $100$ 圈後達到一穩定值，此乃由於電極受到活化之故。比較不同沉積時間之催化活性後發現，利用濺鍍法所製作之催化合金約具有 $300\sim 600\text{ mA/cm}^2\cdot\text{mg}$ 之催化活性，為一般化學法合成之催化劑之十倍以上，然而隨鍍膜時間增長，內部催化劑之利用率降低，因此有單位質量活性減少之現象產生，且其 $I_f/I_b$ 也隨之降低，此過程可能是由於中間產物可脫附的表面位置減少之故。最後進行多元合金在酸性環境中的穩定度測試結果發現其具有相當高之抗蝕性，並未隨高氧化電位而有溶出之情形。
2. 本實驗之第二部份，是以改變高熵合金中白金含量以進行比較，結果發現在較低白金含量時其結晶性也會隨之降低，但主要仍為fcc固溶相，晶格則隨白金量增加而有所上升。而在SEM觀測催化層表

面之部分，則具有類似的顆粒狀包覆形貌，具有奈米級之直徑大小。電化學測試之部分則可以得知，隨白金所佔原子比例增加，其催化活性也在約 50 %時達到最大值，之後則有降低之趨勢，此與過去研究 PtRu 所得之結論有一致之結論。

3. 最後將六元合金與二元合金Pt-M (M=Fe、Co、Ni、Cu、Ag)進行比較，發現二元合金雖具有相同之fcc相，然而在碳黑表面之覆蓋行為卻有所差異，其中PtAg容易形成大顆粒狀的包覆，造成之後的催化活性比較中，其具有最低之單位質量催化活性，另除PtNi具有不明顯之表面起伏之外，其餘三種合金均具有如多元合金般之顆粒狀包覆。另外經由電化學測試比較結果發現，對於甲醇氧化之催化活性大小依序為PtCu > PtCo > PtNi > PtFeCoNiCuAg > PtFe > PtAg，PtCu除具有最佳之催化活性外，也有最高之 $I_f/I_b$ ，顯示其抗毒化效率良好，然而其氧化峰有偏高之現象。PtFe、PtCo、PtNi具有相近之 $I_f/I_b$ ，推測此乃由於其M-O鍵結能量相近之故，而具最低鍵能之Ag-O則有最低之 $I_f/I_b$ ，此即造成其毒化現象嚴重之原因。六元合金在本研究的各項比較中，均具有介於各種合金間之特性，顯出其多元成分間彼此造成之混合效應之影響，此行為則有待日後之更深入之研究釐清，而研究結果發現PtFeCoNiCuAg (Pt= 52%) 六元合金之催化活性與抗毒化特性均介於Pt與PtRu之間。