



非奈晶三合一材料之製程與應用

總計劃編號：NSC89-2216-E-034-013

執行期間：89年8月1日至90年7月31日

主持人：李豐明(fmlee@staff.pccu.edu.tw)

文化大學材料科學與製造研究所

子計劃及主持人：

子計劃一：非奈晶材料之化學與催化性質探討 主持人：李豐明

子計劃二：非奈晶材料之機電性質探討 主持人：曾文甲

子計劃三：非奈晶材料之機制與分析 主持人：曹春暉

(子計劃一延長執行期限至90年12月31日)

一、中文摘要(Amorphous-Nano-Crystalline, ANC Materials)

本整合型計劃以「非奈晶三合一」的新名詞為材料，研究非晶，奈米顆粒和結晶三種型態材料共存下之一些新穎或特異性質與應用。本研究希望通過這三種材料的適當結合發揮各材料之優點並抵銷一些本質上的缺點，而達到近乎理想的新材料。

為達到上述新材料的獲得，將此研究分為三個子計劃進行：第一個子計劃偏重非奈晶之化學及催化功能從兩個方向(1)燃料電池，PEMFC(質子交換膜FC)及DMFC(直接甲醇型)，較小型也較低溫操作的兩種電池電極的材料；(2)以奈米顆粒的TiO₂為觸媒處理織物使其發揮反皸及自我消毒之特殊功能。

第二個子計劃針對機電性質也分兩個進行：

- (1) 非奈晶材料之抗腐蝕特性之測試與比較；
- (2) 奈米晶超微粉體在非晶系高分子材料系統中的分散，流變懸浮體之降伏應力等機械特性之研究。

第三個子計劃探討非奈晶Pt₆₀Ni₁₅P₂₅薄帶之潛變性質，進而分析其非牛頓行為及“stress-overshoot”現象，希望能引伸至非奈晶材料共有之特性機制。另外，也從事一連串之熱能分析(DSC)比較潛變實驗所得結果。

可見奈米級顆粒在非晶基材或膠狀基材內的特異行為以及在曝

露表面之電催化與光催化功能正是本整合計劃的共同研究目標。子計劃一針對 Ni-40Zr(Nb)-3Pt 及 Pt₆₀ Ni₁₅ P₂₅ 非奈晶薄帶的浸蝕與 Pt 顆粒分佈已有初步實驗結果。同時也從事氧化鋁蜂巢和 Pt 顆粒的催化實驗。預期於第二年度內必有突破性電極材料之開發。以奈米 TiO₂ 粉體催化織物使其發揮反皺效果之實驗已有顯著結果，並已先後發表三篇論文〔1, 2, 3〕子計劃二的鎳粉流變及懸浮的實驗也有相當進展。〔4, 5〕惟關於奈米級(90nm)鎳粉方面的數據尚需加強。腐蝕實驗已有初步數據，惟因非奈晶薄帶材料之表面缺陷(龜裂或空孔)太多，需要拋光及修整的前處理。

子計劃三的非奈晶薄帶之非線性行為與結構參數(fictive stress)的發現可謂本計劃顯著貢獻之部分〔6, 7, 8〕。惟關於等應力下之

潛變實驗尚需加速推行，以建立非奈晶在高溫應力，應變的作用下所特有之行為機制之模型。

實驗結果：第一年的工作總因為準備多於實驗，設備的齊全也需要一段時間，致使實驗結果難達完整。雖然如此，迄今已有一些值得報告的結果。

- 一、燃料電池 PEMFC 的電極材料，已得到 Ni-40Zr-3Pt 的非晶薄帶。薄帶只有 3~4mm 寬，~20 μm 厚。HF 化學浸蝕的實驗尚在進行中，目前所遭遇問題是薄帶太窄，表面不夠光滑而且各種缺陷，特別是裂縫多，致使浸蝕時容易斷裂。
- 二、陽極處理鋁箔的實驗有所進展，蜂巢構造之氧化鋁膜只能得到小面積，離所需面積，2.5x 2.5 cm，尚有一段距離。
- 三、直接利用 Anodics 產品之氧化鋁之濾片想法灌入 HPtCl₃ 溶液得到 Pt 奈米粒之分佈可謂另一種電極製造法。目前仍積極進行中。
- 四、為觀察奈米級尺寸材料，本院已購得並已安裝高析度場發性電子顯微鏡。今後可觀察小至~2.0nm 之尺寸。
- 五、以 TiO₂ 奈米粉末，6~20nm φ，前處理織物使其成為反皺布料之實驗也已獲得相當如期的結果。此一研究群已先後發表 4~5 篇論文。
- 六、以物理與數字背景所建立的電極材料模擬工作，將由陳宏欣研一

- 學生負責設計，計算。將來的模型 (model) 將包括三維的白金 (Pt) 分佈。
- 七、非奈晶薄帶材料 $\text{Ni}_{69}\text{Cr}_6\text{Fe}_2\text{B}_{14}\text{Si}_8$ 之抗腐蝕實驗也已進行至一個階段，依照 ATSM G36 的規格浸蝕於氯化鎂沸液 (MgCl_2 Boiling Solution) 四星期之結果顯示少數有凹孔出現以外皆保持抗腐蝕特性。為比較其他抗腐材料，特取得 Inconel 600 ($\text{Ni}_{72}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_7\text{Nb}_5\text{Ta}$) 合金，同時實驗。固然後者完全抗拒腐蝕。
- 八、奈米餘粉之流變性質探討已得到相當數據。一系列之熱分析，包括 TGA 和 DTA 分析，顯示：
- (a) 鎳粉氧化擴散已重量增加量測時 300°C 以下為直線增值， 500°C 以上明顯呈非線性變化。
- (b) 其機制主要由於所含少量 Cr 形成鎳鉻氧化物， NiCr_2O_4 所致。
- 九、鎳粉帖華醇 (α -Terpineol) 中形成複合懸浮體的行為呈現黏度隨切速率 (shear rate) 而下降的傾勢。尤其在低切速率 ($< 100\text{S}^{-1}$) 下呈現剪切變薄的特性。
- 十、相對黏度 (η_r) 在固含量 $\phi > 0.07$ 時顯著增加，而最大固含量值預測為 $\phi_{\max} = 0.113$ 。
- 十一、碎形結構 (Fractal) 之適用性：以碎形次元 D_f 的大小來論，可求得 $D_f = 2.13$ 。此值高於典型 RCLA (Reaction Cluster limited Aggregation) 模式下之 $D_f = 2.0$ 。
- 十二、所謂非奈晶的 stress over-shoot 問題是由非線性黏彈性行為。其機制剪應力速率增加所帶來的糾結 (entanglement) 減少現象。
- 十三、另一個特別現象是結構參數應力， σ_f (fictive stress, σ_f) 的問題。所謂結構參數以應力表達時， σ_f 與鬆弛時間比 (T_f/T_N) 及相對黏性比 (η_f/η_N) 有密切關係。(f 和 N 分別代表在等應變速率和牛頓流變狀態下的變化)
- 十四、本子計畫仍需針對固定應力作用下非晶材料之非線性黏塑性變形問題。
- 十五、熱分析結果將 $\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$ 之 T_g ， T_g^* 和 T_x 在不同升溫速率下數值求得為：484k，497k 及 554k (在 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫下)。
- 十六、在室溫下 $\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$ 的拉伸試驗顯示：沒有降伏現象，而楊氏

係數為 50GPa。

結論：奈米顆粒在非晶或膠體基材內的特異性質近年來引起材料學界的注意。本整合型計畫可為國內從事奈米材料或奈米結構材料的洪流中少數以非晶及膠體為基材研究其特性的計劃之一，本計畫之涵蓋 機械特性（黏塑性），流體特性（流變與懸伏性），化學特性（抗腐蝕、催化功能），電催化特性（電極氧化與還原）及光催化特性（織物改進）等等領域的研究與應用。一年來的成果已經看到一些可觀，甚至突破性的結果。相信在第三年度的努力將有更令人欣慰的收穫。

參考資料

- 1、李豐明、王權泉、陳建智、張軒鵬、廖月禎，奈米 TiO₂ 經子外線催化不同多元竣酸之棉織物無甲醛防皺加工之研究。第十七屆纖維科技研討會 p. 21，2001
- 2、李豐明、王權泉、陳建智、賴連福、陳君妮，奈米 TiO₂ 經 uv 光催化原來酸酐與檸檬酸混合液之棉織物無甲醛防皺加工研究。同上 p. 25，2001
- 3、李豐明、王權泉、陳建智等，奈米 TiO₂ 以 uv 光催化不同翔酸混合液對棉織物無甲醛防皺加工，華岡工程學報，第十五期 p. 267，2001
- 4、W. J. Tseng and C-N Chen, J. Mater. Sci Eng. A, in review.
- 5、陳俊男、曾文甲，2001 年材料年會會議論文 p. 03~69，p. 03~93。
- 6、H. S. Chen, H. Kato and A. Inoue, submitted to Japan J. Appl. Phys.
- 7、H. Kato, A. Inoue and H. S. Chen, submitted to Trans. JIM.