

第二章 文獻回顧

2.1 燃料電池

2.1.1 燃料電池工作原理

燃料電池首先是由 Grove W. 在 1839 年做出[2]，其利用電源電解水使其產生氫氣與氧氣，並據此做出氣體的伏塔電池，並將電源轉換為安培計量測其電流。其中氫、氧兩種氣體將會重新結合成水並且放出電能與熱能。如圖 2.1 所示，為一個典型的酸性電解液燃料電池示意圖，陽極與陰極分別負責供應氫氣與氧氣，並且中間夾層為一僅允許氫離子通過的質子交換膜。

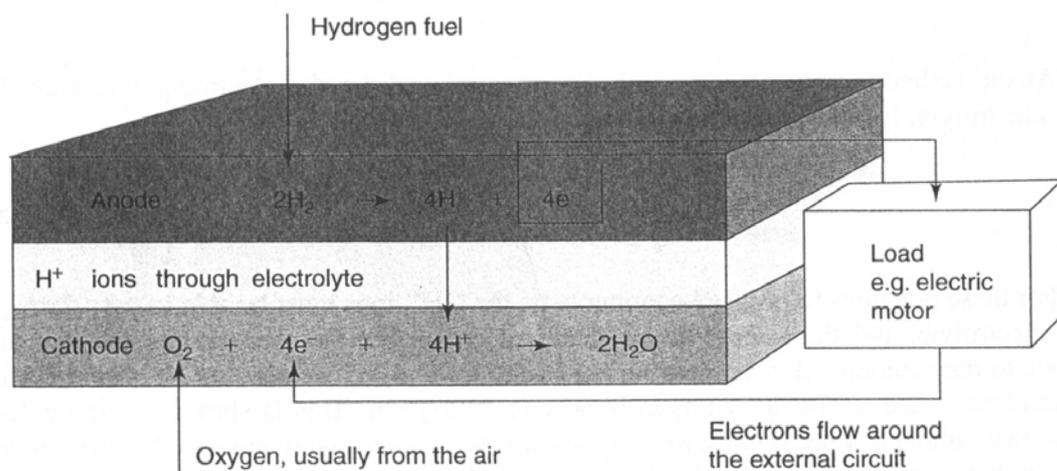


圖 2.1 酸性電解液燃料電池示意圖[2]

2.1.2 燃料電池分類

燃料電池可依其所使用之電解液與操作溫度做為分類：

(1) 低溫燃料電池($<150^{\circ}\text{C}$)：有直接甲醇燃料電池(DMFC)，質子交換膜燃料電池(PEMFC)，鹼性燃料電池(AFC)等。

(2) 中溫燃料電池：包含磷酸燃料電池。

(3) 高溫燃料電池：熔融碳酸鹽燃料電池，固態氧化物燃料電池等。

燃料電池與傳統之能量儲存方式比較起來，具有較高的能量轉換效率、且低污染性、使用壽命長及安靜等優點。目前已被提出於汽車、小型摩托車、自行車、備用電源、攜帶式電源及飛機上使用。幾種類型的燃料電池及其應用被列在表 2.1 中[2]。

表 2.1 各種類型燃料電池的應用[2]

電池種類	傳導離子	操作溫度	應用
鹼性(AFC)	OH^-	RT~ 90°C	用於太空飛行器，如阿波羅太空船
質子交換膜(PEMFC)	H^+	RT~ 90°C	交通工具、汽車等應用，低功率之熱電混合系統
直接甲醇(DMFC)	H^+	RT~ 130°C	用於可攜式電子產品，可長時間使用
磷酸(PAFC)	H^+	$180\sim 205^{\circ}\text{C}$	大部分用於 200 kW 之熱電混合系統
熔融碳酸鹽(MCFC)	CO_3^{2-}	$\sim 650^{\circ}\text{C}$	中高功率之熱電混合系統，可達數百萬瓦特(MW)
固態氧化物(SOFC)	O^{2-}	$800\sim 1000^{\circ}\text{C}$	適用於各種熱電混合系統，範圍 2 kW 至數 MW

2.2 直接甲醇燃料電池(DMFC)

2.2.1 直接甲醇燃料電池操作原理

質子交換膜燃料電池與直接甲醇燃料電池由於其能量轉換效率良好及無污染性，被視為是有潛力的能量供應方式。而質子交換膜燃料電池須使用氫氣作為其燃料來源，因此必需使用壓縮氣體鋼瓶或液態之碳氫化合物轉化成氫之裝置(reformer)，因此具有安全與體積上之疑慮。

直接甲醇燃料電池包含三相反應：甲醇燃料及氧氣的供應、電極以及電解質之間的反應，直接甲醇燃料電池之結構如圖 2.2 所示。其電極組(Electrode Assembly)部分一般由四個部份組成[3]：(1)集電網：用來傳導反應所得之電流，另有雙極板等可作為多個電池串聯的較佳選擇。其一端連接陰極，另一端連接另一電池之陽極，並且本身具有

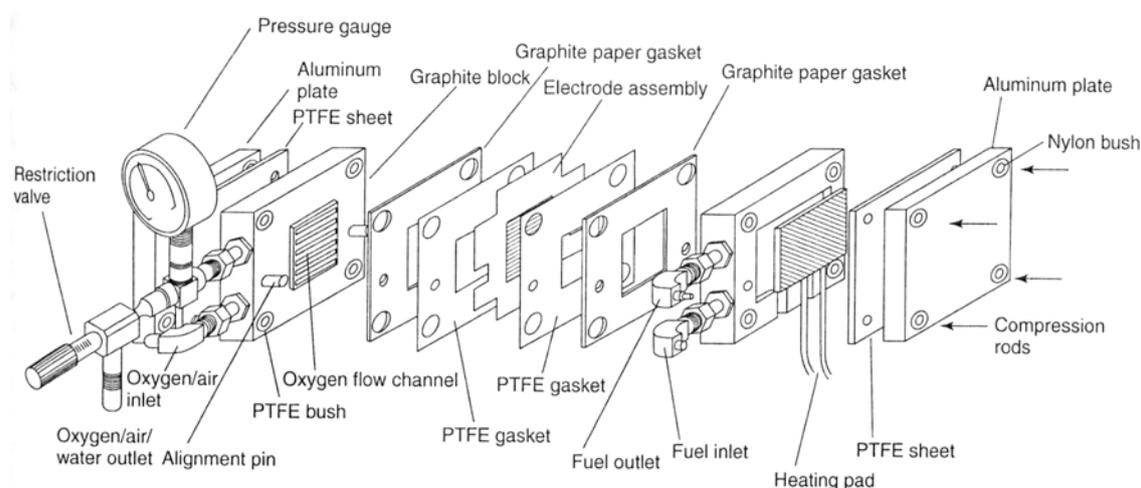
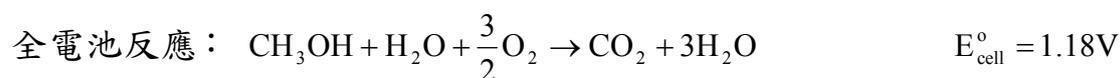
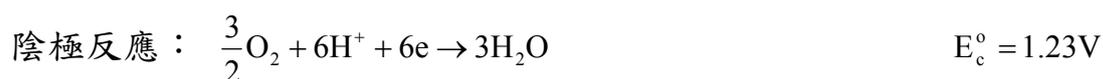


圖 2.2 甲醇燃料電池系統[3]

可流通供給陰陽兩極所需氣體與燃料之功能，目前選用之材料主要以石墨與不銹鋼板為主，迄今也有眾多在燃料供應流道設計部分之研究。(2)擴散層：主要功能為讓燃料可以擴散至催化層，並兼具固定催化劑在質子交換膜上之功能，若燃料與電解質為異相介面，則此層與催化層之介面間還需具有親水/疏水之功能。(3)催化層：此層作用在於降低反應所需之活化能，並且加速反應進行，所選用催化劑之標準一般要有高活性、高反應面積、高穩定性、價格低廉等等。(4)質子交換膜：用來傳導陽極反應產生的質子到陰極，並與陰極反應物作用以維持反應持續進行。

直接甲醇燃料電池由熱力學決定可得之最大電位為 1.18 V(在 25°C)，其兩極的半反應分別為[1]：



雖然直接甲醇燃料電池比起質子交換膜燃料電池有其優勢，像是不需要複雜的濕潤化及熱管理等硬體系統，也不需要將液態碳氫化合物轉換成氫之轉化器，能夠有效減低重量與體積，且沒有多餘能量耗損。然而直接甲醇燃料電池尚存在有以下幾項問題：

(1)陽極所使用燃料甲醇氧化的速率比氫氣慢，造成效率降低。

(2)使用質子交換膜做為電解液，但也會吸收甲醇並且到達陰極端，產生混合電位，造成開路電壓降低。

(3)所使用之觸媒可能被毒化之問題。

因此若要解決直接甲醇燃料電池效能之問題，必須使用一具有高甲醇氧化效率之催化劑，以及高質子傳導性、低甲醇穿透率之薄膜做為其電解液。

2.2.2 甲醇在白金電極上之反應途徑

由於直接甲醇燃料電池之效能被其低甲醇氧化活性所限制，因此對於在酸性介質中的甲醇氧化，以白金為主之合金被認為是用來打斷 C-H 及 C-O 鍵結之最佳催化劑。甲醇形成 CO₂ 的熱力學平衡電位約為 0.046 V，然而由於動力學上的限制使其電位偏離了數百毫伏特 [3]，一般而言，白金上的主要反應機制可分為兩個階段(圖 2.3)：

(1) 甲醇的脫氫反應：此反應與甲醇的吸附數量有關，甲醇不能取代氫吸附在白金表面上，因此反應只能在大於約 0.2 V (vs. RHE) 的氫脫附反應後才能進行(x 表示吸附之白金位置)：





(2) 中間產物的氧化：此反應須伴隨著分解 H_2O 以產生含氧物來繼續

反應，對於白金表面此電位需大於 0.4- 0.45 V (vs. RHE)：



或

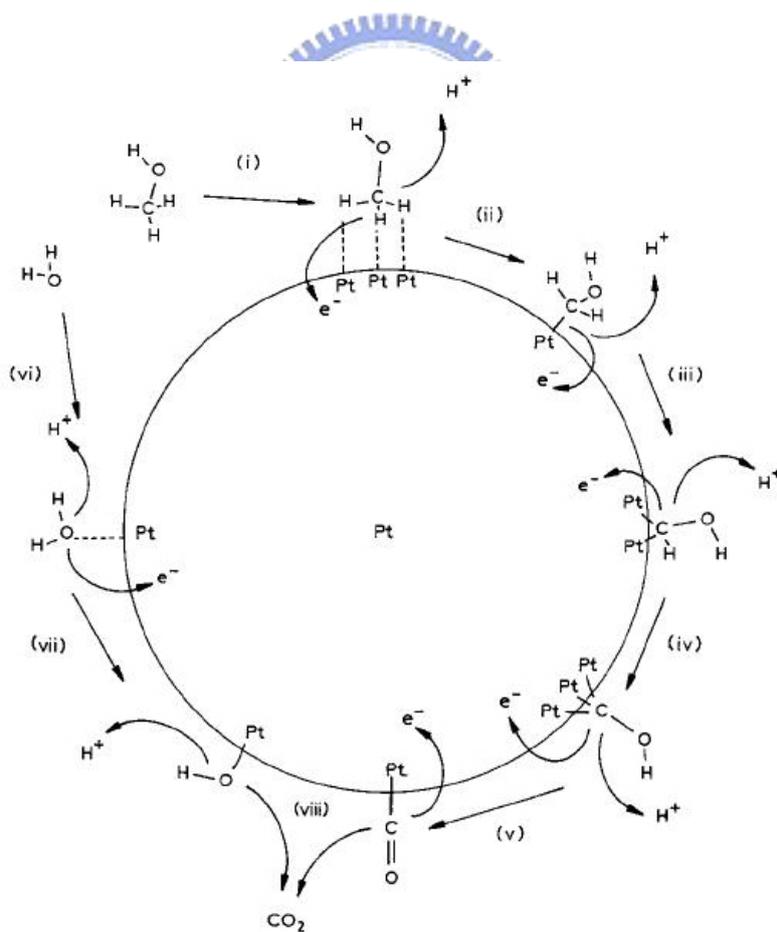


圖 2.3 甲醇在白金上的反應路徑[1]

根據 E. Herrero 等人[4]在 1994 年時，對白金的幾個低階面進行甲醇氧化測試之結果發現，白金的(110)為最具催化活性之面，而(111)則相對的較不具有催化性，然而相對於此，CO 毒化現象在過氯酸環境中的(110)面最為明顯，在磷酸中的(111)面最慢被毒化。

另外，在 2001 年時，Y. Zhu 等人[5]利用原位全反射式傅立葉轉換紅外線光譜儀(In-situ ATR-FTIR)研究甲醇氧化之中間產物，並據此推演出甲醇在白金上之氧化過程，及其各項中間產物的作用，如大約在 50 mV (vs. RHE)時，甲醇部份分解所得的 Pt-CO_L (線性吸附)及 Pt-CO_B (橋狀吸附)就已部份分占據白金表面，而在 50- 200 mV 時，由於氫氣的脫附使白金表面產生空位， Pt-CO_L 逐漸變成 Pt-CO_B ，而在大於 200 mV 後，Pt 上的 CO 又傾向於以 Pt-CO_L 形式吸附，因此本來所 Pt-CO_B 占據的第二個白金表面位置便會被釋放出來，讓水分子得以吸附在 Pt 上，而與周圍吸附的 Pt-CO_L 進一步完全反應形成 CO_2 脫離表面，其整體反應如圖 2.4 所示。

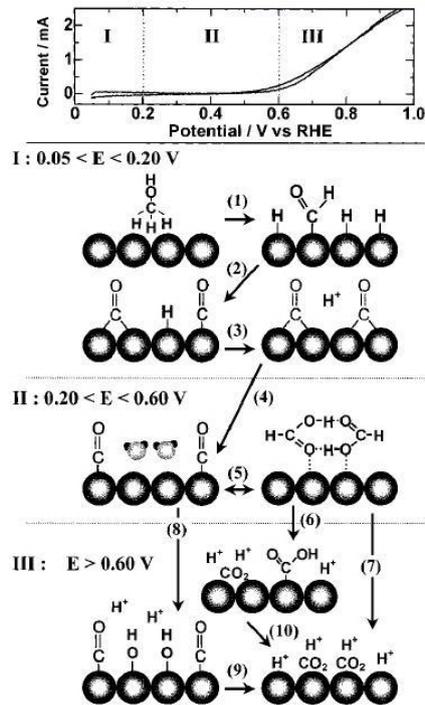


圖 2.4 利用 ATR-FTIR 研究所得甲醇在不同電位下 Pt 上的反應[5]

由研究結果得知，雖然甲醇氧化之中間產物眾多，但其中以 Pt-CO_L 具有較強鍵結，故不易在低電位下脫附，此結果會佔據白金表面之位置並阻止之後的甲醇氧化反應，造成催化劑被毒化之現象。因此目前可藉由添加第二種元素幫助第二階段反應的進行，此類二元合金觸媒一般具有以下三類功能[6]：(1) 雙功能效應 (Bifunctional Effects)：此二元合金觸媒可提供速率決定步驟中所需原子之吸附位置，使其更易吸附於表面上。如 Watanabe 及 Motto 等人[7] 研究所提，在 Pt 中添加 Ru 可促進甲醇之氧化，其中 Pt 扮演著將甲醇分解成化學吸附態的 CO，而 Ru 則負責提供含氧物吸附之位置，並進一步將 CO 氧化成 CO_2 。(2) 電子效應 (Ligand or Electronic Effect)：在此類型

中，第二種元素可直接或間接改變主要元素的電子組態，造成毒化物質的吸附能減小，有降低毒化物質覆蓋率且促進反應進行之效果。P. Waszczuk 等人[8]的研究中。發現對 PtRu 而言，電子效應僅占有小部份之影響，其主要仍為雙功能效應對整體催化效具有較大之貢獻。(3) 整體效應(Ensemble Effect)：此類型之元素添加後，可改變催化劑上之活性位置之分布，使整體反應量增加，或讓反應途徑改變而毒化表面之物質則更加容易脫附。

Yajima T. 等人[9]於 2004 年研究指出，所示 PtRu 對於甲醇氧化的催化效果主要應為雙功能效應，其機制如圖 2.5：

其中在低電位時 (< 400 mV)，



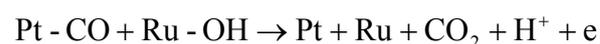
H₂O 可在同時吸附在 Ru 上，



而在較高電位時(> 400 mV)，



此時 Ru-OH 可迅速將吸附 CO 氧化，



另外，對於二元合金之觸媒，除了 PtRu 為具有最佳穩態活性且被廣泛使用外，其他過渡元素如 Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Ir、Os、W、Sn、Zr[10-16]等也常被使用來做二元觸媒之比較及應用。

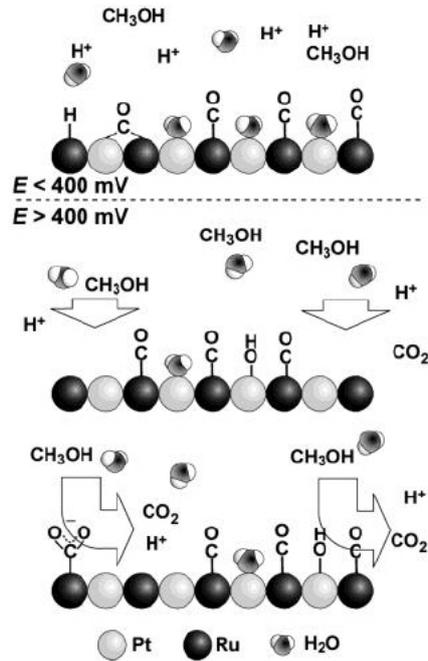


圖 2.5 甲醇在 PtRu 上的反應途徑(Bifunctional Effect) [9]

2.2.3 陽極材料觸媒種類



現今 DMFC 陽極觸媒選用之研究中，PtRu 被認為是最具催化效果之催化劑，然而 Pt 與 Ru 之價格昂貴，因此對於減少貴重金屬作為觸媒成分為一重要議題上，Pt 在陽極觸媒當中扮演一分解甲醇之重要角色，也是至今研究中效果最好的材料，又依最為廣泛接受之 Bifunctional Effect 之理論，中間產物之後毒化 Pt 表面之現象則需第二種金屬協助，因此研究能取代 Ru 之金屬實為一重要議題。

在1993年H. A. Gasteiger等人[17]對於甲醇在PtRu塊材合金上之氧化行為的研究中，提出在經過多次的電化學掃描之電極活化過程(電退火)後，Ru在電極表面的相對比例會有減少之現象，最佳化的

Pt-Ru則由此層上之成分比例與Bifunctional Effect兩個因素來決定[6]，另外2002年時 Jusys Z.等人[18]利用變電位質譜儀(DEMS)研究不同之PtRu比例，在各溫度下之對於 CO脫附、以及甲醇氧化的催化活性，研究結果發現對於CO脫附而言，Ru含量50 %者具有最低之氧化起始電位，且在電位介於0.4- 0.5 V之間時，Ru含量15 %、42 %、46 %者具有最佳之甲醇氧化催化活性，因此也再次驗證Pt₅₀Ru₅₀為一最具甲醇氧化活性之催化劑。

2000時，T. Page等人[19]利用EXAFS及XANES，研究過渡金屬與Pt形成合金(Pt-M)後，對甲醇氧化反應之影響，其中包括了PtFe、PtCo、PtNi、PtCu、PtRu等為碳材支撐之商用陽極催化劑，其CV圖解釋了在掃描至高電位時，OH吸附在表面上的鍵能會增強，最後形成PtO或MO等氧化物，後經陰極掃描時又被還原成金屬態。此研究中發現Pt-Co/C在一系列過渡金屬合金中，為催化性質最佳之合金。研究另指出Pt-Cu/C表面在低溫時發現可能同時具有與MOH及PtCO反應及銅溶解等反應發生，故在電極表面的Cu⁺與Cu²⁺的形成與削減造成研究中CV圖結果之電流震盪。

在2001年的H. Igarashi等人[20]對於PtRu等一系列二元合金，做CO覆蓋率的相關實驗中，發現PtFe、PtNi、PtCo、PtRu等合金上的CO毒化情形較其他合金為低，而在對個別合金進行XPS測試後，其

推測出在進行電化學掃描後，合金表面會只留下Pt層，而內部的合金則會比白金薄層的電子組態有影響，推測Pt的5d層空缺也有所增加，另外也結合原位FTIR研究結果而得知，Pt的鍵結能(Binding Energy)有正向位移者，大多也具有較低的CO覆蓋率(如圖2.6)，推測是加入之金屬原子造成Pt的5d軌域電子對於CO的 $2\pi^*$ 軌域有反饋(back donation)現象，因此減弱Pt-CO鍵結能量(如圖2.7)，其定義此一反應機制為解毒機制(Detoxification mechanism)。

S. Martinez與C. F. Zinola[21]在2007年時，利用在Pt表面沉積Ag以及Hg之方式製作合金催化劑進行研究，其中發現Ag/Pt之表面對於甲醇氧化之反應，可有效減少1/3之吸附殘餘物，顯示Ag的吸附行為對於表面催化特性有正面影響。



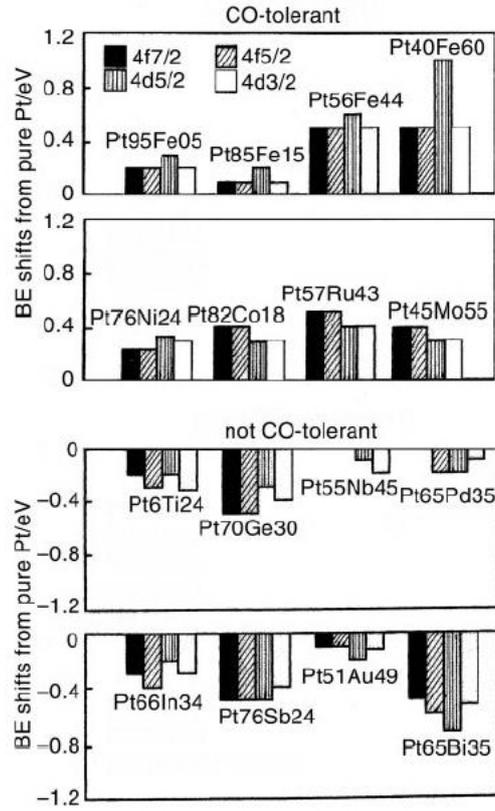


圖 2.6 不同合金上 Pt 鍵結能與 CO 容忍度之關係[20]

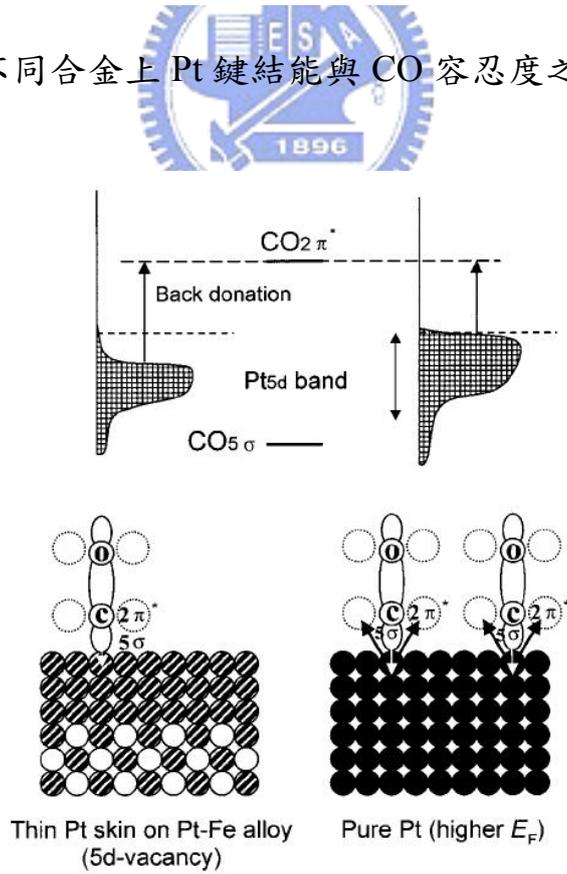


圖 2.7 內層合金對 CO 在表面 Pt 上吸附能的影響[20]

2.2.4 多元合金做為陽極催化劑之研究

A. S. Arico 等人[22]在 1995 年時利用還原法在支撐碳材上合成 Pt-Ru-Sn-W/C 之催化劑，利用 XRD 檢測時發現除了 Pt 相外，還包含了 RuO_2 與 SnO_2 等相存在，這些氧化物造成電極中多出之阻抗，反而降低了電池效率。

在 1998 年時，B. Gurau 之團隊[23]研究 Pt、Ru、Os、Ir 做為二元、三元、四元合金時之催化性，其認為 Os 比 Ru 更加容易進行分解水分子之反應，但卻不容易溶於 FCC 晶格中，經由組合篩選法研究結果發現，加入少量 Ir 可增加其效能，在此研究所利用 H_2PtCl_6 及氯化鹽類所還原出之合金，利用 XRD 鑑定之結果，發現如 $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{10}\text{Os}_{10}$ 、 $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{25}\text{Os}_{10}$ 、 $\text{Pt}_{44}\text{Ru}_{41}\text{Os}_{10}\text{Ir}_5$ 等皆可形成固溶之 FCC 相，而無其他雜相出現，並且四元合金使甲醇氧化反應趨進於一階反應，相對於 PtRu 的零階反應而言，其對於甲醇濃度增加的敏感度更高。本篇研究結果發現，雖然加入更好的親氧金屬可增加活性，但所選用之合金元素在具有高親氧活性，以及過於親氧而容易氧化間取得平衡亦相當重要。

W. C. Choi 的研究團隊[24]在 2002 年時利用組合篩選理論比較 $\text{Pt}_{77}\text{Ru}_{17}\text{Mo}_4\text{W}_2$ 與 PtRu 兩種催化劑，其利用還原法製作出粒徑約為 2~3 nm 之兩種合金，並且發現 $\text{Pt}_{77}\text{Ru}_{17}\text{Mo}_4\text{W}_2$ 比 PtRu 更加具有催化活性。

2004年時，K. W. Park等人[25]認為，Ni的加入將可以改變Pt的4f電子組態，即可改變Pt之費米能階(Fermi Level)的能態密度，並降低Pt-O的鍵結能，因此使用還原法製作Pt₅₀Ru₄₀Rh₅Ni₅，而在XRD中其呈現出固溶之FCC相，TEM的觀察則可看到其粒徑約在3-4 nm之間，之後使用CV進行甲醇氧化測試後，發現Pt₅₀Ru₄₀Rh₅Ni₅具有較高之氧化起始電位，並也具有較高的氧化電流密度，經由對Pt進行XANES與XPS測試發現這些增益乃是來自於Rh和Ni的化學組態，造成與其鍵結的Pt的能態有所改變之故。

本實驗中所使用的合金種類，包括過去所研究過、對於Pt有修飾電子組態或有助於雙功能效應的Fe、Co、Ni、Cu、Ag[26-30]等元素作為與Pt形成合金之成份，雖然各種成分在二元合金中可能具有被溶出、抑或是易氧化、反應不穩定等缺點，然而由於高熵合金基於其熱力學等性質，被預測為是具有高抗蝕性、具單一相等性質之材料，因此本實驗目的為研究這些元素所形成之催化合金在甲醇氧化反應中之種種特性。

2.3 高熵合金

2.3.1 高熵合金開發背景

2.3.1.1 非晶質合金簡介

非晶質合金最早是在 1930 年由 Kramer 等人[31, 32]利用氣相沉積法得到。而在 1950 年代時 Bremer 等人[33]也以電解沉積法製作出 Ni-P 之非晶質合金。到了 1960 年代，Duwez 等人[34]使用快速凝固法成功得出 Au-25%Si 之非晶質合金，也得知冷卻率的增加，足以抑制結晶成核與成長之驅動力，此時由於冷卻時間的限制，因此仍在幾何外觀與熱穩定性等上有所受限。1980 年代時，Kui 等人[35]以 Fluxing 之方式消除異質成核之現象，得出 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 之塊狀非晶質合金，後來則有 Inoue 等人研製出 Mg-Ln-(Ni, Cu)[36]、Ln-Al-(Ni, Cu)[37]等具高穩定過冷液區之合金系統，其玻璃形成能力較 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 佳。

一般而言，非晶質合金之可由下列方法得到：(1)濺鍍及蒸鍍法。(2)化學沉積與電解沉積法，(3)離子佈植法。(4)機械合金法。(5)固態擴散反應法。(6)快速凝固法：包括濺擊淬冷法、霧化法、連續鑄造法、雙滾筒淬冷法、離心淬冷法等等。(7)傳統鑄造法：近年所研發出之具有高過冷液區之數種非晶質合金系統，因其有較佳之玻璃形成能力，故可使用傳統鑄造法得到塊狀非晶質合金。

2.3.1.2 高熵合金

傳統合金系統之開發，通常以單一元素作為主要成分，如鋼鐵材料常用鐵為主要元素，再添加銅、鋁、鎂、鈦、鋳等形成合金；鋁合金系統則以鋁作為主要成分。另外近幾十年尚有金屬基複合材料與介金屬化合物等系統興起，製程上也在傳統鑄法上有所演進，如快速凝固、機械合金法等等，然而其發展卻仍未脫離以某單一元素或化合物為系統之主成分的概念，材料科學之研究也在此傳統觀念下受到限制。

近年來 Inoue 等人根據其研究大尺寸非晶質材料之結果，提出以三種以上半徑有明顯差異之原子所構成，且具有負的混合熱等特性之合金，其由高溫液相冷卻至固態時，具有較高的玻璃形成能力，然而其設計之概念仍有以單一元素為主之現象。

由於以上原因，清華大學的葉君蔚教授在 1995 年時[38]提出高熵合金(High-Entropy Alloy)之概念，以突破傳統合金設計之概念限制。所謂的高熵合金，即為不具有主要合金元素之合金，其元素不僅只限於金屬，等莫耳比合金即為一極端例子，其合金中之每一元素均具有相等之莫耳數，另也可根據所需以不同之比例進行改質或挑選所需之成份，以六元合金為例，若要從 13 種不同元素中選出六種製作合金，則總共可產生 1716 種組合，因此高熵合金之組成的多樣性極為豐

富，難以估計[39, 40]。

2.3.2 高熵合金的特點

根據高熵的定義以及至今為止的研究成果，高熵合金具有以下的幾種特性：

(1)就結晶構造而言：根據目前為止之研究結果顯示，高熵合金在無主要元素之情形下，會傾向於形成一具有單一固溶相之 FCC 或 BCC 結構[41]，此現象亦具有深入研究之價值。

(2)就擴散速率而言：由於高熵合金具有多種元素，因此當其要從熔融的混亂狀態開始凝固時，需要多種元素同時配合擴散，因此在成核後不易繼續成長，此對於形成奈米級之微晶相形成，或形成非晶質合金有所幫助。

(3)就熱力學而言：假設若有一 n 種元素組成之固溶體相，其每莫耳固溶體形成之混合熵 ΔS (configurational entropy change)可表示為

$$\Delta S = -k \ln \omega = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i, \quad X_i = \frac{1}{n} \quad (2.12)$$

由於此值比起固液兩相轉換時之熵變化，仍大上許多，而有助於降低高熵合金固溶相的自由能，有助於相的形成。另若其中的應變能較大，即 ΔH 項中之 ΔH_s 值增加，則對於液態相或非晶質相之形成有所助益，在過去研究中，發現高熵合金所形成之非晶質

相即使在高溫下也有相當穩定之性質。

(4)就電化學而言：在高熵合金中，由於其自由能低，且有部分元素可能特別容易形成緻密氧化層，過去研究也顯示非晶質合金具有較高抗蝕性，因此高熵合金可被預期具有高耐蝕性，而在本實驗中的酸性環境且伴隨高電位下，也可看出其良好之表現。

(5)就電性而言：由於高熵合金具有多種元素，彼此之電子能階與載子濃度、載子遷移率等電性均須重新定位，預計其與傳統合金之電性行為將會有所不同。在本實驗中高熵合金電性行為，則另可能有影響甲醇、中間產物等分子吸附能之作用。

(6)就強化機制而言：高熵合金若形成固溶相結晶，則會有固溶強化之性質，差排在其中將難以移動，此時形變主要是靠奈米雙晶變形之方式；而若形成非晶質相，則無差排存在而難以滑動變形，過去研究中對於高熵合金之硬化有許多探討。

(7)就耐溫而言：在熱力學之觀點上，溫度增加將較有利於亂度較高之相存在，因此高熵合金無論是否有所結晶均利於存在，此與早期之研究之發現一致。

(8)就磁性而言：多元合金中之結晶、非結晶等特性，與順磁、鐵磁、軟磁，以及硬磁等特性仍必須重新研究。

(9)就吸放氫能力而言：可利用不同元素、不同結構等方式，改變合

金之吸放氫能力，比起傳統吸氫合金來說其具有許多新特性有待研究。

(10)就應用而言：高熵合金由於其特殊及多變性，在各種方向均可被拿來應用，像是高硬度之耐磨耐高溫耐腐蝕工具、模具、刀具、機件等，抑或是利用噴鍍、濺鍍法等可在各種零件上製作硬面等，根據以上之種種特性，其在變壓器、馬達磁心、磁頭、磁碟、超合金、船艦、焊接、高溫爐、電阻、電偶元件等方面均有被拿來應用之價值。

2.3.3 高亂度合金的抗蝕性研究



對於高亂度合金在酸性環境下的電化學行為，清華大學葉均蔚教授的研究團隊於 2004 年[42]時，對 $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ 的七元合金進行過與 304 型不銹鋼、普通碳鋼的比較，此七元合金是利用真空電弧熔煉方式製作，由於此七元合金之原子大小差異大，因此難以有短程有序排列產生，因此主要是形成非晶質相。利用在 $1\text{M NaCl}_{(\text{aq})}$ 中進行陽極極化掃描後可發現，高熵合金由於不具有易造成腐蝕的晶界，因此具有較高之腐蝕電位。而在 $1\text{N H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ 中也可發現高熵合金有腐蝕電位高、腐蝕速率低之優勢，但其鈍態區較為狹小。另在研究中也發現，高熵合金在有氯離子之環境下，很容易形成一鈍態膜並降低腐

蝕速率。而後用循環極化法的研究中也發現，在不含氯離子之環境中，304 不鏽鋼與七元高熵合金對於孔蝕都不敏感，僅會發生均勻腐蝕之情形。



2.4 濺鍍法原理

濺鍍法為 1852 年由 W. R. Grove 在氣體放電實驗中，發現管壁上的金屬薄膜而發現，但此法直到數十年後真空技術趨近成熟時，才被應用在薄膜製程上。濺鍍法主要是利用高能離子撞濺陰極金屬表面而成，此離子包含了氣體放電過程中產生之電漿，包含具有等量電荷之電子、離子，以及不帶電之原子及分子等組成，在物理氣相沉積製程中，濺鍍離子比起蒸鍍法來說具有較高能量。

一般濺鍍法在真空度約在低於 10^{-6} 到 10^{-10} Torr 之背景壓力下操作，在通入約數 mTorr 到數百 mTorr 之氣體於真空腔體中後，受到外加電場的影響，少數之電子被加速，因而碰撞其他中性原子分子使其激發(electron impact excitation)或游離(ionization)，之後經由連鎖反應如解離氣體分子(dissociation)、電荷轉移(charge transfer)、再結合(recombination)、遲豫(relaxation)以及二次電子放射(secondary electron emission)等方式[43]，產生一穩定之電漿，此系統可區分為陽極暗區、負輝光區、及陰極暗區等，多數的電位降均落在在此區。在電漿中之離子在受到陰極暗區電場加速後對陰極金屬靶材進行轟擊，將靶材原子撞出後，沉積在基材表面，而因撞擊產生之能量中，僅少量用於濺擊出原子，而有 70%以熱能之方式放出，因此在靶材部份需加裝冷卻系統防止過熱。

2.4.1 射頻磁控濺鍍

濺鍍方式依使用電源可分成直流濺鍍與射頻濺鍍兩種。直流濺鍍主要是在靶材上施加一負偏壓，將基板接地以產生電場，以在兩極間產生輝光放電情形，通常只能對導體進行濺鍍。而射頻濺鍍一般應用在絕緣靶材上，其使用頻率 13.56 MHz 之交流電場在靶材上來進行濺鍍，且會在靶材上產生一自生偏壓以維持電漿。另外，由於濺鍍一般為了提升鍍率，會在較低氣壓下進行，然而氣體分子的減少也造成遊離率降低，若能將二次電子侷限在靶材表面，並且增加電子行近距離使與氣體分子的作用增加，以產生更多電漿，則鍍率也會因此提升，因此通常會依靶材用途不同而加上不同型式之磁場，如此電子在此區會沿 $E \times B$ 之方向受力而形成封閉環路，也可將鍍率提升數十倍[44]。

2.4.2 濺鍍法合成陽極催化層

濺鍍法在過去一般被用在薄膜的製造上，利用濺鍍法製作陽極催化層，可將催化劑僅放置在電池的三相反應區中[2](如圖 2.8)，如此可充分利用所有的催化劑，並且可依鍍膜時間將催化劑的使用量控制在數十微克(μg)左右[45]，為一將其中不可或缺的貴金屬合金觸媒使用量最小化之有效方法。

在 1999 年時，S. Y. Cha 及 W. M. Lee 等人[46]確認了濺鍍法在製

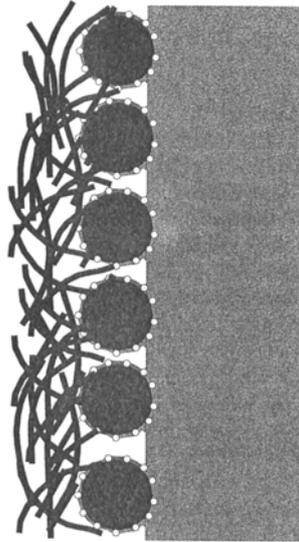


圖 2.8 理想的三相介面與與催化劑示意圖[2]

作膜電極上的應用，他們利用重複濺鍍約 50 Å 的 Pt、以及在之後塗上混有 Nafion 與 XC-72 之漿料，重複五次之後，發現電池的 E-I 有所提升，並且電池的功率密度提昇至用傳統方法所製作之氫-空氣電池的 90%，而僅需使用 10% 的 Pt 用量，然而此製程由於必須在真空系統下操作，又要使塗上的漿料乾燥之過程，因此並不適用於大面積的製造。在 2000 年時，C. K. Witham[47] 使用 Pt 與 Ru 的混合粉體作為靶材，在直接甲醇燃料電池的膜電極組上進行濺鍍，因而獲得催化劑用量介於 0.03- 1.0 mg/cm² 之催化層，而由實驗結果也可得知，當 PtRu 用量約為 0.03 mg/cm² 時，其功率密度約可達 75 mW/cm²，根據此得知，在 260 至 380 mA/cm² 之電流密度下，其 PtRu 之單位重量所能獲得之功率密度約為 2300 mW/mg。

T. H. Andrew 等人[48] 在 2002 年時，利用在不同的基材(固態電解

質薄膜、氣體擴散層、以及膜電極組)上沉積白金作為催化劑以進行比較，其中發現鍍在氣體擴散層上可獲得最佳之催化效能。另外 Y. K. Xiu 等人[49]也在 2004 年時，對於 Nafion 及碳材支撐的催化層 (CSCL) 上進行類似的研究，其結果發現，在 Nafion 上進行濺鍍可能會造成其阻抗增加，反而有所不利，而在 CSCL 上製作的催化層則具有最高的效能，此研究也發現，濺鍍法所製作出數 nm 厚的催化層，對於厚度的改變量相當敏感，因此電極與電解液之間的反應面積為一重要參數。

2005 年時，M. Alvisi 等人[50]利用濺鍍之方式，將 Pt 濺鍍在塗佈有 PTFE 與 XC-72 碳粉混合漿料之表面，由 SEM 可知其分布相當均勻，所獲得之 Pt 顆粒大小約在 3-4 nm 之間，且獲得遠大於商用觸媒之單位質量活性，在實驗的最後提出利用濺鍍法製作催化劑具有：容易製備、不需熱處理、降低白金用量、容易在工業製程上應用等優點，作為此研究之結論，此結論也與其他研究之結果相互呼應[51, 52]。