

國立交通大學

國立交通大學分子科學研究所

碩士論文

奈米氧化鈰鋯固溶體之構形控制

與乙醇轉氫效率研究

Morphology Control of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ and Its Effect to Ethanol
Reforming Reation

指導教授：李積琛 博士

研究生：陳盈真

中華民國九十七年七月

奈米氧化鈰鋯固溶體之構形控制
與乙醇轉氫效率研究

Morphology Control of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ and Its Effect to Ethanol
Reforming Reation

研 究 生：陳盈真

Student : Ying-Chen Chen

指 導 教 授：李積琛 博士

Advisor : Chi-Shen Lee



A Dissertation Submitted to Institute of Molecular Science
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
In
Molecular Science

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 九 十 七 年 七 月

奈米氧化鈾鋯固溶體之構形控制與乙醇轉氫效率研究

學生：陳盈真

指導教授：李積琛 博士

國立交通大學分子科學研究所

摘要

本實驗以水熱法成功的利用硝酸鈾與含鋯之前驅物合成出奈米粒子、奈米柱、奈米方塊及奈米管等構型。

在 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 實驗中，當 $x = 0.1$ 、 0.2 、 0.25 、 0.8 、 0.9 時，皆可得到單一相產物；當 $x = 0.8$ 時，可得到沿 $[110]$ 方向生長 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 的奈米柱狀產物；當 $x = 0.9$ 時，可得到由六個 $\{100\}$ 晶面組成的 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 奈米方塊，其中奈米方塊經由反應時間的縮短，可得到柱狀產物，時間拉長則變為奈米粒子；當反應改成加入微量之氧化鋯時，可成功合成出奈米管結構。由氫氣程溫還原實驗得知，氧化鈾奈米管氫氣消耗量為 $940 \mu mol H_2/g$ ，而表面積大小為 $76.6 m^2/g$ 。

利用上述所合成之固溶體，再添加重量百分比 5% 之鈦金屬來做乙醇轉氫效率之實驗，實驗結果發現氧化鈾(奈米方塊)、氧化鈾(奈米管)、 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 及 $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ 固溶體，在適當條件下有 110% 以上之氫氣選擇率，對於乙醇轉氫實驗而言，為相當具有潛力之材料。

Morphology Control of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ and Its Effect to Ethanol

Reforming Reaction

Student: Ying-Chen Chen

Advisor: Dr. Chishen Lee

Institute of Molecular Science
National Chiao Tung University

Abstract

In the present study, we used $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and zirconium precursors to synthesize $Ce_xZr_{1-x}O_2$ nanoparticles, nanorods, nanocubes, and nanotubes through a hydrothermal process.

The PXRD results indicated that $Ce_{0.1}Zr_{0.9}O_2$, $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$, $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$, $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, and $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ were single phase. According to TEM image and SAED pattern, $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ nanorods exhibited preferred growth in the $[110]$ direction. TEM lattice image indicated that the CeO_2 nanocubes were enclosed within $\{100\}$ planes. Reducing or prolonging the reaction time can change the morphology of $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ nanocubes to nanorods and nanoparticles. Using a small amount of ZrO_2 and $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ as precursors, CeO_2 nanotubes were synthesized successfully. A TPR result revealed that hydrogen consumed by ceria nanotubes is $940 \mu mol H_2/g(\text{ceria})$. According to a BET analysis, the surface area is $76.6 m^2/g(\text{ceria})$.

In our catalytic activity experiments for ethanol to hydrogen conversion, catalysts of 5% wt Ru/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.25, 0.5, 0.8, 0.9$) and 5% wt Ru/ CeO_2 nanotubes demonstrated that the hydrogen selectivity of CeO_2 nanocubes, CeO_2 nanotubes, $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$, and $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ were as high as 110% under appropriate conditions. The results revealed that these materials could be used as catalysts for ethanol reforming.

誌 謝

首先要感謝我的指導教授李積琛博士的諄諄教誨，使我得以一窺奈米材料應用在燃料電池的領域的奧妙，使我在這兩年中獲益良多。也要感謝林明璋院士及裘性天教授對我論文的指導，讓我了解論文不足的地方，使論文更加充實。

兩年的碩士生活發生了許多事，才知道在學校生活要學習的並不只是學術方面的專業，也要學習如何待人處事及如何保護自己，並不是只活在自己的小天地中就可以平安無事，有時候你不找事，事情卻會自動來找你，如何面對事情的發生也是相當重要的。在這裡要感謝那些在我需要時候，願意站出來替我加油打氣的人。在實驗室裡，最先到要謝謝的是奎伯學長，不僅教我實驗也教我與人相處之道；而明芳學長的幫忙與搞笑；聖豐學長實驗上的建議和幫忙；明諺、乃倫同學的幫忙；韋達、鴻銘、韋翔學弟的加入，替實驗室生活添加了豐富的色彩。在這裡當然也要感謝三不五時聽我發牢騷及陪我走過大學及研究所的敏慈；而有情有義的婉臻雖然常欺負我，但還是感謝你半夜陪我做實驗及替我抱不平；也要感謝與恩的聊天談話，提供讓我舒壓宣洩的管道。

最後，不忘感謝我的家人對我的支持及關心，謝謝你們在重要的時刻，提供適當的建議。特別感謝媽媽平常大小事情的關心，感謝爸爸默默的支持，及弟弟在一旁的聆聽，謝謝你們。

要感謝的人實在太多，僅以此論文獻給所有我關心及關心我的人。

目錄

中文摘要

英文摘要

誌謝

目錄

圖目錄

表目錄

第一章 序論-----	1
1-1 燃料電池緣由與簡介-----	1
1-2 燃料電池的種類-----	3
1-2-1 鹼性燃料電池(AFC)-----	3
1-2-2 磷酸燃料電池(PAFC)-----	3
1-2-3 高分子電解質燃料電池 (PEMFC)-----	3
1-2-4 直接甲醇燃料電池(DMFC)-----	4
1-2-5 固態氧化物燃料電池(SOFC)-----	4
1-3 催化劑之介紹-----	9
1-3-1 貴重金屬催化劑-----	9
1-3-2 非貴重金屬催化劑-----	10
1-3-3 氧化物催化劑-----	11
1-3-4 奈米氧化鈾介紹-----	12
1-3-5 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 催化劑-----	16
第二章 實驗方法-----	18
2-1 實驗藥品-----	18

2-2 儀器設備與測量方法-----	19
2-3 實驗合成步驟-----	26
2-3-1 利用水熱法合成 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0\sim 1$)之各種奈米構形----	26
2-3-2 催化劑製備-----	26
2-3-2-1 5%Ru/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0\sim 1$) -----	26
第三章 結果與討論-----	31
3-1 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0.1\sim 0.9$)奈米粒子的合成與探討-----	31
3-1-1 利用水熱法合成各比例 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 之固溶體-----	31
3-1-2 氫氧化鈉濃度對構形的影響-----	35
3-1-3 $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ 穿透式電子顯微鏡分析-----	37
3-1-4 利用已知文獻合成純相 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 固溶體-----	38
3-1-5 合成純相之 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 固溶體奈米粒子-----	39
3-1-6 感應耦合電漿質譜分析儀分析結果-----	40
3-2 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 奈米柱合成與探討-----	41
3-2-1 利用水熱法合成 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 之奈米柱-----	41
3-2-2 氫氧化鈉濃度對 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 奈米柱之影響-----	43
3-2-3 穿透式電子顯微鏡分析 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 奈米柱-----	44
3-2-4 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 奈米柱元素分析-----	46
3-3 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 奈米方塊的合成與探討-----	47
3-3-1 利用水熱法合成各比例 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 之奈米方塊-----	47
3-3-2 水熱反應時間對 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 奈米方塊之影響-----	48
3-3-3 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 奈米方塊穿透式電子顯微鏡之分析-----	50
3-3-4 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 奈米方塊元素分析-----	52
3-4 氧化鈾奈米管的合成與探討-----	53
3-4-1 利用水熱法合成氧化鈾奈米管-----	53

3-4-2 穿透式電子顯微鏡分析氧化鈾奈米管-----	54
3-4-3 氧化鈾奈米管之元素分析-----	57
3-4-4 氧化鈾奈米管機制推測-----	58
3-4-5 氧化鈾奈米管合成方法之優點-----	61
3-4-6 氧化鈾奈米管 BET 分析 -----	62
3-4-7 氧化鈾奈米管 H ₂ -TPR 分析-----	64
3-5 乙醇轉氫催化效率測試-----	65
3-5-1 5% Ru/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ /Al ₂ O ₃ (x = 0、0.25、0.5) 催化劑之乙醇轉氫 效率測試 -----	65
第四章 結論 -----	70



圖目錄

圖 1-2-1 SOFC 燃料電池示意圖-----	5
圖 1-2-2 乙醇生產製氫之碳循環過程示意圖 -----	6
圖 1-2-3 乙醇用於 SOFC 燃料電池示意圖 -----	6
圖 1-2-4 金屬催化劑上進行乙醇改質時的幾個可能反應途徑-----	7
圖 1-3-1 氧化鈾晶體結構-----	13
圖 1-3-2 氧化鈾奈米管 TEM 照片-----	13
圖 1-3-3 氧化鈾奈米管 TEM 照片-----	14
圖 1-3-4 氧化鈾奈米管 TEM 照片-----	14
圖 1-3-5 氧化鈾奈米管 TEM 照片-----	15
圖 1-3-6 氧化鈾奈米管 TEM 照片-----	15
圖 1-3-7 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 的結構模型圖-----	16
圖 1-3-8 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 的奈米籠狀顆粒 TEM 圖-----	17
圖 2-1 乙醇汽化槽-----	21
圖 2-2 測試及分析系統圖-----	22
圖 2-3 程溫還原系統裝置圖-----	25
圖 3-1-1 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 在 $x = 0.1\sim 0.3$ SEM 觀測結果-----	31
圖 3-1-2 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 在 $x = 0.4\sim 0.9$ SEM 觀測結果-----	32
圖 3-1-3 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 在 $x = 0.1\sim 0.3$ 之 X-ray 粉末繞射圖結果-----	34
圖 3-1-4 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 在 $x = 0.4\sim 0.7$ 之 X-ray 粉末繞射圖結果-----	35
圖 3-1-5 $x=0.25$ 時，氫氧化鈉 12~18M 產物之 SEM 觀測結果 -----	36
圖 3-1-6 $x=0.25$ ，TEM 與 EDS 觀測結果-----	37
圖 3-1-7 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 之 SEM 與 XRD 圖譜-----	38
圖 3-1-8 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 之 SEM 與 XRD 圖譜-----	39
圖 3-2-1 固溶體奈米柱 48 小時、24 小時產物 SEM 觀測結果-----	41

圖 3-2-2 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 之 XRD 圖譜-----	42
圖 3-2-3 固溶體奈米柱 60 小時產物 SEM 觀測結果-----	42
圖 3-2-4 固溶體奈米柱不同氫氧化鈉濃度產物 SEM 觀測結果-----	43
圖 3-2-5 固溶體奈米柱 24 小時之產物 TEM 觀測結果-----	44
圖 3-2-6 固溶體奈米柱 24 小時產物 HR-TEM 觀測結果-----	45
圖 3-2-7 固溶體奈米柱 TEM-Mapping 圖譜結果-----	46
圖 3-3-1 合成 48 小時固溶體奈米方塊 SEM 觀測結果-----	47
圖 3-3-2 固溶體奈米方塊 XRD 量測結果-----	48
圖 3-3-3 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 24 小時產物 SEM 觀測結果-----	48
圖 3-3-4 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 24 小時產物 XRD 量測結果-----	49
圖 3-3-5 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 反應 36、60 小時產物之 SEM 結果-----	49
圖 3-3-6 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 60 小時產物 XRD 量測結果-----	50
圖 3-3-7 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 固溶體奈米方塊 HR-TEM 觀測結果-----	51
圖 3-3-8 固溶體奈方塊 TEM-Mapping 圖譜結果-----	52
圖 3-4-1 氧化鈾奈米管 48 小時產物 SEM 觀測結果-----	53
圖 3-4-2 氧化鈾奈米管產物之 XRD 量測結果-----	54
圖 3-4-3 氧化鈾奈米管 TEM 與 EDS 結果-----	55
圖 3-4-4 氧化鈾奈米管反產物大範圍 TEM 觀測結果-----	55
圖 3-4-5 氧化鈾奈米管反產物 HR-TEM 觀測結果-----	56
圖 3-4-6 氧化鈾奈米管 TEM-Mapping 圖譜結果-----	57
圖 3-4-7 氫氧化鋯及硝酸鈾反應之 SEM 與 XRD 結果-----	58
圖 3-4-8a 微量氧化釷與硝酸鈾反應之 SEM 結果-----	60
圖 3-4-8b 微量氧化鈾與硝酸鈾反應之 SEM 結果-----	60
圖 3-4-8c 微量硝酸基氧化鋯與硝酸鈾反應之 SEM 結果-----	60
圖 3-4-8d 無其它氧化物與硝酸鈾反應之 SEM 結果-----	60

圖 3-4-9 氧化鈾奈米管生成機制圖-----	61
圖 3-4-10 氧化鈾奈米管吸附脫付曲線圖-----	62
圖 3-4-11 氧化鈾奈米管孔洞大小分佈圖-----	63
圖 3-4-12 氧化鈾奈米管產物之 H ₂ -TPR 圖譜-----	64
圖 3-5-1 奈米粒子之 Ce _x Zr _{1-x} O ₂ 在 x = 0~0.5 加上 5% 金屬鈦(Ru)在不 同碳氧比值下的氫氣選擇率-----	65
圖 3-5-2 具有特殊構形之 Ce _x Zr _{1-x} O ₂ 在 x = 0.8, 0.9, 1 加上 5% 金屬鈦 (Ru)在不同碳氧比值下的氫氣選擇率-----	66
圖 3-5-3 不同比例之 Ce _x Zr _{1-x} O ₂ 及不同構型的氧化鈾加上 5% 金屬鈦 (Ru)在碳氧比值為 0.7 下的氫氣選擇率-----	67
圖 3-5-4 不同比例之 Ce _x Zr _{1-x} O ₂ 及不同構型的氧化鈾加上 5% 金屬鈦 (Ru)在碳氧比值為 0.6 下的氫氣選擇率-----	68
圖 3-5-5 不同比例之 Ce _x Zr _{1-x} O ₂ 及不同構型的氧化鈾加上 5% 金屬銻 (Rh)的最佳氫氣選擇率-----	69



表目錄

表 1-3-1 幾種用在乙醇蒸氣改質之貴重金屬-----	9
表 1-3-2 幾種用在乙醇蒸氣改質之非貴重金屬-----	10
表 1-3-3 幾種用在乙醇蒸氣改質產氫之催化劑-----	11
表 2-1 實驗藥品-----	18
表 2-3-1 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.1\sim 0.9$) 之奈米粒子合成-----	27
表 2-3-2 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.8$) 之奈米構形探討-----	28
表 2-3-3 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.9$) 之奈米構形探討-----	29
表 2-3-4 CeO_2 之奈米管構形探討-----	30
表 3-1-1 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 不同摻雜比例之 ICP-MS 結果-----	40
表 3-2-1 氧化鈾 d spacing 表-----	44
表 3-2-2 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 固溶體奈米柱，經由 TEM 和 SEM 之 EDS 分析結果-----	46
表 3-3-1 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 固溶體奈米方塊，經由 TEM 和 SEM 之 EDS 分析結果-----	52
表 3-4-1 氧化鈾奈米管產物經由 TEM 之 EDS 分析結果-----	58
表 3-4-2 氧化鈾奈米管、奈米柱、奈米科粒之表面積分析結果-----	63
表 4-1 利用 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 及 $ZrO(NO_3)_2$ 水熱法反應 48 小時成功合成出單一純相之 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 及其構形-----	71
表 4-2 5% Ru 與不同比例之 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 之最佳氫氣選擇率-----	71
表 4-3 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 依比例之硝酸鈾加入二硝酸基氧化鋁經過不同水熱反應時間及不同鹼性濃度之所得之構形-----	72
表 4-4 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 利用不同水熱反應時間及前驅物所得之構形-----	72

第一章序論

1-1 燃料電池緣由與簡介^{1,2}

西元 1839 英國 William Grove 爵士，在從事一項電解水的實驗中，知道從其逆反應中得到電力的可能性，但是當時所能夠產生的電能相當的小，僅能使電流計的指針稍微的偏轉，因此沒受到重視。1889 年 Ludwig Mond 及 Charles Langer 以工業煤氣與空氣的反應物，試圖發展出燃料電池之雛形，並首次將其命名為『Fuel cell』。之後由於內燃機的問世與石油的大量開採，加上當時材料科學與電極動力學的瓶頸，因此導致燃料電池的發展為之停滯。1959 年，英國劍橋大學的 Bacon 教授利用高壓氫氣、氧氣體製造了功率為 5kW 的燃料電池，工作溫度為 150 °C，隨後又建造了一個具有 6kW 功率使用高壓氫氧燃料電池的發電裝置。50 年代後期美俄的太空競賽，美國太空總署 (NASA) 欲尋找一種高單位功率的發電裝置，但因為核能危險性高、傳統發電裝置太重、太陽能發電功率太低且不方便，因此積極發展燃料電池技術。在太空計畫的催生下，1960 年代雙子星號 (Gemini) 的太空任務中，燃料電池成為主要的電力來源，又由於燃料電池反應產生的副產物為純水，因此燃料電池也成功解決太空人在外太空重要的飲水問題。而近百年來，人類對能源的需求有增無減，造成地球的化石能源日益枯竭，迫使人們尋求新的替代能源。在國際上也針對環保議題簽訂了氣候變化綱要公約和京都議定書，以規範溫室氣體排放，因此展望未來「永續發展」是個重要的目標，綠色能源的取得將是重要的課題。其中燃料電池是最具潛力的綠色發展工具，而燃料電池具有下列幾個優點：

(1) 低污染：燃料的選擇範圍廣，如氫氣、甲烷、甲醇、天然氣等，若以氫氣為燃料其產物為水乾淨無污染；若以甲烷、天然氣為燃料，

雖然他們為含碳之燃料，產物中有二氧化碳，但二氧化碳造成的污染的比例較低。再者燃料電池比一般火力發電方式更乾淨，沒有硫與氮的化合物問題，更沒有核廢料處理的問題。另外燃料電池亦有低噪音的優點，因為其不需要機械驅動，所以主要之噪音來自於氣體與液體供應系統內的送風機、風扇等，與傳統方式相比，產生的噪音幾乎微乎其微。

(2)高效率：因為燃料電池直接將燃料中的化學能轉換成電能，不受熱力學上的卡諾循環之限制，跟其他發電方式相比，燃料電池不需經過層層轉換損失，有相當高的轉換效率，理論上能量轉換效率可達60%以上。

(3)免充電：一般電池是將能量存於電池本體中，用完後即捨棄或充電重複使用。燃料電池並不含有在電池本體結構中，因此只需要不斷供給燃料，燃料電池便可以不斷供電。

(4)用途廣：燃料電池所能提供的電力範圍相當廣泛，小至手機大至百萬瓦發電廠，都在其適用範圍內。燃料電池亦可結合核能、生質能、太陽能、風能等發電技術，把能源儲存起來，以便需要時使用。

燃料電池是一種能夠持續通過發生在陽極和陰極的氧化還原反應，將化學能轉化為電能的能量轉換裝置。其中最理想的燃料是純氫，但儲氫材料及其安全性仍是極大困難。然而，目前大多數的燃料電池使用的氫來自天然氣，而此能源並非真正的潔淨能源。含一個碳的甲醇在催化劑的作用下，是理想的替代氫的來源，但甲醇蒸氣有毒且易滲透污染地下水，因此甲醇必須要有良好的密封與環保處理方法。而含有兩個碳的乙醇，優點是無毒，無環保問題，理論能量密度高，且乙醇是一種容易取得、存量又豐富的再生能源。乙醇亦可通過催化反應來製氫，但其技術成熟度不如甲醇。若以天然氣、汽油或甲醇作為

燃料電池之進料，則人類對化石燃料之依賴情形將無法改變。L. D. Schmidt³指出，任何石化燃料都不可避免會產生二氧化碳，因此除非氫來自再生燃料，否則意義不大。因此乙醇燃料電池被寄予厚望。

1-2 燃料電池的種類^{1,2}

目前燃料電池分類是以電解質、觸媒、操作溫度來做區分。現在燃料電池學界大致上將燃料電池分為下列幾種：鹼性燃料電池(AFC)、磷酸燃料電池(PAFC)、高分子電解質燃料電池(PEMFC)、直接甲醇燃料電池(DMFC)和固態氧化物燃料電池(SOFC)。

1-2-1 鹼性燃料電池(Alkaline fuel cell-AFC)

AFC 為最早被開發的燃料電池系統。其電解質由氫氧化鉀所構成。其優點在於可使用非白金等貴金屬作為觸媒，如硼化鎳等。AFC 的缺點在於空氣中的二氧化碳會使其電解質產生毒化現象，因此必須去除空氣中二氧化碳才可運作，而此環結大幅增加了設計成本及複雜性。AFC 目前主要被應用於航太科技上。

1-2-2 磷酸燃料電池(Phosphoric acid fuel cell-PAFC)

PAFC 是以磷酸作為電解質材料的燃料電池。PAFC 與 PEMFC 運作方式類似，也同樣以白金作為觸媒，不同之處在於它對於氣體純度要求較低，而在熱回收與能量效率上也有較好的表現。但由於大且重的體積重量與極高的成本使它目前的應用仍限制在發電廠系統上。

1-2-3 高分子電解質燃料電池(Proton exchange membrane fuel cell-PEMFC)

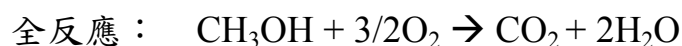
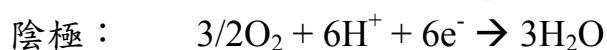
PEMFC 以固體聚合物為電解質，白金為觸媒，氫氣為燃料、空氣或純氧氣為氧化劑的燃料電池。它的優點為可在室溫至 80 °C 間快速啟動。PEMFC 目前主要發展限制在儲氫設備開發及相關運輸建設

尚未普及的議題上。

1-2-4 直接甲醇燃料電池(Direct methanol fuel cell-DMFC)

DMFC 也屬於高分子電解質燃料電池的一種，由於使用甲醇直接做為燃料，因此又稱為直接進料燃料電池。甲醇與其他燃料相比，氫氣燃料電池由於有燃料運送與儲存上的限制；其他種類之碳水化合物（如乙醇），根據 Iwasita et al. 研究指出，乙醇內含碳-碳鍵，較難氧化成二氧化碳與氫氣，易氧化成乙醛與其他酯類；其他燃料又有商業化及價格太高的問題，因此較不普及。相較之下，甲醇由於價格低廉，且在電極觸媒的存在下會氧化成二氧化碳、氫氣與水，再加上其為碳數最少的醇類，電活性也較大，而且甲醇為液體，運送與儲存方便，故為多數團隊研究的目標。

直接甲醇燃料電池的反應原理大致上與氫氣燃料電池相同，都是利用兩極的電位差來促使化學反應的發生。直接甲醇燃料電池是以氣態或者是液態的甲醇當為燃料，其反應機制為：



由於燃料易於攜帶及更換容易，較氫氣做為燃料更為便利，因此目前微型燃料電池之主要發展以甲醇燃料電池為主流，為各主要燃料電池廠商寄予厚望並主要開發之產品。

1-2-5 固態氧化物燃料電池(Solid oxide fuel cell-SOFC)

固態氧化物燃料電池其電解質為一種固態且多孔性之金屬氧化物，典型的氧化物是摻有氧化釷的氧化鋯，氧離子(O^{2-})從陰極傳送至陽極，其操作的溫度範圍在 $800^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ ，可利用在高溫的電力應用場合，例如大規模的發電廠。固態氧化物燃料電池通常使用堅硬的

陶瓷材料當作電解質，而不用液態電解質，使操作溫度可以超過980°C。

其反應為：

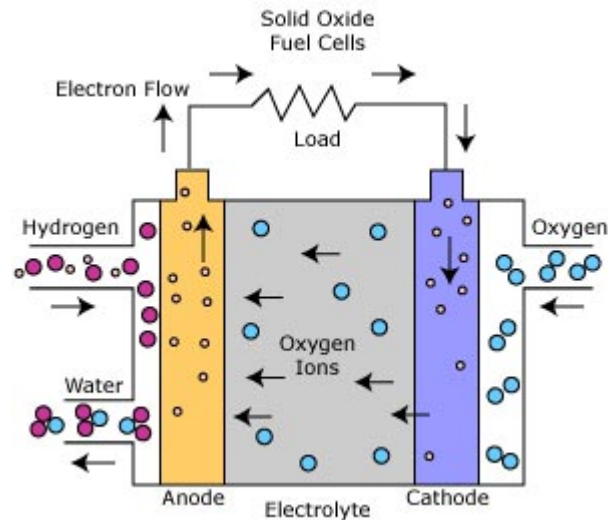
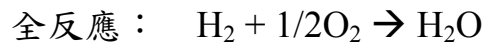
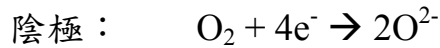
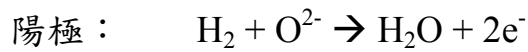


圖 1-2-1 為 SOFC 燃料電池示意圖。

固態氧化物燃料電池因為本身高溫的因素，故可以自行在內部產生燃料重組反應，因此燃料選擇範圍上較廣泛，諸如甲醇、氫氣、乙醇皆可做為其燃料來源。而就長遠觀點來看，如圖 1-2-2 所示，生物質發酵法生產乙醇必將成為主流，生物質在成長過程中能夠吸收大量的二氧化碳，儘管乙醇生產、製氫也放出二氧化碳，但整個過程形成一個碳循環，另外乙醇無毒，易於儲存和運輸，因此乙醇製氫將會是很有前景的一種方法。

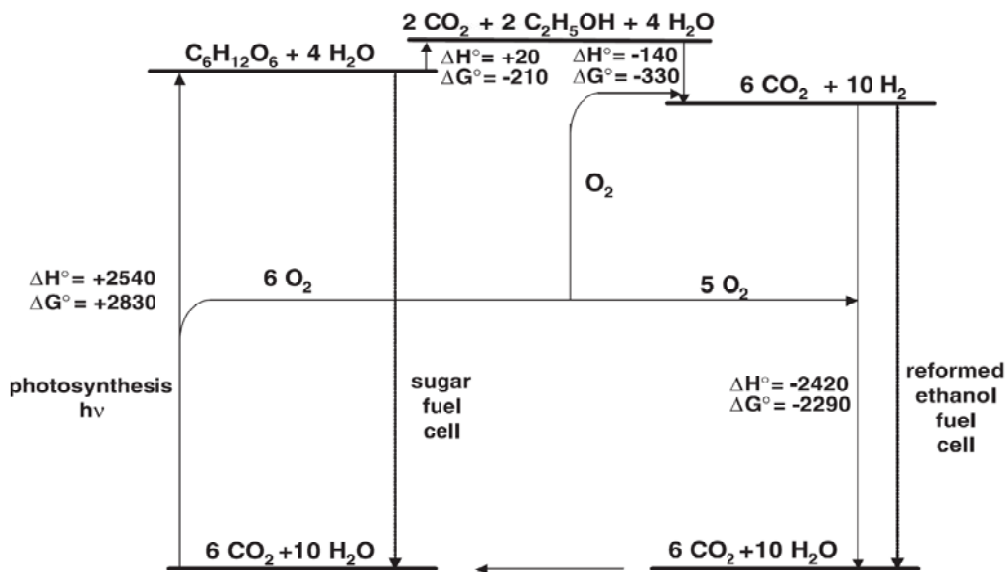


圖 1-2-2 為乙醇生產、製氫之碳循環過程示意圖。³

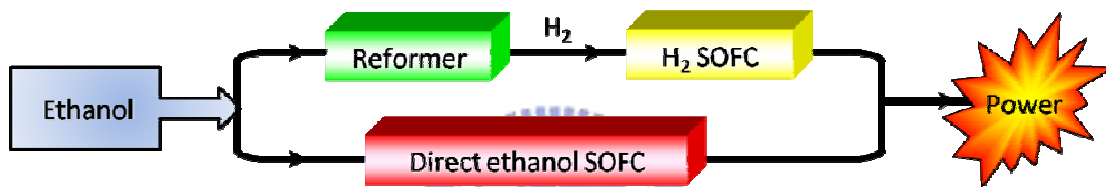


圖 1-2-3 為乙醇用於 SOFC 燃料電池示意圖。

乙醇製氫的研究始於 1991 年，由 Garcia⁴ 等率先從熱力學角度對這一反應進行計算，指出高溫低壓和高水乙醇比例的條件下有利於乙醇轉氫的氫氣選擇率，同時高溫低壓也有利於一氧化碳產生，而甲烷的產生會消耗氫氣，導致氫氣選擇率降低，是不希望的副產物。目前乙醇製氫主要以乙醇水蒸氣重整製氫反應研究為主，而乙醇水蒸氣重整反應是吸熱反應，需要外界提供熱能，而近年來發現加入適當的催化劑，可使乙醇進行部分氧化，是為放熱反應，用以提供總反應所需的熱能。乙醇部分氧化反應具有啟動快和反應快的優點，故其反應溫度可依預熱溫度確定。

乙醇催化產氫的原理：

一般情況下，乙醇直接和氧氣產生燃燒反應：



D. K. Liguras⁵ 提到使用含鎳的氧化鋁(La₂O₃)的催化劑，在 500 °C 度的時，將乙醇汽化混和氧氣通過催化劑表面時，乙醇會進行部份氧化反應(partial oxidation reaction)：



產生的一氧化碳，在適當催化環境且有水情況下，可以進行

Water-gas shift reaction：



L. D. Schmidt³ 提到利用氧化鈣加入重量百分之五的銻金屬做催化劑，此反應和催化環境及催化劑不同，反應程度因而有所不同，合併(2)、(3)總反應為放熱反應：



欲催化此反應，僅需在開始時預熱催化劑，再將乙醇、水、空氣氣化混合均勻通過催化劑。由反應式可知，理論上可得到五莫耳的氫氣，其中一莫耳的乙醇貢獻三莫耳的氫，水分子也提供兩莫耳的氫氣來源。³

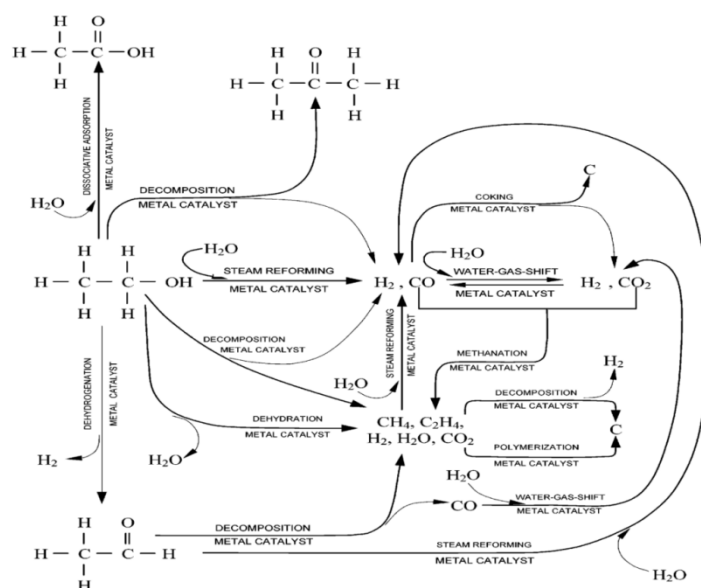


圖 1-2-4 金屬催化劑上進行乙醇改質時的幾個可能反應途徑。⁶

$$\text{理想氫氣選擇率} = \frac{\text{乙醇提供之三莫耳氫} + \text{水提供的兩莫耳氫}}{\text{乙醇提供的三莫耳氫}} = \frac{5}{3} = 166\%$$

$$\text{實驗測得之氫氣選擇率} = \frac{\text{反應後氫氣的莫耳數}}{\text{乙醇提供的三莫耳氫氣}}$$

由圖 1-2-4 可知，催化過程中可能走許多其他不同反應式，因此可能有許多不同副產物，而許多催化劑都會產生一氧化碳，因此 water-gas shift(WGS)扮演了相當重要的角色。

具有高活性、高選擇性、高穩定性的催化劑在乙醇催化製氫過程中扮演相當重要的角色。由銅⁷、鈷⁸、鎳⁹到貴重金屬¹⁰如鉑、銻、鈮...等，若單獨使用金屬催化劑或單獨的氧化物催化劑並不能提高氫氣選擇率，因其容易造成反應過程產生積碳或是一氧化碳氣體造成催化劑毒化而失效。目前傾向金屬添加氧化物如氧化鋁(Al_2O_3)¹⁰，氧化鋯(ZrO_2)⁹，氧化鈾(CeO_2)^{9,11}，氧化鏷(La_2O_3)¹²...等，降低催化劑毒化現象，而不同金屬以及氧化物搭配下，催化方向，活性及反應產物亦不相同⁶。L. D. Schmidt 在 2004 年 *Science* 期刊³中所提到利用銻金屬(Rh)及氧化鈾(CeO_2)，在有水的情況下，可以進行自身放熱的乙醇產氫反應，反應過程中不需提供額外能量來使乙醇產氫，是為突破性的發展。然而 Schmidt 論文中，其中催化劑的製備方法為傳統涵浸法，並未針對構形做研究。當物質尺寸縮小到奈米級時，因為表面積增大，活性也大幅提升，更有文獻^{13,14}指出，經由氧化鈾構形改變，其所暴露的晶面並不相同，而不同的晶面其表面能不同，氧氣儲存能力及催化劑活性亦會不同，但其共通缺點為其氫氣選擇率會隨催化反應時間的增長而效率降低，故如何維持在長時間仍良好的氫氣選擇率，將是一個重要的課題。

有鑑於上述之研究，在本實驗論文中，希望合成出不同構形的氧

化鈰並探討不同構形與催化劑效率的關係，且企圖將不同比例的銻與鈰做摻雜，希望能夠合成出具有特殊構形的 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ，探討摻雜的含量多寡對結構及構形的影響。除此之外，也對摻雜銻的量和不同構形的 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 分別進行乙醇轉氫催化效率測試與討論。

1-3 催化劑之介紹

1-3-1 貴重金屬催化劑

在乙醇轉氫實驗中，貴重金屬 Rh、Ru、Pt 和 Pd 已經被廣泛討論，其中 D. K. Liguras¹⁵ 提出在不同重量百分比及不同溫度下的乙醇轉換效率及產氫表現，以 Rh 金屬表現最好，而當 Ru 金屬較多時，其催化活性和 Rh 金屬相當，然而 Ru 金屬會走向脫水反應，產生乙烯，進而產生積碳。M. Ni¹⁶ 提到，催化劑在載體上有較好的分散性，也會增加催化劑的反應活性，表 1-3-1 為幾種用在乙醇蒸氣改質之貴重金屬。

表 1-3-1 為幾種用在乙醇蒸氣改質之貴重金屬¹⁶。

Catalyst	Support	Temperature (K)	Steam/Ethanol molar ratio	Ethanol conversion (%)	Hydrogen selectivity (%)
Rh (1 wt%) (2 wt%)	γ -Al ₂ O ₃	1073	3:1	100	~ 95
Ru (1 wt%) (5 wt%)				100	~ 96
Pt (1 wt%)	γ -Al ₂ O ₃	1073	3:1	42	~ 55
Pd (1 wt%)				100	~ 96
Rh (5 wt%)	γ -Al ₂ O ₃	1073	8.4:1	60	~ 65
Rh (3 wt%) Pd (3 wt%) Ni (21 wt%) Co (21 wt%)	MgO	923	8.5:1	55	~ 50
Rh (1 wt%)				100% at the beginning 43% 100h after operation	Unknown
Rh (3 wt%) Pd (3 wt%) Ni (21 wt%) Co (21 wt%)				99 (10h)	91
Ru (1 wt%)				10 (10h)	70
Rh (1 wt%)	CeO ₂	723	Not known	42 (10h)	97
Rh (1 wt%)				55 (10h)	92
Rh (2 wt%)	CeO ₂	573	8:1	Above 90%	57 (20 min) 25 (100 min)
Rh (1 wt%)				82 (20 min) 56 (80 min)	
Rh (2 wt%)				58.5	59.7
Rh (2 wt%)				100	66.3
Rh (2 wt%)				100	69.1
Rh (2 wt%)	ZrO ₂	573	8:1	100	57.4
Rh (2 wt%)				100	70.3

1-3-2 非貴重金屬催化劑

Ni 是便宜的非貴重金屬，在工業中常被拿來做化學反應，而在乙醇催化反應中，Ni 對於打斷碳-碳鍵以及氫氧鍵有較高的活性，亦會促使氫原子變成氫分子。M. Ni¹⁶ 提到，當 Ni 吸附在不同的載體上時，對氫氣選擇率亦會有不同的影響，Ni/ZnO \cong Ni/La₂O₃ > Ni/MgO > Ni/ γ -Al₂O₃。但是 Ni 金屬會有積碳問題產生，催化能力會隨反應時間拉長而下降。

Co 是另一個常用的非貴重金屬，在催化過程中亦能打斷碳-碳鍵。M. Ni¹⁴ 提到，Co 在不同載體上，其氫氣選擇率不同，其氫氣選擇率依序是，Co/Al₂O₃ > Co/ZrO₂ > Co/MgO > Co/SiO₂ > Co/C，表 1-3-2 為幾種用在乙醇蒸氣改質之非貴重金屬。

表 1-3-2 為幾種用在乙醇蒸氣改質之非貴重金屬¹⁶。

Catalyst	Support	Temperature (K)	Steam/ethanol molar ratio	Ethanol conversion (%)	Hydrogen selectivity (%)	
Ni (20 wt%)	La ₂ O ₃	773	3:1	35	70	
		1073		~ 100	95	
	γ -Al ₂ O ₃	973		77	87	
		1073		100	96	
Ni (20.6 wt%)	Y ₂ O ₃	523	3:1	81.9	43.1	
Ni (16.1 wt%)	γ -Al ₂ O ₃			76	44	
Ni (15.3 wt%)	La ₂ O ₃			80.7	49.5	
Ni (35 wt%)	γ -Al ₂ O ₃	773	6:1	100	91	
Ni (3.8 wt%)	Al ₂ O ₃ (heat treatment at 823 K)	723	3:1	96.6	61.5	
		923		100	89.0	
	Al ₂ O ₃ (heat treatment at 973 K)	723		100	0	
		823		99.2	67.3	
		923		100	87.4	
Ni (10 wt%)	γ -Al ₂ O ₃	923	8:1	100	78.2	
				100	82.2	
	La ₂ O ₃			100	89.3	
	ZnO			100	89.1	
Co (10 wt%)	ZnO	623	4:1	100 (75 h)	73.4	
Co (10 wt%), addition with Na	ZnO	673	13:1	100	72.1	
				Na (0.06 wt%)	100	73.4
				Na (0.23 wt%)	100	74.2
Co (8 wt%)	Al ₂ O ₃	673	3:1	74	60-70	
				18 wt%	99	63-70
	SiO ₂			8 wt%	89	62-70
				18 wt%	97	69-72

1-3-3 氧化物催化劑

根據 A. Haryanto⁶ 指出 Al_2O_3 對乙醇有較好的反應活性，在 623K 時可將乙醇百分之百轉換，然而這種氧化物因為屬於酸性，會容易產生 C_2H_4 及 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ，因此有積碳問題，故只能產生少量氫氣。氧化鎂、氧化鋅、及氧化鈾等氧化物，相較之下屬於鹼性，會抑制乙醇脫水反應，有效減少積碳的產生。催化劑的載體不僅影響反應途徑，亦會影響金屬的分散性及抑制金屬燒結聚集。

表 1-3-3 為幾種用在乙醇蒸氣改質產氫之催化劑⁶。

catalysts involved	research highlight
	Oxide Catalyst Group
MgO; Al_2O_3 ; V_2O_5 ; ZnO; TiO_2 ; La_2O_3 ; CeO_2 ; Sm_2O_3 ; La_2O_3 - Al_2O_3 ; CeO_2 - Al_2O_3 ; MgO - Al_2O_3	ZnO is the most promising catalyst. At 723 K, ZnO catalyst converts $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ totally and produces H_2 with no CO. H_2 yield is 5.1 mol per mol of reacted $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
	Co-oxide Catalyst Group
Co/ Al_2O_3 ; Co/ La_2O_3 ; Co/ SiO_2 ; Co/ MgO ; Co/ ZrO_2 ; Co-ZnO; Co/ TiO_2 , Co/ V_2O_5 , Co/ CeO_2 ; Co/ Sm_2O_3 ; Co/ CeO_2 - ZrO_2 ; Co/C	Haga ⁵⁸ reported Co/ Al_2O_3 showed high selectivity by suppressing the methanation of CO and decomposition of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Llorca ⁶⁵ reported that Co/ZnO as the best for $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ steam reforming. Co/ZnO catalyst produces 5.51 mol H_2 and 1.87 mol CO_2 , which converts to 92% of stoichiometrical coefficients.
	Ni-oxide Catalyst Group
:Ni/ La_2O_3 ; Ni/(La_2O_3 - Al_2O_3); Ni/ Al_2O_3 ; Ni/ MgO ; Ni-Cu/ SiO_2 ; Ni-Cu/ γ - Al_2O_3 ; Ni-Cu-K/ γ - Al_2O_3	Ni/ Al_2O_3 converted 100% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and produced 70 vol % H_2 . ⁴³ At a temperature more than 773K and steam to $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ molar ratio 6:1, Ni/ γ - Al_2O_3 gave 5.2 mol H_2 with 91% H_2 selectivity. ⁶⁹ Ni/ Al_2O_3 deactivated because of coke formation. ⁷⁰ Ni/(La_2O_3 - Al_2O_3) showed good activity and stability. ⁴⁹ At temperatures of >600 °C, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ conversion was 100% and H_2 selectivity 95%, with CH_4 as the only undesirable product. However, a small deactivation was observed. ⁷⁰
	Rh-oxide Catalyst Group
Rh/ TiO_2 , Rh/ SiO_2 , Rh/ CeO_2 , Rh/ ZrO_2 , Rh/ Al_2O_3 ; Rh/ MgO ; Rh/ Al_2O_3 ; Rh/ CeO_2 - ZrO_2 ; Rh-Au/ CeO_2 ; Rh-Pt/ CeO_2	Rh/ CeO_2 showed good performance for oxidative steam reforming with 100% activity and produced 5 mol H_2 . ¹⁴ At high Rh loading, Rh/ Al_2O_3 was promising for $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ steam reforming. H_2 yield was 5.5 mol (very close to the stoichiometric coefficient of 6) ^{75,76}
	Other Catalyst Groups
Pd/ CeO_2 ; Pt/ CeO_2 ; Au/ CeO_2 ; Pd/ Al_2O_3 ; Pt-Pd/ CeO_2 ; Cu/ Nb_2O_5 - Al_2O_3 ; Cu-Ni-Al-Zn; NiO- CeO_2 - ZrO_2 ; Pd/C; Rh(2,2'-bipyridyl) ₂ Cl; Group VIII (Fe, Ru, Os) [Rh(bipy) ₂]Cl	The performance of these catalysts were inferior compared to the aforementioned catalysts.

1-3-4 氧化鈰介紹

由於氧化鈰的特殊化學性質，使得氧化鈰的用途十分廣泛。氧化鈰對一氧化碳及硫化物的氧化活性很高，且可以用來催化甲醇裂解以及對於促進 WGS 反應(Water gas shift resaction)有很高的反應性，因此是常用的燃料電池催化劑。其中，鈰的電子組態為 $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$ ， Ce^{4+} 時的電子組態與 Xe 相同，而 Ce^{3+} 的電子組態為 $[\text{Xe}]6s^1$ (因 6s 軌域半填滿)亦可穩定存在，故可輕易的藉由 Ce^{3+} 及 Ce^{4+} 的轉換而有特殊的儲氧及釋氧的性質，因此可用做為三向催化劑，用來控制催化劑表面的氧濃度使引擎未燃燒完全產生的一氧化碳、碳氫化合物及氮氧化物氧化，亦可利用此性質，在固態氧化物燃料電池中做為擔任氧原子傳遞電流的材料。

根據 Z. L. Wang¹⁷ 理論計算的結果顯示，氧化鈰暴露晶面的不同會影響其表面能和催化劑活性，其中 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 比 $\{111\}$ 晶面具有較高的活性。實驗結果得到在不加干擾的長晶環境下，由於 $\{111\}$ 表面能最低最穩定，因此易生成由四組 $\{111\}$ 晶面構成的八面體。在本實驗室的著作¹⁴ 中曾指出，經過控制的氧化鈰奈米柱及氧化鈰奈米方塊，兩者均比未經控制之氧化鈰奈米粒子之催化活性高。因此，控制氧化鈰不同的奈米構型，而暴露出不同的氧化鈰晶面，會對催化能力有不同的影響。

常見的氧化鈰奈米構形有奈米粒子¹⁷、奈米方塊¹³、奈米柱¹⁸ 等等。而氧化鈰奈米管是較不常見的，因為氧化鈰是為 CaF_2 類型的 Fluorite 結構，如圖 1-3-1 所示，因為沒有像氫氧化鈰的層狀結構，因此要合成氧化鈰奈米管並不容易。

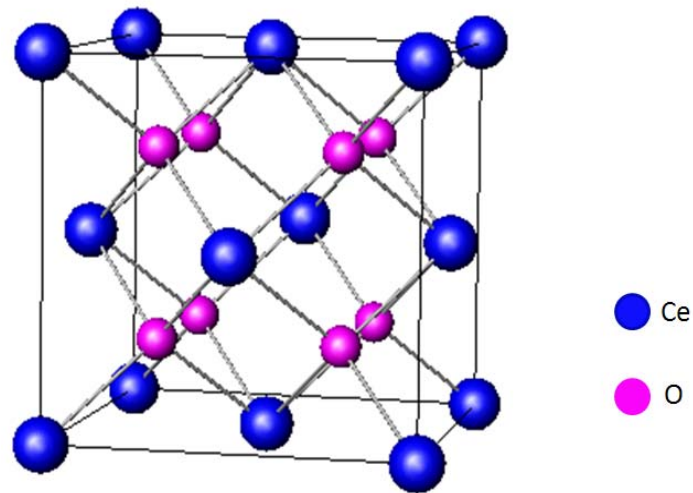


圖 1-3-1 為氧化鈰晶體結構。

2005 年 W. Q. Han¹⁹ 等人提出，利用硝酸鈰加入氨水，沉澱物清洗後經過 0°C、45 天得到氧化鈰的奈米管，如圖 1-3-2 所示。但此方法缺點實驗條件須在低溫和反應時間長。

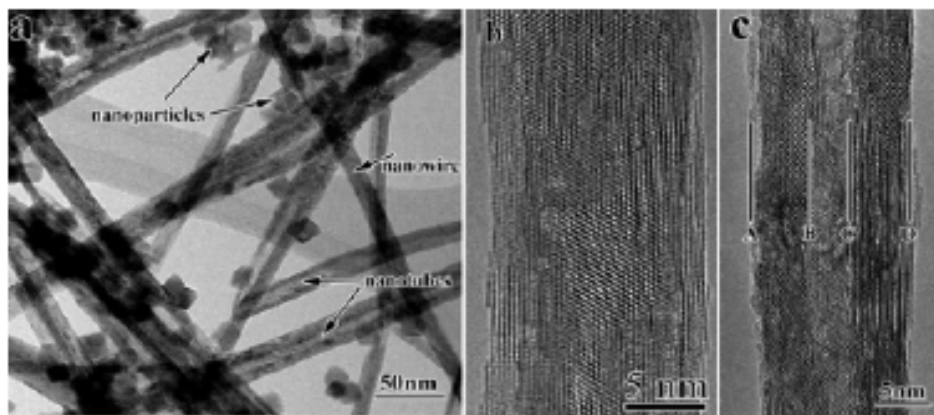


圖 1-3-2 為氧化鈰奈米管穿透式電子顯微鏡照片¹⁹。

2005 年 C. C. Tang²⁰ 等人的著作中提到合成氧化鈾奈米管的方法則是利用氯化鈾在鹼性環境底下，利用水熱法得到氫氧化鈾，再經燒結後得到氧化鈾奈米管，但其反應缺點為包含清洗，整個實驗過程都必須在絕氧底下進行、得到產物很多是奈米柱，如圖 1-3-3 所示，且實驗步驟較為複雜。

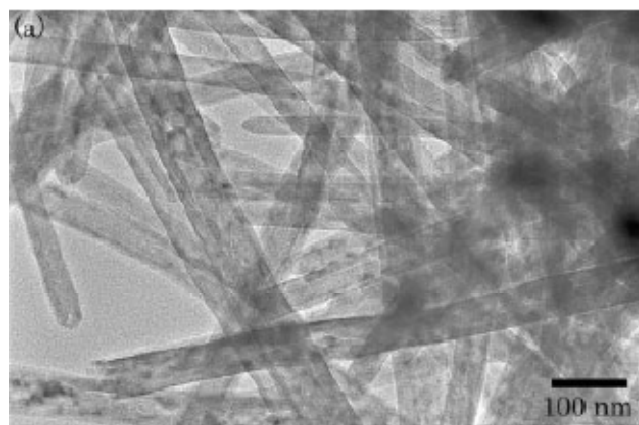


圖 1-3-3 為氧化鈾奈米管穿透式電子顯微鏡照片²⁰。

2007 年 K. Zhou²¹ 等人發現，利用硫酸鈾在鹼性環境中水熱反應一天，得到奈米柱狀的氫氧化鈾，空氣底下靜置 24 小時，再利用過氧化氫做清洗，得到氧化鈾奈米管，如圖 1-3-4 所示。其方法缺點為較不易控制且會產生許多奈米粒子。

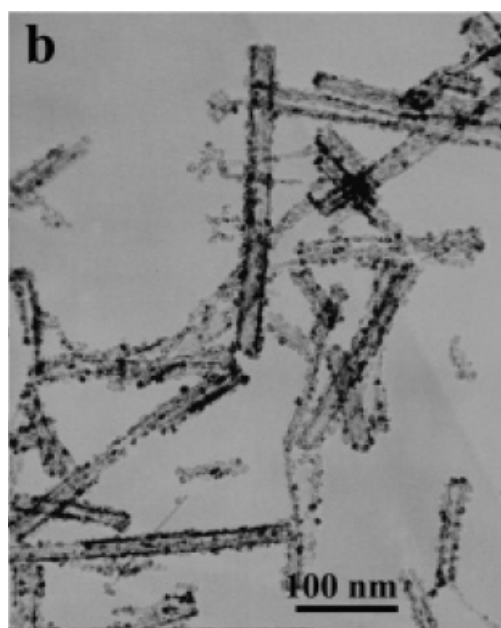


圖 1-3-4 為氧化鈾奈米管²¹穿透式電子顯微鏡照片²¹。

2008 年 G. Chen²² 等人提出的方法為，先合成出奈米柱的碳酸氫氧化鈾(CeOHCO_3)，得到的碳酸氫氧化鈾在鹼性環境底下或鹼性水熱環境下來進行反應，進而得到氧化鈾奈米管如圖 1-3-5 與 1-3-6。此方法缺點為，需要兩個步驟的合成，且每次反應的量很少，只有 0.087 克，對於合成氧化鈾的奈米管而言，較無效率。

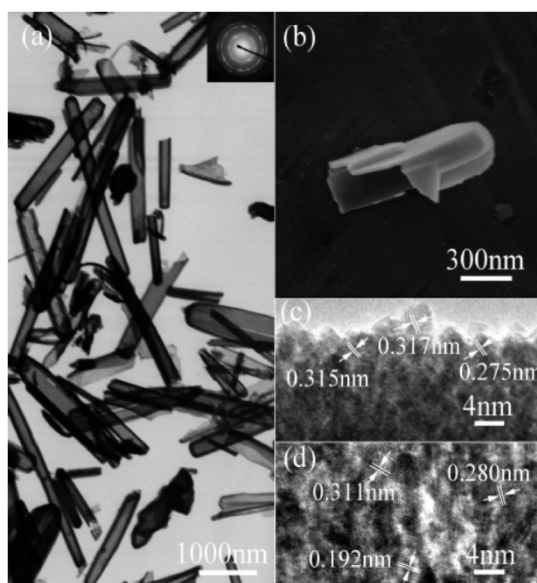


圖 1-3-5 為氧化鈾奈米管穿透式電子顯微鏡照片²²。

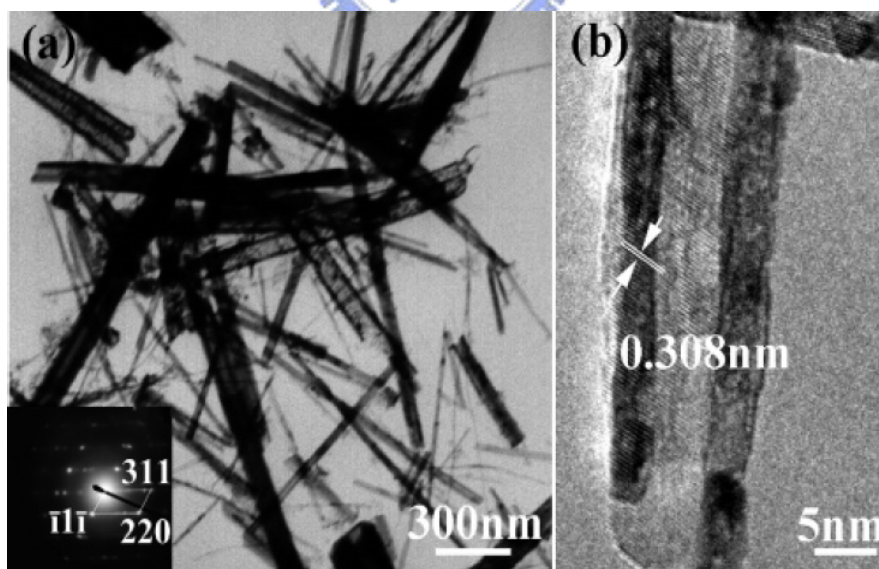


圖 1-3-6 為氧化鈾奈米管穿透式電子顯微鏡照片²²。

1-3-5 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 催化劑

在許多催化劑中，目前仍以 5%Rh/CeO₂ 催化劑對於乙醇轉氫有較好的氫氣選擇率且對於乙醇蒸氣改質有較好的表現。但因為氧化鈾本身耐熱性不佳，經歷高溫會使本身顆粒燒結而在高溫下聚集成大顆粒，因而表面積減少，降低催化作用，也會影響催化劑的活性²³⁻³²。

根據 R. D. Monte³³ 等人的研究指出，隨著 Zr⁴⁺ 的引入造成晶格鬆動扭曲，確實能幫助釋氧/儲氧的氧化還原能力，且可以增加氧化鈾的熱穩定性。摻雜 Zr⁴⁺ 的 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 較氧化鈾而言， $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 具有下列幾個優點：熱穩定性好（可提高催化劑工作溫度至 1000 °C）、儲氧能力強、促進貴重金屬的分散、還原溫度低、還原能力強。

圖 1-3-7 為 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 藉由 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 的轉換，在氧較少的環境下釋放出晶格的氧及在氧充足的環境下儲存氧的示意圖。由圖 1-3-7 可知， $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 可儲存及釋放氧，因此可以知道 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 對一氧化碳的氧化具有極大的活性，利用此性質，在固態氧化物燃料電池中可以擔任利用氧原子傳遞電流的材料。

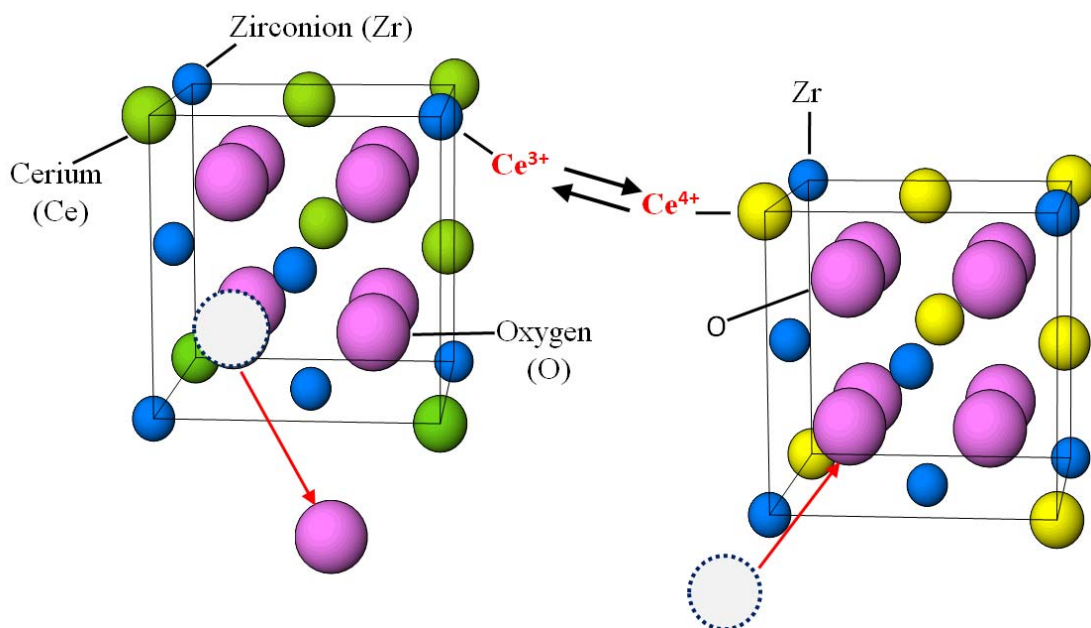


圖 1-3-7 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 的結構模型

在過去許多文獻中，無任何 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 特殊奈米構形的相關研究，其中最常見的是不規則狀的 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 奈米粒子。直到 2008 年 X. Liang³⁴ 發表在 JACS 的文獻中提到，利用 Kirkendall effect，先合成分散均勻的氧化鈰奈米粒子後，再加入微量的 Zr^{4+} ，因為鈰離子和鋇離子擴散速率的不同，造成空洞的產生，進而得到奈米籠狀顆粒的 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ，成功合成出具有特殊構形的 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 奈米粒子。由此可知，如何控制 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 大小、形狀和組成，是為極大的挑戰。

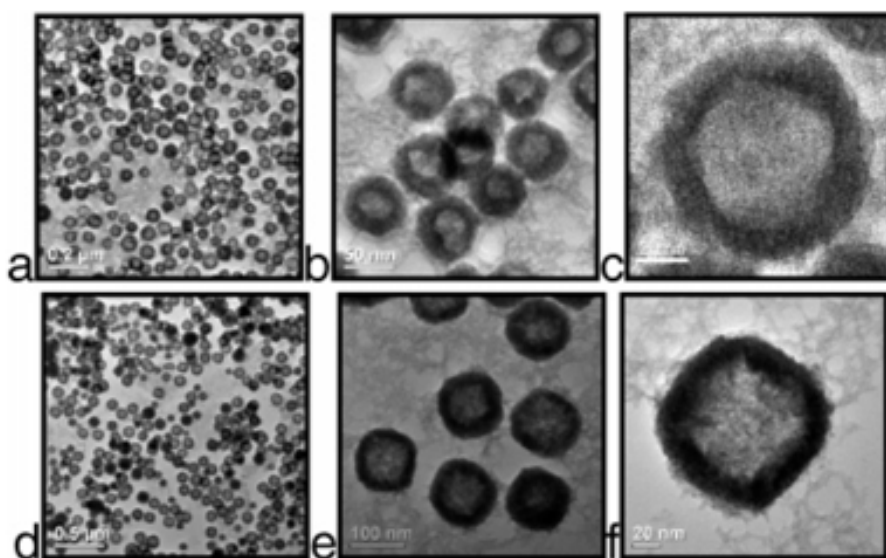


圖 1-3-8 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 的奈米籠狀顆粒穿透式電子顯微鏡圖³⁴。

第二章 實驗方法

2-1 實驗藥品

表 2-1 實驗藥品

編號	藥品	分子式	純度	廠商
1	硝酸銻	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	99.50%	Alfa Aesar
2	硝酸銻	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.50%	Alfa Aesar
3	氧化銻	CeO_2	99.50%	Alfa Aesar
4	氫氧化鈉	NaOH	99%	J.T.Baker
5	硝酸銻	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.90%	Alfa Aesar
6	氧化銻	ZrO_2	99%	Alfa Aesar
7	氫氧化銻	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	99%	Alfa Aesar
8	氯化鈦	RuCl_3	99.90%	STREM
9	乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.80%	J.T.Baker
10	氨水	NH_4OH	25%	J.T.Baker

2-2 儀器設備與測量方法

1. 粉末繞射儀 : Bruker AXS D8 Advance (Leipzig Germany)

機台是以銅靶 ($K\alpha$, $\lambda=1.5406\text{\AA}$)作為繞射光源的粉末繞射儀 (Bruker AXS D8 Advance, Leipzig Germany)。操作電壓為 40KV，電流為 40mA， 2θ 繞射角掃瞄範圍為 20° - 80° 。得到的繞射圖譜以 EVA 軟體處理，再比對 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫來判別產物。

2. 掃描式電子顯微鏡 : Hitachi S-4700 (Tokyo Japan)

日本 Hitachi 公司製造，型號 S-4700I，電子槍為冷陰極電子槍，可放大倍率為 50 萬倍，並附有能量散射分析光譜儀可提供全能譜定性分析原子序 5-92 的元素。觀測方法為，將碳膠帶黏於樣品銅座，再將產物粉末塗佈在碳膠上，利用攝氏 50 度烘箱烘乾，且用真空系統抽去剩餘水氣，即可進入機台觀測。

3. 穿透式電子顯微鏡 : JEOL JEM-2010

日本電子公司 (JEOL) JEM-2010F 穿透式電子顯微鏡。可觀察材料之高分辨結構以供檢測晶體的原子結構及缺陷，也可以繞射圖形測定晶體結構，附加有能量散射光譜分析儀可做微區繞射分析化學元素成份分析原子序為 5-92 的元素。其實驗方法為，取少量產物粉末置於 10 毫升樣品瓶中，加入 8 毫升乙醇，置於超音波震盪器中震盪一小時，再將液體滴在銅網上，待乾燥後以真空系統抽真空至少四小時，方可進入機台觀測。

4. 表面積分析儀 (Surface Area & Pore Size Analyzer)

使用 NOVA 100E 表面積分析儀，實驗時秤取樣品 0.35g，樣品在 150°C 加熱兩小時後，取下樣品在 77 K 的溫度下測量，以等溫吸附方法測量。

5.感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS)：

美國 Perkin Elmer，SCIEX ELAN 5000

本儀器可提供樣品中各種微量元素濃度及同位素測定的分析服務。分析內容可分以下兩類：

- 半定量分析：提供元素的濃度範圍，如 0.1ppb-100ppb。
- 定量分析：提供確切的分析數據。

實驗方法為將微量樣品均勻溶於硝酸中，裝入耐酸之樣品瓶中送測清華大學貴重儀器中心即可。

6.乙醇氣化槽系統

如圖 2-1 所示，催化劑置於石英所製之反應管，石英管可以承受反應時高達攝氏七百度以上的高溫。

實驗時，管內填充 1.5 公分的催化劑，催化劑兩端以石英棉固定之。為了因應不同催化劑之不同起始反應溫度，故在催化反應管上架設一外部加熱器來預熱催化劑並增快反應進行。反應槽中間的進氣噴頭連接經由氣體流量控制器輸出之空氣以及 HPLC pump 輸出之乙醇與水，三者混合物，將其均勻噴灑於罐內，而溫度探測器用來監測汽化瓶內溫度，控制汽化瓶外的加熱帶加熱溫度，使罐內溫度維持攝氏一百八十度，當罐內液體汽化通過反應管內催化劑，此時氣體溫度約為一百八十度，此時氣體通過催化劑時，反應會迅速開始。

而反應過程中，可能會有多種的氣體生成，而有些氣體組成其沸點較低，且不為實驗所要分析之產物，故在石英管後方加裝冷凝器，將反應後產生之水蒸氣及其他物質冷凝，而後再經由氣相層析儀進行分析。而實驗過程中，反應所生成氣體量遠大於通入氣體量，所以出氣流速遠大於進氣流速，故在反應後端加裝抽氣裝置，使反應過程中持續保持正壓。

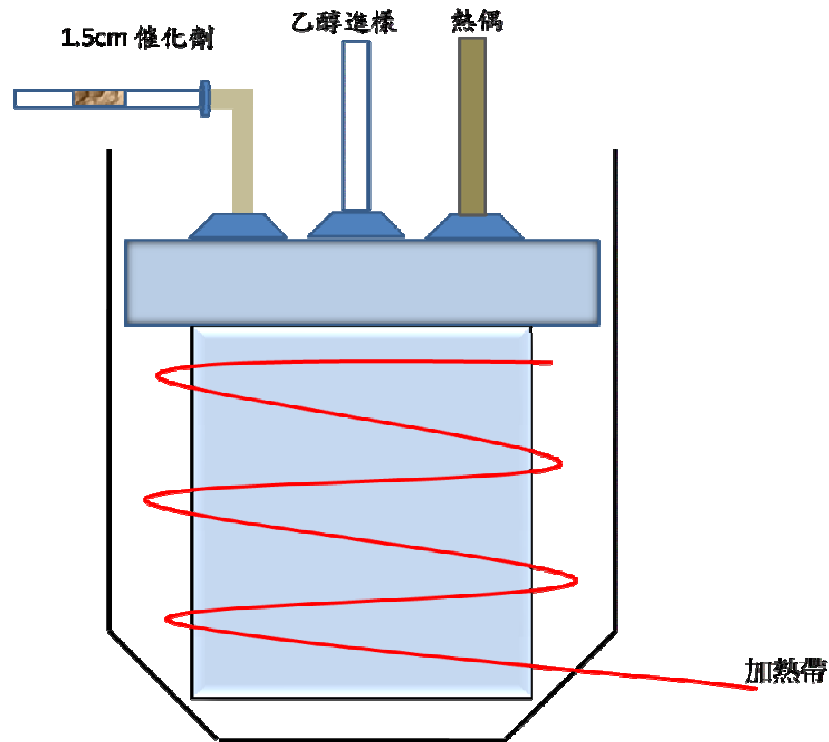


圖 2-1 乙醇汽化槽。

7. 氣相層析儀：Thermo Trace GC 2000

氣相層析儀主要是先將樣品氣化，利用攜帶氣體(carrier gas，如氮、氫或氦)帶動樣品通過分離用的管柱，管柱中充填了固相的載體，固相載體的表面具有一層薄薄的液體，當試樣通過時，氣相的攜帶氣體帶動試樣往前行，但載體上的液相薄層又會與試樣有相互吸引的拉力，利用這兩種相反的作用力，造成不同的化合物其作用力之淨值可能不同，就會在行進速度上有所差異而導致分離，但並非所有物質皆可以分離，因此須先知道欲分離物質及其特性，選擇適當的管柱來進行分離。

在此實驗裝置中，氣相層析儀所用管柱為 Carboxen™ 1010 POLT Fused Silica，管柱長度 30 公尺，內徑 0.53 毫米。分析時，熱導偵測計(TCD Detector)燈絲溫度攝氏 350 度，熱導偵測計本體溫度

攝氏 200 度、樣品注射口溫度攝氏 200 度、溫度條件為管柱所在烘箱攝氏 50 度，攜帶氣體為氫氣，注入樣品氣體為每次 10 微毫升，攜帶氣體的流速 72 毫升每分鐘、分流為 1/24，即注入管柱氣體為 3 毫升，單次分析時間為十分鐘。每次測試結束需經過一分鐘溫度平衡，方可進行下一次測試。利用熱導偵測計偵測之訊號經過積分，將訊號波形面積對氣體濃度作檢量線，以此作為氣體濃度分析。

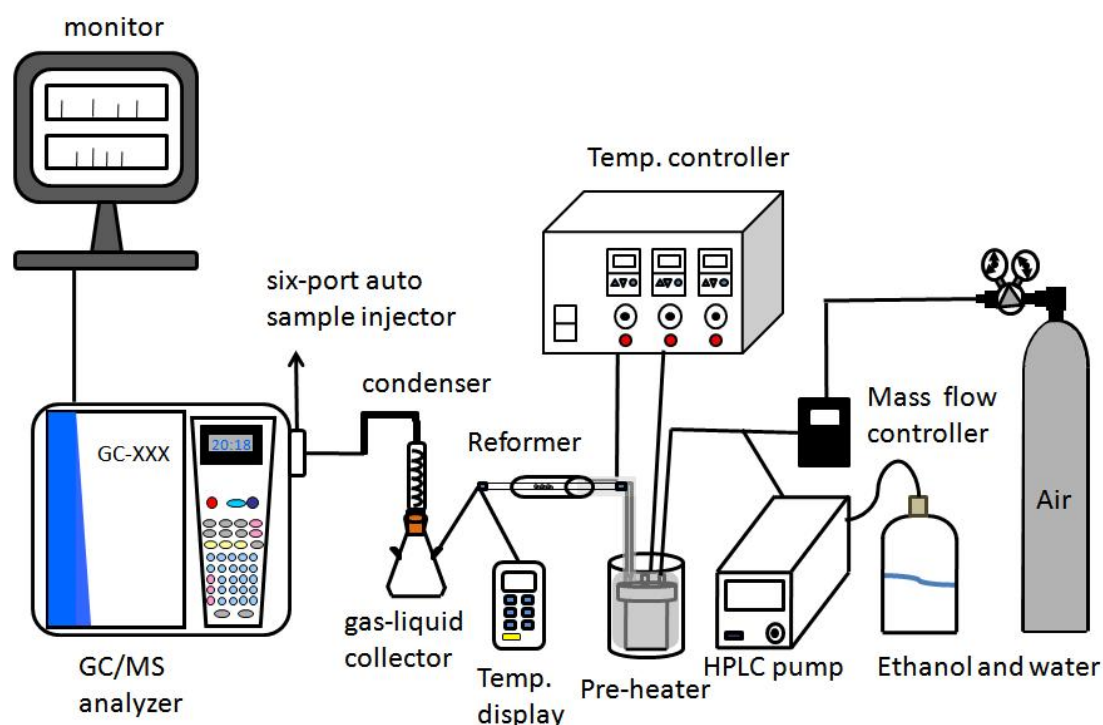


圖 2-2 測試及分析系統圖。

8. 轉換效率計算法

8.1 最大轉換效率³

乙醇催化轉氫反應式為：



由上式知道，一莫耳的乙醇經過催化反應，理論上會產生五莫耳的氫氣，其中三莫耳的氫氣是來自乙醇分子提供，而另外兩莫耳則是由水分子所提供，因此定義最大氫氣選擇率為：

$$\frac{\text{乙醇提供之三莫耳氫氣} + \text{水提供之兩莫耳氫氣}}{\text{乙醇提供之三莫耳氫氣}} = \frac{5}{3} = 166\%$$

實驗上，經由改變乙醇和水的流速可以調控反應條件之碳氧比值，用以找尋最佳反應條件，而碳氧比值定義為：

$$\frac{C}{O} = \frac{\text{乙醇所含碳的原子總數}}{\text{乙醇所含氧的原子總數} + \text{氧氣中所含氧原子總數}}$$

8.2 定量測量方法

本實驗採用氣相層析儀來對反應後氣體分析，在進行氣體分析之前，得先利用氣相層析儀針對欲分析之氫氣及氮氣製作檢量線，進而得到儀器訊號對氣體莫耳數之公式，藉此來分析並定量氣體。

實驗利用兩組氣體質量流量控制器(MFC)分別控制氫氣及氮氣之質量流速(Mass Flow Rate)來控制氫氣及氮氣的比例，過程中氫氣及氮氣會流經相同管線，混和後得到所需特定氫氣及氮氣莫耳比例之混合氣體，而後經由氣相層析儀自動進樣分析，分別對兩種氣體的訊號峰面積做積分，經過變動兩者氣體組成比例，即可得到氫氣及氮氣濃度對氣相層析儀之熱導偵測器訊號反應關係圖，再分別計算兩種氣體的檢量線即可得到兩者相關公式，而後利用此公式來分析欲分析氣體中氫氣及氮氣所佔比例。

在真實實驗中發現，氫氣及氮氣在產物氣體中所佔比例各約 40% 到 60% 上下波動，因此選定氣體校正範圍為 40% 到 60% 之間，取五點作校正，得到校正曲線圖。當進行氣體濃度對儀器訊號校正時其檢量線公式之 R^2 值高於 0.999 即可利用此公式進行氣體組成分析。

舉例：

氫氣之檢量線公式： $y = 3.70909 \times 10^7 x - 171230.93828$

氮氣之檢量線公式： $y = 2.95395 \times 10^6 x + 91335.37063$

而經由趨勢線所得校正公式如下：

$$\text{氫氣莫耳比例} = \frac{\text{熱導偵測器訊號} + 171230.93828}{3.70909 \times 10^7}$$

$$\text{氮氣莫耳比例} = \frac{\text{熱導偵測器訊號} - 91335.37063}{2.95395 \times 10^6}$$

8.3 轉換效率計算法

假設經由上述所得公式結果所計算出的反應後氣體中，氫氣積分面積為 A、氮氣積分面積為 B，而乙醇進樣條件為 C (莫耳/分鐘)、空氣中所含氮氣面積為 D。

轉換效率為： $(A / 3 * C) * (D / B)$

$(A / 3 * C)$ ：為氫氣每分鐘產生莫耳數除以乙醇每分鐘進樣莫耳數之三倍(因一莫耳乙醇可取得三莫耳氫氣)。

(D / B) ：為氣體體積校正項。

因為氣相層析儀僅針對產物氣體濃度及組成分析，無法進行產物氣體體積測量，但反應過後氣體膨脹，所以 $A / 3 * C$ 不能代表氫氣真正產生量，需利用氮氣進行體積校正。

故真正氫氣產量為 $(A / 3 * C) * (D / B)$ 。

試舉一例說明：

假設通入之氣體其所含氣體組成為 80% 氮氣，20% 氧氣，空氣流速為 0.5 SLPM (Standard Liter Per Minute：標準狀態下每分鐘流量一公升 將其值除以 22.4 將可得到氣體莫耳數)。

假設產物氣體經過分析後發現，其氮氣訊號值為通入氣體之半，即表示出口流速為入口流速之兩倍，是由於氮氣濃度被稀釋兩倍，經由換算得到出口流速為每分鐘 1 SLPM。藉由檢量線公式可得到產物

氣體中氫氣所佔比例，兩者相乘後，再除以 22.4 換算成每分鐘輸出之氫氣莫耳數，再除以每分鐘通入之乙醇莫耳數之三倍，即是氫氣轉換選擇率。

9. 氫氣程溫還原 (H_2 -TPR)：

H_2 -TPR 為鑑定固態觸媒的一種方法，圖譜尖峰位置與形狀由金屬氧化物之種類及周圍環境所決定，利用此方法可以了解觸媒的催化活性。實驗過程中，以熱導檢測器來偵測還原過程中所消耗的氫氣量，來得到還原圖譜。

程溫還原裝置如圖 2-3 所示，在 U 型石英玻璃反應管中填入觸媒，以 10% H_2 /90%Ar 來做還原，氣體一端直接流進 TCD，另一端則先通過分子篩除水，再通過觸媒反應，反應後氣體通過分子篩除水後進入 TCD 偵測還原過程所消耗的氫氣量，進而得到還原圖譜。

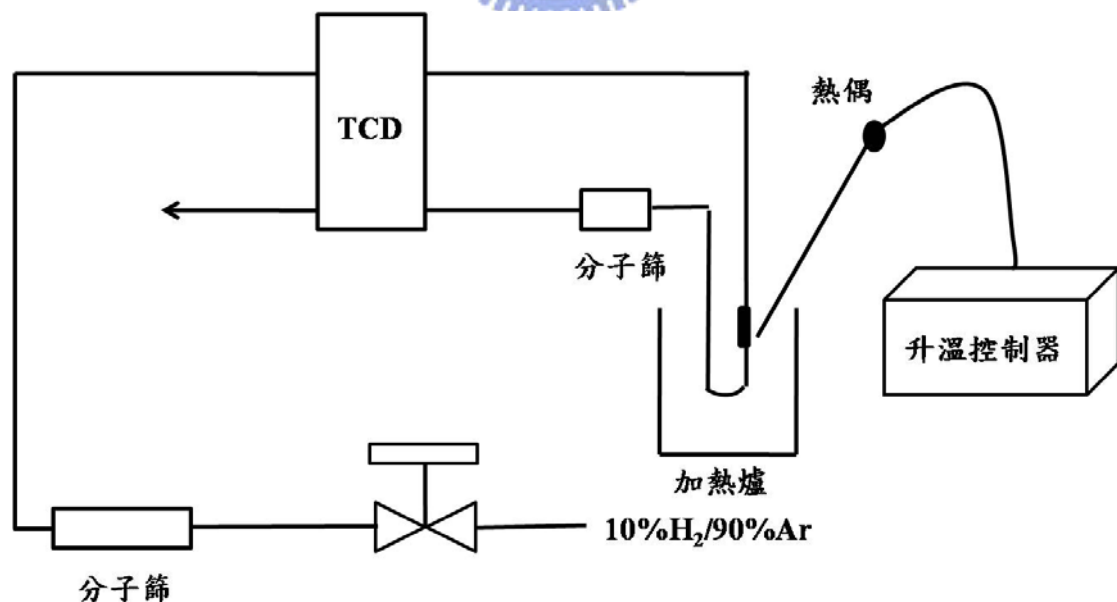


圖 2-3 程溫還原系統裝置圖。

2-3 實驗合成步驟

2-3-1 利用水熱法合成 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0\sim 1$) 之各種奈米構形

本實驗主要利用水熱法合成各種構形之奈米粒子。首先依莫耳比例將硝酸鈾及含鋯之前驅物溶於鹼性溶液中均勻攪拌 10 分鐘，反應過後得到的產物利用離心機及去離子水反覆清洗五小時至中性，50 度乾燥過後便可得到產物。

2-3-2 催化劑製備

2-3-2-1 5%Ru/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0\sim 1$)

15 毫升的乙醇、0.032 公克的氯化鈦(得到的金屬為奈米氧化物重量的百分之五)利用超音波震盪使其均勻溶解於 20 毫升的樣品瓶中，再加入反應所得到氧化物粉末 0.2 公克，混合均勻後，將顆粒大小約 1.4~1.0 公厘之氧化鋁顆粒放入其中，而後置入 50°C 的烘箱中，使樣品烘乾，反覆數次。烘乾後的催化劑放入氧化鋁舟中，接著放入管狀爐中，以氫氣 600°C 還原一小時即可。

表2-3-1 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.1 \sim 0.9$) 之奈米粒子合成

Formula	Reagent	Base (M)	Temp (°C)	Time (hr)	XRD Result	Morphology
$Ce_{0.1}Zr_{0.9}O_2$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + ZrO(NO_3)_2$	NaOH (15M)	150	48	ZrO ₂	particle
$Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + ZrO(NO_3)_2$	NaOH (15M)	150	48	ZrO ₂	particle
$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + ZrO(NO_3)_2$	NaOH (15M)	150	48	ZrO ₂	particle
$Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_2$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + ZrO(NO_3)_2$	NaOH (15M)	150	48	ZrO ₂ +CeO ₂	irregular
$Ce_{0.4}Zr_{0.6}O_2$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + ZrO(NO_3)_2$	NaOH (15M)	150	48	ZrO ₂ +CeO ₂	irregular
$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + ZrO(NO_3)_2$	NaOH (15M)	150	48	ZrO ₂ +CeO ₂	irregular
$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + ZrO(NO_3)_2$	NaOH (15M)	150	48	ZrO ₂ +CeO ₂	irregular
$Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + ZrO(NO_3)_2$	NaOH (15M)	150	48	ZrO ₂ +CeO ₂	irregular
$Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + ZrO(NO_3)_2$	NaOH (15M)	150	48	CeO ₂	rod
$Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + ZrO(NO_3)_2$	NaOH (15M)	150	48	CeO ₂	cube
$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + ZrO(NO_3)_2$	NH ₄ OH (PH>9)	150	48	CeO ₂	particle
$Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + Zr(OH)_4$	NaOH (15M)	150	24	CeO ₂	particle

表2-3-2 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.8$)之固溶體構形探討

Formula	Reagent	Base (M)	Temp (°C)	Time (hr)	XRD Result	Morphology
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	NaOH (15M)	150	48	CeO_2	rod
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	NaOH (15M)	150	24	CeO_2	rod
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	NaOH (15M)	150	60	CeO_2	particle
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	NaOH (12M)	150	48		rod+particle
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	NaOH (18M)	150	48		rod+particle

表2-3-3 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.9$)之固溶體構形探討

Formula	Reagent	Base (M)	Temp (°C)	Time (hr)	XRD Result	Morphology
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	NaOH (15M)	150	24	CeO_2	rod
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	NaOH (15M)	150	36	CeO_2	cube+rod
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	NaOH (15M)	150	48	CeO_2	cube
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	NaOH (15M)	150	60	CeO_2	irregular
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zr}(\text{OH})_4$	NaOH (15M)	150	24	CeO_2	particle

表2-3-4 CeO₂之奈米管構形探討

Reagent	Base (M)	Temp (°C)	Time (hr)	XRD Result	Morphology
0.4g Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O + 0.01g ZrO ₂	NaOH (15M)	150	48	CeO ₂	tube
0.4g Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O + 0.02g Zr(OH) ₄	NaOH (15M)	150	48	ZrO ₂ +CeO ₂	rod+particle
0.4g Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O + 0.02g ZrO(NO ₃) ₂	NaOH (15M)	150	48		cube+rod
0.4g Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O + 0.03g La ₂ O ₃	NaOH (15M)	150	48		irregular
0.4g Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O + 0.04g CeO ₂	NaOH (15M)	150	48		irregular

第三章 結果與討論

3-1 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.1\sim 0.9$) 奈米粒子的合成與探討

3-1-1 利用水熱法合成各比例 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.1\sim 0.9$) 之固溶體

本實驗利用莫耳比例之硝酸鈰和二硝酸基氧化鋯，以六毫升去離子水溶解後，在氫氧化鈉 15M 的鹼性環境底下¹⁴，以水熱反應進行各種比例的摻雜實驗，反應條件為 150 °C 反應兩天。圖 3-1-1，3-1-2 為所得之產物利用掃描式電子顯微鏡觀測所得之結果。

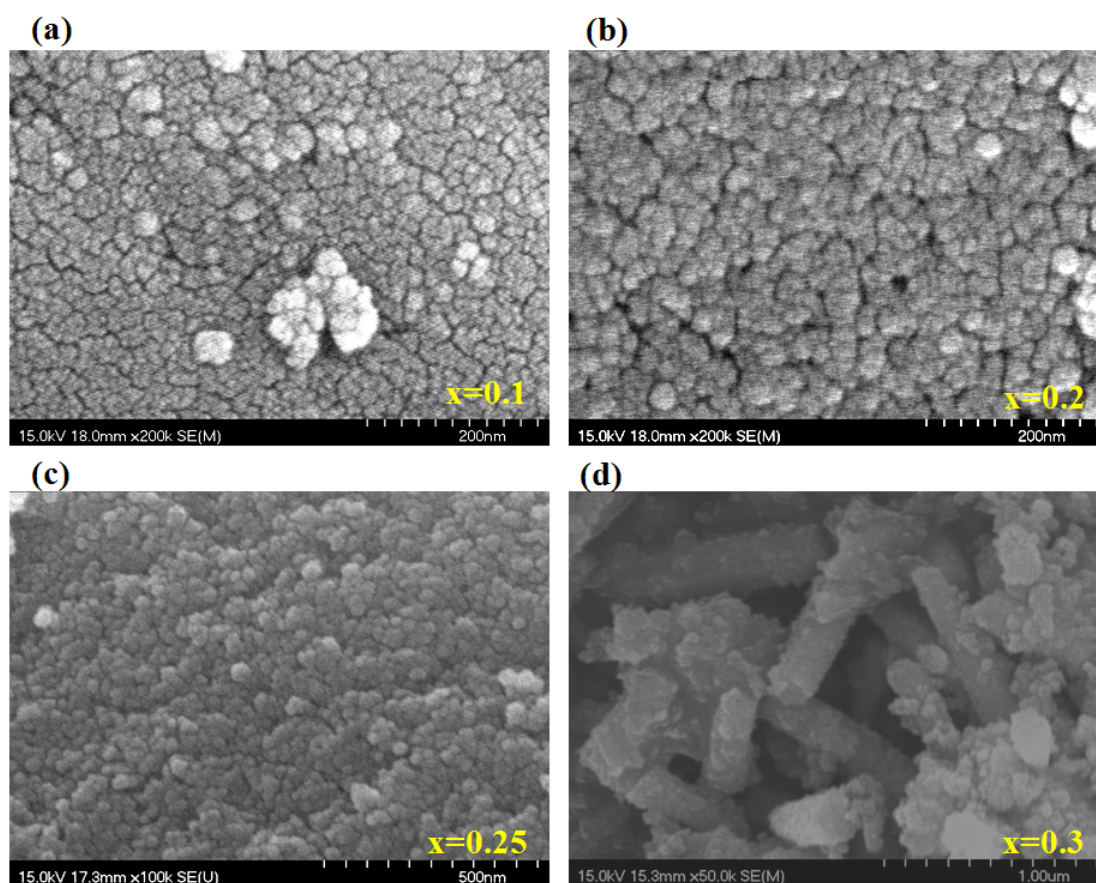


圖 3-1-1 a、b、c、d 分別表示 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.1\sim 0.3$) 各比例摻雜含量之產物掃描式電子顯微鏡觀測結果。

由圖 3-1-1 a、b、c 得知，當 $x = 0.1$ 、 0.2 、 0.25 時，其外觀均為大小均勻，類似球狀之奈米粒子，由 SEM 圖上觀測得知，其大小約 30 奈米。

圖 3-1-1 d 為當 $x = 0.3$ 之混合比例，如圖所示，當 $x = 0.3$ 時，其產

物外觀看來有許多類似柱狀及顆粒狀的產物。

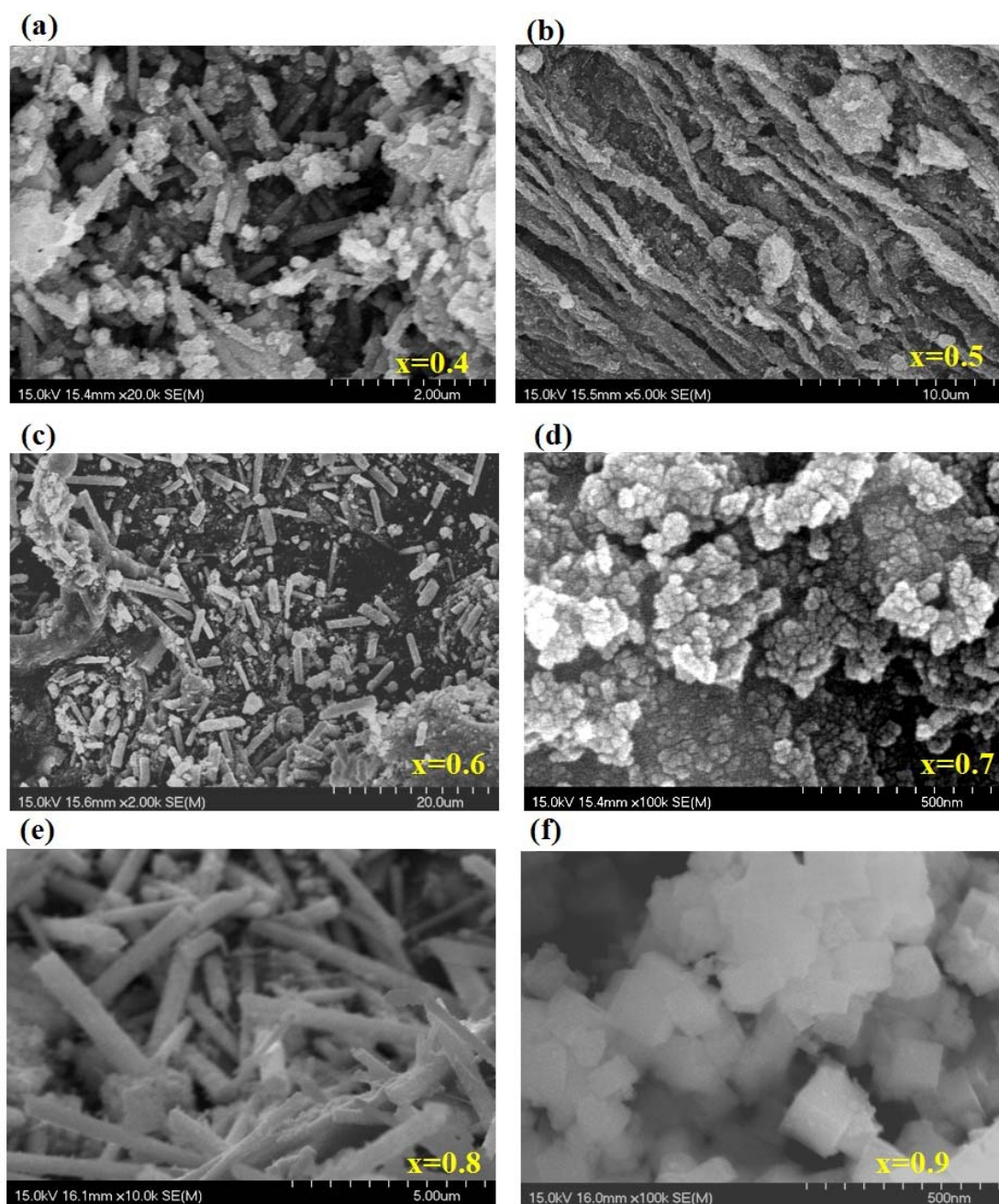


圖 3-1-2 a~f 分別表示 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.4\sim 0.9$) 各比例摻雜含量之產物掃瞄式電子顯微鏡觀測結果。

圖 3-1-2 a 如圖所示，當 $x = 0.4$ 時，可得到柱狀及許多不規則狀粒子產物。

圖 3-1-2 b 如圖所示，當 $x = 0.5$ 時，產物呈現不規則狀。

圖 3-1-2 c 如圖所示，當 $x = 0.6$ 時，其產物呈現柱狀及許多不規則狀粒子。

圖 3-1-2 d 如圖所示，當 $x = 0.7$ 時，所得到之產物為不規則之粒子。

圖 3-1-2 e 如圖所示，當 $x = 0.8$ 之混合比例時，所得之產物外觀呈柱狀，此部分具有構形之產物於後面章節會詳細敘述。

圖 3-1-2 f 如圖所示，當 $x = 0.9$ 之混合比例時，其產物所得之外觀呈方塊狀，此部分具有構形之產物於後面章節會詳細敘述。

由這十張掃瞄式電子顯微鏡圖($x=0.1\sim 0.9$)中可以發現，當鈾的含量較少時($x \leq 0.25$)，產物的外觀大致上呈現奈米粒子的形狀，當鈾的濃度開始上升時($0.25 < x < 0.8$)，會發現構形開始產生變化，如果鈾的含量佔大多數時($x \geq 0.8$)，則可以清楚的看到具有特殊奈米構形的產物。

由圖 3-1-3 b、c、d 可知道，當 $x = 0.1$ 、 0.2 、 0.25 時，反應所得到的產物均為單一相，為氧化鋯之四方晶系的相。利用粉末繞射後，所得之繞射峰半高寬，代入謝樂方程式中推算出參雜不同比例時之固溶體粒子大小，當 $x = 0.1$ 之固溶體時，其(011)繞射峰半寬為 1.857，粒子大小約為 10 奈米；當 $x = 0.2$ 之固溶體時，其(011)繞射峰半寬為 1.639，粒子大小約為 10 奈米；當 $x = 0.25$ 時之固溶體，其(011)繞射峰半寬為 1.568，粒子大小約為 10 奈米。

由圖 3-1-3 e 可知道，當固溶體之參雜比例提高至 $x = 0.3$ 時，反應所得到產物並非純相，是由氧化鋯四方晶系的相及氧化鈾立方晶系的相所組成。

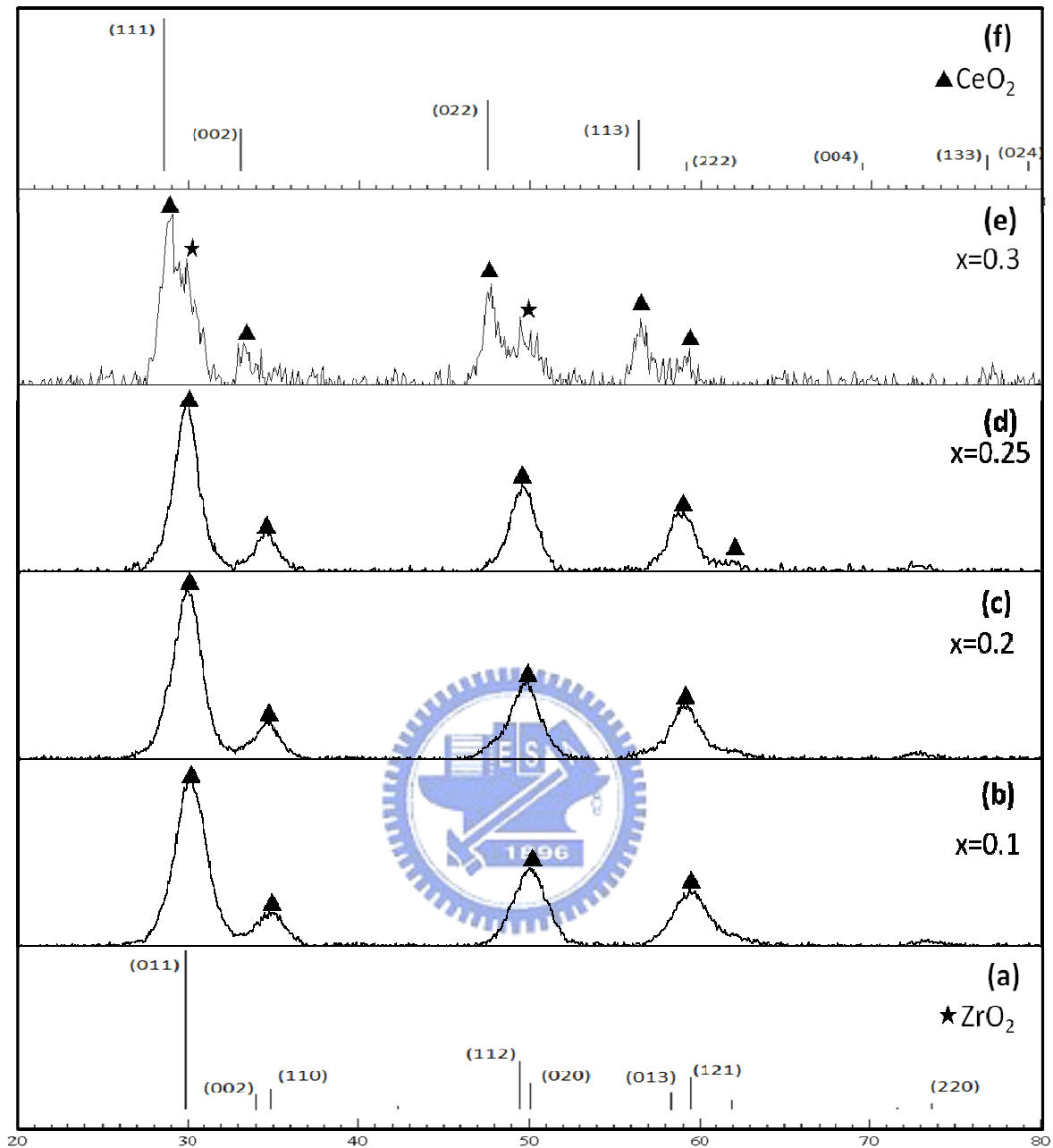


圖 3-1-3 a、f 分別表示氧化鋯(四方晶系)、氧化鈾(立方晶系)的 X-ray 理論繞射圖譜，而圖 3-1-3 b、c、d、e 分別為 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.1、0.2、0.25、0.3$) 各比例摻雜之 X-ray 粉末繞射圖。

由圖 3-1-4 b、c、d、e 知道，當固溶體之摻雜比例提高至 $x = 0.4、0.5、0.6、0.7$ 時，這些產物並非純相，因此沒有用謝樂方程做粒子大小的推算。此兩個相分別由氧化鋯四方晶系的相及氧化鈾立方晶系的相所組成。

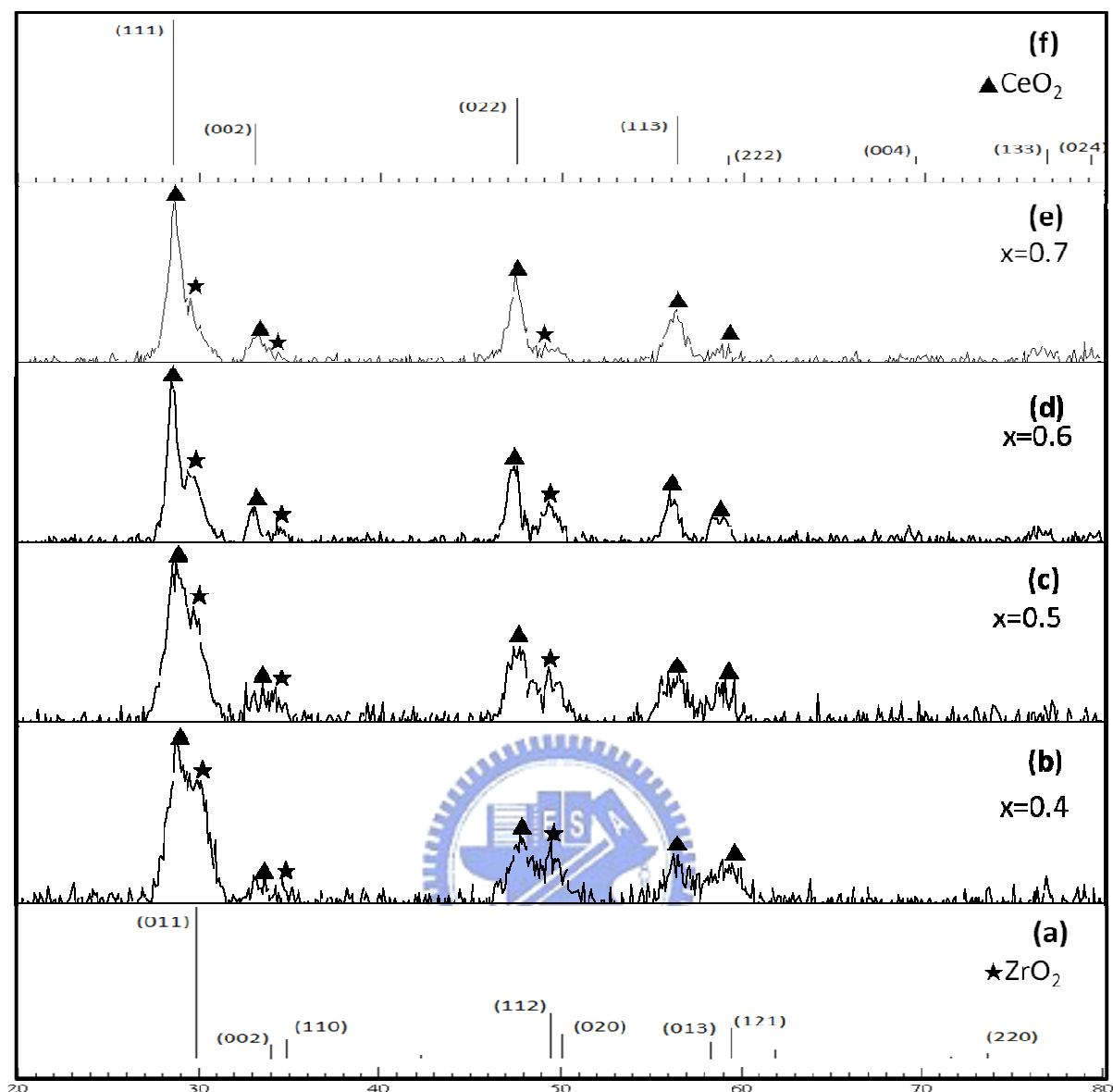


圖 3-1-4 a、f 分別表示氧化鋯(四方晶系)、氧化鈰(立方晶系)的 X-ray 理論繞射圖譜，而圖 3-1-4 b、c、d、e 分別為 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.4、0.5、0.6、0.7$) 各比例摻雜之 X-ray 粉末繞射圖。

在本實驗中發現，當 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.8$ 及 0.9) 可合成出 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 之奈米柱及 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 之奈米方塊等特殊構形，且為單一純相之氧化鈰立方晶系，故在 3-2 及 3-3 會再針對 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.8$ 及 0.9) 會再做詳細探討。

3-1-2 氫氧化鈉濃度對構形的影響

在實驗中，曾經希望藉由改變氫氧化鈉的濃度，來合成出具有構型的 $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ 之固溶體。但經由掃瞄式電子顯微鏡中可以發現，

圖 3-1-5 a~f 分別為調控氫氧化鈉濃度變化從 12、13、14、16、17 到 18M，所合成出來之 $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ 之固溶體，並沒有因此而有顯著的構型產生，其外觀看來均為奈米粒子，而粒子大小也沒有因為鹼性濃度不同而大小有所改變。

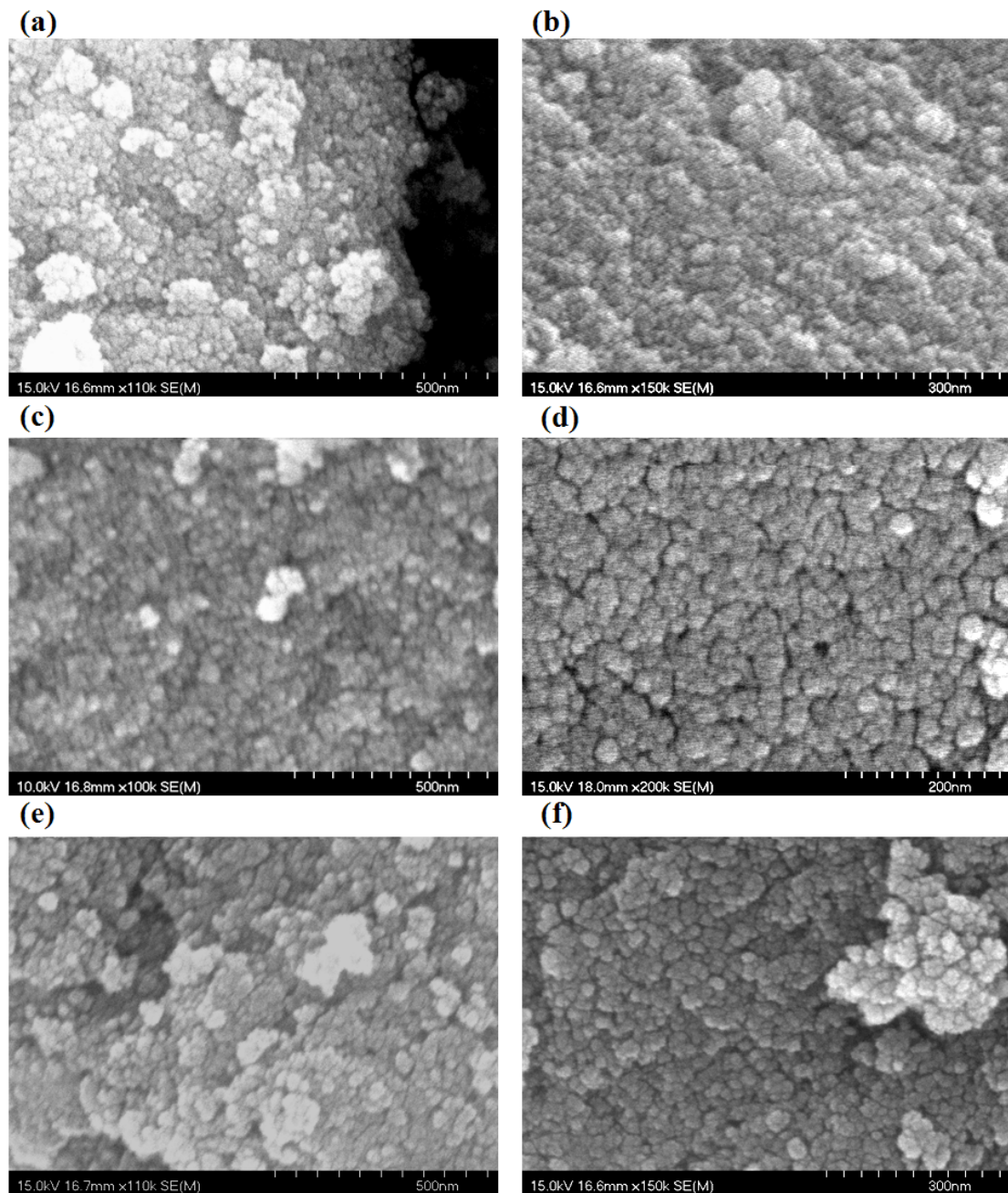


圖 3-1-5 a~f 分別表示 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0.25$) 時，改變氫氧化鈉 12、13、14、16、17、18M 產物之掃描式電子顯微鏡觀測結果。

3-1-3 $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$ 穿透式電子顯微鏡分析

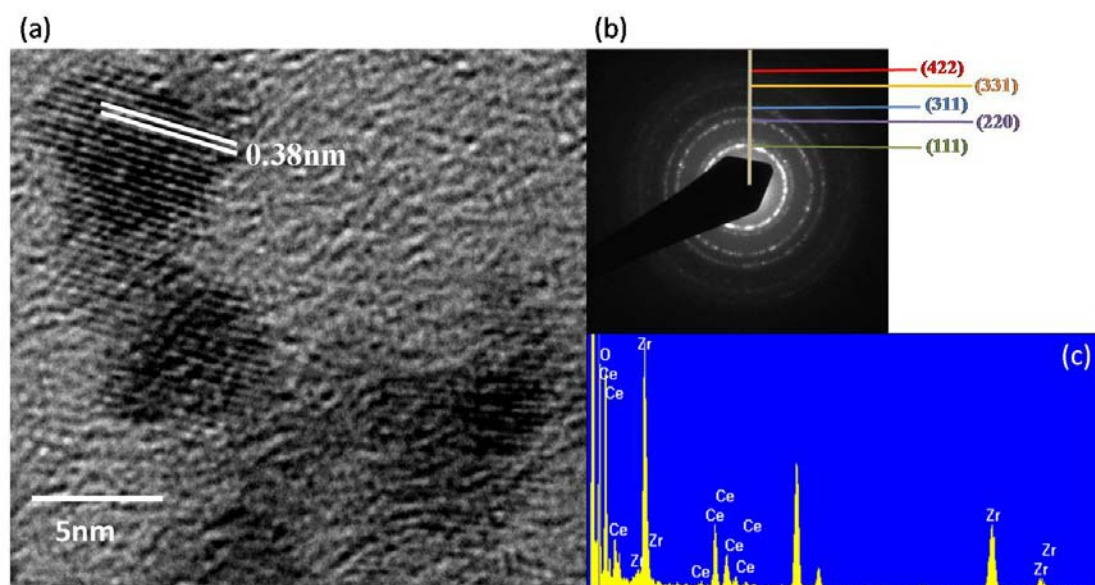


圖 3-1-6 a~c 為 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.25$)，氫氧化鈉濃度為 15M 時之穿透式電子顯微鏡觀測及能量分散式光譜儀結果。

圖 3-1-6 a 為固溶體摻雜比例為 $x=0.25$ ，且氫氧化鈉濃度為 15M 時，所得到之高解析穿透式顯微鏡圖。可由此圖看出，當 $x=0.25$ 時，其粒子，大小不超過十奈米且結晶性好。

圖 3-1-6 b 為固溶體摻雜比例為 $x=0.25$ 粒子之電子繞射圖，可由此圖知道，當 $x=0.25$ 時，奈米粒子為多晶結構。

圖 3-1-6 c 為固溶體摻雜比例為 $x=0.25$ 粒子之能量分散式光譜儀 (Energy Dispersive Spectrum, EDS) 圖，由此圖可知，當 $x=0.25$ 時，看到的有鈰和鋯的訊號，因此判斷此粒子確實為鈰與鋯的固溶體。

3-1-4 利用已知文獻合成純相 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶體

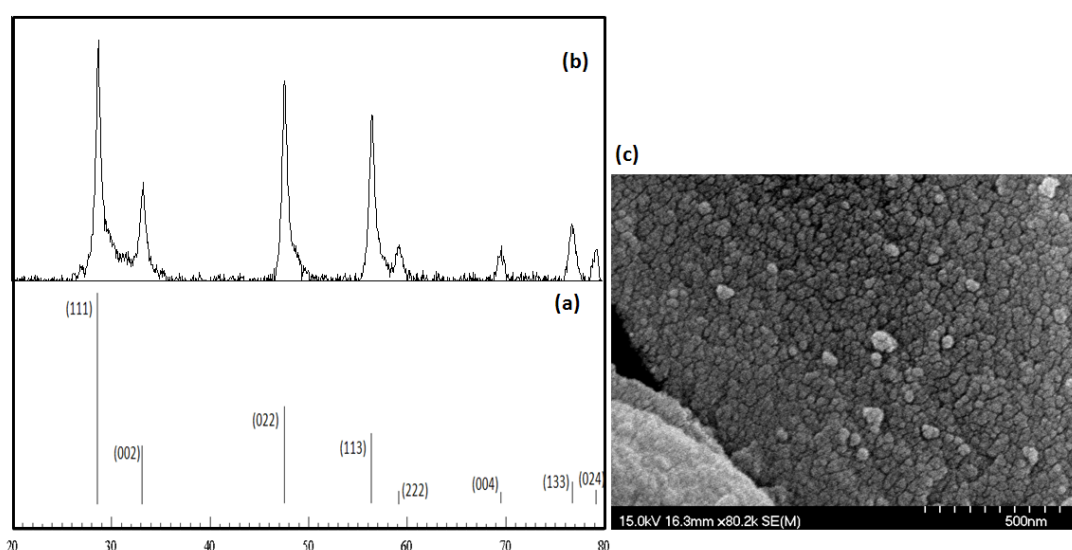


圖 3-1-7 a、b 為氧化鈾理論繞射圖及利用已知文獻所合成出來的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 之粉末繞射圖。c 為利用已知文獻所合成出來的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 之掃描式電子顯微鏡圖。

當實驗摻雜比例 $x = 0.5$ 時，如果利用上述水熱法合成會產生氧化鋯四方晶系與氧化鈾立方晶系的混合物。因此參考 A. Ahniyaz 著作³⁵來合成 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 之固溶體。

本實驗利用 0.2M 的硝酸鈾和二硝酸基氧化鋯溶於去離子水中，混合均勻後加入氨水使溶液 PH 值大於 9.0，水熱溫度控制於 120°C ，反應時間 6 小時，所得到的產物經過清洗而後於烘箱 80°C 烘乾。

由圖 3-1-7 a、b 得知，由粉末繞射結果判斷，利用此方法所合成出來的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 之為 CeO_2 之立方晶系相。經由謝樂方程式推算得到， $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 大小約為 25 奈米。

由圖 3-1-7 c 可看出， $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 為顆粒大小均勻的固溶體，其大小從圖上判斷約為 30~50 奈米。

3-1-5 合成純相之 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 固溶體奈米粒子

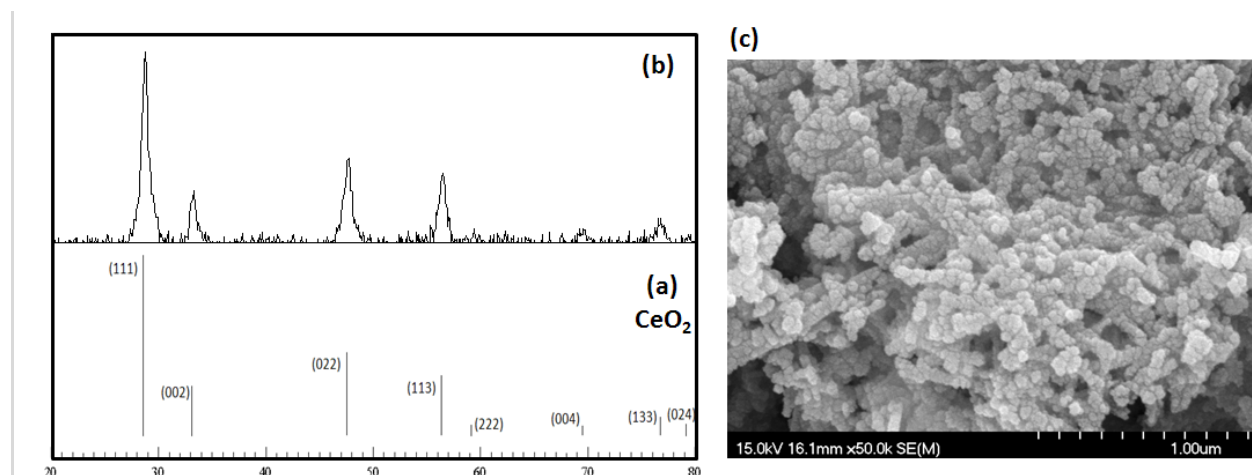


圖 3-1-8 a、b 為氧化鈾理論繞射圖及利用氫氧化鋯及硝酸鈾所合成出來的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 之粉末繞射圖。c 為利用氫氧化鋯及硝酸鈾所合成出來的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 之掃描式電子顯微鏡圖。

由前面所述的水熱反應條件中，當 $x=0.9$ 時所產生的構形為奈米方塊，為了比較上的方便，因此利用更換不同的前驅物和調控水熱反應時間，嘗試產生單一相的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 固溶體奈米粒子。

實驗條件為利用固定比例的硝酸鈾和氫氧化鋯，以去離子水混合均勻後，在氫氧化鈉 15M 的鹼性環境底下，進行水熱反應，反應條件為 150°C 反應 24 小時。

依據圖 3-1-8 a、b 結果知道， $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 所得到的產物為純相，且為氧化鈾的立方晶系相。

而由圖 3-1-8 c 看到反應所得產物為奈米粒子。大小約為八十奈米。

3-1-6 感應耦合電漿質譜分析儀分析結果

為了確定反應之後所得到固溶體較精確之摻雜比例，所以送測清華大學感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS)。

送測樣品主要是將微量粉末溶於 10 毫升的強酸，溶解均勻後裝入鐵氟龍的樣品瓶中，之後送測清華大學貴重儀器中心。

表 3-1-1 為各比例成功摻雜之 ICP-MS 結果，從表中可以得知，當 x 分別為 0.1、0.2、0.25、0.5、0.9 時，經由重量百分比換算莫耳比後所得到較精確的 x 值為 0.14、0.23、0.26、0.59、0.89，與反應條件所下的比例並沒太大的誤差，由此可以佐證反應後固溶體比例與反應前所推測比例相符合。

表 3-1-1 不同摻雜比例之 ICP-MS 結果

$Ce_xZr_{(1-x)}O_2$	Zr (ppm)	Ce (ppm)	Formula	Morphology
x=0.1	293.8	72.69	$Ce_{0.14}Zr_{0.86}O_2$	particle
x=0.2	142.3	66.26	$Ce_{0.23}Zr_{0.77}O_2$	particle
x=0.25	245.2	134.0	$Ce_{0.26}Zr_{0.74}O_2$	particle
x=0.5	58.5	130.1	$Ce_{0.59}Zr_{0.41}O_2$	particle
x=0.8	43.65	454.2	$Ce_{0.87}Zr_{0.13}O_2$	rod
x=0.9 ^a	9.55	148.9	$Ce_{0.91}Zr_{0.09}O_2$	cube
x=0.9 ^b	9.89	106.6	$Ce_{0.87}Zr_{0.13}O_2$	rod
x=0.9 ^c	13.10	158.3	$Ce_{0.89}Zr_{0.11}O_2$	particle
CeO_2 tube ^d	5.62	308.0	$Ce_{0.97}Zr_{0.03}O_2$	tube

a. $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 48小時之奈米方塊構形

b. $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 24小時之奈米柱構形

c. $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 24小時之奈米粒子構形

d. CeO_2 tube 以微量 ZrO_2 合成

3-2 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 奈米柱的合成與探討

3-2-1 利用水熱法合成 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 之奈米柱

本實驗利用莫耳比例的硝酸銻和二硝酸基氧化鋯，以六毫升去離子水溶解後，在氫氧化鈉 15M 的鹼性環境底下，以水熱反應進行各種比例的摻雜實驗，反應條件為 150°C 反應 24、48 及 60 小時。

3-2-1 (a)、(b) 如圖所示，當 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 之固溶體反應時間為四十八小時，所得到的產物外觀看來為均勻的柱狀物，其寬度大約 50~100 奈米，長度約為 400~500 奈米。

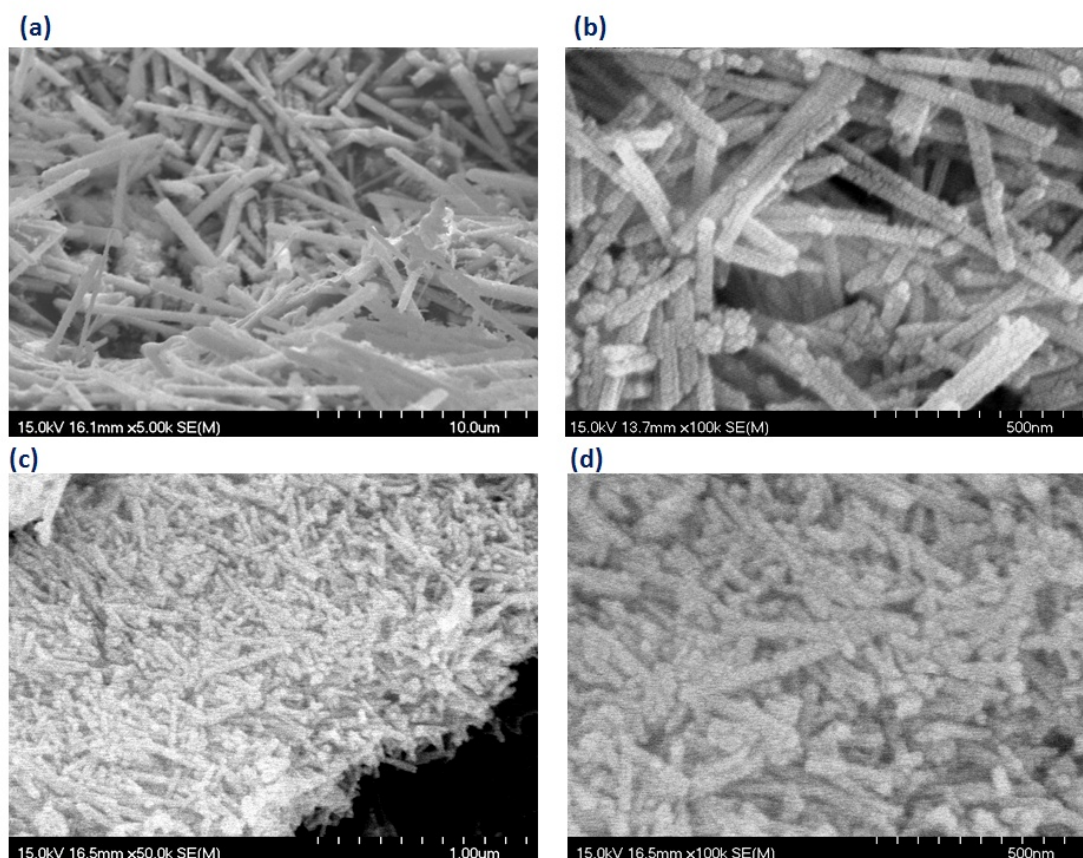


圖 3-2-1 a、b 與 c、d 分別為合成固溶體奈米柱 48 小時、24 小時之產物掃瞄式電子顯微鏡觀測結果。

3-2-1 (c)、(d) 如圖所示，如果將 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 之反應時間縮短為二十四小時，所得到的產物由掃瞄式電子顯微鏡圖上看來，其反應後所得

到的產物之寬度大約為 20~50 奈米，長度約為 200~300 奈米。由此可以發現，當縮短水熱反應的時間可以調控奈米柱之大小，而由其巨觀一點的範圍來看，奈米柱仍均勻的分佈，並沒有其他構形產生。

而當摻雜比例為 $x = 0.8$ 且反應時間為 24 小時之產物，根據圖 3-2-2 a、b 可知，反應比例為 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 得到產物為純相，且屬於氧化鈰立方晶系的相。根據謝樂方程式推算得到，其大小約為 15 奈米。因謝樂方程式的係數 B 主要是針對球狀模型來計算，因此拿來計算柱狀物可能會有較大的偏差。

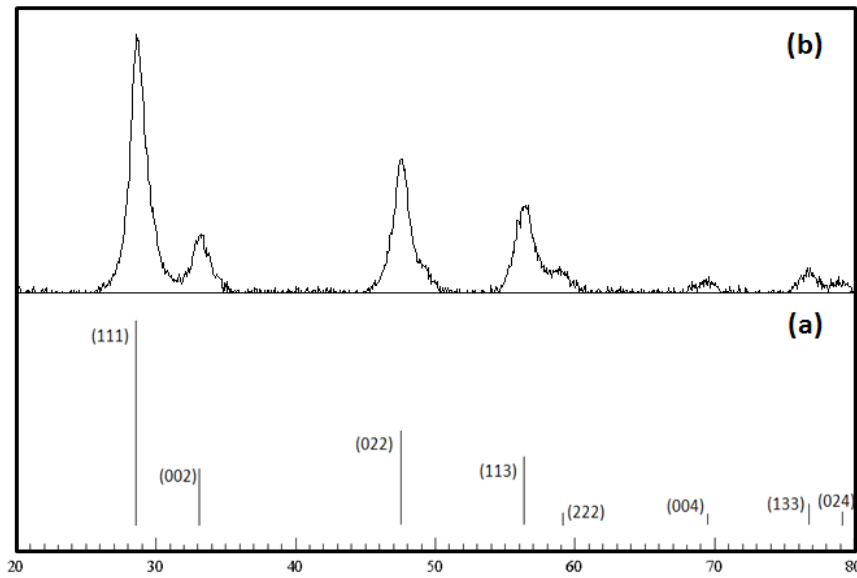


圖 3-2-2 a 為氧化鈰之理論繞射圖。b 為摻雜比例 $x = 0.8$ 、反應時間 24 小時之粉末繞射圖。

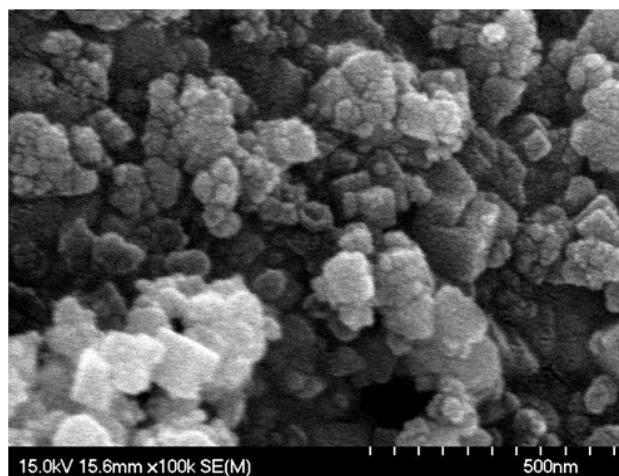


圖 3-2-3 為合成固溶體奈米柱 60 小時之產物掃瞄式電子顯微鏡觀測結果。

由圖 3-2-3 可知，當合成固溶體時間拉長為六十小時，其產物外觀會由原本的柱狀改變成不規則粒子，由此可以得知，控制反應時間可以調控奈米柱之大小，但當反應時間過長時，則構形會消失。

3-2-2 氫氧化鈉濃度對 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 奈米柱之影響

3-2-4 (a)、(b) 如圖所示，當固溶體反應濃度為 12M 時，所得到產物由 SEM 圖得知，雖然有柱狀物，但也有許多奈米粒子產生，較不規則。

3-2-4 (c)、(d) 如圖所示，當固溶體反應濃度為 18M 時，所得到的產物，雖有柱狀物，但也摻雜了許多粒子，較不規則。

由此可知，改變氫氧化鈉濃度為 12M 或 18M，均不能使固溶體得到較均勻的構型，亦不會改變構型。

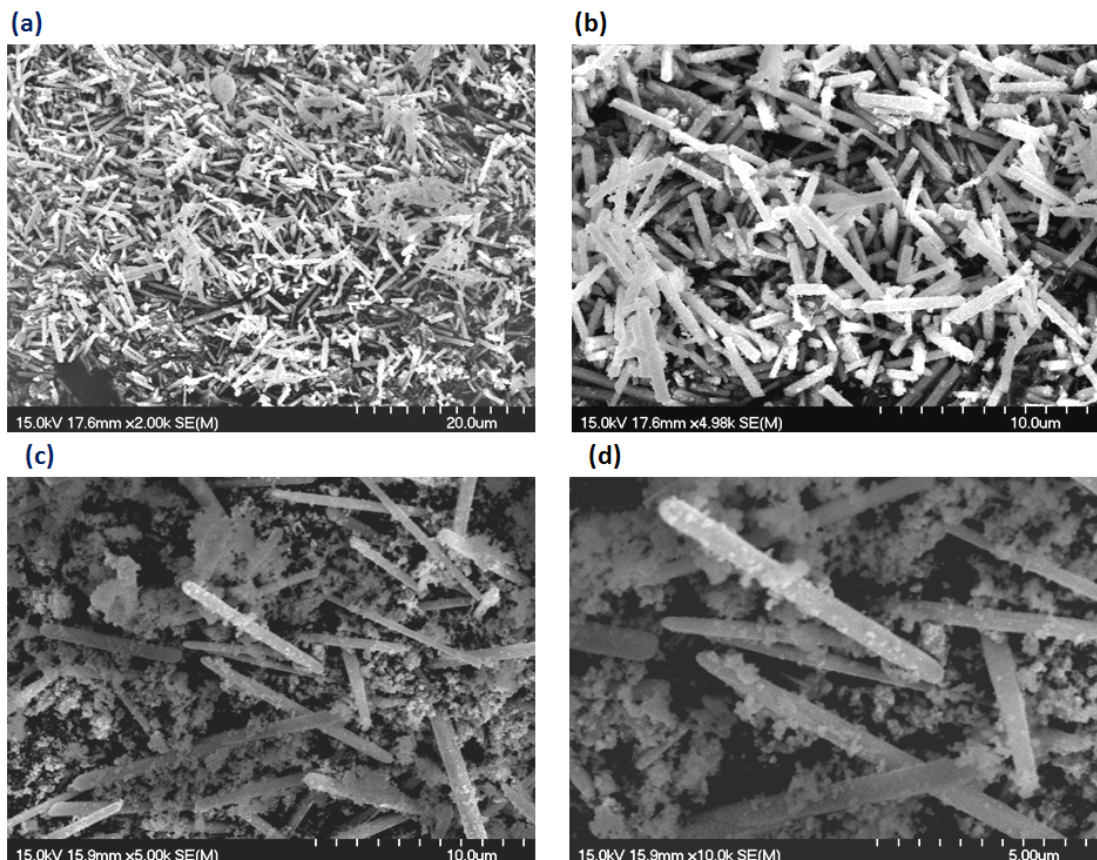


圖 3-2-4 a、b 與 c、d 分別為合成固溶體奈米柱不同氫氧化鈉濃度 12M、18M 之產物掃瞄式電子顯微鏡觀測結果。

3-2-3 穿透式電子顯微鏡分析 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 奈米柱

圖 3-2-5 a 為大範圍之穿透式電子顯微鏡觀測之結果，由大範圍觀測之結果可知，反應 24 小時後所得到之 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 之固溶體，為大小均勻之柱狀產物。

而圖 3-2-5 b 為小範圍之觀測結果，由此圖可知， $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 之固溶體奈米柱寬度約為 20~30 奈米，而長度約為 200~300 奈米。

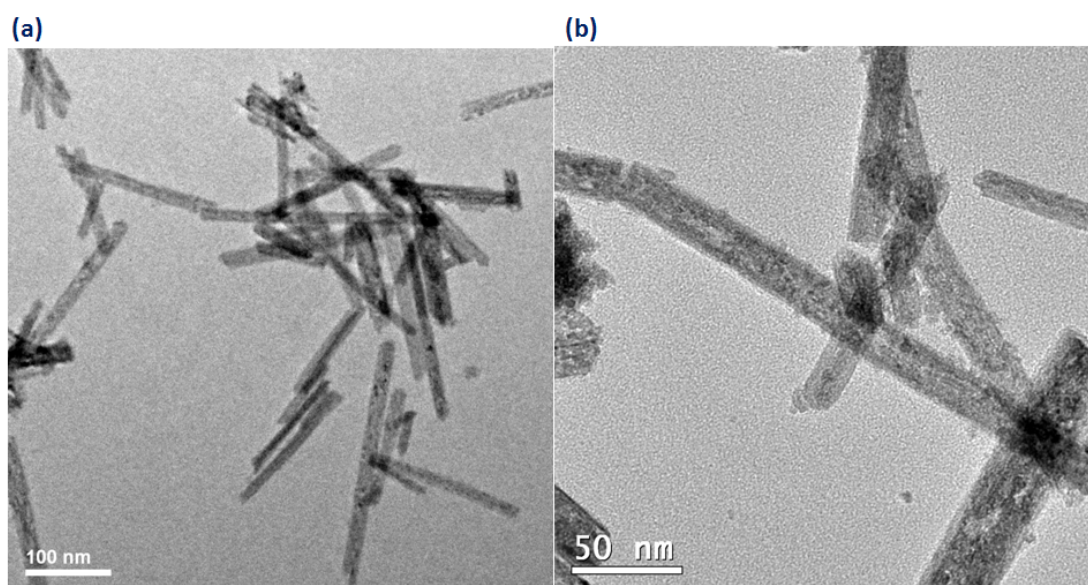


圖 3-2-5 a 與 b 為固溶體奈米柱 24 小時之產物穿透式電子顯微鏡觀測結果

表 3-2-1 氧化鈷 d spacing 表

d spacing (埃)	H	K	L
3.1248	1	1	1
2.7062	2	0	0
1.9135	2	2	0
1.6319	3	1	1
1.5264	2	2	2
1.3531	4	0	0
1.2416	3	3	1
1.2102	4	2	0
1.1048	4	2	2

由圖 3-2-6 得知，由穿透式顯微鏡分析可以得到 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 固溶體奈米柱晶體之層間距為 0.27 奈米，由表 3-2-1 所對照出為 (200) 的面，高解析的圖上可以看到，兩個 [200] 的方向，所對應組成的方向應為奈米柱的生長方向，故由此推測奈米柱成長方向為 [110]，與相關文獻³⁵的結果相符合。而從電子繞射圖可知， $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 固溶體奈米柱為單晶結構。

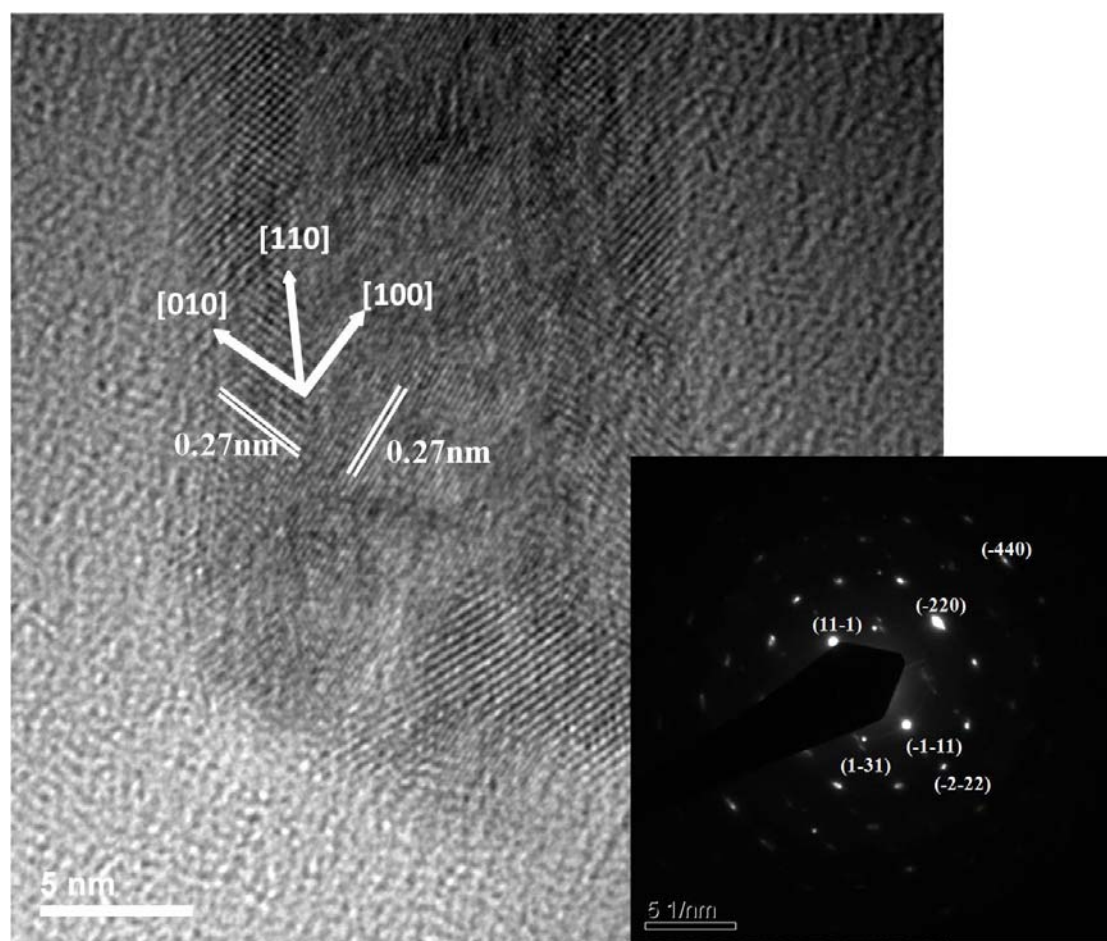


圖 3-2-6 為 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 固溶體奈米柱 24 小時產物穿透式高解析電子顯微鏡觀測結果，右下角為電子繞射圖譜。

圖 3-2-7 a 為 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 固溶體奈米柱反應 24 小時之穿透式電子顯微鏡映射(mapping)選取範圍圖。由圖 3-2-7 b、c、d 可知道，在 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 固溶體奈米柱中，鈾、鋯、氧均有訊號存在於 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 固溶體奈米柱中。其中鈾和氧為均勻分布在奈米柱中，而鋯則是少量

分布在 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 固溶體奈米柱中。由此可以清楚的看到此奈米柱確實為鈰與鋯之固溶體。

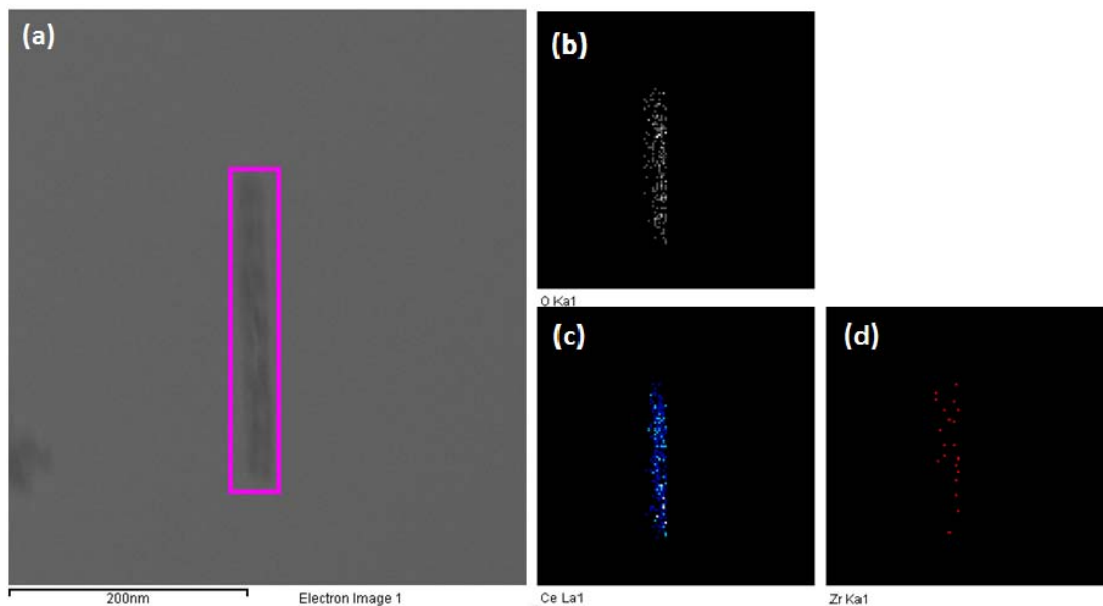


圖 3-2-7 a、b、c 為 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 固溶體奈米柱反應 24 小時產物穿透式高解析電子顯微鏡元素分別對鈰、鋯、氧映射圖譜結果。

3-2-4 TEM/EDS 與 SEM/EDS 分析 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 奈米柱元素

本實驗主要是為了確定反應物反應後所得到之真實摻雜比例。

由表 3-2-2 可以得知，當反應所摻雜的量為 $x = 0.8$ 時，TEM 及 SEM 之 EDS 結果顯示 x 值分別為 0.81 及 0.86。經由 TEM 之 EDS 觀測結果，可以確定實際上每根柱狀產物之固溶體比例；而 SEM 之 EDS 則表示較大範圍奈米柱 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 之固溶體摻雜後之真實比例。而表 3-1-1 的 ICP-MS 所得到的 x 值為 0.87 與上述 EDS 結果並沒有太大差別，由此可以佐證反應後固溶體比例與反應前所推測比例相符合。

表 3-2-2 為 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 反應 24 小時之固溶體奈米柱之產物，經由 TEM 和 SEM 之 EDS 分析結果。

TEM/EDS	Atomic (%)	SEM/EDS	Atomic (%)
O K	68.16	O K	
Zr L	6.07	Zr L	13.39
Ce L	25.77	Ce L	86.61
Formula	$\text{Ce}_{0.81}\text{Zr}_{0.19}\text{O}_2$	Formula	$\text{Ce}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{O}_2$

3-3 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 奈米方塊的合成與探討

3-3-1 利用水熱法合成各比例 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 之奈米方塊

本實驗利用莫耳比例的硝酸鈾和二硝酸基氧化鋯，以六毫升去離子水溶解後，在氫氧化鈉 15M 的鹼性環境底下，以水熱反應進行各種比例的摻雜實驗，反應條件為 150°C 反應兩天。圖 3-3-1 為所得之產物利用掃描式電子顯微鏡觀測所得之結果。

從圖 3-3-1 a 為較大範圍之觀測結果，從圖中可看到 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 為顆粒大小均勻之奈米方塊。圖 3-3-1 b 較微觀的圖中發現， $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 為顆粒大小約為 50~100 奈米。

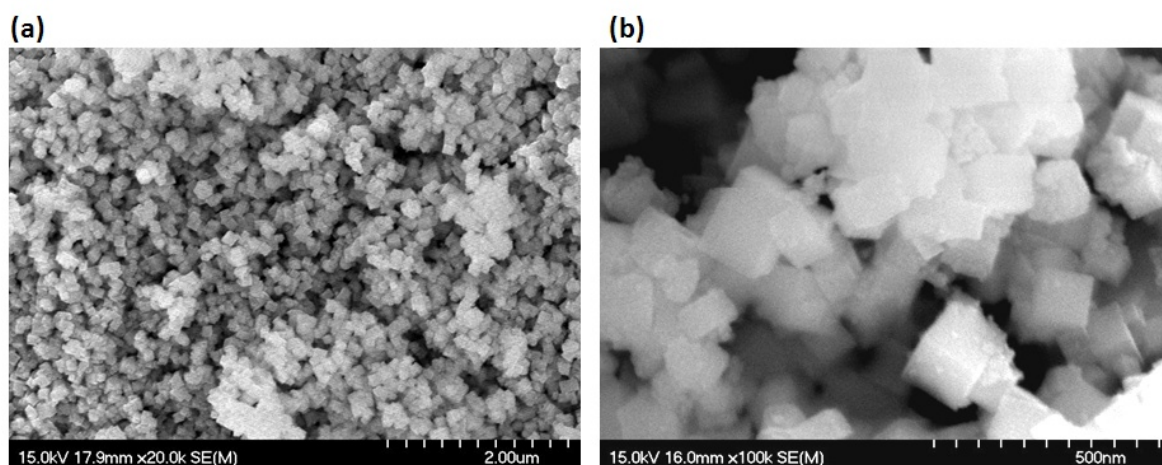


圖 3-3-1 a、b 為合成 48 小時固溶體奈米方塊產物掃描式電子顯微鏡觀測結果。

在粉末繞射圖譜的分析中可以發現，根據圖 3-3-2 的結果得知， $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 奈米方塊為純相且為氧化鈾立方晶系的相，經由謝樂方程式可推算出其大小約為 50 奈米。圖 3-3-2(b) 為實驗圖譜，(a) 為氧化鈾之理論計算圖譜。

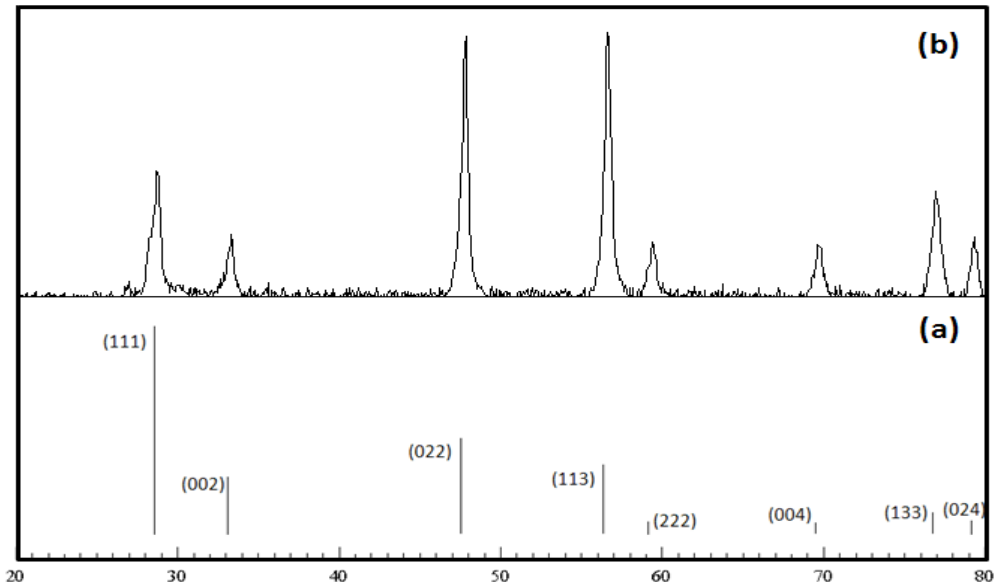


圖 3-3-2 a 為氧化鈰之理論繞射圖。b 為 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 奈米方塊產物粉末繞射圖。

3-3-2 水熱反應時間對 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 奈米方塊之影響

圖 3-3-3 a 為較大範圍觀測結果，由圖中可看到，當反應時間所短為 24 小時之 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 為均勻的柱狀產物。圖 3-3-2 b 可得知，24 小時之 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 其寬度約 50 奈米，長度約 300~500 奈米。

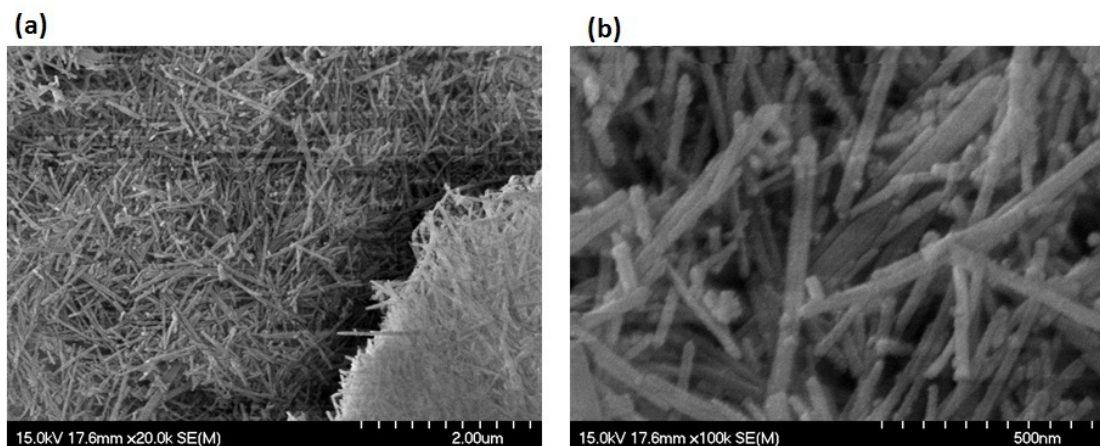


圖 3-3-3 a、b 為合成 24 小時固溶體產物掃描式電子顯微鏡觀測結果。

圖 3-3-4 b 為摻雜比例 $x = 0.9$ ，反應時間 24 小時之粉末繞射圖，由圖上可以得知，反應後所得產物為單一相，沒有其他雜相存在，為氧化鈾立方晶系的相。

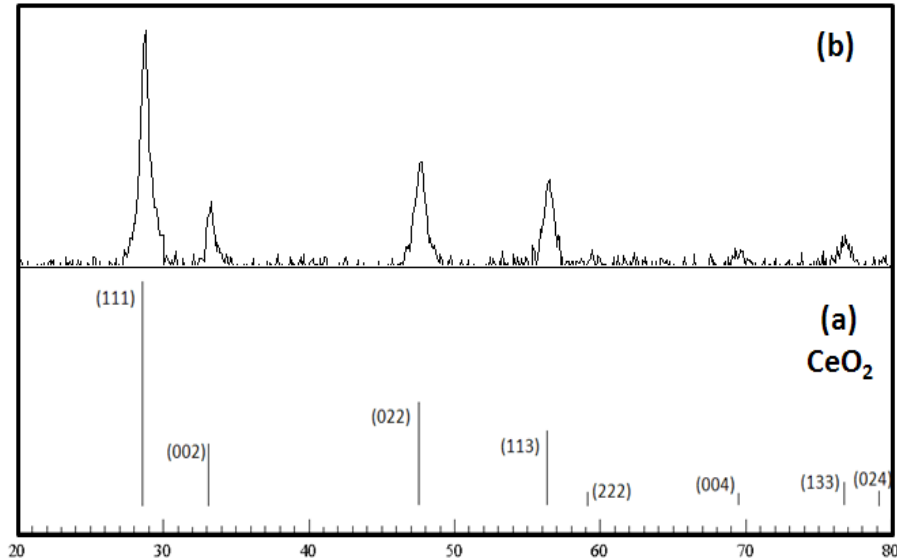


圖 3-3-4 a 為氧化鈾之理論繞射圖。b 為 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 反應 24 小時所得奈米柱產物之粉末繞射圖。

圖 3-3-5 a 為反應時間為 36 小時且摻雜比例 $x = 0.9$ 時之固溶體，可由圖看出當有柱狀及粒子，較不規則。圖 3-3-4 b 為當反應時間拉長為 60 小時，會有不規則奈米粒子產生且粒子有聚集現象。

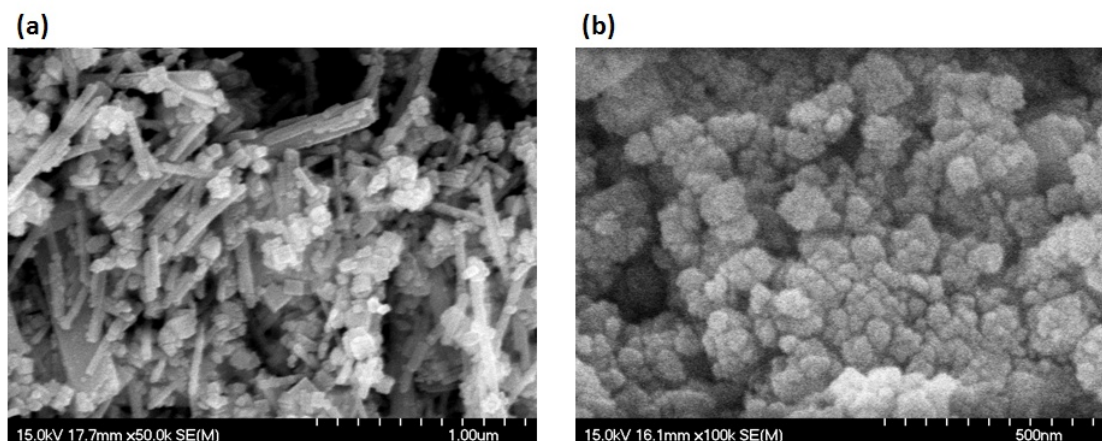


圖 3-3-5 a、b 分別為合成 $x = 0.9$ 時，反應時間為 36 小時及 60 小時之掃描式電子顯微鏡觀測結果。

圖 3-3-6 b 為摻雜比例 $x = 0.9$ ，反應時間 60 小時之粉末繞射圖，由圖上可以得知，反應後所得產物為單一相，沒有其他雜相存在，為氧化鈾立方晶系的相。

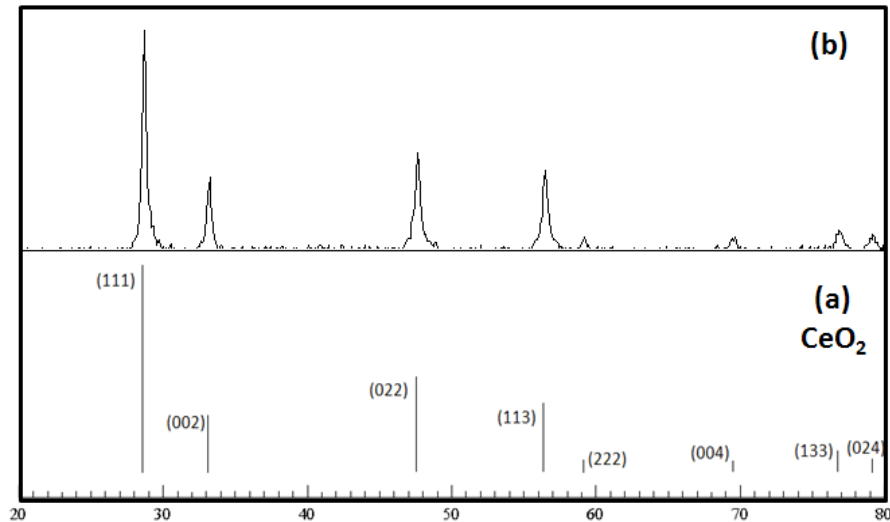


圖 3-3-6 a 為氧化鈾之理論繞射圖。b 為 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 反應 60 小時奈米粒子產物之粉末繞射圖。

從上述實驗各反應 SEM 及粉末繞射圖譜的結果得知，當水熱反應時間為 48 小時時，可以得到大小約 50~100 奈米的均勻方塊構型，且由粉末繞射圖確定仍為單一相；而當水熱反應時間縮短為 24 小時時，則可以得到寬度約 50 奈米，長度約數百奈米之柱狀構型，且由粉末繞射圖確定仍為單一相，由表 3-1-1 的誘導偶和電漿質譜儀的結果可以確認其成分為 $\text{Ce}_{0.87}\text{Zr}_{0.13}\text{O}_2$ ，與反應時所下比例相當接近；而當水熱反應時間為 36 小時時，反應產物經由 SEM 可看到為奈米方塊及奈米柱之混合構型；而當水熱反應時間拉長至 60 小時時，則奈米方塊構型也逐漸變成不規則粒子形狀。

由此可以得知，控制水熱反應的時間可以調控 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 之構形，可以用簡單而單一的實驗變數即可控制奈米構形之形狀。

3-3-3 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 奈米方塊穿透式電子顯微鏡之分析

圖 3-3-7 a 觀測結果得到， $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 之奈米方塊大小為 50~100 奈米。

圖 3-3-7 b 之高解析及電子繞射結果得知， $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 之奈米方塊為單晶結構，其層間距為 0.27 奈米，故可知其成長方向為〔100〕（參照表 3-2-1）。

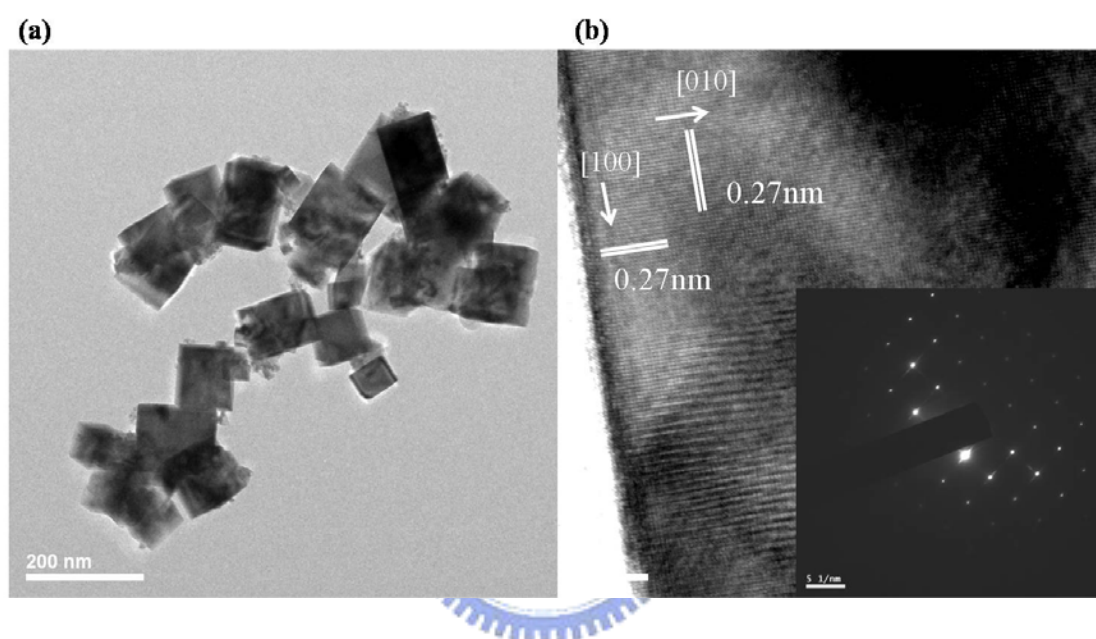


圖 3-3-7 a 為 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 固溶體奈米方塊反應 48 小時產物之穿透式高解析電子顯微鏡觀測結果，圖 b 為高解析圖譜，左下角為電子繞射圖譜

圖 3-3-8 a 為 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 固溶體奈米方塊之映射(mapping)選取範圍圖。由圖 3-3-8 b、c、d 可知道，在 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 奈米方塊中，鈾、鋯、氧均有訊號存在於 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 固溶體奈米方塊中。且鈾、鋯和氧為均勻分布在奈米方塊中。由此可以佐證此此單一相之固溶體確實含有鋯與鈾元素。

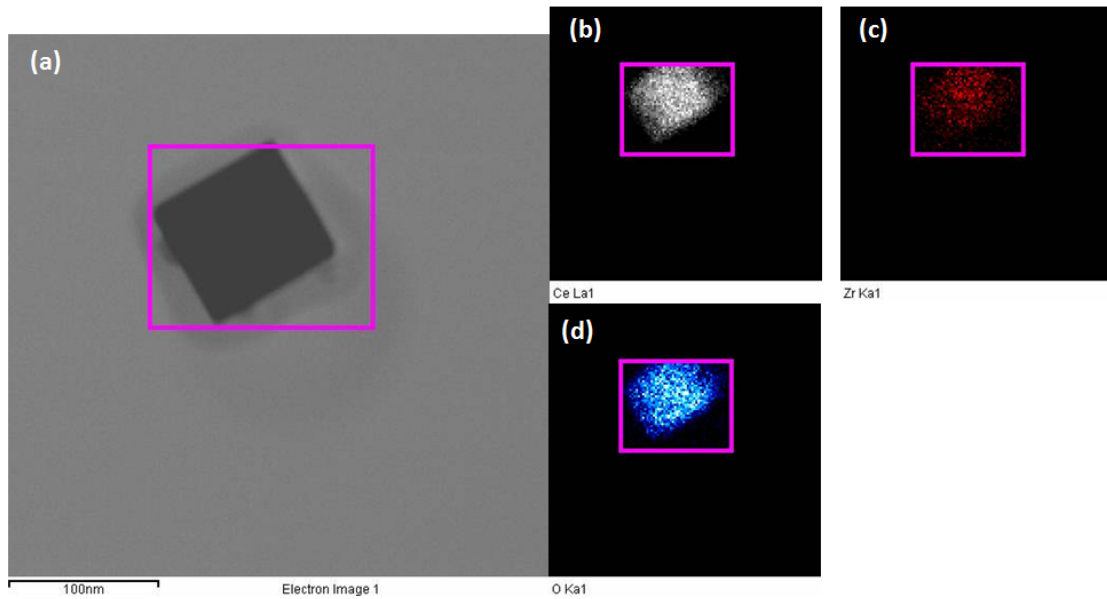


圖 3-3-8 a、b、c、d 為 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 固溶體奈米柱 48 小時產物穿透式高解析電子顯微鏡元素分別對鈰、鋯、氧映射圖譜結果。

3-3-4 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 奈米方塊元素分析

本實驗目的主要是為了確定反應物反應後所得到之真實摻雜比例。由表 3-3-1 可以得知，當反應所摻雜的量為 $x = 0.9$ 時，TEM 及 SEM 之 EDS 結果顯示 x 值為 0.92。經由 TEM 之 EDS 觀測結果，可以確定實際上每顆奈米方塊之固溶體比例；而 SEM 之 EDS 則表示較大範圍 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 奈米方塊之固溶體摻雜後之真實比例。而表 3-1-1 的 ICP-MS 所得到的 x 值為 0.91 與上述 EDS 結果並沒有差別，由此可以佐證反應後固溶體比例與反應前所推測比例相符合。

表 3-3-1 為 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 反應 48 小時之固溶體奈米方塊產物，經由 TEM 和 SEM 之 EDS 分析結果。

TEM/EDS	Atomic (%)	SEM/EDS	Atomic (%)
O K	61.36	O K	
Zr L	3.16	Zr L	7.6
Ce L	35.48	Ce L	92.4
Formula	$\text{Ce}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_2$	Formula	$\text{Ce}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_2$

3-4 氧化鈾奈米管的合成與探討

3-4-1 利用水熱法合成氧化鈾奈米管

本實驗主要是將 0.4 克硝酸鈾加入 0.01 克的氧化鋯，溶於 15M 的氫氧化鈉溶液，均勻攪拌 10 分鐘，再置入水熱罐內以 150 °C 反應 48 小時所得，所得產物利用去離子水清洗至中性。

圖 3-4-1 a 為大範圍掃描式電子顯微鏡觀測的結果，從圖中得知，利用少量氧化鋯及硝酸鈾可合成均勻的柱狀產物。

由圖 3-4-1 b 可看出所合成之柱狀產物寬度約為 50 奈米，而長度約為幾百個奈米。

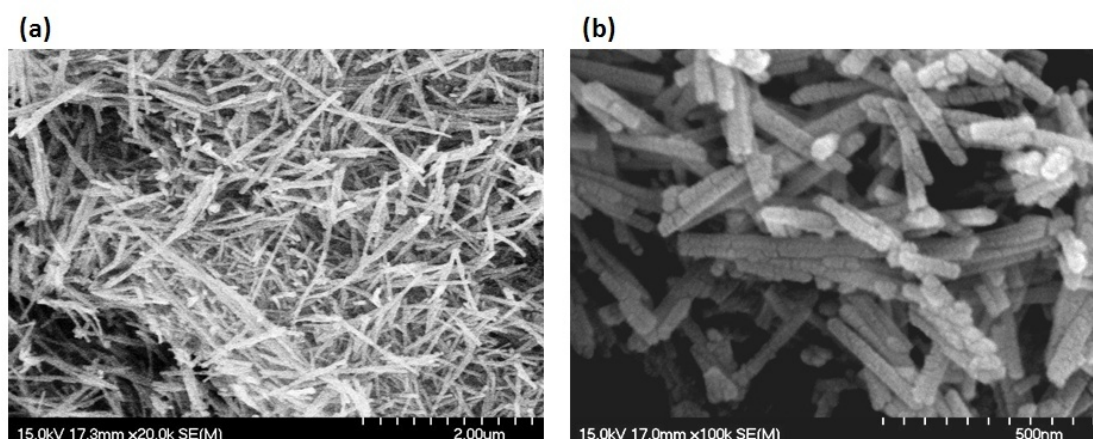


圖 3-4-1 a、b 為合成氧化鈾奈米管 48 小時之產物掃描式電子顯微鏡觀測結果。

圖 3-4-2 為粉末繞射圖譜，由 a、b 可知，利用硝酸鈾及少量的氧化鋯經過水熱反應 48 小時所得產物為純相，且為氧化鈾立方晶系的相。其中 (011)、(111) 和 (113) 的繞射峰經由謝樂方程式推算得知，產物的大小分佈約在 10 奈米左右。

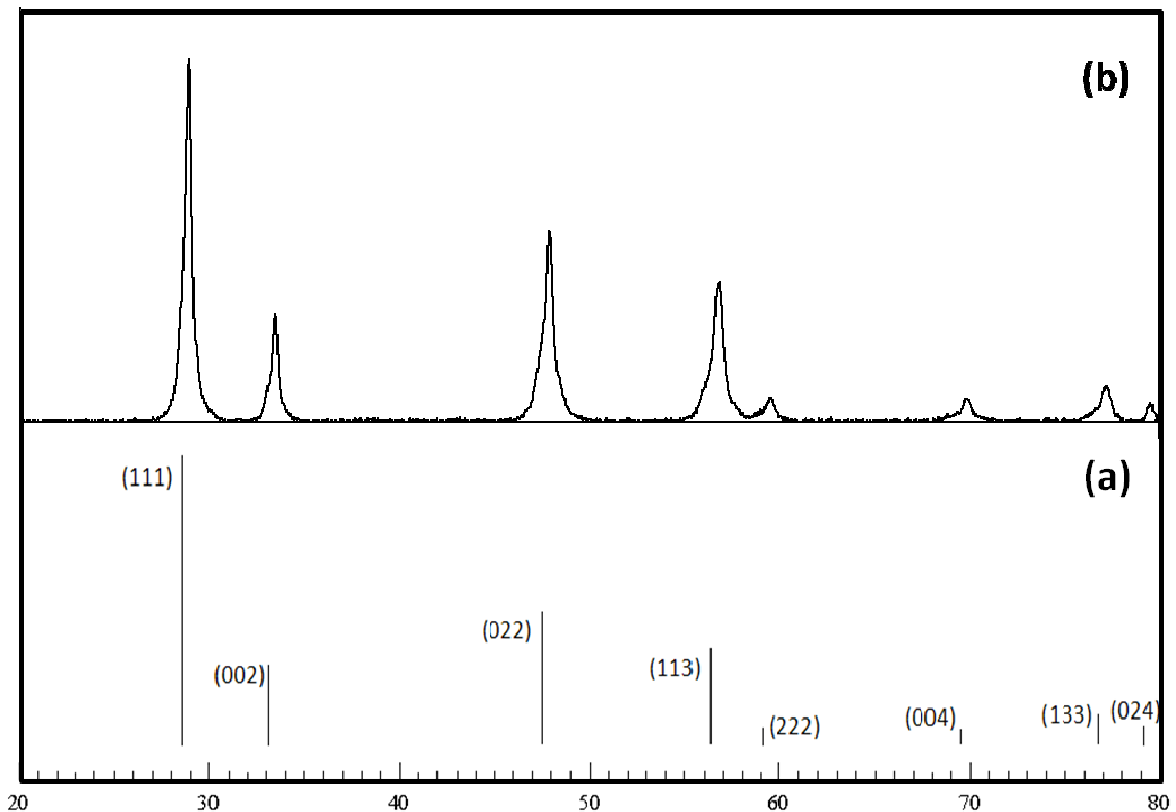


圖 3-4-2 a、b 分別表示氧化鈾的 X-ray 理論繞射圖譜及利用少量氧化鋯所合成出氧化鈾奈米管狀產物之粉末繞射圖。

3-4-2 穿透式電子顯微鏡分析氧化鈾奈米管

本實驗目的主要是利用穿透式電子顯微鏡對氧化鈾奈米管來做元素分析。此實驗主要是對奈米管末端、管壁上的粒子與開口處分別做元素分析討論，從圖 3-4-3 數據結果可以發現，奈米管末端，鈾的原子訊號比為 36.53%，而鋯原子的訊號比為 0.40%；奈米管開口端，鈾的原子訊號比為 18.41%，而鋯原子的訊號比為 0.13%。由結果可知，鈾與鋯的比例相差很多，幾乎沒有鋯的訊號存在。而在管子中間部分有類似顆粒的部分，鋯原子的訊號比約為 11.4%，推斷此鈾鋯固溶體粒子應與奈米管的生長機制有關，將由後面章節作更詳細的機制探討。圖 3-4-4 為大範圍電子顯微鏡圖譜，由此圖可知氧化鈾奈米管外徑大約 50 奈米，內徑大約 30~40 奈米，長度大約幾百個奈米。

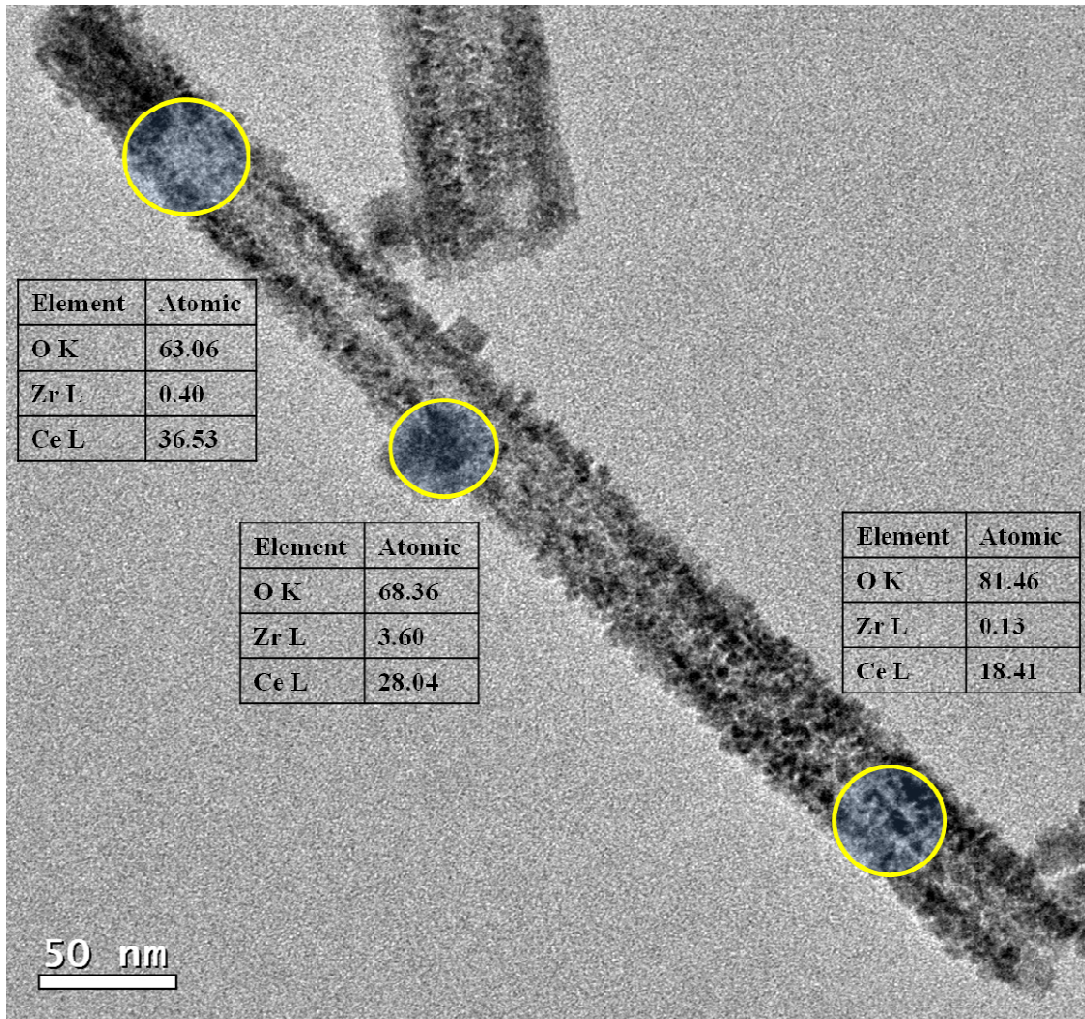


圖 3-4-3 為氧化鈰奈米管 48 小時之產物穿透式電子顯微鏡觀測結果，圖中圈起部分為 TEM 小範圍之元素分析結果。

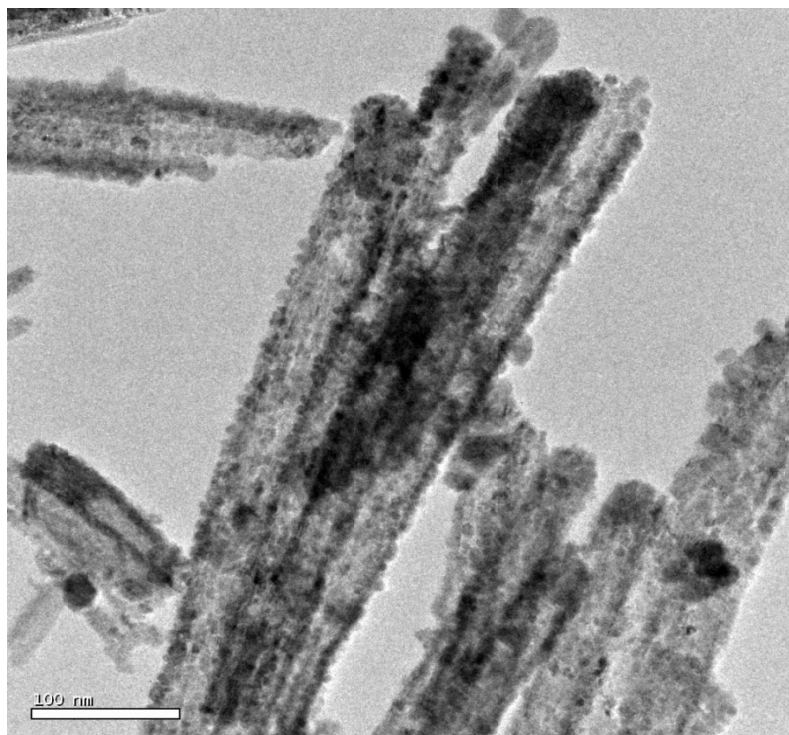


圖 3-4-4 氧化鈰奈米管大範圍穿透式電子顯微鏡觀測圖。

圖 3-4-5 c 為穿透式顯微鏡之觀測結果，由圖可以知道氧化鈾奈米管外徑大約 50 奈米，內徑大約 30~40 奈米。

圖 3-4-5 a 為圖 c 氧化鈾奈米管之管壁高解析圖，由此圖可以推算出其層間距為 0.38 奈米，為(110)的面，而此奈米管成長方向則是沿著(110)方向成長。而氧化鈾奈米管管壁結晶性良好。

圖 3-4-5 b 為圖 c 之選區電子繞射結果，而從此圖得知氧化鈾奈米管長軸方向是沿著[211]。

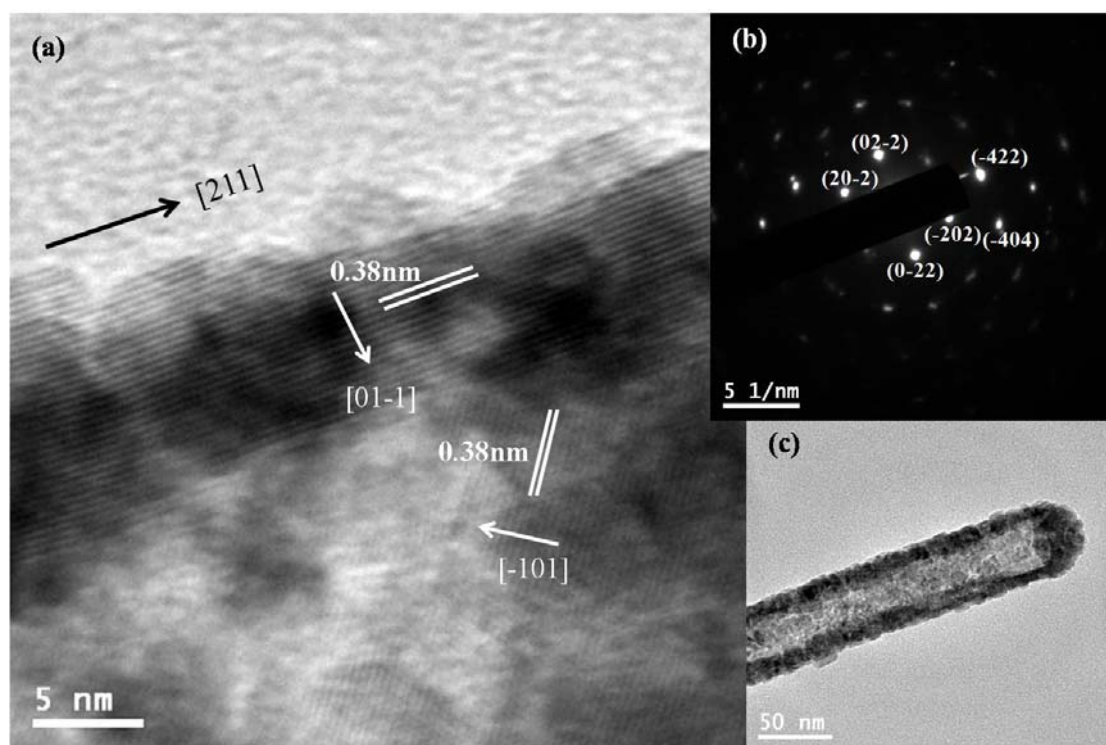


圖 3-4-5 a、c 分別為氧化鈾奈米管反應 48 小時之產物及其管壁穿透式高解析電子顯微鏡觀測結果、圖 b 為選區電子繞射圖譜。

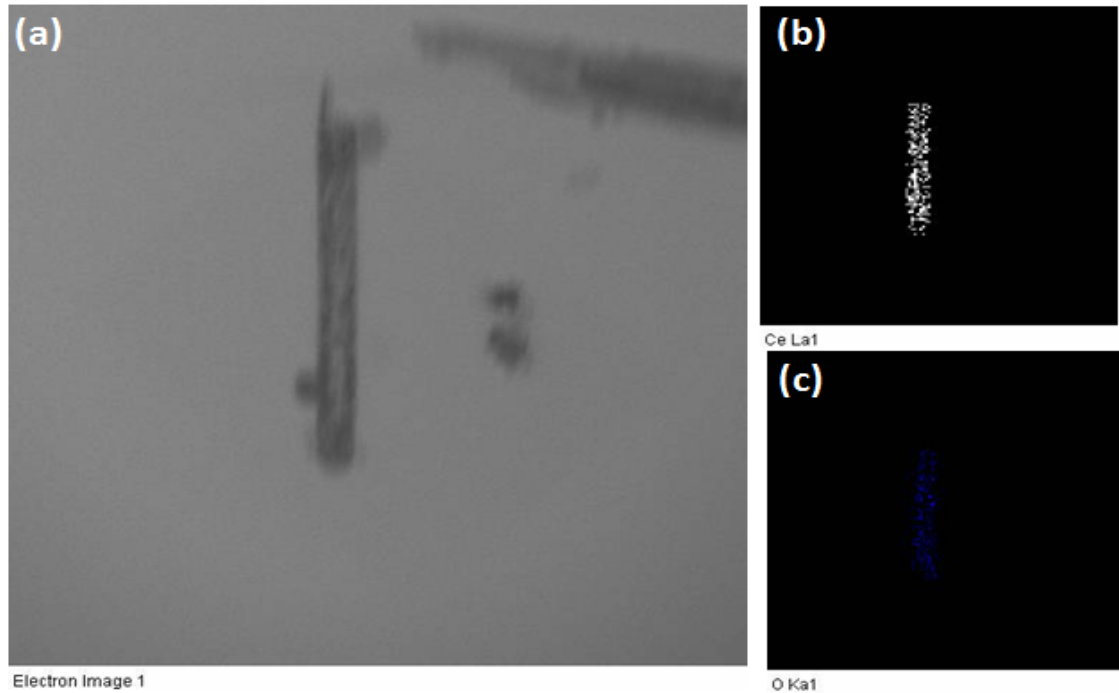


圖 3-4-6 b、c、d 為氧化鈾奈米管 48 小時產物穿透式高解析電子顯微鏡元素分別對鈾和氧映射結果。

圖 3-4-6 a 為氧化鈾奈米管 24 小時之映射(mapping)選取範圍圖。由圖 3-4-6 b、c 可知道，在氧化鈾奈米管中，鈾和氧均有訊號存在於氧化鈾奈米管中，鈾和氧為均勻分布在奈米柱中。而鋇在氧化鈾奈米管中幾乎看不見訊號存在，因此沒放入圖中。

3-4-3 氧化鈾奈米管之元素分析

本實驗主要是為了確定反應物反應後所得到之元素之真實比例。

由表 3-4-1 可以得知，將硝酸鈾加入微量氧化鋇水熱反應 48 小時候所得到的元素比例，經過 TEM 之 EDS 分析後結果為鈾佔 25.12%，鋇佔 0.02%，而由 TEM 可以確定實際上氧化鈾奈米管中幾乎沒有鋇的訊號存在。從表 3-1-1 的 ICP-MS 所得到產物的分子式為

$\text{Ce}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_2$ ，ICP-MS 的結果與上述 EDS 結果並沒有太大差別，由此可以佐證反應後所得到產物是氧化鈾奈米管。

表 3-4-1 為氧化鈾奈米管產物經由 TEM 之 EDS 分析結果。

TEM/EDS	Atomic (%)
O K	74.84
Zr L	0.02
Ce L	25.15
Formula	CeO_2

3-4-4 氧化鈾奈米管之生成機制推測

推測機制的過程中，曾經認為需要微量的氧化鋯才能生成氧化鈾奈米管，可能是因為氧化鋯在鹼性水熱環境時，形成氫氧化鋯的過度態，因此反應前驅物改成微量氫氧化鋯，如果氫氧化鋯也能合成出氧化鈾奈米管，則機制有可能是經由氫氧化鋯過度態所形成。

圖 3-4-7 d 為微量氫氧化鋯及硝酸鈾水熱反應 48 小時之 SEM 觀測結果，由結果中發現產物外貌有柱狀之結構，其寬度約 40 奈米，長度約數百奈米。經 TEM 觀測結果得知，其產物有些許顆粒與柱狀物，故推測此機制並不完全正確。

圖 3-4-7 b 為微量氫氧化鋯及硝酸鈾水熱反應 48 小時之粉末繞射圖，經由 a 與 c 理論圖譜比較後可知，圖中可以清楚看到產物含有氧化鈾與氧化鋯兩個相，是為不純物。

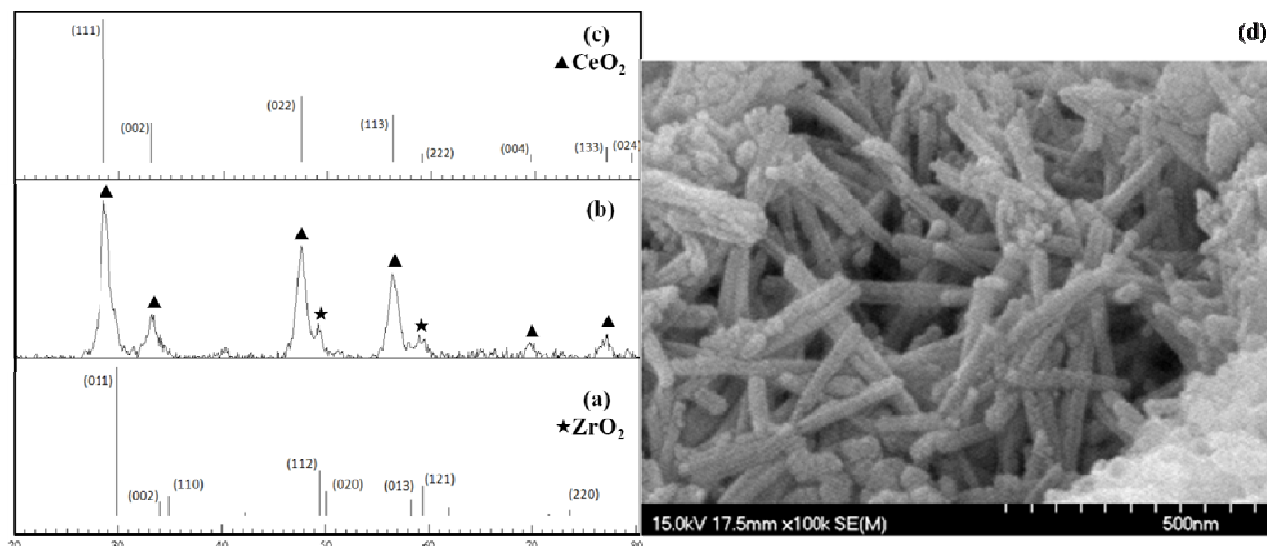


圖 3-4-7 a、c 分為氧化鋯(四方晶系)及氧化鈾(立方晶系)的理論繞射圖。
 圖 3-4-7 b 為利用氫氧化鋯及硝酸鈾反應，水熱時間 48 小時所得到之粉末射圖。
 圖 3-4-7 d 為 利用氫氧化鋯及硝酸鈾反應，水熱時間 48 小時所得到之掃描式電子顯微鏡圖。

為了知道微量氧化鋯所扮演的角色，因此在實驗過程中，將氧化鋯改成用其他微量氧化物及微量的二硝酸基氧化鋯代替，曾經嘗試過的氧化物有氧化釧及氧化鈾，經由圖 3-4-8 a 與 b 之觀測結果知道，當前驅物改為微量的氧化釧或氧化鈾，均形成顆粒狀產物，而由圖 3-4-8 c 知道，微量的硝酸基氧化鋯所形成的產物，其 SEM 觀測結果得知其產物有許多奈米方塊狀及些許的柱狀產物夾雜於其中。為了證明氧化鋯會參與反應幫助氧化鈾奈米管的生長，因此在反應實驗中，使反應過中只有硝酸鈾存在，不加氧化鋯做反應，從圖 3-4-8 d 可以看出當反應只有一定濃度的硝酸鈾做反應時，所得到的產物為奈米顆粒。

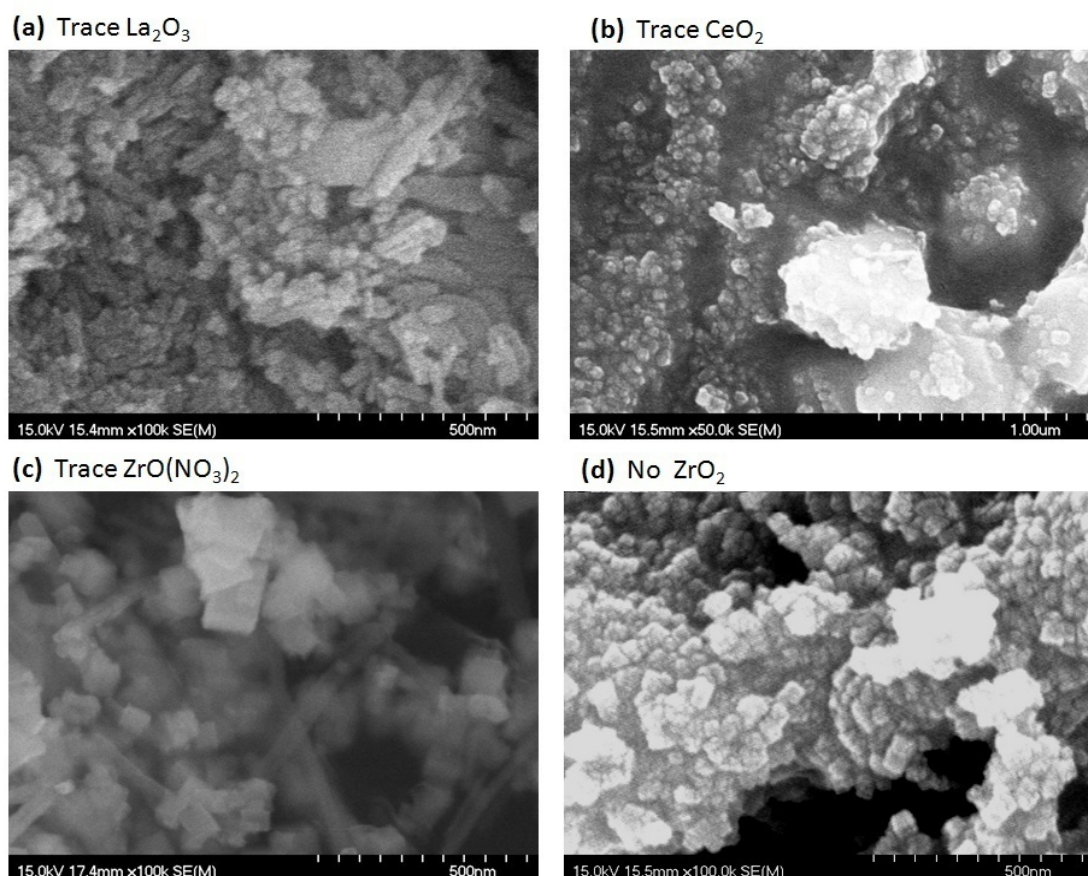


圖 3-4-8 a、b、c 分別為改由摻入少量的氧化鏷、氧化鈰及硝酸基氧化鋯所合成出產物的 SEM 圖。d 為反應過程中只有一定濃度的硝酸鈰做反應並無摻雜其他物質之 SEM 圖。

由上述實驗中針對機制部分歸納出兩個結論：

1. 鋯離子的存在有助於有構形的氧化鈰形生成，不論是氫氧化鋯、硝酸基氧化鋯或者是氧化鋯粒子，都可以看到掃描式電子顯微鏡下有柱狀或方塊狀的構形，而利用其他金屬氧化物、二硝酸基氧化鋯或不添加的實驗，則產生不規則狀或顆粒狀的產物。
2. 由 2005 年 W. Q. Han¹⁹ 的氧化鈰奈米管文獻中得知，氧化鈰奈米柱先利用 Ce^{4+} 與 Ce^{3+} 擴散速度不同，在 Kirkendall 效應下，可以得到奈米管狀結構，但卻需 45 天的時間才能完成。本實驗機制推測應該也是如此，但不同的是加入的 ZrO_2 粒子，其微量的 Zr^{4+} 存在有助於加大 Kirkendall

效應的產生，反應時間可以縮短至兩天，圖 3-4-3 中管壁旁的固溶體即是鋯離子具有貢獻的證明。不同的鋯前驅物不能得到相同的結果，可能是因為生成奈米柱的速度與水熱環境、機制略有不同而得不到相同的結果。圖 3-4-9 為氧化鈾奈米管的生成機制，圖中可知，一開始應該生成氧化鈾的奈米柱狀結構，表面附有 Ce^{3+} 和 Zr^{4+} 的離子，由於離子擴散速率不同，造成在柱中產生空洞的現象，當時間越久時，空洞越多，最後柱狀則變成管狀結構。而多餘的鈾鋯固溶體則可能溶解於水熱環境中，或因粒子太小在離心的過程中與氧化鈾奈米管分離。

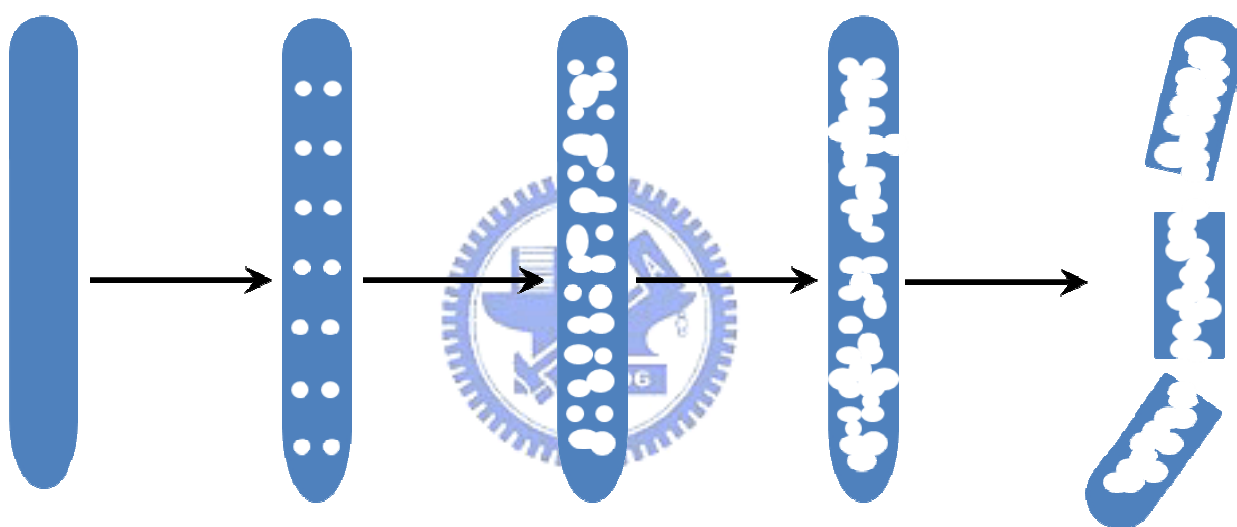


圖 3-4-9 為氧化鈾奈米管生成機制圖

3-4-5 氧化鈾奈米管合成方法之優點

本實驗利用硝酸鈾加入微量氧化鋯，在 15M 氫氧化鈉環境底下進行水熱反應 150 °C、48 小時所得到的氧化鈾奈米管，與文獻^{19-22,37-40}相比，其優點有下列幾項：

1. 反應時間短，只需要 48 小時即可得到產物。
2. 步驟簡單，不需要在絕氧條件下進行或 0 °C 環境下合成，且步驟容易控制，只需要反應產物經過清洗後乾燥即可。

3. 不需經由兩個步驟的合成與確認，只需要一個合成步驟，即可得到。
4. 合成出來的氧化鈾奈米管與文獻相比，較為均勻，多為奈米管，不像其他文獻奈米管中可能夾雜許多奈米粒子、奈米柱或奈米線。
5. 合成氧化鈾奈米管的文獻中，大部分反應首先先生成氫氧化鈾，再經過燒結步驟或是過氧化氫的清洗才能得到氧化鈾奈米管。而在本實驗中，經由水熱合成出來之產物，只需要經過清洗與乾燥步驟即可得到氧化鈾奈米管，是較特別的地方。

隙有明顯的變大，推測是受到量子侷限效應的影響。

3-4-6 氧化鈾奈米管 BET 分析

經由表面基測量結果得到，由圖 3-4-10 可知其孔洞為 mesoporous 結構，且從圖 3-4-11 可知其孔洞大小分佈約為 52.2 奈米。經由量測結果可以知道，氧化鈾奈米管的表面積為 $76.6756 \pm 11.148 \text{ m}^2/\text{g}$ 。相較於文獻³⁶中的氧化鈾奈米粒子之表面積為 $62.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 與氧化鈾奈米柱之表面積為 $50.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，氧化鈾奈米管有較大的表面積。

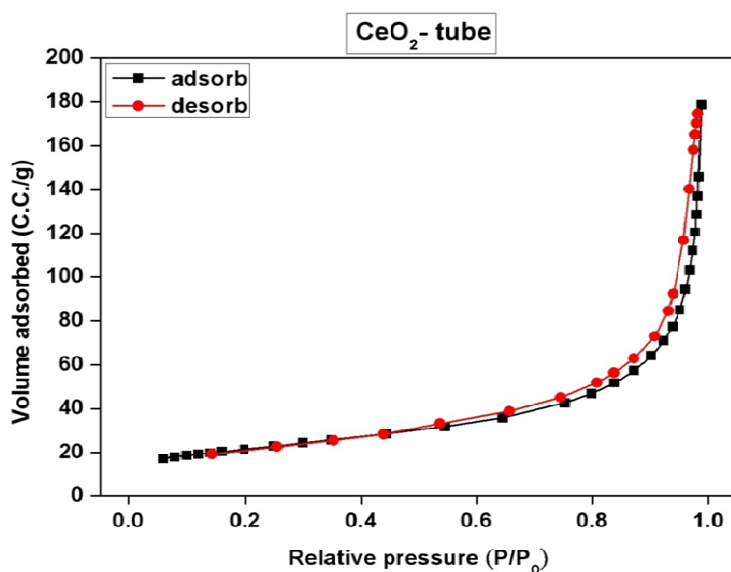


圖 3-4-10 為氧化鈾奈米管吸附脫付曲線圖。

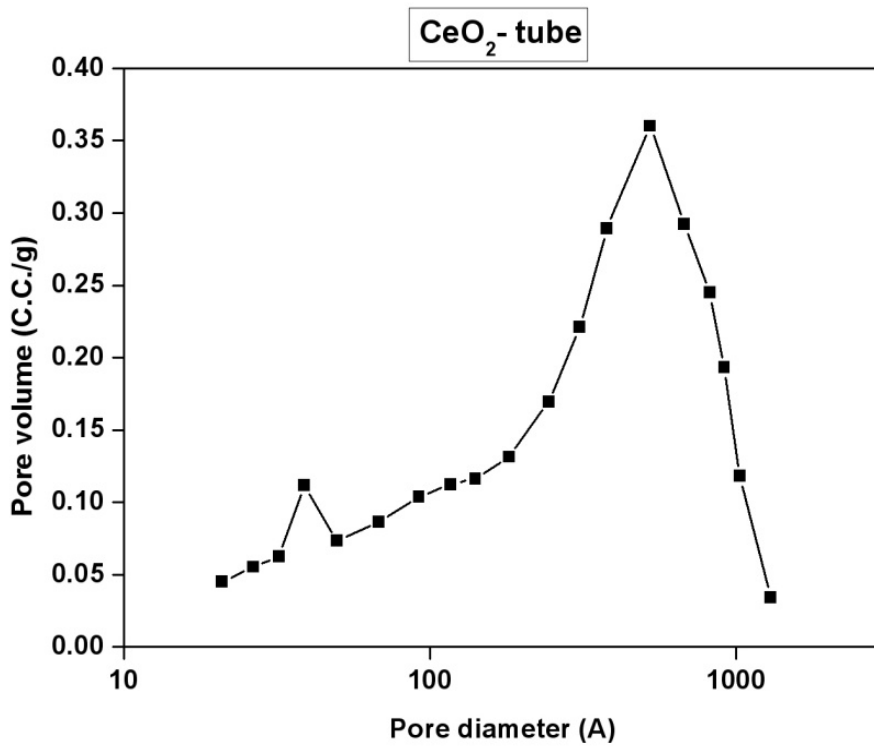


圖 3-4-11 為氧化鈾奈米管孔洞大小分佈圖。



表 3-4-2 為氧化鈾奈米管、奈米柱、顆粒之表面積分析結果。

sample	CeO ₂ particle	CeO ₂ rod	CeO ₂ tube
m ² /g	62.4	50.1	76.6

3-4-7 氧化鈾奈米管 H₂-TPR 分析

H₂-TPR 的圖譜表示氧化鈾奈米管還原的過程，由圖 3-4-12 中可以知道，氧化鈾奈米管在 600 °C 以前會有兩根低溫還原峰，分別出現在 354 °C 及 474 °C，而 600 °C 以後會有兩根高溫還原峰。經由面積積分結果可以得到，每一克的氧化鈾奈米管在低溫還原過程中所消耗的氫氣量為 940 μmol H₂。

2005 年的文獻³⁶中指出，每克的氧化鈾奈米粒子與氧化鈾奈米柱其氫氣所消耗的量分別為 153 μmol H₂ 及 52 μmol H₂，其低溫還原峰約為 500 °C。2007 年的文獻²¹結果得到，利用過氧化氫所合成出來的氧化鈾奈米管在 330 °C 即具有催化活性且得到氫氣還原的量為 758 μmol H₂。

本實驗結果與 2005 年文獻³⁶相比可以得知，本實驗所合成出來的氧化鈾奈米管與氧化鈾奈米粒子或氧化鈾奈米柱相比，在較低溫時即具有氫氣還原峰，表示在較低溫即具有催化活性，且具有較大的氫氣還原量，與文獻的氧化鈾奈米粒子之氫氣還原量³⁶相比高出了五倍。而和 2007 年文獻²¹中所合成出來之氧化鈾奈米管之 H₂-TPR 結果相比，氫氣還原所消耗的量較大且還原溫度並沒有相差太多。

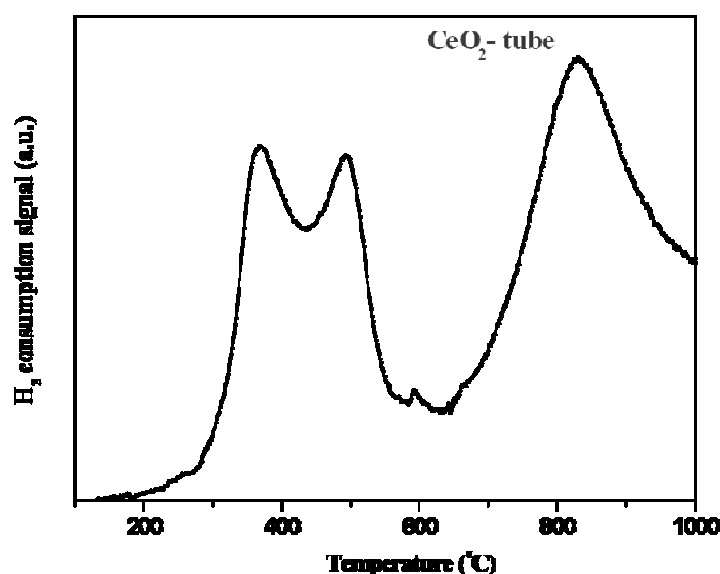


圖 3-4-12 為氧化鈾奈米管 48 小時產物之 H₂-TPR 圖譜。

3-5 乙醇轉氫催化效率測試^{41,42,43}

3-5-1 5%Ru/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ (x = 0、0.25、0.5)催化劑之乙醇轉氫效率測試

在乙醇轉氫效率測試的實驗中，所有不同的碳氧比值，均為測試在一小時內的氫氣轉換效率的平均值，其中碳氧比值變化由 0.4 到 0.8，一共測試十種催化劑。此十種催化劑分別為 x = 0、0.1、0.2、0.25、0.5、0.8、0.9 及 1 之不同比例之固溶體加上銻金屬，加上氧化鋁做為擔體所做成之催化劑，其中銻金屬的量為氧化物重量的 5%。

從圖 3-5-1 中的乙醇轉氫的測試結果中可以看出，利用 ZrO₂ 所製成之催化劑，在碳氧比值等於 0.7 時，有最高的氫氣選擇率，可以有 107% 的氫氣選擇率；利用 5%Ru/Ce_{0.1}Zr_{0.9}O₂ 所製成的催化劑，在碳氧比值為 0.6 時，有最佳的氫氣選擇率，其選擇率為 100%；利用 5%Ru/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 所製成的催化劑，在碳氧比值為 0.6 時，有最佳的氫氣選擇率，其選擇率為 100%；利用 5%Ru/Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂ 所製成的催化劑，在碳氧比值為 0.5 時，有最佳的氫氣選擇率，其選擇率為 90%；利用 5%Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 所製成的催化劑，在碳氧比值為 0.6 時，有最佳的氫氣選擇率，其選擇率為 90%。

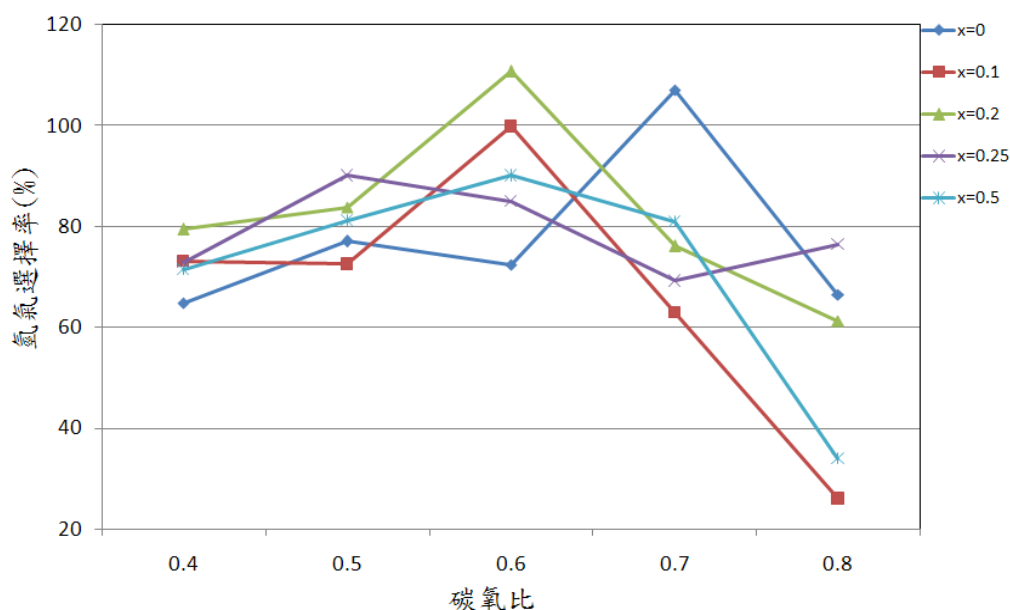


圖 3-5-1 為奈米粒子之不同比例下的 Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0、0.1、0.2、0.25、0.5) 加上金屬鈦(Ru)在不同碳氧比值下的氫氣選擇率。

圖 3-5-2 中的乙醇轉氫的測試結果中可以看出，利用 5%Ru/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 奈米柱所製成的催化劑，在碳氧比值為 0.6 時，有最佳的氫氣選擇率，其選擇率為 101%；利用 5%Ru/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 所製成的催化劑，在碳氧比值為 0.7 時，有最佳的氫氣選擇率，其選擇率為 112%；利用氧化鈰奈米管所製成的催化劑，在碳氧比值為 0.7 時，有最佳的氫氣選擇率，其選擇率為 110%；利用氧化鈰奈米柱所製成的催化劑，在碳氧比值為 0.7 時，有最佳的氫氣選擇率，其選擇率為 106%；利用氧化鈰奈米方塊所製成的催化劑，在碳氧比值為 0.7 時，有最佳的氫氣選擇率，其選擇率為 113.5%。

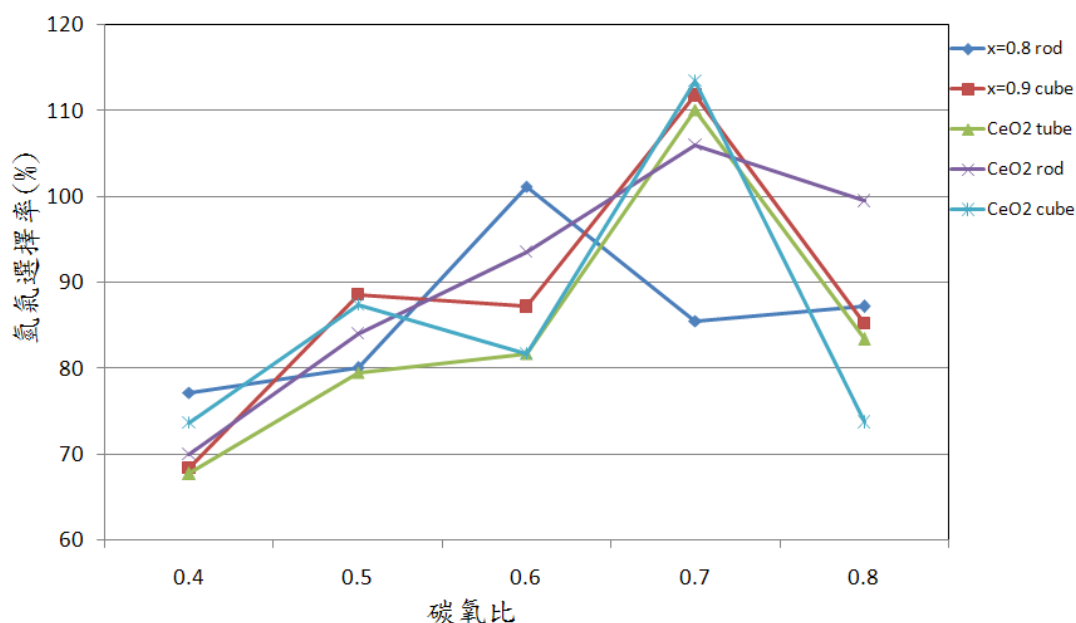


圖 3-5-2 為具有特殊構形之不同比例的 Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0.8、0.9、1) 加上 5% 金屬鈦(Ru)在不同碳氧比值下的氫氣選擇率。

由於在上述之圖表中可以發現，大部分的最高氫氣選擇率均集中在碳氧比=0.7 與 0.6 兩個數值，故因此分別針對這兩個碳養比做較詳細的討論。

圖 3-5-3 為以鈦當金屬之催化劑在碳氧比值等於 0.7 時的結果，粉紅

色線條表示乙醇轉氫效率超過 100% 催化劑，而黃色線條表示乙醇轉氫效率未超過 100% 之催化劑。

從圖中可以發現，在碳氧比值為 0.7 時，乙醇轉氫催化效率超過 100% 的有氧化鋇、5% Ru/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ (奈米方塊)、氧化鈾奈米管、氧化鈾奈米柱、氧化鈾奈米方塊，一共有五種催化劑在碳氧比值等於 0.7 時，其氫氣選擇率超過 100%。

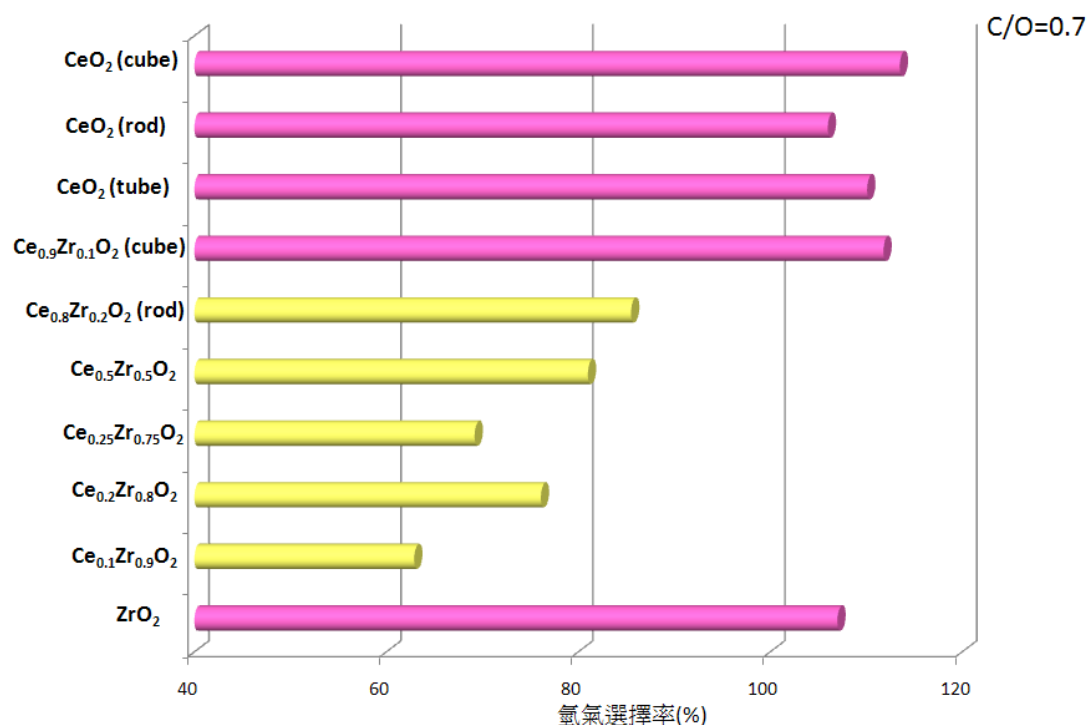


圖 3-5-3 為不同比例之 Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0、0.1、0.2、0.25、0.5、0.8、0.9) 及不同構型的氧化鈾加上 5% 金屬鈦(Ru)在碳氧比值為 0.7 下的氫氣選擇率。

圖 3-5-4 為以 5% 鈦當金屬之催化劑在碳氧比值等於 0.6 時的結果，粉紅色線條表示乙醇轉氫效率超過 100% 催化劑，而黃色線條表示乙醇轉氫效率未超過 100% 之催化劑。

從圖中可以發現，在碳氧比值為 0.6 時，乙醇轉氫催化效率超過 100% 的有 Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂、Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (奈米柱)，一共有兩種催化劑在碳氧比值等

於 0.6 時，其氫氣選擇率超過 100%。

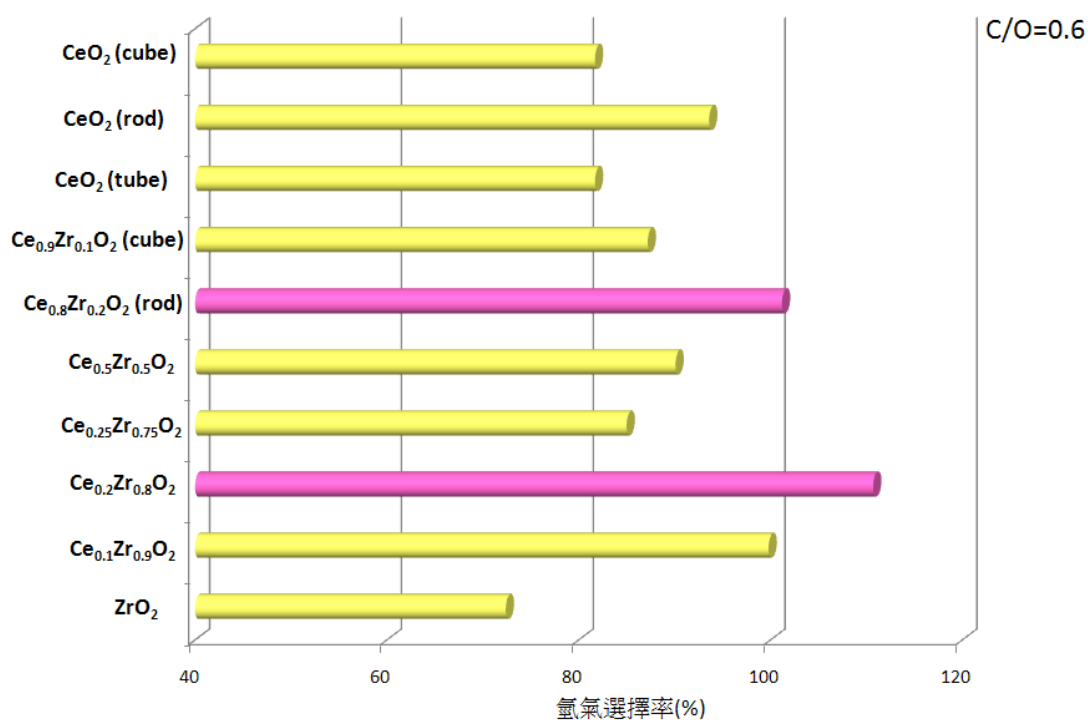


圖 3-5-4 為不同比例之 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0、0.1、0.2、0.25、0.5、0.8、0.9$) 及不同構型的氧化鈰加上 5% 金屬鈦(Ru) 在碳氧比值為 0.6 下的氫氣選擇率。

由上述結論可知，大部分的催化劑在碳氧比值為 0.7 或 0.6 時會有最佳的氫氣選擇率，且其最佳氫氣選擇率皆會超過 100%。

圖 3-5-5 為十種催化劑所表現出最好的氫氣選擇率的結果，可由圖上發現，最佳氫氣選擇率大多都超過 100%，只有利用 5%Ru/Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂ 及 5%Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 所製備而成的催化劑之最佳氫氣選擇率不到 100%，而利用 5%Ru/氧化鋯、5%Ru/Ce_{0.1}Zr_{0.9}O₂、5%Ru/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂、5%Ru/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (奈米柱)、5%Ru/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ (奈米方塊)、5%Ru/CeO₂ (奈米管)、5%Ru/氧化鈰奈米柱及 5%Ru/氧化鈰奈米方塊所製備而成的催化劑，其最佳氫氣選擇率有超過 100%。其中利用 5%Ru/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂、5%Ru/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ (奈米方塊)、5%Ru/氧化鈰奈米管及 5%Ru/氧化鈰奈米

方塊之最佳氫氣選擇率更是超過 110%。

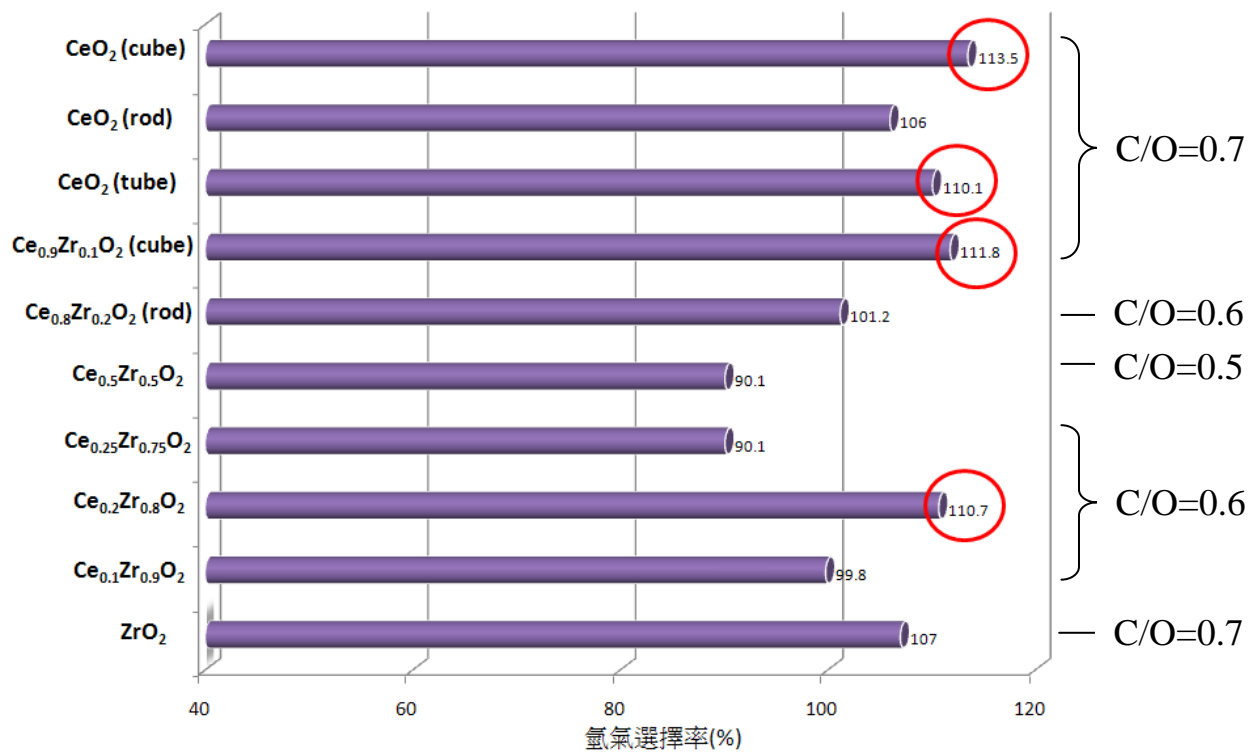


圖 3-5-5 為不同比例之 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.5, 0.8, 0.9$) 及不同構型的氧化鈰加上 5% 金屬鈦(Ru)的最佳氫氣選擇率。

第四章 結論

本實驗中成功的利用水熱法合成出 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 之固溶體，由表 4-1 可知，當 $x=0.1$ 、 0.2 、 0.25 、 0.9 時均可以得到單一相且分佈均勻的奈米粒子；當 $x=0.8$ 時可以成功的合成出奈米柱構形，由表 4-3 可知，調控反應時間可以控制奈米柱之長短大小，由 HR-TEM 中可以觀察到其生長發向應沿 $[110]$ 方向；而由表 4-4 可知，當 $x=0.9$ 時則合成出奈米方塊，當反應時間所短時可改變構形變成奈米柱形狀，拉長反應時間或改變含鋇之前驅物，則變成不規則奈米粒子，由高解析穿透式電子顯微鏡中可以看到兩個平行的 $[100]$ 晶格方向，故推測方塊應由 $\{100\}$ 的面所組成。而利用微量的氧化鋇粉末則可成功的合成出氧化鈾的奈米管，由高解析顯微鏡中可以得知應為單晶形式的奈米管構形。

上述之產物均經感應耦核電漿質譜分析、穿透式/掃描式電子顯微鏡之能量散射光譜分析與映射圖譜分析來確認其產物與初始反應比例相當接近。

由表 4-2 可知，在乙醇轉氫的實驗中，以 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 之固溶體為催化劑，摻雜氧化物的重量比 5% 之銻金屬所做的結果發現效率也可達到 110% 以上，而當摻雜 5% 之鈦金屬時，發現氧化鈾奈米方塊、氧化鈾奈米管、 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ (奈米方塊) 及 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ (奈米柱)，在適當條件下有 110% 以上之氫氣選擇率。由於鈦金屬比銻金屬便宜很多，再加上摻雜鋇元素有較高之熱穩定性，由此可以發現此類固溶體之結果對乙醇轉氫實驗而言，為相當具有潛力之材料。

表 4-1 利用硝酸鈾及二硝酸基氧化鋯水熱法反應 48 小時，成功合成出單一純相之 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 及其構形。

$Ce_xZr_{1-x}O_2$	構形
ZrO ₂	particle
Ce _{0.1} Zr _{0.9} O ₂	particle
Ce _{0.2} Zr _{0.8} O ₂	particle
Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂	particle
Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	rod
Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂	cube

表 4-2 5%Ru 與不同比例之 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 之最佳氫氣選擇

$Ce_xZr_{1-x}O_2$	最佳氫氣選擇率(%)
ZrO ₂ (particle)	107
Ce _{0.1} Zr _{0.9} O ₂ (particle)	99.8
Ce _{0.2} Zr _{0.8} O ₂ (particle)	110.7
Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂ (particle)	90.1
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ (particle)	90.1
Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ (rod)	101.2
Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂ (cube)	111.8
CeO ₂ (cube)	110.1
CeO ₂ (rod)	105
CeO ₂ (tube)	113.5

表 4-3 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 依比例之硝酸鈾加入二硝酸基氧化鋯經過不同水熱反應時間及不同鹼性濃度之所得之構形。

Formula	Base (M)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	Time (hr)	XRD Result	Morphology
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	NaOH (15M)	150	48	CeO_2	rod
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	NaOH (15M)	150	24	CeO_2	rod
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	NaOH (15M)	150	60	CeO_2	particle
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	NaOH (12M)	150	48		rod+particle
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	NaOH (18M)	150	48		rod+particle

表 4-4 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 利用不同水熱反應時間及前驅物所得之構形。

Formula	Reagent	Time (hr)	XRD Result	Morphology
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	24	CeO_2	rod
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	36	CeO_2	cube+rod
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	48	CeO_2	cube
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	60	CeO_2	irregular
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zr}(\text{OH})_4$	24	CeO_2	particle

1. Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U., Fuel Cells – Fundamentals and Applications. *Fuel Cells* **2001**, 1, (4), 162-193
2. Yokokawa, H.; Sakai, N.; Horita, T.; Yamaji, K., Recent developments in solid oxide fuel cell materials. *Fuel Cells* **2001**, 1, (2), 117–131.
3. Deluga, G. A.; Salge, J. R.; Schmidt, L. D.; Verykios, X. E., Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming. *Science* **2004**, 303, (5660), 993.
4. Garcia, E. Y.; Laborde, M. A., HYDROGEN PRODUCTION BY THE STEAM REFORMING OF ETHANOL: THERMODYNAMIC ANALYSIS. *Int. J. Hydrogen Energy* **1991**, 16, (5), 307-312.
5. Liguras, D. K.; Goundani, K.; Verykios, X. E., Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ru catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, 29, (4), 419-427.
6. Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S., Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energy & Fuels* **2005**, 19, (5), 2098-2106.
7. Bergamaschi, V. S.; Carvalho, F. M. S.; Rodrigues, C.; Fernandes, D. B., Preparation and evaluation of zirconia microspheres as inorganic exchanger in adsorption of copper and nickel ions and as catalyst in hydrogen production from bioethanol. *Chem. Eng. J.* **2005**, 112, (1-3), 153-158.
8. Llorca, J.; Dalmon, J. A.; Ramírez de la Piscina, P.; Homs, N., In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol. *Catal. A-Gen.* **2003**, 243, (2), 261-269.
9. Srinivas, D.; Satyanarayana, C. V. V.; Potdar, H. S.; Ratnasamy, P., Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol. *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, 246, (2), 323-334.
10. Fierro, V.; Akdim, O.; Provendier, H.; Mirodatos, C., Ethanol oxidative steam

- reforming over Ni-based catalysts. *J. Power Sources* **2005**, 145, (2), 659-666.
11. Yang, Z.; Woo, T. K.; Hermansson, K., Strong and weak adsorption of CO on CeO₂ surfaces from first principles calculations. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 396, (4-6), 384-392.
12. Fatsikostas, A. N.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E., Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catal. Today* **2002**, 75, (1-4), 145-155.
13. Mai, H. X.; Sun, L. D.; Zhang, Y. W.; Si, R.; Feng, W.; Zhang, H. P.; Liu, H. C.; Yan, C. H., Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (51), 24380–24385.
14. Hsiao, W. I.; Lin, Y. S.; Chen, Y. C.; Lee, C. S., The effect of the morphology of nanocrystalline CeO₂ on ethanol reforming. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 441, (4-6), 294-299.
15. Liguras, D. K.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E., Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Appl. Catal., B* **2003**, 43, (4), 345-354.
16. Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H., A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, (15), 3238-3247.
17. Wang, Z. L.; Feng, X., Polyhedral Shapes of CeO₂ Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, (49), 13563–6.
18. Vantomme, A.; Yuan, Z. Y.; Du, G.; Su, B. L., Surfactant-assisted large-scale preparation of crystalline CeO₂ nanorods. *Langmuir* **2005**, 21, (3), 1132-5.
19. Han, W. Q.; Wu, L.; Zhu, Y., Formation and oxidation state of CeO_{2-x} nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, (37), 12814-12815.
20. Tang, C. C.; Bando, Y.; Liu, B. D.; Golberg, D., Cerium oxide nanotubes prepared

- from cerium hydroxide nanotubes. *Adv. Mater.* **2005**, 17,(24), 3005-3009.
21. Zhou, K.; Yang, Z.; Yang, S. E. N., Highly reducible CeO₂ nanotubes. *Chem. Mater.* **2007**, 19, (6), 1215-1217.
22. Chen, G.; Xu, C.; Song, X.; Zhao, W.; Ding, Y.; Sun, S., Interface Reaction Route to Two Different Kinds of CeO₂ Nanotubes. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, (2), 723-728.
23. Monte, R. D.; Kašpar, J., Nanostructured CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, (6), 633-648.
24. Deshpande, A. S.; Pinna, N.; Beato, P.; Antonietti, M.; Niederberger, M., Synthesis and Characterization of Stable and Crystalline CeZr_xO₂ Nanoparticle Sols. *Chem. Mater.* **2004**, 16, (13), 2599-2604.
25. Fornasiero, P.; Balducci, G.; Di Monte, R.; Kašpar, J.; Sergio, V.; Gubitosa, G.; Ferrero, A.; Graziani, M., Modification of the Redox Behaviour of CeO₂ Induced by Structural Doping with ZrO₂. *J. Catal.* **1996**, 164, (1), 173-183.
26. Fornasiero, P.; Dimonte, R.; Rao, G. R.; Kašpar, J.; Meriani, S.; Trovarelli, A.; Graziani, M., Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties. *J. Catal.* **1995**, 151, (1), 168-177.
27. Si, R.; Zhang, Y. W.; Li, S. J.; Lin, B. X.; Yan, C. H., Urea-Based Hydrothermally Derived Homogeneous Nanostructured CeZr_xO₂ (x= 0-0.8) Solid Solutions: A Strong Correlation between Oxygen Storage Capacity and Lattice Strain. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, (33), 12481-12488.
28. Di Monte, R.; Fornasiero, P.; Desinan, S.; Kašpar, J.; Gatica, J. M.; Calvino, J. J.; Fonda, E., Thermal stabilization of Ce_xZr_{1-x}O₂ oxygen storage promoters by addition of Al₂O₃: Effect of thermal aging on textural, structural, and morphological properties. *Chem. Mater.* **2004**, 16, (22), 4273-4285.
29. Vidmar, P.; Fornasiero, P.; Kašpar, J.; Gubitosa, G.; Graziani, M., Effects of

Trivalent Dopants on the Redox Properties of $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ Mixed Oxide. *J. Catal.* **1997**, 171, (1), 160-168.

30. Si, R.; Zhang, Y. W.; Wang, L. M.; Li, S. J.; Lin, B. X.; Chu, W. S.; Wu, Z. Y.; Yan, C. H., Enhanced Thermal Stability and Oxygen Storage Capacity for $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.4-0.6$) Solid Solutions by Hydrothermally Homogenous Doping of Trivalent Rare Earths. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, (2), 787-794.

31. Fally, F.; Perrichon, V.; Vidal, H.; Kašpar, J.; Blanco, G.; Pintado, J. M.; Bernal, S.; Colon, G.; Daturi, M.; Lavalley, J. C., Modification of the oxygen storage capacity of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides after redox cycling aging. *Catal. Today* **2000**, 59, (3-4), 373-386.

32. Daturi, M.; Finocchio, E.; Binet, C.; Lavalley, J. C.; Fally, F.; Perrichon, V.; Vidal, H.; Hickey, N.; Kašpar, J., Reduction of High Surface Area $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Mixed Oxides. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, (39), 9186-9194.

33. Rao, G. R.; Kašpar, J.; Meriani, S.; Monte, R.; Graziani, M., NO decomposition over partially reduced metallized $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions. *Catal. Lett.* **1994**, 24, (1), 107-112.

34. Liang, X.; Wang, X.; Zhuang, Y.; Xu, B.; Kuang, S.; Li, Y., Formation of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Solid Solution Nanocages with Controllable Structures via Kirkendall Effect. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, (9), 2736-2737.

35. Ahniyaz, A.; Watanabe, T.; Yoshimura, M., Tetragonal nanocrystals from the $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ solid solution by hydrothermal method. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (13), 6136-9.

36. Zhou, K.; Wang, X.; Sun, X.; Peng, Q.; Li, Y., Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *J. Catal.* **2005**, 229, (1), 206-212.

37. Yang, R.; Guo, L., Synthesis of the Nanotubular Cubic Fluorite CeO_2 . *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 20, (002), 152-158.

38. Miao, J. J.; Wang, H.; Li, Y. R.; Zhu, J. M.; Zhu, J. J., Ultrasonic-induced synthesis of CeO₂ nanotubes. *J. Cryst. Growth* **2005**, 281, (2-4), 525-529.
39. Yu, K. L.; Ruan, G. L.; Ben, Y. H.; Zou, J. J., Convenient synthesis of CeO₂ nanotubes. *Mater. Sci. Eng., B* **2007**, 139, (2-3), 197-200.
40. Inguanta, R.; Piazza, S.; Sunseri, C., Template electrosynthesis of CeO₂ nanotubes. *Nanotechnology* **2007**, 18, (485605), 485605.
41. Wanat, E. C.; Venkataraman, K.; Schmidt, L. D., Steam reforming and water-gas shift of ethanol on Rh and Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor. *Appl. Catal., A* **2004**, 276, (1-2), 155-162.
42. Wanat, E. C.; Suman, B.; Schmidt, L. D., Partial oxidation of alcohols to produce hydrogen and chemicals in millisecond-contact time reactors. *J. Catal.* **2005**, 235, (1), 18-27.
43. A. Henning, D.; D. Schmidt, L., Oxidative dehydrogenation of ethane at short contact times: species and temperature profiles within and after the catalyst. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57, (14), 2615-2625.