

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

製作陶瓷—鈀/鎳的複合薄膜用於氫氣分離

Fabrication of Ceramic-Pd/Ni Composite Membrane for
Hydrogen Permeation

研究生：陳婉瑩

指導教授：吳樸偉 博士

林 鵬 博士

中華民國 一百年 八月

製作陶瓷—鈀/鎳的複合薄膜用於氫氣分離

Fabrication of Ceramic-Pd/Ni Composite Membrane for
Hydrogen Permeation

研究生：陳婉瑩

Student : Wan-Ying Chen

指導教授：吳樸偉 博士

Advisor : Dr. Pu-Wei Wu

林 鵬 博士

Dr. Pang Lin

國文交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

A Thesis submitted to
Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirement
for the Degree of Master in

Materials Science and Engineering

August 2011

Hsinchu, Taiwan

中華民國一百年八月

製作陶瓷—鈮/鎳的複合薄膜用於氫氣分離

學生：陳婉瑩

指導教授：吳樸偉 博士

林 鵬 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

摘要

本研究利用可導質子的緻密氧化物及可透氫的鈮鎳合金所組成的管狀複合薄膜於中高溫分離氫氣和二氧化碳，首先，利用燃燒法製備兩種不同結構的氧化物：Perovskite 結構的 $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 和 Pyrochlore 結構的 $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ 。其中 $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 在 600°C 下可完全不與二氧化碳反應，而 $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ ($x = 0.03\sim 0.07$) 則皆不反應，兩者粒徑尺寸為 $400\sim 500$ nm。另一方面，使用逐步還原法(successive reduction method)合成尺寸大小 20 nm 的鈮鎳核殼型奈米粒子，後續熱處理製程中將形成均勻鈮鎳合金，鈮鎳重量比約為 $82:18$ ，為透氫和導電子的介質。混合金屬與氧化物並加入黏著劑與分散劑以調配成漿料，利用沉浸法(dip-coating)於多孔陶瓷管上進行鍍膜，利用氣相層析儀作薄膜漏氣測試後，發現目前的研究成果展現薄膜氣密性仍須補強，為 $0.0298 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 的氫氣測試漏氣量。此外，在基底和薄膜間亦利用沉浸法塗佈氧化鋁緩衝層，以減緩多孔基底表面凹凸起伏程度，以得到厚度更均勻的薄膜。

Fabrication of Ceramic-Pd/Ni Composite Membrane for Hydrogen Permeation

Student: Wan-Ying Chen

Advisor: Dr. Pu-Wei Wu
Dr. Pang Lin

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

This work is concerned with the fabrication of a composite cermet membrane that allows the permeation of hydrogen from a mixture gas of hydrogen and carbon dioxide. The composite membrane contains perovskite and pyrochlore that are mixed intimately with nanoparticles of PdNi. We prepare the ceramics ($\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$) via a combustion method and determine their chemical stability against carbon dioxide ambient. The PdNi nanoparticles in 20 nm sizes are synthesized by a successive reduction method and undergo a annealing process to form alloyed PdNi phase. Both ceramics and PdNi nanoparticles are dispensed in suitable additives to form a slurry that is cast on a porous ceramic tube by dip coating method. The cermet deposit is sintered to form an integral film for hydrogen permeation purpose. Unfortunately, the sample fails in the leakage test and it is possible that residual cracks in the cermets might lead to the failed results.

誌謝

在交大的兩年研究生生涯中，在研究和生活方面，要感謝的人實在是多不勝數。首先感謝吳樸偉老師和林鵬老師，兩位在研究上給我的指導，以及在生活上給我的關心，都讓我受益良多。再來，謝謝我的家人，無論是物質和精神生活都給我毫無保留的支持和鼓勵，這些支援都是我向前邁進的最強大動力和最堅固後盾。

而實驗室成員部分，感謝學長姊——黃苡歡、張雲閔、謝育淇、張玉塵、陳境好、陳儷尹、張立忠、廖晨宏給我在實驗上的建議和幫助，特別是陳境好學姊除了給我許多協助外，也常常包容和鼓勵我。另外，謝謝學弟——邱尊偉、李孟翰、郭哲瑋、許議文、陸意德，感謝邱尊偉總是非常有效率地幫忙我託付的實驗！還有感謝 CO₂ 小組組員陪伴我度過每個又愛又怕的星期二，特別是令我感激不已的致芳學長，多虧你一直給予我在實驗研究的幫助和提供方法，才能橫跨「難關」，也感謝周亮余一直跟我共患難著。最後，感謝我的同伴——陳琪、周亮余、黃筱琳、黃冠傑，總是包容我的任性和吵鬧，也感謝陳琪給予我生活上的照顧和陪伴，謝謝你們讓我在這碩班的兩年不孤單。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vii
表目錄.....	xi
第一章、序論.....	1
第二章、文獻回顧.....	3
2.1 薄膜氣體分離.....	3
2.1.1 高分子薄膜.....	5
2.1.3 金屬薄膜.....	5
2.1.2.1 氫氣於金屬間擴散模型.....	5
2.1.2.2 氫氣於鈮及其合金間之傳導行為.....	8
2.1.3 陶瓷薄膜.....	14
2.2 雙金屬奈米粒子.....	24
2.2.1 雙金屬粒子結構種類及合成.....	24
2.2.2 多元醇還原系統.....	28
2.3 燃燒合成法.....	29

2.4 漿料配置.....	31
2.5 沉浸法.....	35
第三章、實驗步驟.....	37
3.1 實驗流程.....	37
3.2 氧化物的製備.....	38
3.2.1 Perovskite structure (ABO_3)— $BaCe_{0.9-x}Zr_xGd_{0.1}O_{3-\alpha}$	38
3.2.2 Pyrochlore structure ($A_2B_2O_7$)— $La_{2-x}Sm_xCe_2O_7$	39
3.3 鈮—鎳核殼型雙金屬奈米粒子之製備.....	39
3.4 基底前處理.....	41
3.5 漿料配製.....	42
3.6 氣體測試線路圖.....	42
3.7 實驗儀器.....	46
3.8 藥品列表.....	49
第四章、結果與討論.....	50
4.1 導質子氧化物.....	50
4.1.1 氧化物成分選用.....	50
4.1.2 氧化物 XRD 分析.....	52
4.1.3 氧化物 TGA 分析.....	53
4.1.4 氧化物粒徑分佈分析.....	56

4.2 鈹鎳核殼型粒子.....	62
4.2.1 使用雙金屬奈米粒子之目的.....	62
4.2.2 鈹奈米粒子的 UV- vis 光譜圖.....	64
4.2.3 鈹鎳核殼型粒子的磁性分離.....	65
4.2.4 鈹鎳核殼型粒子的 XRD 分析.....	65
4.2.5 鈹鎳核殼型粒子和鈹奈米粒子的 TEM 分析.....	65
4.2.6 鈹鎳核殼型粒子和鈹奈米粒子的 EDX 分析.....	66
4.3 基材緩衝層(Buffer Layer).....	70
4.3.1 不同氧化鋁先驅液濃度對 Buffer layer 之影響.....	70
4.3.2 不同燒結溫度對 Buffer layer 之影響.....	72
4.2.3 不同抽氣時間和不同塗佈方向對 Buffer layer 之影響.....	73
4.4 製備薄膜.....	80
4.4.1 複合薄膜結構示意圖.....	80
4.4.2 不同抽氣時間對塗佈薄膜的影響.....	81
4.4.3 不同抽氣時間對塗佈薄膜的影響.....	82
4.4.4 多層塗佈薄膜.....	84
4.5 薄膜漏氣測試.....	88
第五章、結論.....	90
第六章、參考文獻.....	92

圖目錄

圖2.1 面心立方晶體結構的八面體插入型位置及體心立方晶體結構的四面體插入型位置.....	6
圖2.2 特定元素之透氫量.....	7
圖2.3 鈰金屬薄膜吸收氫形成氫化鈰之等溫曲線圖.....	9
圖2.4 合金成分重量在350°C比對透氫效率的影響(分別包含鈰和金、銀、銅合金).....	11
圖2.5 氫氣通過金屬鈰薄膜機制.....	12
圖2.6 質子和非金屬離子間的位能圖示.....	15
圖2.7 BaCeO ₃ 的紅外線光譜.....	16
圖2.8 質子在perovskite中的移動路線立體圖.....	17
圖2.9 鈣鈦礦(perovskite)結構.....	17
圖 2.10 質子在濕潤的環境下，在 SrCe _{0.95} Yb _{0.05} H _{0.02} O _{2.985} 之鈣鈦礦結構緻密陶瓷中傳導能量曲線圖.....	19
圖 2.11 質子在 SrCe _{0.95} Yb _{0.05} H _{0.02} O _{2.985} 之鈣鈦礦結構緻密陶瓷中傳導示意圖.....	20
圖2.12 Pyrochlore結構的示意圖.....	22
圖2.13 缺陷(defects)在CeO ₂ 的位置示意圖.....	23
圖2.14 摻雜鑰係金屬離子造成elastic interactions、electronic interactions和	

總位能變化的圖.....	24
圖2.15 共還原法(co-reduction method)合成步驟.....	26
圖2.16 逐步還原法(successive reduction method)合成步驟.....	26
圖2.17 (a) 纖維素結構簡式，(b) PVB結構簡式.....	33
圖2.19 沉浸法過程.....	35
圖3.1 實驗流程圖.....	37
圖3.2 基底前處理的沉浸法示意圖.....	41
圖3.3 氣體分離測試平面裝置示意圖.....	43
圖3.4 實際氣體分離測試裝置圖.....	43
圖3.5 氣體分離測試裝置檢量線線路圖.....	44
圖3.6 薄膜氣體漏氣測試裝置線路圖.....	45
圖3.7 氣體分離薄膜測試裝置線路圖.....	45
圖3.8 沉浸法與其周邊裝置.....	48
圖4.1 Perovskite結構— $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 的XRD圖.....	58
圖4.2 Pyrochlore結構— $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的XRD圖.....	58
圖 4.3 $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 的 TGA 分析.....	59
圖 4.4 $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的 TGA 分析.....	60
圖 4.5 $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 的粒徑分布圖.....	61
圖 4.6 $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的粒徑分布圖.....	61

圖4.7 鈹—鎳二元相圖.....	63
圖4.8 不同反應溫度的鈹奈米粒子溶液之UV- vis光譜.....	67
圖4.9:鈹鎳核殼型粒子的磁性分離.....	67
圖4.10 鈹鎳核殼型粒子的XRD分析.....	68
圖4.11 鈹奈米粒子的TEM圖.....	68
圖4.12 鈹—鎳核殼型粒子的TEM圖.....	69
圖4.13 鈹—鎳核殼型粒子的EDX分析.....	69
圖4.14 不同濃度氧化鋁先驅液塗佈在基底且燒結後的SEM圖(濃度粗調).....	75
圖4.15 不同濃度氧化鋁先驅液塗佈在基底且燒結後的SEM圖(濃度微調).....	76
圖4.16 不同燒結溫度的buffer layer SEM圖.....	77
圖4.17 不同抽氣時間的buffer layer SEM圖.....	78
圖4.18 反向沉浸塗佈的buffer layer SEM圖.....	79
圖4.19 薄膜示意及剖面圖.....	80
圖4.20 不同抽氣時間的薄膜SEM圖.....	85
圖4.21 低燒結溫度(750°C)的薄膜SEM圖.....	86
圖4.22 不同燒結溫度的薄膜EDX鑑定.....	87
圖4.23 多層塗佈的薄膜表面及剖面SEM圖.....	87

圖 4.24 薄膜漏氣可能原因及改善方法示意圖..... 89



表目錄

表2.1 使用共還原法及逐步還原法合成核殼型金屬粒子之比較.....	27
表3.1 鈰—鎳核殼型雙金屬粒子的鈰和鎳金屬相關資訊.....	40
表3.2 漿料中各成份之比例.....	42
表3.3 實驗所使用之藥品.....	49
表4.1 氧化物的粒徑分析結果.....	57



第一章、序論

近年來，由於越來越多的溫室氣體排放，其所引發的溫室效應早已是全球的關切重點議題，為減緩大氣中溫室氣體濃度快速且持續升高，碳的捕獲與儲存(Carbon Capture and Storage；CCS)之技術成為當今各界積極投入研發的焦點，且發展大規模二氧化碳再利用技術被認為有捕抓相當可觀的碳源的潛力。而二氧化碳的排放來源又以工業和石化燃料發電廠等排放為大宗，且其排放的氣體主要是二氧化碳和氫氣，若能將這兩種主要排放氣體加以分離、利用及儲存，則更能達到「淨煤儲碳」的成果，相較其他減少二氧化碳排放量的方法之效率更高，減少非必要資源的開發及人力資源的浪費。

氫氣的用途非常的廣泛，除了可用於金屬的冶煉、煤炭添加氫、油脂氫化、製氫以及其他有機化合物之原料外[1, 2]，還可以當成石油與天然氣的替代燃料外，比起其他石化燃料，氫作為燃料能源有許多優點，如其燃燒熱值高，燃燒後的熱量約為相同重量的汽油的3倍，且燃燒後產物只有水，不會像燃燒其他石化燃料那樣產生導致溫室效應及酸雨的化學物質，因此歐美、日本等主要先進國家都在研發氫能源，並積極把氫能源推廣運用在汽機車、家電和發電系統上，逐漸形成一種沛然莫禦的趨勢。而比起目前氫氣的來源大多仰賴消耗大量石化燃料發電，再藉由其所產生的電力來電解水產生氫，將原本要排放至大氣的工業或發電廠廢氣加以分離得到氫氣的方法，不僅可節省成本與人力資源，且加以捕捉二氧化碳，更可以減少

地球的負擔。

本研究便是製作氧化物—鈦/鎳的複合薄膜進行氫氣及二氧化碳混合氣體分離，且分離環境是設計於中高溫環境中，因此可直接用於處理高溫的工業廢氣，且不必再將其所排放的氣體冷卻再進行分離而節省成本。研究中利用可導質子的陶瓷固態電解質來進行高溫的質子傳導，選用 perovskite 結構及 pyrochlore 結構之氧化物作為材料，並研究不同摻雜元素對於其在高二氧化碳濃度下穩定性之影響；本研究之薄膜也結合了鈦金屬和鎳合金的高氫氣通透性及選擇性，讓氫氣能以氫離子或氫原子型態在薄膜中迅速傳導與擴散，將氫氣自混合氣體中順利與二氧化碳分離。



第二章、文獻回顧

目前商業化的二氧化碳分離技術已經能夠把90%以上的二氧化碳去除[3]，但以最常用的乙醇胺吸收二氧化碳為例，其會耗用許多能源，去除每公噸二氧化碳需花費50~70美元，由於回收技術的成本很高，以至於在實際應用上，業者投入意願低，因此開發更具有競爭性和經濟性的回收技術是未來的研發重點。相較於其他高成本的分離方法，利用薄膜分離二氧化碳和氫氣混合氣體，因低投資成本、操作簡單及能源消耗量低[3]，已是未來大幅降低二氧化碳分離費用的新希望，也是目前大家研究的重點之一。

2.1 薄膜氣體分離

「薄膜氣體分離」是利用薄膜分離氣體的低耗能技術，薄膜是一種具有選擇性的障礙層，不同氣體依本身的特性，穿透薄膜的能力不同，因此薄膜能有效篩選氣體而呈現出分離氣體的功能。薄膜最重要的性質在於它能控制不同物質的透過能力，目前多使用溶解—擴散模型(solution-diffusion mechanism)來描述氣體在薄膜中的透過機制[4-6]，該模型假設混合的不同成分，因其對非多孔性薄膜的溶解度和擴散係數之差異來進行分離，氣體分子或原子先溶進薄膜表面，接著由於薄膜兩端的濃度差，使氣體藉由擴散通過薄膜，到達濃度較低的一側，而薄膜對氣體的「溶解度」取決於氣體和薄膜的化學結構，氣體分子大小和薄膜中的孔洞尺寸則決定氣體通過薄

膜的難易度，因此，只要控制薄膜對氣體的溶解度差異，以及氣體在薄膜中擴散速度的差異，便可利用薄膜輕易的把特定氣體自混合氣體中分離出來，其通透量(Permeability)可表示成[6]：

$$P = S \times D$$

P: 通透量(Permeability)

S: 溶解係數(solubility)

D: 擴散係數(diffusivity)

以氫氣通過金屬薄膜為例[6]，擴散係數D受晶格常數影響，因為晶格常數和氫原子在晶格內跳躍(hopping)的距離及活化能有關；溶解係數S則和晶格能容納的氫原子數目有關，且若形成的氫化物較穩定，則solubility較大，反之，若形成的氫化物不穩定，則solubility值小。

和傳統的氣體分離程序相較之下，薄膜氣體分離有低投資成本、操作簡單、體積較小、高能源效率且程序可靠等優點，目前薄膜氫分離已成功應用於低溫氫純化、燃料電池技術和薄膜反應器。

一般用來分離二氧化碳的薄膜可分成高分子薄膜、金屬薄膜和陶瓷薄膜三種。由於壓力差為薄膜分離的主要驅動力，故其共同的缺點為穿透速率過慢，而陶瓷薄膜及金屬薄膜因對氫氣有選擇性，較適用於氫氣分離，本研究便是把對氫氣有選擇性的緻密性陶瓷膜及金屬薄膜做結合，擷取彼此間的優點，合成陶瓷—金屬複合材料薄膜。

2.1.1 高分子薄膜

高分子薄膜是目前已用於回收二氧化碳之示範工廠中的薄膜種類，其藉由溶解－擴散機制來分離氣體，高分子薄膜的化學結構、物性、極性及立體空間特性皆是影響薄膜通透性和選擇率的關鍵。例如讓廢氣通過醋酸纖維素、聚醯胺等非對稱薄膜，選擇性地把二氧化碳和其他氣體分離，又例如高分子薄膜如 Polyimide、Polyphenylene oxide、Cellulose acetate、Polypyrrolone、Polycarbonate、Polydimethylsiloxane 等，能夠有效地分離二氧化碳和氮氣。這程序需在高壓條件下進行，主要優點是操作程序簡單及價格低，缺點是薄膜易塑化、老化及不耐高溫，即該種類的薄膜大多適合在室溫下進行，若在操作環境為高溫下，選擇率會下降，且穩定度降低，尚有一缺點是其氣體通量和分離效率較低，因此需要使用二段以上的薄膜分離程序，才能達到一定的分離效率。

2.1.2 金屬薄膜

2.1.2.1 氫氣於金屬間擴散模型

前文提到根據溶解－擴散模型(solution-diffusion mechanism)，薄膜透氫量和擴散係數及溶氫量有關，在金屬緻密薄膜中，擴散和氫原子在金屬薄膜之晶體內每個插入位置間的移動有關。根據Wipf的研究[7]，若氫原子進入體心立方晶體結構(body-centered cubic structure；BCC)會佔據四面體插入

型位置中(tetrahedral interstitial sites)，一般而言，體心立方晶體結構的四面體插入型位置間之距離為 $1.01\sim 1.17\text{\AA}$ ；若氫原子進入面心立方晶體結構(face-centered cubic; FCC)則是會佔據八面體插入型位置(octahedral interstitial sites)[6, 8-10]，而這些八面體插入型位置最靠近的距離範圍為 $2.5\sim 2.9\text{\AA}$ ，如下圖2.1[7]所示。Wipf認為因體心立方結構的四面體插入型位置間之距離較面心立方結構的八面體插入型位置短，所以其較有利於氫原子的在這些插入型位置中跳躍或穿隧(quantum mechanical tunneling)，即氫原子在體心立方晶體結構中的擴散速度較快，例如氫原子在鈦和鈷金屬晶格中的擴散係數比鈹大，因前兩者為體心立方結構，後者為面心立方結構[10]。

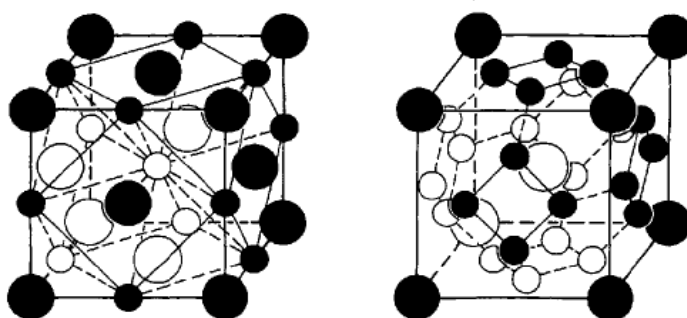


圖2.1 左邊為面心立方晶體結構(face-centered cubic)的八面體插入型位置(octahedral interstitial sites)，右邊為體心立方晶體結構的四面體插入型位置(tetrahedral interstitial sites)，大圓形表示原本的晶體之原子(host lattice atoms)，小圓形表示插入型位置(interstitial sites)[7]。(靠近觀察者的三個面上之原子為黑球，反之則為白球)

圖2.2[6, 11]提供透氫效果較佳的金屬在不同溫度下的透氫率，有些金屬

隨著溫度升高，透氫率增加，如鈹、鐵、鎳、銅等，表示影響透氫效果的兩因素中，「氫在金屬晶格中的擴散」主導了透氫的過程；反之，若金屬隨著溫度升高，透氫率減少，如鈮、鈳、鈳，表示「氫進入金屬表面的溶解度」較「氫在金屬晶格中的擴散」影響更甚。

觀察圖2.2，鐵金屬的擴散係數大，即使在室溫也可擴散，但因其對氫的溶解度低，所以透氫率仍不理想[12]。鈳金屬的擴散係數比鈳金屬大[13]，但鈳金屬對氫的溶解度比鈳大，所以鈳金屬的透氫率比鈳金屬佳。鈳金屬的擴散係數(D)和溶解度(S)皆比鈳金屬高[10]，故透氫率比鈳高。雖然鈳、鈳、鈳金屬的透氫率比鈳金屬高10~15倍，且價格較鈳金屬便宜，但因這些金屬有易氧化且不易加工製作成薄膜的問題，所以鈳金屬是大多數研究的目標[10]。

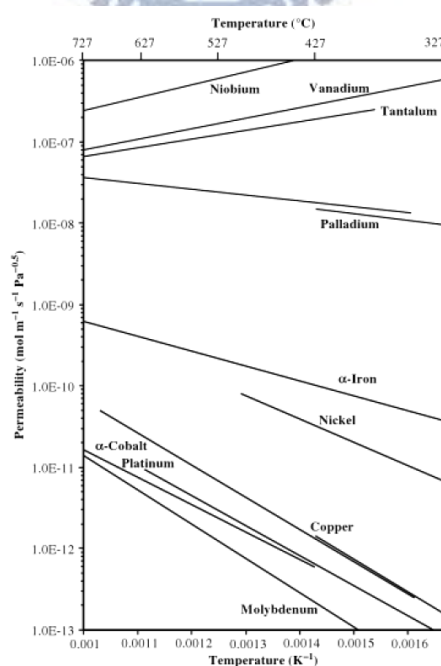


圖2.2 特定元素之透氫量[6, 11]。

2.1.2.2 氫氣於鈀及其合金間之傳導行為

1860年代，Deville、Troost及Graham發現鈀金屬片可讓氫氣擴散通過[14]，且鈀金屬在室溫中可以吸附本身體積900倍的氫氣[15]，因鈀金屬有此出眾的透氫能力和選擇性，這二十幾年來一直是各界關注和研究發展的重點。但因為鈀金屬薄膜在不同溫度及壓力時，在不改變原本的金屬晶體結構之狀況下，會有不同相態的氫化物形成，分別為 α 相和 β 相[6, 8, 15-18]，其晶格常數分別為 3.894 Å 及 4.108 Å [6]，鈀金屬薄膜吸收氫形成氫化鈀之等溫曲線圖如圖2.3[15]所示。如在氫濃度高的環境下，溫度低於300°C，且壓力低於2 MPa時， α 相和 β 相的氫化物轉換[15, 16, 18-20]，氫原子進入鈀晶格時會佔據八面體的插入型位置(octahedral interstitial sites)[8, 9, 21]，因此不同的鈀和進入鈀晶格中的氫之比例，會影響晶格常數，經過計算[6]，此相轉換會使晶格常數增加 3%，體積增加約 9%，作為參考的是水結冰時體積膨脹增加 8%，所以9%的體積增加程度足夠使得膜產生氫脆(hydrogen embrittlement)，破壞了鈀金屬膜原本的緻密性，導致薄膜的分離效率及選擇率大幅降低。

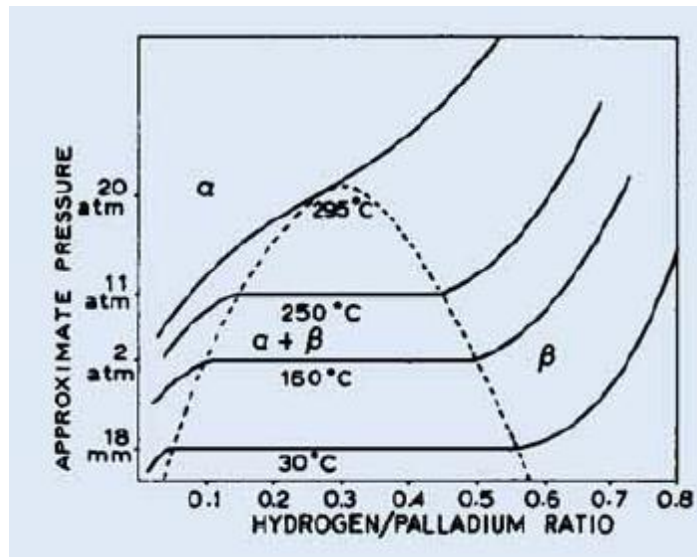


圖2.3 鈀金屬薄膜吸收氫形成氫化鈀之等溫曲線圖[15]。

為趨緩或解決氫脆現象的問題，許多研究加入VIII或BI族過渡金屬元素，使之和鈀形成特定比例的合金，來改善或防止氫化物的 α 相和 β 相之相變化，甚至可以得到比純鈀金屬更好的透氫效果[2, 14, 16, 18, 22-24]，例如McKinley的研究指出加入5 wt%的金，其透氫效率是純鈀的1.07倍；而加入27 wt%的銀之透氫效率是純鈀的1.07倍[4, 25]。Xiulian Pan 的研究指出[26]，當銅—鈀合金中，銅的原子比為34%時，可讓薄膜分離操作溫度範圍在室溫至510°C，但若薄膜從高溫降至低溫時，薄膜仍會有破洞產生。Seung-Eun Nam, Kew-Ho Lee 發表的論文指出[16, 18]，當鈀—鎳合金組成為鈀占78 wt%，鎳占22 wt%時，其分離氫氣和氮氣的效果比純鈀佳，可在550°C的操作溫度下進行分離，選擇率為4700[16]。F.C. Gielens、R.J.J. Knibbeler、P.F.J. Duysinx 的研究指出[22]，若添加23 wt%的銀金屬至鈀金屬中，可改善氫脆

的問題，且其分離氫氣和二氧化碳的效能比純鈦金屬佳。

特定比例的鈦合金可使透氫量增加的原因[8]，若參看圖2.4[14, 25]，以鈦—銀合金為例，鈦金屬的晶格常數為 3.89 \AA ，銀金屬則為 4.09 \AA ，加入約20 wt%的銀後，透氫效率達到最佳，鈦—銀合金的晶格常數為 3.93 \AA ，前文有提到，氫原子進入鈦晶格時會佔據面心立方結構的八面體插入型位置(octahedral interstitial sites)[8, 9]，若晶格常數越大，插入型位置間的距離也會隨著變大，氫原子須跳(hopping)更遠才能擴散，擴散係數變小，因透氫量和擴散係數及溶解度有關，所以可推論形成合金後，加入少於約20 wt%的銀時，透氫率變佳的原因來自薄膜對氫的溶解度上升，因晶格常數變大，能溶解的氫之量也會變多，使得薄膜雖擴散係數下降但總透氫效能仍是比純鈦佳，但加入多於約20 wt%的銀之後，因晶格變大，擴散係數大幅下降，而使透氫效率下降許多[14]。因此，鈦金屬形成鈦—銀合金後，晶格常數變大，對氫的溶解度因而增加，且使氫化物的 α 和 β 相在相變化時，晶體的形變程度減小，而較可避免氫脆產生，增加薄膜機械強度。

圖2.4中，鈦—銅合金的透氫量隨銅金屬的比例，先減少再增加，其原因則是因為銅的原子半徑較鈦小，加入少於30 wt%的銅時，溶氫量下降，而使透氫量下降，而加入約40 wt%的銅後，因結構由原本的FCC結構轉變為BCC結構[14]，而使得透氫量大為增加(BCC結構透氫效能較佳於FCC結構之原因於前中已說明)。

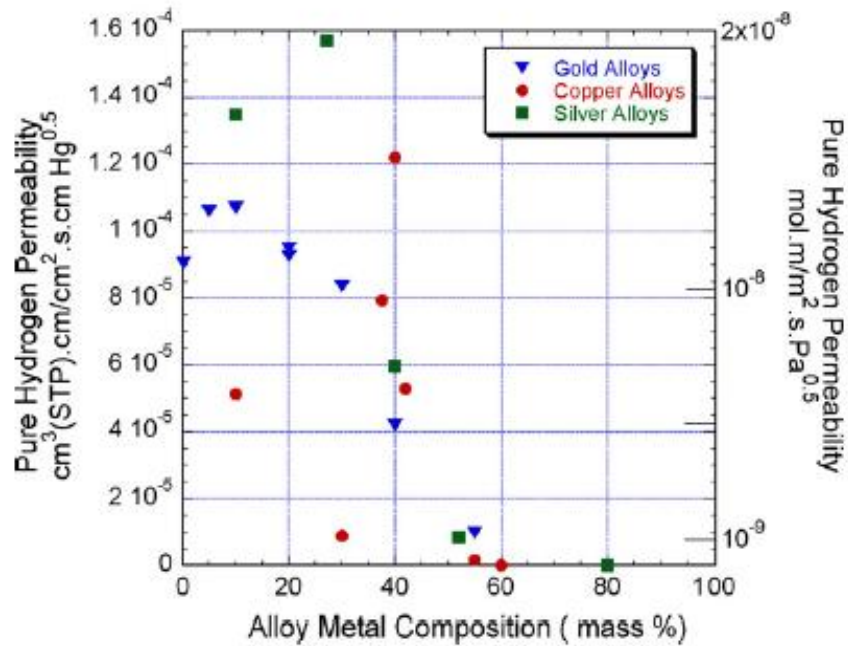


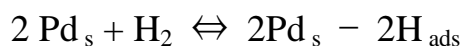
圖2.4 合金成分重量在350°C比對透氫效率的影響(分別包含鈀和金、銀、銅合金) [14, 25]。

如何控制合金的比例則和很多因素有關，包括形成氧化物的穩定度、加入合金後降低薄膜成本及如何在擴散係數及溶解度兩參數中取得適當的平衡。

鈀金屬膜的分離機制大部份的文獻及研究大多採用 Sievert's Law 做為理論基礎[17, 26]，因其理論與實驗結果較符合。其分離機制可分為下列幾個步驟[8, 17]，又如圖2.5[20]所示：

(1) 氫氣分子解離於鈀膜上的吸附(adsorption)：

當鈀金屬與氫氣接觸時，氫分子會被分解成為氫原子，然後被吸附在鈀金屬的表面上，其化學式如下所示：



Pd_s ：鈹金屬表面上曝露於氫氣環境中的原子

H_{ads} ：被吸附於鈹金屬表面的氫原子

- (2) 當氫氣分子逐漸占滿鈹金屬表面的吸附座(adsorption site)後，部分氫原子就會溶進(dissolution)鈹金屬薄膜中，形成 α 相的氫化鈹：



Pd_i ：鈹金屬內部原子(未與氣體接觸)

$Pd_i - H_{abs}$ ： α 相之氫化鈹

- (3) 氫原子於薄膜內擴散(diffusion)至膜的另一端，並再結合(recombination)成氫分子，並脫附(desorption)離開薄膜表面：



$H_{2,des}$ ：脫附離開的氫分子

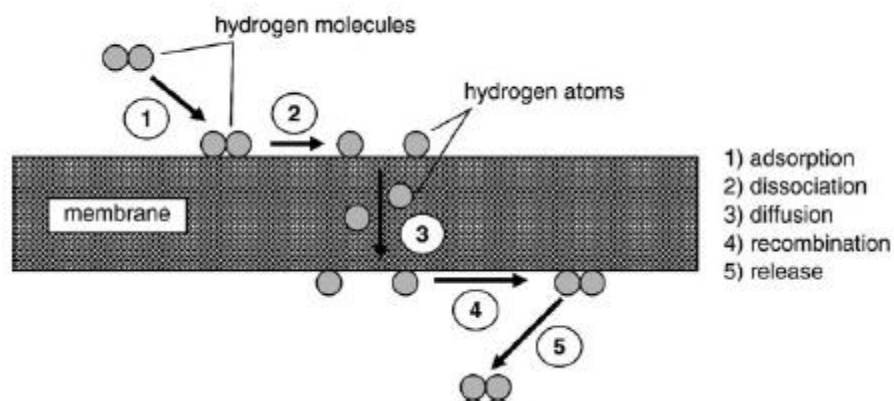


圖2.5 氫氣通過金屬鈹薄膜機制[20]。

由上述機制可知，氫原子在鈹膜表面的溶解度、在鈹膜中的擴散係數、

膜厚度等，都會影響氫氣的通透量。可由Sieverts's Law 表示成 [8, 26]：

$$J_{H_2} = (D_k/L K_s) \times (P_{feed}^n - P_{perm}^n)$$

D_k ：氫原子在鈦膜中的擴散係數(diffusion coefficient)

L ：膜的厚度

K_s ：溶解常數(solubility constant)

P_{feed} ：進口端(feed side)的氫氣分壓

P_{perm} ：出口端(permeate side)的氫氣分壓

若 $n = 0.5$ 時，表示氫原子在鈦金屬中的擴散作用為速率決定步驟(rate-determining step)；若 $0.5 < n < 1$ 時，則表示氫原子於鈦金屬表面的反應為速率決定步驟，表面反應包括氫分子的解離、氫原子的吸附和溶解進入鈦中之步驟。

雖然金屬和高分子薄膜常用做氫分離薄膜，但仍有許多缺點存在著，例如金屬薄膜和不同基底(substrate)有不一樣的問題，和不鏽鋼基底有互相擴散(inter-diffusion)[2, 27]，而和氧化鋁基底則因熱膨脹係數不同，高溫時易有裂縫之問題產生[28, 29]。且當欲分離之氣體中含有0.5 ppm 以上的碳氫化合物時，碳氫化合物分子會和氫分子競爭金屬薄膜表面的活性座(active site)，使分離效能大大降低。又鈦金屬膜在氧氣濃度達50 ppm以上時，會催化氫和氧形成水，而陶瓷薄膜則較無此問題[6]。且金屬薄膜有操作溫度限制，其需克服高溫氧化之問題，即使是鈦金屬或鈦合金薄膜，其操作溫度

限制為 500°C [2]，超過該溫度，會因相變化而使薄膜產生裂痕，與陶瓷薄膜相比操作溫度限制相當嚴苛。

2.1.3 陶瓷薄膜

用來分離氫氣的陶瓷薄膜可分為多孔陶瓷薄膜和緻密陶瓷薄膜，各自擁有優、缺點。多孔陶瓷薄膜是利用孔隙度高的奈米級孔洞，使氫氣和重量或體積較大之氣體分子分離，如一氧化碳、二氧化碳、氮氣、氧氣等，使其具有氫氣選擇性，該種陶瓷材料為沸石 (zeolites)、多孔磷酸鹽 (mesoporous phosphates) 等，分離驅動力為薄膜兩側之壓力差，而薄膜的操作溫度限制為 300°C ，因其會發生脫水反應，使結構發生改變，雖近來部份研究可將操作溫度提升至 600°C ，但仍無法產生純度高之氫氣[6]。另一方面，緻密陶瓷薄膜因具有質子傳導能力，而可用來分離氫氣，該類陶瓷如 perovskite 和 pyrochlore 等，而分離驅動力為薄膜兩側壓力差或外加電壓，其可在高溫下進行分離，工作溫度範圍 $400\sim 1000^{\circ}\text{C}$ [30, 31]，並可產生高純度之氫氣，被用於固態氧化燃料電池 (Solid oxide fuel cell, SOFC) 的電解質[32]、氫氣偵測器[33]、電化學氫氣泵 (Electrochemical hydrogen pumps)[30, 34] 等。與多孔陶瓷薄膜相較之下，緻密陶瓷薄膜因其高操作溫度，和可產生高純度氫氣，所以較適合作為本研究複合薄膜其中之一的材料，以下也針對具質子傳導能力之緻密陶瓷薄膜作介紹。

實際上，質子在緻密陶瓷中傳導時是不會單獨存在的，它會一直跟氧結合著[30, 35, 36]，基本的傳導機制如下：

質子會和鄰近的一個或兩個陰離子的價電子會互相吸引，若質子能和一個氧離子鍵結，形成O—H鍵，鍵長為100 pm，(氧離子半徑為140 pm)[35]，如圖2.6(a)所示。

質子也會和鄰近的另一個氧離子相互有吸引力，即所謂的「氫鍵」，如圖2.6(b)所示，氫和氧之間的距離為250~280 pm，且氫離子會在鍵結的氧和另一個鄰近的氧之間來回振盪(oscillation)，質子利用此種氫鍵的振盪，以不同氧離子為活動載體(vehicles)來進行傳導，如下反應式所示[35, 36]：



若質子兩邊的氧很靠近，質子與兩邊的氧之作用力會相同，如圖2.6(c)所示，此時氫和氧之間的距離約為240 pm，便很像是兩個對稱的氫鍵。

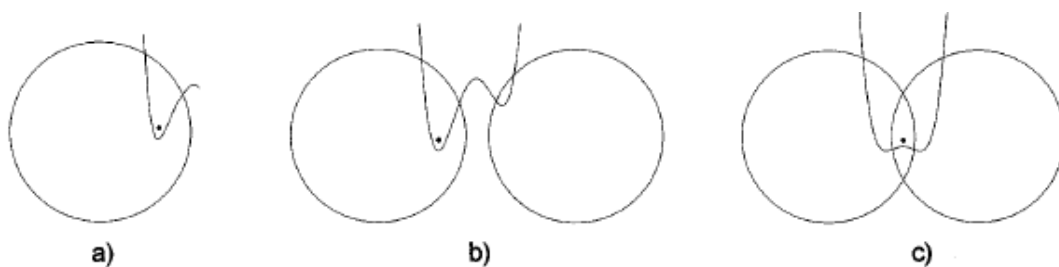


圖2.6 質子和非金屬離子間的位能圖[35]。

此種氫鍵的存在已被許多研究所證實了[37-39]，如以紅外線光譜(infrared spectra; IR)中，O—H鍵的伸縮(stretching)吸收峰證明了氫鍵作用力，也驗證了質子確實存在於氧化物的晶格中，IR光譜如下圖所示[37]。

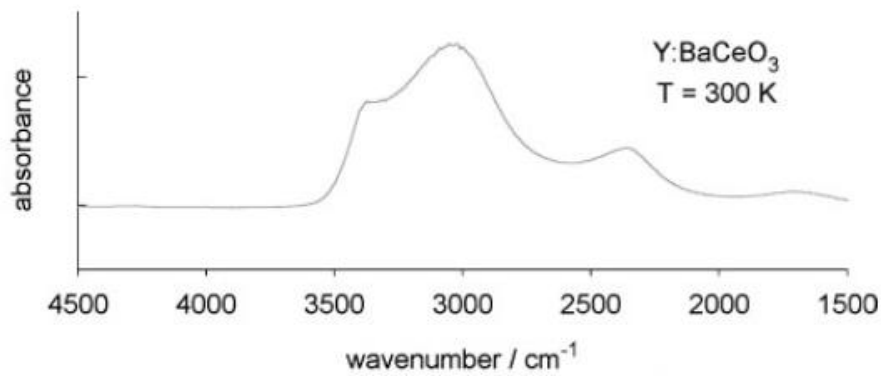


圖2.7 BaCeO₃ 的紅外線光譜[37]。

另一個基本傳導步驟是質子載體(proton carriers)旋轉(rotation)或重新定向(reorientation)，質子因為驅動力而欲移動至另一個載體時，會在原本載體附近旋轉以找到較適合傳導至下一個載體的位置，此機制稱為Grotthus mechanism[36, 40, 41]，如下反應式所示：



而質子在perovskite中的移動路線立體圖如2.8所示，包含了Grotthus mechanism (rotation diffusion)和質子傳導(proton transfer)[37]，質子利用氫鍵的振盪在不同載體間移動即圖中之proton transfer，而質子為了能移動至另一個載體，在原本載體附近旋轉以找到適合傳導的位置，即圖中之rotational diffusion (Grotthus mechanism)。

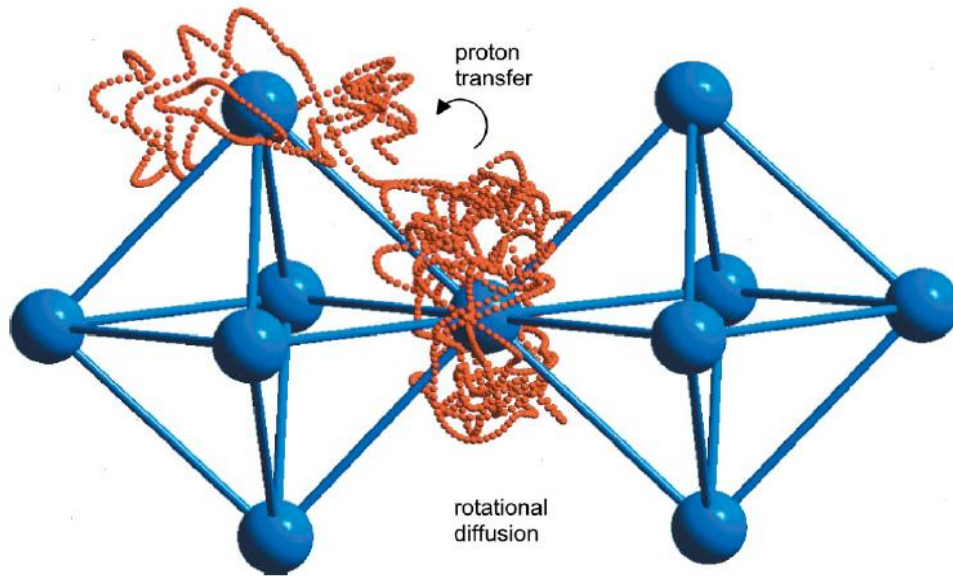


圖2.8 質子在perovskite中的移動路線立體圖[41]

緻密陶瓷薄膜包含近年來備受關注的perovskite，以 ABO_3 表示，A和B分別佔領不同的晶格位置，A為正二價的離子，如鈣離子(Ca^{2+})、鎂離子(Mg^{2+})、鋇離子(Ba^{2+})、鐳離子(Sr^{2+})，離子半徑較大的A和氧離子共同形成面心立方結構(face-centered cubic)；B為正四價的離子，如鈾離子(Ce^{4+})、鈷離子(Zr^{4+})，其離子半徑較小，佔據晶格中心的位置，其結構如圖2.9所示，基本的鈣鈦礦結構如 $BaCeO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $SrCeO_3$ 等。

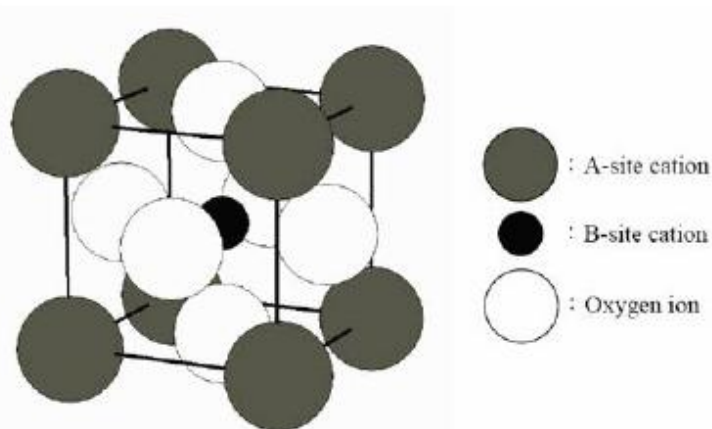
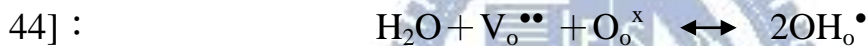


圖2.9 鈣鈦礦(perovskite)結構。

在鈣鈦礦的B位置適當地摻雜價數較低的正三價離子，如釷離子(Y^{3+})、釷離子(Gd^{3+})、鐿離子(Yb^{3+})等三價稀土族金屬離子，且可增加質子傳導效率[6, 30, 37, 38, 42, 43]。鈣鈦礦中摻雜的離子類似半導體之硼摻雜至矽中，但鈣鈦礦中摻雜的離子沒有接受電子，只是形成帶負電荷的缺陷(defects)，該負電荷會依水蒸氣的分壓，由氫氧離子(hydroxyl ions)或帶正電的氧空缺(oxide ion vacancies)補償，若在乾燥環境下時，由帶正電的氧空缺(oxide ion vacancies)補償；反之，若水蒸氣分壓高時，缺陷則會直接形成，且由氫氧離子來補償，以Kroger-Vink notation 表示法寫成如下反應式[30, 37, 38, 42,



$V_o^{\bullet\bullet}$ ：在氧離子位置上帶正二價電荷的缺陷

O_o^x ：在氧離子位置上的氧離子

OH_o^\bullet ：在氧離子位置上帶正一價電荷的氫氧離子

上式中的最後一項也可寫成 H_i^\bullet ，但前文亦有提過質子是不會單獨存在的，它會一直跟氧結合著[30, 35, 36]，所以 OH_o^\bullet 更符合實際之情形。例如質子在濕潤的環境下，在 $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}H_{0.02}O_{2.985}$ 之鈣鈦礦結構緻密陶瓷中傳導時，鐿離子(Yb^{3+})取代鈰離子(Ce^{4+})，使晶體結構作彈性變形(local elastic distortion)，且帶有效負電荷，吸引質子，如圖2.10所示：

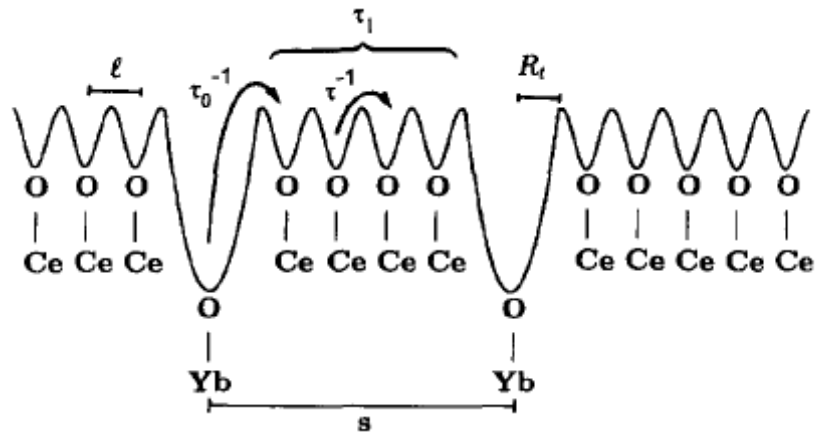


圖 2.10：質子在濕潤的環境下，在 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{H}_{0.02}\text{O}_{2.985}$ 之鈣鈦礦結

構緻密陶瓷中傳導能量曲線圖[36]

ℓ ：regular sites 的間距

s ：trapped sites 的間距

τ_1 ：質子處於自由態(free state)的平均時間

τ_0^{-1} ：質子自trapped state 逃逸的速度(escape rate)

τ^{-1} ：質子處於自由態時的跳躍速度(jump rate)

由上圖之能量曲線得知，該接近鑿離子(Yb^{3+})之可吸引質子位置的能量較低，如proton traps般，抓住質子，稱該質子處於trapped state；相較之下，質子可較自由地在鄰近鈰離子(Ce^{4+})的位置被吸引，這些位置為regular proton sites，則該質子處於自由態(free state)，且跳躍速率(jump rate)為 τ^{-1} ，兩個regular sites間距為 ℓ ，質子自由跳躍擴散一段平均時間 τ_1 後，則掉進trapped sites中，且在trapped state停留一段平均時間為 τ_0 後，因波動(thermal fluctuations)而又逃逸出去，周而復始整個過程，其傳導示意圖如圖2.11所示

[36] :

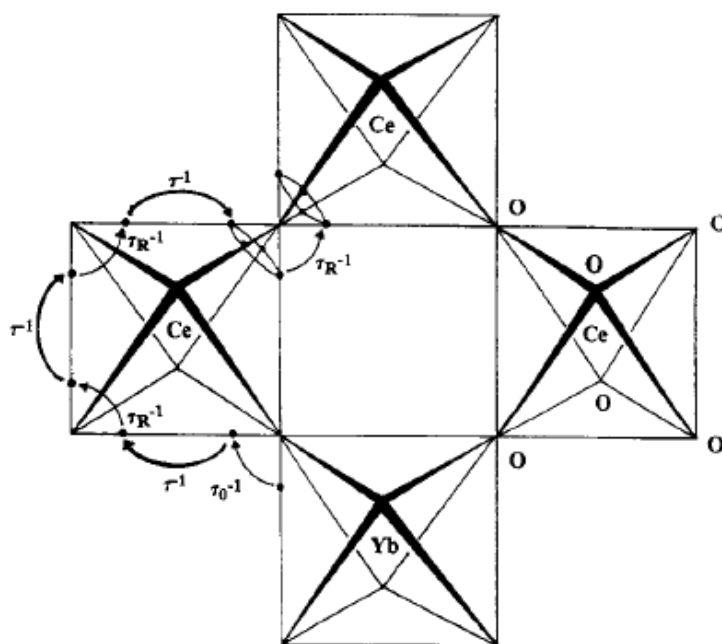


圖 2.11 質子在 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{H}_{0.02}\text{O}_{2.985}$ 之鈣鈦礦結構緻密陶瓷中傳導

示意圖[36]。

τ_0^{-1} : 質子自trapped state逃逸的速度(escape rate)

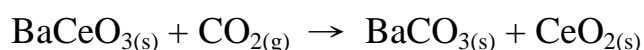
τ^{-1} : 質子處於自由態時的跳躍速度(jump rate)

τ_R^{-1} : 載體(carriers)重新定向(reorientation)的速度

如圖2.11所示，若質子與「和 Yb^{3+} 鍵結的氧離子」產生作用力，此時質子處於trapped state，因擾動而以 τ_0^{-1} 的速度脫離，並以 τ^{-1} 的速度藉著和鄰近氧離子的氫鍵振盪而傳導至鄰近氧離子載體上，接著以 τ_R^{-1} 的速度在同一氧離子附近重新定向，再以氫鍵振盪的方式繼續傳導至鄰近氧離子載體上，以此一連串的機制傳導質子。

氧化物中不只Perovskite結構之氧化物具有傳導質子的功用，Pyrochlore結構($A_2B_2O_7$)的氧化物亦具導質子能力，Shimura於1996年發現有些稀土族元素所構成的Pyrochlore結構[41, 45]，如 $Ln_2Zr_{1.8}Y_{0.2}O_{7-\delta}$ 在溫度高於 600°C 時，導質子能力和Perovskite結構之氧化物達接近的水平。但低於 600°C 時，Pyrochlore結構氧化物的導質子能力比Perovskite結構氧化物差10~100倍。Pyrochlore結構之氧化物具有傳導質子的功用也已被許多研究所證明了[39, 41, 45-49]。圖2.12為Pyrochlore結構的示意圖，通常A離子尺寸較B離子大，Pyrochlore結構的晶格常數大多約 10 \AA 。

此外，Perovskite結構之氧化物因含有鋇離子、鈣離子或鋁離子，所以在高溫且二氧化碳存在下，其易與二氧化碳反應產生碳酸鹽[6, 31, 41, 43, 50-55]，如碳酸鋇中的鋇離子在二氧化碳存在下，與之反應產生碳酸鋇和氧化鈾：



而Pyrochlore結構的氧化物因大多含鑷系元素，較少該結構之氧化物包含鋇或鈣離子，所以可避免成分和二氧化碳反應之現象，穩定性較高[41, 45]。Omata[56, 57]利用鈣離子分別摻雜 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的A和B位置，形成 $(\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{La}_2(\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ，在 600°C 潮濕且氫氣存在下，他們發現摻雜於A位置的氧化物導質子能力較摻雜於B位置的氧化物佳。

Pyrochlore結構的氧化物中，不同成分所形成的氧空缺位置也不相同，

例如Yan的研究指出在 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 中，適當的摻雜鈔離子可增加導質子能力，但若過量摻雜則會使導質子能力下降[49]，便是因為摻雜的離子 Sm^{3+} 和原本的 La^{3+} 所產生的氧空缺位置不同，其分別在NN(nearest neighbor position)和NNN(next nearest neighbor position)位置，如圖2.13所示，所以適量的摻雜鈔離子可適度地打斷原本 La^{3+} 產生的氧空缺頻率，增加導質子能力，但若過量摻雜又會使氧空缺產生的頻率固定，導質子能力下降。

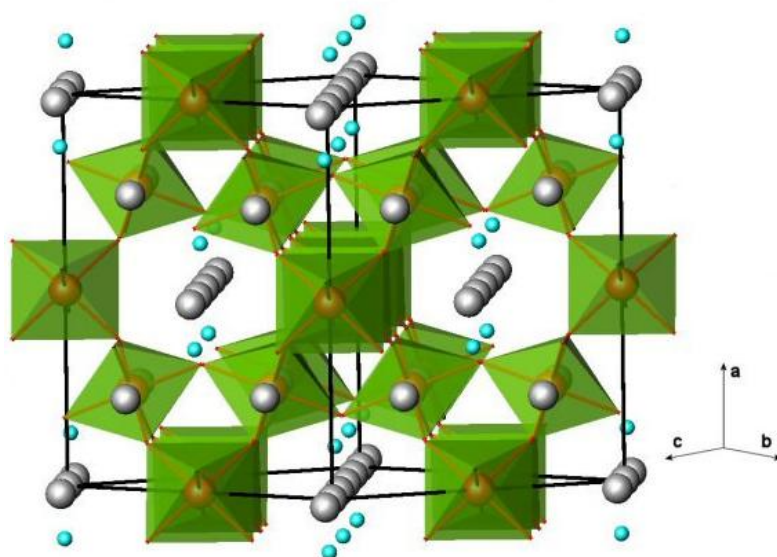


圖2.12 Pyrochlore結構的示意圖[41]

A離子為體積較大的球體， BO_6 為六面體結構(B離子為六面體裡面的球體)，其他的氧離子則是體積較小的灰色球體。

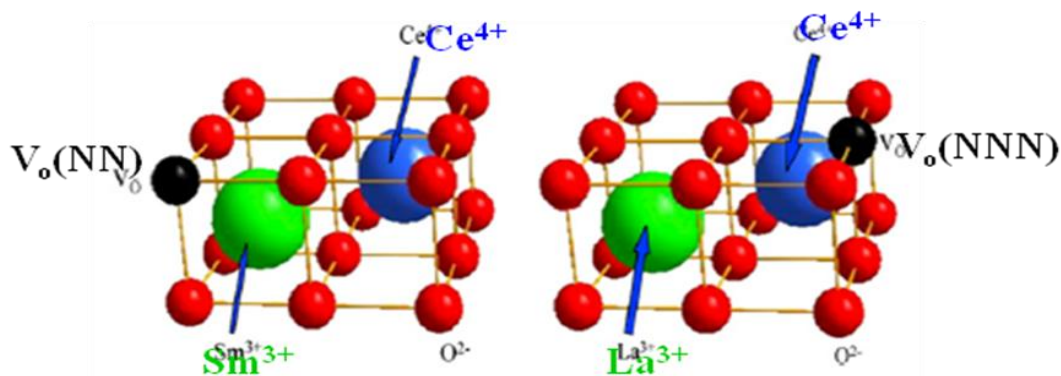


圖2.13 缺陷(defects)在CeO₂的位置示意圖[49]。

Andersson指出若要合成導質子能力較佳的Pyrochlore結構的氧化物，則須選擇摻雜和A離子所產生的氧空缺位置不同的離子[46]，例如Yan的研究中，摻雜氧空缺在NN位置的Sm³⁺取代氧空缺在NNN位置的La³⁺，甚至摻雜氧空缺位置可在NN位置和NNN位置間較易調整的離子，是最佳的選擇。摻雜離子所產生的氧空缺位置和elastic interactions及electronic interactions有關，圖2.14為摻雜各種鐳系金屬離子其氧空缺在NN或NNN所造成之上述兩種作用力，其對氧化物位能的影響，將兩種作用力所造成之能量變化相加，即圖中的總能量變化，而氧空缺會出現在所造成總能量變化較小的地方，故透過圖2.14可推測出摻雜該鐳系金屬離子時，氧空缺出現的位置。以原子序為61的Pm為基準，若原子序大於61的金屬，其氧空缺位置在NN；而若原子序小於61的金屬，其氧空缺位置在NNN。摻雜Pm因其所產生的氧空缺位置可在NN位置和NNN位置時能量差距不大，故較易調整氧空缺位置，是很理想的選擇，但因其具放射性，所以不被使用。

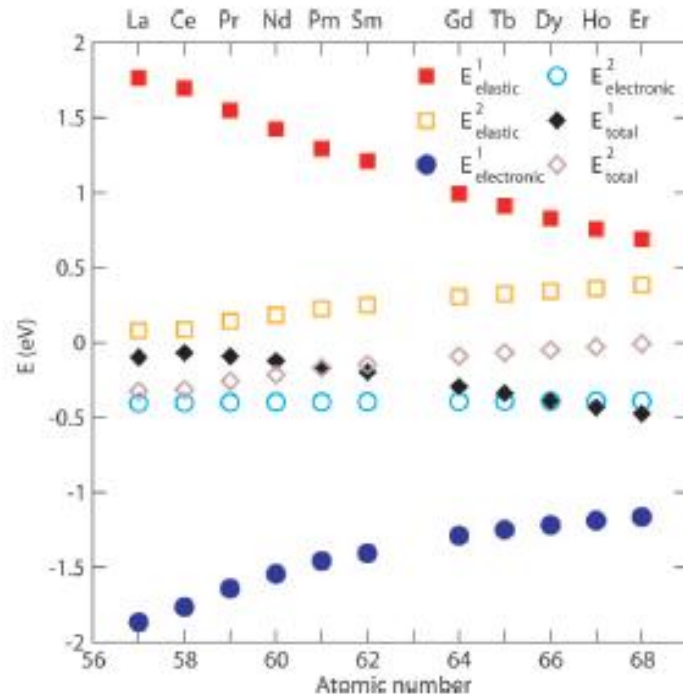


圖2.14 摻雜鐳系金屬離子造成elastic interactions、electronic interactions和總位能變化的圖(1：NN；2：NNN) [46]。

2.2 雙金屬奈米粒子

2.2.1 雙金屬奈米粒子結構種類及合成法

金屬奈米粒子在許多領域都有重要的功用，例如奈米級的金屬因表面電漿共振(surface plasmon resonance)效應，而具有獨特的光學特性，可作為感測器。又例如金屬奈米粒子可做為催化劑，因奈米級的尺寸可大幅增進其催化的有效面積[58]。

一般雙金屬奈米粒子其性質除了受粒子之尺寸、化學組成影響外，其結構與組成分佈對雙金屬奈米粒子的特性亦有影響，雙金屬奈米粒子有兩

種不同的結構，分別為合金型(alloy)及核殼型(core-shell)，合金型目標是奈米粒子的特性調整及新特性產生，而核殼型則是重視粒子的表面特性或創造出多功能性複合奈米粒子。合金型奈米粒子的性質會和原本兩種金屬不同，而核殼型奈米粒子可保有原本兩種金屬的特性，且其性質會隨著核及殼層的材料種類及組成比例而變。若選擇適當的反應系統、合成的方法與條件及雙金屬前驅鹽，可製得合金型或核殼型的雙金屬奈米粒子。簡述該兩種結構之雙金屬奈米粒子如下：

1. 合金型雙金屬奈米粒子：

該類型之雙金屬奈米粒子是指兩種金屬原子以金屬鍵的方式結合，均勻分布於整顆粒子。其主要是利用共還原法(co-reduction method)或共沉澱法製備，此係因兩金屬間不發生電子轉移，使得兩種金屬原子相互凝集而成，即將兩種不同的金屬離子混合，差異性愈小，混合的均勻度就愈高，若差異太大，則有可能以核-殼型結構出現。

2. 核殼型結構雙金屬奈米粒子：

核殼型結構雙金屬奈米粒子是以其中一種金屬為核，另一種金屬在成長在該金屬核表面，形成殼層，核和殼之間分界明顯。大多利用共還原法或逐步還原法(successive reduction method)合成。共還原法是利用不同金屬還原電位之差異，還原電位較高的金屬離子先被還原出來，而形成較小的核心金屬粒子，後來還原電位較低的金屬離子會再還原在核心金屬粒子的

表面，如圖2.15所示。

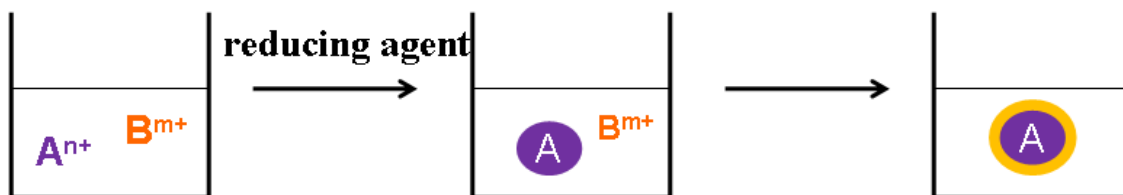


圖2.15 共還原法(co-reduction method)合成步驟。

另一方面，逐步還原法是先將核心金屬粒子還原製備出來，之後再加入殼層金屬的前驅物溶液及還原劑，使其還原並且包覆在核心金屬粒子表面，即能製備出核殼型結構的金屬粒子，而第二種金屬元素必須能沈積在第一種金屬粒子表面上，才能形成核殼型結構的粒子。由於氧化還原電位的差異，利用共還原法只能得到還原電位較大的金屬為核，而逐步還原法則較不受還原電位差異的限制，則可以製備出兩種核殼型奈米粒子，如圖2.16所示。

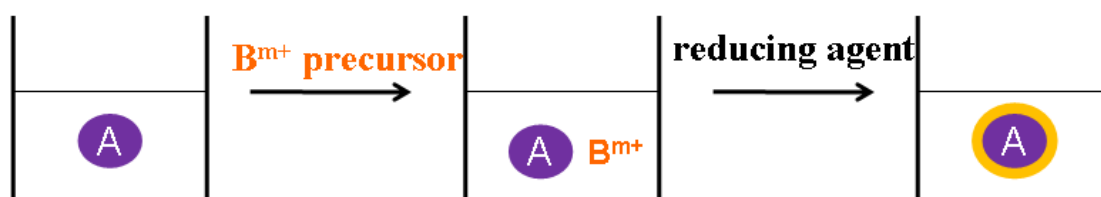


圖2.16 逐步還原法(successive reduction method)合成步驟。

使用共還原法或逐步還原法製備核殼型金屬粒子的特性和比較整理於表 2.1 中。

表2.1 使用共還原法及逐步還原法合成核殼型金屬粒子之比較。

合成方法	共還原法 (co-reduction method)	逐步還原法 (successive reduction method)
步驟	還原電位較高的金屬離子先被還原出來，形成核心粒子，而還原電位較低的金屬離子再還原在核心金屬粒子的表面。	預先將核心金屬粒子製備完成，加入殼層金屬的前驅物溶液及還原劑，使其還原且包覆在核心金屬粒子表面。
還原電位限制	兩種金屬還原電位差距較大。	較不受還原電位差異的限制。
核—殼之金屬種類	只能得到還原電位較大的金屬為核。	可以製備出兩種核殼型粒子。
註備	若用此法合成核殼型粒子，除非還原電位差異適當，否則會形成不均勻之核殼型粒子，若還原電位差異很小，甚至會形成合金型金屬奈米粒子。	第二種金屬元素必須能沈積在第一種金屬粒子表面上，才能形成核殼型結構的粒子。

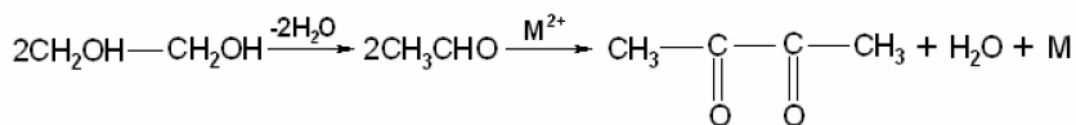
2.2.2 多元醇還原系統

多元醇還原系統(polyol process)常被應用於奈米粒子的製備，本研究也利用該反應系統來合成核殼型粒子。該系統之其優點有：易合成奈米級尺寸粒子、可控制粒子之尺寸及形狀、實驗步驟較簡單、成份較單純等[59]。自1985年Figlarz M、Fievet F和Lagier J-P發現多元醇系統以來[60]，多元醇系統已成為合成單成份金屬奈米粒子最簡便的方法之一了。若依其合成原理可分為下列兩種方式：

1. 利用多元醇之醇基直接將金屬離子還原成金屬(有時加入加速劑)。
2. 以多元醇為溶劑，加入還原劑將金屬離子還原成金屬。

第1種方式的還原力較弱，反應物之還原電位不宜太低，第2種方式可視所加入之還原劑的種類來決定其還原力的強弱，故若欲合成還原電位較高之粒子，可由第1或2種方式皆可完成，但若欲合成還原電位較低之粒子，則僅能由第2種方式來完成。

在多元醇反應中，多元醇同時扮演溶劑以及還原劑的角色，可藉由加熱使多元醇系統中的金屬前驅物溶解，溫度接近多元醇沸點時，多元醇經脫水後，氧化變成醛類，而使金屬離子還原成金屬粒子[61]，反應式如下：



或者可加入加速劑，如氫氧化鈉[61]，利用強鹼抓走羥基上的質子，再使氧

上的孤對電子(lone pair)共振下來，氧化成醛類，如此一來，即使在室溫下亦可進行反應，本研究合成鈹奈米粒子時，便有加入氫氧化鈉以加速反應進行。

多元醇系統中，反應速率是影響產物性質的關鍵，例如：粒子尺寸大小、形狀和晶體結構等[62]。粒子的形成過程包括成核與成長兩過程，在成核過程(nucleation process)時，核在過飽和溶液中形成，若這些核不是經由雜質效應所形成，而是自發性形成的，稱為均質成核(homogeneous nucleation)；而成長過程即是原先在成核作用下所形成的核將成長為更大的粒子。LaMer的LaMer's model[63]常被用來解釋單一分散粒子的系統其粒子生成的過程，首先，金屬前驅物溶解在多元醇中，後來漸漸還原在溶液中，當溶液中的金屬濃度增加且達某一臨界值時，就會發生自發性的成核作用，許多核會在短時間內形成，故金屬濃度很快的下降，並低於成核的臨界濃度，而不再成核，之後金屬緩慢由溶液中還原成長至原先形成的核上，得到金屬粒子。

2.3 燃燒合成法

燃燒合成法是一種不需要觸媒幫助的連鎖放熱化學反應，利用碳氫化合物如尿素、檸檬酸、甘胺酸等做為燃料，來進行燃燒的高溫反應。點燃前驅物之過程中，一到達反應前驅物之燃點時，反應物便會在起始點開始

燃燒反應，形成產物，該反應因燃燒所放出的熱會繼續點燃鄰近區域的反應，進而造成一連串連鎖的反應，又稱高溫自蔓延合成法(self-propagating high-temperature synthesis)[64]。這種反應性燒結主要是利用異種元素反應時會釋放大量熱的特性，使材料局部區域的溫度迅速提升至共晶點溫度以上，因此粉末間會有短暫液態相的存在，加快了原子的擴散速率，更加速了反應的進行並釋放更大量的反應熱，使反應物在短時間放出大量反應熱來完成燒結，且原本存在於反應前驅物中的燃料可提供氧來燃燒，較不需仰賴外界通入的氧，可節省再把這些外界的氧加熱至反應溫度的熱量，讓反應系統的熱量減少損失，所以該合成法不需太長時間與高溫的燒結過程，所以產物晶粒(grain)尺寸較小。

利用燃燒法可得到高純度的產物，由於反應產生極高溫度，反應物中的雜質會在高溫下汽化，所以得到高純度的產物。但是產物通常都會殘留孔洞，其來源可能為：低熔點元素形成液相時，固液體積差異導致原始位置產生空孔，或者反應之副產物在高溫下汽化所留下之孔洞。也因這些孔洞使燃燒完的粉末為蓬鬆狀粉末，故粉末的尺寸跟固態合成法(solid-state reaction)或其他合成法相比之下顯得較小，且粒徑分布範圍窄[64]。若把這些粉末做為製作薄膜的原料，因粉末尺寸較小，可降低薄膜厚度。因此，利用燃燒合成法的優點為低耗能、低耗時、晶粒小、產物純度高且成份精確性高(homogeneous)[64]等。

該合成法中需將反應前驅物加熱攪拌至黏稠狀(viscous gel)後，再繼續加熱至燃點，再加熱攪拌至黏稠狀的步驟中，水份的控制對實驗是否成功扮演著重要角色，若水分太多易吸收太多熱量已達系統平衡溫度，使反應溫度降低，無法成相(phase)，且產物純度低；但若水分太少，則在形成燃點之短暫液態相時的擴散速率會變慢，對熱量也是一種損失，所以如何控制水量是該合成法的關鍵之一。另外，反應前驅物中的氧化劑硝酸根(citrate-nitrate combustion system)和燃料與金屬離子的比列及pH值[64, 65]，皆會影響實驗結果。



2.4 漿料配置

製作沉浸法漿料時，為了使各種成分及粉體能均勻分散，且維持燒結緻密性，漿料配置須注意以下事項[66]: A. 儘可能降低有機添加劑之比例，即低濃度下之有效性。B. 選擇不影響溶劑蒸發行爲或是產生氣泡，以免經燒結過後，產生孔洞的機率大增。C. 系統內各添加劑與粉末間的匹配性及穩定性，盡可能具存放安定性。D. 各添加劑最好選擇容易燒除的，完全分解成氣體產物而不留下殘留物，且能溶於低廉、安全，可揮發之溶劑。E. 添加順序也是非常重要的，一般順序為先將分散劑加入溶劑中，再將粉末加入混合溶劑中，使其分散良好，接下來再將黏結劑及塑化劑先行溶解，並加入良好之懸浮液中。除此之外，可利用測量黏度及Zeta potential，分別達

最小值及最大值，來選擇漿料及其比例。而漿料中各個組成之特性列述如下：

1. 黏結劑：

添加黏結劑的種類及比例對漿料配置有重大的影響，因其功能相當多，如下所示：

(1) 產生適當的漿料黏度

(2) 形成粉體顆粒間架橋，利用分子鏈之間的連結，造成陶瓷粉體緊密結合，增加薄膜強度。

(3) 延緩沉降時間

黏結劑的官能基可為非離子性、陰離子及陽離子，只要以其功能為考量，目前最常被採用的黏結劑若是水系系統為Polyvinyl alcohol (PVA)；非水系系統常用的是Polyvinyl butyral (PVB)[67]，PVB有酸之官能基，經氫鍵作用能強力吸附粉體表面，且溶於有機溶劑。除聚乙烯類(Polyvinyl-)經常被使用外，纖維素類天然碳氫化合物也經常被使用，分子量介於5,000 至500,000， $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，也常被使用，包含：甲基纖維素methyl cellulose (MC)、羥乙基纖維素hydroxyethyl cellulose (HEC)、羧甲基纖維素carboxymethyl cellulose (CMC)等。

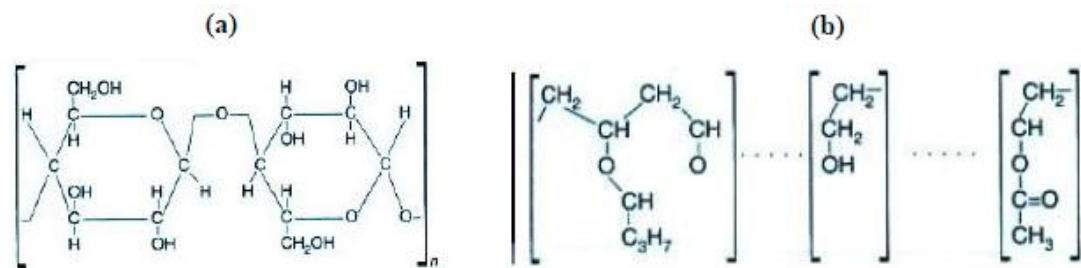


圖2.17 (a) 纖維素結構簡式，(b) PVB結構簡式。

2. 塑化劑：

添加塑化劑主要目的為增加漿料之成型過程的塑性變形能力，塑化劑透過減少極性鏈分子之數目、低分子量等結構來減少分子間接觸，以降低黏結劑的玻璃轉化溫度，阻隔黏結劑分子鏈之間的連結，使得生胚薄帶的塑性提高，但同時也會降低薄帶的強度，塑化劑和黏結劑之間的配合度和比例是選用的主要考慮，且在燒除步驟時，塑化劑最好容易完全分解而不殘留，常用的塑化劑有 Polyethylene glycol (PEG)、Butyl benzyl phthalate (BBP)、Dibutyl phthalate (DBP)、Dimethyl phthalate、Tetraethylene glycol 等。

3. 分散劑：

當粉體分散於溶劑中時，會增加系統的自由能 (free energy)，受到凡得瓦力 (Van der Waals force)、偶極—偶極作用力 (dipole-dipole force)、氫鍵力 (hydrogen-bond)、離子靜電作用力與布朗運動 (Brownian motion) 的影響，粉體粒子會發生聚集，造成粒子顆粒增大，為了要讓粉體粒子維持於分散穩定的狀態，需加入分散劑，當分散劑吸附在粉體表面後，將產生排斥使得粉體分散。其中由於分散劑種類不同，排斥作用可分為

(1) 靜電排斥力(electrostatic repulsion)：粉體表面的電雙層(electrical double layer)所產生的靜電排斥力(electrostatic repulsion)，讓粒子表面帶有電荷，藉此避免粒子聚集現象產生。

(2) 立體障礙(steric hindrance)：透過長鏈高分子分散劑增加粒子的立體障礙，產生的空間排斥力(steric repulsion)，以減小粉體粒子間之凡得瓦力。

4. 陶瓷粉體：

製成的薄膜表面之粗糙度和均勻性會隨粉體的種類、顆粒、晶粒大小等不同，若陶瓷粉體粒徑太大時，將降低粉體的燒結性，反之，若粒徑太小時，將因為粉體總表面積的增多，使得有機添加劑的含量也需增加，如此一來將造成粉體密度降低，因此粉體必須控制至適當的粒徑大小。

5. 溶劑：

溶劑在漿料中是扮演各種添加劑和粉體的媒介，選擇溶劑的先決條件是能完全溶解黏結劑、分散劑、可塑劑，才能使各種添加劑發揮其功效，使漿料中的粉體均勻分散於其中。而其種類可分為水性及油性，水性溶劑系統揮發較慢，且水含氫鍵易造成漿料凝固或呈現較高黏度；油性溶劑較為工業界採用，但其高揮發性容易使漿料濃度隨時間而改變，且在燒結時形成氣泡或孔洞，產生缺陷，故油性溶劑製程中，通常選用兩種以上溶劑共沸組成，提高分散效果，並穩定均勻揮發。

2.5 沉浸法 (Dip-coating)

沉浸法是一種歷史較久遠的塗佈方式，在20世紀初期便有人使用該方法來產生一層有機薄膜，並使用機械成功地把薄膜轉移到固體基板上[68]。沉浸法有成本較低與設備簡單的優點，適合用於平板和圓柱狀基板的塗佈，薄膜厚度和均勻度與液態漿料相關，一般厚度範圍在100 nm ~ 100 μ m[69]，若實驗條件控制精確得當，甚至可形成排列整齊單分子膜。其缺點則是薄膜厚度控制不易，薄膜對基底的附著度不高。

沉浸法在鍍膜的過程中可分成四個步驟[70]：(1)將試片垂直沉浸於漿料中 (2)以一定速度將試片自漿料中拉起 (3)漿料塗佈在試片上 (4)塗佈上去基底的多餘溶劑蒸發。如下圖所示：

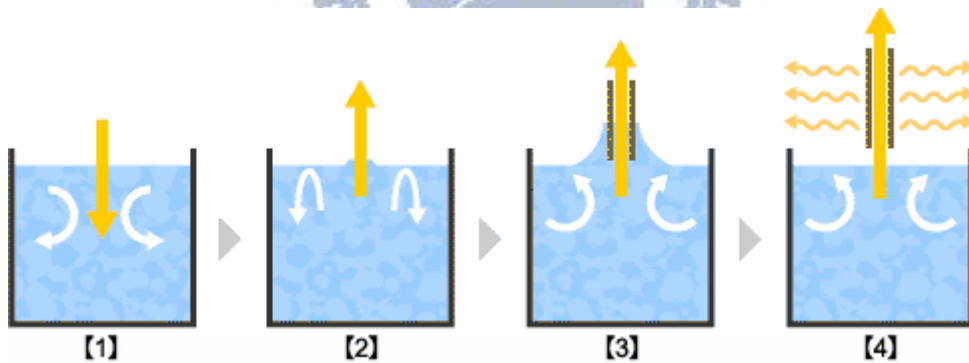


圖2.18 沉浸法過程[71]。

- (1)將試片垂直沉浸於漿料中 (2)以一定速度將試片自漿料中拉起 (3)漿料塗佈在試片上 (4)塗佈上去基底的多餘溶劑蒸發

影響沉浸法所製成薄膜之厚度和均勻度的因素有：表面張力(surface tension)、黏滯力(viscous force)、溶液重力(gravity of the solution)、拉升速度等[68, 69, 71]。Deryagin 和 Levi 於 1964 年發表了使用沉浸法所製成薄膜的厚度公式[68, 71, 72]：

$$H = c_1(\mu U)^{2/3}(\sigma)^{-1/6}(\rho g)^{1/2}$$

H : membrane thickness

μ : liquid viscosity

U : web speed

σ : force of surface tension

g : force of gravity

ρ : liquid density

c_1 為常數，對牛頓流體(Newtonian liquids)而言， $c_1 = 0.944$ 。

除此之外，沉浸法設備的機台之震動與漿料的濃度及溫度對試片的均勻性也有明顯的影響，故降低機台的震動與適當的漿料調配都可增加薄膜的均勻性，當將基底拉起時，漿料會受到機台的震動而擾動，擾動越小，附著於基底的漿料便越均勻，且若拉速慢的時候，馬達所需要提供的力量較小，造成的擾動比較小，試片離開漿料的時間也比較長，有較足夠的時間可以讓漿料受重力的影響而均勻的塗佈。

第三章、實驗步驟

3.1 實驗流程

以下為本實驗之步驟的總流程圖。

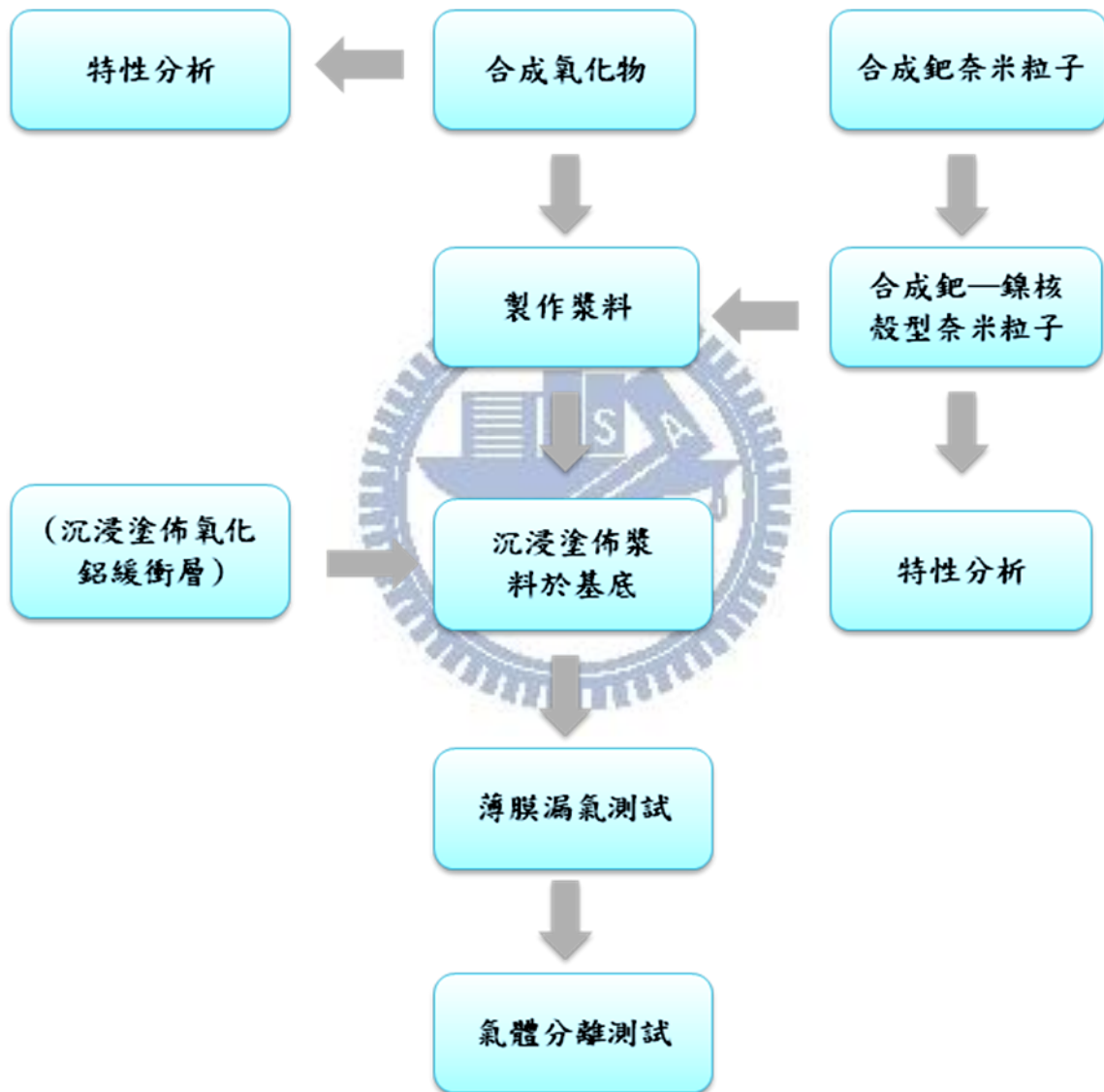


圖 3.1 實驗流程圖。

3.2 氧化物的製備

氧化物的製備皆是使用凝膠燃燒合成法(gel combustion method)，因為該合成法可得尺寸較小的粉末。本研究製備的可傳導質子之氧化物共兩種，分別為 Perovskite 結構(ABO_3)— $BaCe_{0.9-x}Zr_xGd_{0.1}O_{3-\alpha}$ 及 Pyrochlore 結構($A_2B_2O_7$)— $La_{2-x}Sm_xCe_2O_7$ ，探討這兩種不同結構氧化物和鈮—鎳合金所組成之複合薄膜的透氫效能。

3.2.1 Perovskite structure (ABO_3)— $BaCe_{0.9-x}Zr_xGd_{0.1}O_{3-\alpha}$

$BaCeO_3$ 摻雜 Zr 和 Gd。

1. 溶解 $Ba(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 於水中，並在 $55^\circ C$ 下攪拌 1 hr。
2. 依化學計量溶解 $Ce(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ 、 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 於去離子水中，並在 $55^\circ C$ 下攪拌 1 hr。
3. 將上述兩杯溶液混合，並在 $55^\circ C$ 下攪拌 1 hr。
4. 加入檸檬酸水溶液。
5. 利用氨水調整至 $pH=8$ 。
6. 加熱溶液至 viscous gel 狀態，並置於爐管中，加熱至 $200^\circ C$ 使其自燃。
7. 在 $900^\circ C$ 下煅燒，持溫 5 hr。
8. 利用 XRD、TGA、Laser sizer 作特性分析鑑定。

3.2.2 Pyrochlore structure ($A_2B_2O_7$)— $La_{2-x}Sm_xCe_2O_7$

$La_2Ce_2O_3$ 摻雜 Sm。

1. 溶解 $Ce(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ 於水中，並攪拌 1 hr。
2. 依化學計量溶解 $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 於去離子水中，並攪拌 1 hr。
3. 將上述兩杯溶液混合，並攪拌 1 hr。
4. 加入檸檬酸水溶液。
5. 利用氨水調整至 pH= 8。
6. 加熱溶液至 viscous gel 狀態，並置於爐管中，加熱至 $200^\circ C$ 使其自燃。
7. 在 $800^\circ C$ 下煅燒，持溫 3 hr。
8. 利用 XRD、TGA、Laser sizer 作特性分析鑑定。

3.3 鈮—鎳核殼型雙金屬奈米粒子的製備

使用逐步還原法(successive reduction method)來合成鈮—鎳金屬奈米粒子，先合成鈮金屬奈米粒子，再加入含有鎳離子的溶液，並加入鎳離子的還原液，將鎳金屬還原於鈮奈米粒子的表面，成為核殼型雙金屬粒子，詳細實驗步驟如下：

1. 將 $PdCl_2$ 加入乙二醇溶液中攪拌，並加入濃鹽酸，以形成 H_2PdCl_4 。
2. 將氫氧化鈉溶液(加速劑)加入乙二醇溶液中。

3. 攪拌 1 hr，得到黑色含有鈇奈米粒子溶液。
4. 置於 60°C 的恆溫槽持溫 over night。
5. 利用 UV-Vis、TEM、XRD 作特性分析。
6. 將上述含有鈇金屬奈米粒子的溶液加入 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙二醇溶液(重量比鈇:鎳 = 4:1)。
7. 在超音波震盪器中及在鐵弗龍攪拌器的攪拌下加入還原劑 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$ 。
8. 置於 60°C 的恆溫槽持溫 over night。
9. 利用 TEM、EDX、XRD 作特性分析。

合成的鈇奈米粒子尺寸太小(~10 nm)，不易分離，所以雖鈇金屬已還原出來，但仍需使用原本的鈇還原液，但須注意的是該溶液中有含鹽酸，而鎳金屬易溶於酸液中，所以 pH 值的控制是該合成過程中的關鍵，而鈇和鎳金屬的相關資訊列於表 3.1 中。

	鈇	鎳
結構位置	核(core)	殼(shell)
重量比	80 wt%	20 wt%
尺寸大小	~10 nm	10-20 nm
還原劑	ethylene glycol (accelerator: NaOH)	$\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$
註	還原出來的鈇奈米粒子難從反應溶液中分離出來。	鎳溶於酸中。

表 3.1 鈇—鎳核殼型雙金屬粒子的鈇和鎳金屬相關資訊。

3.4 基底前處理

以下為氧化鋁緩衝層漿料的產品資訊(永朕材料股份有限公司)， Al_2O_3 固含量 20~ 21 wt%，粒徑大小為 400~ 600 nm，熔點為 1250°C ，沸點 1784°C 。氧化鋁緩衝層的實驗步驟如下：

1. 將氧化鋁漿料和去離子水以 1.5:1 的體積比例混合，並攪拌 30 min。
2. 利用沉浸法塗佈上述漿料於多孔基底管表面。

而基底前處理的沉浸法使用方式如圖 3.2 所示，先將基底浸泡在氧化鋁前驅液中 1 min，再利用馬達、減速器和鏈條等將基底等速拉出，然後啟動抽氣馬達，進行抽氣，將漿料抽進基底的凹洞中，進行填補，將基底反向並重覆該步驟一次。

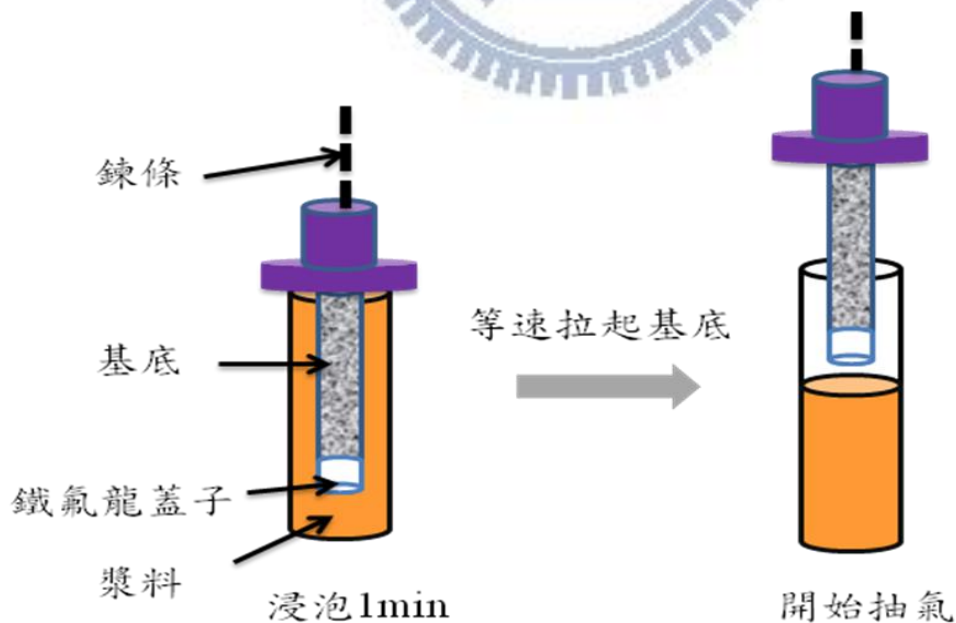


圖 3.2 基底前處理的沉浸法示意圖。

3.5 漿料配製

配置漿料之步驟如下，而所添加的各種成份則如表 3.2 所示。

1. 依比例將黏著劑 PVA、塑化劑 PEG 和分散劑 F68 逐次加入燒杯中混合。
2. 將氧化物粉末及鈮鎳核殼型粒子加水混合。
3. 混合上述兩杯溶液，並利用均質機攪拌。
4. 利用沉浸法塗佈薄膜於基底表面上。
5. 進行高溫燒結(20~500°C: air; 500°C 以上: 5 V % H₂ & 95 V% Ar)

表 3.2 漿料中各成份之比例。

種類	黏著劑	分散劑	塑化劑	總粉體		溶劑
名稱	PVA	F68	PEG	氧化物	鈮鎳核殼型 粒子	去離子水
重量比	5 wt%	9 wt%	3 wt%	8 wt%		75 wt%

【註】：氧化物和鈮鎳核殼型粒子的體積比為 3:2。

3.6 氣體測試線路圖

1. (1) 平面裝置示意圖

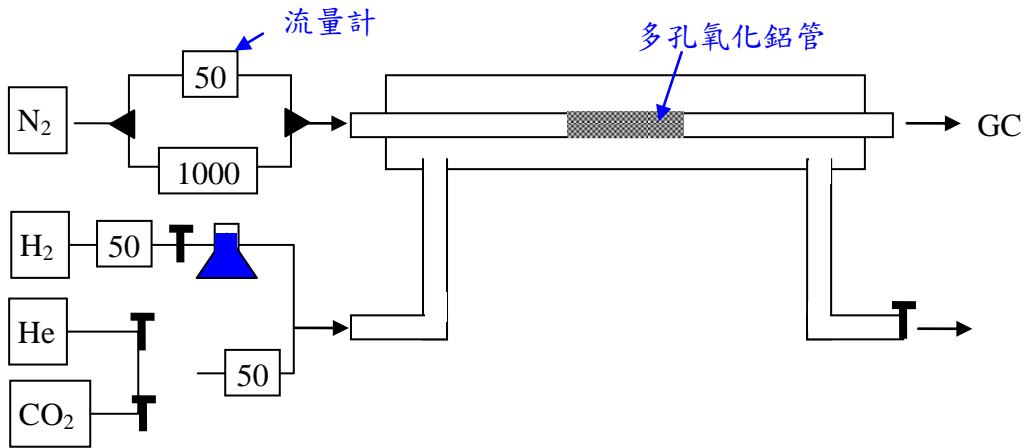


圖 3.3 氣體分離測試平面裝置示意圖。

【註】：圖中最左邊由上而下分別是氮氣、氫氣、氬氣、二氧化碳氣體鋼瓶。圖中標示 50、1000 為最高流量為 1000 與 50 的流量計，搭配使用可製造更高的氣體流量精確度。

1.(2) 實際裝置圖



圖 3.4 實際氣體分離測試裝置圖。

2. 檢量線測試

以氮氣作為動相氣體(carrier gas)，分別通入不同流量的氮氣，利用 GC 的定量測試，製成氮氣的檢量線，供薄膜漏氣測試及氣體測試定量氮氣流量使用。

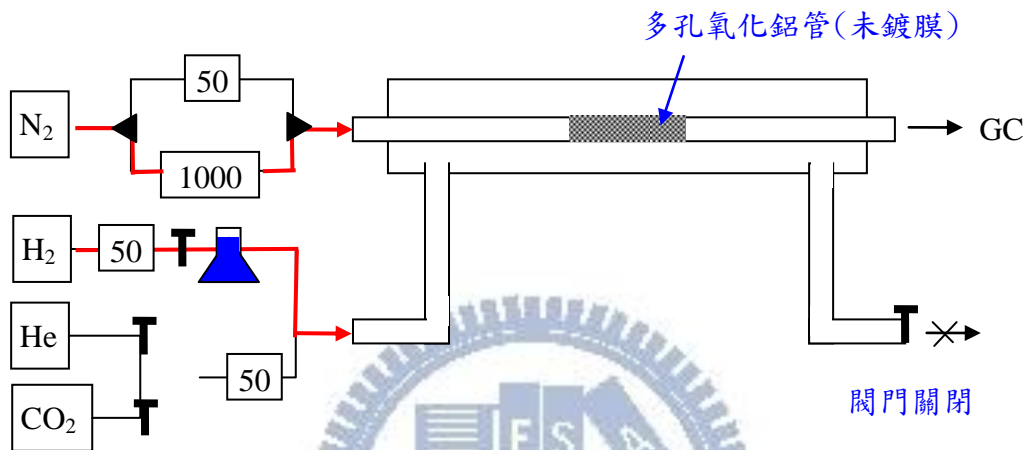


圖 3.5 氣體分離測試裝置檢量線線路圖。

3. 薄膜漏氣測試

以氮氣作為動相氣體(carrier gas)，通入氮氣，若薄膜有孔洞，則氮氣會由孔洞進入薄膜管內，再由氮氣帶至 GC 中，藉由 GC 的定性及定量測試功能，即可知道漏氣的多寡。

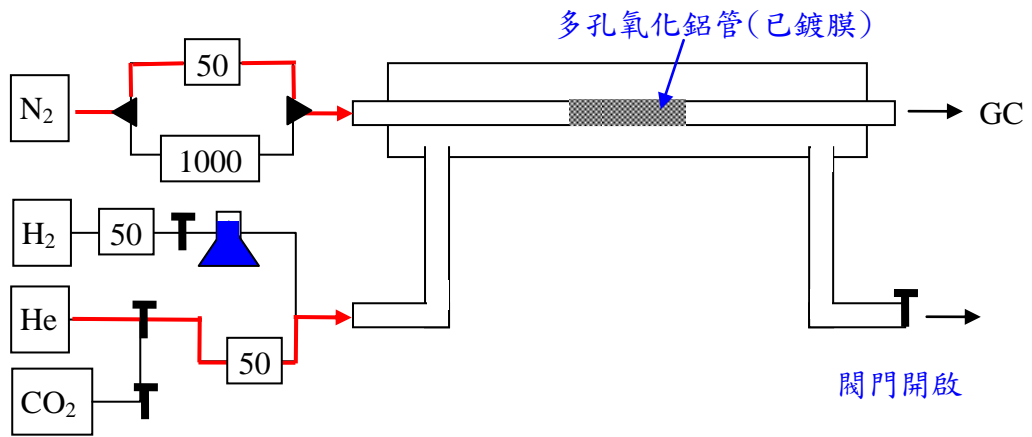


圖 3.6 薄膜氣體漏氣測試裝置線路圖。

4. 氣體測試

以氮氣作為動相氣體(carrier gas)，通入氫氣和二氧化碳，其中氫去需通過裝水有的錐形瓶。完成漏氣測試的薄膜方可進行氣體分離測試，測試時，氫氣能通過薄膜，進入薄膜管內，再由氮氣帶至 GC 中，而二氧化碳則無法通過薄膜，由閥門排出。藉由 GC 的定性及定量測試功能，可知道通過的氫氣和二氧化碳多寡，得到薄膜的選擇率。

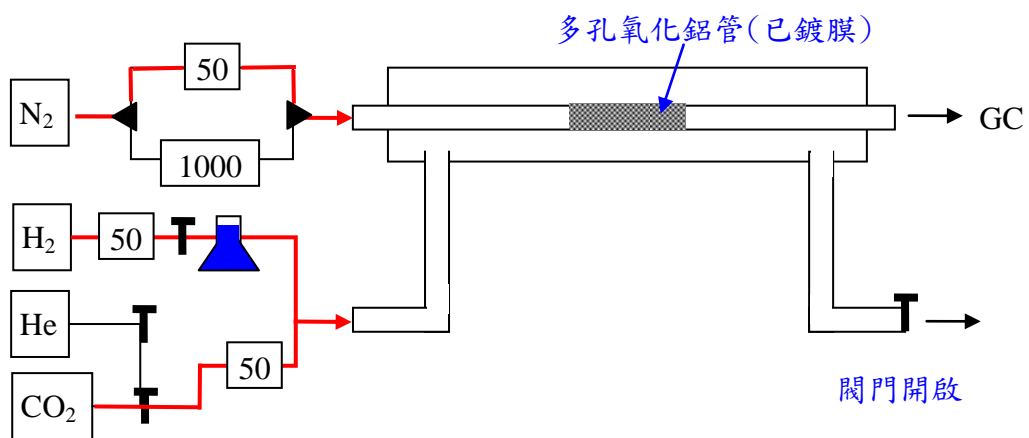


圖 3.7 氣體分離薄膜測試裝置線路圖。

3.7 實驗儀器

1. 穿透式電子顯微鏡及能量散布分析儀 (Transmission Electron Microscope & Energy Dispersive Spectrometer; TEM/EDS)

Philips- TECNAI 20，觀測奈米粒子微觀的外觀、結構及組成。

2. 掃描式電子顯微鏡 (Thermal Field-Emission Scanning Electron Microscope; SEM)

JEOL-JSM-6700F 及 FESEM JSM-6500F，觀測薄膜的表面形貌和橫切面，加速電壓皆為 15kV。在本研究中，為增加試片導電度，會先濺鍍白金於試片上，以利觀測。

3. 能量散射分析儀 (Energy Dispersive X-ray; EDX)

附掛於 SEM (JEOL-JSM-6500F)，用以做初步的成分分析與比例分析。

4. X 光繞射光譜儀 (X-ray Diffractometer; XRD)

Siemens D-5000，Cu K α 射線， $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ，用於判斷材料組成與結晶性定性分析。

5. 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA)

TGA-Q500，分析原理是加熱時，發生反應，導致待測物質量變化，用以判斷質導陶瓷氧化物在高濃度二氧化碳環境中，溫度升高時，氧化物是否和二氧化碳反應，分解並產生碳酸鹽類而使待測物重量上升。

Balance purge flow 為 40ml/min，Sample purge flow 為 60ml/min。

6. 紫外光/可見光分光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

MODEL V-630，用來測定溶液的穿透度或吸收度，在此用於合成鈰奈米粒子時，判斷溶液中鈰離子是否完全還原成鈰原子。

7. 雷射粒徑分析儀 (Laser Particle Size Analyzer)

Beckman Coulter-Delsa Nano C，進行檢測粒子的尺寸大小。


8. 密度分析儀 (Density Analyzer)

Micromeritics AccuPyc 1340，分析各種氧化物粉末的密度。

9. 均質機

THINKY AR- 250，用於漿料混合。

10. 沉浸法裝置



該裝置為使用沉浸法塗佈基底時所需之儀器，由林鵬老師設計，包含一組減速器(型號 2GN180K)、馬達(型號 AXUM210-GN)、控制器(型號 AXUD10A，組合型號：AXU210A-GN)、數位顯示器(型號：SDM496)、齒輪(22 mm)、鍊條、抽氣馬達(JP-200V K07-5200; Max vacuum: 60torr)等，最大轉速為 5300 rpm，搭配減速比為 180 之減速器，若控制器端轉速為 200 rpm，則對應拉升速度為 68 mm/min，如圖 3.8 所示。

11. 氣相層析儀 (Gas chromatography; GC)

China Chromatography GC-1000，內含熱導偵測器(thermal conductivity detector; TCD)，作為氣體定性偵測，若輔以檢量線系統，可作定量測試，

得到氣體分離測試中，薄膜的分離效能。



圖 3.8 沉浸法與其周邊裝置。

12. 氣體分離測試裝置

該測試裝置包含精密氣體流量偵測計(Precision Gas Mass Flow Controller; 型號：ALICAT MC50SCCM-D/5M)、高溫爐爐心(型號：SJ-9801033)、石英管及管線與封口系統等，最高承受溫度為 1000°C ，該裝置與氣相層析儀相連接，以定性及定量氣體成分。

3.8 藥品列表

下表是本實驗所使用之藥品。

表 3.3 實驗所使用之藥品。

藥品名稱	化學式	純度	製造廠商
硝酸鋇水合物	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.3 wt%	J.T Baker
硝酸鈾水合物	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.5 wt%	Alfa Aesar
硝酸鋳水合物	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99 wt%	Aldrich
硝酸釷水合物	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9 wt%	Aldrich
硝酸鈿水合物	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9 wt%	Alfa Aesar
硝酸釹水合物	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9 wt%	Aldrich
氯化鎳水合物	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	96 wt%	Showa
氯化鈀	PdCl_2	99.9 wt%	Seedchem
氫氧化鈉	NaOH	96 wt%	Showa
檸檬酸	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99.0 wt%	Showa
氨水	NH_4OH	28.0~30.0 wt%	J.T Baker
聯氨	$\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$	98 wt%	Alfa Aesar
鹽酸	HCl	35~37 wt%	Showa
乙二醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	100 wt%	J.T Baker
聚乙烯醇	$(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$; PVA	—	長春化工
Pluronic ; F-68	$(\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_n$	—	Aldrich
聚乙烯乙二醇	$(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$	—	Aldrich
氧化鋁漿料	Al_2O_3	20~ 21 wt%	永邦

第四章、結果與討論

4.1 導質子氧化物

本章節為複合薄膜中可導質子的氧化物粉末之特性分析。

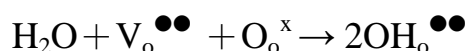
4.1.1 氧化物成分選用

首先說明研究中 $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 的成分選用，Perovskite結構的氧化物(ABO_3)之A成分通常為鋇離子，所以容易在高溫下和二氧化碳進行反應，產生碳酸鋇，使結構發生改變，導質子能力(proton conductivity)變差。若摻雜鋯離子，因其半徑較小($\text{Zr}^{4+} = 84 \text{ pm}$; $\text{Ce}^{4+} = 114 \text{ pm}$)，則可讓二氧化碳較不易進入結構中和鋇離子進行反應，而使氧化物在二氧化碳存在的高溫環境下較穩定[43, 53-55]，所以摻雜鋯離子是希望所合成的氧化物能較不易與二氧化碳反應。但對於Perovskite結構中B位置的離子之尺寸而言，鋯離子半徑較小，所以不易成相，若欲將鋯離子摻雜於Perovskite結構中B位置，燒結溫度至少須達到 1550°C 以上[73]，在本研究中則是利用燃燒法順利克服此高耗能之問題，其利用燃燒所產生的高溫使該氧化物只需在 900°C 下煅燒5 hr即可。

Ryu已合成過該組成的氧化物[43]，但其使用球磨法(ball-mill)合成，故得到粒徑較大的氧化物粒子，且其需要兩段高溫燒結才可成相，分別於 1350°C 燒結10 hr及 1500°C 燒結12 hr，最後薄膜的燒結溫度也高達 1550°C ，而本

研究利用燃燒法則可將燒結條件降低至900°C下煅燒5 hr，省時又低耗能。且其研究的薄膜為純氧化物薄膜，未加入金屬成分。

另一方面，Perovskite結構中的B位置離子之電負度(Electronegativity)越小，與其鍵結的氧離子上之電子密度越大，O-H作用力越大，而使下反應式的 ΔH 絕對值越大，所以導質子能力越佳[30, 37, 41, 42, 50, 74, 75]。



$\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$ ：在氧離子位置上帶正二價電荷的缺陷

$\text{O}_\text{o}^{\times}$ ：在氧離子位置上的氧離子

$\text{OH}_\text{o}^{\bullet}$ ：在氧離子位置上帶正一價電荷的氫氧離子

Haugsrud的研究指出B位置離子的半徑越小，其和氧的極性作用力(polarizability)越大，使晶格變的較堅固也較小(rigid lattice)，雖然平均而言氧之間的距離變近是有利於質子傳導的，但因晶格沒有彈性(flexible)，所以傳導質子變的更困難，導質子能力變差[75]。釷金屬的電負度在稀土族元素中是較低的，所以研究中摻雜釷離子的目的為增加導質子能力及製造氧空缺，以增加導質子能力。另一方面，雖摻雜鋁離子可增加穩定度，但其電負度較大，所以會降低導質子能力。

合成Pyrochlore結構的氧化物的動機是有鑑於Perovskite結構的氧化物之A成分通常為鋇或鈣離子，容易在高溫下和二氧化碳進行反應，產生碳酸鋇或碳酸鈣，使導質子能力變差，所以在Perovskite結構外又選用Pyrochlore

結構的氧化物($\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$)進行合成，因該結構之氧化物不包含鋇離子，所以可避免成分和二氧化碳反應之現象，穩定性較高[45]，且該種結構之氧化物具導質子能力也被許多研究所證明了[39, 41, 45-49]。前文有提過 Pyrochlore 結構的氧化物中，不同成分所形成的氧空缺位置也不相同，根據 David A. Andersson 的研究[46]，選擇摻雜和 A 離子所產生的氧空缺位置不同的離子，可合成導質子能力較佳的 Pyrochlore 結構之氧化物，甚至摻雜氧空缺位置可在 NN 位置和 NNN 位置間較易調整的離子，是最佳的選擇。對照圖 2.14 除具放射性之鉕(Pm)可調整氧空缺位置，鈰所形成之氧空缺位置中，其在 NN 位置和 NNN 位置所形成的位能差很小，亦具有調整氧空缺位置之功能，是很理想的摻雜成分選擇。故最後選擇鈰作為摻雜的成份，且利用和鈰之氧空缺位置不同的鈹(Nd)作為 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 的 A 成分，即利用和 A 成分(鈹)所形成氧空缺位置不同的鈰作為摻雜的成份，且鈰可自行調整氧空缺之位置，便能增加導質子能力。此種成份之 Pyrochlore 結構氧化物尚未被其他研究發表過。

4.1.2 氧化物 XRD 分析

利用燃燒法所產生的高溫來幫助氧化物的相生成，再使用 X-ray 繞射光譜儀(XRD)來判斷氧化物是否成相，圖 4.1 和圖 4.2 分別為 Perovskite 結構氧化物 $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 及 Pyrochlore 結構氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的 XRD

圖。

雖然有許多研究針對 Perovskite 結構氧化物進行研究，但較少研究是利用燃燒法來製作的[49]，而因為燃燒法有低燒結溫度、產物純度高、產物粉末細緻等優點，所以使用此法來合成 Perovskite 結構氧化物，由圖 4.1 可看出， $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5$) 的氧化物皆已形成 Perovskite 結構，且未有雜相析出，與文獻結果一致[43]。其中 x 值越大，表示摻雜的鋯越多，鈾含量越少，而鋯的原子大小為 140 pm，鈾為 182 pm，故 x 值越大，晶格會越小，依布拉格方程式(Bragg equation)[76]，繞射圖譜上的將會右移。對照圖 4.1，隨著摻雜比例增加，繞射峰有往右移現象。

由圖 4.2 可知 Pyrochlore 結構的氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ 已經成相，因為該組氧化物所摻雜的鈔和原本的鏷之原子尺寸相差較小， $\text{La} = 187 \text{ pm}$ ， $\text{Sm} = 180 \text{ pm}$ ，且摻雜的的量較少($x = 0.03 \sim 0.07$)，所以沒有 XRD 圖譜中的繞射峰沒有明顯的偏移現象。合成該組氧化物時，曾比較使用硝酸溶液溶解氧化物燃燒法合成質導陶瓷，或直接以硝酸鹽類溶於水所製作出來的質導陶瓷，但前者由 XRD 圖譜發現並未完全成相，而後者則可以由 XRD 圖譜確認其已成相，因此本研究皆直接使用硝酸鹽法之產物作為後續研究使用。

4.1.3 氧化物 TGA 分析

前文亦有提到 Perovskite 結構的氧化物因成分中含有鋇離子，其於二氧化碳存在之環境下，可能與二氧化碳反應產生碳酸鋇，使結構發生改變，導質子能力下降。因此研究利用熱重分析儀(TGA)測試所合成的氧化物在二氧化碳氣氛下，其重量變化，若重量增加表示鋇離子與二氧化碳反應，產生碳酸鋇，而使重量增加，藉此得知所合成之氧化物在實際測試環境下的穩定性。圖 4.3(a)和 4.4(a)分別為兩種不同結構氧化物的純 CO₂ 環境中，重量百分比與溫度的關係圖，又圖 4.3(b)和 4.4(b)為在純 CO₂ 環境中於 600°C 持溫 4hr 時的重量百分比與時間的關係圖。又因 TGA 測試中的二氧化碳濃度遠高於實際氣體測試時的濃度，所以實際測試時氧化物的穩定度會更佳。(升溫速度：3°C/min；溫度範圍：25 ~ 600°C，600°C 持溫 4 hr；Sample purge flow：CO₂，40ml/min；Sample purge flow：60ml/min)

由圖 4.3(a)中，100°C 左右時的重量變化推測為氧化物粉末中所含的水氣蒸發，重量略微下降，而溫度高於 500°C 時， $x = 0.3$ 和 $x = 0.4$ 的氧化物重量開始增加，該重量增加是源自於氧化物中的鋇離子與二氧化碳反應產生碳酸鋇，使重量增加。根據 Taniguchi、Gamo 及 Fanglin Che[51]的研究指出，摻雜 Gd 的 BaCeO₃ 的氧化物在二氧化碳(分壓高於 0.17 atm)和空氣存在之環境下，溫度約高於 550°C 時，結構會由 orthorhombic 結構慢慢轉變成 tetragonal 結構；溫度高於 800°C 時，結構再變成 cubic 結構，該結構在物性

或化性都是相當穩定的狀態，不易受二氧化碳影響。而本研究結果也顯示約在 500°C 時，氧化物重量開始增加，根據上述 Taniguchi、Gamo 及 Fanglin Che 的研究，推測是氧化物中的鋇離子與二氧化碳反應產生碳酸鋇，使得結構由 orthorhombic 結構慢慢轉變成 tetragonal 結構。圖 4.3(b)則是顯示結構轉變成 tetragonal 結構後，因溫度未達 800°C，氧化物的重量沒有明顯改變的情形。

由圖 4.3(a)顯示，溫度高於 500°C 時， $x = 0.3$ 和 $x = 0.4$ 的氧化物重量皆會開始增加，且 $x = 0.3$ 的氧化物重量增加的現象又比 $x = 0.4$ 的氧化物明顯。經過計算，測試過程中， $x = 0.3$ 的氧化物有 29.5% 的鋇離子與二氧化碳反應，而 $x = 0.4$ 的氧化物則是 11.47%，該現象與之前所預期的相同，若摻雜鋁離子，可使氧化物穩定性提高，且若氧化物中鋁成分比例越高，越不易和二氧化碳反應，穩定性越高，對照圖 4.3(a)中 $x = 0.5$ 的曲線即使到 600°C 時也沒有上升，重量一直維持穩定。

Pyrochlore 結構的氧化物因通常沒有鋇離子或鈣離子的成份，所以不像 Perovskite 結構氧化物在高溫下容易和二氧化碳反應，這也是使用該種結構之氧化物的主要原因，觀察圖 4.4(a)，三種氧化物的重量下降主要是在溫度約 70°C 至 150°C 之間，又溫度高於 150°C 後，三種氧化物的重量百分比便無明顯下降的趨勢，重量沒有繼續減輕，圖 4.4(b)更是顯示了三種氧化物在 600°C 下重量相當穩定，且推測 150°C 之前如此小幅度的重量下降之變化並

非發生化學反應或是氧化物結構改變，而是氧化物裡面的多餘水分流失掉，且 $x = 0.07$ 的氧化物重量下降較多的原因可能是合成完後因存放時間較久才得以測量 TGA 的結果。對此，之後在使用氧化物粉末製備漿料前，會先將粉末於 70°C 下乾燥 24hr，以確保粉末中的水分已蒸發完全。

4.1.4 氧化物粒徑分佈分析

本研究合成氧化物的方法是燃燒法，該方法所製備出來的氧化物粒徑比其他固態燒結法所製成的氧化物粒徑還小，是該合成法的最大優點之一。複合薄膜的材料中，若各種成分的密度和體積能互相配合，才能達到最佳的均勻混合效果，所使用的陶瓷粉密度較鈮鎳合金低，雖然鈮鎳核殼型的粒子尺寸較小，達奈米等級，但氧化物的粒徑若是微米等級，則兩者體積差異大，製備漿料時，兩者無法充分均勻混合，氧化物粉末會有沉澱狀況出現，很有可能製作出比例非預期比例且金屬與氧化物分佈不均的薄膜，所以本研究利用燃燒法製作出粒徑達 $400\sim 500$ nm 的氧化物粉末，對漿料的均勻性預期會有很大的幫助。

利用雷射粒徑分析儀量測氧化物的粒徑大小，配置懸浮液時，使用乙二醇作為溶劑，因其黏滯性較水及酒精高，可得到較均勻且無沉澱產生的氧化物懸浮液，表 4.1 為粒徑分析數據，Perovskite 結構的平均粒徑尺寸為 $480\sim 550$ nm，Pyrochlore 結構的平均粒徑尺寸為 $370\sim 480$ nm，其粒徑分佈圖

分別為圖4.5和4.6, Perovskite結構較Pyrochlore結構的平均粒徑尺寸大一些，未經過篩而可得到該奈米級尺寸粒子，充分顯示出燃燒法比一般固態燒結法可得到更小的粒子。

表 4.1 氧化物的粒徑分析結果

氧化物結構類型	$\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$		
X 值	X = 0.3	X = 0.4	X = 0.5
平均粒徑大小	481.3 nm	558.8 nm	512.0 nm
氧化物結構類型	$\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$		
X 值	X = 0.03	X = 0.05	X = 0.07
平均粒徑大小	448.6 nm	368.8 nm	479.7 nm

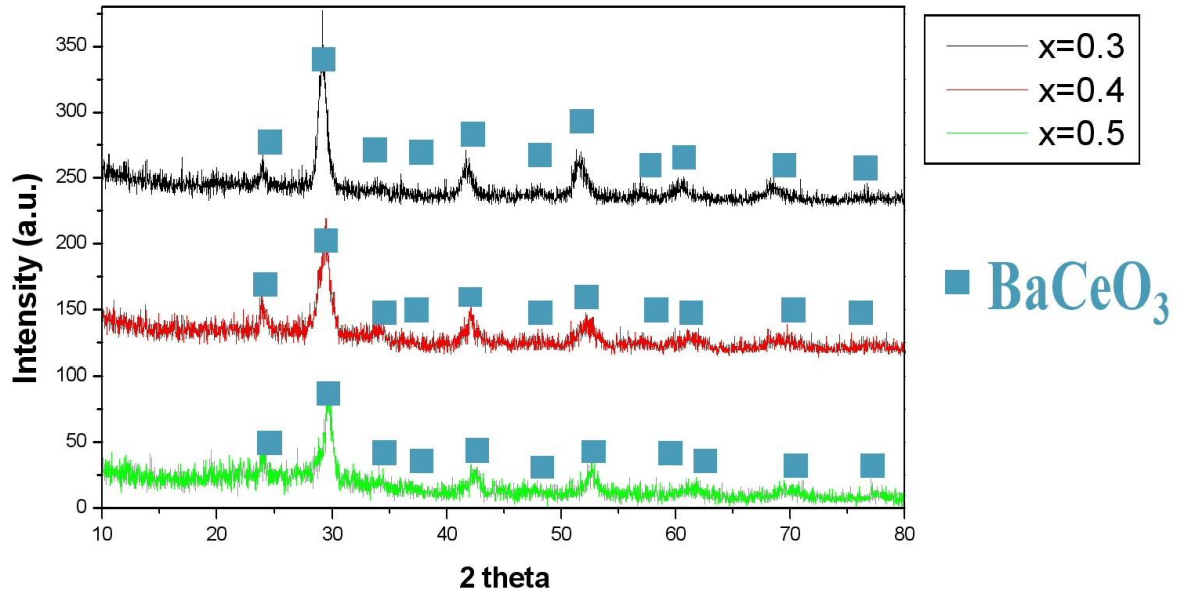


圖 4.1 Perovskite 結構— $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 的 XRD 圖。

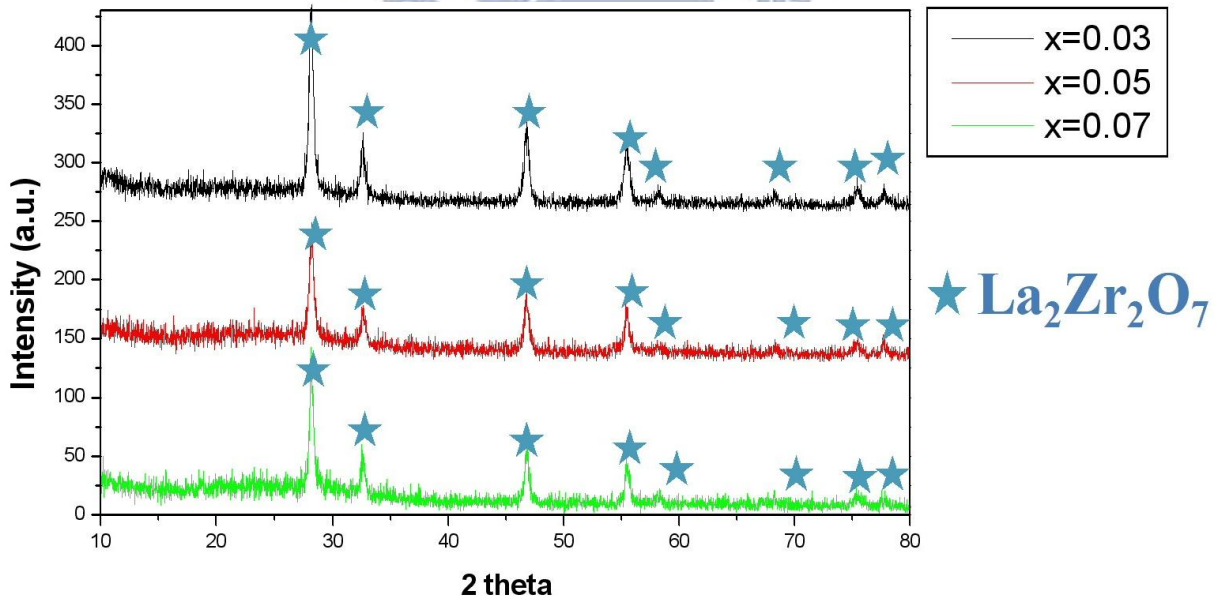
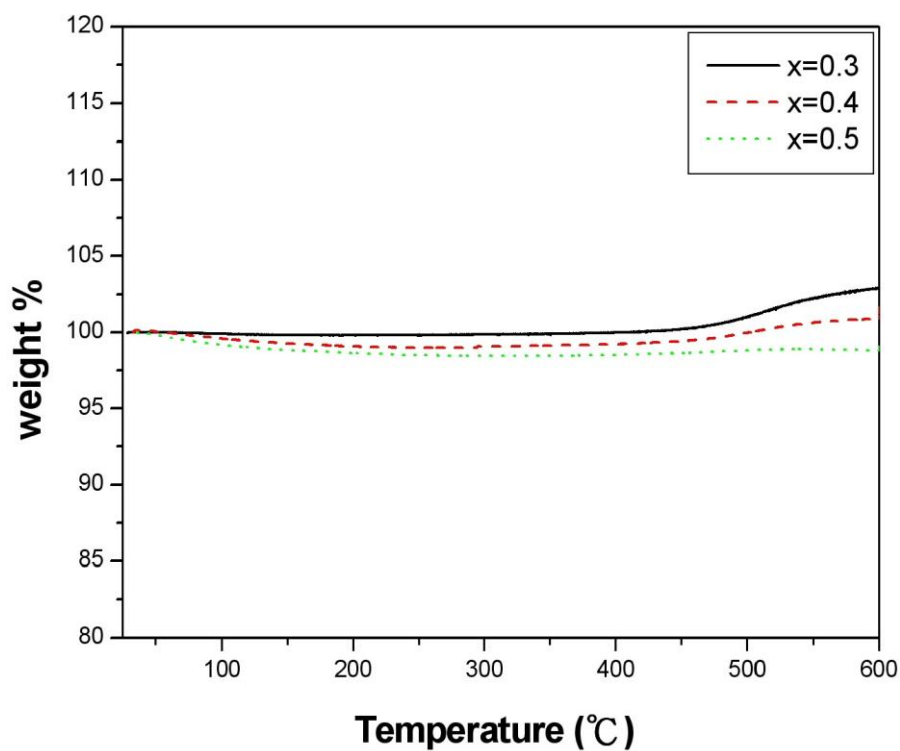


圖 4.2 Pyrochlore 結構— $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的 XRD 圖。

(a)



(b)

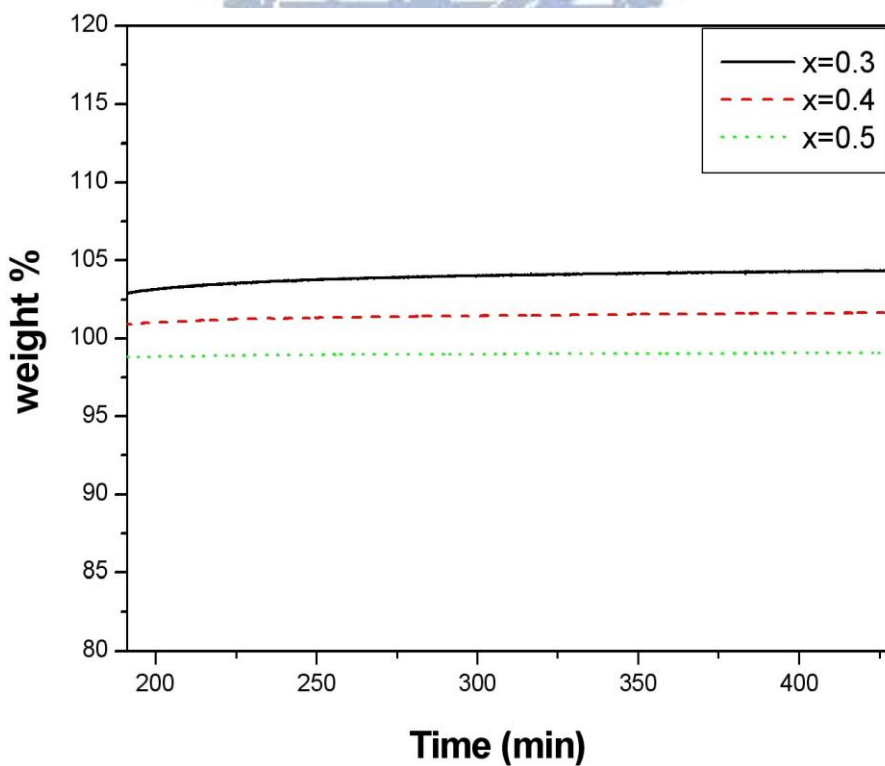
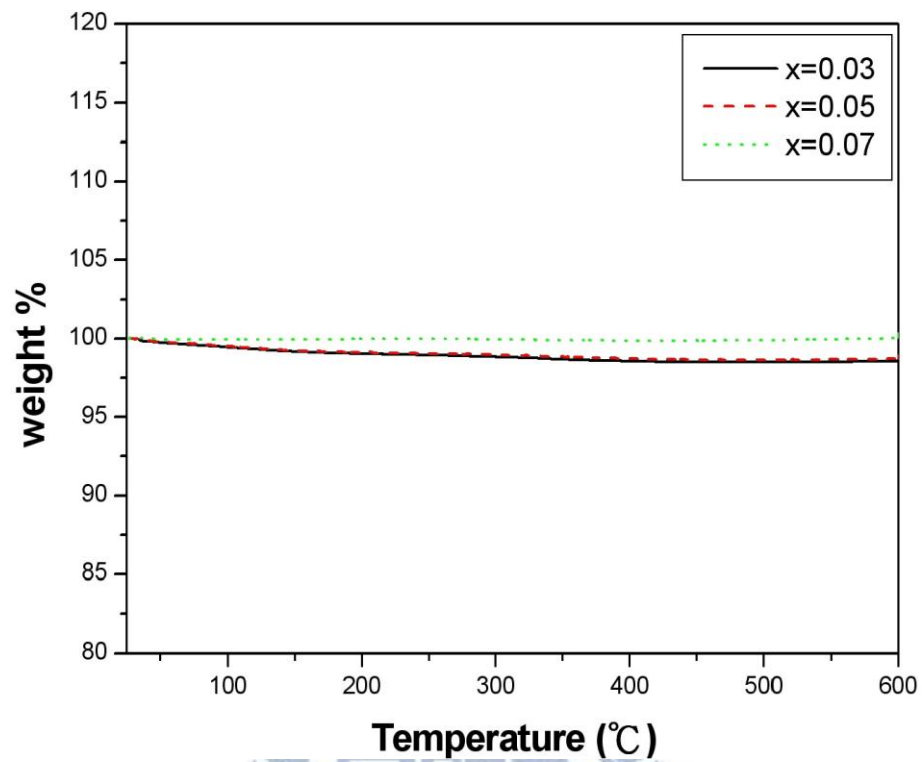


圖 4.3 BaCe_{0.9-x}Zr_xGd_{0.1}O_{3-α} 的 TGA 分析。

(a)重量百分比對溫度變化 (b)持溫 600°C 時重量百分比對時間變化。

(a)



(b)

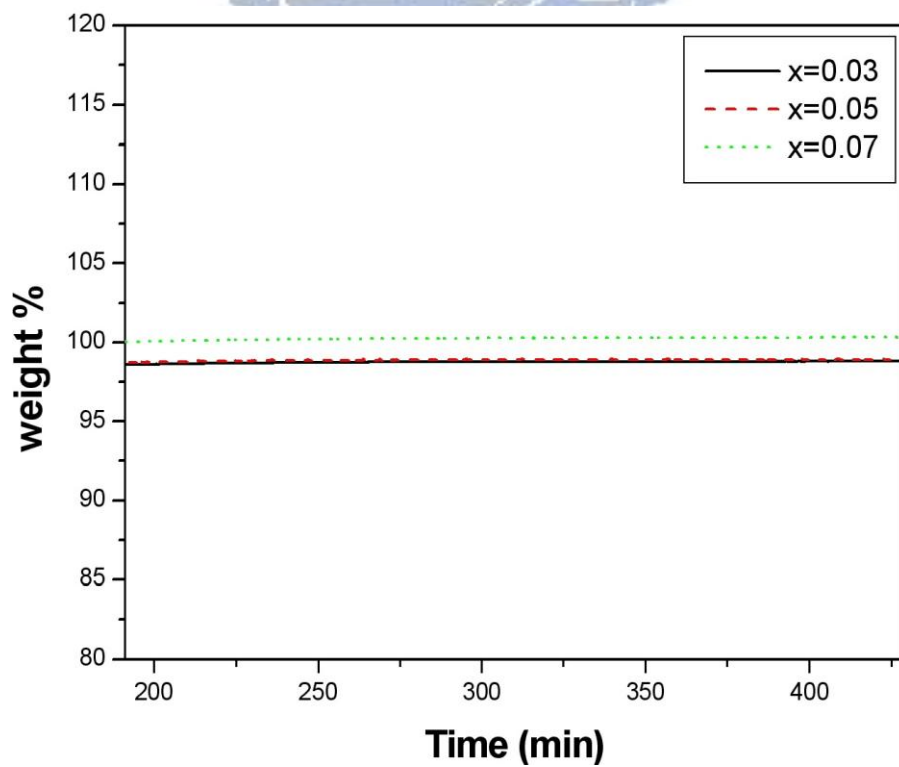


圖 4.4 $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的 TGA 分析。

(a)重量百分比對溫度變化 (b)持溫 600°C時重量百分比對時間變化。

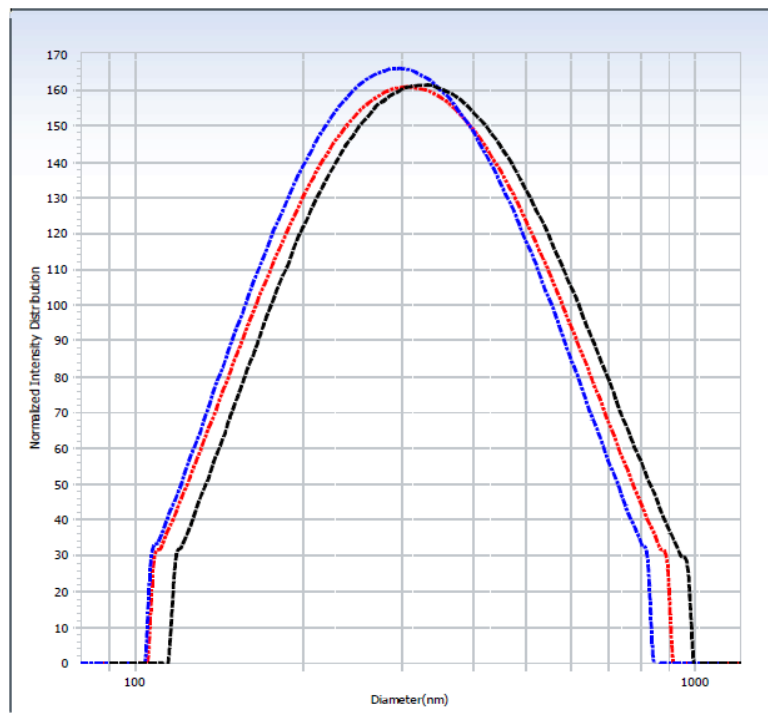


圖 4.5 $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 的粒徑分布圖。

(-.- — $x = 0.3$, --- — $x = 0.4$, -.-.- — $x = 0.5$)。

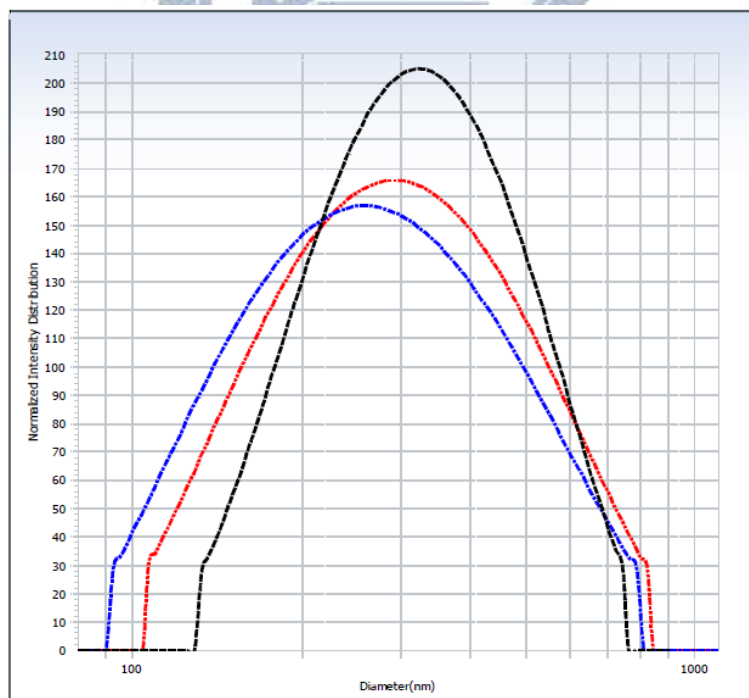


圖 4.6 $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的粒徑分布圖。

(-.- — $x = 0.03$, --- — $x = 0.05$, -.-.- — $x = 0.07$)。

4.2 鈀鎳核殼型粒子

4.2.1 使用雙金屬奈米粒子之目的

研究中的薄膜中之金屬的部分需要具有可導電子及氫原子的能力，而使用鈀鎳核殼型奈米粒子作為薄膜的金屬部分之原因及優點如下：

1. 某些特定鈀合金對氫氣有高選擇性及通透性，更甚於純鈀金屬，所以選用這些鈀合金之一的鈀鎳合金來作為薄膜金屬的部份，很少文獻針對鈀鎳合金的透氫效率做研究，但仍有研究指出鈀—鎳合金有比純鈀金屬更高的氫氣通透性[16, 37]，所以最後決定使用鈀鎳合金作為薄膜金屬的部分。此外，因鎳的晶格常數比鈀小(鎳的晶格常數為 3.52 \AA ，鈀的晶格常數為 3.89 \AA)，因此推測此為鈀鎳合金氫氣通透性比純鈀金屬更高的原因，因氫原子在鎳結構中擴散的速率比在鈀金屬中快，而能溶解的氫原子減少，因此加入鎳後擴散速率變快使透氫效率上升的程度大於溶解度變小而使透氫效率下降的效應，所以透氫效率比純鈀金屬佳。
2. 選用鎳金屬作為合金的另一成份是因鈀金屬和鎳金屬可完全互溶，形成合金相，其相圖如圖4.7[77]所示。

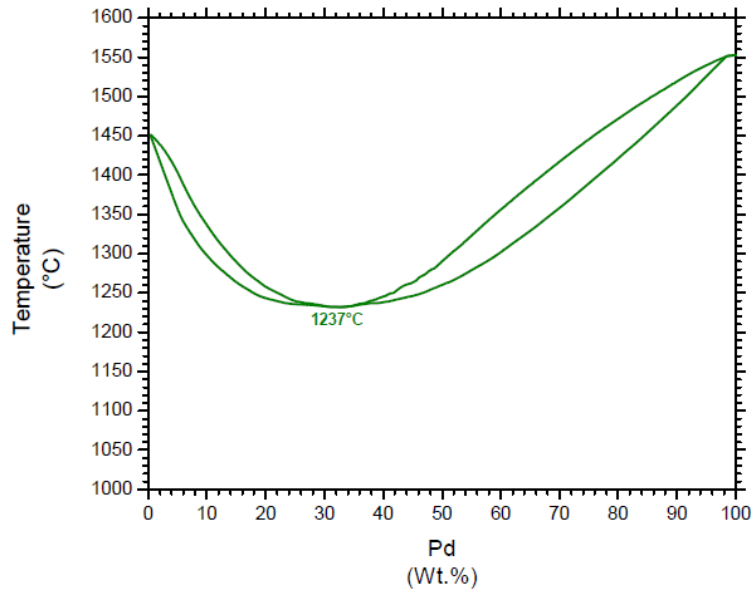


圖4.7 鈀—鎳二元相圖[77]。

3. 而根據Nam Seung-Eun的研究指出[16, 37]，鈀鎳合金在重量比大約在鎳占18~22 wt%時，具有比純鈀金屬更高的氫氣通透性，所以選用重量比為4：1的鈀鎳合金作為鈀鎳合金比例。
4. 若單獨將鈀金屬粉末和鎳金屬粉末依所需比例混合，在燒結高溫時，可能存在無法形成均勻合金之問題，進而影響合金的透氫量，為改善該問題，故合成鈀—鎳雙金屬奈米粒子，使之以核殼型(core-shell)粒子之結構存在，在高溫燒結後，可得到均勻的鈀鎳合金。
5. 複合薄膜的材料中，各種成分的密度和體積最好能互相配合，才能達理想的均勻效果，所使用的陶瓷粉密度較鈀鎳合金低，但體積較大，而鈀鎳合金的密度較大，所以選用可製作成尺寸較小的鈀鎳核殼型粒子，可以得到較均勻的漿料。
6. 選用鈀鎳合金的另一考量則是鎳金屬價格較低，藉此降低薄膜成本。

4.2.2 鈹奈米粒子的 UV-Vis 光譜圖

本研究採用化學還原法配合乙二醇系統合成鈹奈米粒子，但因乙二醇的還原力太弱，所以加入氫氧化鈉作為加速劑，利用高濃度強鹼抓走乙二醇的羥基上之質子，再使氧上的孤對電子(lone pair)共振下來，氧化成醛類，使鈹離子還原成鈹金屬。在乙二醇反應系統中，溫度控制也是重要的關鍵，所以加入加速劑並攪拌一段時間後，放進 60°C 恆溫槽，確保還原的速度和完成度。本製成過程中未加入保護劑，如 PVP，是因為若加入保護劑，雖可得較小粒徑的鈹粒子，但因其形成的立體空間障礙會影響之後合成鈹鎳核殼型粒子時，鎳金屬較不容易沉附在鈹粒子表面。

若鈹離子還原成鈹金屬會使原本紫外光/可見光分光光譜儀圖中的 275~375 nm 之吸收峰消失，圖 4.8 為鈹奈米粒子的 UV-Vis 光譜圖，可看出若在室溫進行該實驗，鈹離子尚未完全還原成鈹金屬，但若有置於 60°C 恆溫槽的步驟，則該吸收峰明顯變小，表示鈹離子還原成鈹金屬，故合成鈹奈米粒子時，透過調整還原劑的量、加速劑(氫氧化鈉水溶液)濃度及反應溫度的相互配合，來確定鈹離子已完全還原成鈹金屬粒子，再繼續把鎳金屬沉附在其表面的步驟，以合成鈹鎳核殼型粒子。

4.2.3 鈇鎳核殼型粒子的磁性分離

完成鈇鎳核殼型粒子合成後，為證明鎳金屬確實有還原在鈇金屬的表面，將強力磁鐵置於盛裝鈇鎳核殼型粒子的乙二醇溶液之燒杯下方，一段時間後，發現溶液中的粒子被磁鐵吸引下來，而使溶液變澄清，如圖 4.9 所示，證明了鎳金屬有完全還原附著在鈇金屬的表面，而使所有核殼型粒子外層的鎳受到磁力而被往下吸引至杯底，溶液變澄清。否則奈米級的鈇金屬粒子不具磁性，在磁力作用下，不會沉澱下來，溶液應保持黑色。也利用此方式將鈇鎳核殼型粒子分離，並水洗 10 次，以除去乙二醇溶劑及合成過程中所產生的鈉離子(Na^+)和氯離子(Cl^-)。



4.2.4 鈇鎳核殼型粒子的 XRD 分析

圖 4.10 為鈇鎳核殼型粒子的 XRD 分析，因還原在鈇金屬表面上的鎳金屬是非結晶性的(amorphous)，且重量比只占 20 wt%，所以只有鈇金屬的繞射峰，4.2.1 鈇鎳核殼型粒子的磁性分離證明鎳金屬確實存在，而 XRD 分析則是應證了鈇金屬確實存在於所合成核殼型粒子中。

4.2.5 鈇鎳核殼型粒子和鈇奈米粒子的 TEM 分析

圖 4.11 為鈇奈米粒子的 TEM 圖，可看出鈇奈米粒子的粒子和粒子間分

界清楚，粒子的二維形狀大多為圓形或方形，但也有少數粒子的形狀為三角形，此種狀況在合成鈇奈米粒子時為正常情況，且形狀對於使用鈇奈米粒子作為核殼型粒子的核心以至於應用在薄膜中沒有很大的影響。鈇奈米粒子的平均一次粒徑尺寸約為 12 nm。

圖 4.12 為鈇鎳核殼型粒子，中心為鈇金屬粒子，外圍為鎳粒子，因為未加分散劑的緣故，可看到鈇鎳核殼型粒子較鈇奈米粒子有團簇的現象，不像鈇奈米粒子的粒子和粒子間分界清楚。

4.2.6 鈇鎳核殼型粒子和鈇奈米粒子的 EDX 分析

如圖 4.13 所示，鈇和鎳金屬的峰確實出現在圖譜中，故經 EDX 分析結果確定鈇和鎳金屬確實被還原出來，且鈇和鎳金屬重量比例為 82.3 : 17.7，而本研究製備鈇鎳核殼型粒子時所添加的鈇和鎳金屬化學劑量重量比例為 80 : 20。

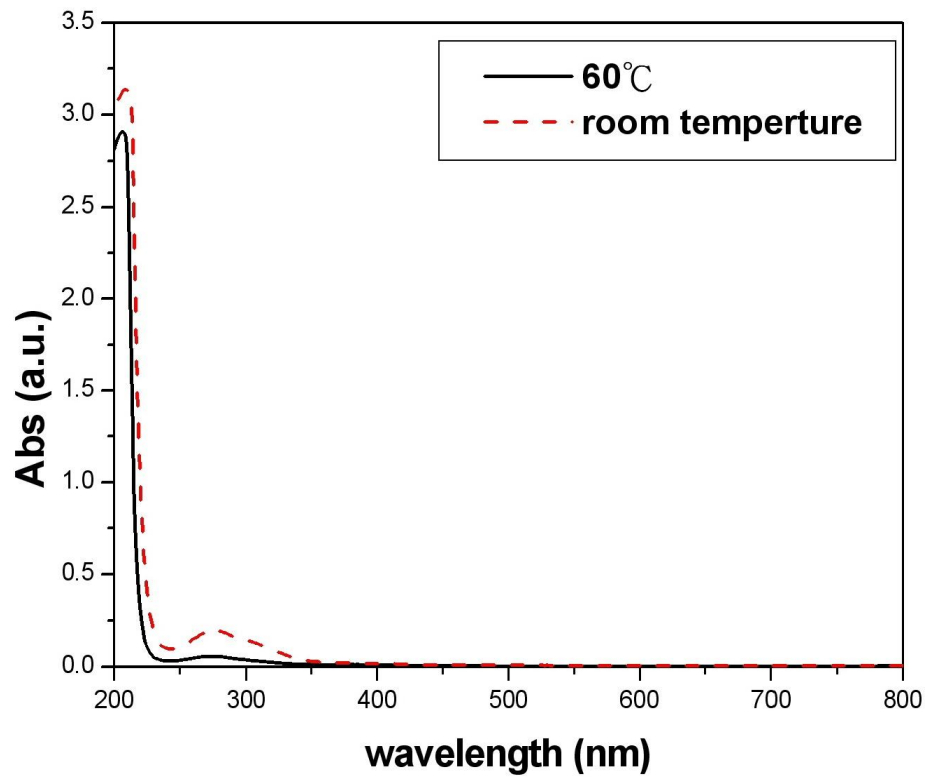


圖 4.8 不同反應溫度的鈰奈米粒子溶液之 UV-vis 光譜圖。

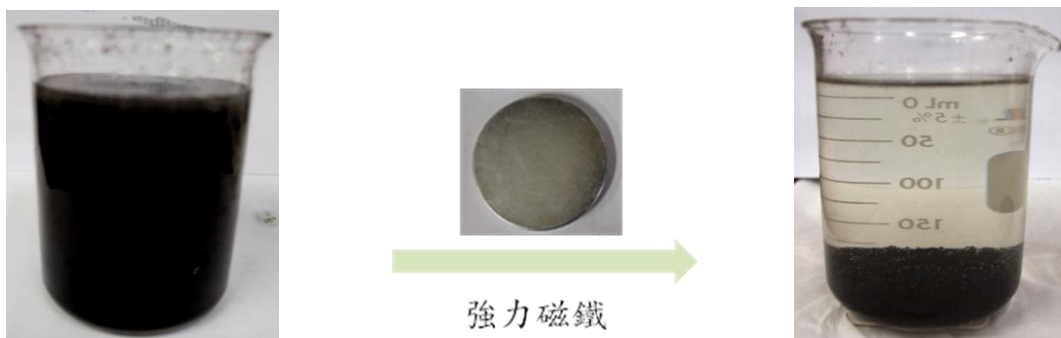


圖 4.9 鈰鎳核殼型粒子的磁性分離。

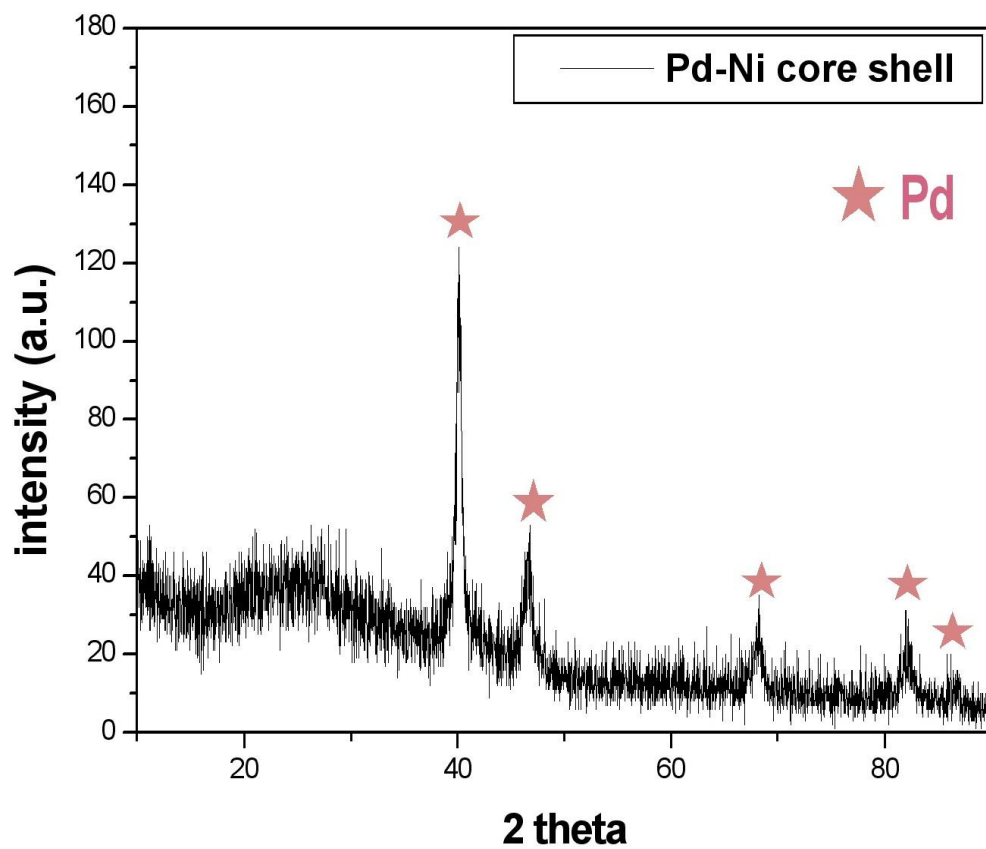


圖 4.10 鈀鎳核殼型粒子的 XRD 分析。

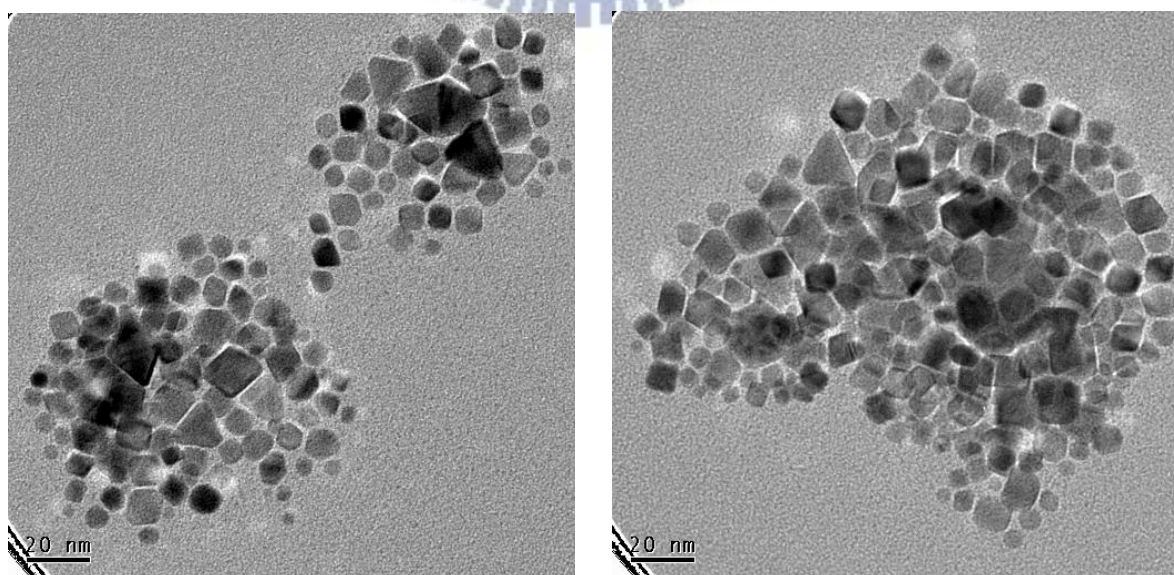


圖 4.11 鈀奈米粒子的 TEM 圖。

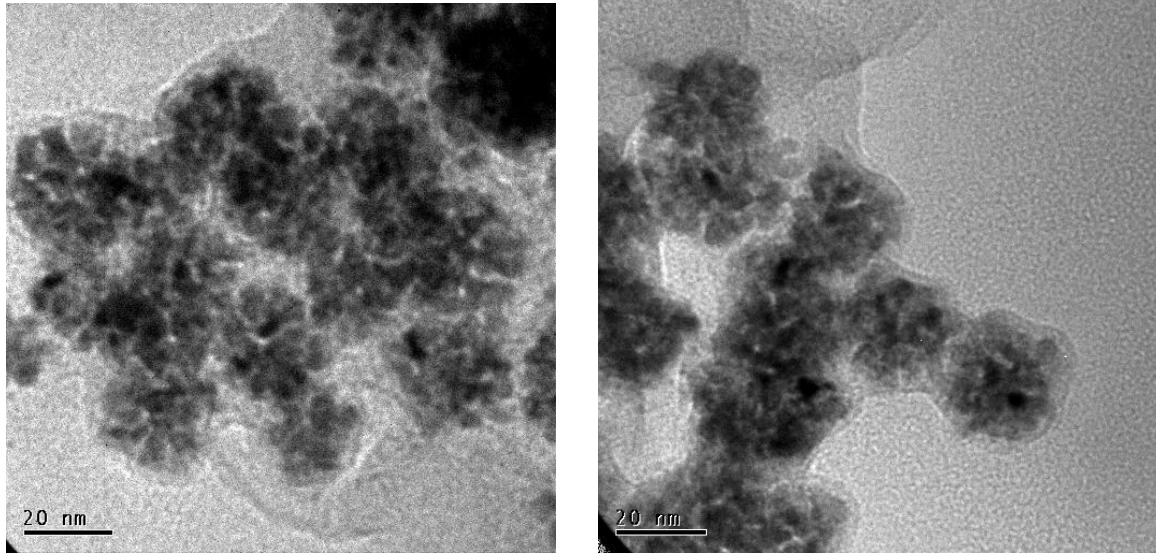


圖 4.12 鈀—鎳核殼型粒子的 TEM 圖。

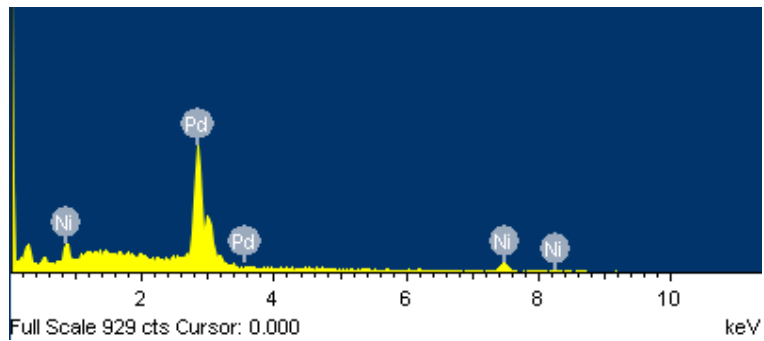
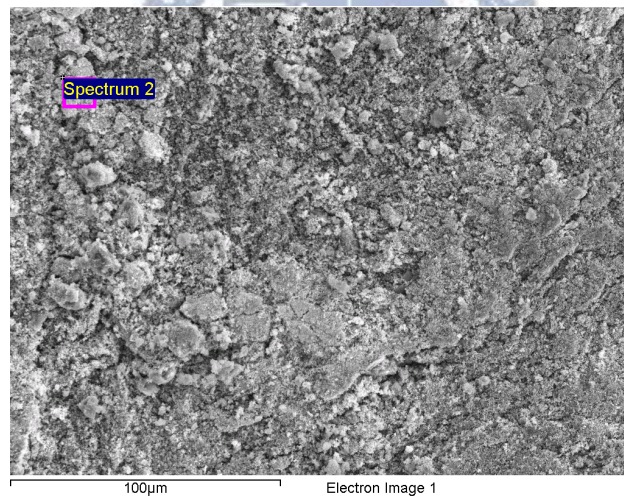


圖 4.13 鈀—鎳核殼型粒子的 EDX 分析。

4.3 基材緩衝層

本實驗採用多孔的鎂鋁矽酸鹽管(外徑 8 mm，內徑 6 mm，長度 8.5 mm)作為基底(substrate)，平均孔洞大小 3~5 μm ，亦有少數 10~15 μm 以上的大孔洞，因基底為多孔材質，所以將薄膜塗佈在其上時，必須克服基底表面的凹凸起伏，若薄膜太薄，則薄膜產生孔洞的可能性大，而欲得到平整的薄膜，必須增加薄膜厚度，這些對薄膜的分離效率都是大打折扣的，為改善此問題，於未沉浸塗佈薄膜於基底前，在基底表面沉浸塗佈一層氧化鋁的「緩衝層」(buffer layer)，藉此來緩衝基底表面的凹凸起伏程度，讓薄膜得以更均勻、平整的塗佈上去，這種類似概念在 Tong 和 Matsumura[78-80]的研究中也有應用過。若塗佈時有配合抽氣系統，讓孔洞較大處抽氣效果較強而能吸附較多的漿料至此填補，而讓基底管表面更加平整。

4.3.1 不同氧化鋁先驅液濃度對 Buffer layer 之影響

固定 Buffer layer 燒結條件、抽氣時間、沉浸方式，使用不同濃度的氧化鋁先驅液進行沉浸，由 SEM 圖來觀察其表面形態，決定最適當的漿料的濃度燒結溫度。該組濃度測試所使用的基底是和鎂鋁矽酸鹽基底管同材質的多孔薄片，故沉浸塗佈時未配合抽氣裝置使用。另外，Buffer layer 濃度表示方式是氧化鋁先驅液對去離子水的體積比。

不同濃度氧化鋁先驅液塗佈在基底且燒結後的 SEM 圖顯示於圖 4.14，

浸泡時間為 1 min，煅燒溫度為 900°C，持溫時間為 1 hr。圖中的「原始基底」代表未塗佈 buffer layer 的基底表面形貌，商用的基底管孔洞分布不均，局部區域會出現 10 μm 以上的孔洞，濃度為 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:4$ 與 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3$ 相比，可明顯發現 5 μm 以下的孔洞已有些被填補起來了， $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ 時填補的效果更趨顯著，但仍有 8~12 μm 的大孔洞尚未被填補起來，這些大孔洞若未能填補至基底表面起伏較小的狀態，則未來薄膜厚度可能無法均一，且易產生漏洞。 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ 時，可看出中型孔洞已被填補，還剩較大型的孔洞。當氧化鋁先驅液濃度增加至 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 2:1$ 時，則發現因濃度太高，粉體量太多，buffer layer 在高溫燒結後因收縮而裂開，可從圖中看到清楚的裂痕以及裂痕側邊的 buffer layer 厚度，表示該濃度的氧化鋁先驅液無法有緩衝基底表面凹凸起伏程度，不適用於塗佈 buffer layer。而由圖 4.14 可發現氧化鋁先驅液濃度為 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ 時效果最佳，但為求更精確、效果更好的氧化鋁先驅液濃度，需在 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ 和 2:1 之間進行微調，以找到填補效果最佳的濃度值。

圖 4.15 為不同微調濃度氧化鋁先驅液塗佈在基底且燒結後的 SEM 圖， $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1.5:1$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1.4:1$ 相較之下，可看出孔洞的數目和大小有稍微較少，但濃度增加至 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1.6:1$ 時，則開始出現如同 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 2:1$ 那組所存在的裂痕，所以最後決定選用氧化鋁先驅液濃度為 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1.5:1$ 作為 buffer layer 的濃度參數。

4.3.2 不同燒結溫度對 Buffer layer 之影響

固定 Buffer layer 氧化鋁先驅液的濃度、沉浸方式、燒結條件，在不同燒結溫度下，由 SEM 圖來觀察其表面形態，決定最適當的燒結溫度。氧化鋁先驅液濃度為 Al_2O_3 precursor : $\text{H}_2\text{O} = 1.5:1$ ，持溫時間為 1 hr。

由圖 4.16 中放大倍率為 500 倍的圖，可發現燒結溫度越高，基底的孔洞截面積便會越小，填補的效果更佳，表示基底的表面粗糙度相對也會降低，凹凸起伏程度變小，且放大倍率為 2000 倍的圖可觀察出，燒結溫度越高，氧化鋁燒結在一起的情況越趨明顯，所以孔洞變小。雖然希望 buffer layer 能降低基材的粗糙度，但若 buffer layer 燒結在一起的情況太嚴重會使氣體無法通過，反而會降低薄膜的整體效能。但燒結溫度太低，buffer layer 中的氧化鋁粒子無法燒結在一起，也無法和基底表面粉末黏結在一起，容易有粉末掉落的情況產生；又若燒結溫度太高，則會使氧化鋁粒子燒結在一起的狀況太甚，而使氣體無法通過。所以選擇適當的燒結溫度應是要使孔洞體積變小，基底表面凹凸起伏程度變小。基於上述之考量選擇 1000°C 做 buffer layer 的燒結溫度，因其相較於燒結溫度為 900°C 時，孔洞較小；而相較於燒結溫度為 1100°C 時，燒結在一起的情況較不嚴重。

4.3.3 不同抽氣時間和不同塗佈方向對 Buffer layer 之影響

固定 buffer layer 先驅液的濃度、沉浸方式、燒結速度，在不同抽氣時間不同的情況下，由 SEM 圖來觀察其表面形態，決定最適當的抽氣時間，若是直接在漿料中抽氣，抽氣時間越長，附著的漿料越多，膜厚越厚，buffer layer 的透氣度降低，而若抽氣時間太短，附著的漿料太少，則填補孔洞的漿料不足。總之，若直接在漿料中抽氣，其時間長短會直接地反應於膜厚上，所以抽氣時間長短也是塗佈成果的關鍵。所以稍微變更沉浸法使用方式，先將基底沉浸於漿料 1 min 後，將基底從漿料中拉起且完全離開漿料液面後，才開始抽氣，所以只會把原本附著在基底的漿料抽進去，漿料附著量太多的問題不會像直接在漿料中抽氣那樣嚴重，再重覆該步驟數次，找出最適合的抽氣時間和次數。因沉浸法塗佈的均勻度有限，即上層塗佈附著的漿料較少，下層塗佈附著的漿料較多，所以基底管的中間區段和尾端區皆分別採樣拍攝，以掌握塗佈的均勻程度。

圖 4.17 中，氧化鋁先驅液濃度 Al_2O_3 precursor : $\text{H}_2\text{O} = 1.5:1$ ，燒結溫度為 1000°C ，持溫時間為 1 hr，拍攝倍率皆為 500 x。由圖 4.17 可知，抽氣時間越長或塗佈次數較多者，有收縮乾裂開來的狀況較嚴重，不但失去緩衝基底表面粗糙度的功能，也影響後來薄膜的沉浸塗佈，如 10 s × 2 和 5 s × 3 這兩組不論是兩端區或中間區段都有該狀況產生。另一方面，buffer layer 中間區段所塗佈上去的漿料皆比尾端區少，故收縮乾裂的情形較沒尾端區

嚴重，此情況在抽氣時間為 $5\text{ s} \times 2$ 的那組最為明顯，中間區段未有塗佈太厚而收縮裂開的情況產生，但尾端區則是已經明顯裂開了。

一般而言，基底管頂部的膜厚最薄，中間區段次之，尾端區膜厚最厚，因抽氣時間 $10\text{ s} \times 2$ 和 $5\text{ s} \times 3$ 上述之所製成的 buffer layer 皆有尾端區裂開甚至是中間區段乾裂開來之問題，所以採用抽氣時間為 $5\text{ s} \times 2$ 的那組抽氣時間，且在相同的實驗條件下，在完成第一次抽氣 5 s 後，將基底管上下顛倒，試圖使塗佈上去的氧化鋁先驅液之梯度 (gradient) 較不明顯，讓基底管的中間區段、頂端和尾端所塗佈上去的氧化鋁先驅液量能較一致，buffer layer 厚度較均勻。圖 4.18 為反向塗佈氧化鋁先驅液於基底管的 SEM 圖，可發現兩次沉浸塗佈的方向相反後，中間區段的孔洞填補程度和之前同向塗佈相差不大，但反向塗佈的管子兩端乾裂開來之情形卻大大獲得改善，即中間區段和兩端區沉浸塗佈的填補程度差別有比之前同向塗佈縮小，雖然仍無法和中間區段的塗佈程度完全一樣，但為目前最佳的方式，故使用該沉浸方式、抽氣時間及次數作為塗佈 buffer layer 的條件。

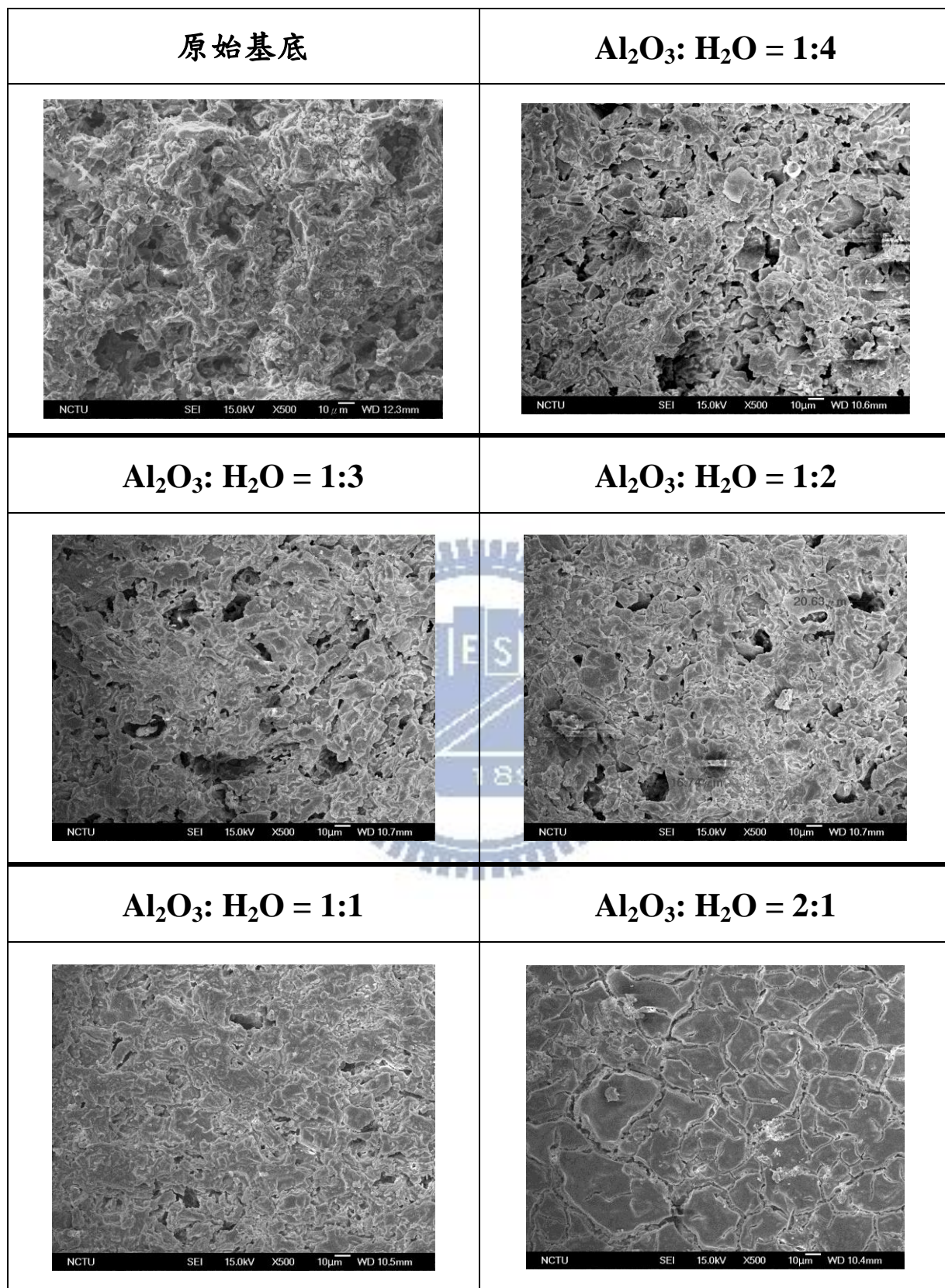


圖 4.14 不同濃度氧化鋁先驅液塗佈在基底且燒結後的 SEM 圖(濃度粗調)。

(浸泡時間：1 min，燒結溫度：900°C，持溫時間：1 hr)。

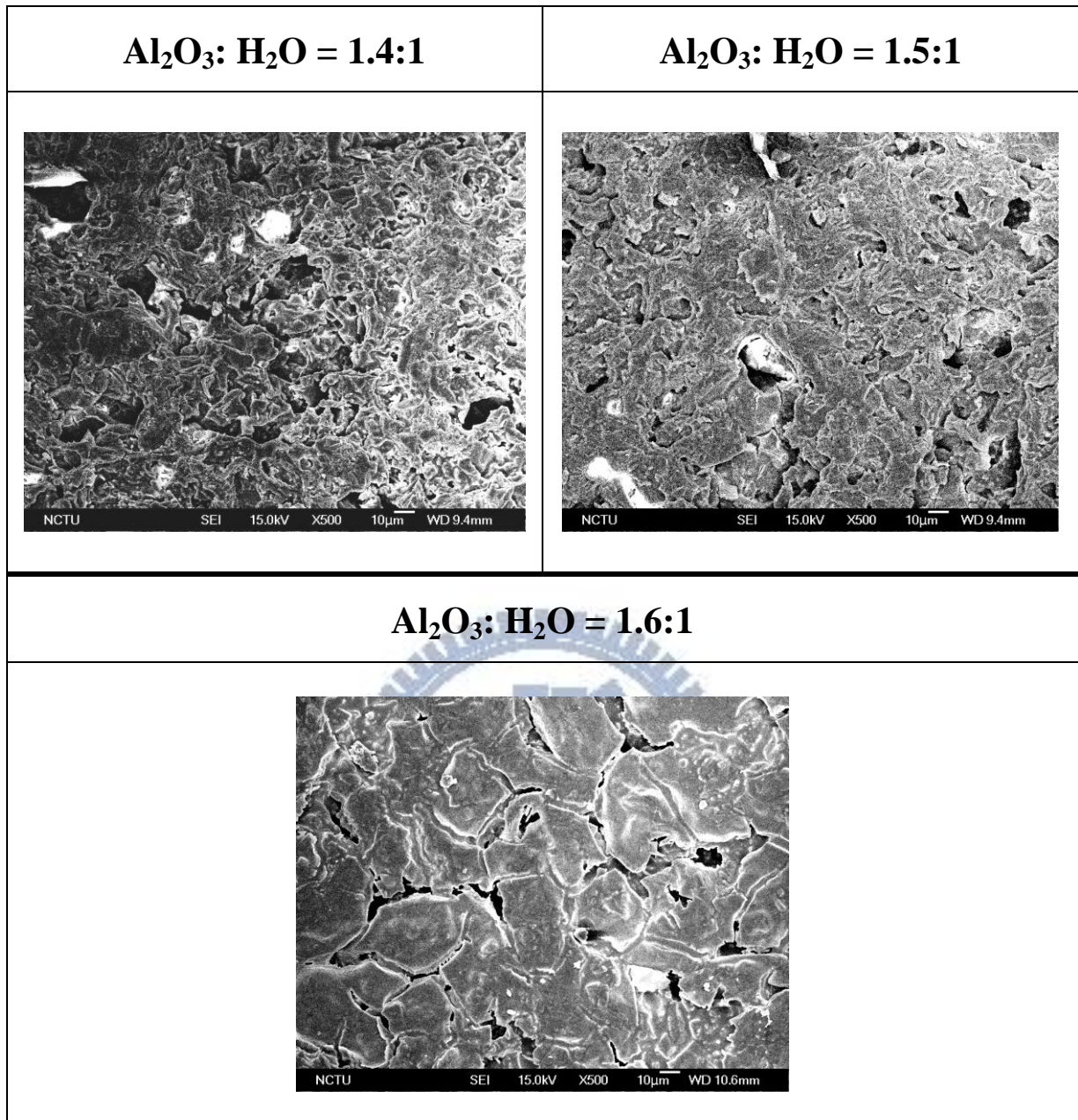


圖 4.15 不同濃度氧化鋁先驅液塗佈在基底且燒結後的 SEM 圖(濃度微調)。

(浸泡時間：1 min，燒結溫度：900°C，持溫時間：1 hr)。

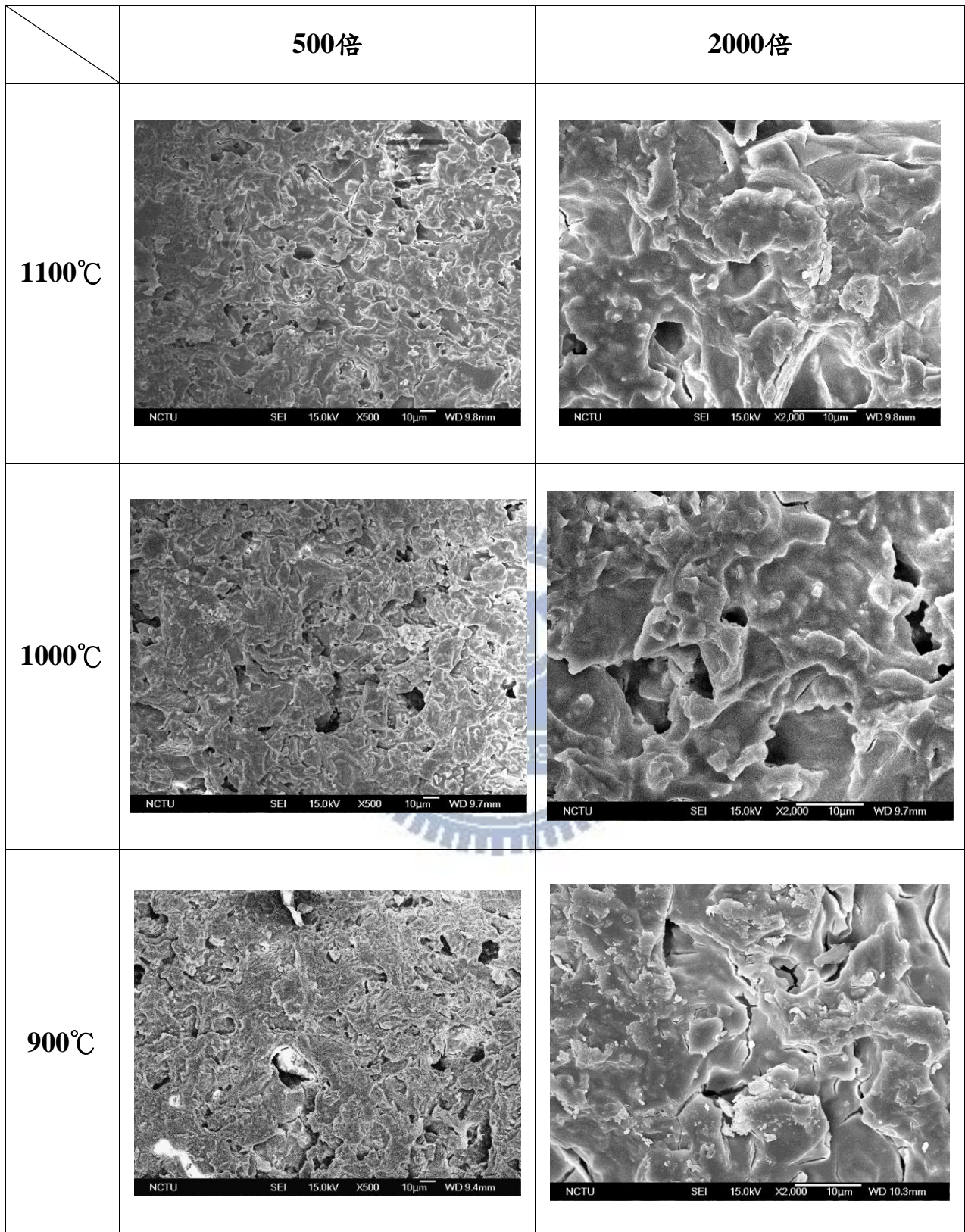


圖 4.16 不同燒結溫度的 buffer layer SEM 圖。

(濃度： Al_2O_3 precursor： H_2O = 1.5:1，持溫時間：1 hr)。

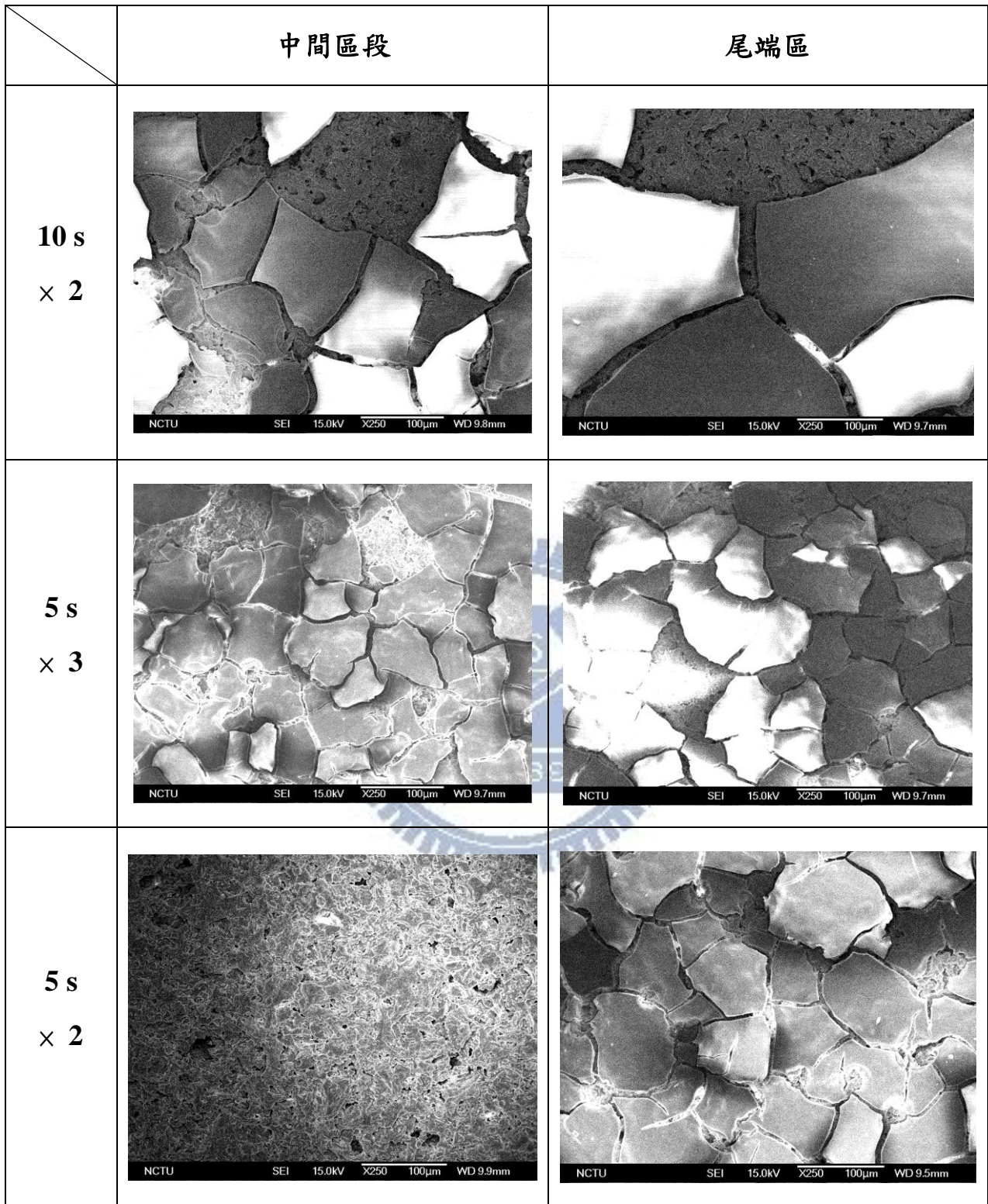


圖 4.17 不同抽氣時間的 buffer layer SEM 圖。

(濃度：Al₂O₃ precursor : H₂O = 1.5:1，燒結溫度：1000°C，持溫時間：1 hr，

拍攝倍率：500 x)。

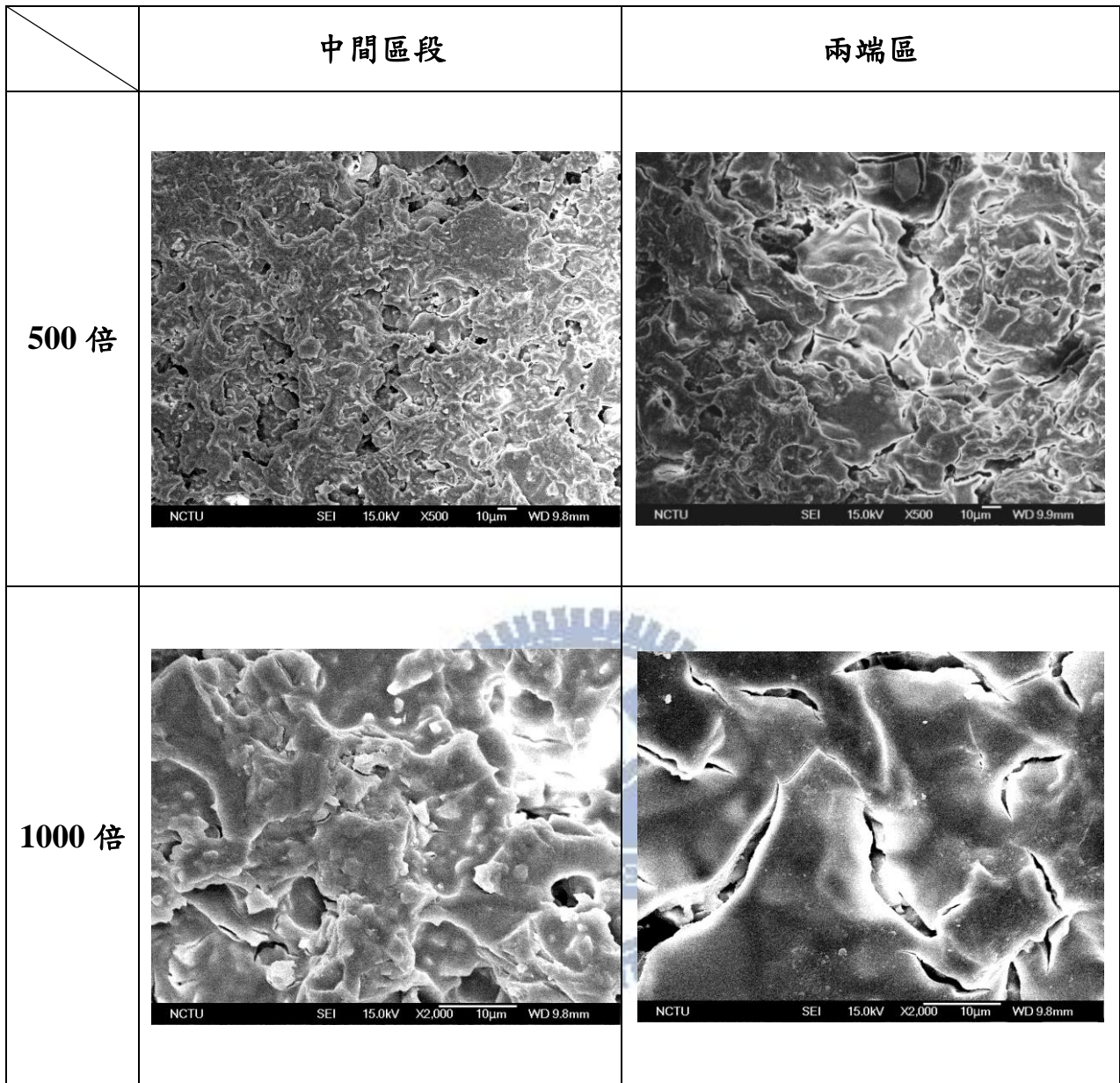


圖 4.18 反向沉浸塗佈的 buffer layer SEM 圖。

(濃度： Al_2O_3 precursor： H_2O = 1.5:1，燒結溫度： 1000°C ，持溫時間：1 hr)。

4.4 製備薄膜

利用沉浸法塗佈薄膜漿料於多孔基底管表面，沉浸法方式是直接將基底浸泡在漿料中時，便開始抽氣，且於將基底拉上來的過程亦保持抽氣狀態。在固定漿料各成份及添加劑的比例下，分別變動抽氣時間、燒結溫度來找出最佳的薄膜塗佈條件。燒結時，先於溫度低於 500°C 前通入空氣以燒掉添加劑，再通入氫氣排出空氣，然後通入還原氣體(5% 氫氣及 95% 氫氣)，以確保鎳能保持於還原狀態。

4.4.1 複合薄膜結構示意圖

圖 4.19 為本研究之薄膜示意圖，是為管狀薄膜，二氧化碳及氫氣由石英外管進入，氫氣通過薄膜進入內管再由載流氣體(氮氣)帶至 GC。而剖面圖的部分是由實驗結果所推測繪製的示意圖，由下圖可看出因多孔基底而使其表面有凹凸起伏，薄膜中聚集成球狀者為鈀鎳合金，其他則為氧化物的部分，後面對於此部分會有更進一步之討論。

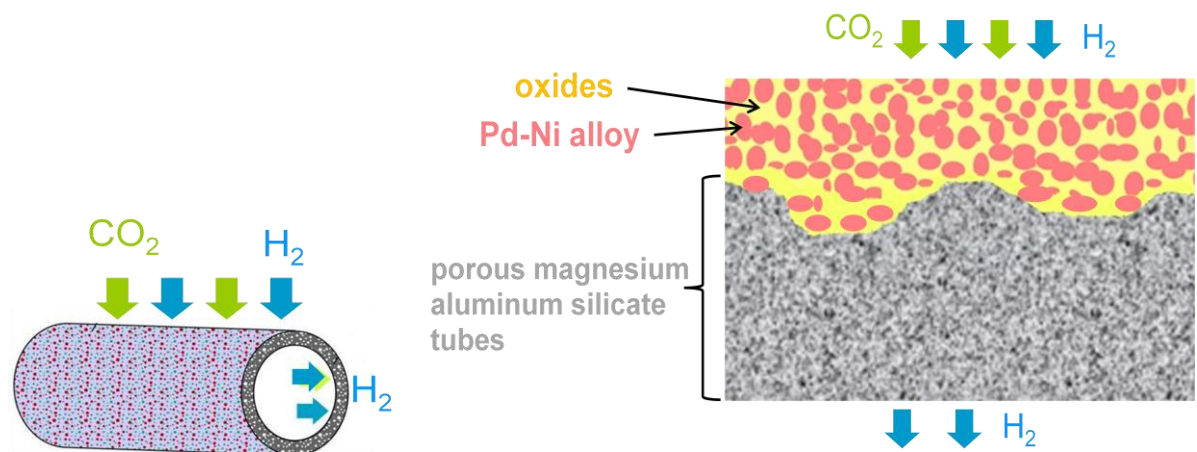


圖 4.19 薄膜示意及剖面圖

4.4.2 不同抽氣時間對塗佈薄膜的影響

固定漿料各成份及添加劑的比例與燒結條件，在塗佈時配合不同的抽氣時間，再由 SEM 來觀察其表面形態，比較不同抽氣時間對薄膜塗佈的影響，圖 4.20 為不同抽氣時間的薄膜 SEM 圖。燒結溫度為 1300°C，持溫時間為 10 hr，氧化物種類為 $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ ， $x = 0.03$ 。

由圖 4.20 中，放大倍率為 500 倍時，可看出兩個不同抽氣時間所造成薄膜表面形態有很大差異，其主要原因是抽氣時間為 5 秒者漿料無法均勻地塗佈在基底的表面，所以局部區域仍然維持基底的表面狀態，非薄膜的表面形態，而抽氣時間為 10 秒者則可塗佈上去，基底無顯露出來，但無論抽氣時間為 5 秒或 10 秒者，薄膜表面皆仍有孔洞。放大倍為 2000 倍時，除看出表面形態不同外，抽氣時間為 10 秒者有許多球狀析出物，抽氣時間為 5 秒者也有少許類似但體積較小的析出物，推論其為金屬在高溫時，因流動性高所聚集形成的，且主成分鈮金屬為較鈍性的金屬，不易與氧化物結合，所以沒以預期的通道狀出現，而是自己聚集起來，形成球狀析出物，由此可知，若燒結溫度太高，易使薄膜中的金屬成分過度聚集，形成通道的效果不彰。

4.4.3 不同燒結溫度對塗佈薄膜的影響

固定漿料各成分及添加劑的比例與抽氣時間，改變薄膜燒結溫度，再由 SEM 來觀察其表面形態，且利用 EDX 判定球型析出物之成分，決定較適當的燒結溫度，圖 4.21 為燒結溫度為 750°C 及 1200°C 的薄膜 SEM 圖，可將之與圖 4.20(c)(d)比較，其燒結溫度為 1300°C，其他實驗參數皆相同。低溫燒結溫度(750°C)是來自於鈮鎳相圖中熔點的 60%，在該溫度下金屬開始形成具流動性熔融狀態。抽氣時間為 10 秒，持溫時間為 10 hr，氧化物種類： $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ ， $x = 0.03$ 。

當燒結溫度為 750°C，燒結完取出管狀薄膜時，可發現部分薄膜會以粉末狀態脫落，表示於該燒結溫度下薄膜粒子與粒子間無法完全結合在一起。

燒結溫度為 1200°C 者易有該情況發生，但僅是局部小面積脫落，且是以片狀脫落非粉狀，表示該燒結溫度對於薄膜的附著力而言仍是不足的。燒結溫度為 1300°C 者則完全無脫落之現象發生。

相較圖 4.21 及圖 4.20(c)(d)，發現不同燒結溫度會造成薄膜的外觀形態有很大的差異，燒結溫度為 750°C 者因燒結溫度太低而只將薄膜中的溶劑和添加劑蒸散掉，而薄膜形成乾燥粉末狀態，氧化物也未燒結在一起，所以在取出的過程中便有部分粉末脫落，且推測顏色較淺且為粉末狀的區域為金屬，其沒有聚集之情況出現。至於燒結溫度為 1200°C 者之金屬聚集狀況

沒燒結溫度為 1300°C 者嚴重(球體較小)，但可明顯看出氧化物的部分仍未燒結在一起。反觀燒結溫度為 1300°C 者，因燒結溫度高，氧化物已燒結在一起，取出時也未發現有粉末掉落之情況，且金屬聚集情況顯著。因燒結溫度不同的緣故，使金屬的型態不同，聚集程度有很大的差別，燒結溫度越高，金屬聚集之狀況越明顯，聚集的球體體積亦越大，是由於金屬於高溫下流動性較高，較容易自行以球狀形式聚集起來，以減少表面能。

為證明所推斷圖 4.20(c)(d)中的球狀析出物是薄膜中的金屬成分，且圖 4.20 則是顏色較淺且為粉末狀的區域為金屬，使用 EDX 鑑定成分，圖 4.22 即為不同燒結溫度的薄膜 EDX 鑑定，其中圖(a)為燒結溫度 1300°C ，圖(b)為燒結溫度 750°C ，而 EDX 所測量的位置為圖中 spectrum 所指的點，透過圖 4.21(a)可知球狀析出物成分確實為鈮鎳合金，且定量結果是鈮、鎳重量比例為 82.5%和 17.5%，此比例與製備的原始比例(鈮、鎳重量比例為 80%和 20%)相差不大，表示鈮鎳核殼型粒子有成功轉變成均勻的鈮鎳核合金。另一方面，由圖 4.22(b)可知，顏色較淺且為粉末狀的區域確實為金屬成分，定量結果是鈮、鎳重量比例為 81.9%和 18.1%，故可推測無論燒結溫度為 1300°C 或 750°C ，鈮鎳核殼型粒子皆有轉變成均勻的鈮鎳核合金。

4.4.4 多層塗佈薄膜

漿料塗佈至基底時，可藉著控制抽氣時間而使漿料完全覆蓋住基底，但經高溫長時間燒結後(1300°C，10 hr)，便容易使薄膜收縮產生裂縫，而易有漏氣現象出現(此漏氣現象於 4.5 有更詳細的說明)，為解決此問題，採用重複塗佈及燒結步驟三次的方式，以求最佳的漏氣測試結果。

如圖 4.23 所示，重覆塗佈三次後，可明顯看出薄膜表面的孔洞減少，且厚度也增加了，厚度約為 60 μm ，雖然多層塗佈可望解決漏氣問題，但經多次高溫燒結處理的基底管也會變得較易脆，封裝及移動過程皆非常謹慎，否則皆會使得薄膜管脆裂。



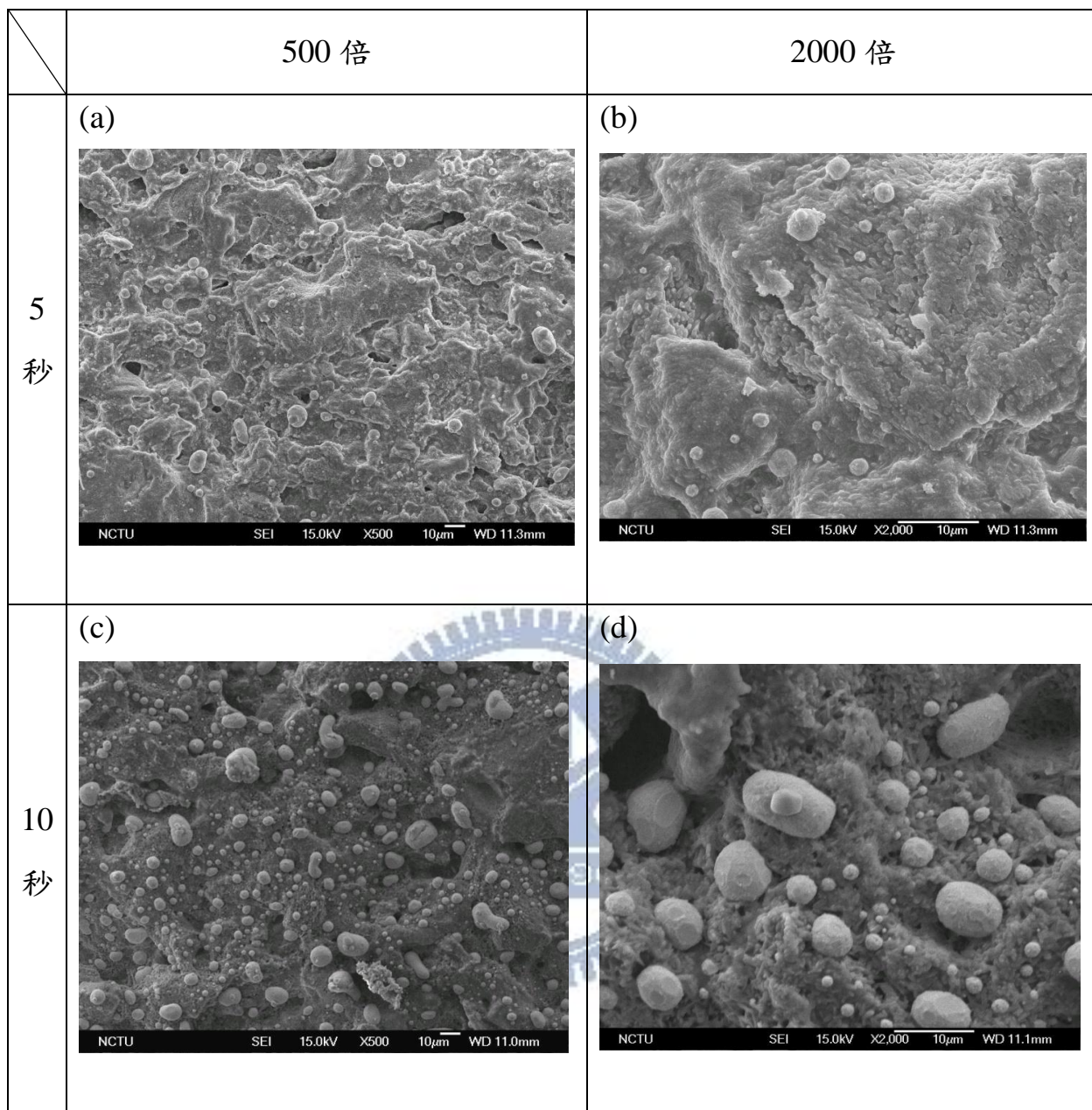


圖 4.20 不同抽氣時間的薄膜 SEM 圖。

(燒結溫度: 1300°C, 持溫時間: 10 hr, 氧化物種類: $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, $x = 0.03$)。

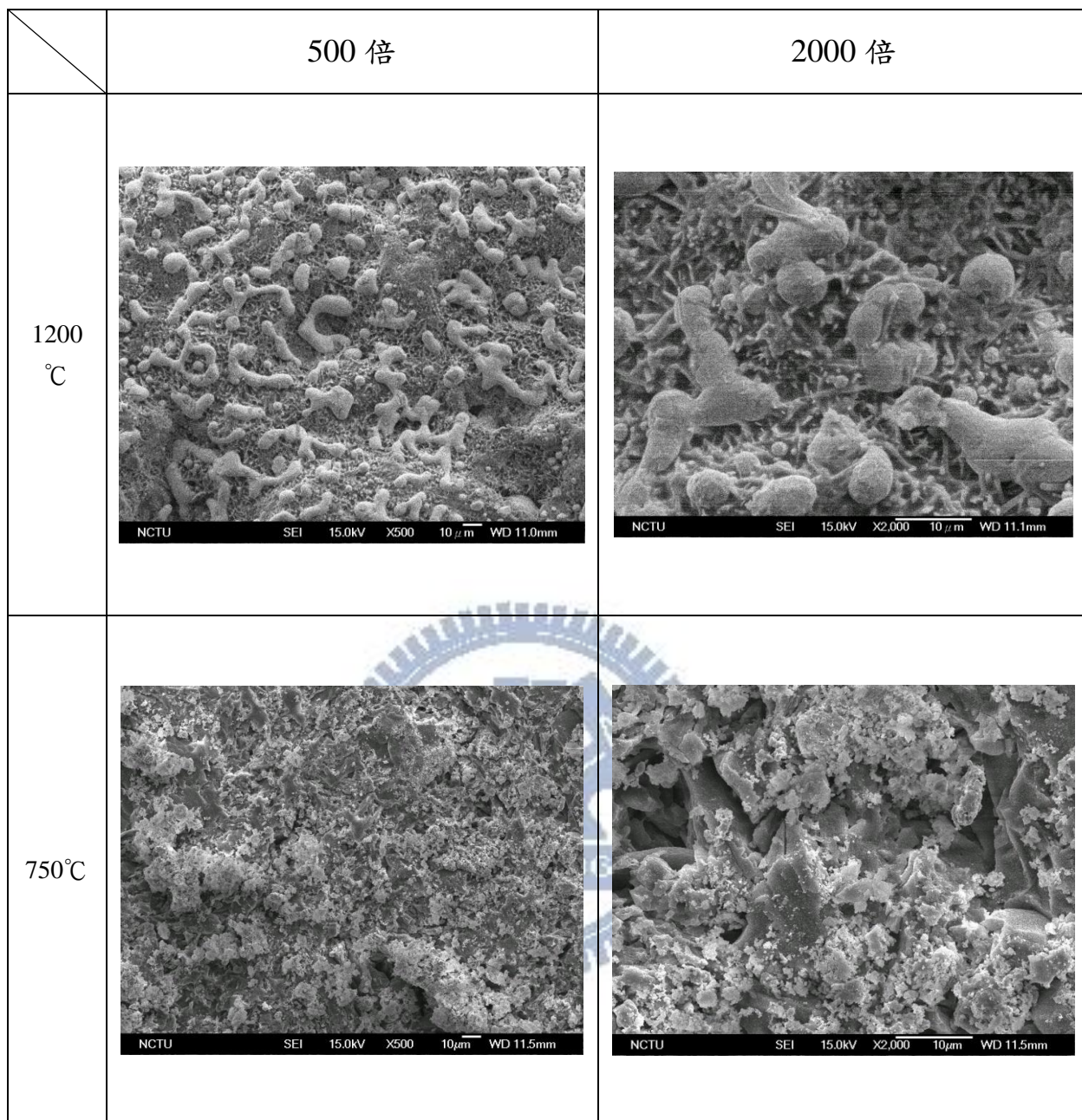
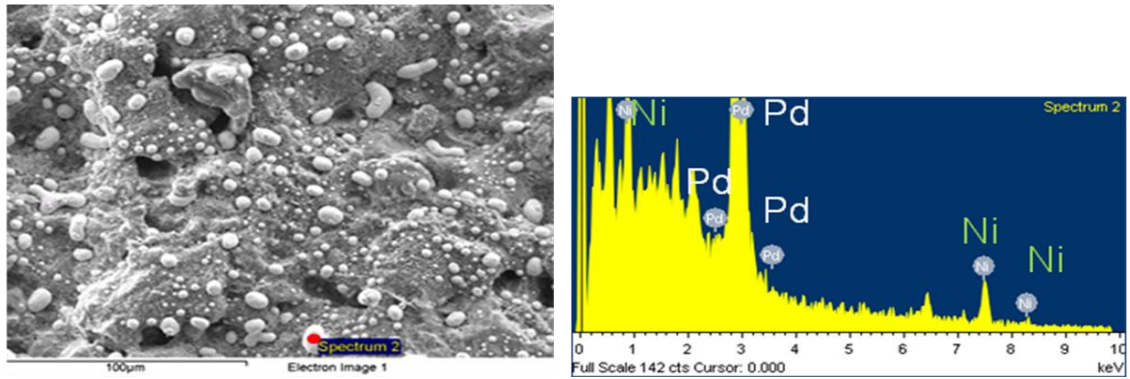


圖 4.21 不同燒結溫度的薄膜 SEM 圖。

(抽氣時間：10 秒，持溫時間：10 hr，氧化物種類： $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ ， $x = 0.03$)。

(a)



(b)

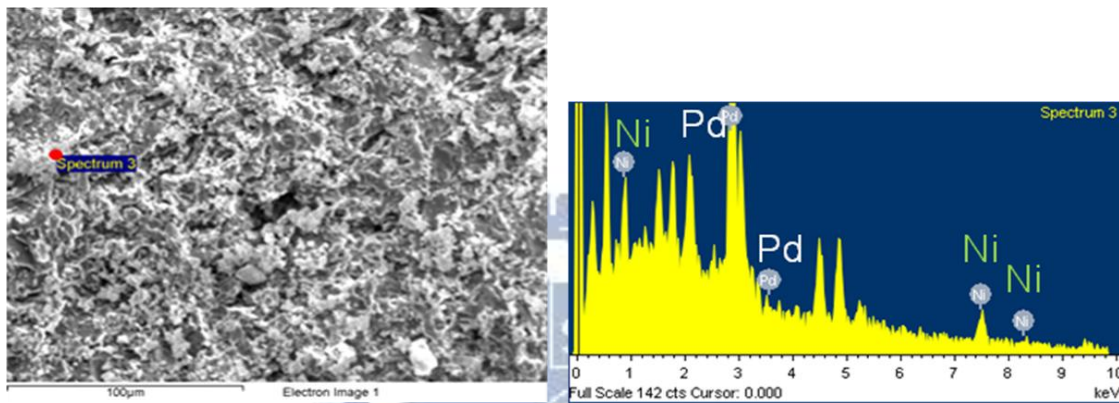


圖 4.22 不同燒結溫度的薄膜 EDX 鑑定(a)1300°C (b)750°C。

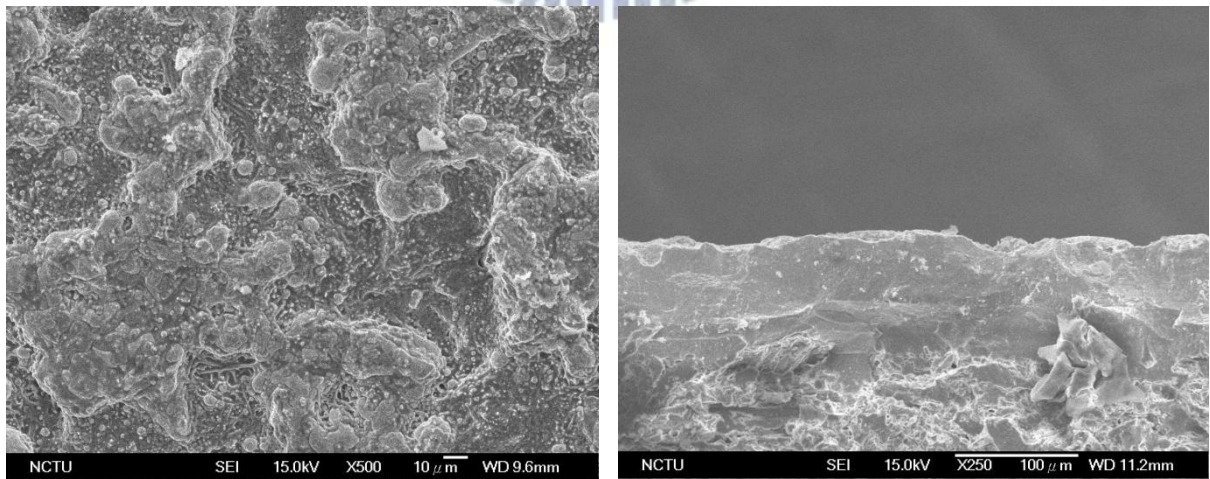
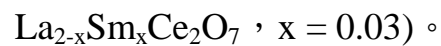


圖 4.23 多層塗佈的薄膜表面及剖面 SEM 圖。

(燒結溫度：1300°C，持溫時間：10 hr，塗佈次數：3 次，氧化物種類：



4.5 薄膜漏氣測試

將所製成的薄膜管封裝至漏氣測試中，發現無論抽氣時間延長至 2 分鐘，或調整燒結溫度範圍 750~1300°C，由 GC 檢測出皆有顯著的漏氣現象產生，推測造成漏氣的可能原因有兩個，第一，薄膜經高溫燒結時，薄膜收縮而使裂縫產生，局部基底管無法完全被覆蓋住，而使得漏氣現象產生，如圖 4.24(a)所示。第二個可能性則是薄膜管與緻密氧化鋁管進行封裝時，雖以陶瓷膠接合，且燒結至 800°C 持溫 10 hr，但仍無法達到氣密效果，而使薄膜在漏氣測試時，氣體從接合處漏出，如圖 4.24(b)所示。因漏氣問題而無法再進行氣體分離測試。

針對第一個漏氣問題，我們採用多層塗佈的方式來解決，利用後來塗佈層將原本燒結產生裂縫的地方配合抽氣的方式覆蓋起來，而且總共重複塗佈及燒結的步驟三次，以防止漏氣，如圖 4.24(a)所示。另一方面，為解決陶瓷膠氣密性的封裝問題，我們在封裝完的陶瓷膠表面塗佈一層釉，且燒結至 1080°C 持溫 10 hr，以求最佳的氣密性，如圖 4.24(b)所示。如此一來達到 0.43 sccm 的氦氣測試漏氣量，即 $0.0298 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 。

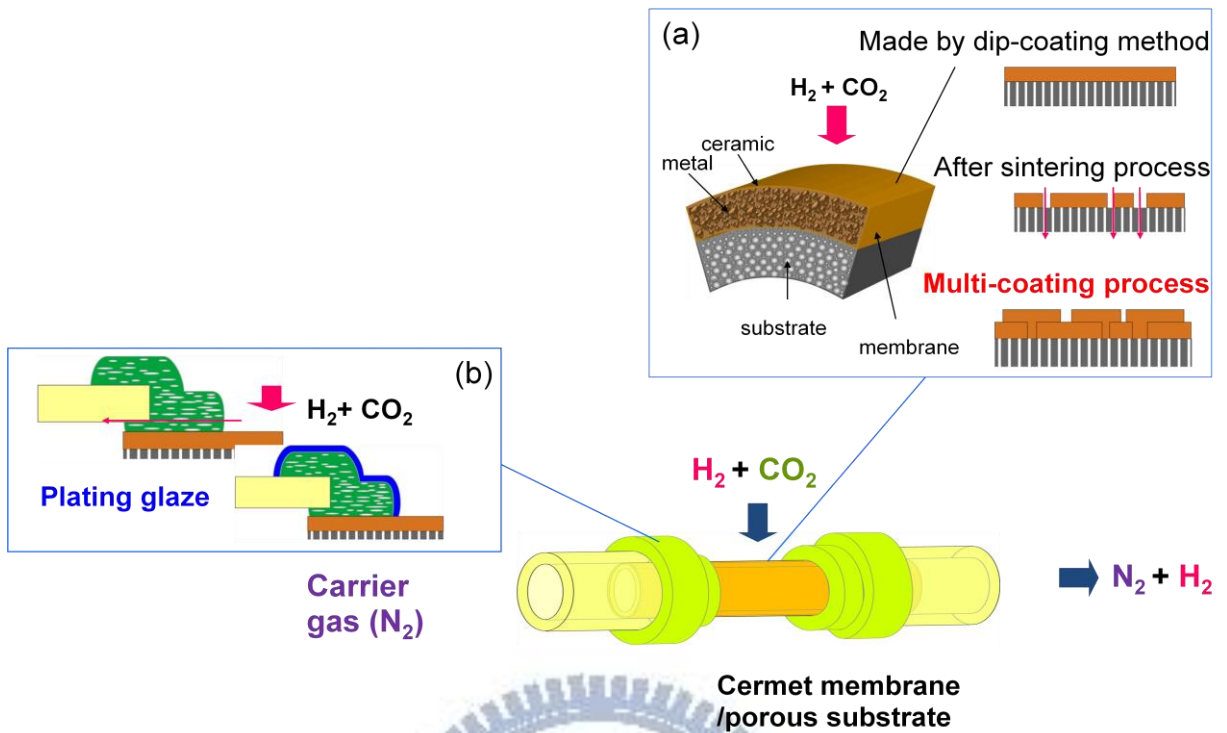


圖 4.24 薄膜漏氣可能原因及改善方法示意圖。

第五章、結論

在質導陶瓷氧化物的部分，本研究利用燃燒法成功合成出已成相的 Perovskite 結構($\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-a}$)及 Pyrochlore 結構($\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$)的氧化物，且尺寸比一般固態燒結法所製成的氧化物小，為 400~500 nm，Pyrochlore 結構的氧化物在 600°C 二氧化碳存在下皆可保持穩定，而 Perovskite 結構 $x = 0.5$ 時，也可在該條件下完全不與二氧化碳反應。

金屬的部分，透過 UV-Vis 和 XRD 鑑定，確定合成出約 12 nm 的鈀奈米粒子。且鈀鎳核殼型粒子亦由 XRD、TEM、EDX 及磁力分離鑑定，確認已經成功合成出鈀鎳重量比為 82.3 : 17.7 的鈀鎳核殼型粒子。

基底緩衝層方面，當氧化鋁先驅液與水的體積比為 1.5 : 1，且鍛燒溫度達 1000°C 時，並利用沉浸法以反向沉浸塗佈方式搭配 5 秒的抽氣時間，可製作出條件最佳的基底緩衝層，減緩多孔基底表面的凹凸起伏程度。

最後薄膜漿料以沉浸法塗佈上去基底且燒結過後，雖然可形成均勻且重量比為 4 : 1 鈀鎳合金，但經高溫燒結後，金屬卻有聚集之情況發生，推測原因是鈀為惰性金屬，不易與氧化物作緊密的結合的緣故。又若燒結溫度太低，則粉體無法緊密附著於基底表面，會有粉末脫落之問題，故需再做進一步的改良。且經薄膜漏氣測試發現無論抽氣時間延長至 2 分鐘或調整燒結溫度範圍 750~1300°C，薄膜皆有明顯的漏氣現象，推測原因是薄膜燒結後出現裂縫所致，以及陶瓷膠氣密性不佳的緣故，使用多層塗佈及封

裝塗佈紬的方式改善後，達到 $0.0298 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 的氦氣漏氣量。



第六章、參考文獻

- [1] 林有銘. 化學工廠中新能源之利用. 化工技術. 1998;6(3):136-41.
- [2] Okazaki J, Ikeda T, Pacheco Tanaka DA, Llosa Tanco MA, Wakui Y, Sato K, et al. Importance of the support material in thin palladium composite membranes for steady hydrogen permeation at elevated temperatures. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009;11(38):8632-8.
- [3] 胡蓓傑, 魏大欽. 薄膜科技. 科學發展. 2008;429:32-7.
- [4] Mckinley DL, inventor Union Carbide Corporation, assignee. Metal alloy for hydrogen separation and purification. US patent 3350845. 1967.
- [5] Jazebizadeh M, Saidpour H. Development of methyl cellulose and carboxymethyl cellulose composite membranes for the separation of miscible liquids by applying pervaporation technique. *The School of Computing and Technology 4th Annual Conference*. London 2009:215-25.
- [6] Bose AC. Inorganic membranes for energy and environmental applications: New York, NY : Springer New York. 2009.
- [7] Wipf H, Wipf H. Diffusion of hydrogen in metals. *Hydrogen in Metals III*: Springer Berlin / Heidelberg 1997:51-91.
- [8] Mundschau MV. Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications: Springer Science 2009.
- [9] Dorris SE, Lee TH, Balachandran U, inventors; The United States of America as represented by the United States Department of Energy, assignee. Metal/ceramic composites with high hydrogen permeability US patent US 6569226 B1. 2003.
- [10] Adhikari S, Fernando S. Hydrogen membrane separation techniques. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006;45(3):875-81.
- [11] Mundschau MV, Xie X, Evenson CR. Superpermeable hydrogen transport membranes: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2006.
- [12] Peachey NM, Snow RC, Dye RC. Composite Pd/Ta metal membranes for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*. 1996;111(1):123-33.
- [13] Wipf H. Diffusion of hydrogen in metals. *Hydrogen in Metals III*: Springer Berlin / Heidelberg 1997:51-91.
- [14] Hatlevik O, Gade SK, Keeling MK, Thoen PM, Davidson AP, Way JD. Palladium and palladium alloy membranes for hydrogen separation and production: History, fabrication strategies, and current performance. *Separation and Purification Technology*. 2009;73(1):59-64.
- [15] Conner WC, Falconer JL. Spillover in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*. 1995;95(3):759-88.
- [16] Nam S-E, Lee S-H, Lee K-H. Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition. *Journal of Membrane Science*. 1999;153(2):163-73.

- [17] Gabrielli C, Grand PP, Lasia A, Perrot H. Study of the hydrogen/palladium system by fast quartz microbalance techniques. *Electrochimica Acta*. 2002;47(13-14):2199-207.
- [18] Nam S-E, Lee K-H. Preparation and characterization of palladium alloy composite membranes with a diffusion barrier for hydrogen separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2004;44(1):100-5.
- [19] Zeng G, Goldbach A, Xu H. Impact of support mass flow resistance on low-temperature H₂ permeation characteristics of a Pd₉₅Ag₅/Al₂O₃ composite membrane. *Journal of Membrane Science*. 2009;326(2):681-7.
- [20] Sjardin M, Damen KJ, Faaij APC. Techno-economic prospects of small-scale membrane reactors in a future hydrogen-fuelled transportation sector. *Energy*. 2006;31(14):2523-55.
- [21] Dorris SELGP, IL), Lee, Tae H. (Naperville, IL), Balachandran, Uthamalingam (Hinsdale, IL), inventor The United States of America as represented by the United States Department of Energy (Washington, DC), assignee. Metal/ceramic composites with high hydrogen permeability. United States. 2003.
- [22] Gielens FC, Knibbeler RJJ, Duysinx PFJ, Tong HD, Vorstman MAG, Keurentjes JTF. Influence of steam and carbon dioxide on the hydrogen flux through thin Pd/Ag and Pd membranes. *Journal of Membrane Science*. 2006;279(1-2):176-85.
- [23] Abate S, Genovese C, Perathoner S, Centi G. Pd-Ag thin film membrane for H₂ separation. Part 2. Carbon and oxygen diffusion in the presence of CO/CO₂ in the feed and effect on the H₂ permeability. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35(11):5400-9.
- [24] Pizzi D, Worth R, Giacinti Baschetti M, Sarti GC, Noda K-i. Hydrogen permeability of 2.5 μm palladium-silver membranes deposited on ceramic supports. *Journal of Membrane Science*. 2008;325(1):446-53.
- [25] Mckinley DL, inventor Union Carbide Corporation, assignee. Method for hydrogen separation and purification. US patent 3439474. 1969.
- [26] Pan X, Kilgus M, Goldbach A. Low-temperature H₂ and N₂ transport through thin Pd₆₆Cu₃₄H_x layers. *Catalysis Today*. 2005;104(2-4):225-30.
- [27] Mardilovich PP, She Y, Ma YH, Rei M-H. Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support. *AIChE Journal*. 1998;44(2):310-22.
- [28] Pacheco Tanaka DA, Llosa Tanco MA, Okazaki J, Wakui Y, Mizukami F, Suzuki TM. Preparation of "pore-fill" type Pd-YSZ-γ-Al₂O₃ composite membrane supported on α-Al₂O₃ tube for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*. 2008;320(1-2):436-41.
- [29] Green DJ, Cai PZ, Messing GL. Residual stresses in alumina-zirconia laminates. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999;19(13-14):2511-7.
- [30] Bonanos N. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties. *Solid State Ionics*. 2001;145(1-4):265-74.
- [31] Babilo P, Haile SM. Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of

- ZnO. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;88(9):2362-8.
- [32] Kreuer K-D. Proton conductivity: materials and applications. *Chemistry of Materials*. 1996;8(3):610-41.
- [33] Hempelmann R. Hydrogen diffusion mechanism in proton conducting oxides. *Physica B: Condensed Matter*. 1996;226(1-3):72-7.
- [34] Nam S-E, Lee K-H. A study on the palladium/nickel composite membrane by vacuum electrodeposition. *Journal of Membrane Science*. 2000;170(1):91-9.
- [35] Cherry M, Islam MS, Gale JD, Catlow CRA. Computational Studies of Protons in Perovskite-Structured Oxides. *The Journal of Physical Chemistry*. 1995;99(40):14614-8.
- [36] Eurenium KEJ, Ahlberg E, Knee CS. Proton conductivity in $\text{Ln}_{1.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$ (Ln = La, Sm, Yb) pyrochlores as a function of the lanthanide size. *Solid State Ionics*. 2010;181(27-28):1258-63.
- [37] Marx D. Cover Picture: Proton transfer 200 Years after von Grothuss: Insights from Ab Initio Simulations. *ChemPhysChem*. 2006;7(9):1848-70.
- [38] Eurenium K. Proton conductivity in acceptor-doped lanthanide based pyrochlore oxides: Göteborgs universitet 2009.
- [39] Iwahara H. Proton conducting ceramics and their applications. *Solid State Ionics*. 1996;86-88(Part 1):9-15.
- [40] Ryu KH, Haile SM. Chemical stability and proton conductivity of doped $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ solid solutions. *Solid State Ionics*. 1999;125(1-4):355-67.
- [41] Uchida H, Yoshikawa H, Esaka T, Ohtsu S, Iwahara H. Formation of protons in SrCeO_3 -based proton conducting oxides. Part II. Evaluation of proton concentration and mobility in Yb-doped SrCeO_3 . *Solid State Ionics*. 1989;36(1-2):89-95.
- [42] Shimura T, Komori M, Iwahara H. Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature. *Solid State Ionics*. 1996;86-88(Part 1):685-9.
- [43] Andersson DA, Simak SI, Skorodumova NV, Abrikosov IA, Johansson B. Optimization of ionic conductivity in doped ceria 2006.
- [44] Eurenium KEJ, Ahlberg E, Knee CS. Proton conductivity in $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlores. *Solid State Ionics*. 2010;181(35-36):1577-85.
- [45] Pirzada M, Grimes RW, Maguire JF. Incorporation of divalent ions in $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlores. *Solid State Ionics*. 2003;161(1-2):81-91.
- [46] Yan L, Sun W, Bi L, Fang S, Tao Z, Liu W. Effect of Sm-doping on the hydrogen permeation of $\text{Ni-La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ mixed protonic-electronic conductor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35(10):4508-11.
- [47] Kreuer KD. On the development of proton conducting materials for technological applications. *Solid State Ionics*. 1997;97(1-4):1-15.
- [48] Chen F, Sorensen OT, Meng G, Peng D. Chemical stability study of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ high-temperature proton-conducting ceramic. *Journal of Materials Chemistry*. 1997;7(3):481-5.

- [49] Fang S, Bi L, Yan L, Sun W, Chen C, Liu W. CO₂-resistant hydrogen permeation membranes based on doped ceria and nickel. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(24):10986-91.
- [50] Hardy JS, Thomsen EC, Canfield NL, Crum JV, Scott Weil K, Pederson LR. Development of passive hydrogen separation membranes made from co-synthesized nanoscale cermet powders. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(16):3631-9.
- [51] Zuo C, Lee TH, Dorris SE, Balachandran U, Liu M. Composite Ni-Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O₃ membrane for hydrogen separation. *Journal of Power Sources*. 2006;159(2):1291-5.
- [52] Zuo C, Dorris SE, Balachandran U, Liu M. Effect of Zr-doping on the chemical stability and hydrogen permeation of the Ni-BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ mixed protonic-electronic conductor. *Chemistry of Materials*. 2006;18(19):4647-50.
- [53] Omata T, Ikeda K, Tokashiki R, Otsuka-Yao-Matsuo S. Proton solubility for La₂Zr₂O₇ with a pyrochlore structure doped with a series of alkaline-earth ions. *Solid State Ionics*. 2004;167(3-4):389-97.
- [54] Omata T, Otsuka-Yao-Matsuo S. Electrical properties of proton-conducting Ca²⁺-doped La₂Zr₂O₇ with a pyrochlore-type structure. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001;148(6):E252-E61.
- [55] Jackson JB, Halas NJ. Silver nanoshells: variations in morphologies and optical properties. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105(14):2743-6.
- [56] Silvert PY, Tekaia-Elhsissen K. Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process. *Solid State Ionics*. 1995;82(1-2):53-60.
- [57] Figlarz M, Fievet F, Lagier J-P, inventors; Universite Paris VII, Paris, France, assignee. Process for the reduction of metallic compounds by polyols, and metallic powders obtained by this process. US patent 4539041. 1985.
- [58] Chen L-J, Wan C-C, Wang Y-Y. Chemical preparation of Pd nanoparticles in room temperature ethylene glycol system and its application to electroless copper deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;297(1):143-50.
- [59] Jin-Ho C, Yang-Su H, Seung-Wan S. Preparation and magnetic properties of ultrafine SrFe₁₂O₁₉ particles derived from a metal citrate complex. *Materials Letters*. 1994;19(5-6):257-62.
- [60] LaMer VK, Dinegar RH. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*. 1950;72(11):4847-54.
- [61] Marinsek M, Kemperl J, Likozar B, Macek J. Temperature profile analysis of the citrate-nitrate combustion system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008;47(13):4379-86.
- [62] Deganello F, Marc G, Deganello G. Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach. *Journal of the European Ceramic*

- Society. 2009;29(3):439-50.
- [63] 王俞婷. $Mg_4Nb_2O_9$ 相陶瓷填入對低溫共燒陶瓷基板之影響研究. 國立交通大學, 碩士論文. 2006.
- [64] Luo X-J, Zhang B-L, Li W-L, Zhuang H-R. Comparison of aqueous and non-aqueous tape casting of aluminum nitride substrates. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;88(2):497-9.
- [65] Kistler SF, Schweizer PM. *Liquid film coating: scientific principles and their technological implications*: Chapman & Hall 1997.
- [66] Gu Y, Meng G. A model for ceramic membrane formation by dip-coating. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999;19(11):1961-6.
- [67] Rahaman MN. *Ceramic processing*: CRC/Taylor & Francis 2007.
- [68] Scriven LE. *Physics and applications of dip coating and spin coating*. Materials Research Society. 1988;121:717-29.
- [69] Spiers RP, Subbaraman CV, Wilkinson WL. Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface. *Chemical Engineering Science*. 1974;29(2):389-96.
- [70] Tao SW, Irvine JTS. A stable, easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers. *Advanced Materials*. 2006;18(12):1581-4.
- [71] Iwahara H, Yajima T, Hibino T, Ozaki K, Suzuki H. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. *Solid State Ionics*. 1993;61(1-3):65-9.
- [72] Haugsrud R, Norby T. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates. *Nature Materials*. 2006;5(3):193-6.
- [73] Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Principles of instrumental analysis*: Thomson Brooks/Cole 2007.
- [74] Hansen M, Anderko K, Salzberg HW. Constitution of Binary Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*. 1958;105(12):260C-1C.
- [75] Tong J, Matsumura Y. Thin Pd membrane prepared on macroporous stainless steel tube filter by an in-situ multi-dimensional plating mechanism. *Chemical Communications*. 2004(21):2460-1.
- [76] Tong J, Su L, Haraya K, Suda H. Thin and defect-free Pd-based composite membrane without any interlayer and substrate penetration by a combined organic and inorganic process. *Chemical Communications*. 2006(10):1142-4.
- [77] Tong J, Su L, Haraya K, Suda H. Thin Pd membrane on α - Al_2O_3 hollow fiber substrate without any interlayer by electroless plating combined with embedding Pd catalyst in polymer template. *Journal of Membrane Science*.