

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

無電鍍製備鈀系列多元合金薄膜於氧化鋁基材

應用於氫氣分離

Electroless Deposition of Palladium-based
Alloy Membrane on an Alumina Support
for Hydrogen Separation

研究生：李孟翰

指導教授：林 鵬 教授

吳樸偉 教授

中華民國 一百零一年 七月

無電鍍製備鈀系列多元合金薄膜於氧化鋁基材

應用於氫氣分離

Electroless Deposition of Palladium-based

Alloy Membrane on an Alumina Support

for Hydrogen Separation

研 究 生：李孟翰

Student: Meng-Han Li

指 導 教 授：林 鵬 教 授

Advisor: Prof. Pang Lin

吳樸偉 教授

Advisor: Prof. Pu-Wei Wu



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Materials Science and Engineering

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

無電鍍製備鈰系列多元合金薄膜於氧化鋁基材

應用於氫氣分離

研究生：李孟翰

指導教授：林 鵬 教授

吳樸偉 教授



本研究主要是利用無電鍍法沉積鈰合金薄膜於多孔氧化鋁管上，並在高溫環境下作氫氣和二氧化碳分離。陶瓷封裝部分，由熱重分析儀分析在 600°C 去除有機黏合物，並由 SEM 觀察在 1150°C 熱處理後，表面有燒結之現象，最後 GC 測試下沒有發現二氧化碳漏氣，證實本封裝材料及參數可有效作用。

鈰合金薄膜部份選用鈰銀銅鎳多元合金薄膜作透氫材料，在無電鍍於管形基材前，先無電鍍於緻密氧化鋁片上，求得各金屬之最佳鍍膜參數，並分析各成份之金屬合金膜。各成分金屬膜厚度都可控制在 2 μm 左右。600°C 退火過後除了鈰銀銅鎳合金膜出現雜相外，推測鎳銅有二相分離之結果，其而鈰銀、鈰銀銅之金屬膜為均一。退火後膜表面形貌沒有出現破損，但是鈰銀銅、鈰銀銅鎳合金膜表面粗糙度上升，推測主要是銅無電鍍時均勻性成核之結果。各合金膜之成份分析都能約略控制在預期之組成，且可以使用秤重減量法來粗估膜沉積之量。

管形基材部分採用先封裝後鍍膜方式操作，目前以成功製備鈰銀銅鎳多元合金膜於多孔氧化鋁管上，接著將利用氣相層析儀作氣體分離測試。

Electroless Deposition of Palladium-based Alloy Membrane on an Alumina Support for Hydrogen Separation

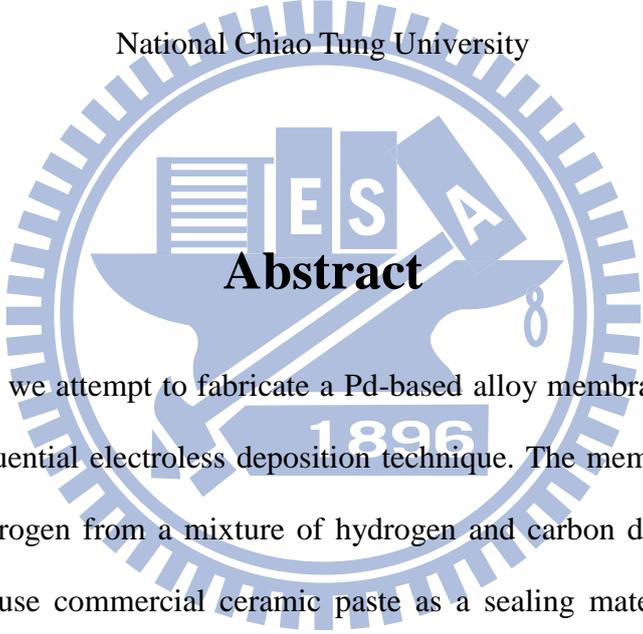
Student: Meng-Han Li

Advisor: Prof. Pang Lin

Prof. Pu-Wei Wu

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

The logo of National Chiao Tung University is a circular emblem with a gear-like outer border. Inside the circle, there is a stylized figure holding a scale and a book. The letters 'E', 'S', and 'A' are prominently displayed in the center. Below the figure, the year '1896' is inscribed. The word 'Abstract' is overlaid on the logo in a bold, black font.

Abstract

In this work, we attempt to fabricate a Pd-based alloy membrane on an alumina support via a sequential electroless deposition technique. The membrane enables the separation of hydrogen from a mixture of hydrogen and carbon dioxide at elevated temperature. We use commercial ceramic paste as a sealing material in which the debinding and sintering temperatures are identified as 600 and 1150 degree Celsius, respectively. From GC results, after proper sealing we attain desirable air tightness at 600 degree Celsius.

The electroless deposition is conducted on a flat alumina disk initially in order to determine suitable processing parameters for targeted alloy composition. Materials characterization such as phase, composition, and morphology are carried out. The PdAg and PdAgCu membranes show homogenous single phase, and the surface

maintains nicely after annealing at 600 degree Celsius. However, the PdAgCuNi membrane behaves differently because of phase separation between Cu and Ni. The roughness is found to increase in PdAgCu and PdAgCuNi as the deposition progresses, a fact that is attributed to the homogenous nucleation of Cu during electroless plating. The expected ratio for Pd-based alloy membrane can be controlled and estimated after careful weight determination.

In addition, we successfully prepare PdAgCuNi alloy membrane on a porous alumina tube after proper sealing and the hydrogen permeation test will be performed shortly.



誌謝

時間像是忘了上鎖的水龍頭，不斷的流逝著，碩士班二年的時間說長不長，說短不短，但也一轉眼地來到了盡頭，回想當初剛面臨研究所時的慌恐與不安，在經歷過二年洗禮及歷練後，現在，我可以很驕傲的說：「我是交大人。」

能完成一件學業，除了靠自己的努力之外，絕大部分還得仰賴一路上伴隨我、幫助我的貴人。首先，我非常感謝我的二位指導教授-林鵬教授及吳樸偉教授，二位教授在我的研究指導上不遺餘力，總是給我方向、推薦好的實驗方法，林鵬教授甚至親自動手設計實驗模具，推薦實驗方式及藥品選擇，使我在實驗方面如魚得水；吳教授特別注重邏輯的訓練，當我遇到瓶頸時，可以先試著推理，再去想解決方法，此外吳教授非常注重學生的英文能力，肯犧牲自己的時間訓練學生英文，實屬難得。二位教授除了關心學生的研究方面外，在生活態度及健康方面也非常注重，不定時的告知我們人生哲學，讓我們除了做研究之外，更能看清自己往後的道路；定期的實驗室腳踏車之旅也讓我們做研究之餘，也能關心自己健康。二位教授對學生非常親合，讓我更能夠勇於的與他們分享無論是實驗上、人生上的種種問題，非常謝謝這二位教授對我的付出，非常榮幸能當您的學生。

此外，非常感謝實驗室學長姐們這二年對我的指導，張玉塵學長、黃苡歡學長、謝逸凡學長在實驗方面總是給我幫助；林勝結學長、張雲閱學長除了教我實驗方法外，也會額外花時間陪我運動；謝育淇學長豐厚的電化學知識，替我解決了不少問題，學長人非常親切，爽朗的笑聲總讓人印象深刻；陳境好學姐在我的無電鍍製程上扮演著非常重要的角色，每當我遇到瓶頸時，學姐總是立刻放下手邊工作與我討論，並推薦我相關的書籍及期刊，讓我受益無窮；廖晨宏學長在 BET 方面對我指導非常多，也很感謝他在我接下材料實驗助教後，對我的教育訓練，順帶一提，他跟我一樣是台南人，與我非常契合，對我非常熱情且親和力十足，讓我很快就適應實驗室的生活。對於 CO₂ 組別的學長姐們我也非常感激，謝謝蔡致芳學長為我們肩負起重責大任，也你離開前也做了非常足夠的交接，使我不至於手足無措，謝謝你總是願意花時間與我討論實驗的種種問題，常常一通電話過去，義不容辭的與我討論，讓我非常感動，感謝你的付出及照顧；我也非常感謝二位學姐周亮余及陳婉瑩教了我許多研究方法，特別感謝陳婉瑩推薦我進來這個實驗室，非常照顧我，大學同學不是白當的。我也要謝謝黃筱琳學姐做事非常細心，把實驗室管理的有條不紊；黃冠傑學長除了教導我研究方法外，也提供了很多職場的倫理、面試的技巧，讓我在進入職場前先做準備，也非常謝謝你時常回交大找我們敘舊；謝謝陳琪學姐在實驗室工作交接上交代非常清楚，讓我可以立即上手。我也要謝謝賴俊翰學長、王儷曄學姐、陳儷尹學姐、陳致源學長、張詠策學長、邱于凡學姐、張立忠學長的教導，雖然在我進來實驗室時，你們都

快離開實驗室了，但是我真的很開心這段時間的相處，特別謝謝賴俊翰學長在學習英文方面給了我很多建議，祝你接下來的博班旅程可以順利；謝謝大小儷學姐及張立忠學長常常回來來看我們，實驗室有了你們更增添的歡樂氣氛。最後要謝謝黃昆平學長，非常照顧我們學弟，除了在研究方面提供方法之外，也會自掏腰包請我們吃飯，讓我倍感溫馨；我也非常謝謝二位博班學姐：張庭瑜學姐及陳菁華學姐，謝謝碩二這一年有你們的陪伴。

除了長輩的指導之外，同儕間互助也相當重要，我非常感謝這二年與我朝夕相處的同學們-邱尊偉、郭哲瑋、許議文及陸意德。尊偉是我進入交大第一個認識的朋友，這二年中，一起合作很多事情，無論是策劃迎新旅行、尾牙主持、具有挑戰性的 CO₂ 計畫報告，過程中難免意見不合，但最終都能達成共識，完成任務，很高興這二年與你合作；哲瑋除了解決我實驗上的難題外，對生活上的疑難雜症也會提供我建議、幫我處理，真的很謝謝你願意幫我處理生活上的瑣事；議文常幫我解決英文及電腦問題，尤其是我的英文，常常都要麻煩你幫我訂正，謝謝你這二年的指導；意德是實驗室的知識家，在大一修課及實驗理論上都幫了我很多，我也非常感動他會額外幫我惡補，讓我在非材料系背景的前提下可以快速的銜接。非常謝謝你們這二年的陪伴。接下來我們都各奔西東，希望大家都有好的發展，美好的未來。

我也非常感謝碩一的學弟妹們，建程、韋霖、柏翰、依叡、雁汝、欣儀、宥閔。建程跟柏翰都要留意實驗室財產，維護實驗室工安的韋霖跟欣儀，負責聯絡大家及會議室預約的雁汝，幫忙採購的依叡及宥閔，謝謝你們這段時間的付出，有你們的分憂解勞，可以讓我更能專心在實驗上面，這段時間辛苦你們了，祝福各位明年可以順利畢業，平順的往下個目標前進。最後，特別感謝韋霖跟建程，謝謝你們在我畢業前夕幫忙 CO₂ 小組的大小瑣事，非常感謝你們在實驗上的幫忙，我也私心希望 CO₂ 小組可以更壯大，大家加油！

剛進實驗室的延璋、萱維、晟瑋、孫佑、詠民，雖然我們相處時間不長，但這段時間下來，覺得大家都是很好相處的人，對於實驗室向心力也很足夠，希望大家能把握這二年的時間，充分學習，遇到困難時可以彼此討論、解決，相信你們會獲得很多，預祝各位二年後豐收滿載，順順利利。

我也要謝謝我的口試委員-方冠榮教授，千里迢迢從成大參加我的口試，並從中給我很多寶貴意見及想法，因為您的建議，讓我的研究更臻完美，謝謝您。謝謝陳境好學姐、廖晨宏學長、呂佳凌學姐、張博學學長、羅登元學長、劉育成學長分別對我的材料分析儀器訓練，使我能分析我的樣品後，做出最好的改進；謝謝電物所的 lido、金城甫、彭彭、小開、常臨在我做實驗之餘還能約我一起運動健身、抒發情緒，希望你們未來也有好的發展。

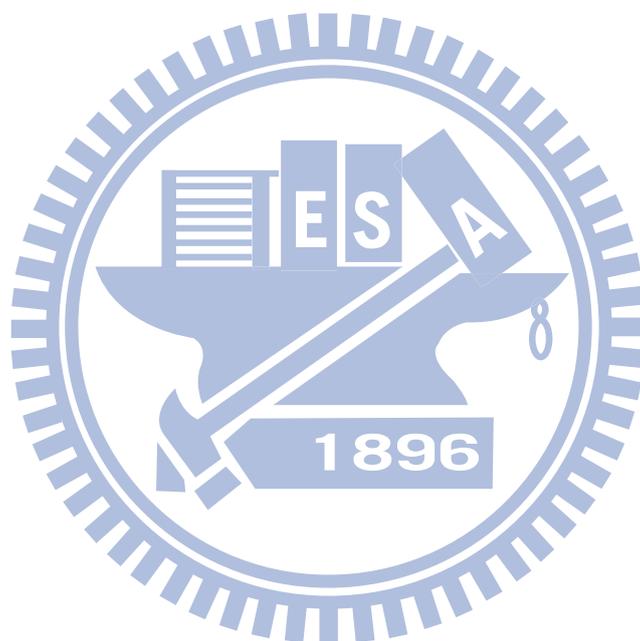
最後我要非常鄭重感謝我的家人，每當實驗不順、遇到瓶頸、心浮氣躁、毫無思緒時，瞬間的念頭就是「回家吧!」，一個暫時喘息的避風港。謝謝我的家人總是給我鼓勵，不間斷的加油打氣，每當回家之後身體裡總是滿滿的能量，預備前往新竹再戰!在經濟上的也是毫無保留地支助，使我能無後顧之憂的專心在課業上。謝謝我的家人，總是能包容我的脾氣，肩負我的經濟重擔，不吝嗇地給我鼓勵，使我在碩士班生涯可以一帆風順。

時光匆匆，倏忽即逝，在交大二年的碩士班生涯過去了，非常感謝交大能給我那麼好的研究環境，在高手雲集的環境下切磋過後，才知道自己其實很渺小，因此不斷前進是我唯一的使命，即使離開了交大，我也必保持著交大「知新致遠、崇實篤行」之精神，繼續往下個人生目標邁進。

李孟翰

二零一二年七月

於國立交通大學



目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
誌謝.....	iv
目錄.....	vii
表目錄.....	x
圖目錄.....	xi
第 1 章 緒論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究動機.....	2
第 2 章 文獻回顧.....	3
2.1 氫氣分離與純化.....	3
2.1.1 鈀金屬之氫氣分離膜簡介.....	3
2.1.2 金屬透氫傳導機制.....	4
2.1.3 鈀合金複合薄膜製程.....	7
2.1.4 基材之要求與選擇.....	9
2.2 鈀膜之性質與無電鍍製程.....	11
2.2.1 鈀膜氫脆化現象與合金選擇.....	11
2.2.2 鈀膜及其合金之無電鍍製程.....	14
2.2.2.1 基材之敏化與活化.....	14
2.2.2.2 無電鍍簡介.....	14
第 3 章 實驗方法與步驟.....	15

3.1 實驗藥品與儀器	15
3.1.1 實驗藥品與氣體	15
3.1.2 實驗分析儀器	17
3.2 實驗流程	18
3.2.1 基材為氧化鋁片實驗示意圖	19
3.2.2 基材為氧化鋁管實驗示意圖	20
3.3 氧化鋁基材前處理	21
3.3.1 氧化鋁基材之清洗	21
3.3.2 氧化鋁基材之敏化及活化	21
3.4 陶瓷封裝製程	22
3.4.1 封裝材料定性分析	22
3.4.1.1 熱重分析儀分析	23
3.4.1.2 SEM 表面分析	23
3.4.2 封裝方法及步驟	23
3.4.3 封裝材料漏氣測試	24
3.5 金屬無電鍍製程	24
3.5.1 無電鍍法製備鈀膜	26
3.5.2 無電鍍法製備鈀銀合金膜	26
3.5.3 無電鍍法製備鈀銀銅合金膜	26
3.5.4 無電鍍法製備鈀銀銅鎳合金膜	27
3.6 氣體測試及分析	29
3.6.1 氣體分離整體裝置設計圖	29
3.6.2 各氣體檢量線建立	30

3.6.3 漏氣測試	31
3.6.4 氫氣測試	32
第 4 章 實驗結果與討論.....	33
4.1 封裝材料性質分析	33
4.1.1 封裝材料 TGA 分析	33
4.1.2 封裝材料不同燒結溫度之 SEM 分析	34
4.1.3 封裝材料之 GC 漏氣測試.....	35
4.2 鈀膜於緻密氧化鋁片之無電鍍製程	40
4.2.1 無電鍍時間及鍍液濃度對鈀膜厚之影響	40
4.2.2 退火溫度對表面形貌之影響	42
4.2.3 鈀膜於氫氣下退火後之 XRD 分析.....	44
4.3 鈀銀膜於緻密氧化鋁片之無電鍍製程	45
4.3.1 無電鍍時間對銀膜沉積量之影響	45
4.3.2 鈀銀膜於氫氣下退火前後之 XRD 分析.....	47
4.3.3 鈀銀膜於氫氣下退火前後之 SEM 分析	49
4.3.4 鈀銀膜於氫氣下退火後之 EDS 分析	51
4.4 鈀銀銅膜於緻密氧化鋁片之無電鍍製程	53
4.4.1 無電鍍時間對銅膜沉積量之影響	53
4.4.2 鈀銀銅膜於氫氣下退火前後之 XRD 分析.....	55
4.4.3 鈀銀銅膜於氫氣下退火前後之 SEM 分析	57
4.4.4 鈀銀銅膜於氫氣下退火後之 EDS 分析	59
4.5 鈀銀銅鎳膜於緻密氧化鋁片之無電鍍製程	61

4.5.1 無電鍍時間對鎳膜沉積量之影響	61
4.5.2 鈦銀銅鎳膜於氫氣下退火前後之 XRD 分析	63
4.5.3 鈦銀銅鎳膜於氫氣下退火前後之 SEM 分析	64
4.5.4 鈦銀銅鎳膜於氫氣下退火後之 EDS 分析	65
4.6 鈦合金膜於氧化鋁管型基材之特性分析及氣體測試	68
4.6.1 管形基材之封裝	68
4.6.2 鈦銀銅鎳合金膜	68
4.6.2.1 表面形貌分析	68
4.6.3 氣體測試	71
第 5 章 結論.....	73
第 6 章 未來方向.....	74
第 7 章 參考文獻.....	75
表 3.1 實驗藥品清單.....	15
表 3.2 實驗氣體清單.....	16
表 3.3 實驗材料清單.....	16
表 3.4 鹼液配方及操作條件.....	21
表 3.5 敏化液配方及操作條件[45].....	22
表 3.6 活化液配方及操作條件[45].....	22
表 3.7 鈦無電鍍液配方及操作條件[46].....	27
表 3.8 銀無電鍍液配方及操作條件[46].....	28

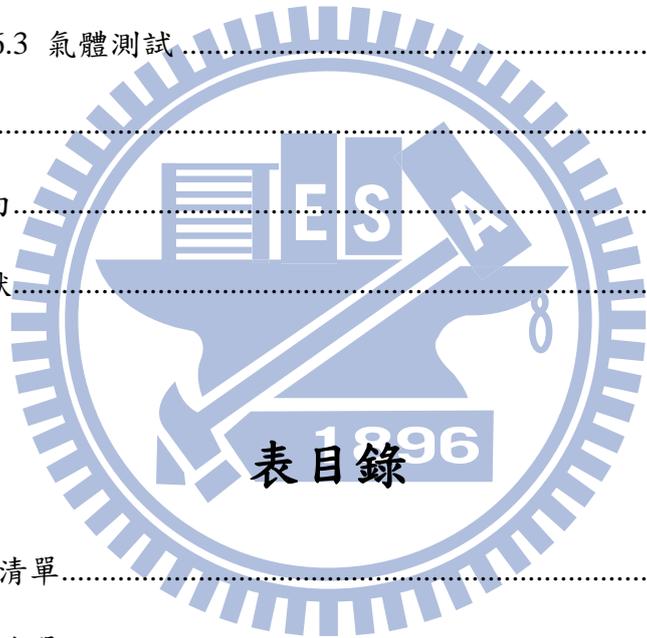


表 3.9 銅無電鍍液配方及操作條件[47-49].....	28
表 3.10 鎳無電鍍液配方及操作條件[50, 51].....	28
表 3.11 封裝漏氣測試條件.....	31
表 3.12 各種氣體測試條件.....	32
表 4.1：由秤重減重法預估不同銀無電鍍時間之鈮、銀重量比.....	52
表 4.2：由秤重減重法預估不同銅無電鍍時間之鈮、銀、銅重量比.....	60
表 4.3：由秤重減重法預估不同鎳無電鍍時間之鈮、銀、銅、鎳重量比.....	66

圖目錄

圖 1.1 氣化複循環發電系統示意圖[1].....	2
圖 2.1 氫氣於金屬中之傳導機制[4].....	5
圖 2.2 各種金屬於各溫度之透氫能力圖[10, 17].....	6
圖 2.3 Force-flow CVD 操作示意圖[4, 19].....	7
圖 2.4 濺鍍法之實驗示意圖[4, 21].....	8
圖 2.5 電鍍法實驗示意圖[23].....	9
圖 2.6 補洞材料顆粒大小與基材孔隙大小之效應 [29].....	10
圖 2.7 不同溫度及氫氣壓力之氫於鈮之溶解度相圖[4].....	11
圖 2.8 室溫下相變化晶格差異與鈮銀鎳組成關係圖[4].....	12
圖 2.9 不同鈮合金含量對透氫率之影響[11].....	13
圖 3.1 實驗步驟總流程圖.....	18
圖 3.2 氧化鋁片為基材之實驗步驟流程圖.....	19
圖 3.3 氧化鋁管為基材之實驗步驟流程圖.....	20

圖 3.4 封裝專用模具圖.....	24
圖 3.5 氧化鋁管形基材置入無電鍍裝置圖.....	25
圖 3.6 實驗裝置平面示意圖.....	29
圖 3.7 實驗裝置實際圖.....	30
圖 3.8 檢量線實驗裝置平面示意圖.....	31
圖 3.9 漏氣測試實驗裝置平面示意圖.....	32
圖 4.1 封裝材料之 TGA 分析圖	34
圖 4.2 封裝材料於不同溫度下燒結後之 SEM 圖	35
圖 4.3 塗佈封裝材料之陶瓷管對接後經高溫燒結後成品圖.....	36
圖 4.4 封裝材料經燒結後於 25°C 之二氧化碳漏氣測試圖	37
圖 4.5 封裝材料經燒結後於 600°C 之二氧化碳漏氣測試圖	38
圖 4.6 封裝材料經燒結後於 25°C 之氮氣漏氣測試圖	39
圖 4.7 鈮無電鍍時間及鍍液濃度與膜厚之關係圖.....	40
圖 4.8 使用聯胺濃度 0.005 M 於不同時間下鈮無電鍍之 SEM 側視圖.....	41
圖 4.9 鍍液體積與無電鍍面積比 12.5 ml/cm ² 之 4 小時鈮無電鍍 SEM 側視圖 ..	42
圖 4.10 不同鈮無電鍍時間退火前之 SEM 俯視圖	43
圖 4.11 不同鈮無電鍍時間於 950°C 退火後之 SEM 俯視圖	44
圖 4.12 鈮膜/氧化鋁退火前後之 XRD 圖	45
圖 4.13 銀無電鍍時間與膜厚之關係圖.....	46
圖 4.14 不同銀無電鍍時間於 1 μm 鈮膜之 SEM 側視圖	47
圖 4.15 銀無電鍍 2 小時所得之鈮銀膜熱處理前後之 XRD 圖	48
圖 4.16 銀無電鍍 8 小時所得之鈮銀膜熱處理前後之 XRD 圖	49

圖 4.17 不同銀無電鍍時間於 1 μm 鈀膜退火前之 SEM 俯視圖	50
圖 4.18 不同銀無電鍍時間於 1 μm 鈀膜退火後之 SEM 俯視圖	51
圖 4.19 銀無電鍍時間 8 小時退火後之 EDS 圖	52
圖 4.20 銅無電鍍時間與膜厚之關係圖	54
圖 4.21 不同銅無電鍍時間於 1.2 μm 鈀銀膜後之膜厚 SEM 側視圖	55
圖 4.22 銅無電鍍 4 小時所得之鈀銀銅膜熱處理前後之 XRD 圖	56
圖 4.23 銅無電鍍 8 小時所得之鈀銀銅膜熱處理前後之 XRD 圖	57
圖 4.24 不同時間銅無電鍍於鈀銀膜之退火前 SEM 俯視圖	58
圖 4.25 不同時間銅無電鍍於鈀銀膜之退火後 SEM 俯視圖	59
圖 4.26 銅無電鍍時間退火後之 EDS 圖	60
圖 4.27 鎳無電鍍時間與膜厚之關係圖	62
圖 4.28 不同鎳無電鍍時間於鈀銀銅膜後之膜厚 SEM 側視圖	62
圖 4.29 鎳無電鍍 1 小時所得之鈀銀銅鎳膜熱處理前後之 XRD 圖	63
圖 4.30 不同時間鎳無電鍍於鈀銀銅膜之退火前 SEM 俯視圖	64
圖 4.31 不同時間鎳無電鍍於鈀銀銅膜之退火後 SEM 俯視圖	65
圖 4.32 銅無電鍍時間退火後之 EDS 圖	67
圖 4.33 為氧化鋁管行基材封裝後成品圖	68
圖 4.34 多孔氧化鋁管無電鍍鈀、銀、銅、鎳後之退火前後成品圖	69
圖 4.35 多孔氧化鋁基材無電鍍鈀、銀、銅、鎳經退火後之 SEM 俯視圖	70
圖 4.36 多孔氧化鋁基材之 SEM 俯視圖	70
圖 4.37 多孔氧化鋁基材無電鍍鈀、銀、銅、鎳之 SEM 側視圖	71
圖 4.38 二氧化碳漏氣測試圖	71

第1章 緒論

1.1 研究背景

科技的進步，隨之而來的是人們對於能源之需求也大幅提高，目前主要能源供給來源仍是以石化燃料為主，但石化能源有朝一日會消耗殆盡，近幾年來，國際原油價格逐年提高，使得人們不得不去發展其他替代能源，其中，氫能廣受人們矚目，因其產物為無污染的水，是具有發展潛力之替代能源之一。

除此之外，使用石化燃料也伴隨著大量二氧化碳之排放，造成近年來溫室效應日益嚴重，因此除了上述發展無污染之替代能源之外，減碳也成為了當今最重要的議題。

整合氣化複循環發電系統(Integrated Gasification Combine Cycle, IGCC)具有高能源轉化之效率，淨發電效率達 40%。此發電系統是將煤炭在氣化爐還原氣氛下，將煤炭轉成合成氣(Syngas)，其主要產物為二氧化碳及氫氣，若能將二者氣體分開收集的話，即可避免二氧化碳逸散於大氣中造成溫室效應，氫氣則可以做燃料電池之動力來源。目前國際上正積極發展之淨煤發電技術，無論從技術未來應用發展潛力、能源效率及環保性能都非常高，預期未來將被國內推廣應用。圖 1.1 為氣化複循環發電系統示意圖。

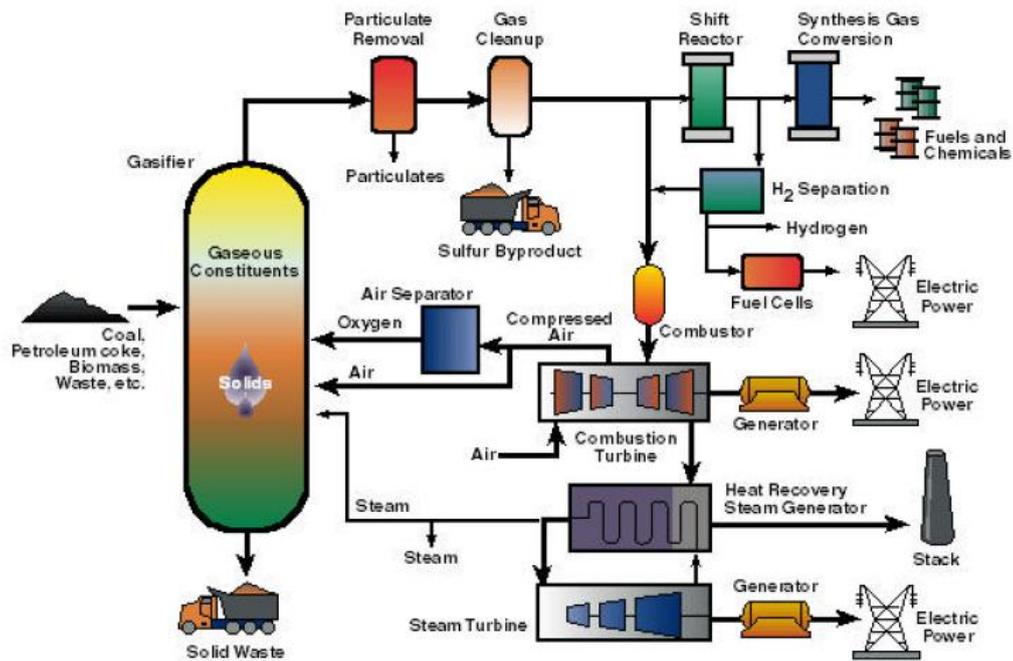


圖 1.1 氣化複循環發電系統示意圖[1]

1.2 研究動機

在氫氣分離膜領域中，主要仍以鈀為主，先前的研究中，在鈀膜中添加其他金屬除了可以減低成本、抑制毒化之外，也可以增加透氫率，只是大多數鈀合金薄膜都是以雙元合金為主，如鈀銀合金、鈀銅合金等，只有少數研究團隊研發出三元合金薄膜，Uemiya 已成功利用無電鍍法製備鈀銀鈦三元合金薄膜，且透氫率比純鈀、鈀銀合金膜來的高[2]；Ryi 也利用濺鍍法成功製備了鈀銅鎳三元合金薄膜，其膜之透氫率比起純鈀膜高出 3 到 4 倍[3]，就種種現象來看，鈀三元合金膜似乎比雙元合金膜更好，因此本研究嘗試利用無電鍍法製備鈀四元合金薄膜，作為氫氣分離之應用，與文獻比較並驗證其可行性。本研究材料的選用是比照文獻常用之鈀銀銅合金，第四個組成選擇鎳，原因在於鎳具有氫氣催化效果，可加快氫氣分解成氫原子，另外鎳也具備將氫原子變成氫質子與電子之能力，可提供額外之氫離子來源，若未來與陶瓷導氫材料結合，將可形成新穎之質導陶瓷金屬複合薄膜，在陶瓷導氫離子、金屬導氫原子及電子之雙通道運作下，預估可有更好之透氫率。

第2章 文獻回顧

2.1 氫氣分離與純化

關於氫氣的分離(separation)及純化(purification)技術，目前最常見的有四種方式，分別是吸附法(adsorption)、溶劑吸收法(solvent absorption)、低溫回收法(cryogenic recovery)及薄膜分離法(membrane separation)[4]。

吸附法可分為物理吸附(Physisorption)及化學吸附(Chemisorption)。物理吸附的原理是吸附體藉由凡德瓦爾力(Van Der Waals Force)而附著在物體表面，由於凡德瓦爾力在分子間作用力小，吸附能較小，因此吸附體容易脫附。化學吸附涉及到原子間的電子轉移，吸附體與物體間的吸附能大，因此脫附能需要較高的能量。利用不同吸附劑的特性結合不同的分離程序可依序分為，變壓吸附法(Pressure Swing Adsorption, PSA)、變溫吸附法(Temperature Swing Adsorption, TSA)及變電吸附法(Electrical Swing Adsorption, ESA)，其中 PSA 已經被廣泛的應用於化學工業之中，氫氣分離後的純度可達到 99.99 mol% [5]。溶劑吸收法是利用溶解度原理的一種物理吸收法，常應用於較高濃度氣體的分離，因為氣體溶在水中會放熱，因此在高溫中氣體溶解度會下降，因此在高溫下作氣體分離時較不適合。低溫回收法也是受溫度控制，必須在低溫才能有效的分離，於應用上限制較多。

跟上述三種方法比較下來，薄膜分離法是一種限制較少的分離技術，此方法具有低操作成本、節能、操作簡單方便、高能源效率等優點[6]，除此之外，薄膜可以大規模的製備，也可與其他產業技術作結合，是工業上不可或缺的分離技術。但其缺點在於薄膜的耐久性較差，而造成往後分離效率不高，必須使用二階段以上的分離程序才可達到一定的分離效率。另外薄膜對氫氣的化學穩定性、機械穩定性及熱穩定性都須考慮。

2.1.1 鈰金屬之氫氣分離膜簡介

法國學者 Deville 等人，在 1863 年首先發現氫氣可經由擴散通過鈰金屬[7-9]，而在 1866 年英國學者 Graham 發現加熱之鈰金屬也具有透氫效果[9]，雖然後來仍有發現氫氣對鎳、鉑、等金屬有溶解度，且也可被拿來做氫氣分離應用，但相對於鈰而言，其溶氫量都是小於鈰，在低於 1400°C 時，鈰都具有最大的溶氫量

[10]，因為這個特性也開啟了鈳系列薄膜於氫氣分離領域的應用。

2.1.2 金屬透氫傳導機制

金屬透氫的程序如何進行?在1951年科學家Barrer的研究中指出氫氣於金屬中擴散機制是一個多步驟的機制[11]。可分為7個步驟，如圖2.1所示。

1. 外在擴散:

氫氣分子受自由能影響，會由高濃度往低濃度擴散，達到平衡為止，因此會接近金屬表面。

2. 吸附並分解:

氫氣分子在金屬表面進行可逆的化學吸附 (reversible dissociative chemisorption)，並且受金屬的催化作用而分解成氫原子。

3. 溶解:

分解後之氫原子溶入金屬中。

4. 內部擴散:

氫氣原子因兩端氫原子濃度差異，造成自由能不同的影響，而由高自由能往低自由能驅使而擴散至另一端。

5. 再結合:

氫原子再度結合成氫分子。

6. 脫附:

氫氣分子從金屬表面離開。

7. 外部擴散:

脫附後之氫分子再度受自由能影響而遠離金屬表面。

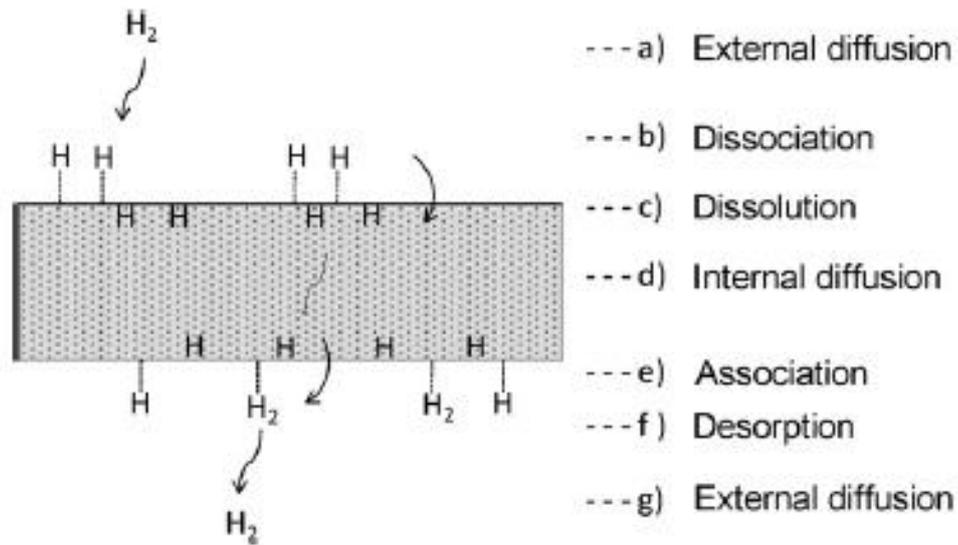


圖 2.1 氫氣於金屬中之傳導機制[4]

由上述機制可知，氫氣的透氣通量與氫氣在金屬膜中的擴散係數、氫氣二端的壓力差、薄膜厚度、金屬對氫的溶解量有關。故氫氣之透氣通量(J)可用 Fick's first law (2.1) 來表示:

$$J=(\rho/L)\times(P_h^n - P_l^n) \quad (2.1)$$

其中， ρ 是氫氣之滲透係數(hydrogen permeability)， n 為壓力指數，此數值通常介於 0.5-1 之間， P_h^n 、 P_l^n 分別表示進氣端(高壓端)及滲透端(低壓端)的氣體分壓。若透氫的速率決定步驟為氫氣表面的吸附及脫附速率時，則 n 值=1，稱為表面限制(surface control)，氫氣的滲透通量與其分壓成正比；若速率決定步驟為氫原子在金屬中的擴散速率時，則 n 值=0.5，稱為擴散限制(diffusion control)，氫氣的滲透通量與其分壓的平方根成正比，又稱為 Sievert's law，如式子(2.2)所示:

$$J=(\rho/L)\times(P_h^{0.5} - P_l^{0.5}) \quad (2.2)$$

$$\rho= D\times S \quad (2.3)$$

由式子(2.3)可知， ρ 為 D 與 S 的乘積， D 與 S 分別為氫原子在金屬中的擴散係數及溶解度，此二係數會隨著溫度及金屬膜之組成而改變，擴散係數 D 與粒子的動能相關，在高溫時粒子具有較高的動能，因此擴散係數較高；而溶解度 S 正好相反，氣體分子溶於金屬中是放熱反應[12]，因此溫度越高越不利溶解，故

溶解度降低，另一說法是因為分子動能大，不容易被束縛在固體表面。另外組成也是影響 ρ 的因素，以鈀銀合金為例，因為銀原子之晶格比鈀原子大，故添加銀於鈀金屬中時，可以撐大鈀金屬的晶格，造成晶格體積變大，使整體的溶氫量增加，但也因為晶格擴大而使氫原子之擴散係數降低[13]，故整體的氣體流量為溶解度與擴散的競爭。

關於壓力指數 n 值，也有學者探討，Holleck[14]發現在鈀膜之膜厚達 1 mm 時，所得到之 n 值為 0.5。Hurlbert[15]也發現當膜厚在 25-154 μm 間時，其 n 值為 0.68，他認為此現象與氫氣在鈀膜表面吸附與氫原子在鈀膜裡面擴散都有關。Ilias[16]之研究中顯示當氫氣通過厚度為 8.5 μm 之鈀膜時，其 n 值為 0.778;而厚度為 12 μm 之鈀膜時， n 值為 0.501，因此他們認為 n 值接近 0.5 時，代表擴散限制越顯著；而當膜越薄，表面氫氣溶解之過程成了影響氫氣滲透速度之關鍵，理論上 n 值會接近 1。綜合上述，若不考慮基材因素或鍍膜技術，膜厚越厚，理論上 n 值越接近 0.5，表示速率決定步驟在於氫原子在膜中之擴散；反之，膜厚越薄，表示速率決定步驟在於氫氣分子在膜表面之反應， n 值會接近 1。

由圖 2.2 可知只有鈳、鈳、鈳其透氫率與溫度成反比，表示其表面反應影響大於內部擴散；另外在 550°C 以下時，鈳、鈳、鈳、鈳都具有非常好之透氫能力，但再比較下來，鈳、鈳及鈳之透氫效果都具有比鈳更好，目前卻只有鈳被廣泛應用，主要原因在於鈳在 200°C 左右會跟二氧化碳反應，因此不適用於氣體分離系統；而鈳容易氧化變成五氧化二鈳，此物質有劇毒；而鈳質地硬、熔點高，因此不易加工、鍍膜。

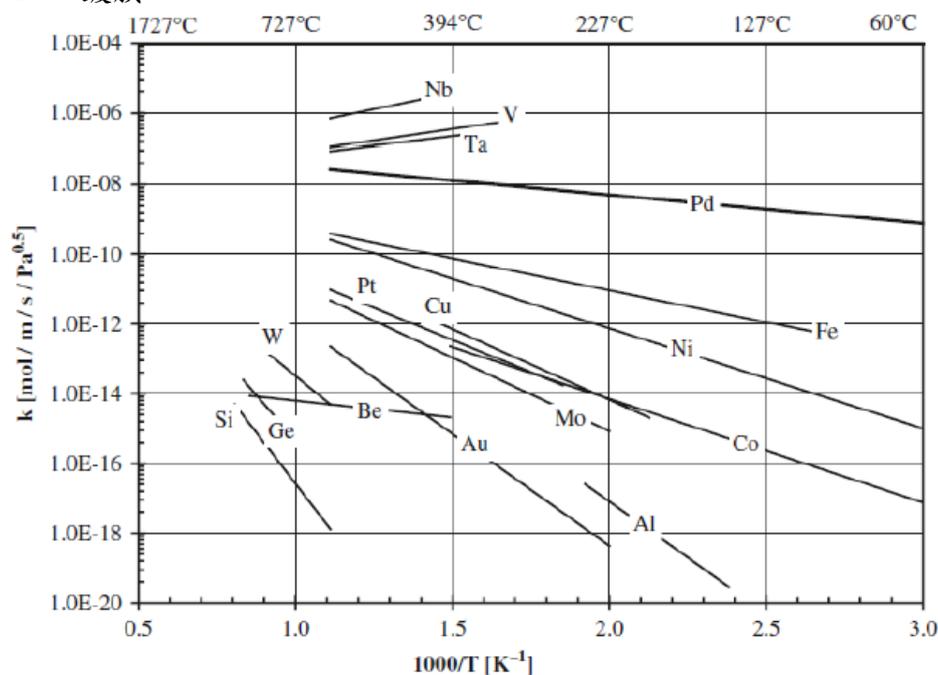


圖 2.2 各種金屬於各溫度之透氫能力圖[10, 17]

2.1.3 鈀合金複合薄膜製程

目前已有很多種方式來製備鈀或其合金複合薄膜，常見之製程有化學氣相沉積法、物理氣相沉積法、電鍍法、溶膠凝膠法及無電鍍法。

1. 化學氣相沉積法(CVD)

以金屬薄膜來說，其原理是利用一種或多種易揮發性之前驅鹽，在載流氣體通過反應源時，讓反應源之飽和氣體產生化學反應，前驅鹽因受分解而產生金屬原子，進而沉積在基材表面，目前常用之載流氣體為氫氣。最早被報導使用此方法製備鈀膜的是 Ye[18]，他使用氯化鈀當作前驅鹽，將鈀膜沉積在氧化鋁片上。

而在 2005 年，Itoh[19]使用 Force-flow CVD 將鈀膜鍍在管形基材上，其鈀膜厚度約 2-4 μm ， H_2/N_2 之選擇比可達 5000。CVD 法之優點在於可製備厚度小於 2 μm 之薄膜，且厚度掌控非常精準，在工業界常用此技術製備薄膜，但其缺點在於所沉積上的膜之前驅鹽必須要有揮發性及熱穩定性，且純度要高，製程之環境要求非常嚴謹，因此操作之成本也較其他製程高。圖 2.3 為 Force-flow CVD 操作示意圖。

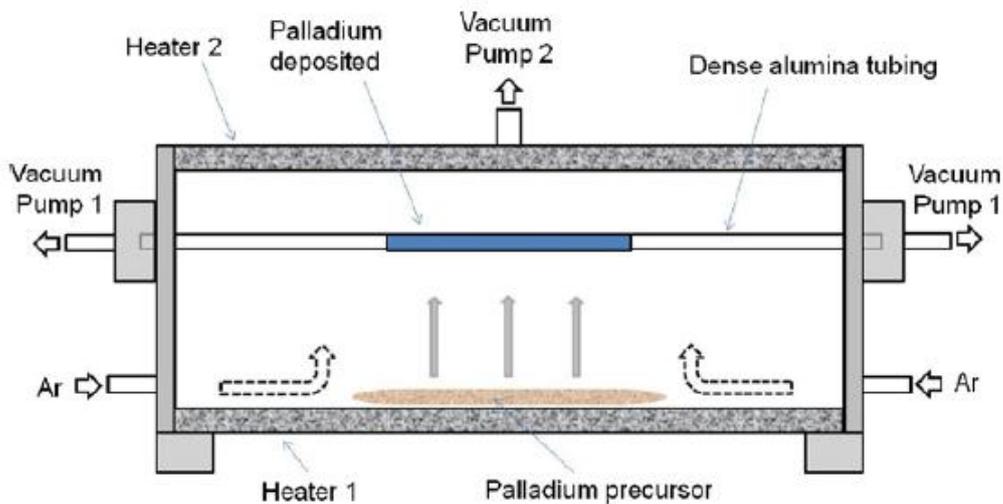


圖 2.3 Force-flow CVD 操作示意圖[4, 19]

2. 物理氣相沉積法(PVD)

物理氣相沉積法與化學氣相沉積法相似，差別在沒有化學分解過程。此技術原理是在真空條件下，利用加熱、電子束撞擊、離子束撞擊或電弧熔融之方式將材料氣化後，再於基材表面沉積膜。常見之方式為熱蒸鍍與濺鍍。熱蒸鍍是利用

材料在真空條件下加熱，使其氣化後因為動能上升而往基材方向擴散，因為基材溫度較低，氣化之材料會冷凝於基材表面形成薄膜；濺鍍是施加高電壓於濺鍍槍引發輝光放電效應，讓腔體內之氬氣受電子撞擊形成氬氣離子，氬氣離子受電場作用撞擊靶材後，使靶材之分子飛出而在基材上沉積，形成薄膜，文獻上 Liu[20] 已使用此方法沉積 100 nm 之鈮膜於多孔鎳基材上。PVD 技術與本研究使用無電鍍比較起來，此方法較能控制薄膜組成及厚度，但需要高真空之環境，因此設備成本也相對的高。圖 2.4 為濺鍍法之實驗示意圖

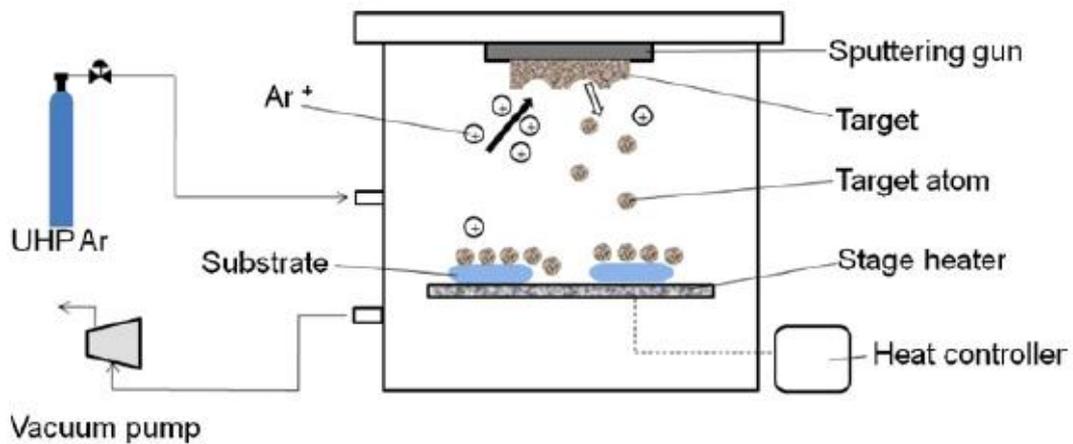


圖 2.4 濺鍍法之實驗示意圖[4, 21]

3. 電鍍法(EPD)

電鍍法是一種電化學沉積方法，涉及氧化還原反應，欲鍍物放在陽極，基材則放置陰極，欲鍍物氧化後形成金屬離子，金屬離子在液相中受到電場作用而向陰極移動，最後在陰極被還原後形成金屬而沉積在基材上。Hsieh 也利用電鍍法製備鈮複合薄膜[22]。電鍍法之優點在於設備簡單，且只要控制好電流大小及電鍍時間，即可鍍上預期之膜厚，然而其缺點在於基材的限制，基材必須要能夠導電或者須沉積一層導電層才能操作。圖 2.5 為電鍍法實驗示意圖。

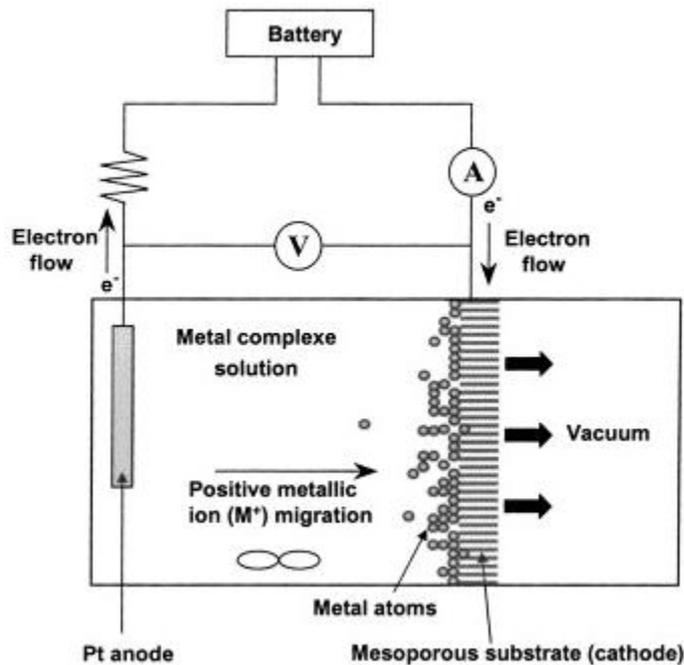


圖 2.5 電鍍法實驗示意圖[23]

4. 溶膠凝膠法(Sol-Gel)

此技術是將粒徑大小約 10-100 Å 的膠體粒子均勻的分散在溶液中，除了粒子本身之布朗運動外，粒子表面會受溶液之酸鹼性影響，產生電雙層作用，因此不會沉降下來，此稱為 Sol。而膠體粒子受到連續之水合及縮合反應後，流動性會下降，形成半固態之物質，此時稱為 Gel。薄膜之製備常利用浸入塗佈法(Dip-coating)、噴霧法(Spray-coating)以及旋轉塗佈法(Spin-coating)等。

5. 無電鍍法:

於 2.2.2 介紹。

2.1.4 基材之要求與選擇

一般用於鈮複合膜之基材之選擇，必須要有下列幾種特性:

1. 化學穩定性高
2. 熱穩定性高
3. 機械强度高

4. 高孔隙度或高質導率

5. 價格低廉

因此基材主要可分為陶瓷材料及金屬材料，陶瓷材料之優點為兼具熱及化學穩定性，機械強度也高，其代表為多孔之氧化鋁；金屬材料因為加工性佳，且其熱膨脹係數與金屬膜接近，因此與金屬膜間黏合性較好，常見金屬基材為多孔不鏽鋼管，但因為金屬基材在高溫會與金屬膜發生互擴散效應(Inter diffusion-effect)，因此在鍍膜前必須先長一層氧化層當作阻抗層(Barrier layer)，目前阻抗層材料有使用氧化鉻[24]，或者直接在基材在空氣中加熱使成金屬氧化物[25, 26]。

基材之性質，如表面粗糙度、孔隙大小、孔隙率等因素也會影響到鍍膜之品質，若基材表面孔隙或粗糙度大，則需要有更厚之膜來覆蓋，才能降低漏氣率，Yolcular 及 Olgun 已使用無電鍍法在多孔氧化鋁管上鍍上鈀膜，其厚度為 $9\ \mu\text{m}$ ，在 375°C 時， H_2/N_2 之選擇比為 5500[27]，而 Ma 也在多孔不鏽鋼管上鍍上 $19.1\ \mu\text{m}$ 厚之鈀銅合金膜，在 450°C 更是沒有發現氫氣漏氣[28]，雖然增加膜厚可以有效的減少漏氣量，但花費成本也高，因此，在鍍金屬膜之前，可以針對基材之表面孔隙結構加以修飾及改質。

關於基材表面改質之研究，Oyama[29]指出可在基材上多加一層緩衝層來降低表面粗糙度，補洞材料之顆粒大小與基材表面孔隙大小相關，如圖 2.6 所示，補洞材料如果大於基材表面之孔隙時，並無法有效完全覆蓋孔洞，若補洞材料顆粒小於基材表面之孔隙時，也會有膜破損而滲透氣體，因此最理想之方式為按照補洞材料之顆粒大小，由大至小循序的覆蓋基材，將可以達到完整且均一的覆蓋。補洞材料方面，Ma 是使用氧化鋁漿料塗佈在多孔不鏽鋼基材表面，其鈀合金膜厚可以減少至 $10\ \mu\text{m}$ [30]。

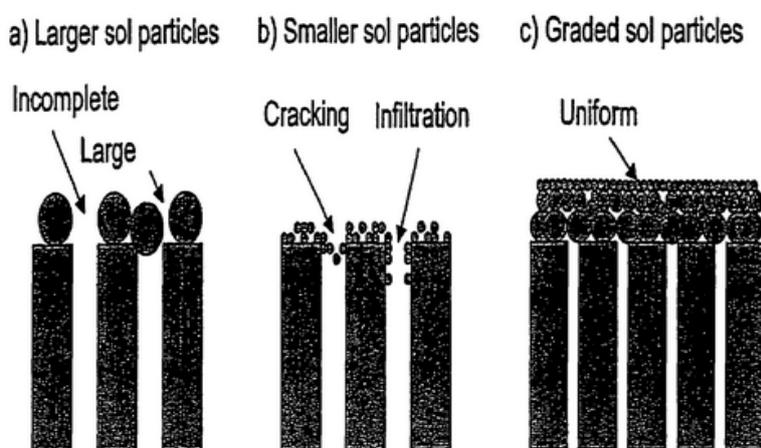


圖 2.6 補洞材料顆粒大小與基材孔隙大小之效應 [29]

2.2 鈀膜之性質與無電鍍製程

2.2.1 鈀膜氫脆化現象與合金選擇

儘管純鈀膜具有非常好之透氫效果，但在氣體分離方面還是有些先天上的問題：

1. α - β 相變化：

由圖 2.7 可知，當溫度低於 298°C、氫氣壓力 20 大氣壓以下時，鈀隨著溶氫量的增加會從原本之 α 相逐漸轉成 β 相，雖然二相皆為 FCC 結構，其晶格常數卻不一樣，室溫下的 α 相晶格常數為 0.389 nm，而 β 相為 0.410 nm[31]，當鈀膜於不同之溫度、氫氣壓力反覆操作時，鈀膜會產生相變化，體積的膨脹或收縮都會造成晶格扭曲，導致膜破損而漏氣。

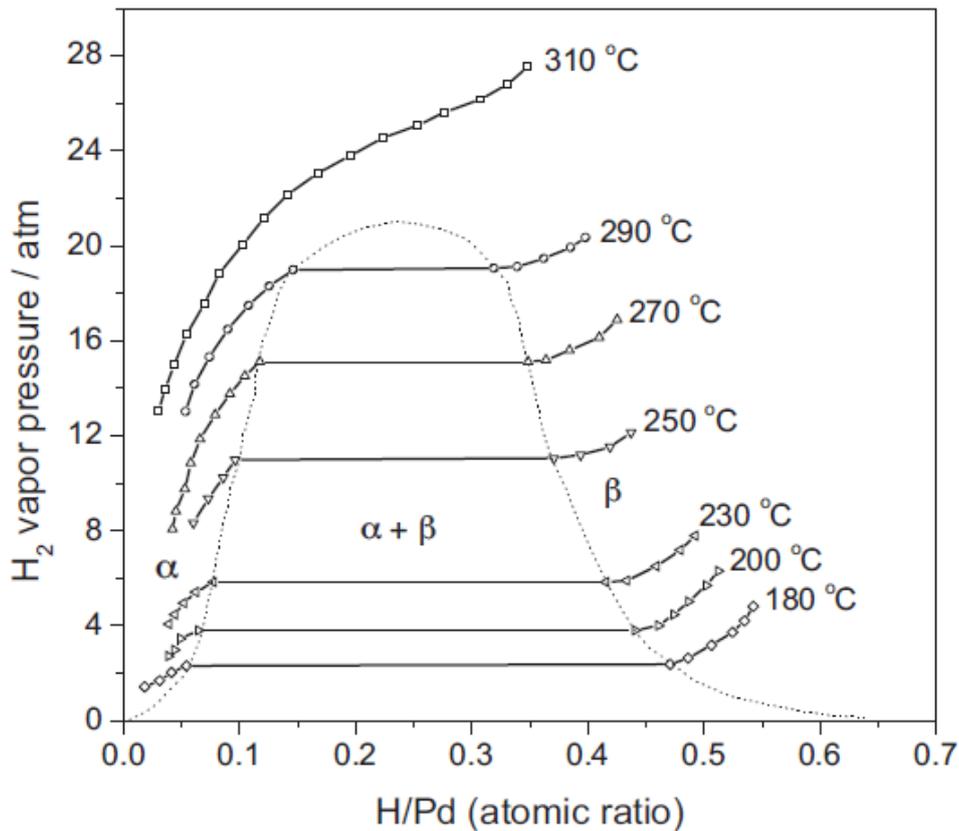


圖 2.7 不同溫度及氫氣壓力之氫於鈀之溶解度相圖[4]

2. 鈀膜氫脆化:

當鈀膜持續的曝露在氫氣氣氛中時，會失去其原本金屬延展性，稱作氫脆化，此現象會讓膜出現裂損，造成漏氣[32]。

3. 鈀膜毒化:

若鈀膜操作在含有 CO、H₂S 環境之下，將會使鈀膜不具有透氫效果，此稱為鈀膜毒化現象[33]。以 H₂S 為例，鈀易在表面與 H₂S 反應成 Pd₄S，然而 Pd₄S 不具有透氫效果，且又會佔據鈀膜表面氫氣催化之位置，造成整體之流量降低，Miller 研究指出，在含有 1000 ppm 之 H₂S 環境下，其透氫率為純氫氣的十分之一[34]。

Uemiya、Bryden、Jun 等人分別發現添加銀、鐵、鎳與鈀形成合金，可以有效的解決上述純鈀膜之問題[35-37]。

針對鈀膜 α - β 相變化問題，Uemiya[38]提出若添加 1B 族晶格較鈀大之金屬時，可以降低其操作溫度。例如在鈀加入銀形成鈀銀合金時，因為銀之晶格常數比鈀大，因此溶入鈀中可以撐大鈀之晶格至 0.396 nm，相變化時晶格差異變小，因此膜破損可降低，尤其若銀添加至 23 wt% 時，其操作溫度可降至室溫[39]。圖 2.8 為室溫下相變化晶格差異與鈀銀鎳組成關係圖。

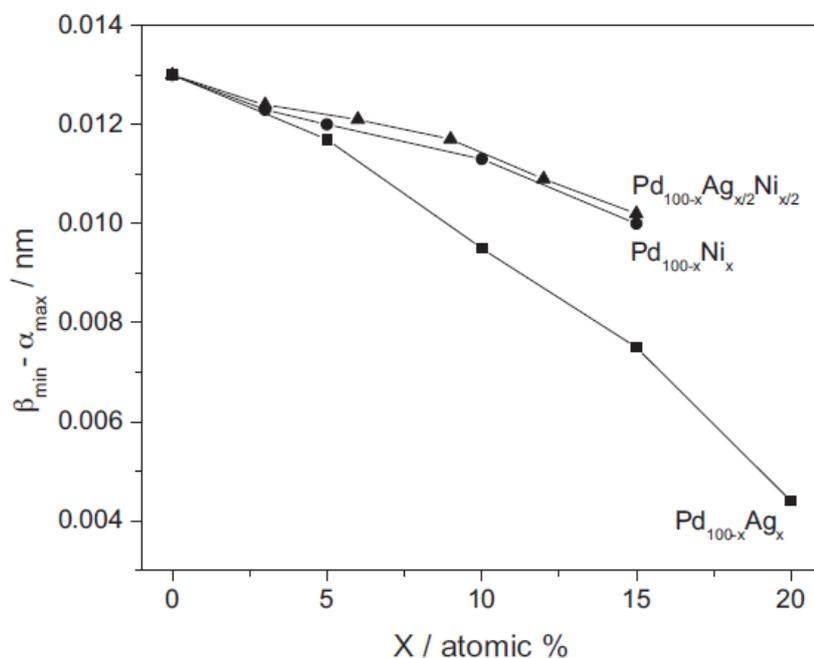


圖 2.8 室溫下相變化晶格差異與鈀銀鎳組成關係圖[4]

另外 Morreale 發現鈀銅合金可以有效的抗 H_2S 毒化及減少氫脆化[40]，當銅含量佔鈀銅合金 30 wt% 時，在 1000 ppm 之 H_2S 氣氛下操作，其透氫率只下降了 10%。最新研究指出純鈀膜也在 1000 ppm 之 H_2S 氣氛下操作時，其鈀膜表面會生成厚度約 $6.6 \mu m$ 之 Pd_4S ，若是銅為 47 wt% 之鈀銅合金時，其表面會生成約 3 nm 之鈀銅硫複合膜，雖然說此膜對氫無催化效果，也無法透氫，但可以形成一層保護膜，避免整體被毒化，且在氫氣下可以移除[41]。

鈀膜合金化除了上述幾個優點外，也有研究發現合金化在特定比例下可以使整體之透氫效果增加[42, 43]。以鈀銅合金為例，添加銅在 40 wt% 之前，其鈀銅合金膜之透氫率是下降的，因為銅會佔據鈀膜表面之氫催化位置，使溶氫量下降，直到銅為 40 wt% 時，可以得到最高之透氫率，主要原因是此時之鈀銅合金由 FCC 相轉成 BCC 相，在 BCC 相中氫原子是以四面體位(Tetrahedral site)擴散，氫原子易移動，擴散係數提高。

圖 2.9 為不同鈀合金含量對透氫率之影響。實際上滲透係數與溶解度、擴散係數乘積有關，但二者是成反比關係，因此透氫率都會有一個最大值存在，例如鈀銀合金在銀含量為 23 wt% 時之透氫率約是純鈀膜的 1.7 倍。

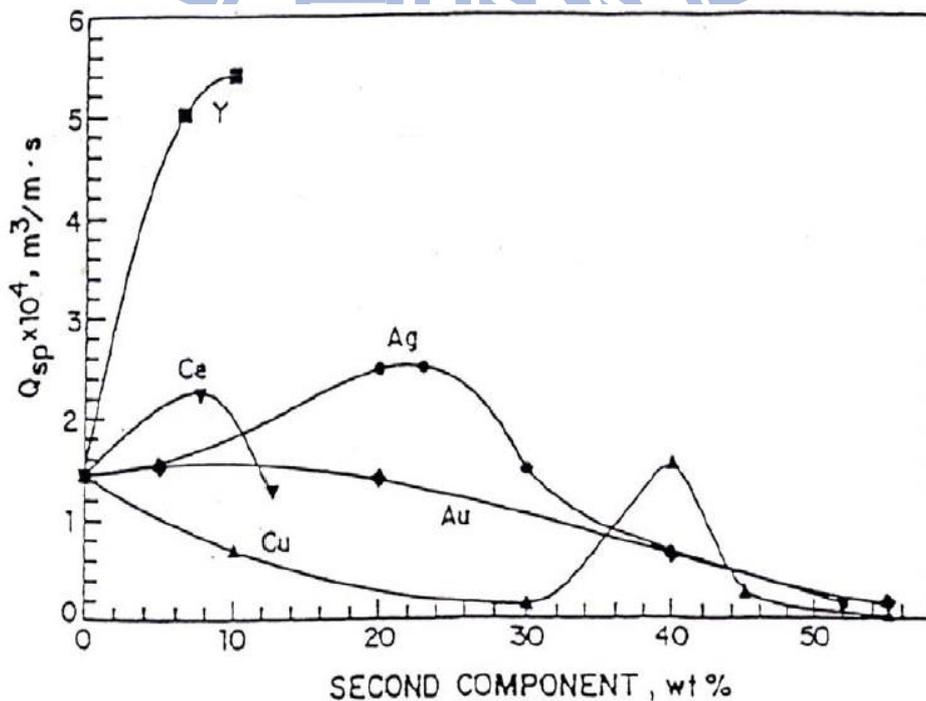


圖 2.9 不同鈀合金含量對透氫率之影響[11]

2.2.2 鈰膜及其合金之無電鍍製程

2.2.2.1 基材之敏化與活化

一般無活性基材如陶瓷、玻璃進行無電鍍前，需要有一道表面活化處理，先將具有活性之晶種散佈在基材表面上，之後無電鍍之金屬即可藉由晶種而沉積上去。目前常用之敏化、活化方法是交替式的浸入敏化液及活化液中，常用之敏化液及活化液為酸性之氯化亞錫溶液及氯化鈰溶液。

整個基材活化之反應如式子(2.4):



Charbonnier[44]研究指出基材在經過敏化之後，表面上會先吸附一層亞錫離子，而在活化過程中，亞錫離子會與鈰離子發生氧化還原反應，鈰離子會被還原成鈰金屬核，而吸附於基材表面，其核即為晶種，之後無電鍍之前驅鹽被還原後，將透過晶種成膜於基材表面。

2.2.2.2 無電鍍簡介

無電鍍只要在鍍液中添加入還原劑，還原劑會放出電子給鍍液中之金屬離子，金屬離子一旦被還原即可在基材上成膜，而鍍上之金屬膜又可以催化此無電鍍反應，讓更多金屬離子被還原。因整個過程只涉及鍍液中之氧化還原反應，不須額外提供電力，因此無電鍍又可稱為化學鍍(Chemical plating)。

無電鍍法具有下列幾個優點:

1. 基材限制少:

不像電鍍要求基材需導電或塗佈導電材料，在無電鍍中非導體仍可鍍膜，只要進行敏化、活化步驟即可。另外若基材為複雜之形狀，仍可藉由無電鍍法沉積一均勻鍍層。

2. 設備簡單:

不需要高規格之鍍膜系統、真空設備。

3. 操作溫度低:

第3章 實驗方法與步驟

3.1 實驗藥品與儀器

3.1.1 實驗藥品與氣體

表 3.1 實驗藥品清單

藥品名稱	濃度	廠牌
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99 wt%	Alfa Aesar
PdCl_2	Pd:59.8 wt%	Seedchem
HCl	37 wt%	SHOWA
NaOH	95 wt%	SHOWA
$\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100 wt%	JT Baker
N_2H_4	98 wt%	Alfa Aesar
AgNO_3	99.8 wt%	Sigma ALDRICH
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	95 wt%	Scharlau
TritonX-100	98 wt%	MERCK
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99 wt%	SHOWA
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99 wt%	J.T Baker
NH_4OH	28 wt%	J.T Baker

表 3.2 實驗氣體清單

實驗氣體名稱	純度	廠牌
He	99.995 mol%	建發氣體
H ₂	99.9 mol%	建發氣體
N ₂	99.995 mol%	建發氣體
CO ₂	99.99 mol%	建發氣體
Ar	99.99 mol%	建發氣體
H ₂ /Ar	5 mol%/95 mol%	建發氣體
Air	99.99 mol%	建發氣體

表 3.3 實驗材料清單

材料名稱	廠牌
緻密陶瓷管	高等工業
緻密陶瓷管轉接頭	高等工業
陶瓷封裝膠	傑地
多孔氧化鋁管	廣瀚

3.1.2 實驗分析儀器

1.掃描式電子顯微鏡(Field-Emission Scanning Electron Microscope

; SEM) FESEM JSM-6500 和 JEOL-JSM-6700，用來觀察薄膜表面形貌及橫切面之厚度。

2.能量散佈光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer; EDS)

做初步之成分分析及比例分析，比例分析涵蓋重量比及原子比。

3.X 光繞射儀(X-ray Diffractometer; XRD)

用來觀察薄膜之結晶性，判斷有無成相，可定性分析。

4.熱重分析儀(Thermogravimetric Analyzer; TGA)

用來得到封裝材料之去除黏合物(binder)最佳溫度。

5.氣相層析儀(Gas Chromatography; GC)

進行氣體分離測試、氫氣滲透測試、漏氣測試。

6.酸鹼測定計(pH meter)

用來測定溶液之酸鹼性。

7.管狀高溫爐管(Tubular Furnace)

進行高溫封裝及退火。

8.真空幫浦(Pump)

無電鍍時結束時使用，目的讓薄膜更緻密。

9.電子秤

用來精秤樣品之重量。

10.氣體流量計

用來控制氣體流量，單位為 sccm。

3.2 實驗流程

以下為本研究之實驗步驟總流程圖，本研究一共分成四個部分進行，分別是氧化鋁基材前處理、鍍膜製程、陶瓷封裝製程、薄膜特性分析，而我們所使用之氧化鋁基材可分為氧化鋁片及氧化鋁管，流程有些許不同，至下節討論。

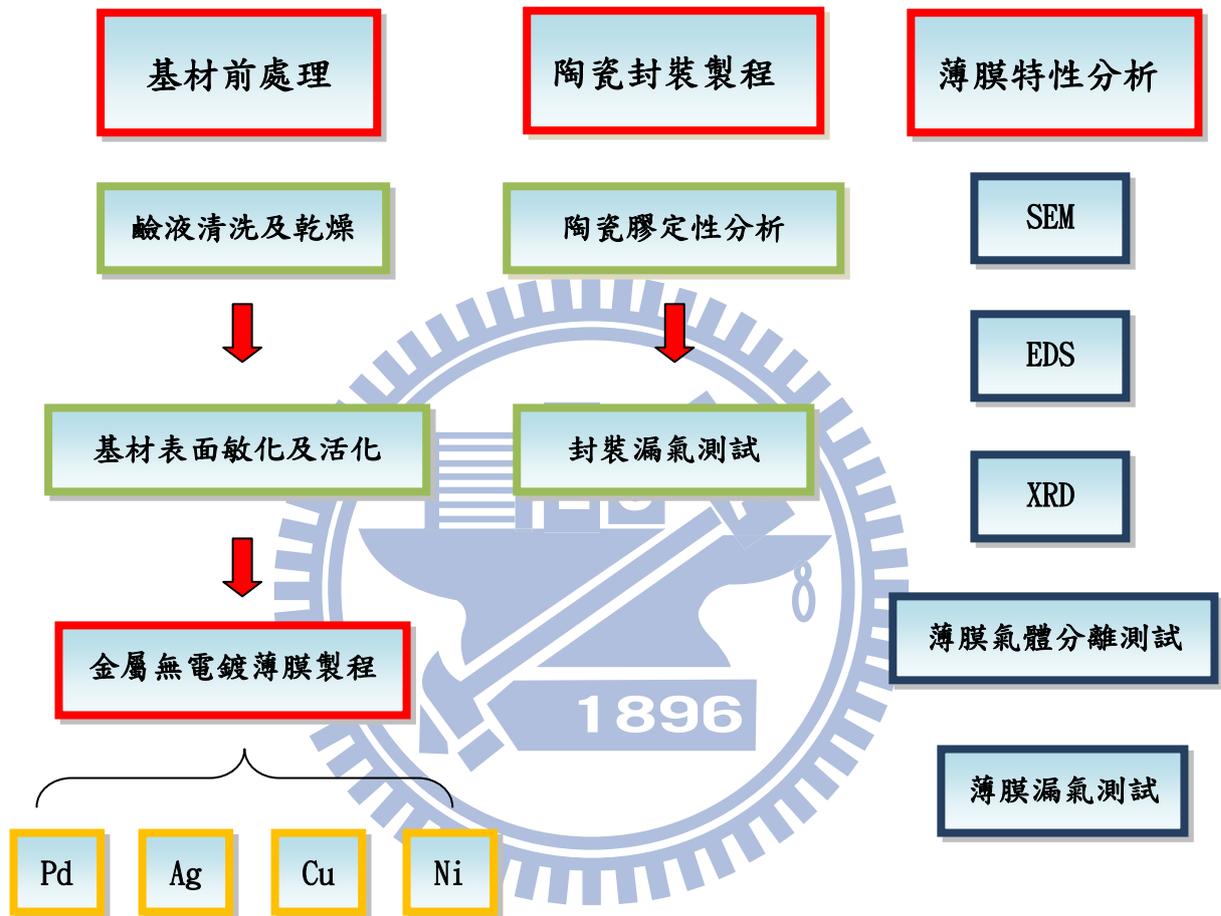


圖 3.1 實驗步驟總流程圖

3.2.1 基材為氧化鋁片實驗示意圖

基材為氧化鋁片的部分，主要以薄膜特性分析為主，我們先求得各金屬無電鍍之參數，並將沉積上去之金屬薄膜作特性分析，所製備之金屬薄膜分別有純鈀薄膜、鈀銀合金薄膜、鈀銀銅合金薄膜以及鈀銀銅鎳合金薄膜，薄膜製備是使用連續性無電鍍之製程，主要依各金屬之還原電位大小來決定鍍膜優先順序，而針對各類薄膜使用 XRD、SEM、EDS 作特性分析，就氧化鋁片之實驗流程如下：

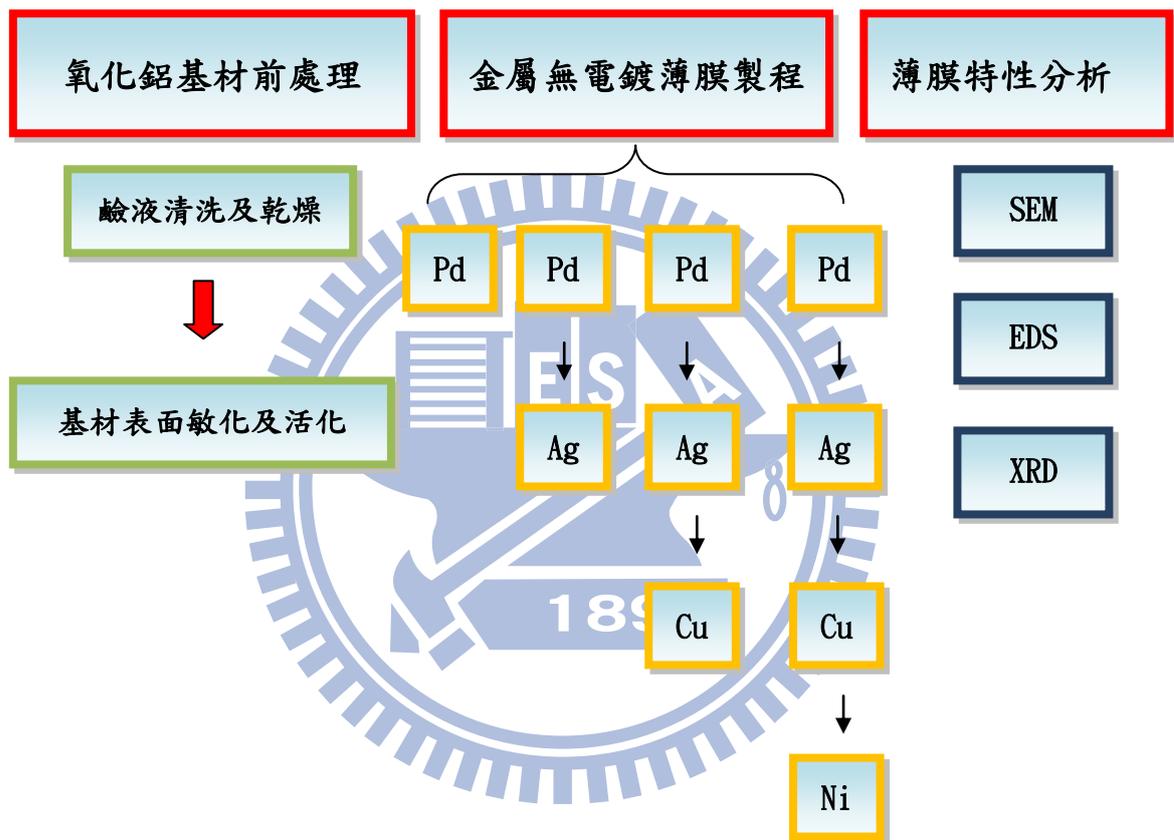


圖 3.2 氧化鋁片為基材之實驗步驟流程圖

3.2.2 基材為氧化鋁管實驗示意圖

基材為氧化鋁管時，偏應用取向，主要應用於氫氣分離系統，因此在這部分，我們將前者氧化鋁片之無電鍍製程參數稍做修改後，直接成膜在氧化鋁管上，而我們主要目標是做鈀銀銅鎳四元合金薄膜，重量比為 60:5:30:5，另外在鍍膜之前，我們會先進行封裝製程，原因討論於 4.1 章節，封裝製程會先分析封裝材料，得到最佳之封裝參數。封裝過後即無電鍍各金屬於基材上，接著作氣體測試及薄膜分析。整體實驗流程如下：

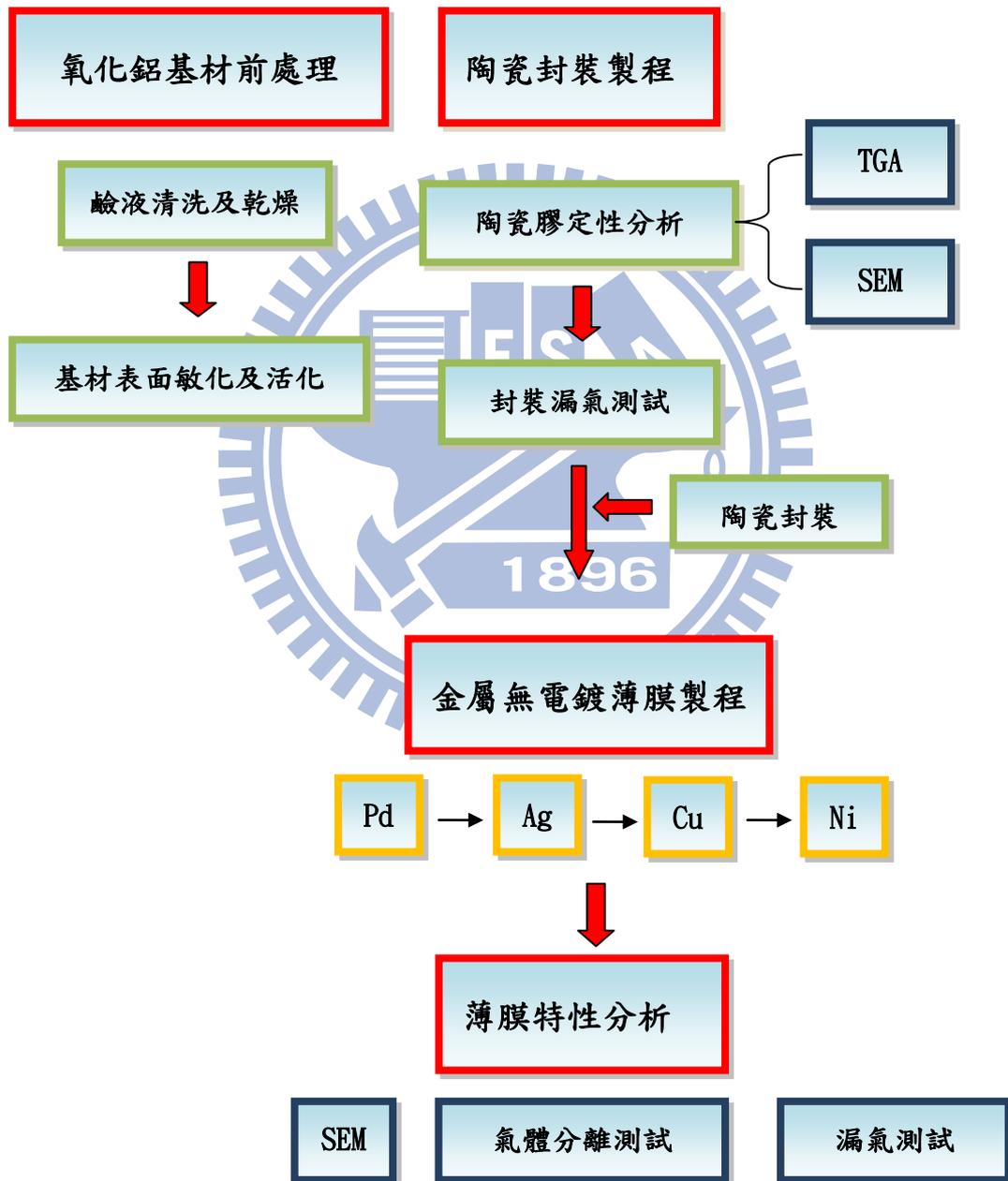


圖 3.3 氧化鋁管為基材之實驗步驟流程圖

3.3 氧化鋁基材前處理

3.3.1 氧化鋁基材之清洗

1. 將氧化鋁浸於鹼液中，以超音波震盪 20 分鐘。
2. 以去離子水沖洗後，用氮氣吹乾。
3. 置於丙酮中，以超音波震盪 60 分鐘。
4. 將氧化鋁基材置於烘箱中，以 120°C 乾燥一個小時。
5. 完成清洗動作。

表 3.4 鹼液配方及操作條件

NaOH, g/L	4
Temperature, °C	25

3.3.2 氧化鋁基材之敏化及活化

1. 分別配製敏化液、活化液並加入磁石，放置於加熱板上使其充分均勻。
2. 將氧化鋁基材置於敏化液中，敏化 5 分鐘。
3. 用去離子水潤洗氧化鋁基材表面。
4. 將氧化鋁基材置於活化液中，活化 4 分鐘。
5. 用 0.01M 之鹽酸潤洗氧化鋁基材表面。
6. 用去離子水潤洗氧化鋁基材表面。
7. 重複步驟 2-6，次數 8-10 次。
8. 氧化鋁基材表面發現有明顯的暗色產生，及完成敏化、活化步驟。

9.置烘箱 120°C 乾燥 2 小時。

表 3.5 敏化液配方及操作條件[45]

SnCl ₂ · 2H ₂ O , g/L	1
HCl(37%) , ml/L	1
Temperature , °C	20
Duration , min	5

表 3.6 活化液配方及操作條件[45]

PdCl ₂ , g/L	0.1
HCl(37%) , ml/L	1
Temperature , °C	20
Duration , min	4

3.4 陶瓷封裝製程

3.4.1 封裝材料定性分析

本研究使用之陶瓷封裝材料為商用陶瓷膠，成份為二氧化矽-氧化鋁。起初我們遵循使用手冊上的說明進行陶瓷封裝，發現氣密性不佳而造成大量漏氣，因此特別針對此陶瓷膠的性質做了以下分析。

3.4.1.1 熱重分析儀分析

- 1.在氧化鋁片上塗佈陶瓷膠，於空氣下乾燥 1 個小時。
- 2.剝落氧化鋁片上之陶瓷膠，重量介於 2 至 10 mg，此範圍為 TGA 適用重量。
- 3.於空氣下做 TGA 分析。

3.4.1.2 SEM 表面分析

- 1.在氧化鋁片上塗佈陶瓷膠，於空氣下乾燥 1 小時。
- 2.陶瓷膠做不同溫度之熱處理，選擇溫度分別為 950°C、1050°C、1150°C、1250°C，並於特定溫度之下持溫燒結 1 小時。
- 3.SEM 表面觀察。

3.4.2 封裝方法及步驟

此主要針對陶瓷膠經過熱處理之後，以其透氣性做測試。本研究參考未來封裝的製程，封裝完畢後進行漏氣測試，漏氣量可由檢量線計算得出。檢量線之量測方式及參數敘述於下小節中。本節就封裝方法及步驟敘述如下：

- 1.取二根緻密氧化鋁陶瓷管、一個緻密氧化鋁轉接頭，並將陶瓷膠塗佈於二根緻密陶瓷管一端之外管，以及轉接頭內管塗滿，進行對接封裝。
- 2.空氣下乾燥 1 小時。
- 3.於管型爐中在 600°C 持溫 1 小時去除有機黏合物，再經高溫下燒結一個小時，高溫燒結溫度由前者陶瓷膠 SEM 表面形貌之優劣決定，目前溫度決定為 1150°C
- 4.使用氣相層析儀分別做 25°C、600°C 之封裝漏氣測試，並由檢量線得漏氣量。

而針對氧化鋁管形基材之封裝步驟如前述，不過我們封裝之形式為中間為多孔氧化鋁管，二旁對接緻密陶瓷管，並塗布封裝材料，並上高溫燒結，達到密封效果。圖 3.4 為封裝專用模具圖，我們使用橫向封裝，緻密陶瓷管及管形基材放

置於套件上，套件都能自由滑動，目的是為了封裝平直。



圖 3.4 封裝專用模具圖

3.4.3 封裝材料漏氣測試

將於 3.6 節漏氣測試中詳細敘述

3.5 金屬無電鍍製程

本研究金屬鍍膜方式採用無電鍍法，像三明治方式層列式的將金屬膜鍍上，這種方式比混合式共析鍍法較能掌握鍍率及組成，金屬膜之先後順序是依照各金屬之還原電位大小來排列，還原電位大之金屬優先鍍，若優先鍍上還原電位較小之金屬，會跟還原電位大之金屬有置換反應，組成不易控制。

本研究所使用的氧化鋁基材分別有緻密氧化鋁片及多孔性氧化鋁管。先將金屬膜無電鍍在氧化鋁片上，調整鍍膜參數及利用 SEM、EDS、XRD 等儀器分析

其金屬膜性質後，依同樣配方無電鍍於多孔氧化鋁管，進行氣體測試。

理論膜厚之計算是以秤重減重法來計算膜厚，公式如式子(3.1)所示：

$$\text{理論膜厚} = \Delta W / (A \times D) \quad (3.1)$$

ΔW : 無電鍍於氧化鋁基材之金屬重(g)。

A: 氧化鋁基材之表面積(cm^2)。

D: 無電鍍於氧化鋁基材之金屬密度(g/cm^3)

本實驗所使用之氧化鋁片為 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ ，使用前會利用鑽石刀切割成 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 之氧化鋁片進行無電鍍，因此理論之氧化鋁片面積為 1cm^2 。

無電鍍氧化鋁片部分，我們是將基材直接放入燒杯中無電鍍，而針對管形基材，我們使用之無電鍍設備為特製壓克力製之模具，從一端將封裝好之基材放入，最後再用鐵環將 O 環鎖緊，並用水測試會不會漏水。緻密陶瓷管二端用特製塞子塞入，並纏上 PTFE 膠帶及 parafilm 避免滲水。最後再用 PTFE 膠帶包住二端轉接頭部份，即可進行無電鍍。圖 3.5 為氧化鋁管形基材置入無電鍍裝置圖。

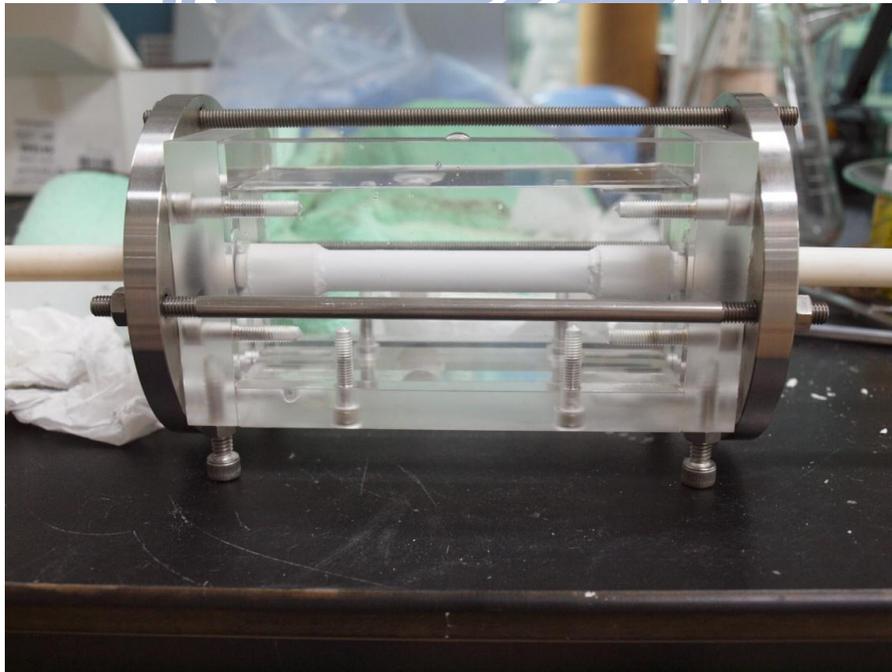


圖 3.5 氧化鋁管形基材置入無電鍍裝置圖

3.5.1 無電鍍法製備鈇膜

本研究嘗試將鈇金屬薄膜分別無電鍍於氧化鋁片、多孔氧化鋁管，以下統稱氧化鋁基材。

1. 配製鈇無電鍍液，配方如表 3.7，加熱至 50°C。
2. 將敏化、活化過之氧化鋁基材浸於無電鍍液中，預溫至 50 °C。
3. 使用聯胺為還原劑，添加至無電鍍液中進行無電鍍。若無電鍍於氧化鋁管上時，則多一道抽真空步驟。
4. 無電鍍結束後，以清水洗淨，放置 120 °C 烘箱乾燥。
5. 秤重量計算量得理論鈇膜厚度。氧化鋁管免此步驟。
6. 進行熱處理，接著薄膜分析。

3.5.2 無電鍍法製備鈇銀合金膜

1. 配製銀無電鍍液，配方如表 3.8，加熱至 50°C。
2. 將鈇無電鍍過之氧化鋁基材浸於銀無電鍍液中，預溫至 50 °C。
3. 使用聯胺為還原劑，添加至無電鍍液中進行無電鍍。若無電鍍於氧化鋁管上時，則多一道抽真空步驟。
4. 無電鍍結束後，以清水洗淨，放置 120°C 烘箱乾燥。
5. 秤重量計算量得理論銀膜厚度。氧化鋁管免此步驟。
6. 進行熱處理，接著薄膜分析。

3.5.3 無電鍍法製備鈇銀銅合金膜

1. 配製銅無電鍍液，配方如表 3.9，加熱至 50°C。
2. 將鈇、銀無電鍍過之氧化鋁基材浸於銅無電鍍液中，預溫至 50°C。

3. 使用聯胺為還原劑，添加至無電鍍液中進行無電鍍。若無電鍍於氧化鋁管上時，則多一道抽真空步驟。
4. 無電鍍結束後，以清水洗淨，放置 120°C 烘箱乾燥。
5. 秤重量計算量得理論銅膜厚度。氧化鋁管免此步驟。
6. 進行熱處理，接著薄膜分析。

3.5.4 無電鍍法製備鈀銀銅鎳合金膜

1. 配製鎳無電鍍液，配方如表 3.10，加熱至 65°C。
2. 將鈀、銀、銅無電鍍過之氧化鋁基材浸於鎳無電鍍液中，預溫至 65°C。
3. 使用聯胺為還原劑，添加至無電鍍液中進行無電鍍。若無電鍍於氧化鋁管上時，則多一道抽真空步驟。
4. 無電鍍結束後，以清水洗淨，放置 120°C 烘箱乾燥。
5. 秤重量計算量得理論鎳膜厚度。氧化鋁管免此步驟。
6. 進行熱處理，接著薄膜分析。

表 3.7 鈀無電鍍液配方及操作條件[46]

PdCl ₂ , g/L	0.36
Na ₂ EDTA , g/L	67
N ₂ H ₄ (0.1 M) , ml/L	50
NH ₄ OH , ml/L	650
Temperature , °C	50

表 3.8 銀無電鍍液配方及操作條件[46]

AgNO ₃ , g/L	2.45
Na ₂ EDTA , g/L	67
N ₂ H ₄ (0.1M) , ml/L	50
NH ₄ OH , ml/L	650
Temperature , °C	50

表 3.9 銅無電鍍液配方及操作條件[47-49]

CuSO ₄ · 5H ₂ O , g/L	3.1125
Na ₂ EDTA , g/L	20.1
NaOH , g/L	20
TritonX-100 , mg/L	25
N ₂ H ₄ (1M) , ml/L	10
Temperature , °C	50

表 3.10 鎳無電鍍液配方及操作條件[50, 51]

NiSO ₄ · 6H ₂ O , g/L	42.05
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O , g/L	58.82
NaOH , g/L	6.8
N ₂ H ₄ (1 M) , ml/L	10
Temperature , °C	65

3.6 氣體測試及分析

3.6.1 氣體分離整體裝置設計圖

氣體整體之實驗裝置設計圖如圖 3.6，系統中所使用之載流氣體為氮氣，測試氣體因測試類型有所不同，測試類型於下小節討論，另外，載流氣體所使用之流量計規格最大流量為 1000 sccm，測試氣體之流量計之規格最大流量為 50 sccm，而實際流量也依照測試類型而做流量調整。圖 3.7 為氣體測試實驗裝置實際圖。

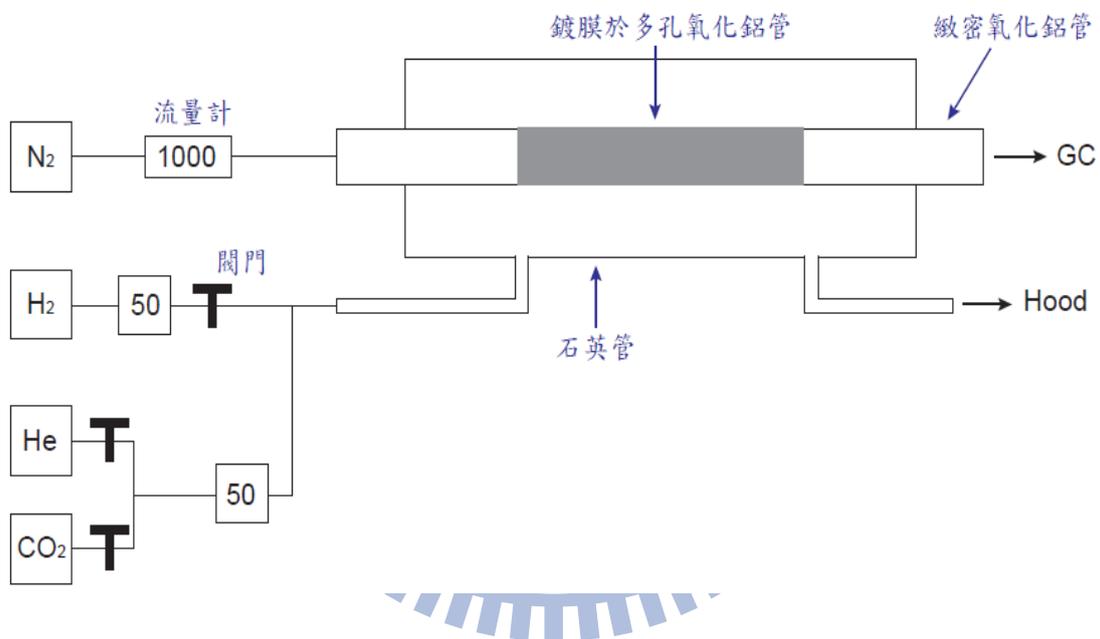


圖 3.6 實驗裝置平面示意圖

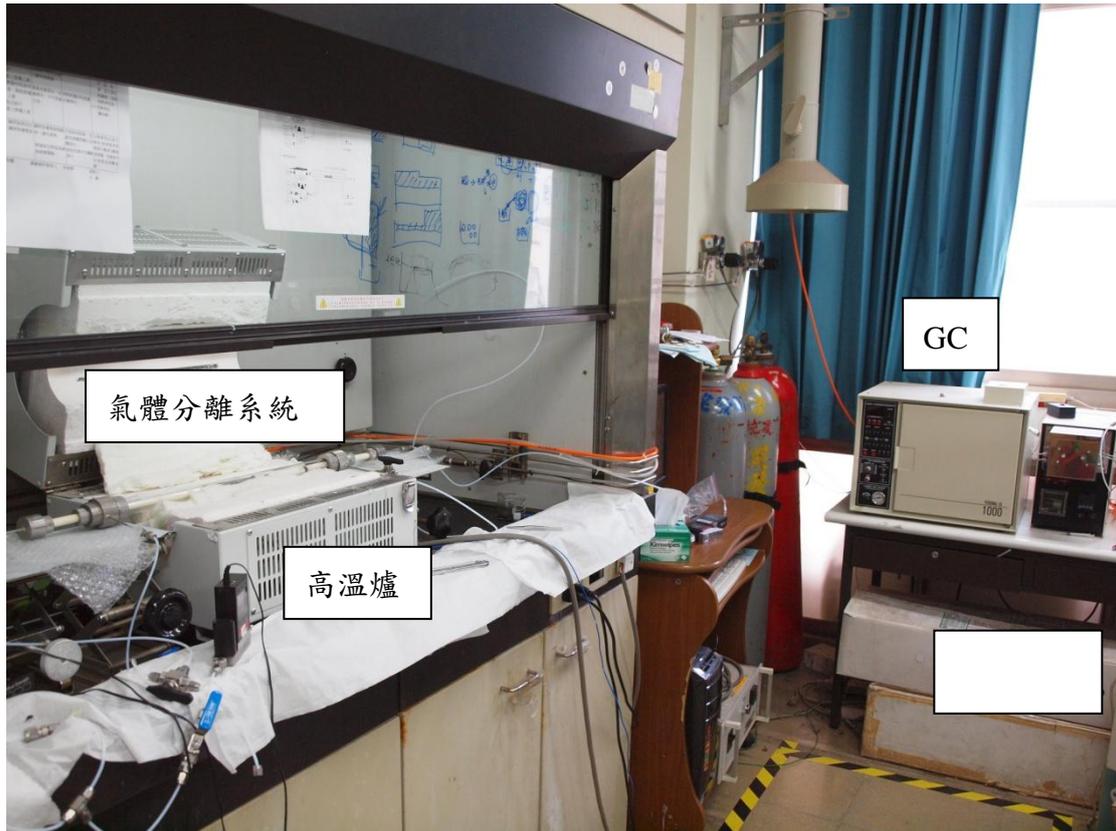


圖 3.7 實驗裝置實際圖

3.6.2 各氣體檢量線建立

檢量線之建立主要是依照與氮氣不同相對濃度下調整各氣體之流量，整體流量為 50 sccm。建立之檢量線一共有氫氣、氬氣、二氧化碳 3 種類型。操作方法是將檢量線氣體與氮氣在石英管中混合過後，接著送入 GC 測試，並依照不同濃度可以得不同波峰面積，建立波峰面積與濃度之關係圖即我們之檢量線。圖 3.8 為檢量線建立之平面圖。

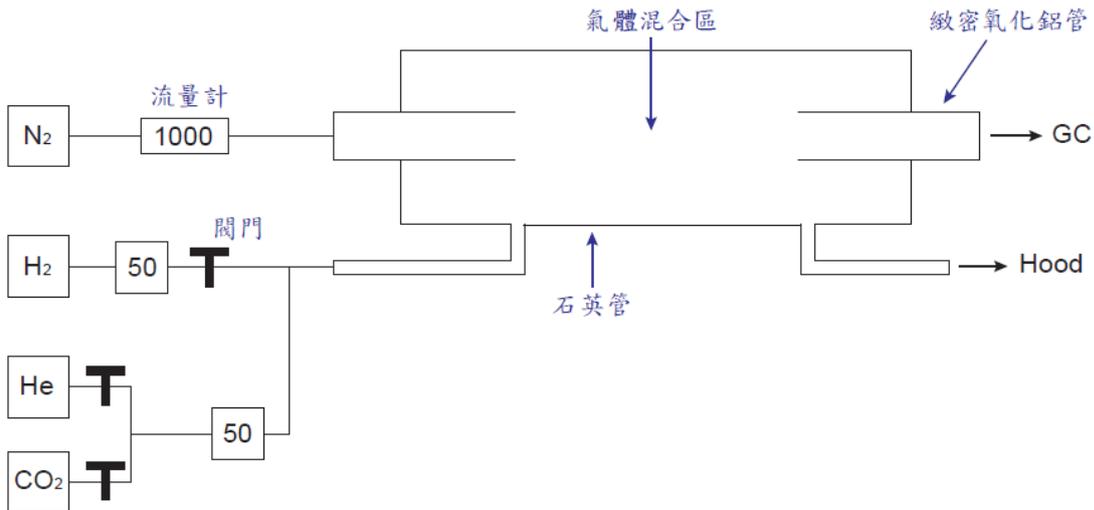


圖 3.8 檢量線實驗裝置平面示意圖

3.6.3 漏氣測試

漏氣測試可分為封裝材料及金屬合金薄膜漏氣測試，主要是將測試樣品放入石英管中，在石英管中通入測試氣體，測試氣體分為氦氣跟二氧化碳，而在陶瓷管內通入氮氣當作載流氣體，如封裝材料、金屬薄膜有破洞的話，偵測氣體即可滲透進去而被 GC 偵測，接著我們在對檢量線算出其濃度，再換算成流量，即可得到漏氣率，測試溫度我們分為 25°C 與 600°C。表 3.11 為漏氣測試條件，圖 3.9 為漏氣測試平面示意圖。

表 3.11 封裝漏氣測試條件

Temperature	Detecting gas	Carrier gas	Application
25°C	He	N ₂	He leakage test
600°C	He	N ₂	He leakage test
25°C	CO ₂	N ₂	CO ₂ leakage test
600°C	CO ₂	N ₂	CO ₂ leakage test

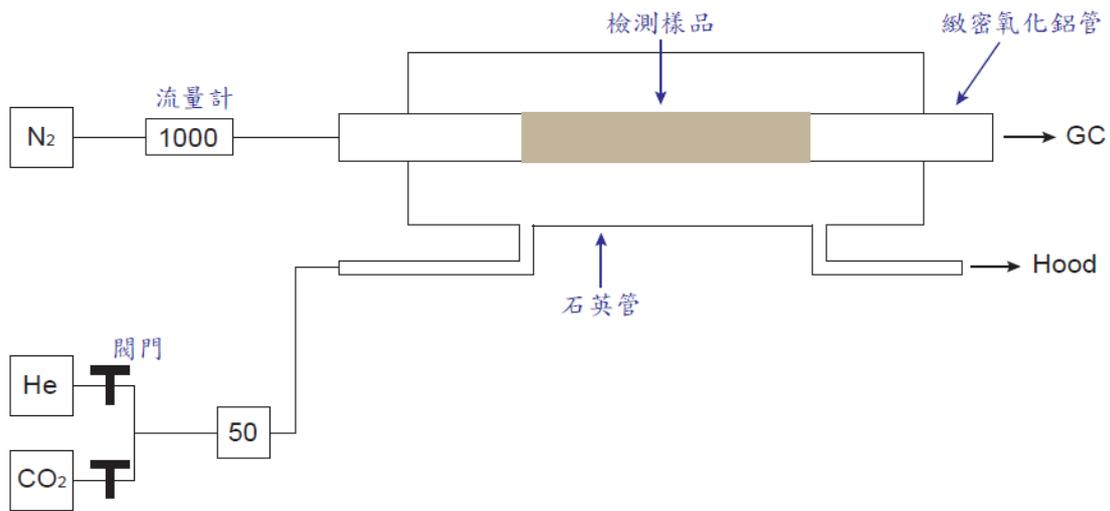


圖 3.9 漏氣測試實驗裝置平面示意圖

3.6.4 氫氣測試

氫氣測試一共分成二部份:純氫之滲透率及氫氣、二氧化碳分離選擇比，並且於 350°C、400°C、450°C、500°C 下進行，載流氣體與偵測氣體分別各 50 sccm，實驗裝置如圖 3.6，另外為了避免氫氣並非經由薄膜滲透，我們額外用氫氣測漏，並用氫氣流量扣掉氫氣流量，得到真正經由薄膜通過之量。表 3.12 為各種氣體測試條件。

表 3.122 各種氣體測試條件

Temperature	Detecting gas	Carrier gas	Application
300-600°C	H ₂	N ₂	Pure H ₂ Permeation
300-600°C	He	N ₂	He leakage test
300-600°C	H ₂ +CO ₂	N ₂	H ₂ +CO ₂ Separation test

第4章 實驗結果與討論

4.1 封裝材料性質分析

4.1.1 封裝材料 TGA 分析

本研究使用之封裝材料為二氧化矽-氧化鋁陶瓷膠，主要經高溫燒結過後，可以使內部之玻璃質成份燒結在一起，在燒結步驟前，會有一道去除有機黏合物 (binder) 之步驟，稱之為 De-binder process，為了燒掉所有的黏合物，必須要有一道最佳之去黏合劑溫度，因此我們使用 TGA 來測得此陶瓷膠的去黏合物溫度。

圖 4.1 為封裝材料之 TGA 分析圖，大部分黏合物都是一些有機分子所組成，在空氣的環境下，溫度在 500°C 以前就可將大部分的有機黏合物燒光，為了確定能將所有有機黏合物驅趕走，我們將去黏合物溫度設在 600°C，並由 TGA 驗證。由 TGA 之測試結果顯示，在 300°C 以前樣品的重量大幅下降，這是因為有機黏合物與氧氣結合後變成碳化合物離開樣品，是樣品重量減輕的最主要因素，因此做陶瓷膠高溫燒結時，300°C 以前之升溫速率不可過快，以免大量的黏合物燃燒後快速的離開樣品而造成大量的破洞，達不到預期的封裝效果。而在 300°C 至 600°C 之間，仍有黏合物逸散，只是速率較 300°C 前和緩許多。到 600°C 時有持溫，重量也不再變化，故將最高去黏合物溫度設定在 600°C，以確保所有的黏合物可以跟氧氣結合而逸散。

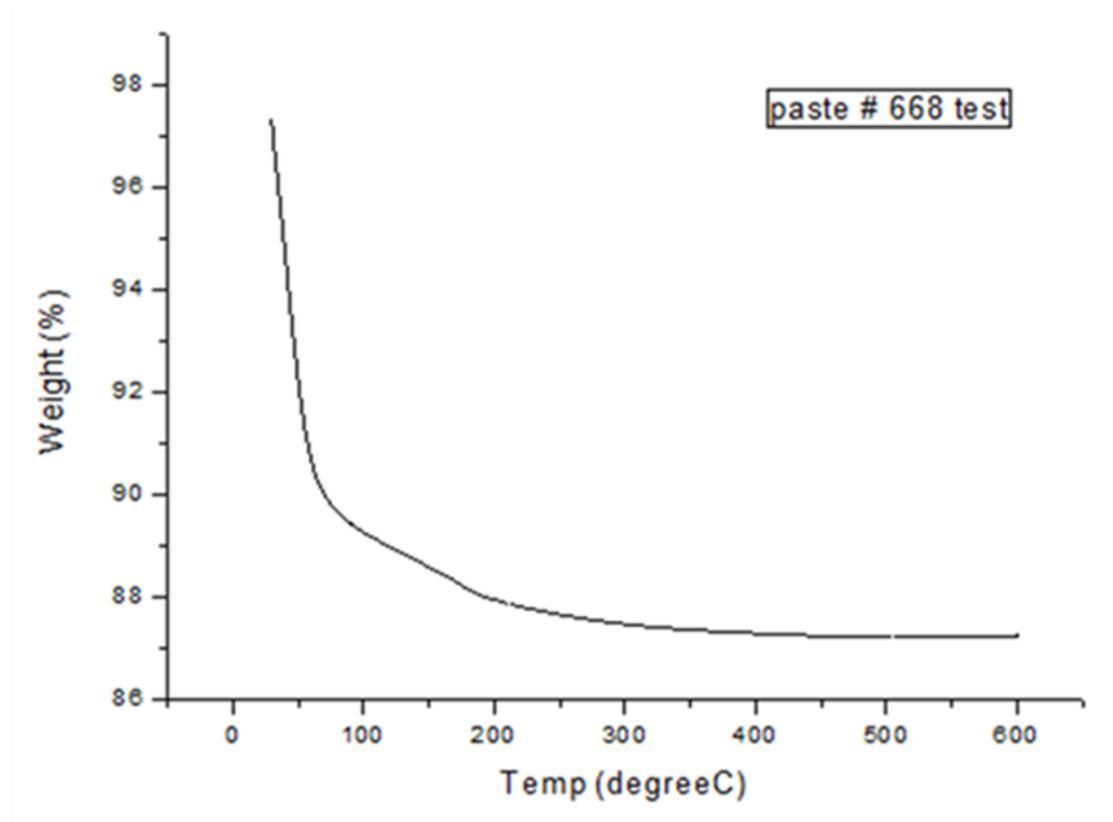


圖 4.1 封裝材料之 TGA 分析圖

4.1.2 封裝材料不同燒結溫度之 SEM 分析

本研究使用之封裝材料為二氧化矽-氧化鋁陶瓷膠，二氧化矽是玻璃質材料，在高溫燒結時，玻璃粒子可以黏合，達到密封效果。本章節就依不同之燒結溫度後之陶瓷膠，用 SEM 來觀察其表面玻璃粒子黏合的效果，進而得到最佳之燒結溫度。圖 4.2 分別是不同的溫度燒結後，封裝材料表面玻璃粒子之形貌。

由圖可以發現在溫度 1000°C 以下燒結時，陶瓷膠表面還是有很多孔洞分佈，且洞的大小在 10 μm 以上，研判此結構下對氣體的氣密性較差，反觀溫度升至 1000°C 以上時，陶瓷膠表面之玻璃質有燒結成團的現象，使孔洞的分佈及大小有明顯的改善，由圖中也發現燒結至 1150°C 的效果最好，玻璃粒子有燒結成塊的現象，洞的大小低於 10 μm；而溫度達到 1250°C 時，發現孔洞率反而增加了，推測因為溫度過高，導致玻璃粒子間有熔融的現象，洞的大小約略在 10 μm，在高溫燒結過後內部微結構孔洞變多、變大，推測此微結構密封效果不大，因此陶瓷膠無法至 1250°C 溫下燒結，最後我們選擇 1150°C 為最高燒結溫度。

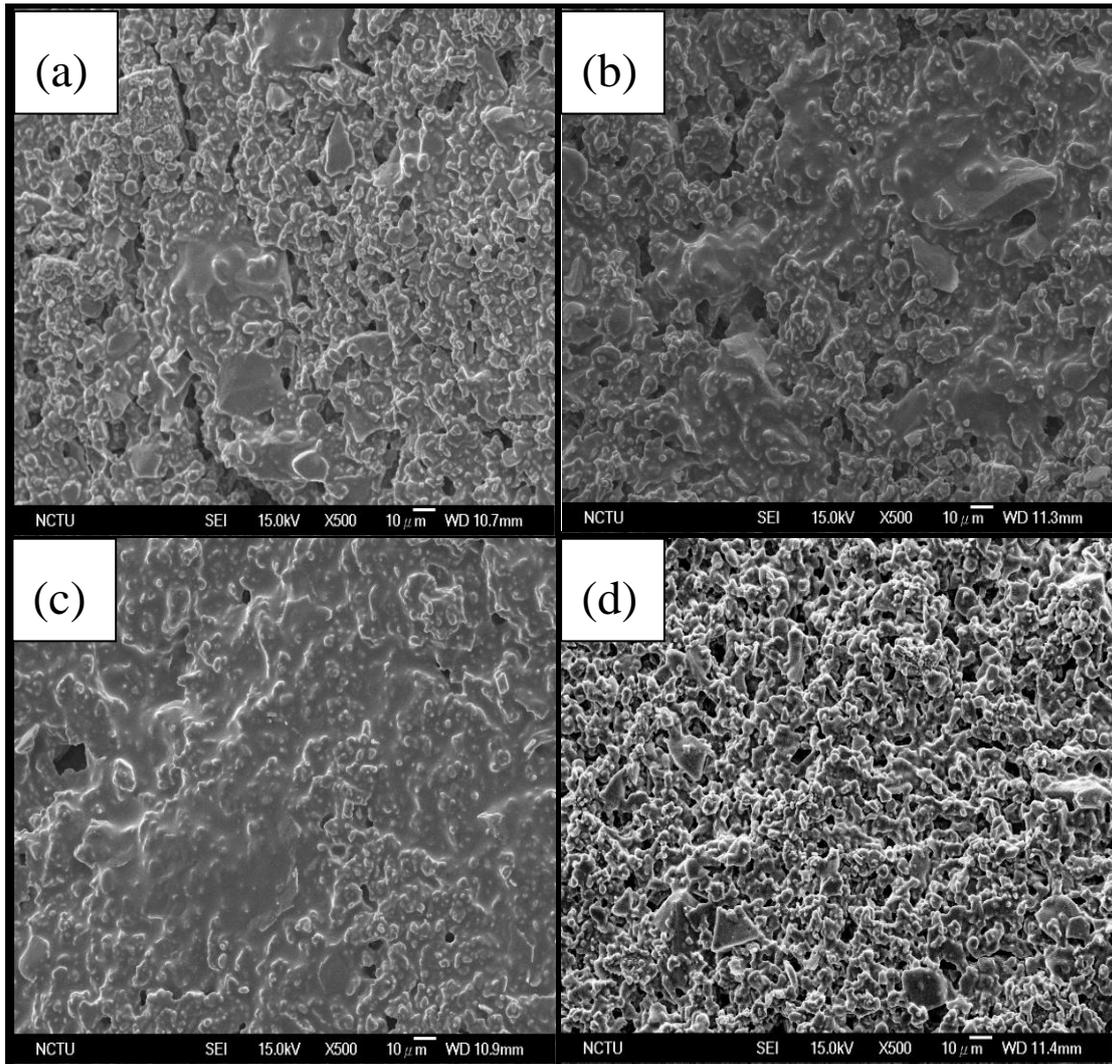


圖 4.2 封裝材料於不同溫度下燒結後之 SEM 圖

(a)950°C (b)1050°C (c)1150°C (d)1250°C。

4.1.3 封裝材料之 GC 漏氣測試

我們主要測試在經過 1150°C 燒結後，封裝材料的密閉效果，因為本研究主要是作氫氣與二氧化碳分離膜，因此在封裝上最理想的情況是可以完全的隔絕氫氣與二氧化碳漏氣，而在文獻上指出漏氣測試通常使用氦氣來取代氫氣，其原因可大致推估為氦氣粒子較氫氣小，若氦氣可達到氣密效果，則可確定氫氣達到完全密封。

在作氣體測試之前，本實驗先建立起氦氣及二氧化碳之檢量線。我們測試的溫度分別為 25°C 及 600°C，接著進入 GC 量測，在積分波峰面積後，計算其漏

氣量。我們也額外做了在 950°C 燒結之對照組，比較與 1150°C 燒結之差別。圖 4.3 為陶瓷管與轉接頭塗佈封裝材料並經過 1150°C 燒結後之成品圖。

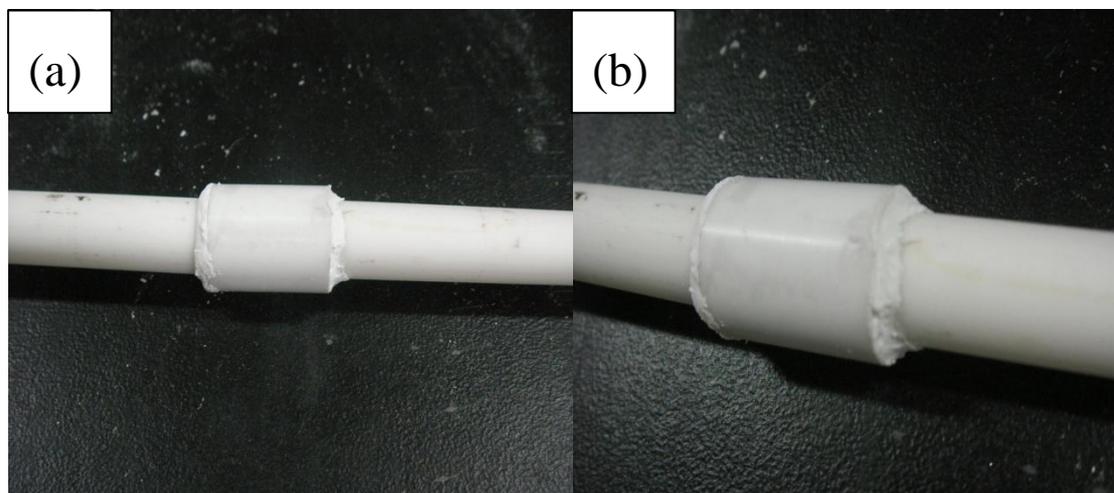


圖 4.3 塗佈封裝材料之陶瓷管對接後經高溫燒結後成品圖

(a) 整體部分 (b) 接頭部份

圖 4.4 為陶瓷膠分別在 950°C、1150°C 燒結後，使用 GC 於 25°C、二氧化碳氣氛下之漏氣測試圖。因為二氧化碳之熱導率較氮氣小，而我們 GC 使用的載流氣體是氮氣，因此二氧化碳的波峰應為負值，由圖可知，無論在 950°C 或 1150°C 之測量結果，都沒有發現負波峰，代表這二個燒結參數於室溫下都可以有效的阻抗二氧化碳漏氣；之後我們將測試溫度上調至 600°C，並觀察其波峰變化。圖 4.5 為陶瓷膠分別在 950°C、1150°C 燒結後，於 600°C 下、二氧化碳氣氛中之 GC 測量圖，由圖我們也未發現負波峰產生，這代表陶瓷封裝製程在 600°C 下也可以有效的阻抗二氧化碳滲透，另外，在 600°C 測量中二者圖中都有強度 10 mv 的波峰出現，推測是在分離系統中卡榫沒有鎖死，造成些為空氣進入形成干擾，不過其訊號弱，對分離系統不會造成太大影響。

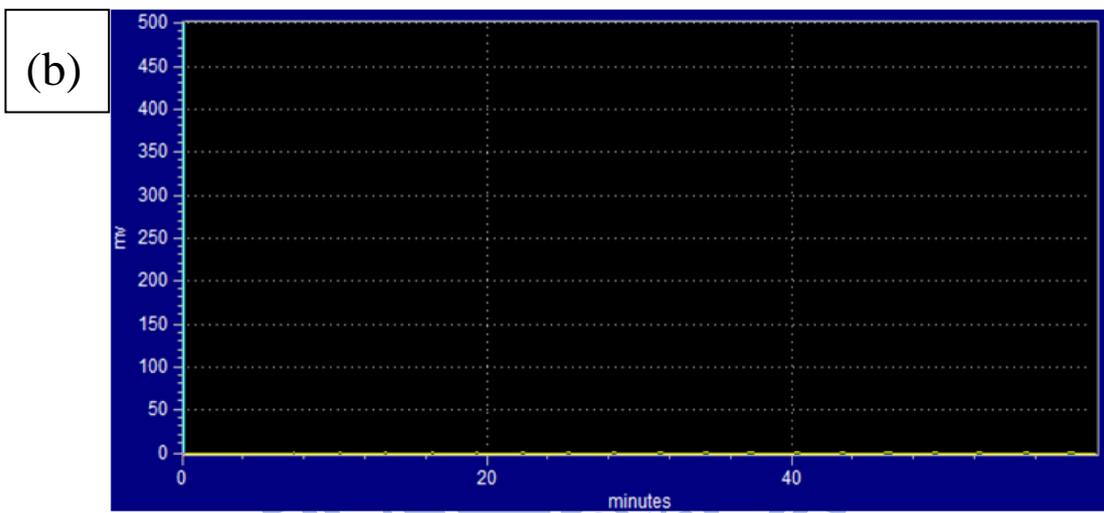
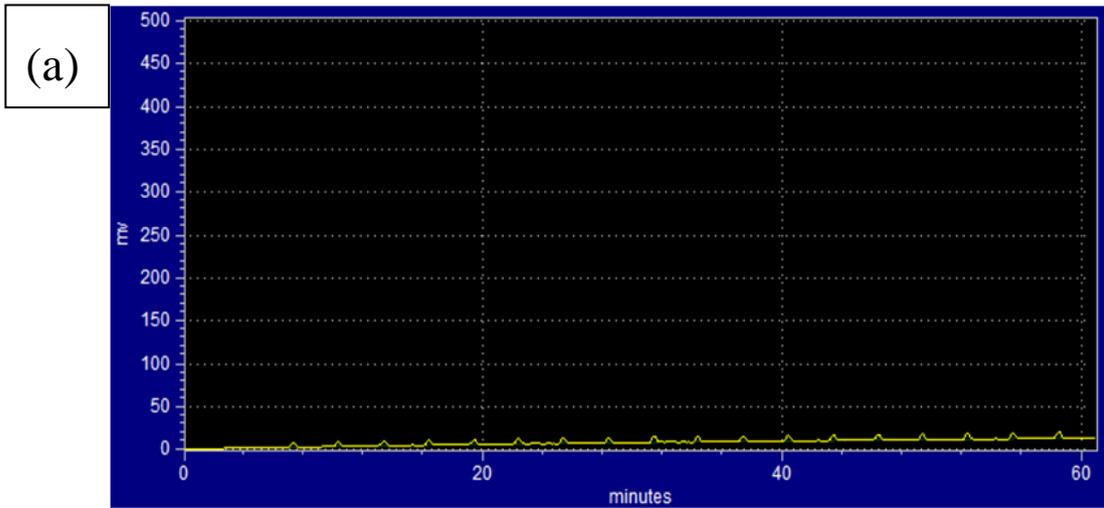


圖 4.4 封裝材料經燒結後於 25°C 之二氧化碳漏氣測試圖
燒結溫度(a)950°C (b)1150°C。

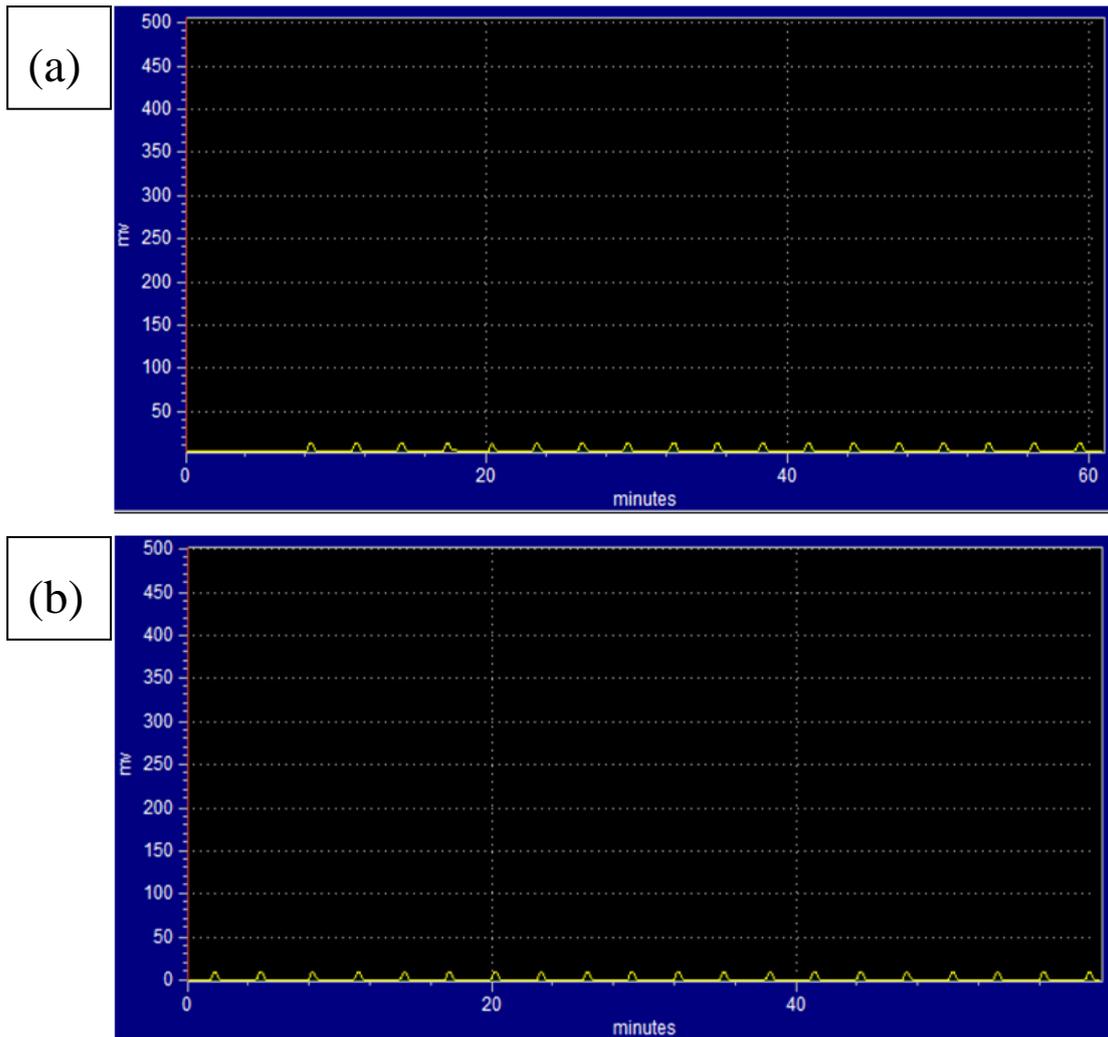


圖 4.5 封裝材料經燒結後於 600°C 之二氧化碳漏氣測試圖
燒結溫度(a)950°C (b)1150°C。

接著，我們再進行氦氣測漏，氦氣熱導率高，因此在載流氣體為氦氣的中，其波峰為正值。測試的樣品及參數也如同二氧化碳漏氣測試，我們比較室溫下氦氣之漏氣。圖 4.6 為室溫下之氦氣漏氣測試。由室溫測試的結果得知，950°C 下燒結在氦氣測漏中，強度達 1200 mv；反之在 1150 度下燒結之氦氣強度大約 900 mv，因此在 1150°C 下燒結可有較高之氦氣阻抗能力，其結果與 SEM 圖中預算符合。

我們接著經由檢量線計算氦氣漏氣百分比，陶瓷膠在 950°C 下燒結後，其漏氣量約 9.43%；而 1150°C 下燒結後，其漏氣量為 6.25%，其值表示我們的陶瓷封裝製程尚未能完全的阻抗氦氣漏氣，但是針對二氧化碳而言，我們已可有效的阻抗。因此，針對陶瓷封裝氦氣漏氣問題，我們打算用氦氣測漏，接著再用氦氣

通量減掉氬氣測漏量，得到氬氣實際上經由薄膜之滲透量。

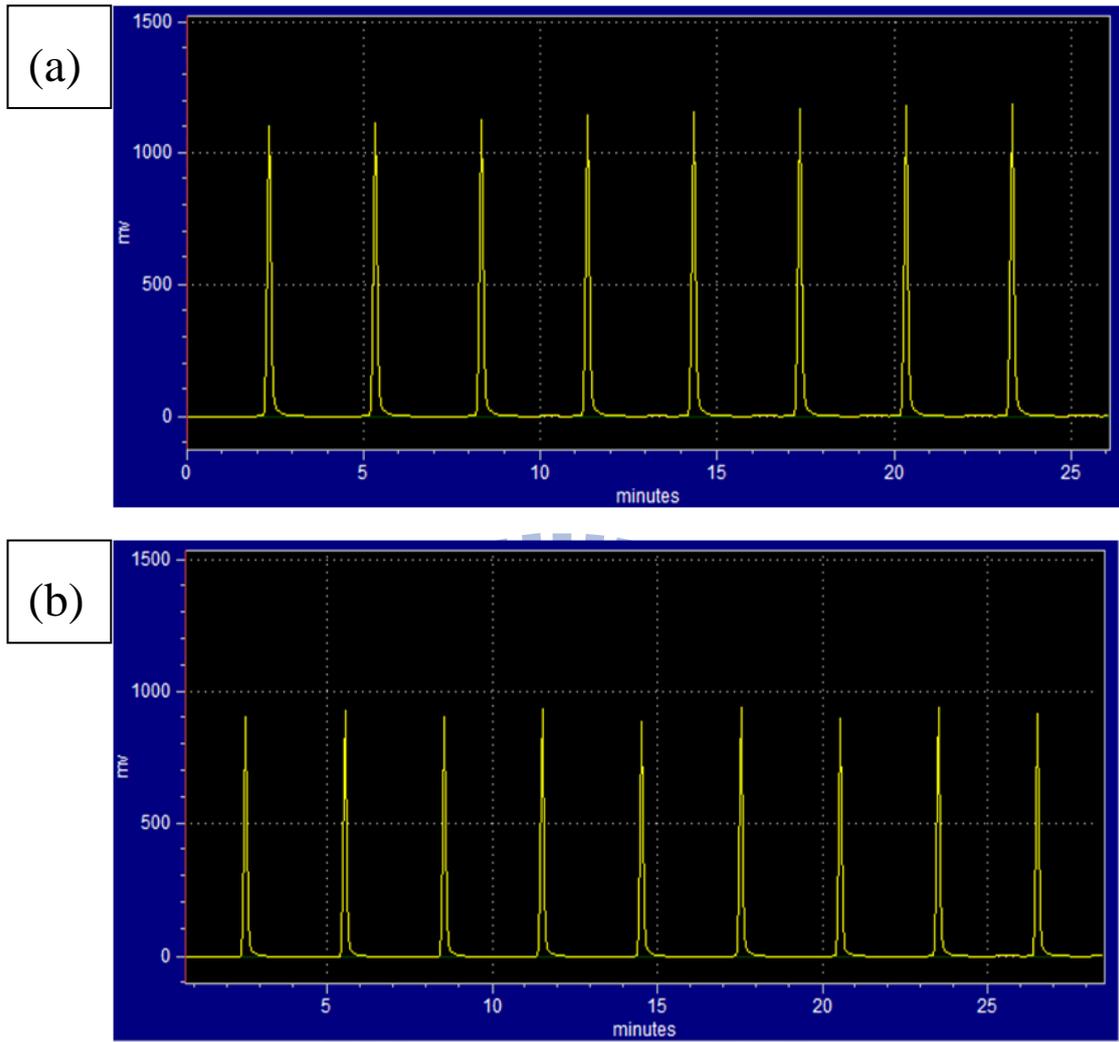


圖 4.6 封裝材料經燒結後於 25°C 之氬氣漏氣測試圖

燒結溫度(a)950°C (b)1150°C。

4.2 鈇膜於緻密氧化鋁片之無電鍍製程

4.2.1 無電鍍時間及鍍液濃度對鈇膜厚之影響

為了得到較好之鍍膜參數，我們先試著將鈇膜無電鍍於表面與之後應用於氧化鋁管相似粗糙之氧化鋁片上，由秤重減重法計算理論之膜厚，再由 SEM 驗證。

圖 4.7 是利用秤重減重法計算理論之膜厚所得到的結果，可看出不同鍍膜時間及聯胺濃度對膜厚之影響，聯胺濃度為 0.001 M 及 0.005 M，鍍膜時間分別是 2、4、6、8 小時，由圖可觀察到，二種濃度聯胺的還原之下，厚度都隨時間成長，0.005 M 之聯胺因為濃度大因此鍍膜速度較快，且厚度呈穩定性的成長，而 0.001 M 下之聯胺相較之下鍍率較慢，且 6 小時過後，鍍率有變慢的趨勢，是與 0.005 M 聯胺之最大差別，推測為雖然 0.005 M 含有較多之聯胺，反應速度較快，但整體反應並無出現鈇粒子在溶液中均勻性成核(Homogenous nucleation)的現象，鈇粒子都沉積於氧化鋁基材上，因此儘管提供的聯胺再多，但是反應面積有限，而造成膜厚可以穩定增加的主因；反之，0.001 M 之聯胺的量較少，且反應過程中也有些許聯胺蒸發逸散，導致 6 小時後鍍率減緩。圖中發現使用 0.005 M 之聯胺經過 2、4、6、8 小時後可分別得到厚度為 1、2、3、4 μm ，而使用 0.001 M 聯胺 8 小時最多只能得到 1-1.5 μm 後之薄膜，在 0.001 M 聯胺之參數是較不符合時間成本，因此接下來之鈇鍍膜參數，我們都採用 0.005 M 聯胺進行還原。

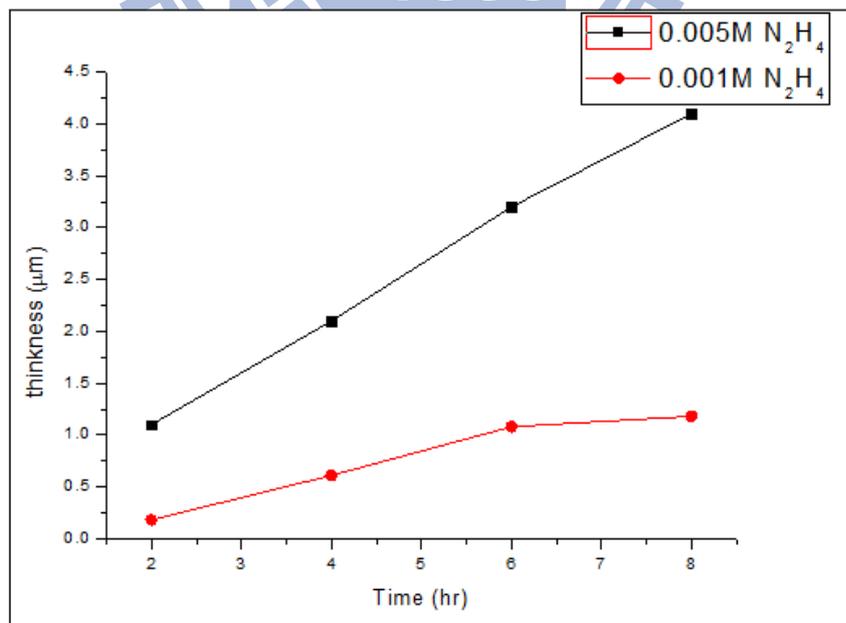


圖 4.7 鈇無電鍍時間及鍍液濃度與膜厚之關係圖

我們使用 SEM 來驗證理論膜厚計算的結果。圖 4.8 分別為聯胺濃度 0.005 M 分別無電鍍 2、4、6、8 小時之結果，可觀察到其厚度與秤重減重法相差不遠，其誤差造成的主因為秤重時因機況所造成的誤差。

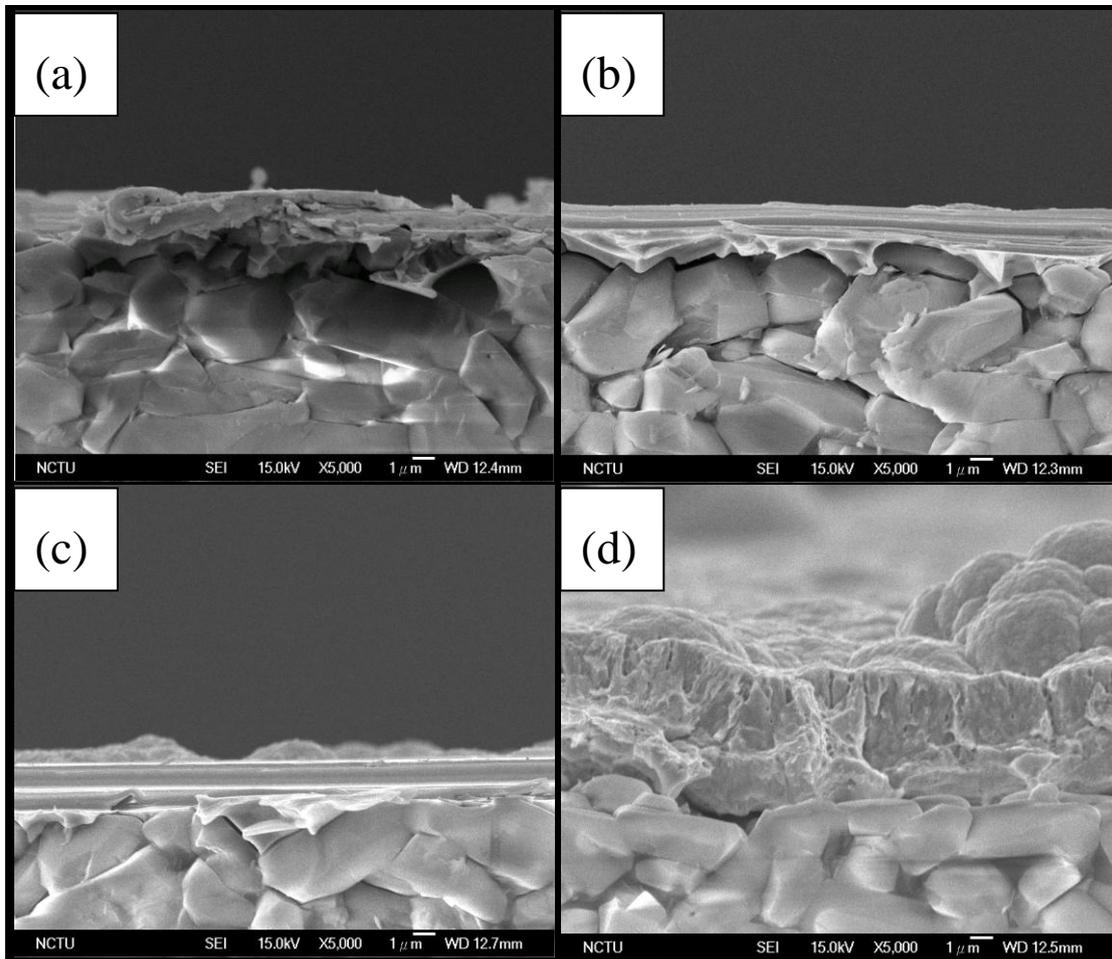


圖 4.8 使用聯胺濃度 0.005 M 於不同時間下鈮無電鍍之 SEM 側視圖

(a)2 小時 (b)4 小時 (c)6 小時 (d)8 小時

無電鍍製程之膜厚控制，除了與反應物之濃度、溫度相關外，也與單位面積所反應的無電鍍液體積有關。上述之鈮無電鍍之鍍液體積與無電鍍面積比為 50 ml/cm^2 ，此比例在 2 小時後即可得到 $1 \mu\text{m}$ 之鈮膜，但是絕大部分之鈮粒子仍在鍍液中未被沉積，因此造成浪費，我們也曾考慮過將原鍍液繼續無電鍍下一個氧化鋁基材，但考慮到花費時間成本而作罷，最後我們選擇以鍍液體積與無電鍍面積比為 12.5 ml/cm^2 做為無電鍍參數，並且經實驗證實無電鍍 4 小時後可以得到膜厚為 $1 \mu\text{m}$ 之鈮膜，此鍍膜效率可提升，且大幅降低鍍液成本。

圖 4.9 為鍍液體積與無電鍍面積比為 12.5 ml/cm^2 做 4 小時無電鍍之 SEM 側視圖，由圖可知膜厚約在 $1 \mu\text{m}$ 左右，與我們預期之厚度相符，此後若要鍍 $1 \mu\text{m}$

之鈱膜，我們將選用此參數製程。

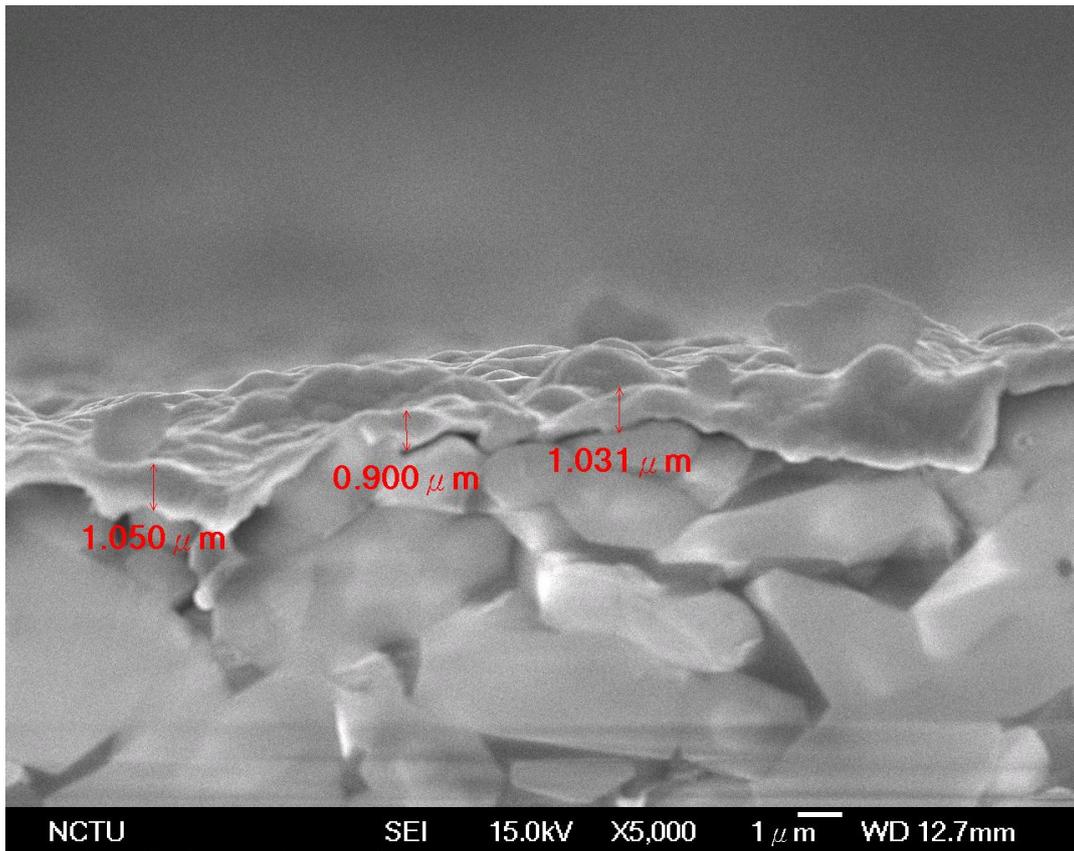


圖 4.9 鍍液體積與無電鍍面積比 12.5 ml/cm^2 之 4 小時鈱無電鍍 SEM 側視圖

4.2.2 退火溫度對表面形貌之影響

本研究之製程為先封裝再鍍膜，主要考量在於鈱膜是否能忍受 1150°C 之高溫，因為先前封裝參數為 950°C 燒結，故我們做鈱膜高溫測試時是在 950°C 下進行，若 950°C 下出現破損，可推測在 1150°C 時鈱膜無法負荷。

測試的鈱膜同樣是在 0.005 M 下之聯胺分別在 2、4、6、8 小時還原下得到，測試參數為在 H_2/Ar 為 5/95 之莫耳比例、 950°C 下進行。圖 4.10 為測試前之鈱膜表面形貌之 SEM 圖，可觀察到在四個不同鍍膜時間下所得到之鈱膜都非常平整，表面沒有孔洞，鈱膜也無聚集成團之現象，表面均勻性一致。圖 4.11 為經過 950°C 高溫測試後之 SEM 圖，發現在膜厚低於 $3 \mu\text{m}$ 時，鈱膜出現聚集的現象，而造成膜破損，因為在 950°C 時接近鈱的熔點，因此鈱會有熔融產生，為了降低與基材的表面能，表面張力會讓整個鈱膜內聚，而造成孔洞產生；鈱膜厚度達到 $4 \mu\text{m}$ 時，雖然底下鈱膜內縮，但上方之鈱可覆蓋破損面，因此由 SEM 觀

察到幾乎沒有破洞產生，故若要在 950°C 下操作時，鍍膜時間至少要 6 小時。本研究選擇先封裝再鍍膜之原因在於，我們封裝最後決定在 1150°C，因此鈱膜勢必要更厚才能承受此高溫，然而膜厚會影響氫氣流量，二者是成反比，因此為了得到較高之氫流量，我們希望膜厚在於 1-2 μm 間，因此，我們選擇先封裝再鍍膜。

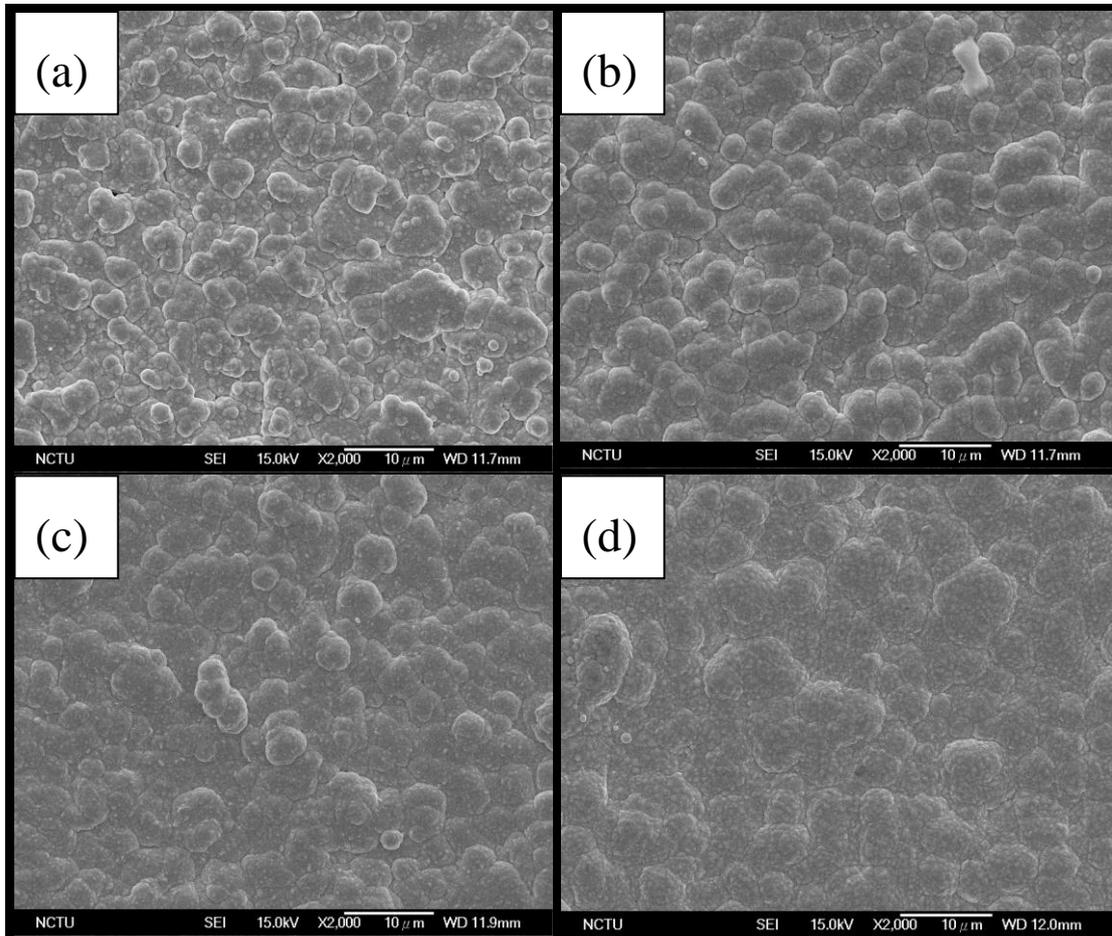


圖 4.10 不同鈱無電鍍時間退火前之 SEM 俯視圖

(a)2 小時 (b)4 小時 (c)6 小時 (d)8 小時

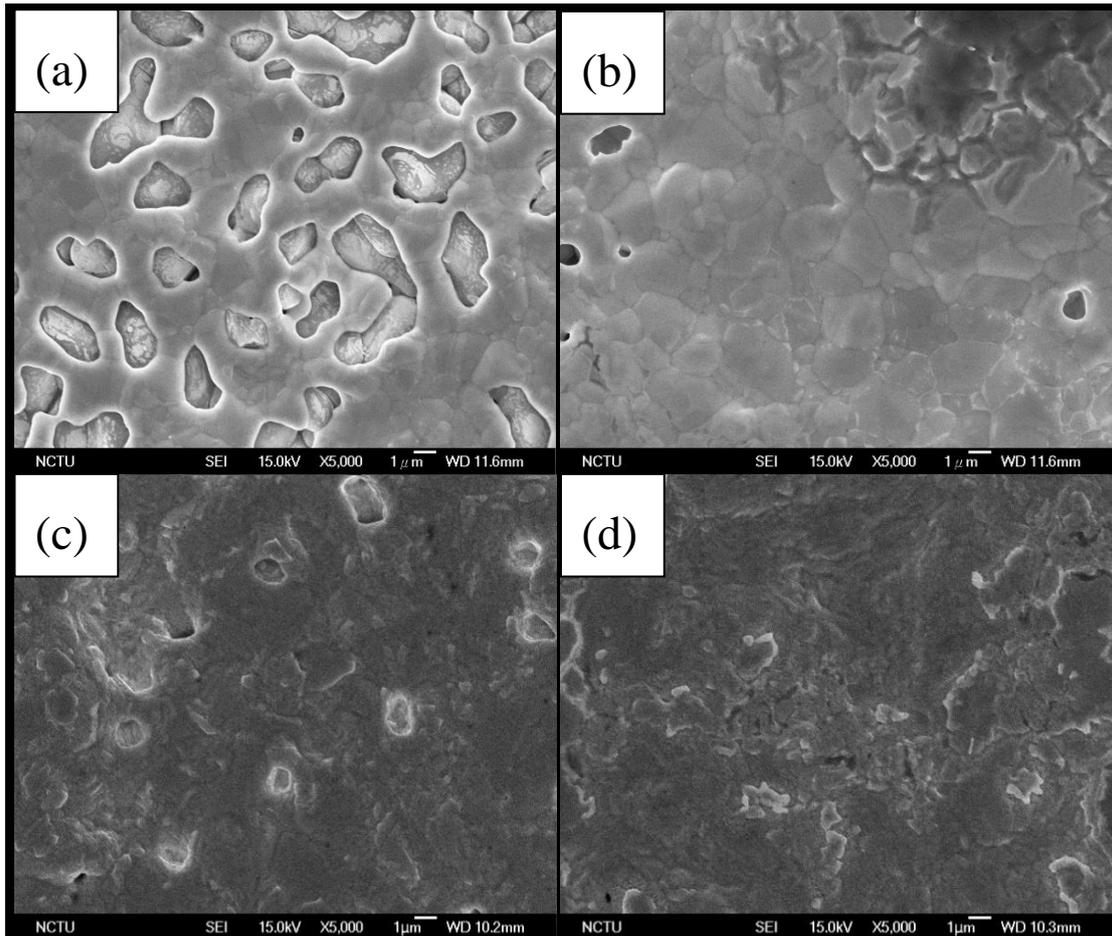


圖 4.11 不同鈀無電鍍時間於 950°C 退火後之 SEM 俯視圖

(a)2 小時 (b)4 小時 (c)6 小時 (d)8 小時。

4.2.3 鈀膜於氫氣下退火後之 XRD 分析

本研究退火的過程在 600°C、還原氣氛下操作 12 小時，Takuji Ikeda 研究指出，鈀銀/氧化鋁複合薄膜在氫氣環境下，氧化鋁會被還原成鋁[13]，進而與鈀合金薄膜產生互擴散(inter-diffusion)效應，使鈀合金膜膜產生雜質而降低氫氣滲透量。為了驗證實驗過程是否產生氧化鋁被還原現象，我們在退火過後用 XRD 來確認，圖 4.12 為鈀膜/氧化鋁退火前後之 XRD 圖。

由 JCPDS 之資料顯示，XRD 圖中鈀金屬之波峰為 2θ 為 40.2°、46.7°、68.0°、82.3°、86.7° 為鈀 FCC 結構之特性峰，可知退火前後波峰出現位置沒有改變，也沒有雜相產生，代表氧化鋁沒有被還原成鋁金屬而與鈀形成合金，也說明了在 600°C、氫氣氣氛中，鈀薄膜可以安定的存在。

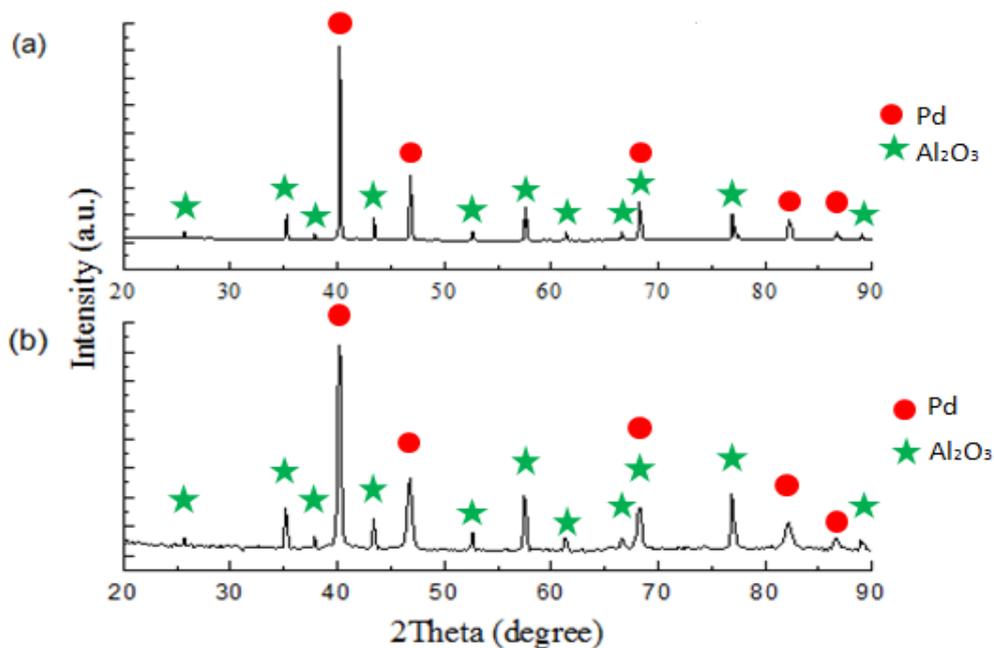


圖 4.12 鈀膜/氧化鋁退火前後之 XRD 圖

(a)退火後 (b)退火前

4.3 鈀銀膜於緻密氧化鋁片之無電鍍製程

4.3.1 無電鍍時間對銀膜沉積量之影響

本研究之鈀合金製備方式，是連續性地將金屬一道道的無電鍍上去，最後再用熱處理的方式使成為合金。鍍銀的製程中，我們以 $1\ \mu\text{m}$ 厚之鈀膜當成模板 (template)，再將銀無電鍍上去，最後退火形成合金。

我們使用之無電鍍主要建立在無電鍍液沒有產生均勻性成核 (Homogenous-nucleation) 的前提下，其優點為可以避免大量的前驅鹽直接在溶液中反應造成浪費，也較能控制厚度。預期的無電鍍鈀銀合金複合薄膜成份為鈀銀重量比例是:77:23、91:9、93:7，分別用來製作鈀銀合金(77:23)、鈀銀銅合金(68:7:25)、鈀銀銅鎳合金(60:5:30:5)複合薄膜，因此時間控管相當重要。

為了得到鈀銀合金薄膜預期之成份，我們嘗試在已鍍上鈀膜之氧化鋁片上進行不同沉積時間之無電鍍銀製程，時間分別為 2、4、6、8 小時，並由秤重減重

法量測無電鍍前後之重量差，計算理論膜厚，最後用 SEM 觀察並驗證。

圖 4.13 為不同無電鍍銀之沉積時間與其經秤重減重法計算理論膜厚之關係圖，由圖可觀察到隨著鍍膜時間增加，膜厚也隨著穩定成長，但 4 個小時過後可發現鍍率明顯下滑，研判是銀的前驅鹽與聯胺因為反應後濃度下降，造成反應速度降低，即使 4 小時後鍍率降低，尚可鍍上我們預期銀的厚度。

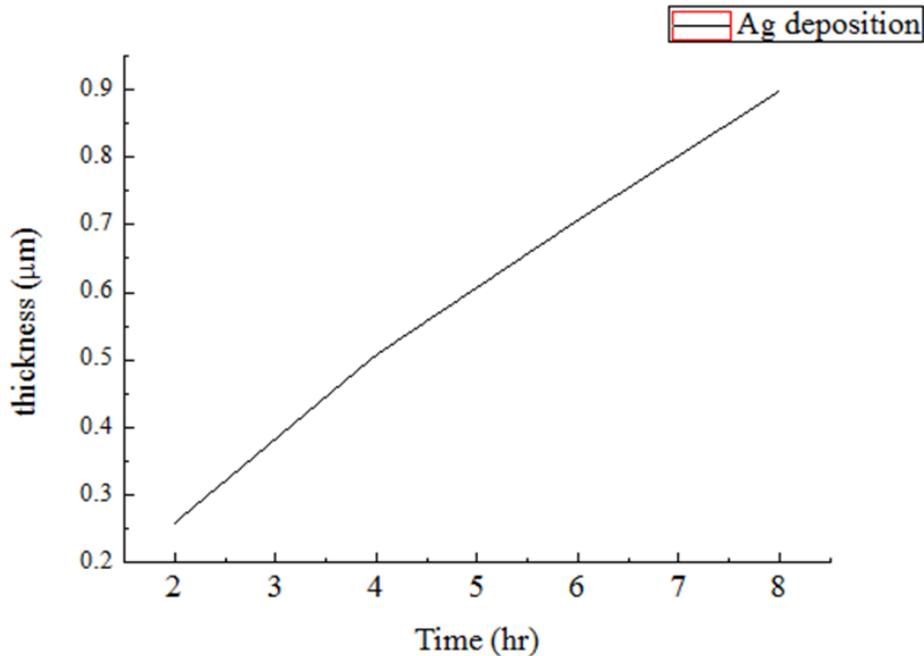


圖 4.13 銀無電鍍時間與膜厚之關係圖

理論計算厚度之後，接著使用 SEM 觀察實際的厚度，由於我們是將銀無電鍍在鍍有鈮之基材上，因此在厚度的量測上尚要再加鈮膜的厚度才可推估，鈮膜的厚度平均控制為 $1 \mu\text{m}$ 左右，因此在加上銀之厚度後，銀鍍膜時間 2、4、6、8 小時之鈮銀膜的理论厚度分別為 $1.25 \mu\text{m}$ 、 $1.5 \mu\text{m}$ 、 $1.7 \mu\text{m}$ 及 $1.9 \mu\text{m}$ 左右。

圖 4.14 為不同無電鍍銀鍍膜時間之 SEM 側視圖，因為我們是鍍在粗糙之氧化鋁片上，造成膜表面有些為起伏，但由圖可觀察到實際膜厚與理論膜厚相近，顯示對鈮銀合金膜之膜厚可先用秤重減量法先初估膜厚。

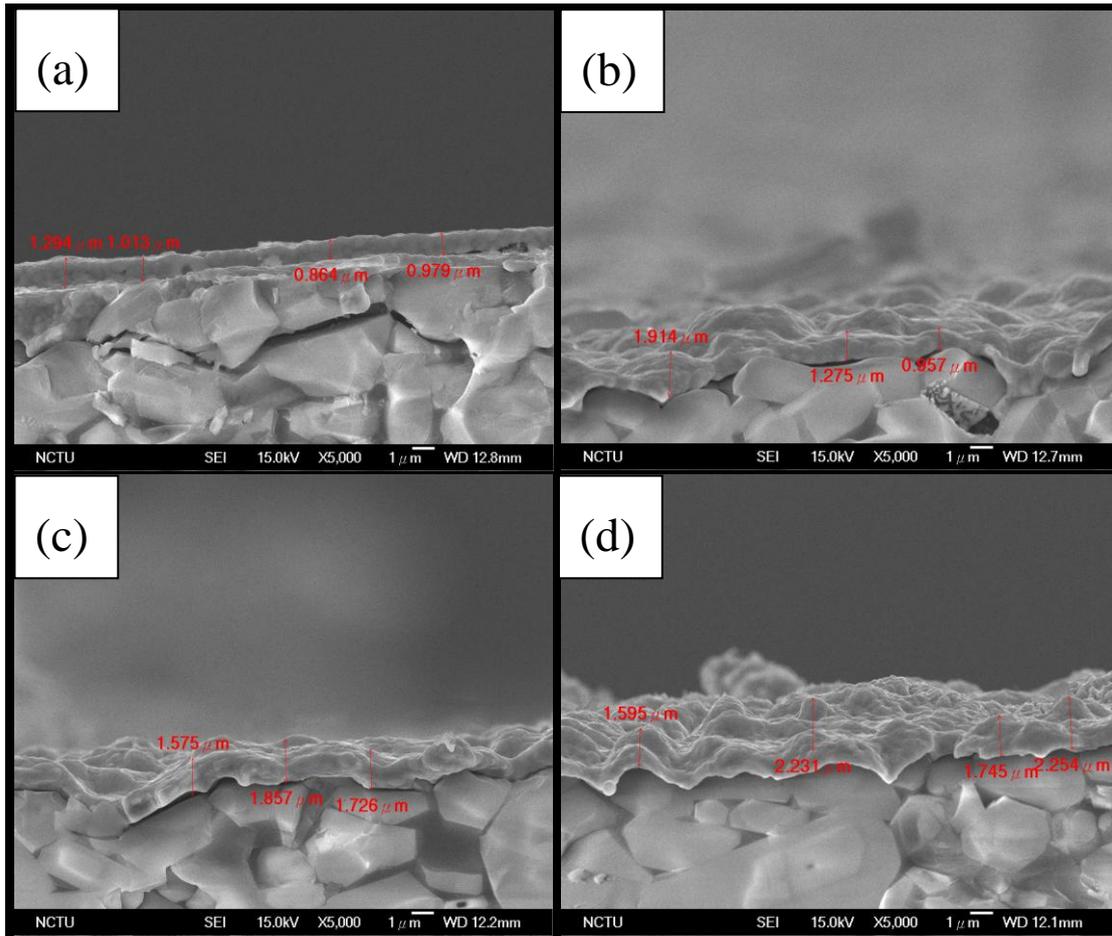


圖 4.14 不同銀無電鍍時間於 1 μm 鈦膜之 SEM 側視圖

銀無電鍍時間(a)2 小時 (b)4 小時 (c)6 小時 (d)8 小時

4.3.2 鈦銀膜於氫氣下退火前後之 XRD 分析

我們將膜厚約 1 μm 的鈦膜，經過 2、4、6、8 小時之無電鍍銀製程後，再於氫氣環境下作熱處理，使鈦銀可以完全均勻化，最後再用 XRD 來驗證是否有成合金相。

圖 4.15 為銀無電鍍 2 小時所得之鈦銀膜熱處理前後之 XRD 圖。由圖 4.15(b) 可知在退火前，可明顯的看到有鈦、銀之波峰訊號，在 JCPDS 之資料顯示，鈦金屬之波峰為二倍角為 40.2° 、 46.7° 、 68.0° 、 82.3° 、 86.7° 為鈦 FCC 結構之特性峰，符合圖中圓形標記之位置，而銀金屬之波峰位置為二倍角為 38.1° 、 44.4° 、 64.5° 、 77.5° 為銀之 FCC 結構之特性峰，符合圖中三角型標記之位置，此圖表示此無電鍍製程成功將銀無電鍍於鈦膜上，且特性峰的位置都沒有改變，即表示銀在無電鍍於鈦表面上時是以 FCC 結構沉積上去的。再者，若要再驗證此熱處理

過程是否可使鈀銀膜合金化，還要再用 XRD 分析退火後之鈀銀合金膜。

圖 4.15(a)為鈀銀膜熱處理前後之 XRD 圖，二倍角在 40.05° 、 46.65° 、 67.86° 、 81.82° 、 86.50° 可觀察到鈀銀合金之特性峰，因為銀之晶格常數大於鈀，根據布拉格公式(Bragg's law)，在形成鈀銀合金時，特性峰之位置會介於銀跟鈀之間，且鈀銀之特性峰比鈀之特性峰的位置稍微往左偏移一點，在我們 XRD 中都能明顯觀察此現象，角度偏移的量主要取決於鈀銀合金中的重量比例。另外，在退火過後之 XRD 圖中沒有發現其他雜相，表示在無電鍍及熱處理過程中無其它雜質生成或沾附。

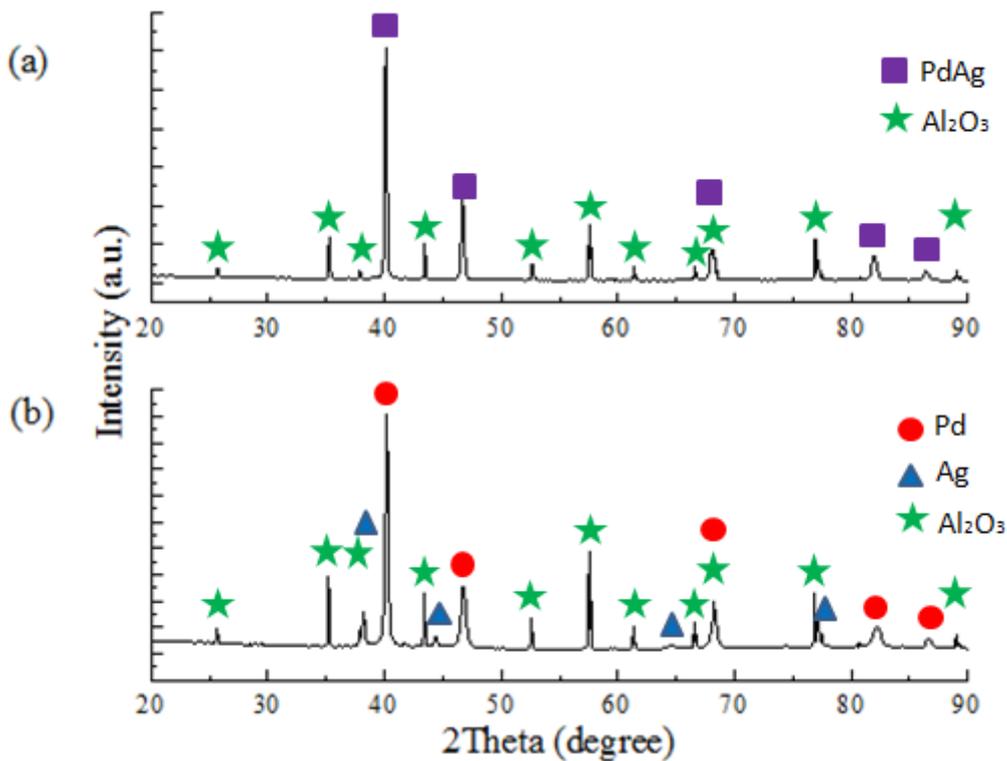


圖 4.15 銀無電鍍 2 小時所得之鈀銀膜熱處理前後之 XRD 圖

(a)退火後 (b)退火前

另外，我們也用 XRD 分析銀無電鍍 8 小時熱處理前後之成相情形，如圖 4.16。我們在圖 4.16(b)觀察退火前可以發現在二倍角為 38.1° 有很強銀之波峰訊號，這是因為銀無電鍍 8 小時，因此沉積的銀較多，所以可以確定 8 小時中，銀真的被鍍在我們膜上；而鈀之訊號也有出現在特定之波峰訊號上，唯一比較不同的是，在 29° 及 47° 我們額外發現了碳之訊號，推測試片沾了一些污染物造成的，因為之後會進行高溫退火過程，理論上碳會受高溫分解，因此對試片不會有太大影響。

而圖 4.16(a)為退火後之 XRD 圖，可以發現退火後波峰非常單純，除了氧化鋁基材之波峰之外，在二倍角為 39.4° 、 45.8° 、 66.7° 、 80.4° 、 84.7° 可發現鈀銀合金之波峰，與無電鍍時間 2 小時比較，可以發現鈀銀合金之波峰都稍微往左邊偏移，這是因為銀的含量較多，角度偏移的量主要取決於鈀銀合金中的重量比例，因此移動方向會比較偏原本銀之波峰位置，此波峰之變化證實了熱處理過程可以讓此厚度之鈀銀膜形成合金，這部分我們也可以用 EDS 來驗證。另外在退火後我們並無發現碳之波峰，其原因推測為在此退火過程後，碳受高溫分解而逸散。

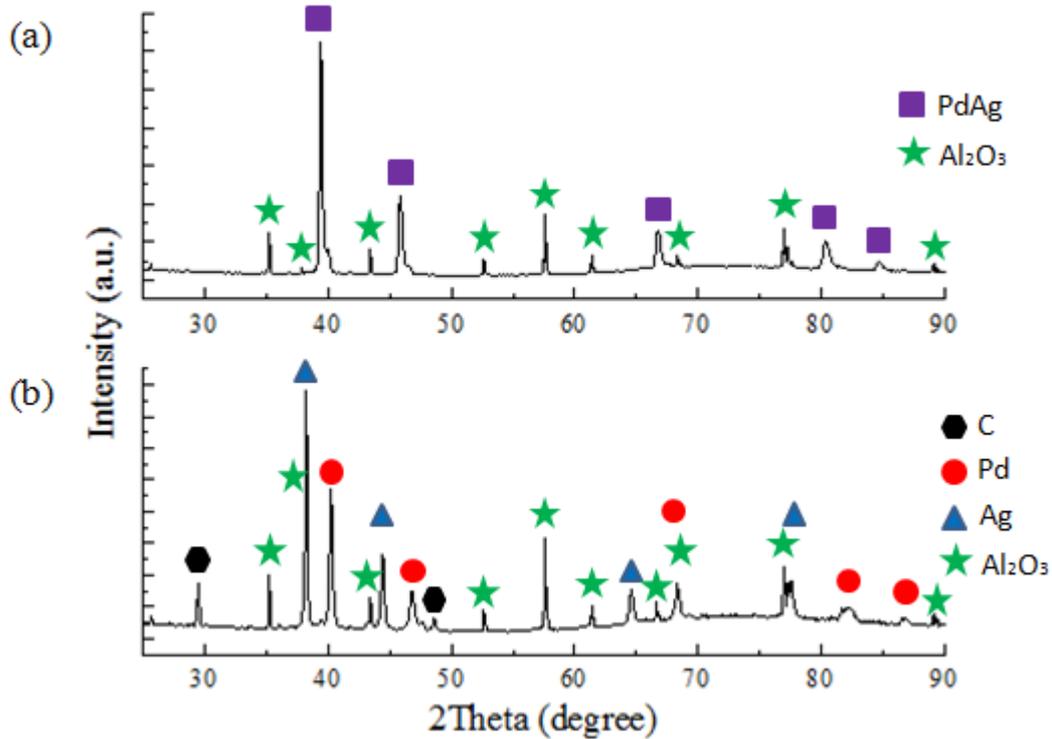


圖 4.16 銀無電鍍 8 小時所得之鈀銀膜熱處理前後之 XRD 圖

(a)退火後 (b)退火前

4.3.3 鈀銀膜於氫氣下退火前後之 SEM 分析

鈀銀膜製備完畢後，我們使用 SEM 來觀察鈀銀膜之表面形貌，圖 4.17 為鈀銀膜退火前之 SEM 圖，分別為 2、4、6、8 小時。在 2 小時的無電鍍銀中，可以看出其表面形貌與純鈀膜相似，這是因為表面鍍上的銀還不能覆蓋整個鈀膜，只有局部有銀覆蓋，但當時間達到 6 小時時，我們可以觀察到表面已有明顯的改變，這表示銀已可以覆蓋住大部分之鈀膜，但相對的銀鍍上去厚度也大幅增加，因此銀的量可能會超出在我們預期的鈀銀合金重量比 77:23、鈀銀銅合金重量比

68:7:25、鈀銀銅鎳合金重量比 60:5:30:5 複合薄膜之銀的含量，但是我們可以依照往後鍍上去鈀之厚度，來搭配不同的無電鍍銀的時間，得到不同鈀銀含量之鈀銀合金薄膜。

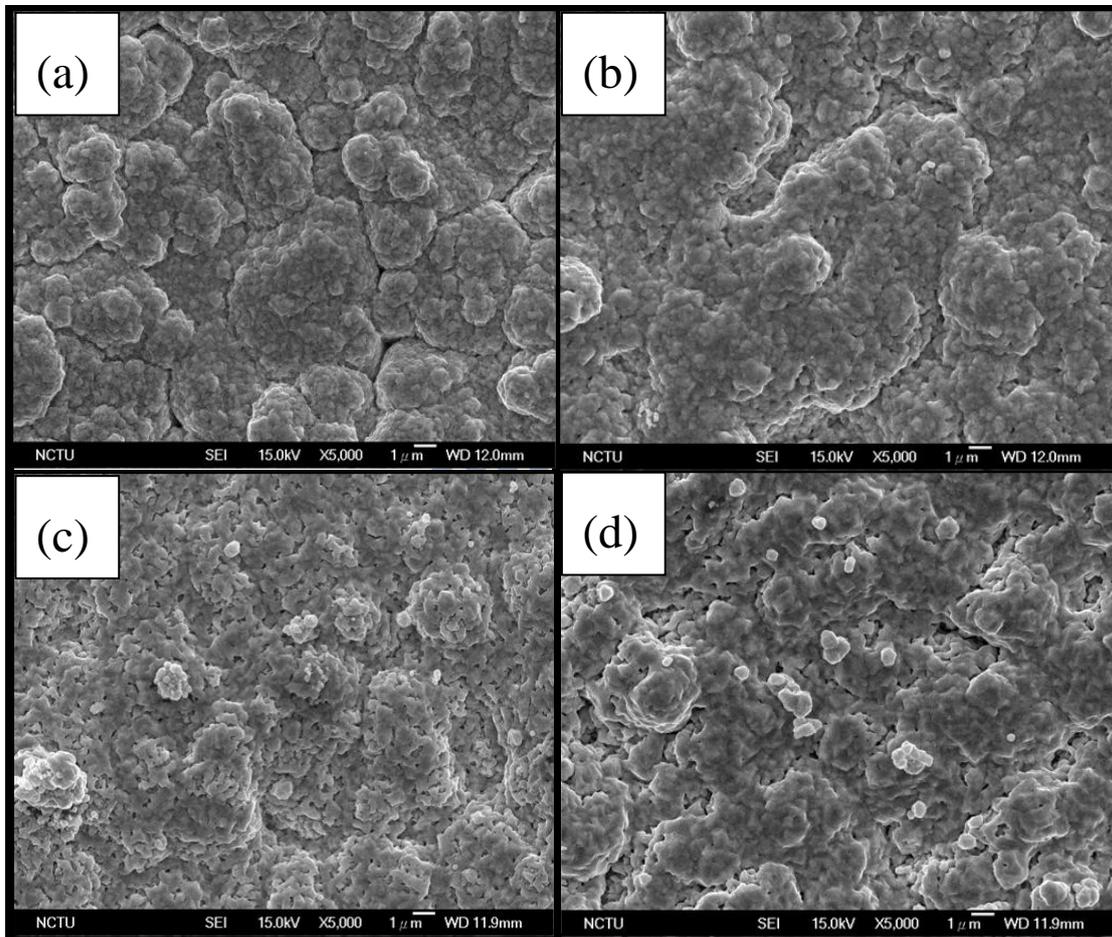


圖 4.17 不同銀無電鍍時間於 1 μm 鈀膜退火前之 SEM 俯視圖

銀無電鍍時間(a)2 小時 (b)4 小時 (c)6 小時 (d)8 小時

無論是無電鍍時間的長短，我們都可以看到各時間的鈀銀膜其表面都是粗糙的，因此尚須要做熱處理，使表面平坦化及均勻化。圖 4.18 為各無電鍍銀時間經過熱理後之 SEM 俯視圖，由圖可知，經過熱處理後的表面其粗糙度都有變小之趨勢，原本表面的坑洞也彈平了，表示薄膜之緻密性增加，且經過了的熱處理過後，膜表面沒有出現任何破洞，代表其熱穩定高。

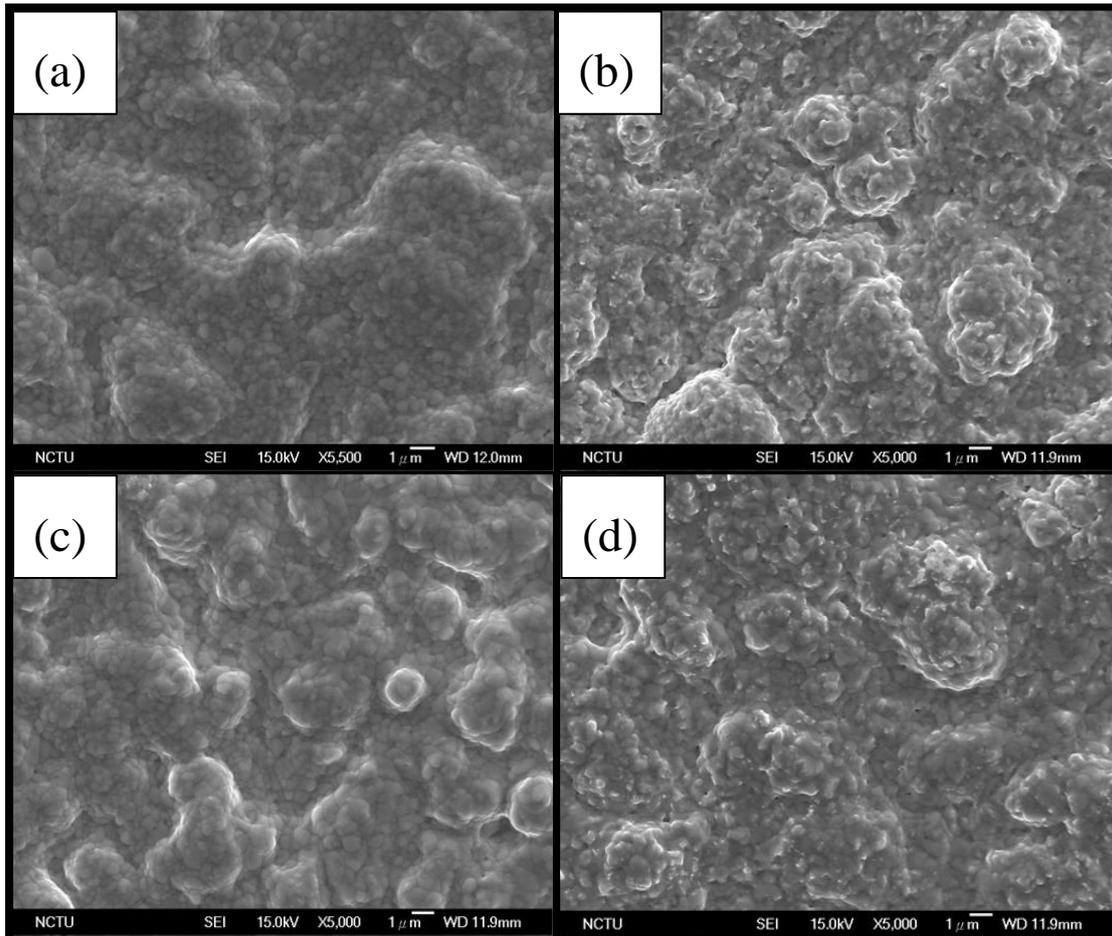


圖 4.18 不同銀無電鍍時間於 1 μm 鈇膜退火後之 SEM 俯視圖

銀無電鍍時間(a)2 小時 (b)4 小時 (c)6 小時 (d)8 小時

4.3.4 鈇銀膜於氫氣下退火後之 EDS 分析

秤重減重法主要是利用無電鍍前後之重量差量的所鍍上去的金屬重，因此我們可以量得鍍於基材之鈇及銀的重量，進而得到重量百分比，最後再用 EDS 元素分析得到實際之重量百分比，驗證重量減重法之值。

表 4.1 為經由電子天秤量得之鈇及銀經無電鍍沉積上理論重量百分比。由表可以粗估在使用 1 μm 膜厚之鈇膜經過銀無電鍍沉積時間 2、4、6、8 小時之後，可以得到銀的重量百分比分別為 18.02 wt%、28.91 wt%、35.71 wt%、42.69 wt%，若只要在膜厚 1 μm 之鈇膜鍍銀，其時間只要控制在 4 小時之內就可以得到銀重量比 23 wt% 以下之鈇銀合金膜了。

接著再用 EDS 來驗證鈇銀膜之組成及退火參數是否使其均勻化，圖 4.19 為

銀無電鍍時間在 8 小時經退火後之 EDS 圖，由圖可知銀無電鍍時間 8 小時下銀重量百分比，另外也可更確保經過熱處理後鈰銀合金是否均勻性。由 EDS 所量測的結果，我們觀察到鈰、銀之波峰，因此確實鈰、銀有無電鍍上去，也由成份分析重量比得到無電鍍時間在 2、4、6、8 小時後所沉積銀的重量百分率分別為 17.29 wt%、26.47 wt%、36.20 wt% 及 46.63 wt%，與秤重減量法理論計算的結果有些微差距，推測是因為天秤量測時所造成之誤差，秤重減量法適用在實驗結束後先推估其含量，並且可以確定銀無電鍍時間八小時內在此熱處理過程都可以均勻地形成合金。

表 4.1：由秤重減重法預估不同銀無電鍍時間之鈰、銀重量比

無電鍍銀時間	鈰重量百分比(秤重減重法)	銀重量百分比(秤重減重法)	鈰重量百分比(EDS)	銀重量百分比(EDS)
2 小時	81.98%	18.02%	82.71%	17.29%
4 小時	71.09%	28.91%	73.53%	26.47%
6 小時	64.29%	35.71%	63.80%	36.20%
8 小時	57.31%	42.69%	53.37%	46.63%

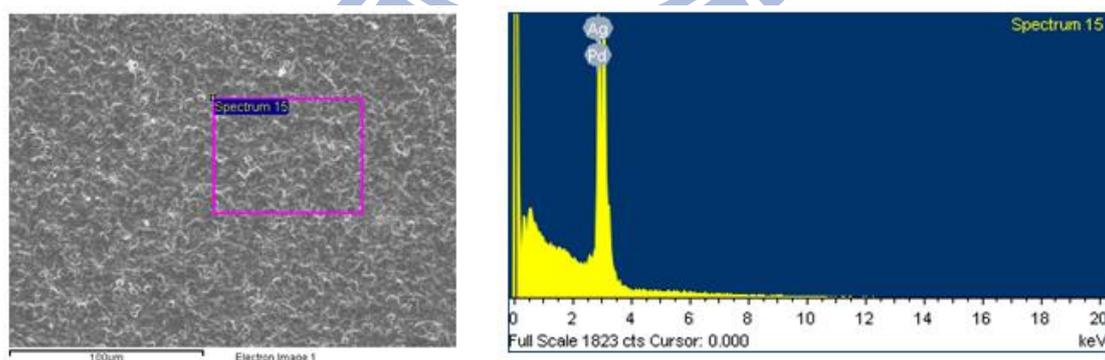


圖 4.19 銀無電鍍時間 8 小時退火後之 EDS 圖

4.4 鈮銀銅膜於緻密氧化鋁片之無電鍍製程

4.4.1 無電鍍時間對銅膜沉積量之影響

我們選用經由鈮無電鍍 4 小時、銀無電鍍 3 小時之緻密氧化鋁片當作銅無電鍍之模板，上面鈮銀膜約 $1.2\ \mu\text{m}$ 。無電鍍銅選用的銅前驅物濃度為 $0.0125\ \text{M}$ ，比例為 $12.5\ \text{ml}/\text{cm}^2$ ，並且討論不同沉積時間與銅沉積量之關係，沉積時間分別為 2、4、6、8 小時，銅沉積量使用秤重減重法來得到無電鍍前後之重量差，計算初估銅沉積之量。由圖 4.20 可知膜厚隨著無電鍍時間增加而增加，但是 4 小時過後，膜厚劇烈的上升，而 8 小時厚膜厚又下降，這是因為在無電鍍時間 4 小時之前，整個系統中的銅粒子發生均勻性成核(Homogenous nucleation)的現象，因此絕大部分的銅都在溶液中直接被還原，無法有效的鍍在鈮銀膜上，且劇烈的反應中會產生大量的氮氣，使銅粒子不好成膜；而 4 個小時過後，我們觀察到無電鍍系統中的反應有稍微趨緩，此時的銅前驅物所剩無幾，而造成 6 小時以後膜厚上升的原因推測是直接成核的銅沉澱後，覆蓋在金屬膜表面之銅粒子，與膜表面之交互作用力較差，且膜厚會隨銅粒子成核的位置而變化，膜厚不易掌握，不符合我們的成膜需求。Acha[48]指出在無電鍍銅之系統中，膜厚跟沉積時間並沒有關係，鍍膜反應在一開始發生，接著穩定，穩定之後延長鍍膜時間對增加膜厚沒有效果，推測其銅無電鍍製程也跟我們一樣有發生均勻成核之現象。在鈮、銀的無電鍍系統中，因為我們前驅物的濃度小，因此溶液沒有均勻成核現象，因此絕大部份之前驅物可以產生異相成核(Heterogenous nucleation)，在厚度的控制比較好掌握，且鍍上去之膜黏合性較好；我們也有嘗試過使用濃度較小的銅無電鍍液，但發現有鍍不上去的缺點，所以在銅無電鍍製程中，我們選擇用濃度高之鍍液，直接使其在溶液中反應均勻成核，在銅粒子沉澱之前將膜取出，因此我們若要得到 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上之銅膜，可進行多次之銅無電鍍，來取代拉長沉積時間之製程。

因為我們是將銅鍍在 $1-2\ \mu\text{m}$ 之鈮銀膜上，所以加上銅無電鍍時間 2、4、6、8 小時之銅膜後，整體膜厚分別在 $1-3\ \mu\text{m}$ 之間。我們參考文獻之方法，在未退火前之鈮銀膜上鍍銅，之後再進行退火[46]，退火使其均勻後再用 SEM 觀察其膜厚，並與秤重減重法得到之膜厚做比較。圖 4.21 可發現隨著無電鍍時間增加，膜厚有變大之趨勢，且無電鍍時間 2 至 6 小時之樣品，其膜厚都在預估之範圍內，只有 8 小時之膜厚跟預估的數值有一段差距，主要是膜表面粗糙度上升，讓量測時出現誤差，而膜表面粗糙度上升之因素，推測原因有二：其一因為進行銅無電鍍時發生了銅粒子在溶液均勻性成核之現象，所以在膜表面黏附了大量之銅粒子

團聚物，此銅團聚物與底下之鈦銀膜黏合力弱，在進行退火時，無法有效的與鈦銀膜形成合金，因此部分之團聚物被留在膜表面上，造成粗糙度上升；其二為增加銅之含量之後，使整體之膜性質改變，而使氧化鋁基才之黏合力變差，在高溫退火之下，膜整體的流動性增加，因為受到表面張力之影響，膜會有內聚現象，因而造成整體膜表面不平的結果，且由圖可知，銅的含量越多時，內聚之情形越嚴重，因此觀察起來會有誤差。

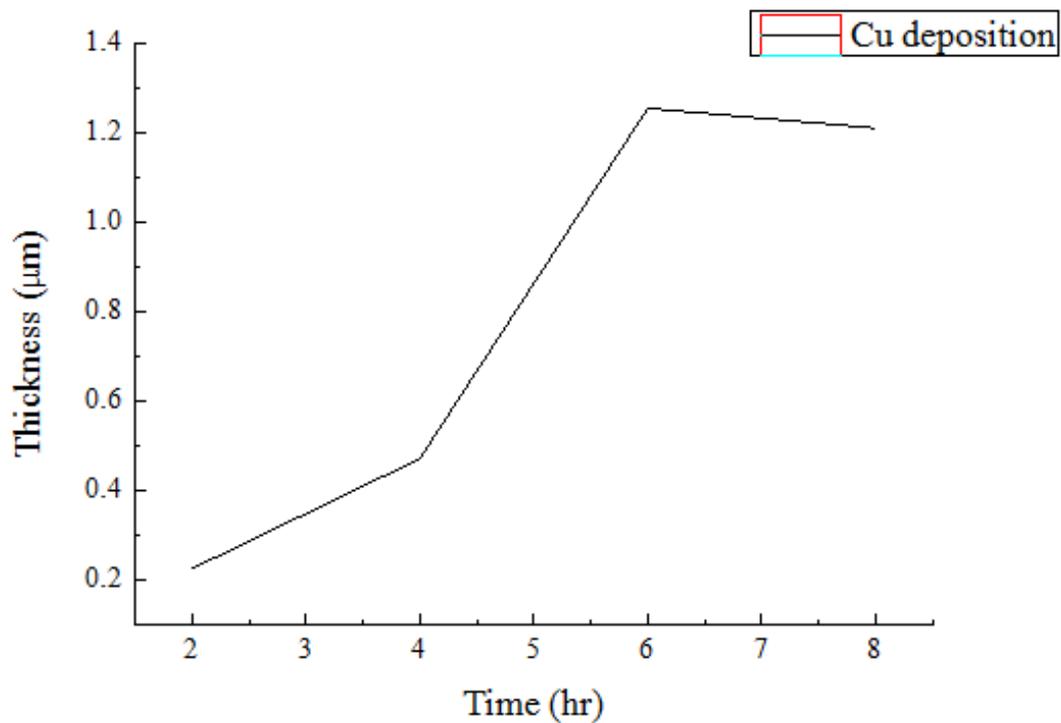


圖 4.20 銅無電鍍時間與膜厚之關係圖

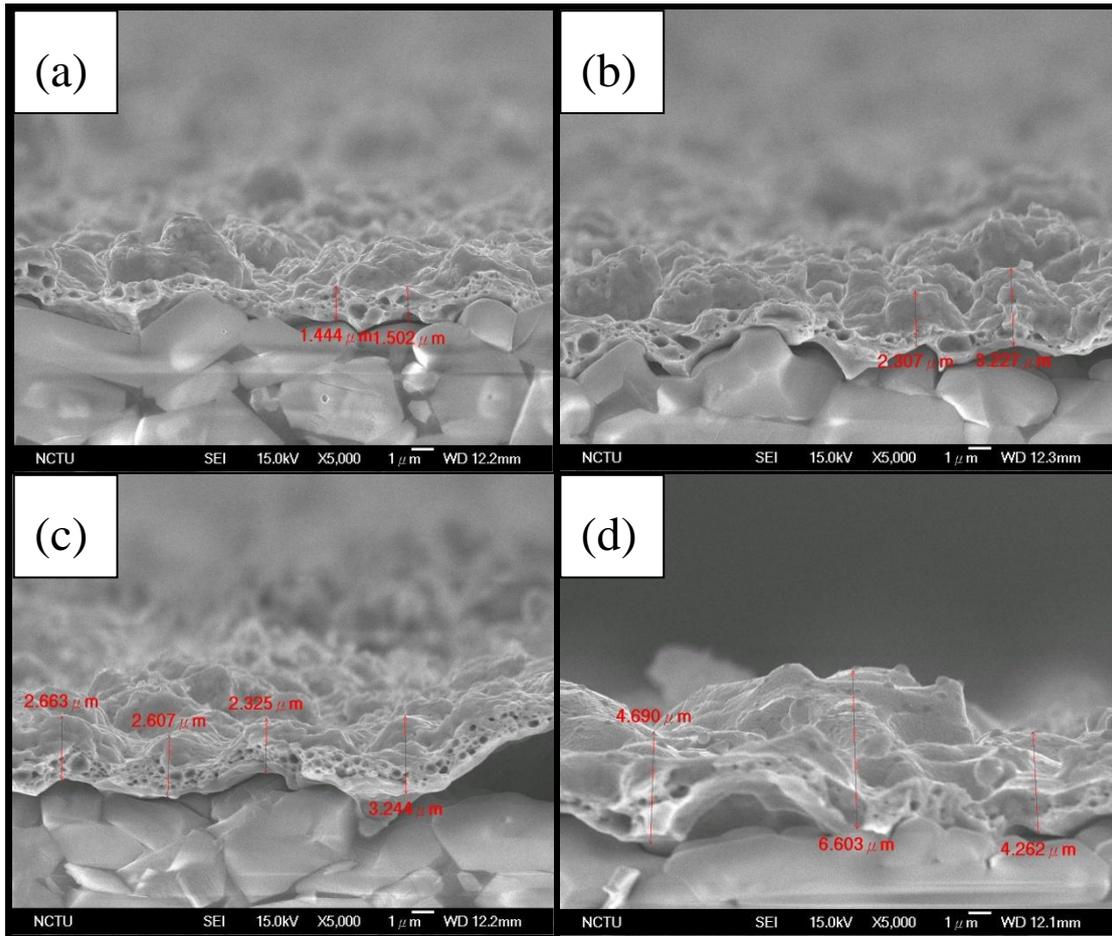


圖 4.21 不同銅無電鍍時間於 1.2 μm 鈇銀膜後之膜厚 SEM 側視圖

銅無電鍍時間(a)2 小時 (b)4 小時 (c)6 小時 (d)8 小時

4.4.2 鈇銀銅膜於氫氣下退火前後之 XRD 分析

接下來我們將鈇銀銅金屬膜作退火處理，並為了確定使用之熱處理過程是否可以形成鈇銀銅合金，我們使用 XRD 來觀察退火前後之相變化。我們使用經過銅無電鍍 4、8 小時後之樣品來做 XRD 分析。圖 4.22 為銅無電鍍 4 小時於 1-2 μm 鈇銀膜之 XRD 圖，退火前我們可以看到二倍角分別在 40.2° 、 46.7° 、 68° 、 82.2° 、 86.7° 觀察到鈇之 FCC 特徵波峰；而二倍角分別在 38.2° 、 44.4° 、 64.5° 、 77.5° 可明顯看到銀之 FCC 波峰；而銅分別在二倍角 43.3° 、 50.5° 、 74.3° 可看到其 FCC 特徵波峰，這都代表著鈇、銀、銅三種金屬確實鍍在氧化鋁片上面，且沒有其他雜相生成，代表鈇銀銅金屬膜沒有受到污染；而退火過後，除了本身氧化鋁基材的訊號峰外，只有在二倍角為 40.8° 、 47.6° 、 69.4° 、 83.7° 以及 80.3° 可以很明顯的看到鈇銀銅合金之波峰，這說明著此退火處理可以使厚度 2 μm 鈇銀銅金屬膜合金化，另外在退火過後之 XRD 圖中也沒有發現其他雜相，表示在無電鍍及熱

處理過程中無其它雜質生成或汙染。

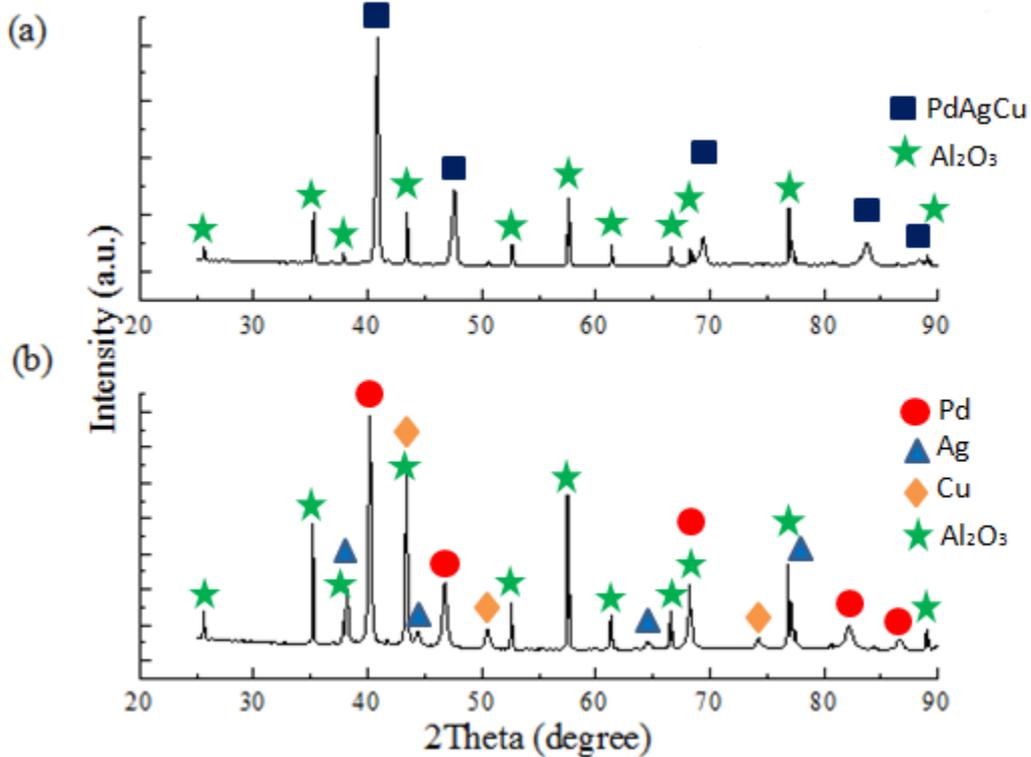


圖 4.22 銅無電鍍 4 小時所得之鈰銀銅膜熱處理前後之 XRD 圖

(a)退火後 (b)退火前

另外，我們也用 XRD 分析了 8 小時銅無電鍍之結果，用來驗證此厚度之鈰銀銅膜是否可形成合金相，由圖 4.23 可知在退火前都有出現鈰、銀、銅之特徵波峰，且與銅無電鍍 2 小時相比，銅之訊號強度特別強烈，與膜厚有相同之趨勢。而經過退火處理後，我們發現有鈰銀銅合金相之波峰出現，且波峰之位置相較於 2 小時銅無電鍍時間來看，波峰之位置往右邊偏移一點，這也跟銅含量有正向關係，銅之晶格較小，因此含銅量越多，其金屬合金之晶格常數會往二倍角增加之方向偏移，在 XRD 中都能明顯觀察此現象，另外我們也發現了明顯的銅之訊號峰，這表示表面之銅可能尚未與內部之鈰銀銅形成合金，因此在做退火處理時，可能要將溫度提高或時間拉長才能讓整體均勻化，但溫度提高可能會破壞整個膜表面形貌，因此最好之解決方法是將時間拉長至超過 12 小時。

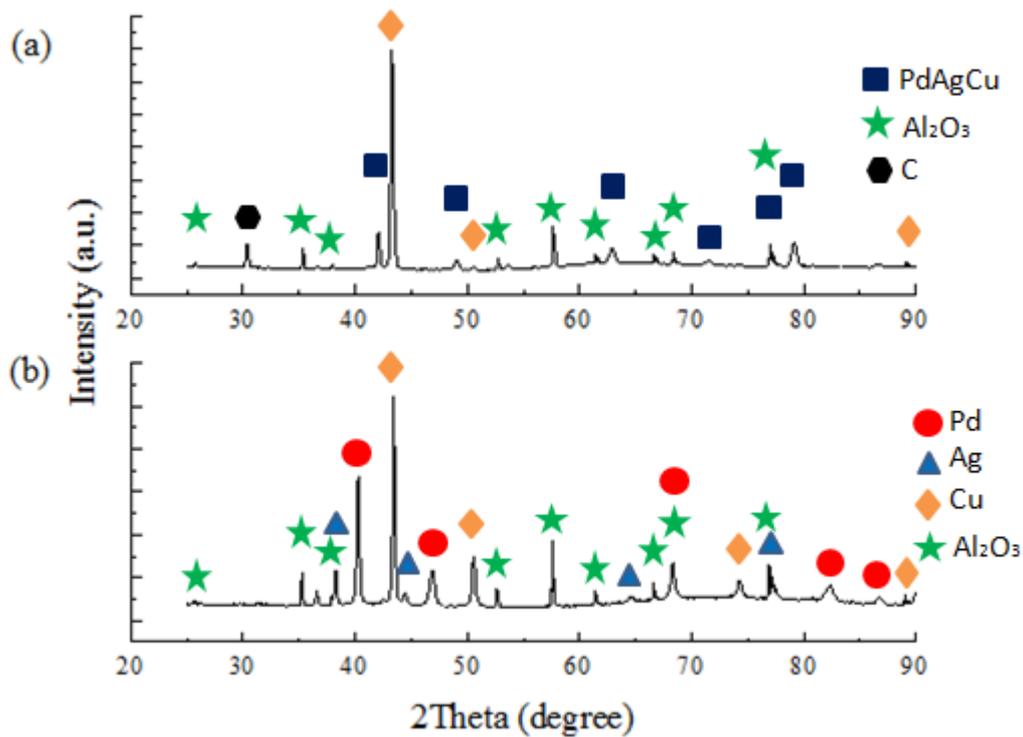


圖 4.23 銅無電鍍 8 小時所得之鈀銀銅膜熱處理前後之 XRD 圖

(a)退火後 (b)退火前

4.4.3 鈀銀銅膜於氫氣下退火前後之 SEM 分析

接著我們分別將銅無電鍍時間 2、4、6、8 小時之試片作退火熱處理，並且觀察其表面形貌，由圖 4.24 可以觀察其退火前之表面形貌。

我們可以由退火前之 SEM 圖觀察到隨著鍍膜時間拉長，其表面黏附較多溶液中均勻成核之銅團聚物，造成退火後膜表面粗糙度上升，因此在這方面銅之無電鍍配方仍要做些改善。

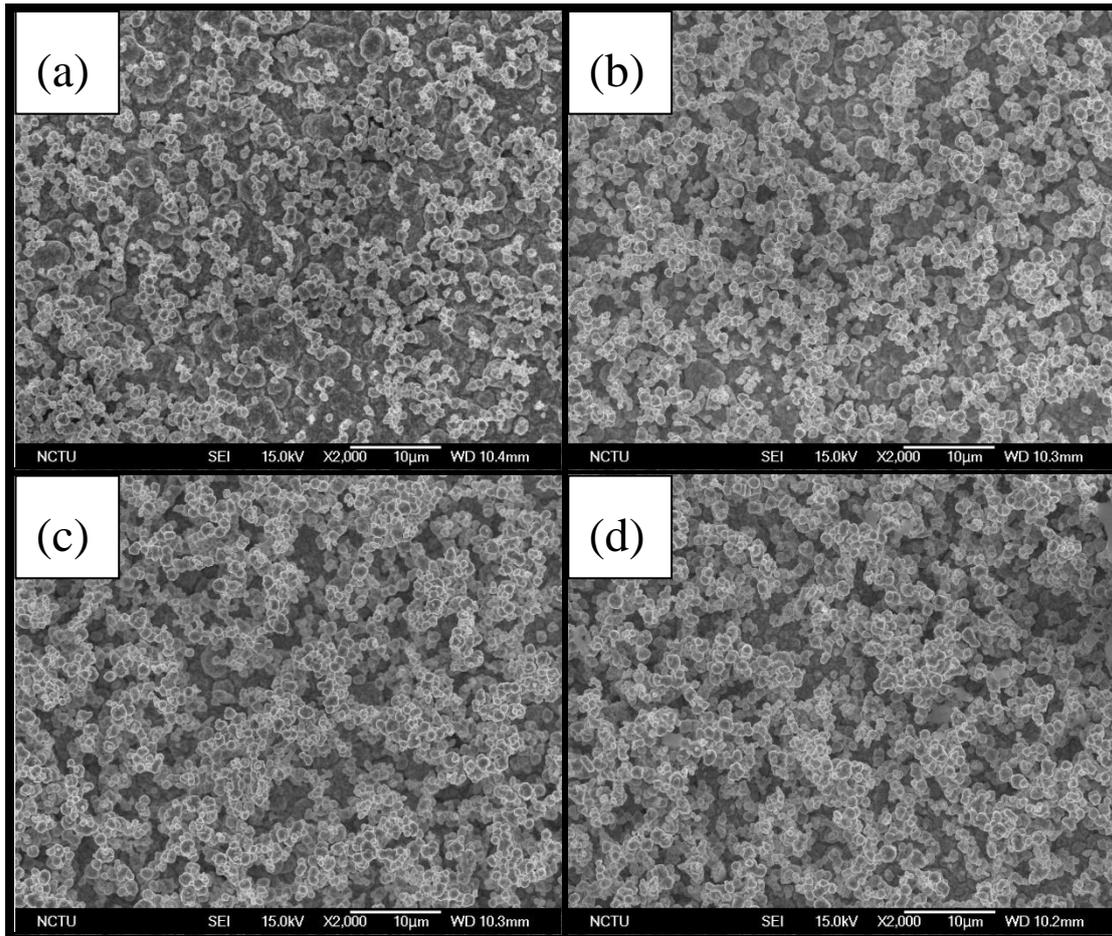


圖 4.24 不同時間銅無電鍍於鈀銀膜之退火前 SEM 俯視圖

銅無電鍍時間(a)2 小時 (b)4 小時 (c)6 小時 (d)8 小時

而在熱處理過後，我們可以由圖 4.25 觀察到隨著銅含量之增加，表面起伏幅度越大，其景像我們也可由側視圖觀察到，也由退火前之圖形可知道粗糙度可能是銅均勻性成核所造成，但其表面都是完整，沒有破洞產生，跟退火前之表面形貌粗糙度相比，整理平緩了許多，代表鈀銀銅膜可以在此熱處理下操作。唯一注意的是在無電鍍時間 6 小時之圖上，我們可以看到有些許白色條狀之晶粒，這即是銅粒子因為在溶液中均勻性成核後，直接黏附在膜表面而未被形成合金之證據。儘管均勻性成核代來許多麻煩，但是可以看出薄膜仍然有形成合金，若無法改善銅無電鍍之參數，拉長退火時間推測可以解決此問題。

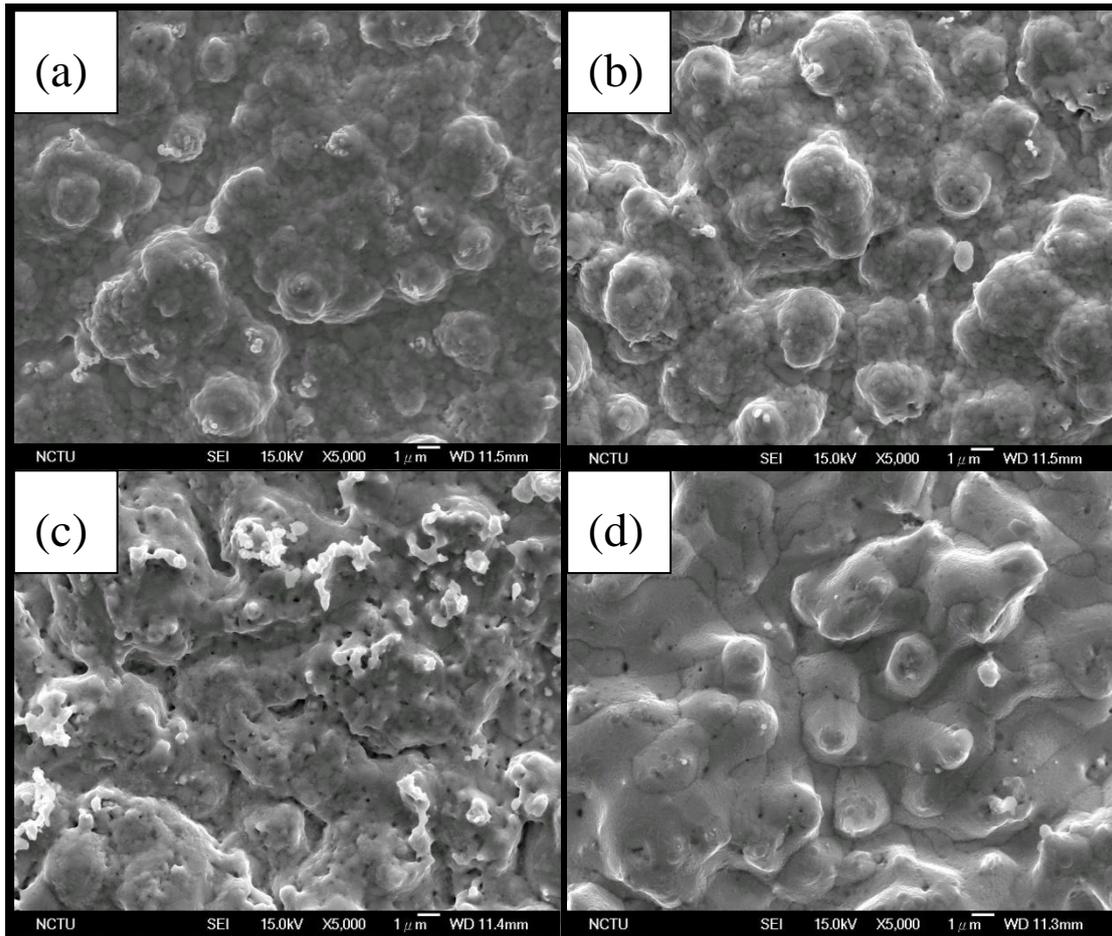


圖 4.25 不同時間銅無電鍍於鈀銀膜之退火後 SEM 俯視圖

銅無電鍍時間(a)2 小時 (b)4 小時 (c)6 小時 (d)8 小時

4.4.4 鈀銀銅膜於氫氣下退火後之 EDS 分析

表 4.2 為經由電子天秤量得之鈀、銀、銅經連續地無電鍍沉積上之鈀、銀、銅理論重量百分比。使用之模版為鈀無電鍍 4 小時加上銀無電鍍 3 小時之鈀銀膜，由表可以粗估在使用 $1.2 \mu\text{m}$ 膜厚之鈀銀膜經過銅無電鍍沉積時間 2、4、6、8 小時之後，經由秤重減重得到銅之重量，最後在求得各時間下知鈀、銀、銅之重量百分比，經過秤重計算，可以得到銅之重量百分比在無電鍍時間 2、4、6、8 小時之後分別為 10.93 wt%、17.21 wt%、36.84 wt%、41.06 wt%，銅的比例已可符合我們的目標鈀銀銅鎳合金比例 60:5:30:5 了。

接著再用 EDS 來驗證鈀銀銅膜之組成及退火參數是否使其均勻化，由 EDS 所量測的結果，我們觀察到鈀、銀、銅之波峰，確實鈀、銀、銅有無電鍍上去，也由成份分析重量比得到無電鍍時間在 2、4、6、8 小時後所沉積銅的重量百分

率分別為 12.58 wt%、21.30 wt%、42.34 wt% 及 46.43 wt%，在無電鍍時間 4 小時內的樣品，其 EDS 所分析出來的結果與秤重減重法理論計算的結果有些微差距，推測是因為天秤量秤時所造成之誤差，但是在 6 小時之後差距比較大，推測是退火不完全之原因造成，與前面 XRD 分析之結果相符。圖 4.26(a)、(b) 為銅無電鍍時間在 4、8 小時經退火後之 EDS 圖

表 4.2：由秤重減重法預估不同銅無電鍍時間之鈮、銀、銅重量比

無電鍍 銅時間	秤重減重法			EDS 分析		
	鈮重量	銀重量	銅重量	鈮重量	銀重量	銅重量
	百分比	百分比	百分比	百分比	百分比	百分比
2 小時	75.41%	13.66%	10.93%	78.39%	9.03%	12.58%
4 小時	75.41%	7.38%	17.21%	67.43%	11.27%	21.30%
6 小時	54.93%	8.22%	36.85%	51.77%	5.89%	42.34%
8 小時	52.85%	6.08%	41.07%	48.34%	5.23%	46.43%

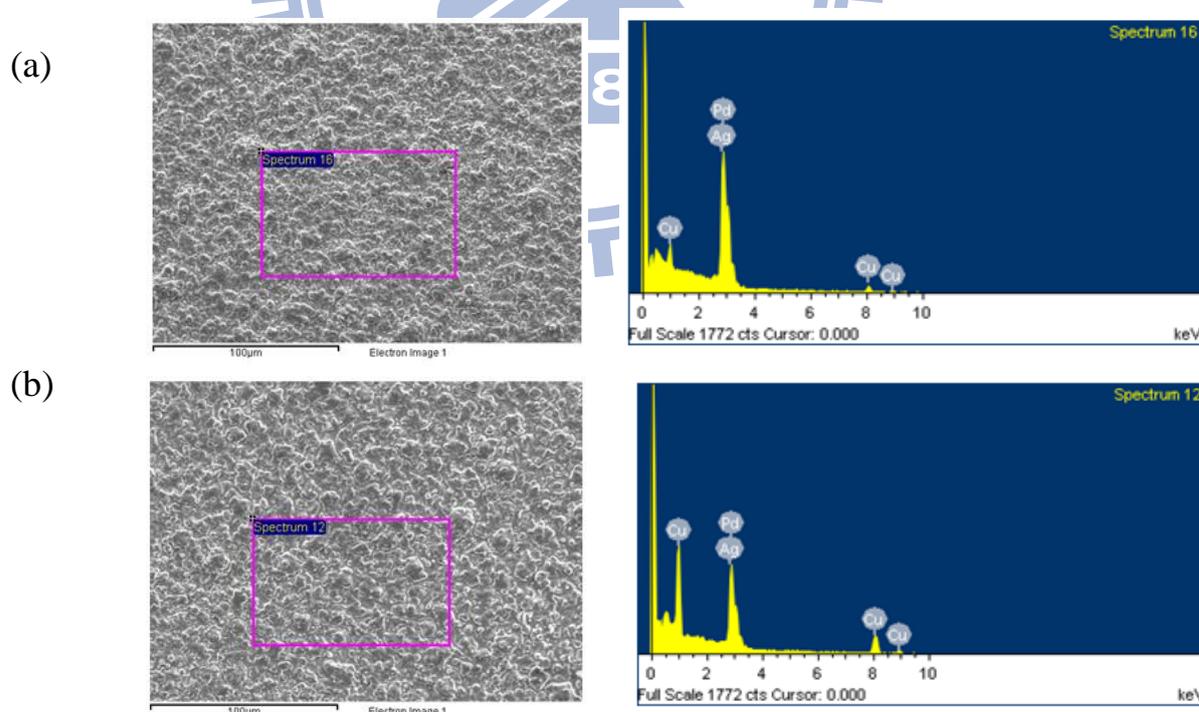


圖 4.26 銅無電鍍時間退火後之 EDS 圖

(a)4 小時 (b)8 小時

4.5 鈮銀銅鎳膜於緻密氧化鋁片之無電鍍製程

4.5.1 無電鍍時間對鎳膜沉積量之影響

我們選用經由鈮無電鍍 4 小時、銀無電鍍 3 小時、銅無電鍍 4 小時經由退火後之緻密氧化鋁片當作銅無電鍍之模板，上面鈮銀銅膜約 1.7 μm 。本實驗嘗試各種配方進行鎳之無電鍍，但是都會有無電鍍不上去之問題，主要原因是銅較無活性，因此無電鍍之前要先做表面處理[52]，我們表面前處理選用敏化、活化來增加銅表面活性，配方為表 3.5，敏化、活化之時間都為 30 秒，無電鍍鎳選用的鎳前驅物濃度為 0.16 M，比例為 12.5 ml/cm²，並且討論不同沉積時間與銅沉積量之關係，沉積時間分別為 2、4、6、8 小時，銅沉積量使用秤重減重法來得到無電鍍前後之重量差，計算初估銅沉積之量。

圖 4.27 為經由秤重減量法粗估之理論厚度對鎳無電鍍時間之關係圖，由圖可知膜厚隨著無電鍍時間增加而增加，且無電鍍時間越久，鍍率越低，因為本研究所使用之鎳配方濃度不高，因此若要鍍上我們需要的厚度，時間必須拉長，但是鍍率低的好處是溶液中的反應速率較慢，因此不會發生鎳粒子均勻性成核之現相，厚度較好掌握。由圖可知無電鍍時間分別在 1、2、3、4 小時之後可以得到厚度為 0.29、0.40、0.47 及 0.53 μm 之鎳膜，實際厚度仍要用 SEM 觀察並驗證。另外，經由秤重減重法計算出鎳之重量，我們可以知道在無電鍍時間 1 個小時即可得到我們預期之鈮銀銅鎳之組成。

接著，我們再經由 SEM 來驗證經由秤重減量法得到之膜厚，由圖 4.28 可知，其實際厚度與經由秤重減重法算出之結果有一段差距，主要原因由於表面起伏太大，要量得實際厚度不太容易，但是就大體觀察而言，膜厚隨著無電鍍之時間拉長，其厚度也都有增加趨勢，只是增加的幅度不太明顯，主要原因是因為我們所使用鎳之鍍率太慢所致，尤其是第 3 至第 4 小時之間，厚度經秤重減量法計算後只增加 60 nm，其增加之厚度可能因為表面太粗糙而觀察不出來，另外在熱處理過後，我們也發現膜表面有起伏之現象，原因推測因為先前鈮銀銅三元合金退火後之膜起伏大，其結果造成後來金屬膜表面粗糙度大增，表面粗糙之結果也增加我們用 SEM 量的實際厚度之難度。

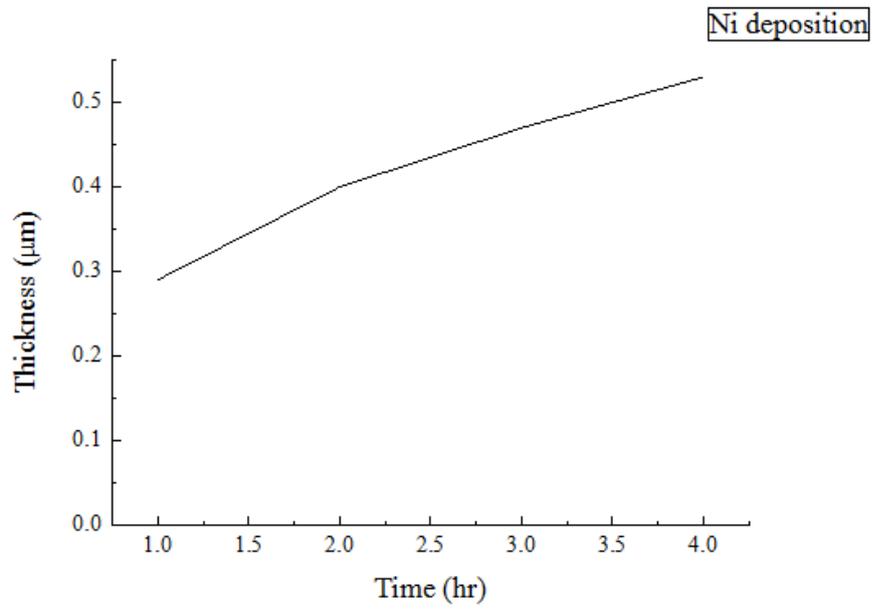


圖 4.27 鎳無電鍍時間與膜厚之關係圖

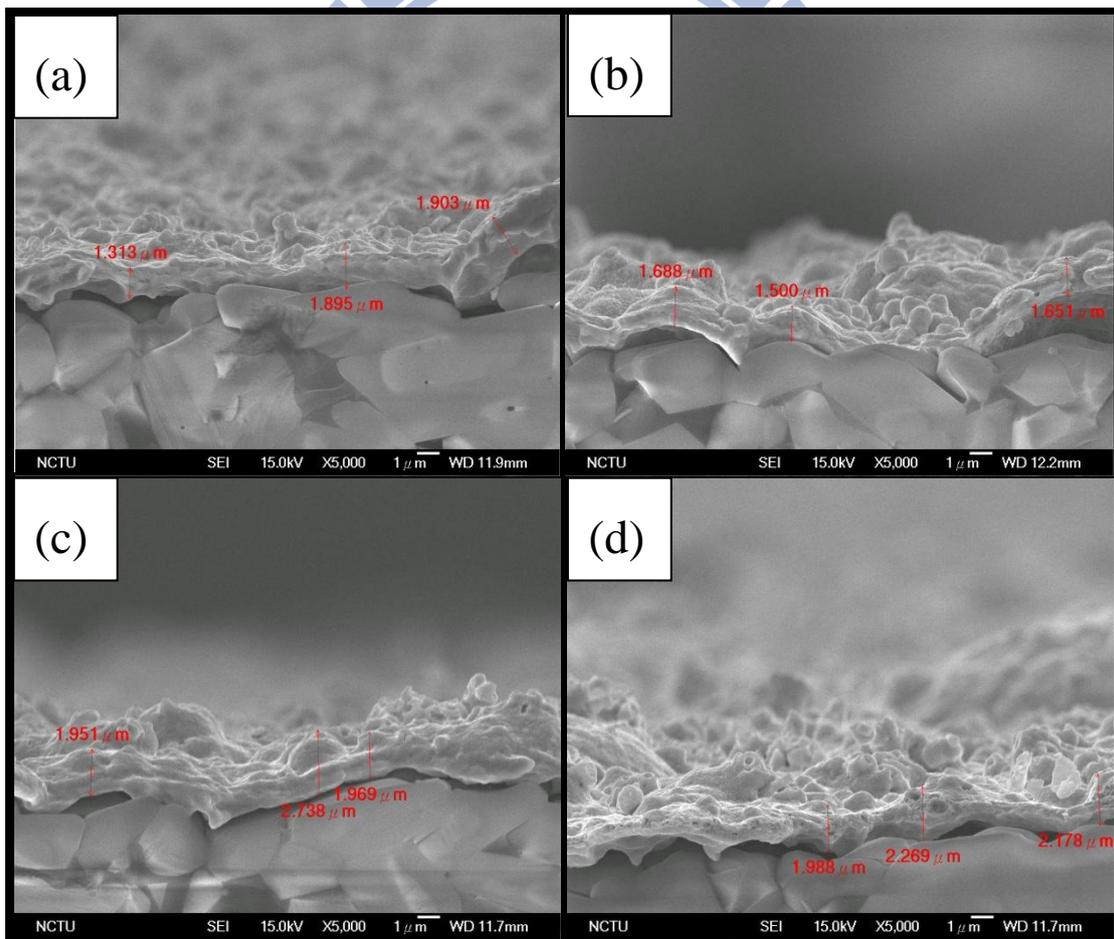


圖 4.28 不同鎳無電鍍時間於鈹銀銅膜後之膜厚 SEM 側視圖

銅無電鍍時間(a)1 小時 (b)2 小時 (c)3 小時 (d)4 小時

4.5.2 鈦銀銅鎳膜於氫氣下退火前後之 XRD 分析

我們接著將鍍好鎳之鈦銀銅鎳膜分別做退火前及退火後之 XRD 分析，分析的樣品為鎳無電鍍時間 1 小時。

圖 4.29(b) 為無電鍍鎳在鈦銀銅鎳合金膜退火前之 XRD 圖，因為我們在鍍鎳之前之鈦銀銅有先做過退火處理，所以在無電鍍鎳退火前之圖中我們可以觀察到很明顯之鈦銀銅合金之波峰，分別出現二倍角在 40.9° 、 47.7° 、 69.5° 、 83.8° 處，而鎳之特徵波峰出現在二倍角為 44.6° 及 50.8° 處；圖 4.29(a) 為鈦銀銅鎳合金膜退火過後之 XRD 圖，我們觀察到波峰變雜了，這是因為鎳與銅在室溫下會形成二個相，在高溫退火後，我們是使用爐冷方式使其慢慢冷卻，這段過程中金屬原子可以有較大的動能重新擴散成相，因此冷卻至室溫時鎳會與銅形成鎳銅 FCC α_1 跟 α_2 相，所以相互相重疊而導致在二倍角 40° 至 45° 間有很寬之波峰，其中此波峰也涵蓋了原本氧化鋁之波峰訊號。而在二倍角為 42.0° 、 48.9° 、 71.4° 及 89.2° 上出現很明顯的波峰，推測是鈦銀銅鎳所成之合金相，剛好符合因為加了鎳原子之後，波峰出現之位置會稍微往右邊偏移。

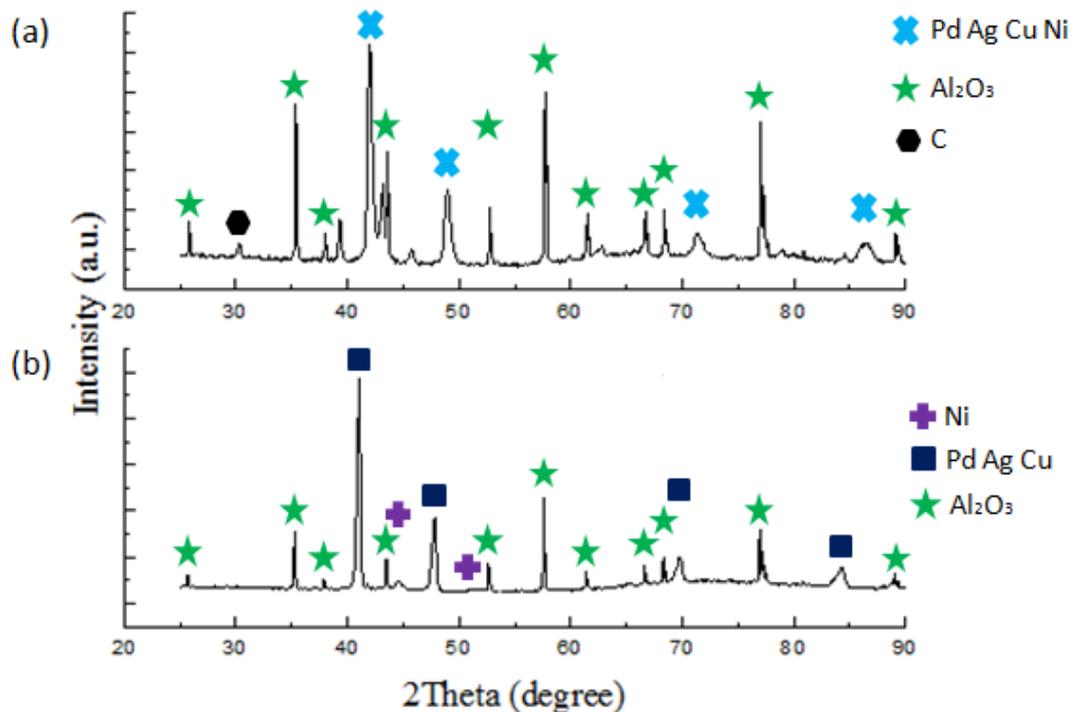


圖 4.29 鎳無電鍍 1 小時所得之鈦銀銅鎳膜熱處理前後之 XRD 圖

(a)退火後 (b)退火前

4.5.3 鈮銀銅鎳膜於氫氣下退火前後之 SEM 分析

鈮銀銅鎳膜製備完畢後，我們使用 SEM 來觀察鈮銀膜之表面形貌，圖 4.30 為鈮銀銅鎳膜退火前之 SEM 圖，分別為 1、2、3、4 小時。在 2 小時的無電鍍鎳中，可以看出其表面形貌與退火之鈮銀銅膜相似，這是因為表面鍍上的鎳還不能覆蓋整個鈮膜，只有局部覆蓋，因為使用之無電鍍鎳參數鍍率太慢，導致無電鍍時間 2、4、6 小時過後之膜表面沒有多大差別，但我們可以看到 8 小時過後其表面有成膜之現象。另外我們沒有觀察到膜表面有團聚物形成，也驗證了溶液中無鎳均勻性成核之現象。

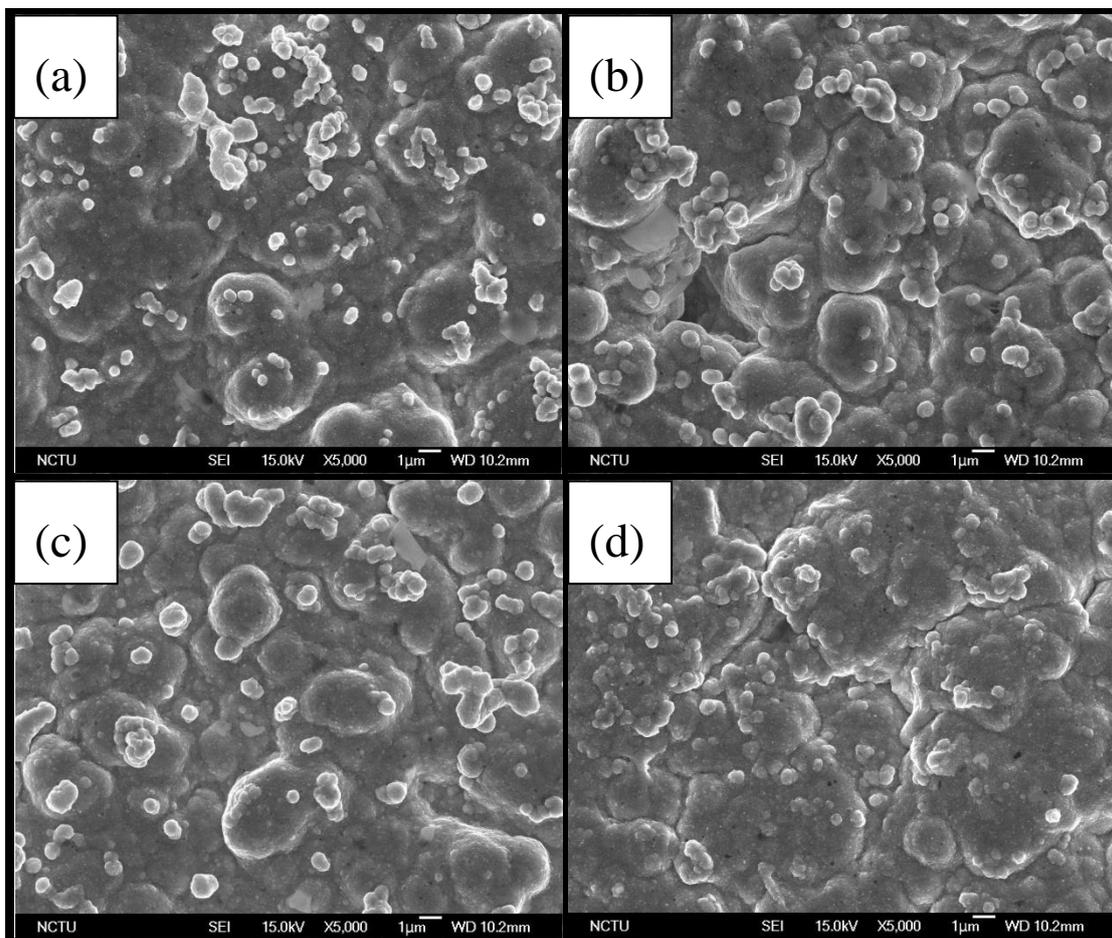


圖 4.30 不同時間鎳無電鍍於鈮銀銅膜之退火前 SEM 俯視圖

鎳無電鍍時間(a)1 小時 (b)2 小時 (c)3 小時 (d)4 小時

由圖 4.31 可以觀察退火後鈮銀銅鎳膜之表面形貌，我們可以觀察到其膜表面出現一些孔洞，孔徑隨著鎳含量增加而變大，且表面上之白色顆粒也越來越多，由相圖來看，我們可以知道銅鎳在室溫，且鎳組成在莫耳比 20% 以上時會有相分

離之現象，推估因為產生相變化而在表面析出另一相，剛好符合鎳無電鍍時間之沉積量，由之後 EDS 分析可知道無電鍍時間在 3 及 4 小時之後，其鎳銅之重量比為約 41:59 及 50:50，又鎳銅之原子量相近，因此莫耳數比約重量比，因此鎳含量越多析出第二相之量越大，也符合我們 SEM 所觀察之結果。

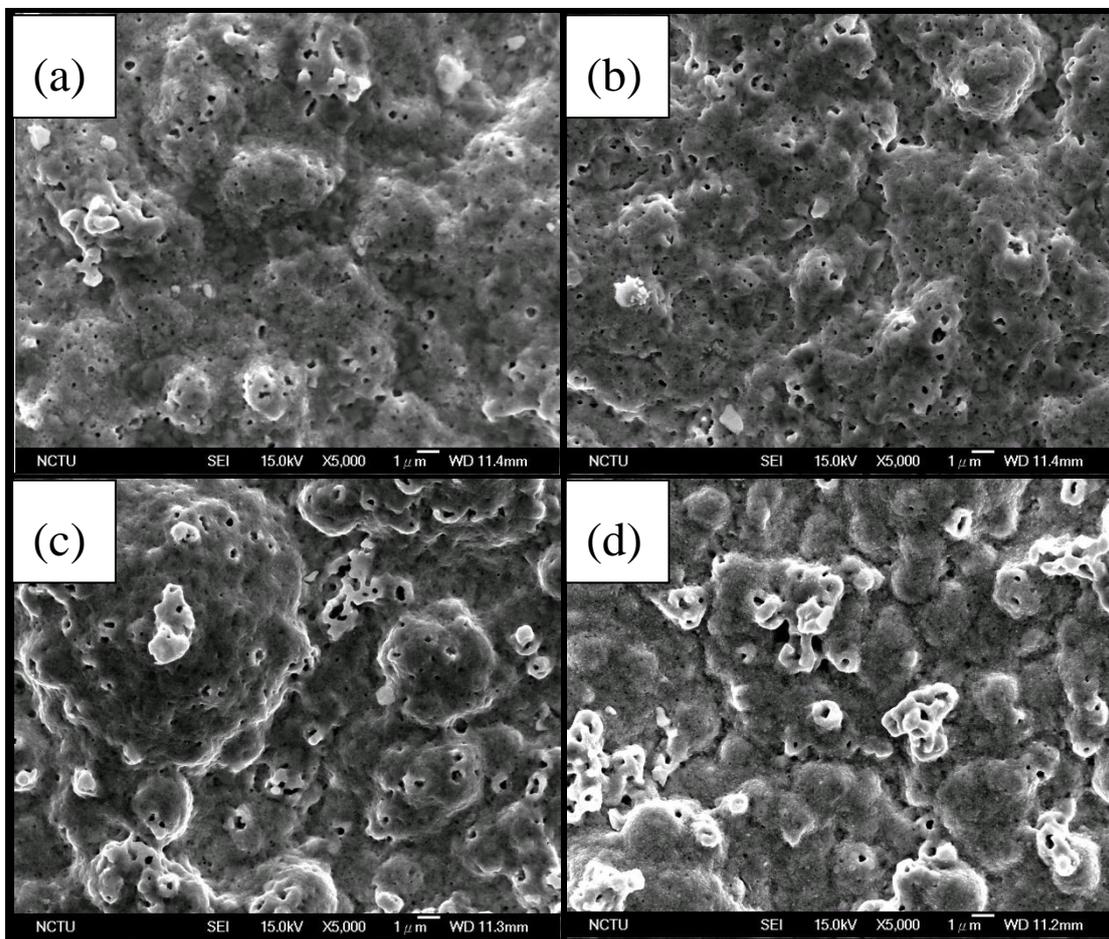


圖 4.31 不同時間鎳無電鍍於鈀銀銅膜之退火後 SEM 俯視圖

鎳無電鍍時間(a)1 小時 (b)2 小時 (c)3 小時 (d)4 小時

4.5.4 鈀銀銅鎳膜於氫氣下退火後之 EDS 分析

表 4.3 為經由電子天秤量得之鈀、銀、銅、鎳經連續地無電鍍沉積上之鈀、銀、銅、鎳理論重量百分比。使用之模版為鈀無電鍍 4 小時加上銀無電鍍 3 小時加上銅無電鍍 4 小時之鈀銀銅膜，由表可以粗估在使用 1.7 μm 膜厚之鈀銀銅膜經過鎳無電鍍沉積時間 1、2、3、4 小時之後，經由秤重減重法得到鎳之重量，最後在求得各時間下知鈀、銀、銅、鎳之重量百分比，經過秤重計算，可以得到鎳之重量百分比在無電鍍時間 1、2、3、4 小時之後分別為 12.56 wt%、12.59 wt%、

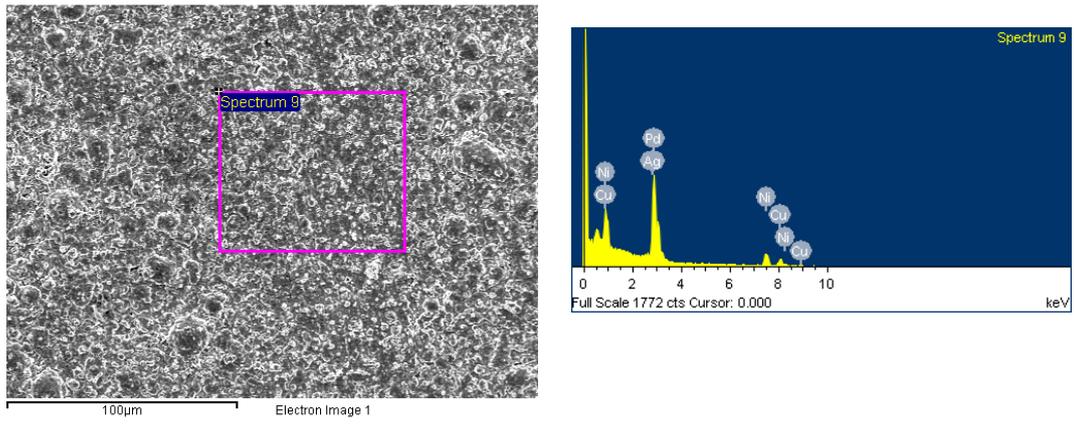
16.66 wt%、21.56 wt%，鎳的比例已可符合我們的目標鈇銀銅鎳合金比例 60:5:30:5 了。另外之所以 1 小時及 2 小時其鎳的百分組成接近之原因，推測是鈇銀銅模板之含量不同所致，而實際含量須用 EDS 來證實。

接著再用 EDS 來驗證鈇銀銅鎳膜之組成及退火參數是否使其均勻化，由 EDS 所量測的結果，我們觀察到鈇、銀、銅、鎳之波峰，確實鈇、銀、銅、鎳無電鍍上去，也由成份分析重量比得到無電鍍時間在 1、2、3、4 小時後所沉積鎳的重量百分率分別為 12.24 wt%、16.05 wt%、14.35 wt% 及 22.75 wt%，其 EDS 所分析出來的結果與秤重減重法理論計算的結果大致相符，可推測鈇銀銅鎳膜均勻化，至於無電鍍 2、3 小時之樣品，秤重法與 EDS 分析不符，推測是因為天秤量秤時所造成之誤差，由 EDS 可知，我們所使用之熱處理參數已可讓鈇銀銅鎳膜均勻，且我們所使用之鍍膜參數也足夠製備預期鈇銀銅鎳金屬薄膜之組成。圖 4.32(a)、(b) 為鎳無電鍍時間在 1、4 小時經退火後之 EDS 圖。

表 4.3：由秤重減重法預估不同鎳無電鍍時間之鈇、銀、銅、鎳重量比

無電鍍 鎳時間	秤重減重法				EDS 分析			
	鈇重量	銀重量	銅重量	鎳重量	鈇重量	銀重量	銅重量	鎳重量
	百分比	百分比	百分比	百分比	百分比	百分比	百分比	百分比
1 小時	56.52%	9.66%	21.26%	12.56%	56.17%	5.11%	26.48%	12.24%
2 小時	62.93%	7.69%	16.78%	12.59%	57.59%	6.05%	20.32%	16.05%
3 小時	60.71%	8.73%	13.88%	16.66%	60.52%	4.86%	20.27%	14.35%
4 小時	53.21%	7.34%	17.89%	21.56%	53.63%	1.68%	21.94%	22.75%

(a)



(b)

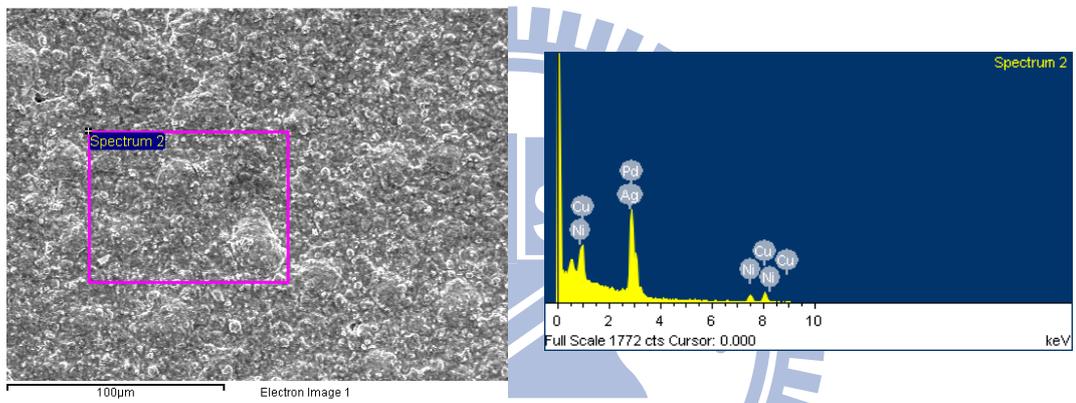


圖 4.32 銅無電鍍時間退火後之 EDS 圖

(a)1 小時 (b)4 小時

4.6 鈰合金膜於氧化鋁管型基材之特性分析及氣體測試

4.6.1 管形基材之封裝

在管形基材方面，我們選用商用多孔氧化鋁管基材，進行封裝步驟是利用二根緻密陶瓷管，再搭配緻密陶瓷轉接頭於多孔陶瓷管二邊對接，並塗上陶瓷膠，利用上述加熱程序，進行封裝。圖 4.33 為封裝後之成品圖，我們可觀察到封裝區塊表面完整，與我們預期相符。

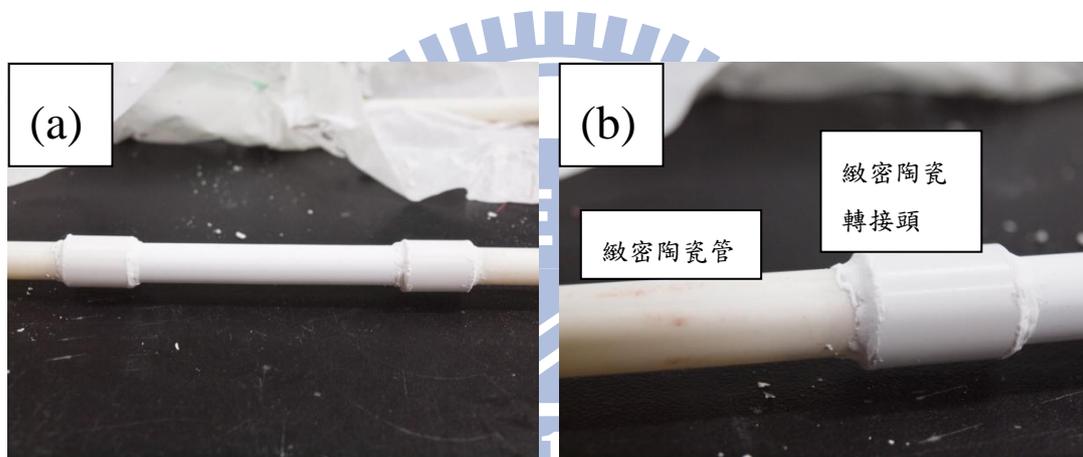


圖 4.33 為氧化鋁管行基材封裝後成品圖

(a) 整體部分 (b) 接頭部份

4.6.2 鈰銀銅鎳合金膜

4.6.2.1 表面形貌分析

封裝後，接著進行無電鍍製程，我們依循氧化鋁片的配方，套用在多孔氧化鋁管上，依照順序分別鍍上鈰、銀、銅、鎳，且在每一步無電鍍後，都會進行抽真空至 10^{-1} torr 以下，目的是讓膜可與基材更貼合，最後在 600°C 及還原氣氛下進行退火熱處理 12 小時，進行 GC 測試。圖 4.34 分別為多孔氧化鋁管無電鍍鈰、銀、銅、鎳後之退火前後成品圖。

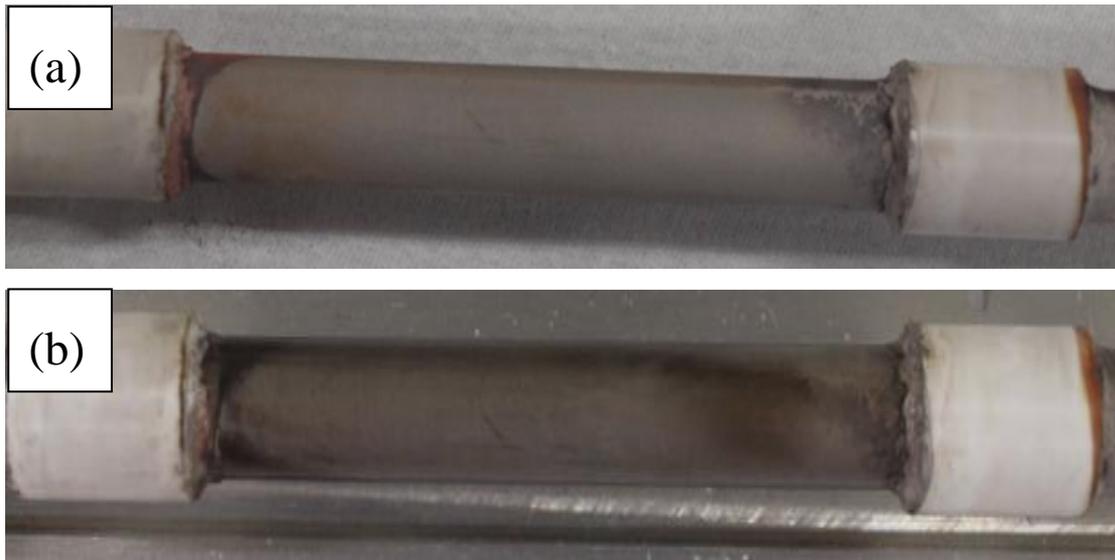


圖 4.34 多孔氧化鋁管無電鍍鈮、銀、銅、鎳後之退火前後成品圖

(a)退火前 (b)退火後

接著，我們打破管子，用 SEM 做薄膜分析。圖 4.35 為多孔氧化鋁基材無電鍍鈮、銀、銅、鎳經退火後之 SEM 圖，我們可以觀察到，膜表面出現破損非常嚴重，其孔洞大小分佈不均，但可以觀察到孔洞約 $2-4\ \mu\text{m}$ 左右，此將造成嚴重的漏氣。我們也將多孔氧化鋁管基材作 SEM 觀察，如圖 4.36，我們可以觀察到其表面非常粗糙，洞之大小甚至有達到 $10\ \mu\text{m}$ 以上之孔洞，因為在無電鍍膜時，一開始沉積之膜會先填補底下之洞，而我們預期膜厚為 $2\ \mu\text{m}$ 左右，無法補滿底下之缺陷，而造成鍍完膜後，仍有很多孔洞產生，另一方面，因為要膜要先填補底下之洞，而造成膜的厚度變小，而抽真空的步驟會因為膜厚度變薄，反而會破壞掉膜之表面，造成孔洞，我們可以由圖 4.37 觀察到多孔氧化鋁管在鍍完鈮、銀、銅、鎳膜後，其膜厚小於 $1\ \mu\text{m}$ ，且看來相當粗糙，膜有糾結起來之現象，推測在如此薄之厚度禁不起 600°C 之熱處理，而有成團之現象產生。

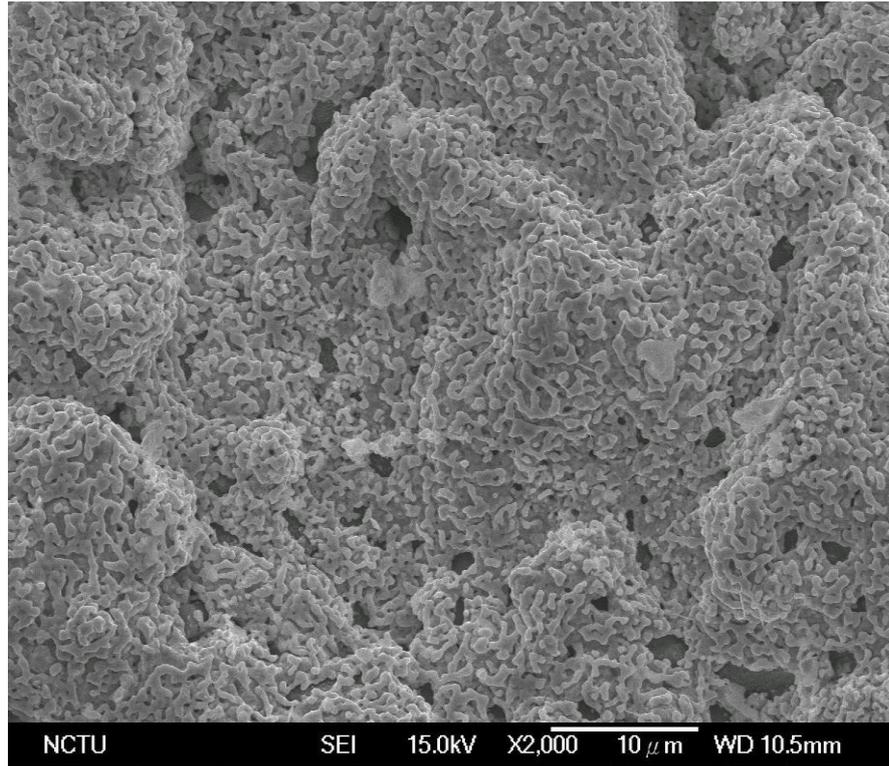


圖 4.35 多孔氧化鋁基材無電鍍鈇、銀、銅、鎳經退火後之 SEM 俯視圖

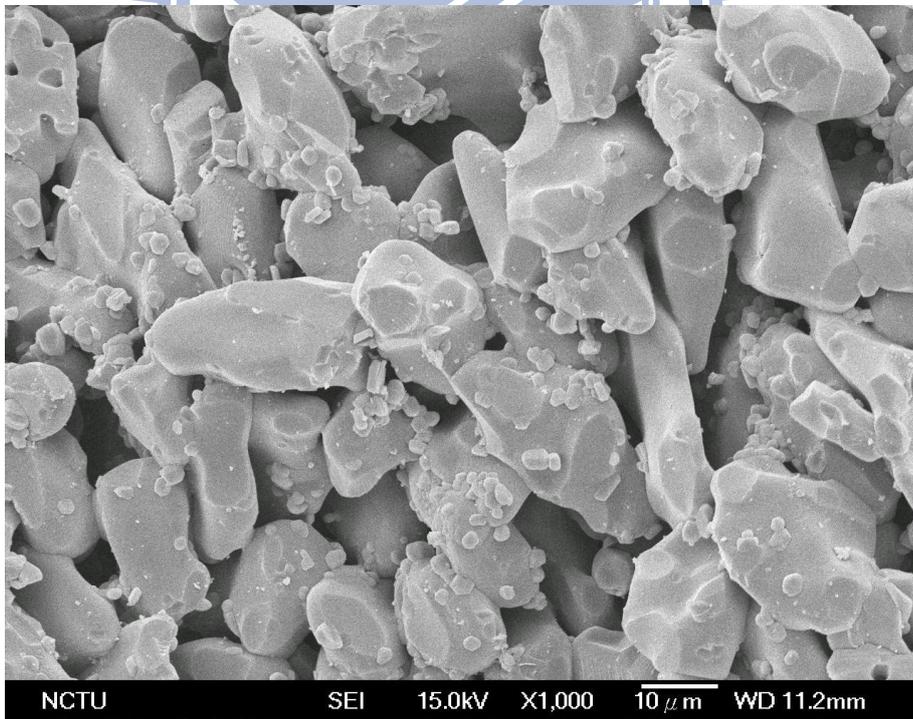


圖 4.36 多孔氧化鋁基材之 SEM 俯視圖

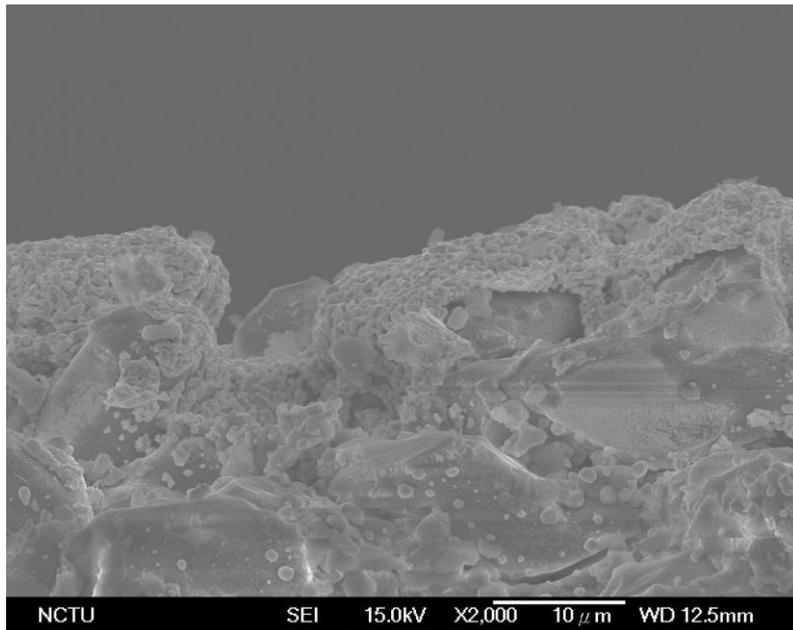


圖 4.37 多孔氧化鋁基材無電鍍鈇、銀、銅、鎳之 SEM 側視圖

4.6.3 氣體測試

在氣體測試部份，我們先在室溫下用純二氧化碳測試其氣密性，由圖 4.38 可知 GC 之結果顯示，可以觀察到非常明顯的二氧化碳波峰，研判是由膜之部份漏氣，其結果我們也由 SEM 可以得到，因為孔洞太大，以至二氧化碳可經孔洞作 Knudsen diffusion，我們也對過檢量線，其二氧化碳漏氣量超過 50% 以上，尚未有效的做氫氣及二氧化碳分離。

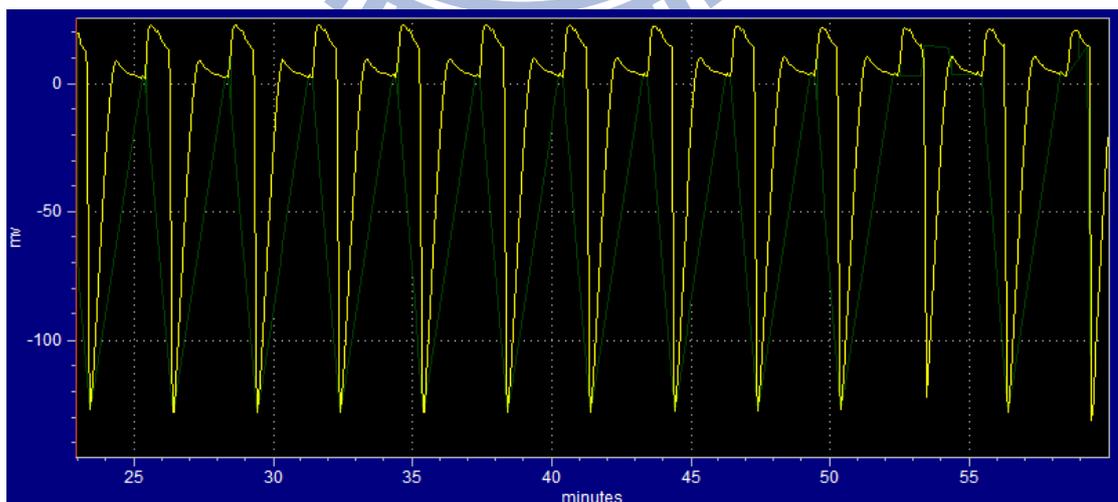
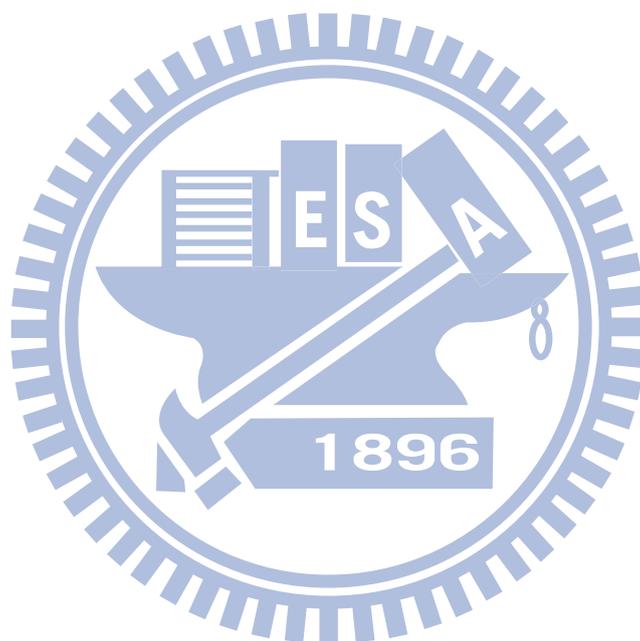


圖 4.38 二氧化碳漏氣測試圖

在氫氣滲透測試部份，我們也是經過計算發現，絕大部份之氫氣都是經由孔洞作 Knudsen diffusion，因此如何降低膜表面孔隙大小是未來研究重點。



第5章 結論

本研究製備了新穎之鈰多元合金薄膜於多孔氧化鋁上，添加銀、銅、鎳於鈰金屬除了可大幅降低膜成本外，也可提高氫氣滲透率，基材選用多孔氧化鋁管也可使操作溫度提升至 600°C，應用層面大幅提升。

封裝部分，使用新的封裝製程及參數，封裝材料在 1150°C 燒結後，在漏氣測試部分在 25°C、600°C 下由 GC 觀察之結果都沒有發現二氧化碳之訊號，驗證可有效阻抗二氧化碳漏氣量，而在氫氣氣氛中於 25°C 也可減少氫氣漏氣量至 6.25%，比起在 950°C 燒結之效果來得更好。

金屬合金膜部分已經成功利用無電鍍法製備純鈰膜、鈰銀合金膜、鈰銀銅合金膜、鈰銀銅鎳合金膜於緻密氧化鋁片上，且各成份膜之膜厚也可控制在 2 μm 以內，除了銅無電鍍之外，鈰、銀、鎳無電鍍製程中溶液都沒發生均勻性成核之現象，在厚度上可以更有效控制。各成份薄膜在退火處理過可在 XRD 觀察到有形成合金相，且除了添加金屬之訊號之外，沒有其它雜相形成，可推斷已可成熟地進行無電鍍製程。高溫退火過後，在膜表面上沒有發現特別明顯之破洞，證實其膜之熱穩定性良好。在 EDS 成份分析上，各薄膜也可接近預期之成份比例，在鈰銀合金膜、鈰銀銅合金膜及鈰銀銅鎳合金膜之重量比例分別可以完成在鈰銀比 74:26、鈰銀銅比 67:11:21 及鈰銀銅鎳比 56:5:27:12，分析之前可先用秤重減重法粗估其成份。

在管形基材部份，因為基材表面粗糙度太大，孔洞約 10 μm，以致無電鍍上的金屬膜無法覆蓋，是造成漏氣的主要原因，又因為孔洞太大，導致部分的金屬膜還原在管子內部，造成表面膜厚減至小於 1 μm，此厚度在我們熱處理條件下將會成聚一團，造成孔洞。因此，主因還是出自於基材，基材的問題勢必要解決，目前的解決方案將於未來方向進行討論。

第6章 未來方向

基材的解決，可以在粗糙之氧化鋁管表面先鍍上一層氧化鋁緩衝層，氧化鋁顆粒由大至小依序鍍上，將可以大幅降低表面粗糙度，一方面可以減少前驅鹽的使用量，另一方面也可以將膜厚降低而提高整體的氫氣通量，在基材改質過後，確定其表面粗糙度到預期時，再搭配抽真空製程，這樣才可以讓膜更緊密，否則在粗糙度大的基材上抽真空，只會破壞膜之表面，造成漏氣。

另一方面，緩衝層除了使用氧化鋁製作之外，未來也可嘗試利用本研究團隊另一方向所製備之陶瓷膜作為緩衝層，利用新穎金屬合金薄膜與新穎陶瓷材料做結合，在靠金屬合金膜傳導氫原子、電子，以及陶瓷材料傳導氫離子之雙管齊下之導氫機制下，預估可以大幅提升整體的氫滲透率，再搭配國際知名理論模擬大師 Goddard 經理論計算得到氫氣分離複合膜最佳組成，未來無論是花費成本、理論驗證及氫氣滲漏率都能大幅改善。



第7章 參考文獻

- [1] Ratafia-Brown JA, Manfredo LM, Hoffmann JW, Ramezan M, Stiegel GJ. An environmental assessment of IGCC power systems. p. 23- 7
- [2] Wang L, Yoshiie R, Uemiya S. Fabrication of novel Pd-Ag-Ru/Al₂O₃ ternary alloy composite membrane with remarkably enhanced H₂ permeability. *Journal of Membrane Science*. 2007;306(1-2):1-7.
- [3] Ryi SK, Park JS, Kim SH, Kim DW, Moon JW. Long-term hydrogen permeation tests of Pd-Cu-Ni/PNS with temperature cycles from room temperature to 773 K. *Journal of Membrane Science*. 2007;306(1-2):261-6.
- [4] Samhun Y, Oyama ST. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *Journal of Membrane Science*. 2011;375(1-2).
- [5] Adhikari S, Fernando S. Hydrogen membrane separation techniques. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006;45(3):875-81.
- [6] Paglieri S, Way J. Innovations in palladium membrane research. *Separation & Purification Reviews*. 2002;31(1):1-169.
- [7] Buxbaum RE, Kinney AB. Hydrogen transport through tubular membranes of palladium-coated tantalum and niobium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1996;35(2):530-7.
- [8] Gryaznov V. Membrane catalysis. *Catalysis Today*. 1999;51(3-4):391-5.
- [9] 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*. 2010;73(1):59-64.
- [10] Lewis FA. *The palladium hydrogen system*. Academic, London and New York; 1967.
- [11] Barrer RM. *Diffusion in and through solids*. Cambridge University Press, London; 1951.
- [12] Dembovský V. Thermodynamics of dissolution and liberation of gases in the atomization of molten metals by plasma-induced expansion. *Journal of Materials Processing Technology*. 1997;64(1-3):65-74.
- [13] Okazaki J, Ikeda T, Tanaka DAP, Sato K, Suzuki TM, Mizukami F. An investigation of thermal stability of thin palladium-silver alloy membranes for high temperature hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*.

2011;366(1-2):212-9.

[14] Holleck GL. Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium--silver alloys. *The Journal of Physical Chemistry*. 1970;74(3):503-11.

[15] Hurlbert R, Konecny J. Diffusion of hydrogen through palladium. *The Journal of Chemical Physics*. 1961;34:655.

[16] Ilias S, Su N, Udo-Aka U, King F. Application of electroless deposited thin-film palladium composite membrane in hydrogen separation. *Separation Science and Technology*. 1997;32(1-4):487-504.

[17] Steward S. Review of hydrogen isotope permeability through materials: Lawrence Livermore National Lab., CA (USA); 1983.

[18] Ye J, Dan G, Yuan Q. The preparation of ultrathin palladium membrane. *Key Engineering Materials*. 1992;61:437-42.

[19] Itoh N, Akiha T, Sato T. Preparation of thin palladium composite membrane tube by a CVD technique and its hydrogen permselectivity. *Catalysis Today*. 2005;104(2):231-7.

[20] Xiong L, Liu S, Rong L. Fabrication and characterization of Pd/Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀/Pd/porous nickel support composite membrane for hydrogen separation and purification. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35(4):1643-9.

[21] Xomeritakis G, Lin Y. Fabrication of thin metallic membranes by MOCVD and sputtering. *Journal of Membrane Science*. 1997;133(2):217-30.

[22] Hsieh H. *Inorganic membranes for separation and reaction*: Elsevier Science; 1996.

[23] Nam SE, Lee KH. A study on the palladium/nickel composite membrane by vacuum electrodeposition. *Journal of Membrane Science*. 2000;170(1):91-9.

[24] Samingprai S, Tantayanon S, Ma YH. Chromium oxide intermetallic diffusion barrier for palladium membrane supported on porous stainless steel. *Journal of Membrane Science*. 2010;347(1-2):8-16.

[25] Guazzone F, Engwall EE, Ma YH. Effects of surface activity, defects and mass transfer on hydrogen permeance and n-value in composite palladium-porous stainless steel membranes. *Catalysis Today*. 2006;118(1):24-31.

[26] Ayturk M, Ma YH. Electroless Pd and Ag deposition kinetics of the composite Pd and Pd/Ag membranes synthesized from agitated plating baths. *Journal of Membrane Science*. 2009;330(1-2):233-45.

[27] Yolcular S, Olgun Ö. Pd/Al₂O₃ composite membranes for the production of pure hydrogen. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2010;32(15):1437-45.

- [28] Pomerantz N, Ma YH. Novel method for producing high H₂ permeability Pd membranes with a thin layer of the sulfur tolerant Pd/Cu fcc phase. *Journal of Membrane Science*. 2011:97-108.
- [29] Oyama ST, Gu Y, Lee D. Hydrogen-selective silica-based membrane. Google Patents 2007.
- [30] Pomerantz N, Ma YH. Effect of H₂S on the performance and long-term stability of Pd/Cu membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009;48(8):4030-9.
- [31] Ohira K, Sakamoto Y, Flanagan T. Thermodynamic properties for solution of hydrogen in Pd-Ag-Ni ternary alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 1996;236(1):42-9.
- [32] Rogers H. Hydrogen embrittlement of metals. *Science*. 1968;159(3819):1057.
- [33] Collins JP, Schwartz RW, Sehgal R, Ward TL, Brinker C, Hagen GP, et al. Catalytic dehydrogenation of propane in hydrogen permselective membrane reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1996;35(12):4398-405.
- [34] O'Brien CP, Gellman AJ, Morreale BD, Miller JB. The hydrogen permeability of Pd₄S. *Journal of Membrane Science*. 2011:263-7.
- [35] Jun CS, Lee KH. Palladium and palladium alloy composite membranes prepared by metal-organic chemical vapor deposition method (cold-wall). *Journal of Membrane Science*. 2000;176(1):121-30.
- [36] Bryden KJ, Ying JY. Nanostructured palladium-iron membranes for hydrogen separation and membrane hydrogenation reactions. *Journal of Membrane Science*. 2002;203(1):29-42.
- [37] Uemiya S, Endo T, Yoshiie R, Katoh W, Kojima T. Fabrication of thin palladium-silver alloy film by using electroplating technique. *Materials transactions*. 2007;48(5):1119.
- [38] Uemiya S, Matsuda T, Kikuchi E. Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics. *Journal of Membrane Science*. 1991;56(3):315-25.
- [39] Timofeev N, Berseneva F, Gromov V. Influence of preliminary hydrogen impregnation on the mechanical properties of palladium and its alloys with silver. *Materials Science*. 1982;17(5):417-9.
- [40] Miller JB, Morreale BD, Gellman AJ. The effect of adsorbed sulfur on surface segregation in a polycrystalline Pd₇₀Cu₃₀ alloy. *Surface Science*. 2008;602(10):1819-25.
- [41] O'Brien CP, Howard BH, Miller JB, Morreale BD, Gellman AJ. Inhibition of hydrogen transport through Pd and Pd₄₇Cu₅₃ membranes by H₂S at 350°C. *Journal of*

Membrane Science. 2010;349(1-2):380-4.

[42] Peters T, Stange M, Klette H, Bredesen R. High pressure performance of thin Pd-23% Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux. *Journal of Membrane Science*. 2008;316(1-2):119-27.

[43] Decaux C, Ngameni R, Solas D, Grigoriev S, Millet P. Time and frequency domain analysis of hydrogen permeation across PdCu metallic membranes for hydrogen purification. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35(10):4883-92.

[44] Charbonnier M, Romand M, Harry E, Alami M. Surface plasma functionalization of polycarbonate: Application to electroless nickel and copper plating. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2001;31(1):57-63.

[45] Chen WD, Hu XJ, Wang RX, Huang Y. On the assembling of Pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation. *Separation and Purification Technology*. 2010;72(1):92-7.

[46] Tarditi AM, Braun F, Cornaglia LM. Novel PdAgCu ternary alloy: Hydrogen permeation and surface properties. *Applied Surface Science*. 2011;257(15):6626-35.

[47] Roa F, Way JD, McCormick RL, Paglieri SN. Preparation and characterization of Pd-Cu composite membranes for hydrogen separation. *Chemical Engineering Journal*. 2003;93(1):11-22.

[48] Acha E, van Delft YC, Overbeek J, Arias PL, Cambra JF. Copper deposition on Pd membranes by electroless plating. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36(20):13114-21.

[49] Tarditi AM, Cornaglia LM. Novel PdAgCu ternary alloy as promising materials for hydrogen separation membranes: Synthesis and characterization. *Surface Science*. 2011;605(1-2):62-71.

[50] Bulasara VK, Thakuria H, Uppaluri R, Purkait MK. Nickel-ceramic composite membranes: Optimization of hydrazine based electroless plating process parameters. *Desalination*. 2011;275(1-3):243-51.

[51] Bulasara VK, Abhimanyu MS, Pranav T, Uppaluri R, Purkait MK. Performance characteristics of hydrothermal and sonication assisted electroless plating baths for nickel-ceramic composite membrane fabrication. *Desalination*. 2012;284:77-85.

[52] Rohan JF, O'Riordan G, Boardman J. Selective electroless nickel deposition on copper as a final barrier/bonding layer material for microelectronics applications. *Applied Surface Science*. 2002;185(3-4):289-97.