

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 質導陶瓷薄膜之導電度及

化學穩定性研究

Study of Electrical Conductivity and Chemical Stability

of $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Proton-conducting

Perovskite Thin Film

研究生：林韋霖

指導教授：林 鵬 教授

吳樸偉 教授

中華民國 一〇二 年 七 月

BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Gd_{0.1}Dy_{0.1}O_{3-δ} 質導陶瓷薄膜之導電度及
化學穩定性研究

Study of Electrical Conductivity and Chemical Stability of
BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Gd_{0.1}Dy_{0.1}O_{3-δ} Proton-conducting Perovskite Thin
Film

研究生：林韋霖

Student: Wei-Lin Lin

指導教授：林 鵬 教授

Advisor: Prof. Pang Lin

吳樸偉 教授

Prof. Pu-Wei Wu



國立交通大學
材料科學與工程學系
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 Requirements
for the Degree of
Master
in
Materials Science and Engineering

July, 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇二年七月

BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Gd_{0.1}Dy_{0.1}O_{3-δ} 質導陶瓷薄膜之

導電度及化學穩定性研究

學生：林韋霖

指導教授：林 鵬 教授

吳樸偉 教授

國立交通大學材料科學與工程學系



摘要

本研究利用反應前驅物 Ba(NO₃)₂, Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, ZrO(NO₃)₄ · 6H₂O, Gd(NO₃)₃ · 6H₂O, Dy(NO₃)₃ · 5H₂O 與適量甘胺酸以燃燒法製備質導陶瓷 BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Gd_{0.1}Dy_{0.1}O_{3-x}，在 1300°C 下持溫十小時鍛燒成粉末，之後以 440 MPa 壓力壓成生胚，於 1600°C 下燒結 24 小時，製成薄膜。利用 XRD、SEM、EDS 及 TGA 對材料進行分析。以 XRD 確認其成相狀況，確定材料具有 Perovskite 結構，再經由 TGA 確認其二氧化碳之化學穩定性；在薄膜部分，由 SEM 確認薄膜緻密性、EDS 確認組成、XRD 確認結構成相狀況，並做 TGA 確認二氧化碳化學穩定性。

在導電性部分，可以得到材料的導電度在 700°C 含有飽和水蒸汽的空氣下為 3.24×10^{-3} (S cm⁻¹)，活化能為 0.53 eV，在含有飽和水蒸汽的氫氣下則是 1.35×10^{-3} (S cm⁻¹)，活化能為 0.29 eV。

Study of Electrical Conductivity and Chemical Stability of $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Proton-conducting Perovskite Thin Film

Student: Wei-Lin Lin

Advisor: Prof. Pang Lin

Prof. Pu-Wei Wu

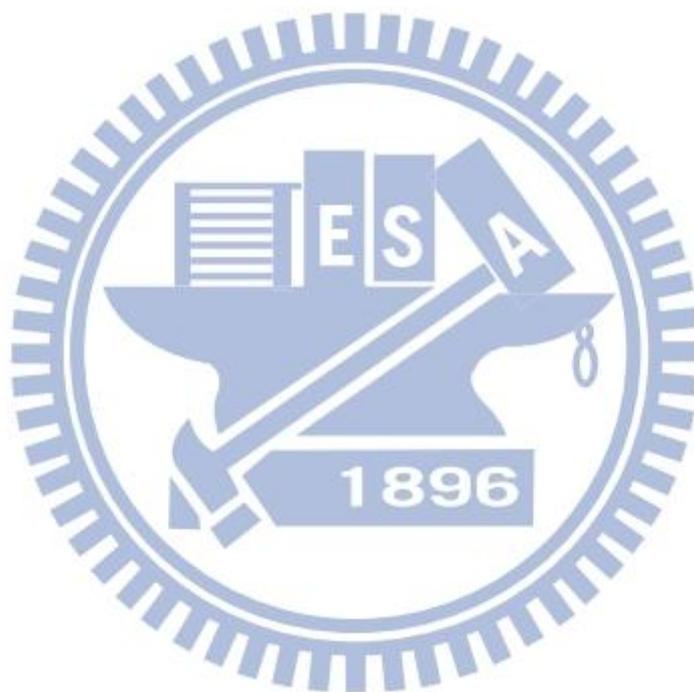
Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

The logo of National Chiao Tung University is a circular emblem. It features a central shield with a book and a lamp, with the letters 'E', 'S', and 'A' on the shield. The year '1896' is written at the bottom of the shield. The entire emblem is surrounded by a gear-like border.

Abstract

We demonstrate the preparation of $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZGD) via a wet chemical route using precursors such as $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The synthetic process involves the dissolution of relevant precursors and glycine in deionized water at proper molar ratios. Subsequently, the mixture undergoes a heat treatment at 1300°C for 10 hr in air to form the perovskite powders. The as-synthesized BCZGD powders are filtered and pressed at 440 MPa, followed by sintering at 1600°C for 24 hr in air to render a free-standing proton-conductive disk with a thickness of $500\ \mu\text{m}$. Material characterizations including scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermo-gravimetric analysis (TGA), and electrical conductivity measurements are performed. Diffraction patterns from the XRD indicate a perovskite structure without the appearance of undesirable phases. The electrical conductivity is recorded

at $3.24 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ at 700°C in wet air with an activation energy of 0.37 eV. In a wet H_2 atmosphere at identical temperature, its conductivity becomes $1.35 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ with an activation energy of 0.29 eV. Results from TGA analysis confirm that the BCZGD is chemically stable against CO_2 . Currently, the BCZGD samples are subjected to rigorous evaluations for their performances as a high-temperature membrane to separate CO_2 and H_2 for integrated gasification combined cycle (IGCC) power generation plant.



誌謝

一轉眼，研究所生涯就到了結束的時候。回顧過去兩年左右的時間，從一開始進到實驗室，對於研究毫無方向以及概念的狀態下，到如今即將畢業並且對實驗及理論能夠掌握。在這段日子裡，有許多需要感謝的人，因為有他們的指導與幫忙，才能順利走到現在這一步。

首先，要鄭重感謝我的兩位指導教授，林鵬教授及吳樸偉教授，兩位教授在這兩年來給予我相當多的幫助，無論是實驗上的建議、研究方向、獨立思考的能力及態度還有邏輯思考的訓練，都使我在這兩年內收穫良多。

感謝實驗室的學長姐們的幫忙，張雲閔學長、張玉塵學長、謝育淇學長、陳境好學姊、廖晨宏學長、張立忠學長、黃昆平學長、蔡致芳學長、陳婉瑩學姊、周亮余學姊、陳琪學姊、黃筱琳學姊、黃冠傑學長、陸意德學長、邱尊偉學長、李孟翰學長、郭哲瑋學長、許議文學長在實驗上的幫忙以及建議，因為有他們才使我能夠快速融入實驗室這個大家庭，並且熟悉所需儀器的操作。

當然也要感謝一起陪我走過兩個年頭的實驗室同學們，林建程、李依叡、黃柏翰、梁雁汝、陳欣儀、傅宥閔，在這段時間裡面和你們一同努力、一同歡笑、一起生活、一起玩樂，當然，還有一起討論實驗，讓我這兩年來的生活過得非常充實，這會是我人生中相當重要的一部份。

感謝實驗室的學弟們，延璋學弟、萱維學弟、晟瑋學弟、詠民學弟、孫佑學弟、家豪學弟、彩薇學妹、成育學妹，尤其是碩一升碩二的各位，你們不僅對實驗室的眾多工作有許多的幫助，讓碩二的我們能夠專心於研究上，還有在口試時的場地與用品的準備上給予我們莫大的協助，讓整場口試可以順利進行，真的非常感謝。

此外，特別要感謝 CO₂ 小組的歷屆成員，感謝蔡致芳學長、陳婉瑩學姊、周亮余學姊、邱尊偉學長、李孟翰學長，因為有他們過去的經驗累積，確立了我和建程的研究方向，學長姐們架設好的實驗器材也幫助我們減少時間在這上面，可以更有效率的利用時間，將時間分配在理論以及延伸實驗上。尤其要感謝邱尊偉學長，學長教了我很多關於實驗細節、儀器操作及數據分析的方法。感謝林建程同學，和我一起討論實驗、分析數據以及共同面對許多艱難的時刻，尤其是建程同學的化學背景，讓我在遭遇到不能理解的狀況的時候，能夠給我不同方向的意見與分析。感謝蔡延璋學弟、丁萱維學弟在我碩二快要畢業的時候給予實驗上的幫忙與意見，讓我更能夠專心於碩士論文的寫作上，因為有學弟的幫忙我才能夠順利完成碩士論文，謝謝大家。



目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
誌謝.....	iv
目錄.....	vi
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.....	3
第 2 章 文獻回顧.....	4
2.1 氫氣分離與純化技術.....	4
2.2 薄膜氣體分離.....	5
2.2.1 緻密型分離薄膜.....	6
2.2.2 多孔型分離薄膜.....	9
2.3 氫氣分離膜簡介.....	13
2.3.1 高分子薄膜.....	16
2.3.2 金屬薄膜.....	16
2.3.3 多孔性碳膜.....	17
2.3.4 陶瓷薄膜.....	17
2.4 鈰金屬薄膜製程簡介.....	19
2.4.1 化學氣相沉積(CVD).....	19

2.4.2	物理氣相沉積(PVD).....	19
2.4.3	溶膠-凝膠法 (Sol-Gel).....	20
2.4.4	電鍍(Electroplating).....	21
2.4.5	無電鍍(Electroless Plating).....	21
2.5	質導陶瓷材料.....	22
2.5.1	鈣鈦礦結構(Perovskite Structure).....	22
2.5.2	質導陶瓷導氫原理.....	23
2.5.3	摻雜元素對鈣鈦礦結構的影響.....	25
2.5.4	質導陶瓷製備方法.....	26
2.5.4.1	固相反應法.....	27
2.5.4.2	液相反應法.....	27
2.5.4.3	氣相反應法.....	27
2.5.4.4	燃燒合成法.....	28
2.6	流量、通透量及通透能力(Flux, Permeability, and Permeance).....	29
2.7	導電度 (Electrical Conductivity).....	32
第 3 章	實驗方法與步驟.....	36
3.1	實驗藥品與儀器設備.....	36
3.1.1	實驗藥品、氣體與材料.....	36
3.1.2	實驗儀器.....	39
3.2	實驗流程與步驟.....	42
3.2.1	製備質導陶瓷前驅物溶液.....	43
3.2.2	製備質導陶瓷粉末.....	44
3.2.3	製備質導陶瓷薄膜.....	45

3.3 導電度測試裝置.....	46
3.3.1 導電度測試步驟.....	46
3.3.2 導電度測試分析.....	47
3.4 氣體分離測試及線路圖.....	49
3.4.1 檢量線製作與檢量線測試線路圖.....	49
3.4.2 薄膜漏氣測試及測試線路圖.....	51
3.4.3 氫氣測試及測試線路圖.....	52
3.4.4 氣體測試銀環處理.....	53
第 4 章 結果與討論.....	55
4.1 質導陶瓷氧化物粉體.....	55
4.1.1 質導陶瓷氧化物粉體 XRD 分析.....	55
4.1.2 質導陶瓷氧化物粉體 TGA 分析.....	58
4.1.3 質導陶瓷氧化物粉體粒徑分析.....	60
4.2 質導陶瓷氧化物薄膜.....	61
4.2.1 質導陶瓷氧化物薄膜 XRD 分析.....	62
4.2.2 質導陶瓷氧化物薄膜 SEM、EDS 分析.....	64
4.2.3 質導陶瓷氧化物薄膜 TGA 分析.....	67
4.2.4 質導陶瓷氧化物薄膜之化學穩定度分析.....	69
4.3 導電度測試.....	71
4.4 氣體測試.....	76
4.4.1 檢量線.....	76
4.4.2 氫氣測漏.....	77

4.4.3 氫氣測試.....	78
第 5 章 結論.....	79
第 6 章 Appendix.....	81
6.1 氣相層析儀(Gas Chromatography ; GC)工作原理.....	81
6.2 檢量線的製作與應用.....	83
第 7 章 參考文獻.....	85



表目錄

表 2.1：常見的透氫薄膜性質比較.....	15
表 3.1：實驗藥品清單.....	36
表 3.2：實驗氣體清單.....	37
表 3.3：實驗材料清單.....	38
表 3.4：氫氣檢量線測試條件.....	50
表 3.5：氦氣檢量線測試條件.....	50
表 4.1：摻雜元素之離子半徑.....	57
表 4.2：不同條件下粉末粒徑大小.....	60
表 4.3：質導陶瓷粉末在不同燒結溫度與時間下之體積收縮率.....	61
表 4.4：EDS 分析質導陶瓷薄膜中金屬元素成分原子數比例.....	65
表 4.5：質導陶瓷薄膜在 500~700°C 在不同氣氛下 Bulk 之導電度.....	71
表 4.6：各種氣氛環境下 Bulk 的導電度對 1/T 做圖及其趨勢線.....	72
表 4.7：BaCe _{0.4} Zr _{0.4} Gd _{0.1} Dy _{0.1} O _{3-x} 在各種氣氛環境下的活化能值.....	74
表 4.8：不同溫度下銀環封裝 He 氣漏氣量.....	77
表 4.9：不同溫度下銀環封裝氫氣流量.....	78
表 4.10：不同溫度下材料對氫氣之通透量(Permeability).....	78

圖目錄

圖 1.1：氣化複合式循環發電系統示意圖	2
圖 2.1：氫氣穿透金屬薄膜的傳導機制示意圖	7
圖 2.2：多孔薄膜分離氣體擴散機制圖示，(a) Knudsen diffusion (b)Surface diffusion (c)為 Capillary condensation 和(d)Molecular sieving	10
圖 2.3：氣體分子動力學直徑大小	12
圖 2.4：濺鍍示意圖	20
圖 2.5：鈣鈦礦結構(Perovskite Structure)	22
圖 2.6：Grotthuss mechanism 質子傳導示意圖，黑色部分為質子，大顆白色部分 為氧原子，小顆白色部分則是 ABO_3 中的 B-Site 位置，(a)為質子在結 構中傳導前的穩定狀態 (b)為質子經過重新定向形成中間態 (c)為質 子傳遞至另一氧原子上的穩定態	23
圖 2.7：質子在 Perovskite 中移動路線圖	24
圖 2.8：根據質子移動率(Mobility)與水合熱力學(thermodynamics of hydration)計 算之部分 Perovskite 結構對導電度圖	32
圖 2.9：Nyquist 圖	33
圖 2.10：Space Charge Layer 示意圖	34
圖 3.1：氣體分離測試實際裝置圖	40
圖 3.2：實驗流程總圖	42
圖 3.3：製備粉末之升降溫速率圖	44
圖 3.4：製備質導陶瓷薄膜升降溫速率圖	45
圖 3.5：導電度測試裝置圖	47
圖 3.6：氣體分離測試裝置檢量線線路圖	49
圖 3.7：薄膜漏氣測試線路圖	51

圖 3.8：氫氣測試線路圖	52
圖 3.9：銀片熱處理升降溫速率圖	53
圖 3.10：銀環熱處理升降溫速率圖	54
圖 3.11：氣體測試裝置照片	54
圖 4.1：質導陶瓷氧化物粉末在不同溫度下持溫十小時後與 JCPDS 之 BaCeO ₃ (83-0533)及 BaZrO ₃ (74-1299)粉末繞射圖.....	56
圖 4.2：質導陶瓷粉末在純二氧化碳環境下的 TGA 分析。(a)重量百分比對溫度變化 (b)在 850°C 下重量百分比對時間變化量.....	59
圖 4.3：質導陶瓷粉末 SEM 圖	60
圖 4.4：燒結後質導陶瓷薄膜表面研磨前後與 JCPDS 的 CeO ₂ (81-0792)比較圖	62
圖 4.5：質導陶瓷粉末與薄膜 XRD 繞射圖	63
圖 4.6：1600°C 燒結 24 小時後薄膜 SEM 圖。(a)斷面 1000 倍 (b)斷面 5000 倍 (c)表面 1000 倍 (d)表面 3000 倍.....	64
圖 4.7：質導陶瓷薄膜斷面 EDS 分析圖.....	65
圖 4.8：薄膜斷面 EDS-Mapping	66
圖 4.9：薄膜材料在二氧化碳環境下之 TGA 分析圖。(a)在 850°C 下重量百分比隨時間變化量 (b)重量百分比隨溫度變化量變化量.....	68
圖 4.10：薄膜在經過 800°C 不同氣氛下持溫四小時後的 XRD 圖	69
圖 4.11：He 氣檢量線及其趨勢線方程式.....	76
圖 4.12：H ₂ 氣檢量線及其趨勢線方程式	76
圖 6.1：熱傳導偵檢器示意圖.....	82
圖 6.2：氣相層析儀結構示意圖.....	82
圖 6.3：He 氣 2 mol%之原始數據.....	84
圖 6.4：He 氣 30 mol%之原始數據.....	84

第1章 緒論

1.1 研究背景

隨著人類生活的進步、工業化的發展，對能源的需求量也大幅上升。從二十世紀初開始，石油的應用日趨廣泛，是目前主要的能源供給來源。但由於石化燃料屬於非再生能源，總量有限，地球上的石化能源蘊藏量有朝一日會消耗殆盡，因此，在供需法則下，使得近年來國際原油價格飛速攀升，故石油短缺已成為不可忽視的重要議題。

此外，石化燃料的使用也會伴隨著大量二氧化碳的排放，是造成溫室效應的主因，使得全球氣候急遽變遷、兩極冰原融化導致海平面上升、許多物種因為氣候變遷而瀕臨滅絕等重大影響。因此，尋找乾淨無污染的替代能源、再生能源的發展及二氧化碳的減量排放已成為各國政府與科學家努力的目標。

目前國際上正積極發展不同之淨煤發電技術，氣化複合式循環發電系統(Integrated Gasification Combined Cycle；IGCC)如圖 1.1 所示，具有能源高利用效率以及環保性能卓越之優勢。它是將煤炭先轉化為合成氣(Syngas)，再送進複循環機組燃燒發電，經過水煤氣轉換過程(Water Gas Shift Reaction；WGSR)後的主要產物為氫氣與二氧化碳[1]。

氫氣的應用很廣泛，在學術上與工業上都被大量使用，如可用於金屬的冶煉、油脂氫化、製氨[2]以及其他有機化合物之原料外，亦可當作石油與天然氣的替代燃料。比起其他石化燃料，以氫氣做為燃料能源具有許多優點，如燃燒時產生的熱量高，其燃燒後產生之熱量約為相同重量的汽油的三倍，且燃燒後產物只有

水，不會像其他石化燃料一樣產生導致溫室效應與酸雨之化學物質。因此，目前歐美與日本等先進國家都在研發氫能源，並且積極將之運用在發電系統上。

二氧化碳所引發的溫室效應早已是全球關注的重點議題，為減緩大氣中溫室效應氣體濃度的快速增加，碳的捕獲與封存(Carbon Capture and Storage；CCS)技術成為目前各界積極投入研發的焦點之一。

若是能將氣化複合式循環發電系統中之此兩種主要氣體加以分離、儲存及利用，則能更進一步的提升能源利用效率與保護環境。

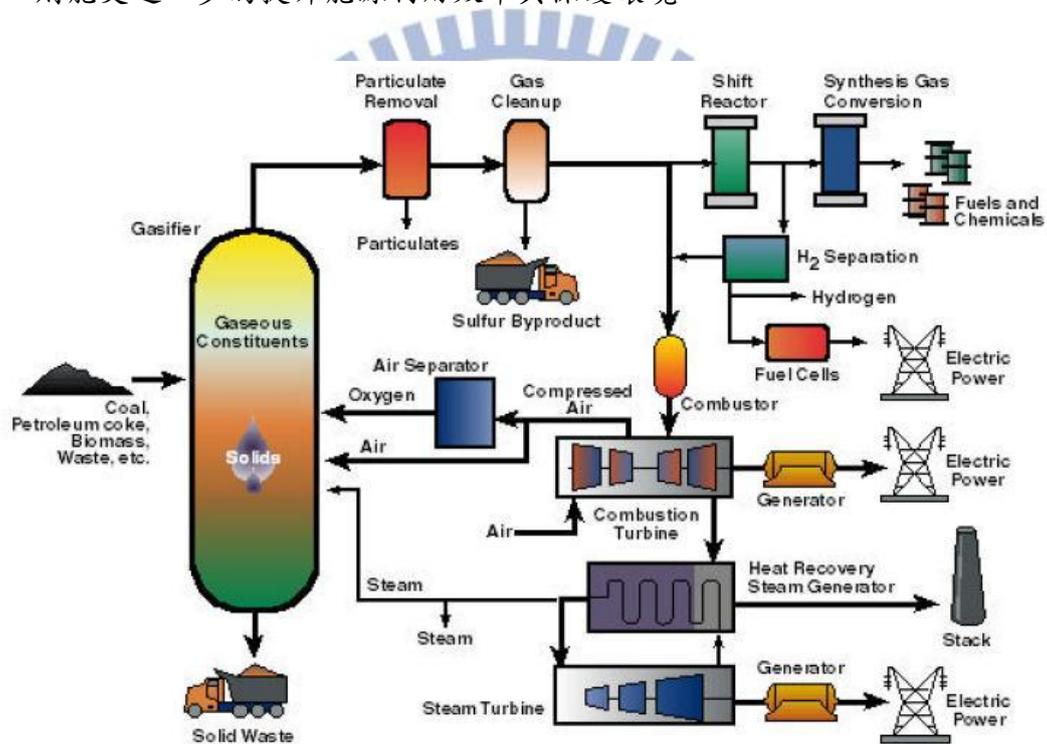


圖 1.1：氣化複合式循環發電系統示意圖[1]。

1.2 研究動機

在高溫下的二氧化碳與氫氣兩種氣體分離技術上，以鈮金屬及質導陶瓷等較常被使用做為分離材料，雖然鈮金屬之氫氣流量較高，但相對的價格相較於質導陶瓷也較為昂貴，因此，考量到成本與效率問題，首先以具有工業上應用潛力之質導陶瓷做為研究方向。

在最近的研究中，結合陶瓷與金屬之複合薄膜是一趨勢[3-6]，可以降低成本，氫氣流量相比於純質導陶瓷薄膜又高出許多，因此，製備混合金屬與質導陶瓷之複合薄膜可在成本與效率中達到最佳化狀態。

而在本研究中，製備文獻中尚未有人報導過的新組成之鈣鈦礦質導陶瓷粉體與緻密膜，選用 $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 之組成，並且對其進行材料性質與特性分析，如導電度與透氫量，預期將來可做為金屬與質導陶瓷之複合薄膜之陶瓷層。

第2章 文獻回顧

2.1 氫氣分離與純化技術

近年來，由於氫氣本身兼具純淨與高能性質轉換熱能，與氧反應提供電能(燃料電池)及能源的儲存(水的分解)。後者包含電解水、光分解或熱分解成氫氣及氧氣，使氫氣扮演不同能源間的媒介與儲存方法。而氫氣來源可經由化學催化，或發電廠排出之廢氣中存在，因此，如何將氫氣從這些混合氣體中分離或是純化是相當重要的課題。

在氫氣與其他氣體分離中，最常見的有三種技術，分別是變壓吸附(Pressure Swing Adsorption; PSA)、低溫精餾(Cryogenic Distillation)、薄膜分離。前兩者在工業界已行之多年，其中 PSA 已被廣泛應用於石油化學工業中，分離出的氫氣純度可達 99.99 vol% 以上[7,8]。而低溫精餾，顧名思義需在低溫環境下進行，這會造成能量的耗損，而可分離的混合氣體也較受溫度限制，以氫氣與碳水化合物混合氣體為例，由於沸點的差異可在室溫下進行，但相較於碳氫化合物的分離，則需在更低溫才能有效分離，在應用上較為受限。

在連續的分離過程，前兩種技術較無法負荷，若是採用薄膜分離的方法則沒有此項問題，而且若是能在高溫下進行氣體分離，則不會有額外將氣體降溫所需的能量耗損，另外也容易大量製備。而薄膜分離技術最大的問題，就是在適當的操作溫度與氣氛下有效將氣體分離，因此，氫氣擴散的速度、熱穩定性、對特殊氣氛的穩定性與機械穩定性是最需要克服的關鍵。

2.2 薄膜氣體分離

薄膜氣體分離是利用薄膜分離氣體的一種低耗能技術。應用於氣體分離上的薄膜是一種很薄且有選擇性的障礙層，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穿透能力。目前多使用溶解—擴散模型(Solution-Diffusion Mechanism)描述氣體在薄膜中的透過機制，這個模型假設氣體先溶入薄膜物質中，接著由於濃度差異使氣體藉由擴散由高濃度端往低濃度端運動而通過薄膜。

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孔洞尺寸則決定氣體通過薄膜的難易度。因此，依據溶解—擴散模型，只要控制薄膜對氣體溶解度的差異，以及氣體在薄膜中擴散速度的差異，便可利用薄膜輕易地把特定氣體自氣體混合物中分離出來。[9]

其通透量(Permeability)可以表示成：

$$P = S \times D \quad (2.1)$$

P：通透量(Permeability； $\frac{\text{mol}}{\text{cm s Pa}^n}$)

S：溶解係數(Solubility； $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{Pa}^n}$)

D：擴散係數(Diffusivity； $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$)

以氫氣通過金屬薄膜為例，擴散係數(D)與溶解係數(S)為氫原子在金屬中的狀態，此兩係數會隨著溫度及金屬膜的組成而改變。擴散係數(D)與氫原子的動

能相關，在高溫時氫原子具有較高的動能，因此擴散係數較高；但溶解度(S)卻正好相反，因為氣體分子溶於金屬中是放熱反應[10]，因此溫度越高越不利於氫氣溶解於金屬中，故溶解度會降低。

另外組成也會影響通透量(P)[11]，因為改變組成會直接影響金屬的相(Phase)與晶格大小，晶格常數與氫原子在其晶格內部跳躍(Hopping)的距離及活化能有關，一般來說，在同樣結構下，晶格常數越大，則其格隙位置的距離越遠，擴散上的移動越不容易；溶解係數(S)則和晶格能容納的氫原子數目有關，在相同結構下，晶格常數越大，代表格隙位置的空間越大，因此，通常具有較高的晶格常數，其溶解度也會越大。

綜上所述，可以看出當材料的晶體結構不變，若是增加材料的晶格常數，則會增加材料的氣體溶解度，但會降低氣體的擴散速率，因此，一般材料在特性上會透過增加溶解度或是擴散速率其中之一的方式，以提昇整體的氣體通透量(P)。

薄膜分離技術在材料上可分為緻密性分離薄膜與多孔性分離薄膜，以下特分別說明之。

2.2.1 緻密型分離薄膜

緻密型分離薄膜一般推測其分離氣體模型為前述提到的固態擴散之溶解—擴散模型最為常見，氣體分子於薄膜的一側吸附上薄膜表面，再進一步溶解進入薄膜材料之中，並且因濃度差而擴散穿過材料，於薄膜另外一側脫附。以質導陶瓷為例，就是以質子與電子穿透材料；若是以鈮金屬薄膜為例，則是以氫原子狀態經格隙(Interstitial)位置擴散穿透薄膜。

下圖為氫氣於金屬之中的傳導機制示意圖：

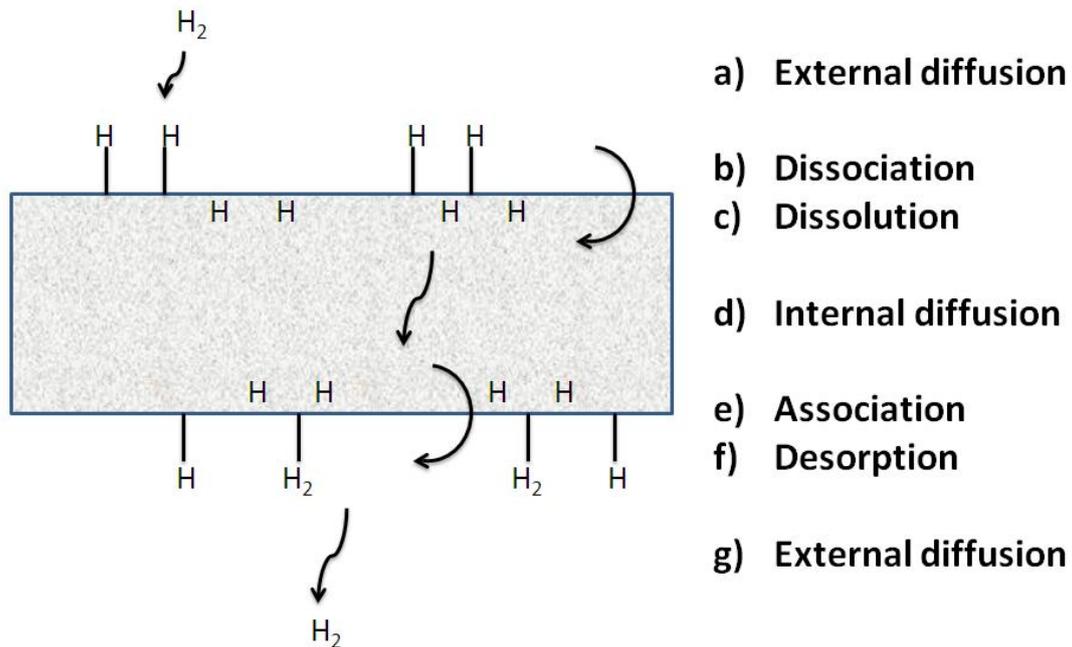


圖 2.1：氫氣穿透金屬薄膜的傳導機制示意圖[12]。

可分為七個步驟：

(a)外部擴散：

氫氣分子於薄膜外部自由擴散，依自由能影響，由高濃度區往低濃度區域擴散，至平衡為止，因此會接近金屬表面。

(b)吸附並分解：

氫氣分子會在金屬表面進行可逆的化學吸附(Reversible Dissociative Chemisorption)，並受金屬的催化作用而分解成氫原子。

(c)溶解：

以氫原子型態溶入金屬中之格隙位置(Interstitial Sites)。

(d) 薄膜內部擴散：

氫氣原子因為薄膜兩端有濃度差，會因為自由能不同，而從高濃度區域往低濃度區域擴散以降低整體自由能，使氫原子擴散至另外一端。

(e) 再結合：

在薄膜的表面氫原子結合成氫分子。

(f) 脫附：

氫氣分子離開金屬表面。

(g) 外部擴散：

脫離薄膜表面之氫分子，依自由能影響，由濃度高的區域往濃度低的區域擴散，遠離薄膜。

從上述機制可知，氫氣的通透量與氫氣在金屬膜中的擴散係數、薄膜兩端的壓力差、薄膜厚度以及金屬對氫的溶解量有關。故氫氣的透氫量可以表示成下式，推導於 2.6 討論：

$$J=(P/L)\times(P_1^n - P_2^n) \quad (2.2)$$

J：透氫量(Flux； $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$)

P：氫氣之通透量(Permeability； $\frac{\text{mol}}{\text{cm s Pa}^n}$)

L：薄膜厚度(Thickness；cm)

n：壓力指數(此係數通常介於 0.5-1 之間)

P_h^n ：進氣端或稱高壓端之氫氣分壓(Partial Pressure； Pa^n)

P_l^n ：滲透端或稱低壓端之氫氣分壓(Partial Pressure； Pa^n)。

在透氫過程中的速率決定步驟有二：一為表面限制(Surface Control)，一為擴散限制(Diffusion Control)。表面限制是指當材料膜厚很薄時，氫原子於材料中擴散所需時間很短，相對的，氫氣在薄膜表面吸脫附所需時間較長，此時稱為表面限制；擴散限制則是當膜厚較厚時，由於氫原子要擴散經過薄膜所需時間相對於氫氣吸脫附時間較長，當薄膜透氫時所需時間多數在氫原子於薄膜中擴散時，則稱為擴散限制。若透氫的速率決定步驟為氫氣在薄膜表面的吸脫附速率時，則 n 值為 1，此狀況下透氫量與薄膜兩端氫分壓差成正比；若速率決定步驟為氫原子在金屬中的擴散速率時，則 n 值為 0.5，透氫量與薄膜兩端氫氣分壓的平方根差成正比，又稱為 Sievert's Law，如下所示：

$$J=(P/L)\times(P_h^{0.5}-P_l^{0.5}) \quad (2.3)$$

在壓力指數 n 值的部分也有學者探討[13-15]， n 值一般而言是介在 0.5-1 之間，隨著材料與厚度不同而不同。其值決定於亨利定律，當氫氣被催化成氫原子溶解於材料中，亨利定律經過修正後會使得 n 值為 0.5，若氫氣沒經過催化，則亨利定律會使得 n 值為 1，這在 2.6 會討論。因此，在不考慮基材與鍍膜技術的因素下，越薄的薄膜， n 值會越接近 1，因為擴散距離短，所需時間也就會短，速率決定步驟就會是在薄膜表面與氫氣的反應速率；膜厚越厚，擴散所需時間長， n 值接近 0.5，速率決定步驟在氫原子擴散過薄膜之速度。

2.2.2 多孔型分離薄膜

多孔型的分離薄膜主要是利用薄膜材料中之孔洞大小來有效改變氣體通過

薄膜材料之速度，而其中氣體通過薄膜孔洞有四種擴散狀態的分離機制，在同一種多孔膜中，有可能以多種擴散機制主導分離結果。

其四種機制分別為：

1. Knudsen Diffusion
2. 表面擴散(Surface Diffusion)
3. 毛細管冷凝(Capillary Condensation)
4. 分子篩(Molecular Sieving)

下圖為此四種擴散機制的圖示：

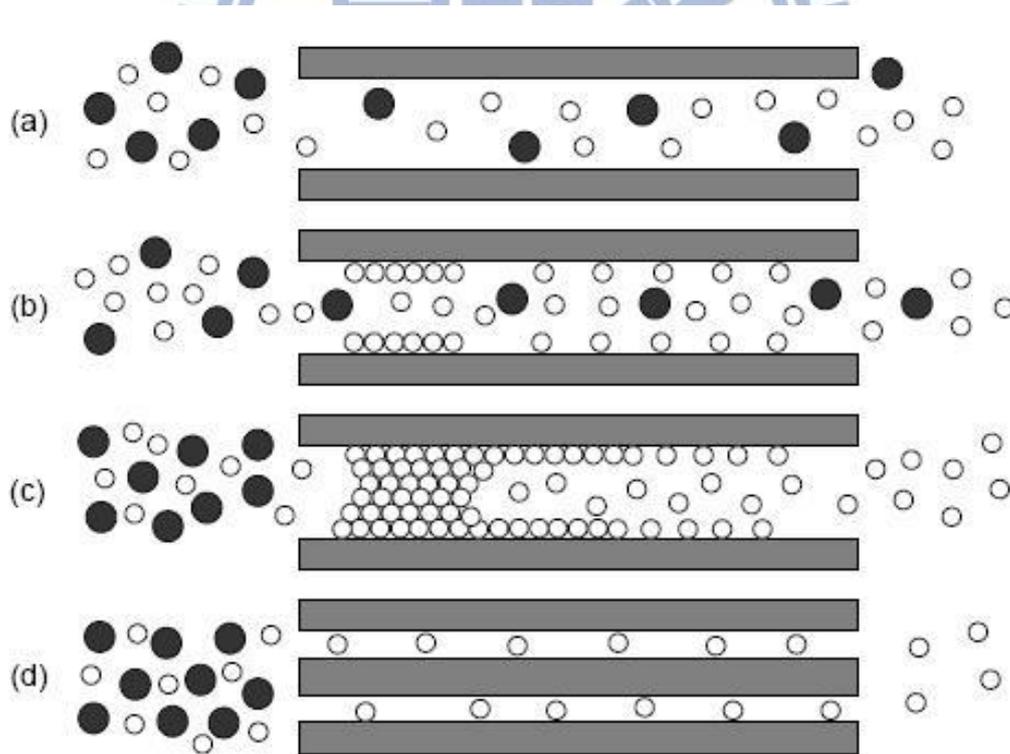


圖 2.2: 多孔薄膜分離氣體擴散機制圖示，(a) Knudsen diffusion (b)Surface diffusion (c)為 Capillary condensation 和(d)Molecular sieving [8] 。

1. Knudsen Diffusion

Knudsen Diffusion 又稱自由分子擴散，會由 Knudsen number (Kn)決定是否接近這種擴散方法。

$$Kn = \lambda / L \quad (2.4)$$

Kn : Knudsen number

λ : 平均自由徑(Mean Free Path ; m)

L : 孔洞半徑(Pore Radius ; m)

平均自由徑定義為當分子碰撞之後，下一次再碰到分子所走的平均距離。

若 Kn 越小，代表孔洞半徑相對於氣體的平均自由徑越大，則氣體在通過薄膜孔洞的時候，碰撞孔壁的機率較低，因此，擴散狀態會很接近自由擴散；反之若是 Kn 越大，例如說是 10，則代表氣體分子碰撞孔壁機率較高，此種方法的分離效果有限，在選擇比(Selectivity)上會跟參與擴散的氣體分子的分子量開根號成反比，與氣體在空間中擴散狀況相近。當孔洞半徑越小時，就越容易受其他擴散因素影響。

2. 表面擴散(Surface Diffusion)

表面擴散可以與 Knudsen Diffusion 同時發生，氣體分子會以物理吸附的方是附著於薄膜孔洞壁上，並且沿著薄膜孔壁表面移動。此外，表面擴散會透過表面吸附特定原子，以增加特定氣體的通透量(Permeability)，同時也會減少孔洞的有效表面積。就結果來說，會減少沒有被表面吸附的氣體分子的通透量，也就是會增加選擇比。雖然如此，此種分離擴散機制，通常會在特定溫度以及孔洞大小下才有效。

3. 毛細管冷凝(Capillary Condensation)

此方式只發生於當孔洞都被凝結相填滿的時候，當孔洞都被凝結相填滿的時候，只有可溶解於此凝結相的物種可以通過此多孔材料，因此，在流量(Flux)與選擇比上是相對比較高的，而此項效果會受到孔洞大小、孔洞大小的均一性以及欲分離的氣體組成影響。

4. 分子篩(Molecular Sieving)

當材料的孔洞大小介於 $3.0-5.2 \times 10^{-10}$ (m)，則分子篩效果可用於氣體分子的分離，此分離依據會與氣體分子的動力學直徑(Kinetic Diameter)[16]相關，因為孔洞大小很小，所以只有分子大小較孔洞小的氣體可以穿過薄膜。

一些氣體分子動力學直徑如下圖：

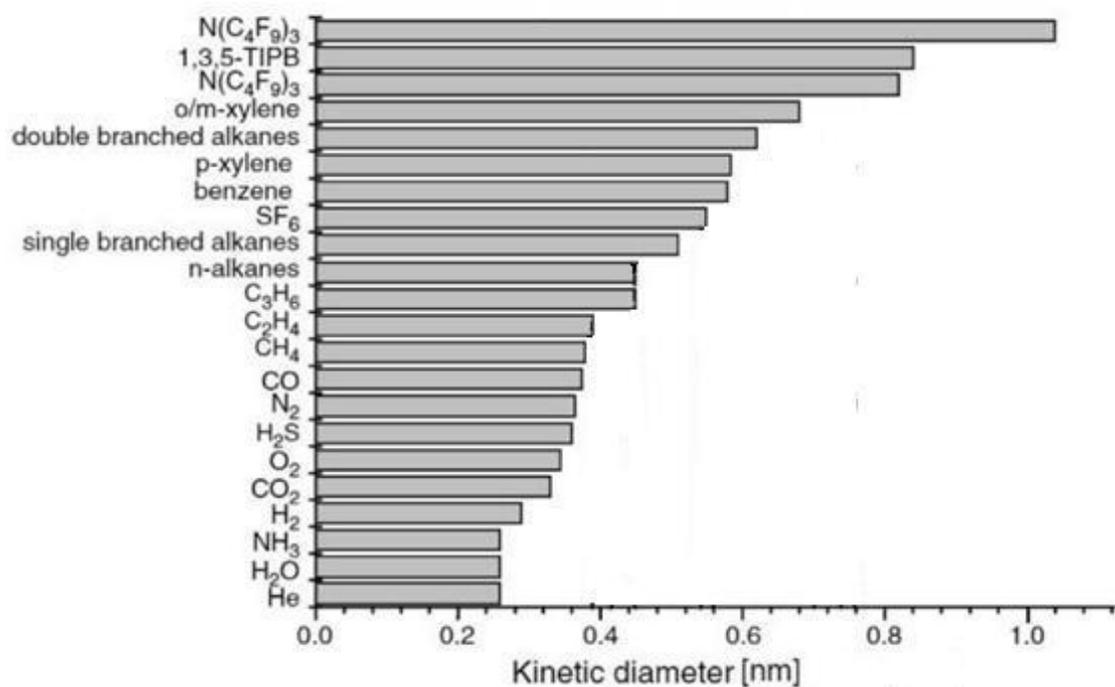


圖 2.3：氣體分子動力學直徑大小[17]。

如圖 2.3，氣體分子之動力學直徑為計算得知的一個數值，可以透過氣體黏度、分子間的凡德瓦爾力等計算出來，大部分氣體都適用於硬球模型，即假設氣體分子為球型進行計算，只有少數例如一氧化碳，是利用不同的氣體分子模型架構計算得出的。分子動力學直徑大小會符合分子篩之實驗結果，分子越小越容易穿透分子篩。

2.3 氫氣分離膜簡介

氫氣分離膜之材料可分成有機與無機兩大類，前者的發展比較早，主要應用於製氫工業，操作溫度通常在 200°C 以下；而後者則在二十世紀末期開始發展，由於可用於中高溫環境中，更有效的利用廢熱及更好的化學穩定性，具有更大的應用潛力。

在無機薄膜的氣體穿透方式又可分為緻密薄膜與微孔結構薄膜，前者最典型的就是以氫原子形式擴散的鈦金屬或其合金薄膜以及質子擴散的鈣鈦礦結構(Perovskite)之陶瓷薄膜；後者常見的型式就是微孔的氧化鋁、氧化鋯及碳材的薄膜。

緻密薄膜的透氫機制主要是靠固態擴散的方式，所以透氫量相較於後者低，但分離的選擇比卻是相對要高出許多，因此，經過此種類型之薄膜分離之氣體，較不需要進行第二次純化手續。

而後者則是利用分子篩(Molecular Sieving)的形式通過的，利用材料微孔的大小不同對於不同大小之氣體進行篩選分離。

一般而言常見的氫氣分離膜分為五類：

1. 高分子薄膜
2. 微孔洞陶瓷薄膜
3. 緻密金屬薄膜
4. 多孔性碳膜
5. 緻密陶瓷膜

其特性如下表所示：



表 2.1：常見的透氫薄膜性質比較[8]。

	Dense polymers	Micro porous ceramics	Dense metals	Porous carbons	Dense ceramics
Temperature range	<100°C	200-600°C	300-600°C	500-900°C	600-900°C
H ₂ selectivity	Low	5-139	>1000	4-20	>1000
H ₂ flux (10 ⁻³ mol/m ² s) at dP=1 bar	Swelling, compaction, mechanical strength	Stability in H ₂ O	Phase transition	Brittle, oxidising	Stability in CO ₂
Stability issues	HCl, SO _x , CO ₂		H ₂ S, HCl, CO	Strong adsorbing vapours, organics	H ₂ S
Materials	Polymers	Silica, alumina, zirconia, titania, zeolites	Palladium alloy	Carbon	Proton conducting ceramics (mainly SrCeO _{3-x} , BaCeO _{3-x})
Transport mechanism	Solution/diffusion	Molecular sieving	Solution/diffusion	Surface diffusion; molecular sieving	Solution/diffusion (proton conduction)
Development status	Commercial by Air Products Inc., Linde, BOC, Air Liquide	Prototype tubular silica membranes available up to 90 cm. Other materials only small samples (cm ²)	Commercial by Johnson Matthey; prototype membrane tubes available up to 60 cm	Small membrane modules commercial, mostly small samples (cm ²) available for testing	Small samples available for testing

2.3.1 高分子薄膜

高分子薄膜目前已用於回收二氧化碳，屬於緻密型的薄膜，故是藉由溶解－擴散機制來分離氣體，高分子薄膜的化學結構、物性、極性與立體空間堆積的特性皆會影響薄膜對於氣體的通透性和選擇率。

高分子薄膜的主要優點是操作簡單、價格低廉且可撓曲，不過需要在高壓條件下操作，而缺點是薄膜易塑化、老化且不耐高溫，此外，對特定物質的化學穩定性也不好，還有低機械強度等。若是在高溫下操作，則高分子體積膨脹使得孔洞也增大，會增加各種氣體流量但選擇率會下降，且薄膜穩定度也會降低。

高分子薄膜對於氣體分離效率相較於其他類型薄膜是較低的，因此需要使用兩段以上薄膜分離程序，才能達到一定的分離效果。

2.3.2 金屬薄膜

根據溶解－擴散模型，薄膜透氫量和擴散係數與溶氫量有關。在金屬緻密薄膜中，擴散狀況會和氫原子在金屬薄膜的晶體內每個格隙位置間的移動有關，晶格內部格隙位置距離越近越容易擴散；而溶解度則與晶體格隙位置大小有關，格隙位置越大，對氫原子的溶解度就越高。

金屬薄膜的優點是具有良好的對於氫氣與其他氣體的選擇比，一般而言最為常見為鈀金屬薄膜；但是鈀金屬薄膜的缺點是太貴，且應用於低溫下會有相變化使得材料體積膨脹破裂，這是因為在低於 300°C 下，鈀金屬隨著溶氫量的增加會發生相變化，引起晶格常數的改變，從 α 相的 0.389 nm 變成 β 相的 0.410 nm，因此當鈀膜在不同溫度、氫氣壓力下反覆操作時，會導至鈀膜體積膨脹或收縮而產生破裂。此外對於硫、氯與一氧化碳的化學抗穩定差，以 H_2S 為例，鈀會與

之反應生成 Pd_4S ，此化合物不具有透氫效果，同時也會降低鈀金屬催化氫分子為氫原子的能力，為了改善這些缺點，目前大部分發展鈀合金薄膜[18-22]，以期降低成本、增加化學穩定性並且避免氫脆化或是相變化。

純金屬薄膜在膜厚降低到一定程度之後，本身的機械強度很低，會需要基材來支撐薄膜，基材的使用可以增加薄膜機械強度，也可以降低製備成本。

2.3.3 多孔性碳膜

一般主要依靠兩種機制來進行氣體分離，分子篩或是表面擴散。此種薄膜具有良好的分離性質與穩定度，利用分子篩的方法來進行分離大約可以有 4-20 的選擇比，如表 2.1 所示，因為其孔洞大小大約與氫分子接近，且在無氧環境下可用於高溫($500^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$)；但此種薄膜仍未能應用於商業化，因為碳膜的脆性，使得它無法應用於大面積的基材上，另外，製備此種碳膜的價格也很高，製備的條件最佳化目前也尚未得知。

2.3.4 陶瓷薄膜

陶瓷薄膜可分為多孔與緻密兩種。

多孔性陶瓷薄膜就如同一分子篩，利用薄膜的孔洞恰巧能使氫氣穿透但卻能夠將 CO_2 、 CH_4 等較為大型的氣體分子加以阻擋。此種材料如沸石(Zeolites)、多孔磷酸鹽(Mesoporous Phosphates)等，分離的驅動力為薄膜兩側的壓力差，而薄膜的操作溫度限制為 300°C ，因會發生脫水反應，使結構發生改變，雖然近來部分研究可將操作溫度提高到 600°C ，但仍因氫氣的選擇通透率不高，無法產生高純度的氫氣[23]。

而緻密型的陶瓷氫氣分離膜，又稱為質導陶瓷薄膜(Proton Conducting Membranes)或質子交換膜(Proton Exchange Membranes)，氫氣進入此緻密陶瓷薄膜會以離子態(質子)存在，著名的質導陶瓷薄膜有 SrCeO_{3-x} 和 BaCeO_{3-x} ，對於此種薄膜來說，其選擇比是非常高的，因為只有質子可以穿透此種薄膜材料，此種薄膜的操作溫度大約在 $600^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ ，而此類型材料對於硫化氫與二氧化碳是較為敏感的，因此如何提升此類型材料的化學穩定性也是一個重要課題。



2.4 鈰金屬薄膜製程簡介

目前已經有許多方法來製備鈰金屬、鈰合金薄膜或是複合薄膜，常見的製成有化學氣相沉積法、物理氣相沉積法、溶膠凝膠法、電鍍法及無電鍍法。[24-27]

2.4.1 化學氣相沉積(CVD)

化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition ; CVD)是一種用來產生高純度物質的化學技術，在半導體工業常使用此技術來成長薄膜。以金屬薄膜為例，通常是使用高揮發性的金屬前驅鹽類，將基材置於一種或多種前驅物中，在基材表面產生化學反應或化學分解來產生欲沉積的薄膜。在反應過程中，由於不同的金屬前驅物與載流氣體的選擇，也會生成不同副產物，但大多數會被載流氣體一起帶走，不會殘留在反應器中。

2.4.2 物理氣相沉積(PVD)

物理氣相沉積法(Physical Vapor Deposition ; PVD)是利用高溫熱源將原料加熱至高溫，使之氣化，然後在基材上冷卻凝聚成各種形態的材料(如單晶、薄膜、晶粒等)。所用的高溫熱源包括電阻、電弧、高頻電場等，由此衍生出各種 PVD 技術，其中以濺射法(Sputtering)和真空蒸鍍(Vacuum Evaporation)較為常用。

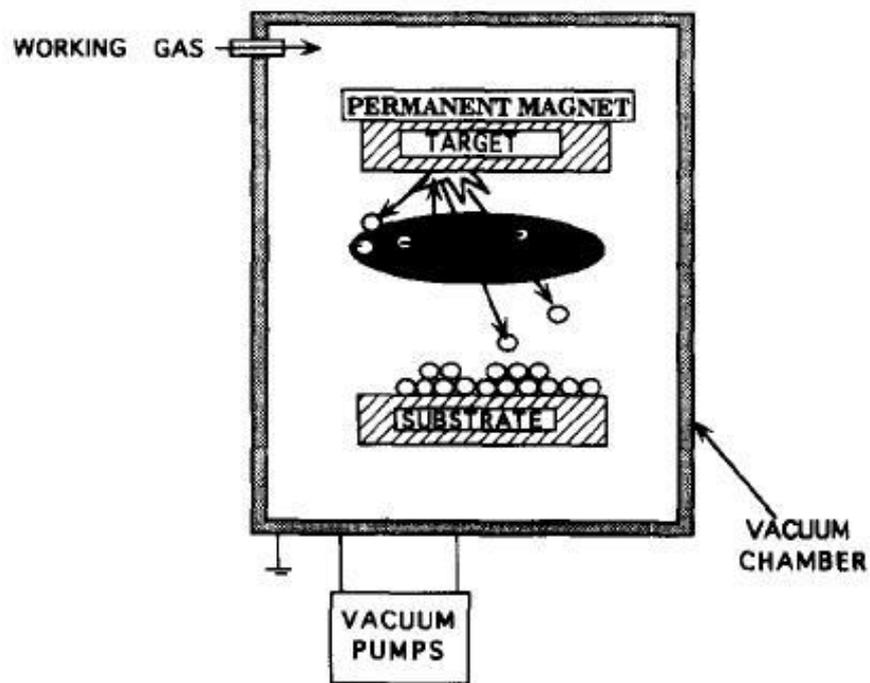


圖 2.4：濺鍍示意圖[25]。

2.4.3 溶膠-凝膠法 (Sol-Gel)

此方法是將膠體粒子均勻分散在溶液中，稱為溶膠(Sol)，在膠體粒子經過連續的水合反應與縮合反應之後(膠化作用)，形成半固態的物質(Gel)，再經低溫燒結可得到緻密的結晶。而在薄膜製作上，常見的是使用旋轉塗佈法(Spin Coating)、浸入塗佈法(Dip Coating)、噴霧法(Spraying)、噴墨法(Inkjet-Printing)及滾壓塗佈法(Roll Coating)等方法將凝膠塗佈在基材上產生薄膜。此方法的優點是可以做出各種不同比例成分的薄膜，在均勻性上也不錯，且製程溫度不高；但其缺點為製程耗時。

2.4.4 電鍍(Electroplating)

透過外加直流電源供應電能，將電鍍液中的金屬離子還原為金屬，使金屬沉積在負極的基材表面。此種製程裝置簡單，膜厚可透過控制電流密度、電鍍時間或電解液濃度來控制，因此控制膜厚容易，且金屬的附著性佳，為一受限的地方是基材必須要能夠導電，如果選用不導電基材，則需先沉積一層導電層。

2.4.5 無電鍍(Electroless Plating)

無電鍍法又稱為化學鍍(Chemical Plating)或自身催化電鍍(Autocatalytic Plating)，是指不需外加電源就能夠在基材上鍍上金屬。利用無電鍍液中的還原劑自身氧化提供電子，將無電鍍液中的金屬離子還原成金屬。若是基材表面不具有催化活性，則需要對基材進行前置處理，才能使無電鍍順利進行。一般最常使用的方法是敏化(Sensitization)與活化(Activation)，先將欲無電鍍至基材上的金屬，透過敏化活化過程使基材表面附著金屬小顆粒(Nucleation)，之後進行無電鍍，金屬就容易附著於金屬核上。

此方法優點是形狀限制小、操作溫度低、成本低、基材限制少且設備簡單，相當適用於進行鈮金屬或鈮合金薄膜製程；但其缺點為製程耗時，無電鍍大面積基材較為不穩定。

2.5 質導陶瓷材料

如前所述，質導陶瓷材料為緻密陶瓷膜，一般而言有鈣鈦礦(Perovskite)結構與 Pyrochlore 結構($A_2B_2O_7$)。

2.5.1 鈣鈦礦結構(Perovskite Structure)

Perovskite (ABO_3) 結構的氧化物中，A 和 B 分別佔據不同的晶格位置，A 為正二價的離子，如鈣離子(Ca^{2+})、鎂離子(Mg^{2+})、鋇離子(Ba^{2+})、鋇離子(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, FCC)，其中氧離子存在於晶格中每個面的中心位置，正二價離子存在於晶格的八個角落；而 B 為正四價的離子，如鈾離子(Ce^{4+})、鋯離子(Zr^{4+})等，其離子半徑較小，佔據於晶格中心的位置。其結構如圖 2.7 所示，基本的鈣鈦礦結構如 $BaCeO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $SrCeO_3$ 、 $CaTiO_3$ 等。

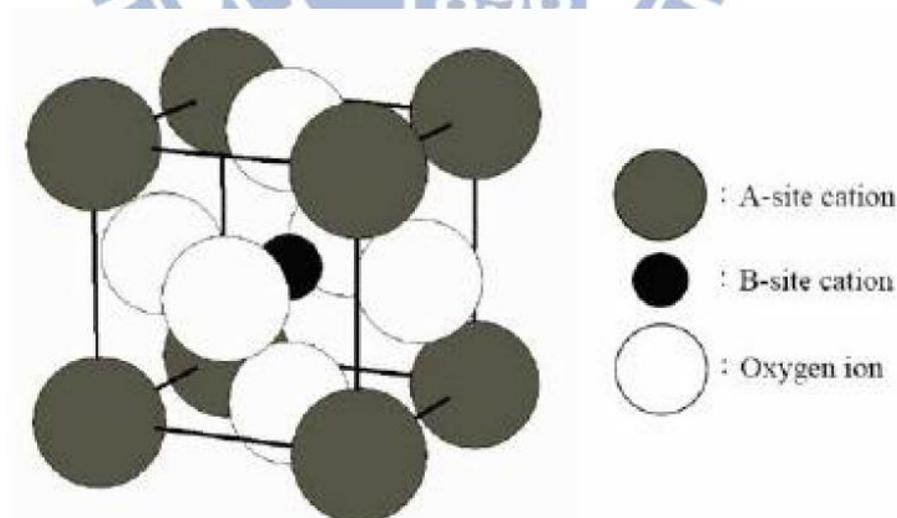


圖 2.5：鈣鈦礦結構(Perovskite Structure)[51]。

2.5.2 質導陶瓷導氫原理

質子在緻密陶瓷中進行傳導的時候，並不會單獨存在於晶格中，質子會一直與氧結合著[28]。最常被接受的質子傳導機制為 Grotthuss Mechanism，其示意圖如圖 2.6：

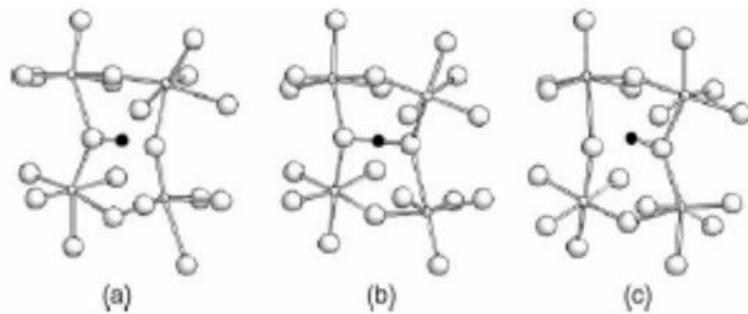


圖 2.6：Grotthuss mechanism 質子傳導示意圖，黑色部分為質子，大顆白色部分為氧原子，小顆白色部分則是 ABO_3 中的 B-Site 位置，(a)為質子在結構中傳導前的穩定狀態 (b)為質子經過重新定向形成中間態 (c)為質子傳遞至另一氧原子上的穩定態[29]。

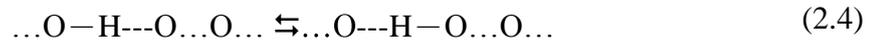
Grotthuss Mechanism 認為氫質子的移動是包含了兩個部分，質子的重新定向 (Reorientation) 以及質子的傳導 (Transfer)。

質子在傳導過程中，因為驅動力而欲從一個氧離子旁跳至另外一個氧離子時，會在原本的氧離子附近旋轉 (Rotation) 以重新定向 (Reorientation)，以找到附近合適的傳導位置移動至下個氧離子，此步驟就是質子的重新定向。

質子在進入晶格的時候，與氧離子形成 O—H 鍵結，此時質子並非只與一個氧離子彼此間有吸引力，質子會與鄰近氧離子互相吸引，此即所謂的氫鍵，此氫鍵也在紅外線光譜 (Infrared Spectra, IR) 中 O—H 鍵的伸縮吸收峰被證實[30]。除

了證明氫鍵的作用力，也驗證了質子存在於氧化物的晶格中，利用氫鍵的振盪在不同氧離子間移動，此動作又稱為跳躍(Hopping)。

因此，質子傳導的反應示如下：



結合上述兩項機制，可以得出質子在質導陶瓷中傳導的 Grotthuss mechanism 的移動軌跡示意圖為圖 2.7，大顆球體為氧原子，小球體則為質子繞行氧原子之軌跡。質子透過旋轉重新定向之後達到位能平衡的狀態進行跳躍至下個氧離子進行質子擴散移動。

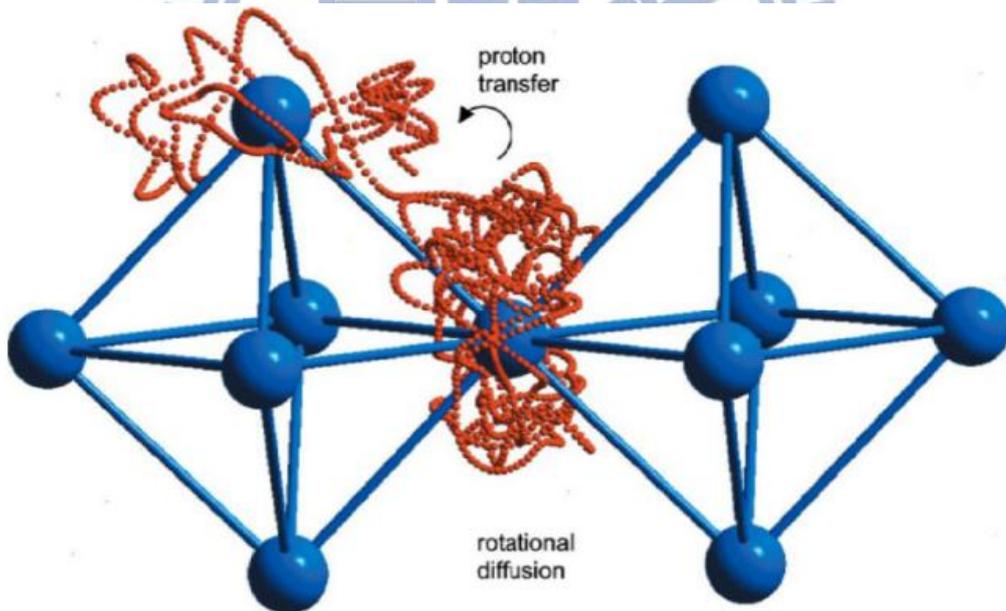
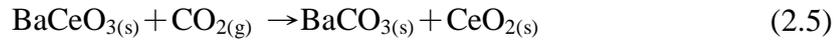


圖 2.7：質子在 Perovskite 中移動路線圖[31]。

2.5.3 摻雜元素對鈣鈦礦結構的影響

鈣鈦礦(Perovskite)結構之氧化物(ABO_3)，在 A 位置常含有鋇離子(Ba^{2+})、鈣離子(Ca^{2+})或鋇離子(Sr^{2+})等二價離子，在高溫二氧化碳環境下，易與二氧化碳反應產生碳酸鹽類[32,33]。

如碳酸鋇中的鋇離子在二氧化碳存在時，會產生反應形成碳酸鋇與二氧化鈦：



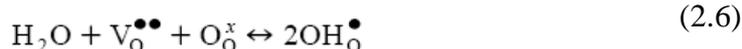
此反應會使鈣鈦礦之結構改變，由於質子需要依附於鈣鈦礦結構之氧原子上再進行傳導，在鈣鈦礦結構受到破壞的情況下，材料導質子能力會下降。

在 Ryu 的文獻中[34]提到，對於 $BaCeO_3$ 材料，若是摻雜鋯離子(Zr^{4+})，可以提高材料在二氧化碳存在的高溫環境下之化學穩定性，且隨著摻雜的鋯離子比例越高時，材料的化學穩定性也會越高， $BaZrO_3$ 本身化學穩定性相當高，將 Zr^{4+} 離子摻雜進晶格的時候會提升 Perovskite 結構的化學穩定性，使得二氧化碳較不易與鈣鈦礦結構發生反應；但是，由於 $BaZrO_3$ 的高化學穩定性質，也會使得質子傳導效果較 $BaCeO_3$ 低，因此也不能摻雜過多的鋯離子。在同一篇文獻中也提到，透過熱力學計算，在 $BaCe_{1-x}Zr_xGd_{0.1}O_{3-x}$ 的組成中，當 $X=0.4$ 時，此材料在高溫下不會與二氧化碳反應。此外，同篇文獻也提及，若是適當的摻雜正三價離子至 B 位置時，可以提升質子傳導效率，如摻雜釷離子(Y^{3+})、釷離子(Gd^{3+})等三價稀土族金屬離子[34-36]。

在鈣鈦礦結構中，若是將原本以正四價離子存在的 B 原子位置，以正三價離子置換，結構為維持電荷平衡，會形成帶負電的缺陷(Defect)，此負電荷會依

水蒸氣的分壓，由氫氧離子(Hydroxyl Ions)或是帶正電的氧空缺(Oxide Ion Vacancies)補償。在乾燥環境下時，由帶正電的氧空缺補償；若是水蒸氣氣壓高，則此缺陷會由氫氧離子補償。

氫氧根與氧空缺關係式以 Kroger-Vink notation 表示法寫成如下[36]：



$\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ：氧離子位置上帶正二價電荷缺陷

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

$\text{OH}_\text{O}^{\bullet}$ ：氧離子旁邊帶一質子的氫氧離子

由反應式可以看出來，藉由添加正三價金屬離子於結構中，可以增加氧空缺或者說增加結構中氧離子位置的正二價缺陷，使得在濕潤環境下可以提升材料的溶氫量，根據式子 2.1，溶氫量的增加可以增加材料的導氫量。

在文獻中，有人製做出摻雜 Gd^{3+} 的鈣鈦礦結構[34]，且 Dy^{3+} 也有人做過並得到不錯的質子傳導效果[37]，從離子半徑上來看， Gd^{3+} 為 93.8 pm， Ce^{4+} 為 87 pm， Zr^{4+} 為 72 pm， Dy^{3+} 為 91.2 pm，故本研究是以 BaCeO_3 為主，摻雜具有抵抗二氧化碳的鋯離子 (Zr^{4+}) 以及能增加氧空缺的釓離子 (Gd^{3+}) 和鐿離子 (Dy^{3+}) 的 $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 組成材料。

2.5.4 質導陶瓷製備方法

陶瓷粉末的製備方法分為固、液、氣三種狀態反應。

2.5.4.1 固相反應法

在燒結反應中伴隨化學反應的進行稱為固態反應法(Solid State Reaction)。此方法是經由球磨將欲混合的氧化物均勻混合後，在燒結(Sintering)過程中，透過高溫擴散機制進行的反應。此反應包含了化學鍵的破壞與再結合以及原子擴散兩個基本過程。

優點：成本低，容易製造與可大量生產。

缺點：純度不高，需要較高的反應溫度，欲得到高純度產物必須要使用高純度原料。

2.5.4.2 液相反應法

液態反應法一般有化學沉澱法(Chemical Precipitation)、水熱法(Hydrothermal Method)、微乳液法(Microemulsion)、溶膠凝膠法(Sol-Gel)等。

一般而言，由液態反應法得到的陶瓷粉體具有下列優點：

1. 粉體的粒徑與形狀容易利用製程參數控制。
2. 生成的粉體粒徑小、燒結特性佳。
3. 污染物少，可得高純度粉末。
4. 混合均勻，化學成分分佈均一。

2.5.4.3 氣相反應法

氣相反應法一般分為化學氣相沉積法、火焰法、氣相冷凝法、雷射剝削法。

優點：純度高，且生成粉末顆粒細小。

缺點：成本高，多成份材料製備不易。

2.5.4.4 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，利用碳氫化合物如檸檬酸、甘胺酸等做為燃料來進行燃燒的高溫反應。一旦溫度達到反應前驅物的燃點時，反應物便會開始燃燒形成產物，因該反應在燃燒過程中所放出的熱量會繼續點燃鄰近區域，進而形成一連串的連鎖反應，又稱為高溫自蔓延合成法 (Self-Propagating High-Temperature Synthesis)[38]。此反應利用了反應時會釋放大量熱量的特性，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相存在，加快原子擴散速率與加速整體反應進行，且可依靠原本存在於反應前驅物中的燃料提供氧燃燒，較不需依靠外界氧氣，可節省將外界氧氣加熱至反應溫度的熱量，讓反應系統的熱量減少損失，因此通常該合成法不需太長時間與高溫燒結過程，產物晶粒(Grain)尺寸較小。

燃燒法所得之產物通常會殘留孔洞形成蓬鬆型的粉末，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生成孔洞，或者反應副產物在高溫下氣化所留下之孔洞。

此合成法中，水份控制在實驗中扮演相當重要角色，若水份過多則易吸收熱量，降低反應溫度，使產物無法成相；若水份太少，則形成燃點時的短暫液相時的擴散速率會變慢。此外，反應前驅物的氧化劑硝酸根和燃料與金屬離子的比例及 pH 值皆會影響實驗結果。

使用燃燒法的優點是可以得到高純度產物，且低耗能、低耗時、晶粒小且成分均勻；缺點是容易因高溫產生瞬間大量氣體，有安全上的疑慮。

2.6 流量、通透量及通透能力(Flux, Permeability, and Permeance)

對於一般氣體測試來說，流量(Flux)是測量值，可以利用氣體流量計(Flow Meter)量測得知，在氫氣測試上氣體流量計一般常見有兩種，Mass Flow Meter 和 Bubble Flow Meter。

而流量與通透量(Permeability)是有一定關係的，根據 Steward 書中[39]指出，從 Fick's First Law 開始

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (2.7)$$

J：流量($\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$)

D：擴散常數($\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$)

C：濃度($\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$)

X：距離或者膜厚(m)

而氣體溶解在固體裡面的溶解度可用亨利定律(Henry's Law)解釋

$$S = \frac{C_{(g)}}{P_{(g)}} \quad (2.8)$$

S：溶解度($\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{s Pa}^n}$)

C：氣體濃度($\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$)

P：氣體壓力(Paⁿ)

考量到氫分子溶解進鈰金屬的部分則可以寫成方程式：



故溶解度可以寫成

$$S = \frac{C_{\text{H}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (2.10)$$

C_{H} ：氫原子在固體中的濃度($\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$)

因此 Fick's Second Law 可以改成

$$J = -DS \frac{\partial P_{\text{H}_2}^{1/2}}{\partial x} \quad (2.11)$$

此式子在擴散距離很短的時候大約會等於

$$J = -DS \frac{\Delta P_{\text{H}_2}^{1/2}}{\Delta x} \quad (2.12)$$

所以流量會等於

$$J = DS \times \frac{(\sqrt{P_{\text{h}}} - \sqrt{P_{\text{l}}})}{d} \quad (2.13)$$

$\sqrt{P_{\text{h}}}$ ：進氣端(高壓端)之壓力($\text{Pa}^{1/2}$)

$\sqrt{P_{\text{l}}}$ ：出氣端(低壓端)之壓力($\text{Pa}^{1/2}$)

而前面有提到 $P = D \times S$ ，經過置換之後可以得到流量與通透量的關係：

$$J = \frac{P}{d} \Delta P^{1/2} \quad (2.14)$$

因此可得出當氫分子會被催化成氫原子時，就適用於此模型。但如同前面提及，若是膜厚較薄或是材料不具有催化氫分子成氫原子時， ΔP^n 的 n 值就有可能為 1，因為沒有氫氣固溶成氫原子的部分，所以在溶解度的部分會寫成

$$S = \frac{C_{H_2}}{P_{H_2}} \quad (2.15)$$

故經過計算可以得到流量與通透量的關係式為：

$$J = \frac{P}{d} \Delta P \quad (2.16)$$

而一般材料則是介在 0.5~1 之間，因為材料之氫原子催化效果與擴散速率會同時影響此項，因此同理推測可以將式子改寫成下式：

$$J = \frac{P}{d} \Delta P^n \quad (2.17)$$

透過式子可以得知，將流量與 ΔP^n 做圖，成一直線的時候，可以得出斜率為 P/d ，又 d 已知，故可以求出材料本質的通透量(Permeability)。

但是，Permeability 是材料基本性質，也就代表上述的式子推導只適用於特定的單一相材料上，目前世界上研究方向主要都以複合薄膜為主，有的是金屬混合陶瓷[6]，有的是金屬薄膜或陶瓷薄膜有雙層結構[27](透氫層與多孔層)，對於有雙層結構的材料來說，雖然基材都會選用多孔性材料，但是仍然會阻礙氫氣的流動，因此對於氫氣來說，多孔層仍然是一個透氫的阻礙，因此在透氫實驗中，會得到較低的氫氣流量。針對這種無法使用 Permeability 分析的材料，馬教授的團隊有使用特定的工程因子 Permeance[40]，計算式是 $P' = J/\Delta P^n$ ，也就是將厚度的因素拿掉，換句話說，就等於直接透過氫氣的流量和壓力差的 n 次方根來表達這個複合材料的性質，流量越大，此性質就越好。

$$P' : \text{Permeance} \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s Pa}^n} \right) \quad (2.18)$$

2.7 導電度 (Electrical Conductivity)

對於質導陶瓷的 Perovskite 結構來說，許多文獻有發表過其導電度及材料活化能的研究[41-44]，如圖 2.8 就是部分 Perovskite 透過計算推測的導電度。

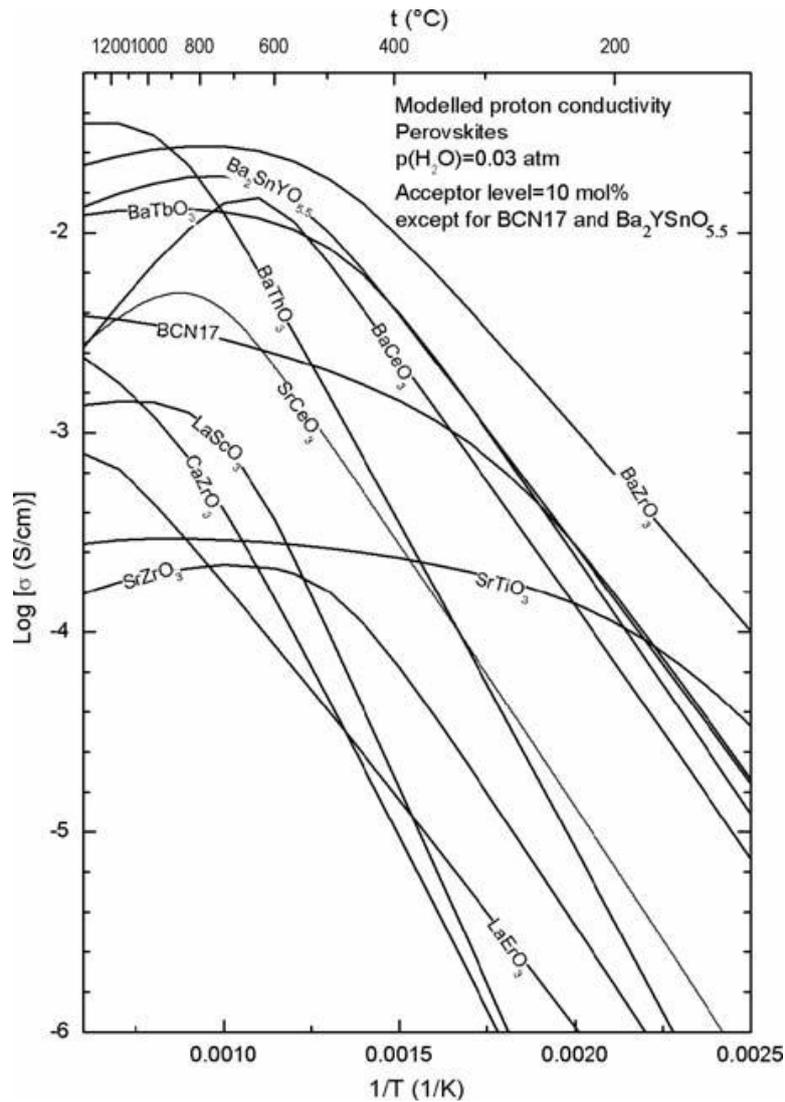


圖 2.8：根據質子移動率(Mobility)與水合熱力學(thermodynamics of hydration)計算之部分 Perovskite 結構對導電度圖[45]。

一般文獻都使用 EIS 進行材料分析，會得到如圖 2.9 的 Nyquist 圖，在許多研究中都指出，在 Perovskite 結構中，Bulk 的阻抗值會較 Grain Boundary 的阻抗值來的小[41,44,47-49]，只有在少數條件下如摻雜鈮離子(Y^{3+})於 $BaZrO_3$ 中並且在高溫下經歷長時間退火處理才能夠消除此 Grain Boundary 的阻抗貢獻[47]。從下圖中可以看出，右上角的小圖為此 Nyquist 圖之低電阻區域放大圖，G.B. 為 Grain Boundary，可以看出 Bulk 的電阻值約在 $6 \times 10^4 \Omega$ 左右，而 G.B. 的電阻值約為 $3.2 \times 10^8 \Omega$ ，明顯 Bulk 較 G.B. 之電阻值較低。

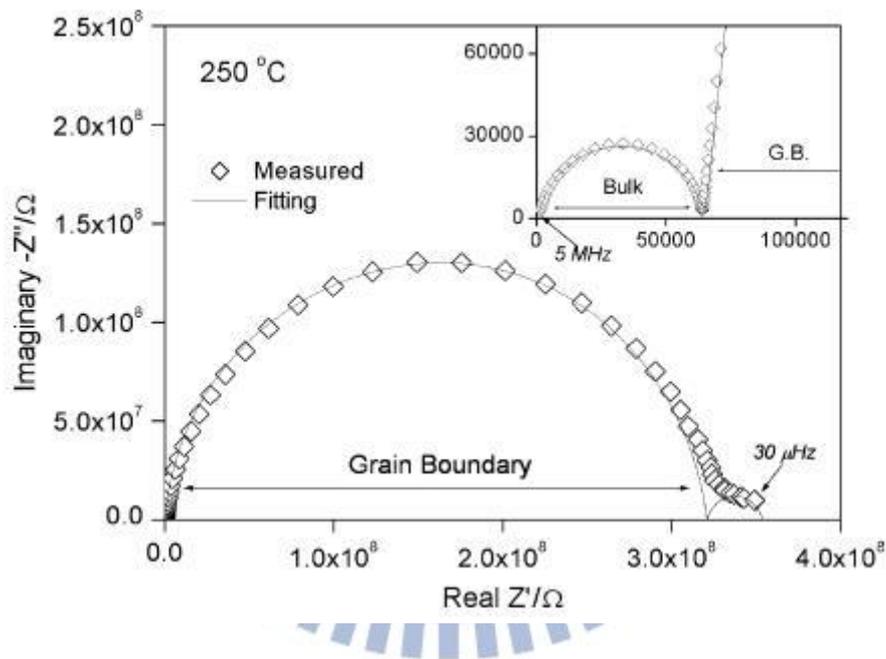


圖 2.9：Nyquist 圖[50]。

而 Grain Boundary 之所以會有相對 Bulk 大的阻抗值，這種狀況尤其會在 $BaZrO_3$ 結構下出現，此原因是因為在晶界中心處(Grain Boundary Core)會吸引過量的氧空缺(Oxygen Vacancies)以降低兩個晶粒交界處的晶格錯位(Misfit)的能量。而質子亦會存在於晶界中心處使得此區域帶正電荷(Net Positive Charge)，在此附近則會由一個帶負電(Net Negative Charge)的電荷層(Space Charge Layer, SCY)

達到電荷平衡，此負電荷層是由缺少正電荷物種(氧空缺、質子及電洞等)及有過多的負電荷物種(電子等)組成。以圖式來表示如圖 2.13：

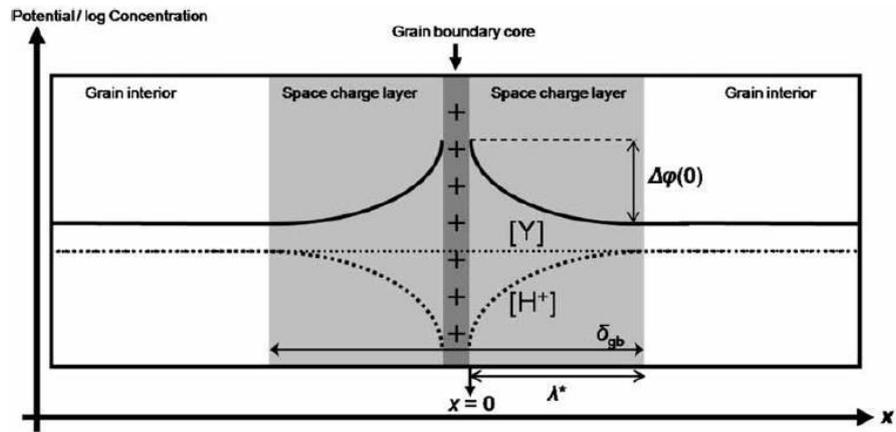


圖 2.10：Space Charge Layer 示意圖[48]。

對於電子來說，雖然在晶界處具有相對帶正電荷之區域，但是由於晶界為缺陷聚集區，因此電子傳導相對不容易，此外，質子之傳導根據 Grotthuss Mechanism，需要依附於氧原子上，故在氧空缺多的地方質子傳導較為不容易，因此，晶界對於電阻的貢獻值較材料本體的 Bulk 大。

得到導電度之後，根據阿瑞尼士(Arrhenius Equation)方程式，材料導電度和溫度關係式為：

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right)$$

σ ：導電度(Conductivity； Scm^{-1})

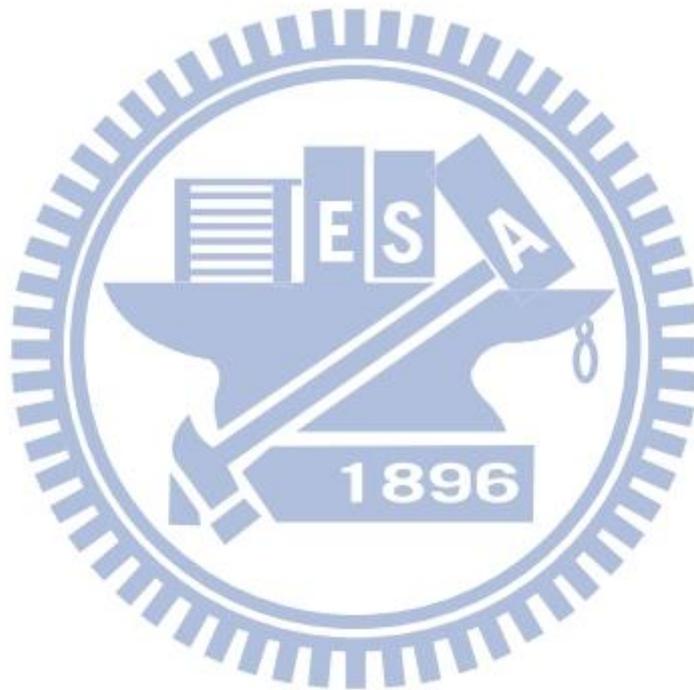
E_a ：活化能(Activation Energy；eV)

K ：波茲曼常數(Boltzmann Constant； $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$)

T：溫度(K)

以 $\ln\sigma$ 對 $1/T$ 做圖，其斜率乘上 K ，即可得出材料的活化能。

根據 K.D. Kreuer 的研究[44]指出 $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-d}$ ($X=0.02\sim 0.2$)此材料之活化能在 0.48-0.63 eV 間，而 Daniele Pergolesi 的研究[46]指出， $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ 之活化能為 0.63 eV。



第3章 實驗方法與步驟

3.1 實驗藥品與儀器設備

3.1.1 實驗藥品、氣體與材料

表 3.1：實驗藥品清單。

藥品名稱	化學式	純度	製造廠商
硝酸鋇	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99.3 wt%	J.T Baker
硝酸鈰水合物	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.5 wt%	Alfa Aesar
硝酸鋯水合物	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	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
硝酸鐳水合物	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99 wt%	Alfa Aesar
甘胺酸	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	99 wt%	ACROS Organic
酒精	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99 wt%	景明化工

表 3.2：實驗氣體清單。

實驗氣體	純度	廠商	實驗用途
氫氣	99.9 vol%	建發氣體	導電度測試氣 氛、氣體測試
氧氣	99 vol%	建發氣體	導電度測試氣氛
氮氣	99.99 vol%	建發氣體	導電度測試氣 氛、氣體測試
氮氣	99.999 vol%	建發氣體	氣相層析儀背景 氣體
二氧化碳	99.9 vol%	建發氣體	導電度測試氣 氛、氣體測試
空氣	99.99 vol%	建發氣體	導電度測試氣氛

表 3.3：實驗材料清單。

實驗材料	廠商	實驗用途
銀鈹膠	Sinetek	做為導電膠使用
銀網	Alfa Aesar	封裝用
氧化鋁支架	華浚	架設氣體測試試片
316 不鏽鋼管	華浚	氣體測試載具
氧化鋁片	廣瀚	燒結時維持試片平整度
氧化鋁陶瓷舟	品宸企業	粉末製程中裝盛溶液
白金線	Alfa Aesar	導電度實驗中導電用
高硬度研磨用鋁球	廣瀚	球磨用
0.5 μm 氧化鋁粉	廣瀚	燒結時維持試片平整度
壓錠模具	昇勇	將粉末壓成錠

3.1.2 實驗儀器

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

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

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

附掛於 SEM (FESEM-JSM-6500F)，用以做初步的成份分析。

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

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

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

TGA-Q500，控制物質環境氣氛，藉由溫度變化，記錄待測物質質量變化。在本研究中，用以判斷質導陶瓷氧化物在高濃度二氧化碳環境中，在室溫到 1000 °C 下，質導陶瓷氧化物是否會和二氧化碳發生反應，分解並產生碳酸鹽類使待測物質重量上升。

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

V. 密度分析儀 (Pycnometer)

Micromeritics AccuPyc 1340，分析質導陶瓷氧化物粉末的密度。

VI. 氣相層析儀 (Gas Chromatography ; GC)

China Chromatography GC-1000，內含熱導偵測器 (Thermal Conductivity Detector ; TCD)，用於氣體定性分析，若另做檢量線系統，則可做氣體定量分析。

VII. 氣體分離測試裝置

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 (型號: SJ-9801033)、316 不鏽鋼管及管線，並且與氣相層析儀相連接。如圖 3.1 所示：

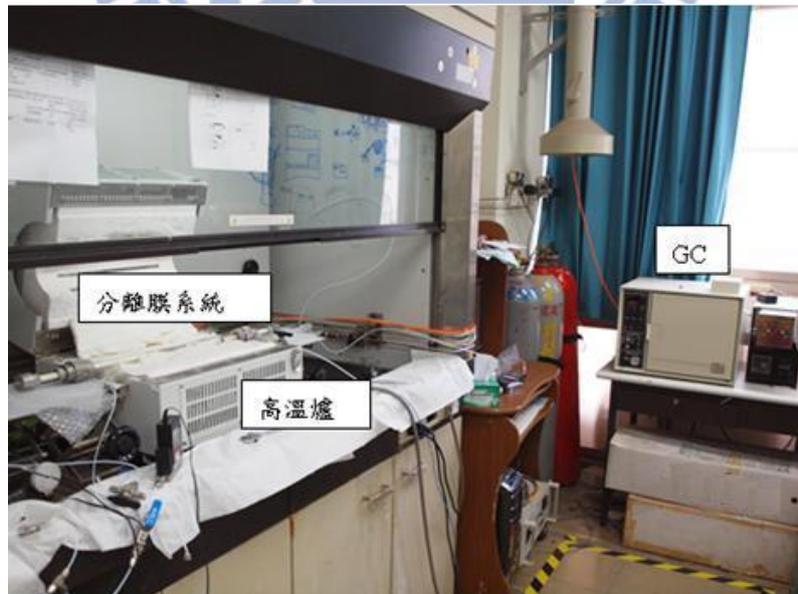


圖 3.1：氣體分離測試實際裝置圖。

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

Beckman Coulter-Delsa Nano C，用於檢測粉末顆粒大小。

IX. 導電度測試裝置

包含電化學阻抗頻譜(Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)、高溫爐，做為材料導電度測試用。以銀鈮膠、銀網、白金線導電，以石英管密封控制氣氛，置於高溫爐中，以達特定氣氛與溫度。

此部份委託國立台灣師範大學化學系王禎翰教授實驗室測試。

XI. 高溫爐

管型：Model T1040 及 LindBerg/Blue m, Asheville NC USA，用於粉末製程。

箱型：Model BF51524C，用於高溫燒結陶瓷用。

3.2 實驗流程與步驟

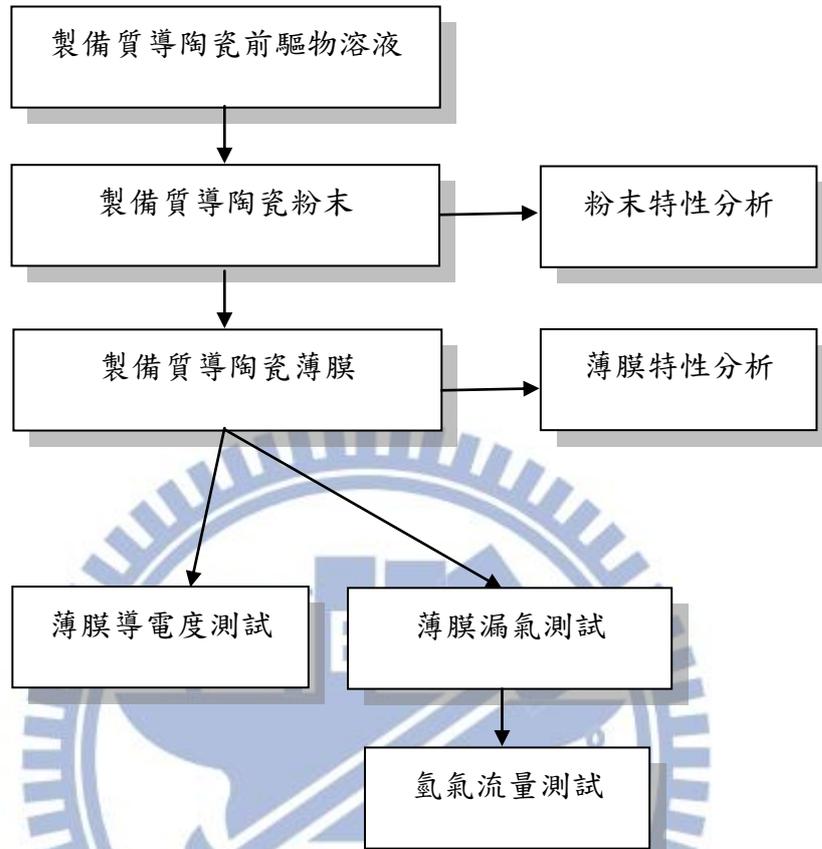


圖 3.2：實驗流程總圖。

3.2.1 製備質導陶瓷前驅物溶液

1、依化學劑量溶解 BaNO_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、

$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 於適量水中。

2、加入 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 做為螯合劑，增加陽離子溶解度，陽離子之總莫耳數與甘胺酸莫耳數比為 1 : 3.5。

3、在 60°C 下攪拌 14 小時。

此時的 pH 值在 3.27 左右，在製備前驅物溶液時，可以使用氨水或硝酸來調整溶液的 pH 值，在不同的 pH 值下，粉末燒出來的狀況不同，而在本組成中，不需要加入額外的氨水或是硝酸來調整 pH 值，就可以得出最佳狀態粉末。

加入之甘胺酸量比例為實驗值，在 60°C 下對於需溶解的金屬離子來說，目前為最佳可溶解參數。

3.2.2 製備質導陶瓷粉末

- 1、將配製好的溶液放入氧化鋁坩鍋。
- 2、將溶液至於高溫爐管中加熱，使其自燃。
- 3、以每分鐘 5°C 速率升溫，並在 1300°C 空氣下鍛燒，持溫 10 小時，其升降溫區線如圖 3.3 所示。
- 4、以瑪瑙研鉢研磨。
- 5、以 TGA、Laser Particle Size Analyzer、XRD、密度儀做特性分析鑑定。

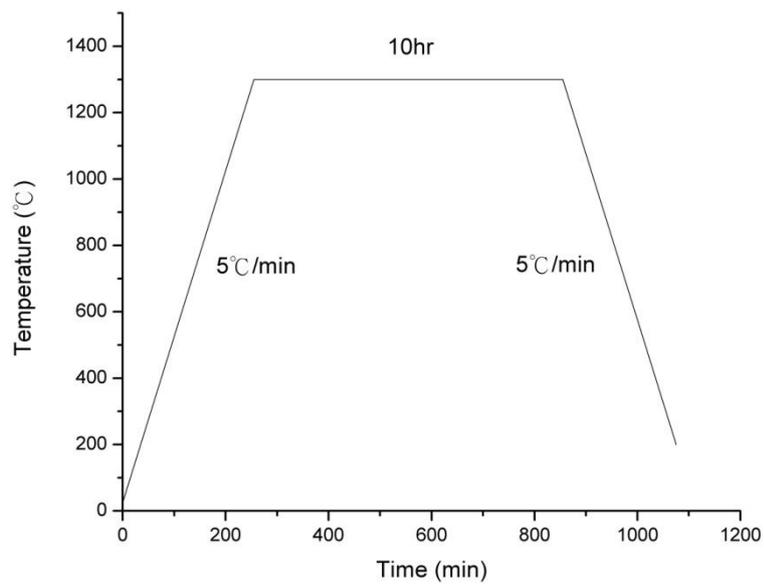


圖 3.3：製備粉末之升降溫速率圖。

3.2.3 製備質導陶瓷薄膜

1、將鍛燒完成的質導陶瓷粉末，以直徑 2 mm 的氧化鋯球進行球磨，以酒精做為溶劑，轉速 300 rpm，球磨 24 小時。

2、將帶有粉末的酒精溶液，以孔洞大小 0.1 μm 的濾紙進行抽氣過濾，之後將濾紙連同其上的粉末放入 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱乾燥三小時，之後再將此質導陶瓷粉末以瑪瑙研鉢研磨。

3、將粉末置於直徑 13 mm 的壓錠模具中，施以單軸壓力，440 MPa 於模具上，持續三分鐘；洩壓之後，再施加相同壓力，持續三分鐘。

4、將壓好的生胚，放於兩片緻密氧化鋁平板(或 0.5 μm 氧化鋁粉)中，於 1600 $^{\circ}\text{C}$ 空氣下燒結 24 小時，降溫速率每分鐘 3 $^{\circ}\text{C}$ 至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，如圖 3.4 所示。

5、以 TGA、XRD、SEM、EDX、密度儀做特性分析鑑定。

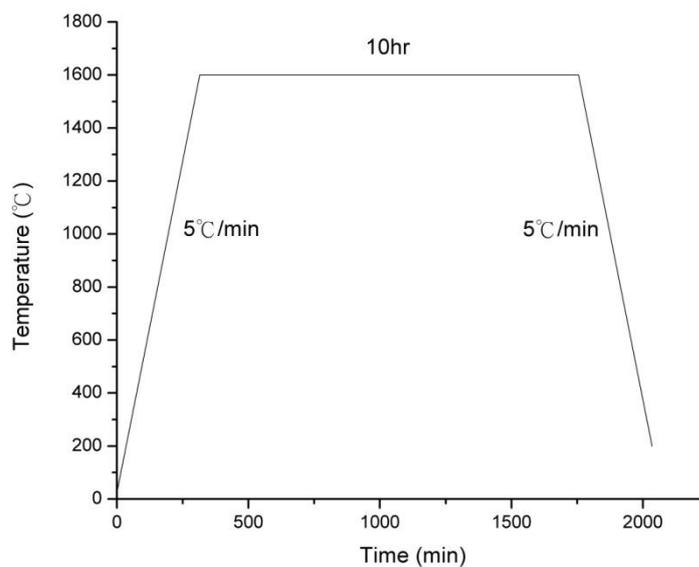


圖 3.4：製備質導陶瓷薄膜升降溫速率圖。

3.3 導電度測試裝置

3.3.1 導電度測試步驟

- 1、將銀鈮膠塗於製備好的質導陶瓷試片上，於 600°C 下烘乾，做為電極使用。
- 2、將銀網以銀鈮膠固定在試片上，於 200°C 下烘乾。
- 3、將試片裝入陶瓷基座，並且完成架設。
- 4、通入欲測量氣體持續 18 小時，同時升溫至 700°C，並且持溫在 700°C，以求材料達到特定氣氛與溫度下的平衡狀態。
- 5、每 50°C 為一量測間距，從 700°C 量測至 200°C。

測試以電化學阻抗圖譜進行，測量頻率為 42 Hz 至 5 M Hz，每個 decade 測量 20 點，交流電振幅為 5 V，期間通氣體之流速為 50 ml/min。

測試氣氛有氮氣、氧氣、空氣及氫氣，並且也測試這四種氣體含飽和水蒸汽下，材料的導電度狀態。

下圖為導電度測試裝置示意圖：

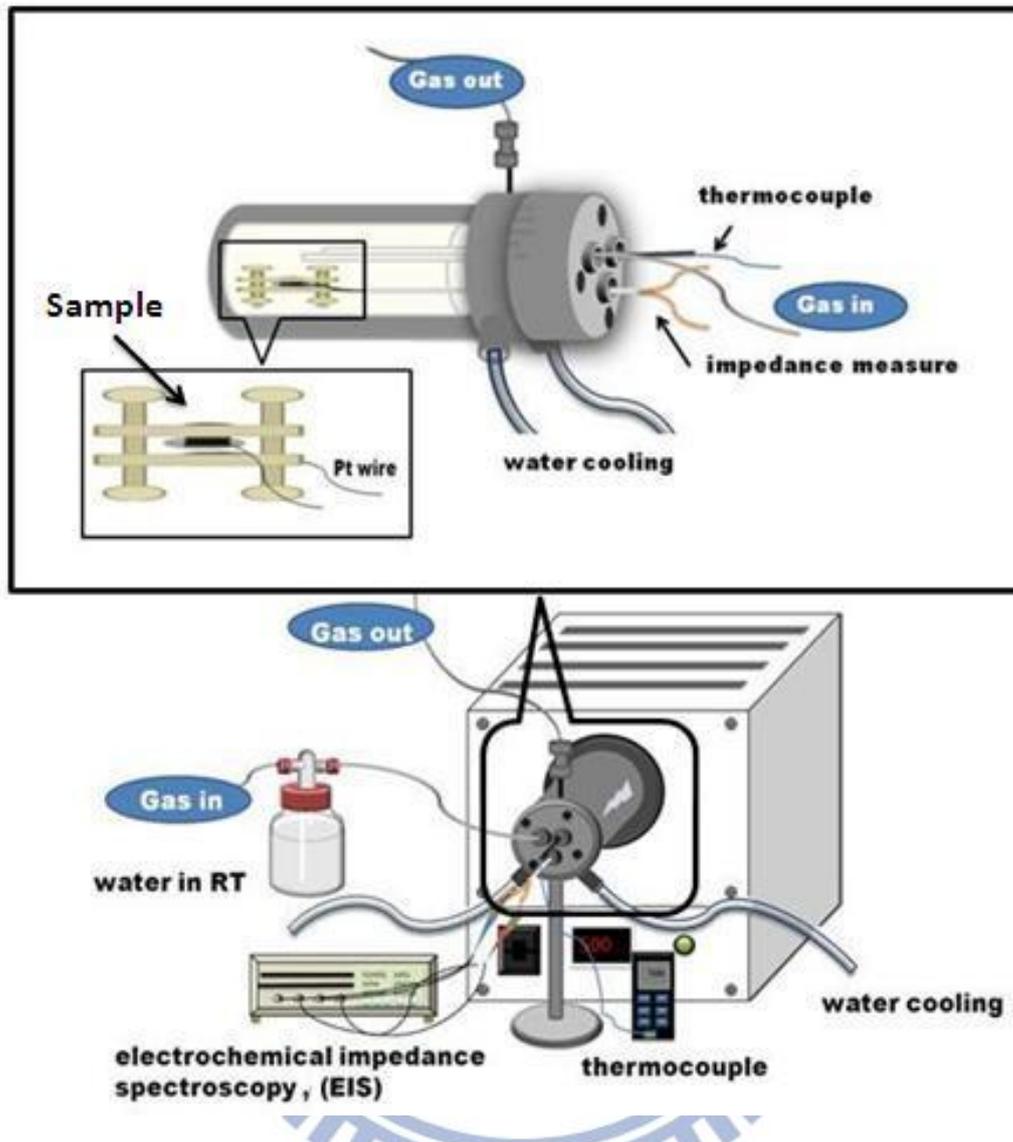


圖 3.5：導電度測試裝置圖。

註：此裝置示意圖由國立師範大學化學系王禎翰教授實驗室提供

3.3.2 導電度測試分析

本實驗使用的 EIS 型號為 HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER。

藉由 Zware 軟體獲得複數平面的 Nyquist 圖，Nyquist 圖是由虛部阻抗(Z'')與實部阻抗(Z')做圖所得圖形。實部阻抗為圖型橫軸，其代表的是材料的電阻值(Resistance)，虛部阻抗為圖型縱軸，由電感(Inductance)與電容(Capacitance)組成。再利用 Zview 軟體取得阻抗讀值。

由於試片是圓型，故以圓柱體估計材料體積，下列算式是將阻抗質轉換為導電度的方程式：

$$R = \rho \times \frac{l}{A} \quad (3.1)$$

$$\rho = R \times \frac{\pi d^2}{4l} \quad (3.2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{4l}{R} \times \pi d^2 \quad (3.3)$$

σ ：導電度(S/cm)

ρ ：電阻率(cm $\times\Omega$)

R：電阻值(Ω)

l：試片厚度(cm)

d：試片直徑(cm)

A：試片面積(cm²)

將阻抗值轉換成材料導電度 σ ，再以 $\ln\sigma$ 對 $1/T$ 做圖，其斜率乘上 K (Boltzmann Constant； 8.617×10^{-5} eV/K)，即可得出材料的活化能。

3.4 氣體分離測試及線路圖

3.4.1 檢量線製作與檢量線測試線路圖

以高純度氮氣為動相氣體(Carrier Gas)做二氧化碳、氫氣與氦氣之檢量線，固定總氣體流量為 100 ml/min，通入不同比例的二氧化碳、氫氣及氦氣，藉此調整目標氣體的比例，可以得知不同濃度的氣體的數據，在實際進行量測的時候，用以做為漏氣測試與氣體透氣測試時，定量氣體組成用。以氣密效果良好的石英管做為檢量線的計算與偵測相較於 316 不鏽鋼管更好，故檢量線的製作必須要使用石英管。

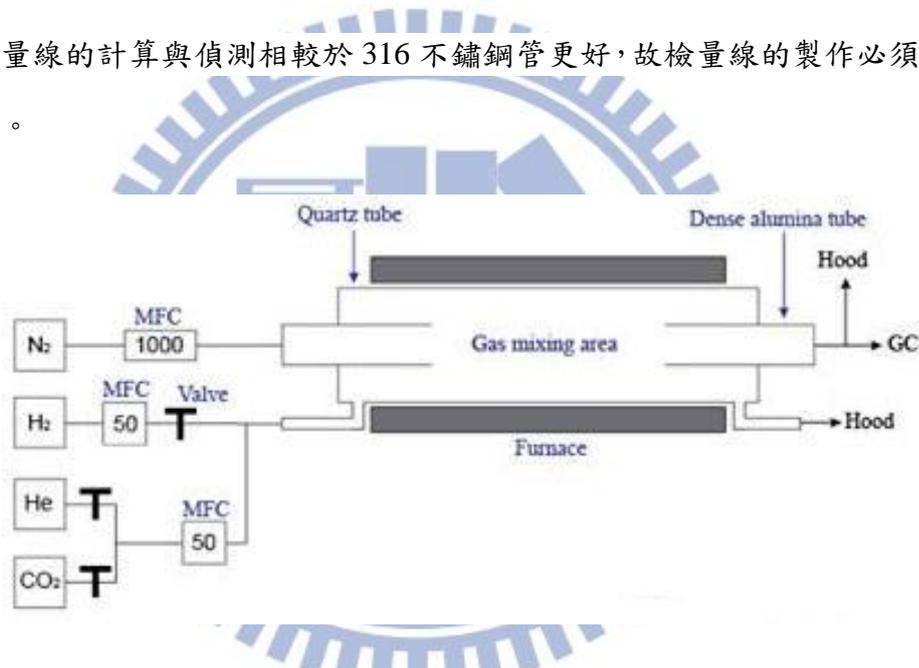


圖 3.6：氣體分離測試裝置檢量線線路圖。

【註】圖中標示 1000、50 為最高流量為1000 與50 的流量計，搭配使用可確保更高的氣體流量精確度。

氣體測試條件如下表所示：

表 3.4：氫氣檢量線測試條件。

測試氣體	流量 (ml/min)								
氫氣	99	98	97	95	90	80	70	60	50
氫氣	1	2	3	5	10	20	30	40	50

表 3.5：氫氣檢量線測試條件。

測試氣體	流量 (ml/min)								
氫氣	99	98	97	95	90	80	70	60	50
氫氣	1	2	3	5	10	20	30	40	50

3.4.2 薄膜漏氣測試及測試線路圖

以高純度氦氣做為動相氣體，在室溫下以橡皮環與銀環分別做密封材料(室溫下，以橡皮環進行密封具有最好的氣密效果)以氦氣進行薄膜測漏。

在室溫下，以橡皮環進行測漏，測試條件為氦氣與氦氣都是 50 ml/min，若薄膜具有連續性孔洞，則氦氣會進入裝置右側，藉由 GC 的定性與定量分析，可以藉此判斷薄膜漏氣狀況；以銀環封裝則可以分別檢測室溫與高溫時漏氣狀況，測試條件也是氦氣與氦氣分別為 50 ml/min，若薄膜有連續性孔洞，或是封裝效果不佳，則氦氣會進入裝置右側，藉由 GC 的定性與定量分析，可以藉此判斷整體漏氣狀況。

使用橡皮環時以兩個做封裝，如圖 3.7 所示；使用銀環封裝的時候，則以三個做為封裝，如圖 3.7 所示。

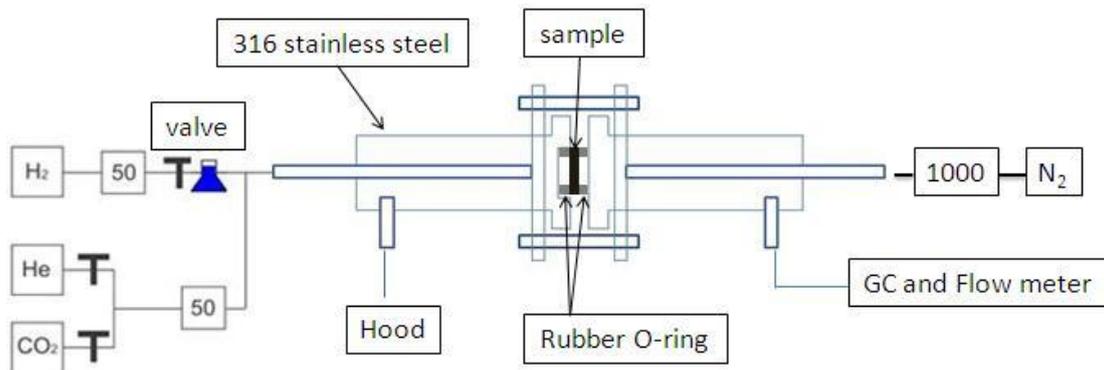


圖 3.7：薄膜漏氣測試線路圖。

3.4.3 氫氣測試及測試線路圖

利用氫氣和高純度氮氣混合成不同濃度氫氣，以高純度氮氣做為動相氣體，進行氣體測試，測試在不同氫分壓下對於材料透氫的效果。此時必須同時置入三個銀環，內部兩個小銀環是為了避免測試氣體經過銀環而發生漏氣狀況，最外圈的大銀環則是為了避免空氣進出測試系統而放置。左側為進氣端，以氫氣加上氮氣共 50 ml/min 的流量，調整氫氣與氮氣比例可以得到不同濃度(不同氫分壓)的進氣，右側為出氣端，以 50 ml/min 的高純度氮氣做為動相氣體，將穿過薄膜的氣體帶入 GC 進行定性分析，配合檢量線則可進行定量分析。

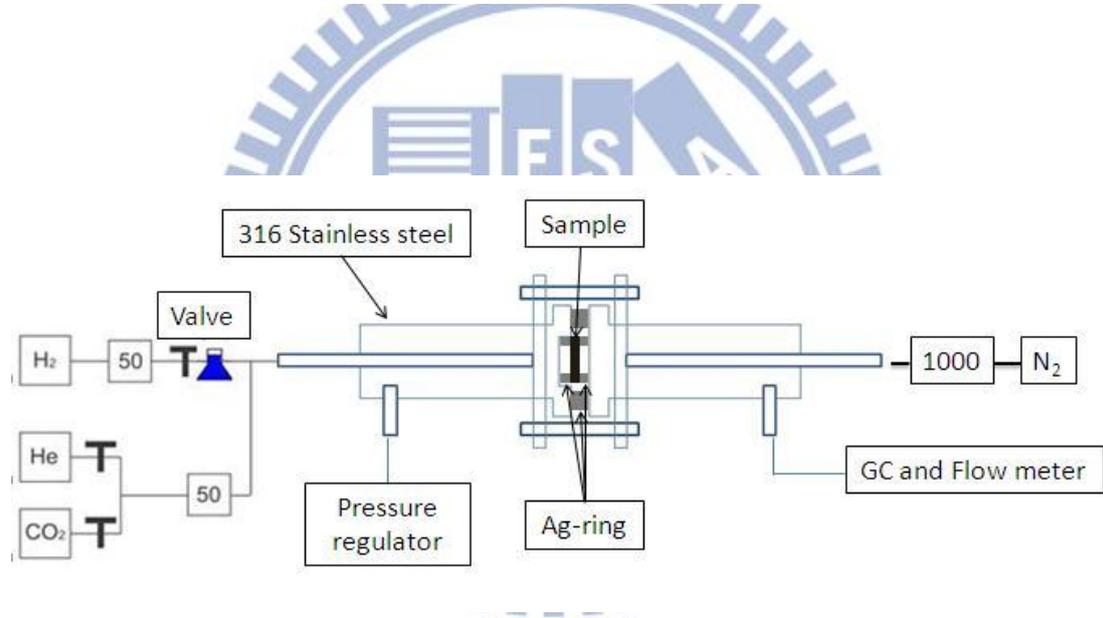


圖 3.8：氫氣測試線路圖。

3.4.4 氣體測試銀環處理

為了使氣體測試順利進行，我們選用銀環進行封裝，購買並冷加工成我們需要厚度的銀片(1.2 mm、1.5 mm)，先行對銀片做退火處理，在空氣中升溫到 700 °C 之後持溫三十分鐘，之後對表面進行研磨，再送給廠商進行放電加工處理製成銀環，再進行一次表面研磨處理，之後再做退火處理，在 920°C 氮氣環境下持溫十小時，方可以使用。銀環與銀片的升降溫速率圖如圖 3.9、3.10。

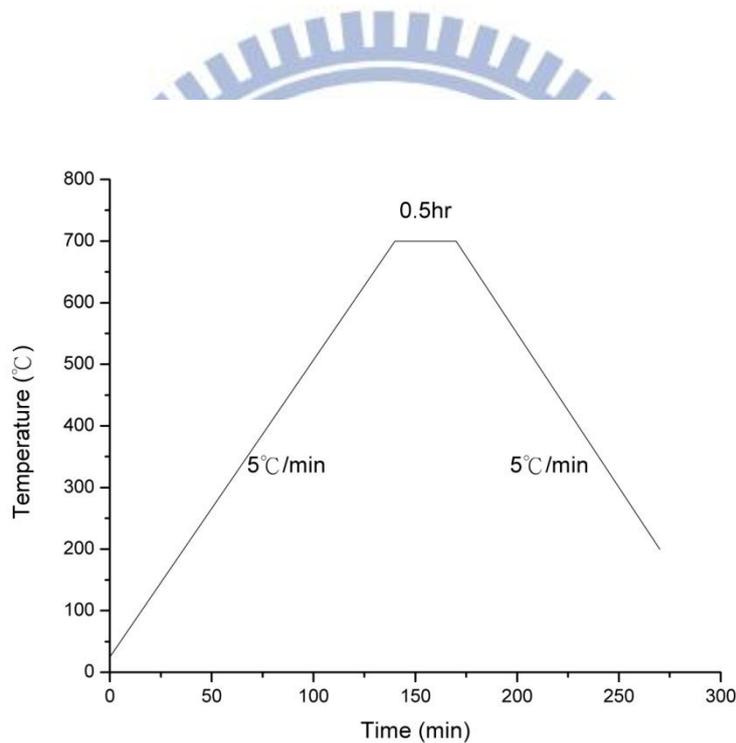


圖 3.9：銀片熱處理升降溫速率圖。

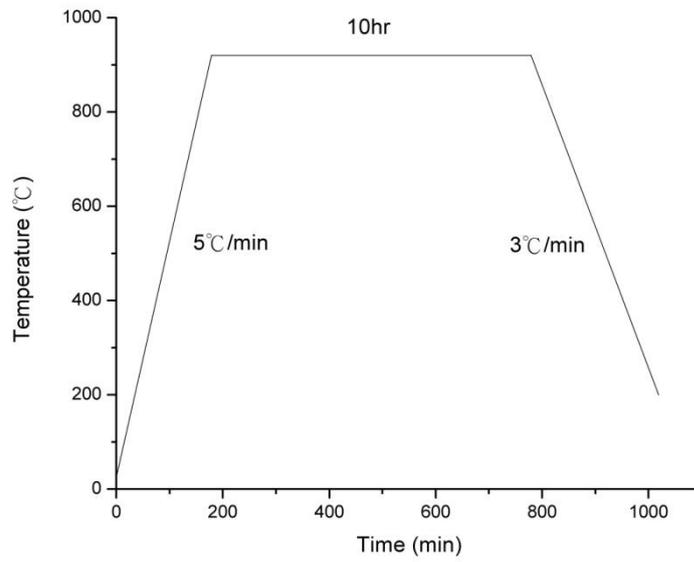


圖 3.10：銀環熱處理升降溫速率圖。

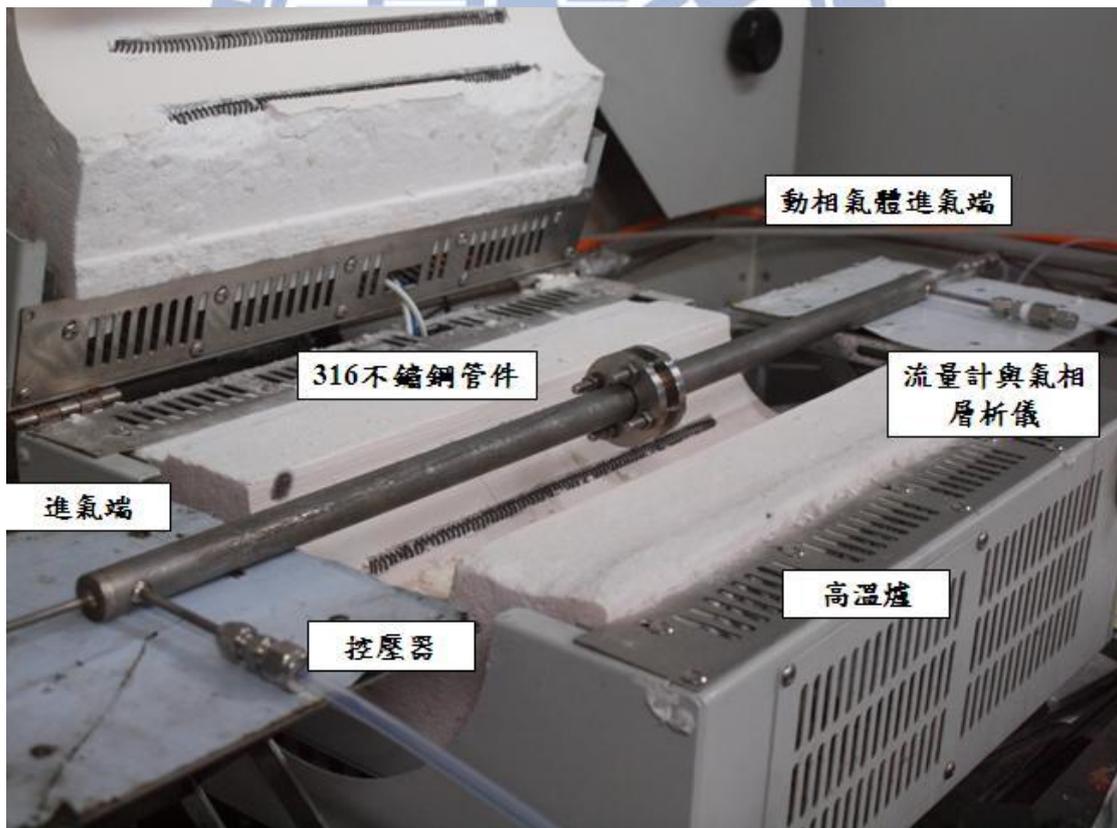


圖 3.11：氣體測試裝置照片。

第4章 結果與討論

4.1 質導陶瓷氧化物粉體

透過密度儀分析粉體密度為 $6.3\pm 0.2 \text{ g/cm}^3$ 。

4.1.1 質導陶瓷氧化物粉體 XRD 分析

由於燃燒法的好處是在低溫就可以使之自燃，降低成相所需要的溫度，所以首先必須先確認在不同溫度下持溫之後粉末的成相狀況。將燒結完成的氧化物粉體，利用 X 光粉末繞射確認粉末成相狀況。在不同溫度下，持溫十小時後，粉末 XRD 狀況如下圖。



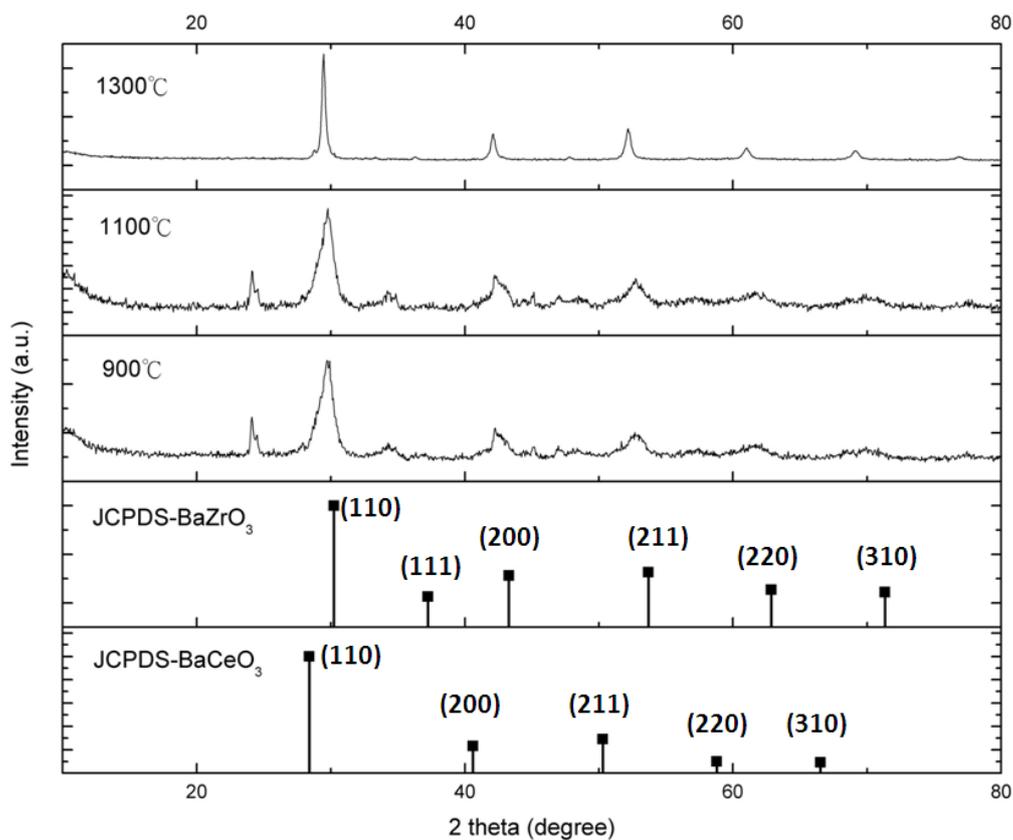


圖 4.1：質導陶瓷氧化物粉末在不同溫度下持溫十小時後與 JCPDS 之 BaCeO₃ (83-0533)及 BaZrO₃(74-1299)粉末繞射圖。

從圖 4.1 中可以看出，在不同溫度下持溫，會出現不同相之結構。在 1100 °C 以下溫度持溫十小時，其中最為明顯的峰值是在 24 度左右，推測是 BaCO₃ 的特徵峰；在 1300 °C 下鍛燒並且持溫十小時，可以看出無雜相之生成，形成單一相之質導陶瓷粉末。比對在 1300 °C 下持溫十小時的質導陶瓷粉末繞射特徵峰與 JCPDS 的 BaCeO₃ 以及 BaZrO₃ 兩種 perovskite 結構可以發現，合成之粉末繞射峰會存在於 BaCeO₃ 以及 BaZrO₃ 兩者的特徵峰之間，摻雜不同元素時繞射峰值會改變，根據布拉格定律(Bragg's Law)可以得知若是摻雜進晶格的離子半徑越大會使得晶格擴大則繞射角度會減小，反之若是摻雜進晶格的離子半徑越小則繞射角度會越大，從此圖中也可以看出此種趨勢。

布拉格定律如下所示：

$$2 \times d \sin \theta = n \times \lambda \quad (4.1)$$

d：平面間距

λ ：繞射光波長(銅靶的波長為 1.54Å)

θ ：繞射角度

下表為摻雜離子的離子半徑：

表 4.1：摻雜元素之離子半徑。

元素種類	Ba ²⁺	Ce ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Gd ³⁺	Dy ³⁺
離子半徑 (pm)	135	87	72	93.8	91.2

4.1.2 質導陶瓷氧化物粉體 TGA 分析

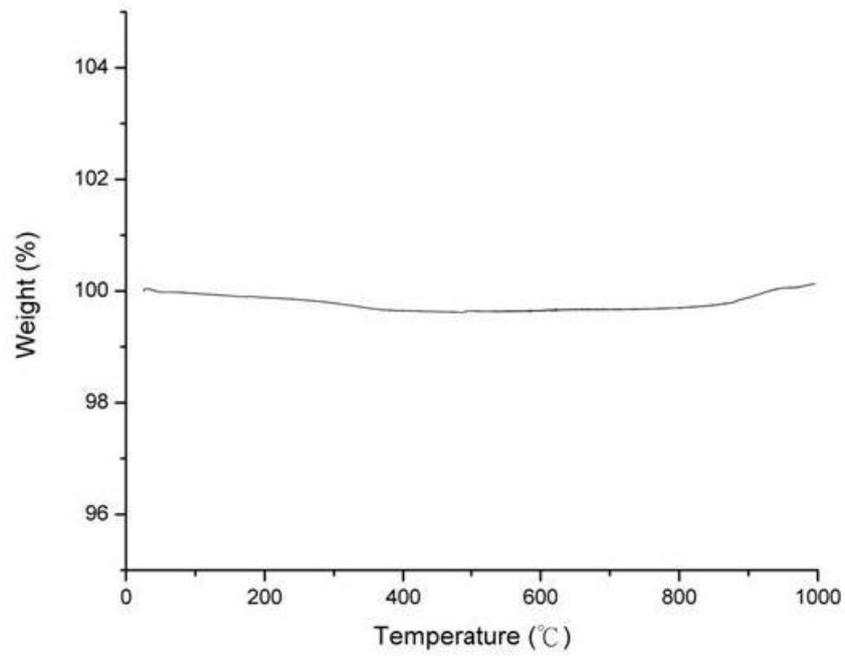
在文獻中有提及，Perovskite 結構的氧化物因成分中含有銀離子，會在二氧化碳存在下與之反應形成碳酸銀，使結構產生變化，降低導質子的能力。因此使用熱重分析儀(TGA)測試合成之氧化物在二氧化碳環境下的重量變化，若重量增加則表示粉體會和二氧化碳起反應，產生碳酸銀。

圖 4.3 為質導陶瓷粉末於 TGA 的測試結果，(a)為粉末於室溫到 1000°C 且在純二氧化碳環境下重量的變化量；(b)為粉末於純二氧化碳環境、850°C 下持溫四小時的重量變化量。(升溫速率：10°C/min、溫度範圍：25~1000°C，850°C 持溫四小時。Balance purge flow：N₂，40 ml/min。Sample purge flow：CO₂，60 ml/min。)

可由圖中看出，此質導陶瓷粉體在純二氧化碳環境下升溫至 1000°C 過程中，並沒有在任何溫度特別容易產生化學反應，而在 850°C 持溫四小時之後，重量變化量在 1 wt% 以下，因此可以看出此材料在二氧化碳環境下具有相當的化學穩定性。

由於 TGA 測試中的二氧化碳濃度遠高於實際氣體測試濃度，所以此材料在實際應用時能較 TGA 有更好的穩定性。

(a)



(b)

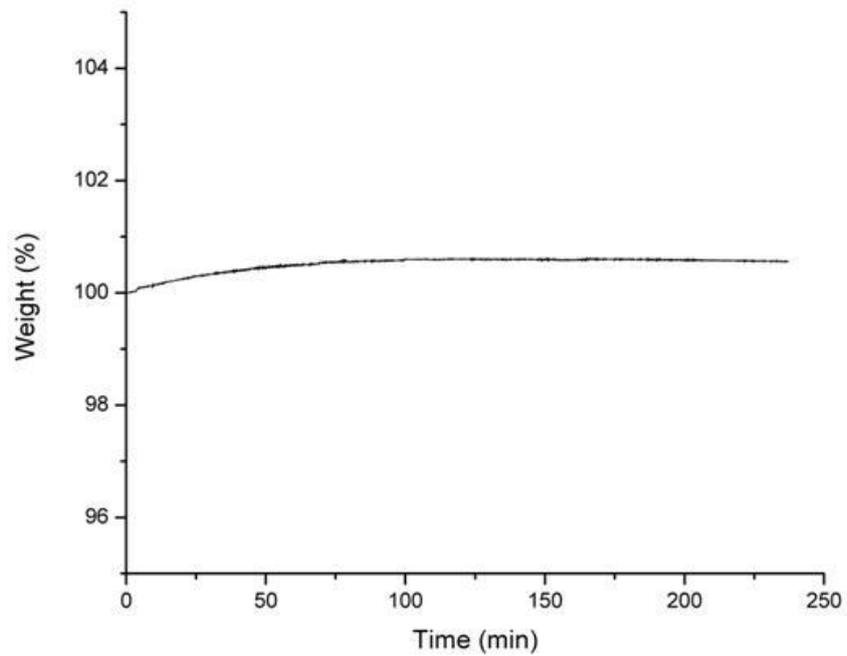


圖 4.2：質導陶瓷粉末在純二氧化碳環境下的 TGA 分析。(a)重量百分比對溫度變化 (b)在 850°C 下重量百分比對時間變化量。

4.1.3 質導陶瓷氧化物粉體粒徑分析

由於質導陶瓷氧化物粉體粒徑大小會影響後續薄膜製程，在體積收縮率、薄膜緻密度以及薄膜平整性上都會有影響，因此當粉體粒徑較小，在壓錠的時候較容易堆疊密實，對後續製程有幫助。

從 SEM 照片上無法判斷粉末顆粒大小，如圖 4.3，因此必須使用粒徑分析儀來判斷，結果如表 4.2 所示：

表 4.2：不同條件下粉末粒徑大小。

測試條件	平均粉末粒徑大小(μm)
鍛燒完粉末未研磨	4.16
鍛燒完粉末以瑪瑙研鉢研磨	2.11
鍛燒完粉末以球磨法研磨 24 小時	1.33

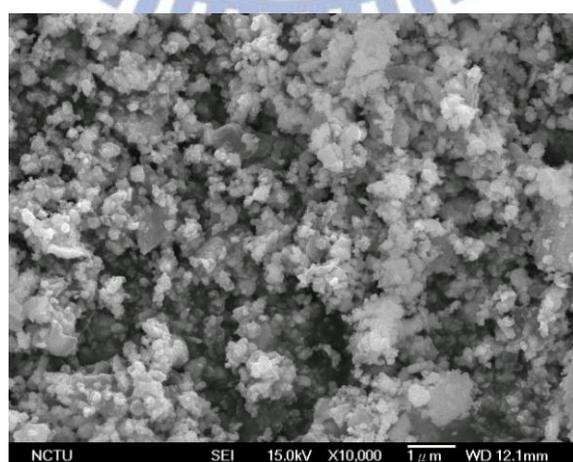


圖 4.3：質導陶瓷粉末 SEM 圖。

4.2 質導陶瓷氧化物薄膜

對於此種質導陶瓷材料，由於預期做為緻密陶瓷薄膜用於氫分離上，因此需要要求緻密性，因此將粉末壓錠之後的燒結溫度與時間參數相當重要。

下表是粉末經過球磨過程後，在不同燒結溫度與燒結時間材料的體積收縮率(燒結前體積/燒結後體積)：

表 4.3：質導陶瓷粉末在不同燒結溫度與時間下之體積收縮率。

溫度 (°C)	時間 (hr)	體積收縮率 (%)
1,350	24	93.9
1,440	24	81.1
1,440	87	78.5
1,600	24	68.3

若粉末顆粒大小均一且完美堆疊，應為最密堆積，也就是類似面心立方結構 (Face-Centered Cubic)，其堆疊密度為 72 %，換句話說，材料會具有 28 % 的空孔，在此情況下，體積收縮率最大可在 72 % 左右；但實際上粉末並不會完全同樣大小，且堆疊壓錠的時候也可能並非完美堆積，因此，若在燒結之後能使得體積收縮率低於 70%，應當材料已經燒結至一定緻密程度。

將此薄膜以密度儀進行分析，材料密度為 $6.37 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ 。

4.2.1 質導陶瓷氧化物薄膜 XRD 分析

經過燒結後，將氧化物薄膜做 X 光繞射分析，可以發現，材料表面生成 CeO_2 析出，這在文獻中[34]也有提及，因此，在燒結過後，必須要先行研磨，將表面生成的 CeO_2 與附近之材料研磨掉，由於經過研磨過後的薄膜 XRD 仍具有些許的 CeO_2 特徵峰，這代表在材料內部結構，仍然有些許 CeO_2 存在。因此，可以判斷材料本身雖具有 Perovskite 結構，但組成可能略為偏離我們預期的組成，Ce 的含量可能略低於預期。推測表面 CeO_2 的生成是因為在燒結過程中，由於高溫爐以空氣做為燒結環境，空氣中的氧氣會與部分 Ce 反應，生成 CeO_2 ；或者高溫下因為摻雜之元素為尚未有人嘗試過之組成，可能會影響到相圖，導致在高溫下 (1600°C)Ce 的平衡濃度較預期低，使得多餘的 Ce 析出與氧結合存在。

XRD 結果如圖 4.4：

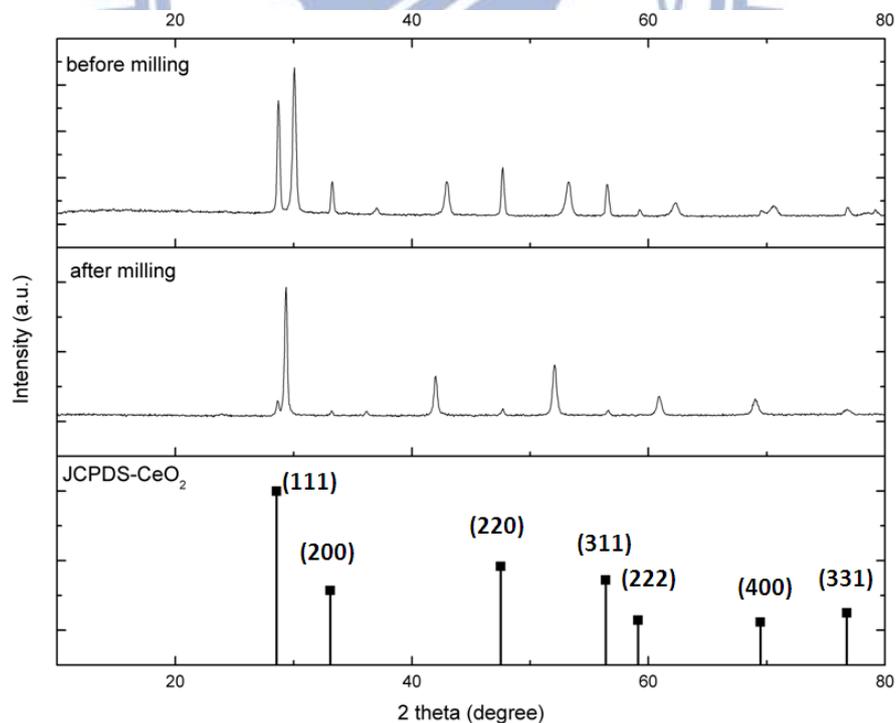


圖 4.4：燒結後質導陶瓷薄膜表面研磨前後與 JCPDS 的 $\text{CeO}_2(81-0792)$ 比較圖。

比較粉末與研磨過後的陶瓷薄膜可以看出，薄膜內部雖有些微 CeO_2 生成，但在 Perovskite 部分仍然維持與粉末相同的繞射峰，如圖 4.5。

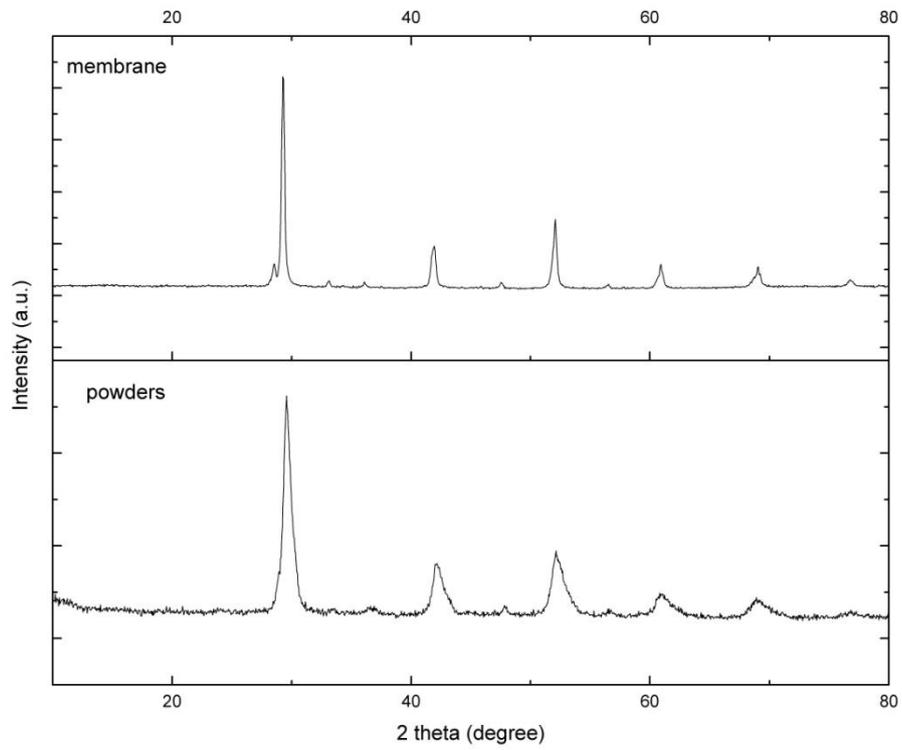


圖 4.5：質導陶瓷粉末與薄膜 XRD 繞射圖。

4.2.2 質導陶瓷氧化物薄膜 SEM、EDS 分析

在透過 XRD 確定結構之後，接下來以 SEM 觀察粉末燒結後狀況，並且以 EDS 分析成分。

下圖是 SEM 分析圖：

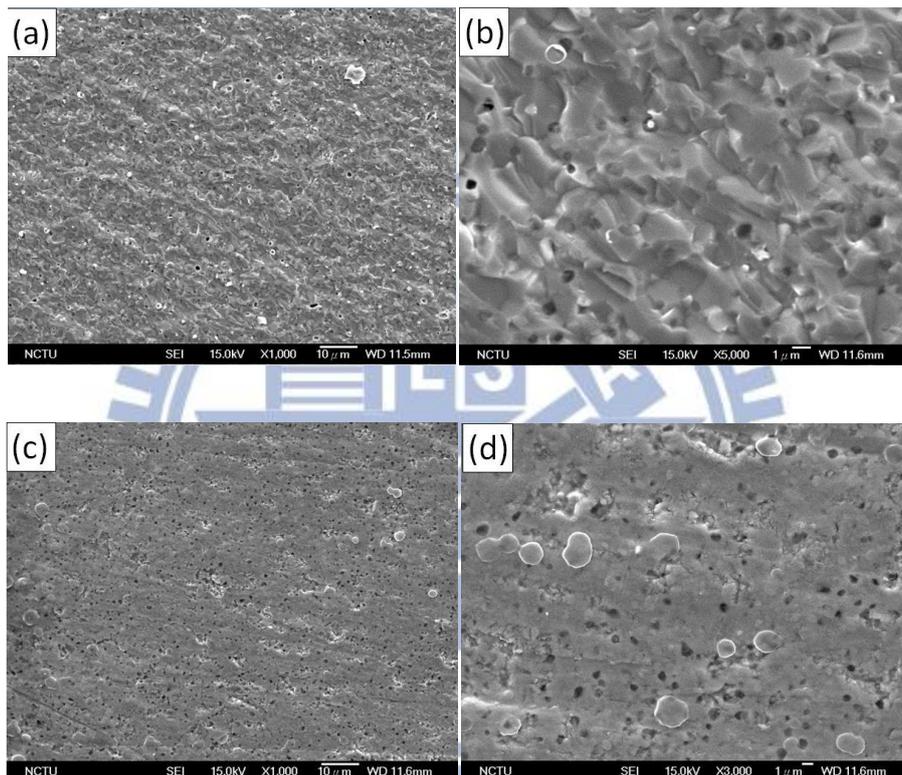


圖 4.6：1600°C 燒結 24 小時後薄膜 SEM 圖。(a)斷面 1000 倍 (b)斷面 5000 倍 (c)表面 1000 倍 (d)表面 3000 倍。

圖 4.6 中可以看出，材料經過 1600°C 燒結後，雖仍有孔洞，但從斷面上判斷已將粉末燒結緻密；由於材料表面經過研磨，可以看出研磨刮痕，故在後續材料分析上以斷面為主。

圖 4.8 為 EDS 分析圖，拍的是材料斷面，因為表面經過研磨不利於觀察，因此觀察斷面進行材料組成的分析也較為恰當。

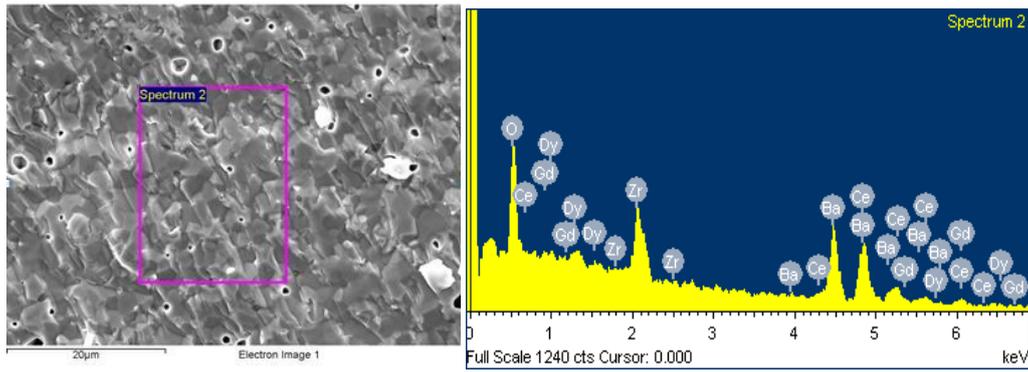


圖 4.7：質導陶瓷薄膜斷面 EDS 分析圖。

從 EDS 分析中可以得出質導陶瓷薄膜中各金屬成分比例，如表 4.4：

表 4.4：EDS 分析質導陶瓷薄膜中金屬元素成分原子數比例。

金屬元素	Ba	Ce	Zr	Gd	Dy
原子數比例	1.00	0.39	0.42	0.98	1.03

透過圖 4.8 EDS 的 Mapping 可以看出所有元素在材料斷面上都是均勻分佈。

從圖 4.6、4.7、4.8、表 4.4 以及前面 XRD 分析，可以判斷經過目前製程可得出單一相的 Perovskite 結構的粉末與有些許 CeO_2 之薄膜。

而粉末在 1600°C 下燒結 24 小時，也能夠形成緻密薄膜，雖然稍有孔洞，但都是封閉型孔洞，這是由室溫下以橡皮環封裝進行氬氣漏氣測試，發現沒有漏氣，因此推測是封閉型孔洞，不會影響我們後續應用測試結果，這在 4.2.2 會討論。

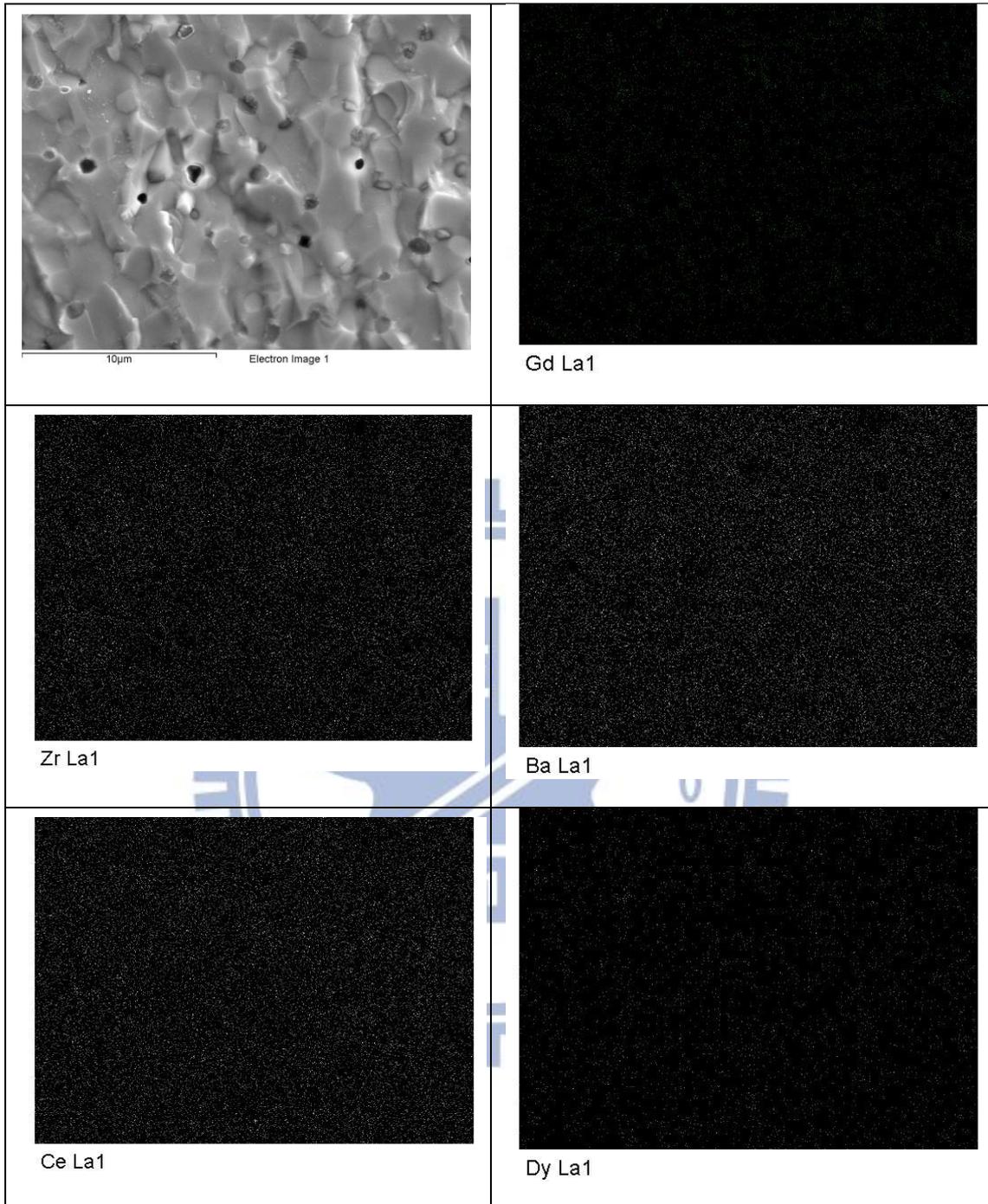


圖 4.8：薄膜斷面 EDS-Mapping。

4.2.3 質導陶瓷氧化物薄膜 TGA 分析

將燒結成薄膜的質導陶瓷以 TGA 進行分析，在純二氧化碳環境下，銀離子若與二氧化碳產生反應，材料重量就會上升，圖 4.9 為薄膜的 TGA 測試結果，(a)為材料在 850°C 下持溫三小時的重量變化量，(b)為從室溫到 850°C 材料之重量變化量。(升溫速率：10°C/min、溫度範圍：25~850°C，850°C 持溫三小時。Balance purge flow：N₂，40ml/min。Sample purge flow：CO₂，60ml/min。)

從圖 4.9 (b)中可以看出，在薄膜狀態下，從室溫到 850°C，材料並沒有在特定溫度下容易與二氧化碳產生反應；從圖 4.9 (a)中可以看出，即使在 850°C 下持溫三小時，材料亦無明顯增加重量，重量變化量在 1% 以下，且一段時間之後便量會逐漸趨緩，故可證明本材料在經過燒結製程後，仍然對於二氧化碳具有化學穩定性。



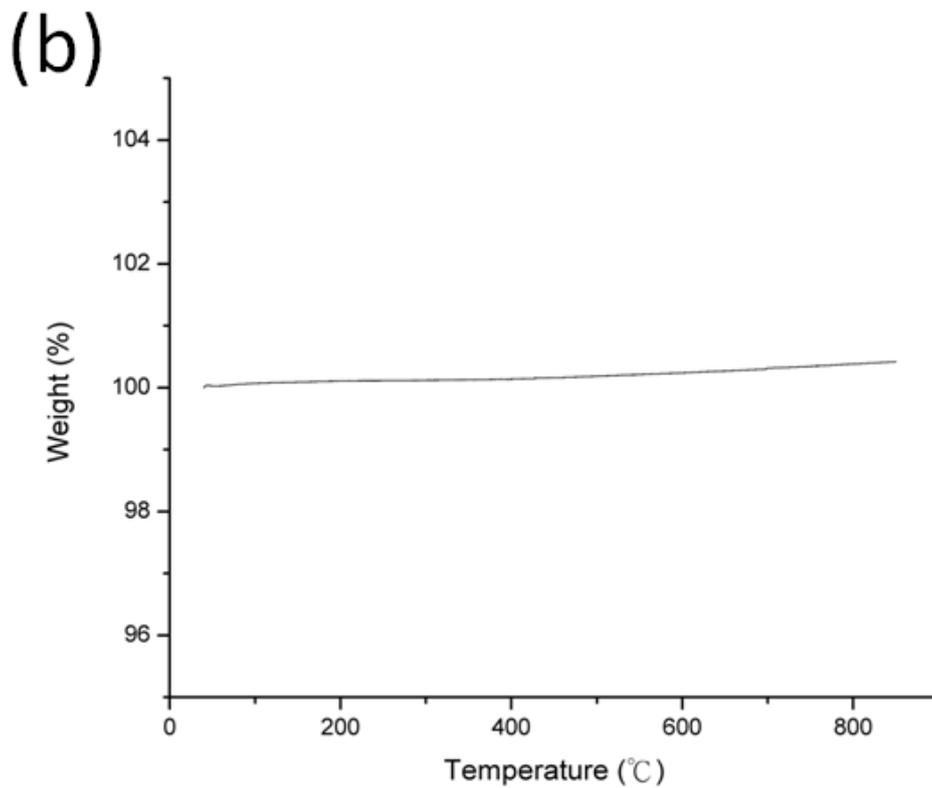
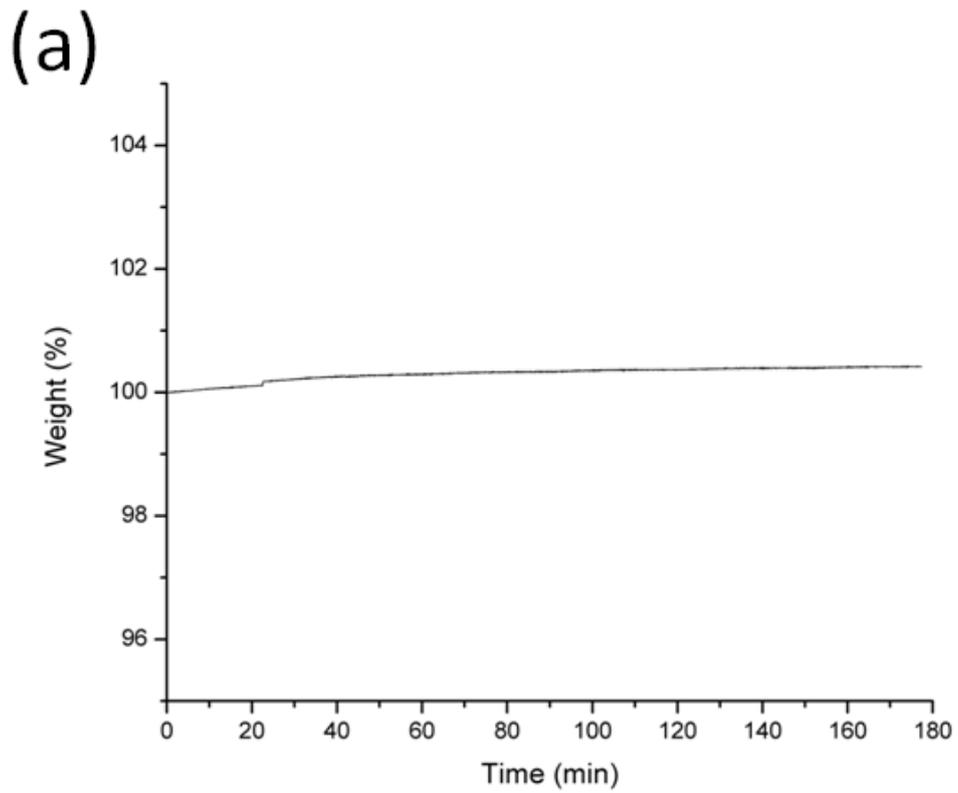


圖 4.9：薄膜材料在二氧化碳環境下之 TGA 分析圖。(a)在 850°C 下重量百分比隨時間變化量 (b)重量百分比隨溫度變化量變化量。

4.2.4 質導陶瓷氧化物薄膜之化學穩定度分析

對於材料在工業環境上的應用測試化學穩定度，測試在不同氣氛(空氣、氫氣、氧氣)下 800°C 持溫四小時以 XRD 分析判斷材料結構是否發生變化，如圖 4.10 所示。

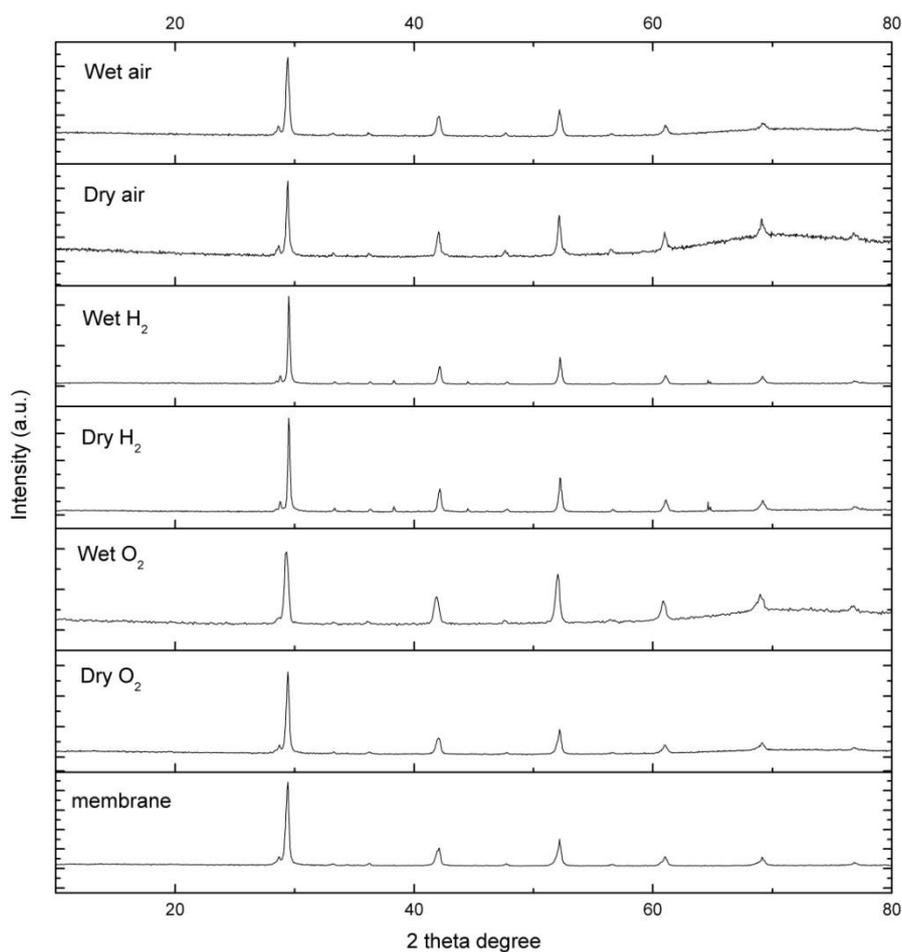


圖 4.10：薄膜在經過 800°C 不同氣氛下持溫四小時後的 XRD 圖。

從圖中可以看出，材料在這些氣體下不論是否含有水氣，對於材料晶體結構並沒有影響。在確認晶體結構不會在這些氣氛環境下產生變化後，可以肯定後續量測導電度的環境下不會使得材料發生結構變化。



4.3 導電度測試

在不同氣氛下測試導電度，分別有氮氣、氫氣、空氣及氧氣環境下與各自帶水氣的條件環境，先在 700°C 下持溫十八小時，之後再以 50°C 為單位依次往下降溫測試，由於預計材料會在中高溫層使用，因此以 500°C 至 700°C 測得的導電度做為活化能的判斷依據。表 4.5 為質導陶瓷薄膜在 500~700°C 在不同氣氛下 Bulk 之導電度：

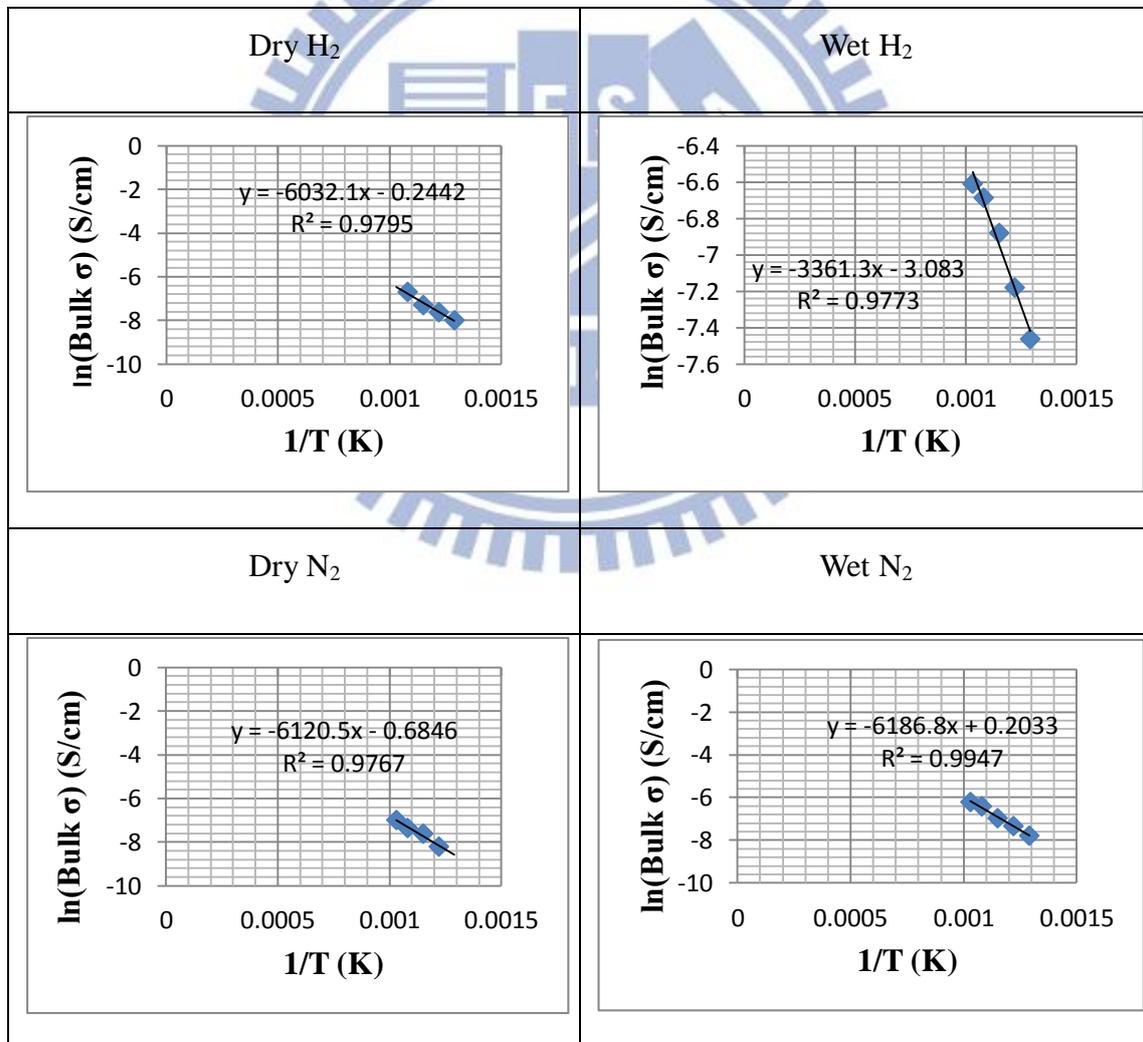
表 4.5：質導陶瓷薄膜在 500~700°C 在不同氣氛下 Bulk 之導電度。

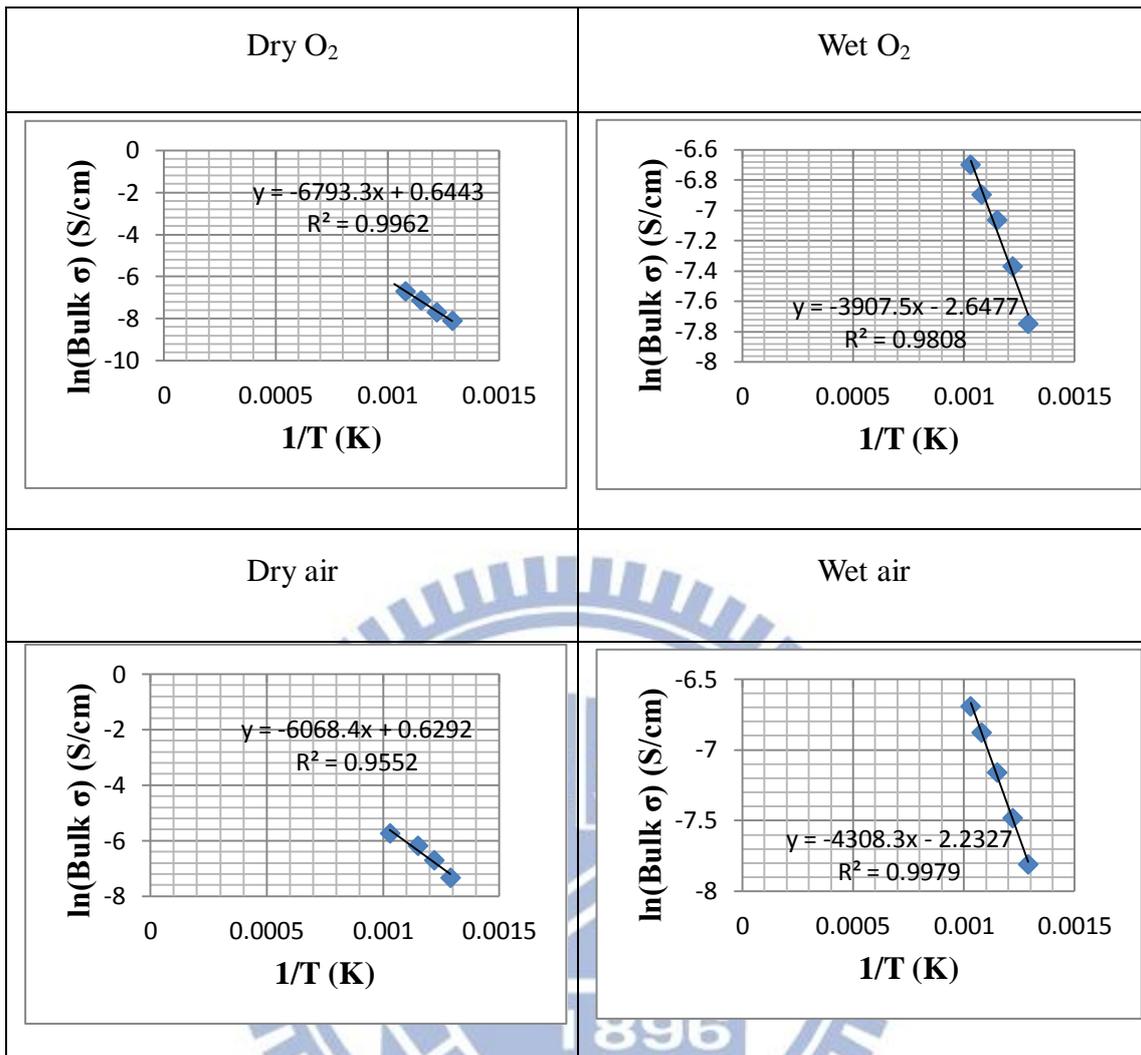
Conductivity (S/cm)	700°C	650°C	600°C	550°C	500°C
Dry H ₂	1.31×10^{-3}	1.25×10^{-3}	6.84×10^{-4}	4.94×10^{-4}	3.41×10^{-4}
Dry N ₂	9.24×10^{-4}	6.41×10^{-4}	4.94×10^{-4}	2.73×10^{-4}	9.87×10^{-5}
Dry O ₂	1.25×10^{-3}	1.23×10^{-3}	8.00×10^{-4}	4.56×10^{-4}	3.04×10^{-4}
Dry air	3.24×10^{-3}	2.99×10^{-3}	2.07×10^{-3}	1.23×10^{-3}	6.55×10^{-4}
Wet air	1.24×10^{-3}	1.03×10^{-3}	7.77×10^{-4}	5.63×10^{-4}	4.06×10^{-4}
Wet O ₂	1.23×10^{-3}	1.01×10^{-3}	8.54×10^{-4}	6.29×10^{-4}	4.31×10^{-4}
Wet N ₂	2.02×10^{-3}	1.65×10^{-3}	9.49×10^{-4}	6.56×10^{-4}	4.18×10^{-3}
Wet H ₂	1.35×10^{-3}	1.25×10^{-3}	1.03×10^{-3}	7.63×10^{-4}	5.75×10^{-4}

由於每片試片導電度會有些許差異，因此無法確定何種環境下會有最佳導電度。所以在導電度部分需由活化能進行判斷。但仍然可以從表中看出趨勢，在 700°C 下，導電度大約會在 10^{-3} S/cm 附近。

表 4.6 為各種氣氛環境下 Bulk 的導電度對 1/T 做圖及其趨勢線：

表 4.6：各種氣氛環境下 Bulk 的導電度對 1/T 做圖及其趨勢線。





由趨勢線的斜率乘上 K 值(8.6173×10^{-5} eV/K)就可以得到在各種氣氛環境下的活化能值，如表 4.7 所示：

表 4.7：BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Gd_{0.1}Dy_{0.1}O_{3-x} 在各種氣氛環境下的活化能值。

活化能 (eV)	乾燥	帶飽和水氣
氮氣	0.53	0.53
空氣	0.52	0.37
氧氣	0.58	0.34
氫氣	0.52	0.29

從表 4.7 中可以看出，在乾燥環境下，材料的活化能大致上接近，不受氣氛環境的影響，其中略有誤差值可能是來自於氣體本身純度不夠高而含有水氣，導致材料活化能有些微變化；材料在帶有水氣的高溫下除了純氮氣環境中外，都能夠有效降低活化能，推測是因為材料具有氧空缺，使得水氣可以分解成氫氧根和質子利於降低材料導電的活化能；在帶飽和水氣環境下，從純氮、空氣到純氧環境可以看出活化能呈現逐漸降低狀態，推測在飽含水氣環境下，氧分壓會對材料的活化能造成影響，氧分壓越高材料活化能越低，又或者是當氧分壓到達一個程度之後活化能就會趨近於 0.34 eV；最後可以看出，當在純氫氣與飽和水蒸汽的環境下，材料具有最低的活化能，推測是因為本材料是質導陶瓷，除了氧空缺可以增加導電性之外，在高溫下氫氣也可以轉換成質子增進導電性，進而降低活化能。

相比於類似材料之文獻報導[46,47]，類似材料之活化能範圍約在 0.4~0.6 eV，而本研究之材料在飽和水氣之純氫氣環境下具有更低之活化能，在導電能力上較文獻佳。

而對於質導陶瓷來說，導電度之貢獻來自於此材料對於電子與質子的傳導能力，此兩者同時存在。在實驗上，由於乾燥氫氣沒有帶水氣，整體環境中沒有質子可供傳導，因此，判斷利用乾燥氫氣得出之活化能 0.53 eV，為本研究之材料對於傳導電子之活化能障礙。

在材料混入水氣之後，水氣之存在可以填補氧空缺，提升材料傳導質子的能力，而材料中質子的來源可以有二，一是水氣分解成氫氧根，一是氫氣分解成質子與電子進入材料。

一般而言，若是要判斷水氣對材料造成之影響，可以從乾燥氫氣與帶飽和水氣的氫氣做比較，理論上乾燥氫氣只能反應出單純材料對於電子傳導之活化能障礙，加入水氣之後，材料中質子部分只能由水氣貢獻，因此可由此兩者的差異判斷水氣對材料在質子傳導上的貢獻。但是，在本實驗中乾濕氫氣環境下之活化能障礙相當接近，可能原因有二，一是實驗因素影響，例如材料本身狀態或是實驗參數尚未最佳化；一是在 700°C 下單純水氣對於材料影響不大。

由在乾、濕空氣環境下可以看出，活化能障礙有明顯降低，在氧分壓較高的情況之下，判斷水氣可以進入材料內部增加質子的傳導能力，降低活化能障礙，在材料能夠同時傳導質子與電子情況下，活化能障礙約會降低至 0.37 eV。

然而本材料只是單純的質導陶瓷材料，在傳導質子上具有相當良好之能力，但沒有能將氫氣轉換成質子的催化層，因此，在高溫下，雖然從活化能障礙可以看出，濕氫氣環境下略能降低活化能，但由於缺少催化層，所以增加的質子濃度有限，因此活化能障礙降低也是有限的。

4.4 氣體測試

4.4.1 檢量線

所有氣體測試皆在 50 mV 且訊號放大十倍條件下測試。

在不同濃度下分別做氦氣、氫氣的檢量線，以 GC 的積分面積對不同濃度做圖，縱軸為積分面積，橫軸為氣體濃度(mol%)，結果如下圖 4.11、4.12。

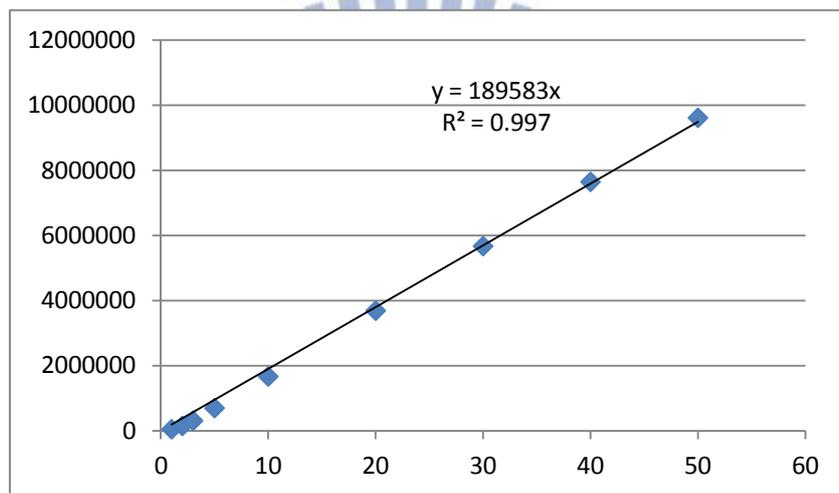


圖 4.11：He 氣檢量線及其趨勢線方程式。

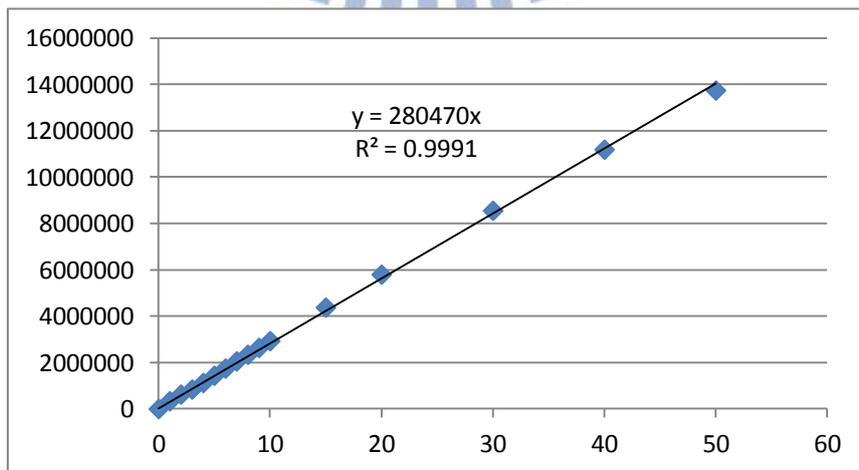


圖 4.12：H₂ 氣檢量線及其趨勢線方程式。

4.4.2 氦氣測漏

在室溫下以橡皮 O-ring 進行封裝，進氣端通入氦氣，透過 GC 分析，發現在室溫下氦氣完全不會通過薄膜，配合圖 4.7 可以證明薄膜在製程中燒結緻密，沒有連續性孔洞，不會有氣體漏過薄膜。

以銀環進行封裝做從室溫到高溫的氦氣測漏，封裝如圖 3.8，結果如下表 4.8 所示：

表 4.8：不同溫度下銀環封裝 He 氣漏氣量。

溫度 (°C)	漏氣率 (mol%)	漏氣量 (ml/min)
25	0.87	0.439
400	0.14	0.070
550	0.017	0.0085
700	0.0071	0.0036
750	0.0139	0.0071

室溫下，以銀環進行封裝時，氦氣與氬氣漏氣比率為 1 : 0.63，之後測試氬氣流量時會以此為基準進行氬氣漏氣扣除，以求計算準確之氬氣通過薄膜的流量。

從表 4.8 中可以看出，在室溫下進行銀環封裝時，較難以密封，但由於升溫時銀環與陶瓷都會受熱膨脹，因此，在夠慢的升溫速率下(0.5 °C/min)，能不使材料破裂，同時更能在高溫下達到密封之效果；且在室溫下氦氣漏氣量低於 1%，已與一般文獻值相近。

4.4.3 氫氣測試

以銀環封裝，裝置如圖 3.8，測試不同溫度下銀環封裝時氫氣的流量，經過氫氣漏氣校正後，得到的氫氣流量如表 4.9：

表 4.9：不同溫度下銀環封裝氫氣流量。

溫度 (°C)	氫氣濃度 (mol%)	氫氣流量 (ml/min)
550	0.0026	0.0013
700	0.0078	0.0039
750	0.0115	0.0058

透過式子 2.14 換算可以得到材料在不同溫度下之通透量，如表 4.10：

表 4.10：不同溫度下材料對氫氣之通透量(Permeability)。

溫度 (°C)	550	700	750
Permeability ($\frac{\text{mol}}{\text{cm s Pa}^{1/2}}$)	4.62×10^{-13}	1.39×10^{-12}	2.07×10^{-12}

可以得出在 700°C 下，材料的氫氣通透量為 2.07×10^{-12} ($\frac{\text{mol}}{\text{cm s Pa}^{1/2}}$)，此數值相較於純鈦金屬而言是相對低的數值，由於純陶瓷對氫氣之通透量較鈦金屬低許多，因此，金屬與陶瓷混合之複合薄膜即為接下來發展之方向。

第5章 結論

本研究利用燃燒法製備 $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 質導陶瓷粉末，並且製作質導陶瓷薄膜，研究此材料之導電度與導氫能力。

在陶瓷粉體部分，成功利用燃燒法在 1300°C 製備陶瓷粉末，並經由 XRD 確認燒結後晶體結構成相狀況為單一相無雜質之 Perovskite 結構，再經由 TGA 確認在 $25\sim 1000^\circ\text{C}$ 純二氧化碳環境下的化學穩定性。

在陶瓷薄膜部分，以球磨後直徑 $1.331\ \mu\text{m}$ 粉末，施以單軸 $440\ \text{Mpa}$ 壓力壓錠，經過 1600°C 持溫 24 小時後，由 SEM 圖看出燒結緻密，經由 XRD 確認與粉末為相同結構，透過 EDS 分析其組成為均勻分佈之預期組成 $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ ，再經由 TGA 分析確認在 $25\sim 850^\circ\text{C}$ 純二氧化碳下的化學穩定性。此外，分別測試薄膜在乾濕兩種條件的氫氣、氧氣及空氣的 800°C 下，經由 XRD 確認沒有發生晶體結構上變化。材料密度為 $6.37\pm 0.03\ (\text{g}/\text{cm}^3)$ 。

在導電度部分，在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 之間測試各種不同乾濕氣氛，由活化能可以看出帶有水氣的情況下，材料具有較低活化能，此結果證明材料具有氧空缺，在高溫下水氣可以分解成氫氧根與質子，進入晶格內部增加導電性。而且在具有飽和水蒸汽的氫氣環境下材料具有最低的活化能 $0.29\ \text{eV}$ ，也說明此材料在高溫下且具有飽和水氣時最利於質子傳導。

在氣體測試部分，薄膜在室溫下氫氣漏氣量為 $0.87\ \text{mol}\%$ ，但隨著溫度上升，在 700°C 下氫氣之漏氣量可以減少至 $0.0071\ \text{mol}\%$ ；在 750°C 下之氫氣通透量為 $2.07\times 10^{-12}\ (\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{Pa}^{1/2}})$ 。

經過測試確認此材料在高溫下具有良好的導質子能力與導電性，未來期許能夠將此陶瓷材料應用於金屬陶瓷複合薄膜上，進而發展管型薄膜應用。



第6章 Appendix

6.1 氣相層析儀(Gas Chromatography ; GC)工作原理

氣相層析儀是用於分離複雜樣品中的化合物的化學分析儀器。氣相層析儀中有一根流通型的狹長管道，這就是色譜柱(Column)。在色譜柱中，不同的樣品因為具有不同的物理和化學性質，與特定的管柱填充物(固定相)有著不同的相互作用而被氣流(流動相，通常使用惰性氣體)以不同的速率帶動。當樣品從末端流出時，它們會被檢測器檢測到，產生相應的信號輸出。

在色譜柱中固定相的作用是分離不同的成份，使得不同的成份在不同的時間從柱的末端流出。其它影響物質流出的順序及保留時間的因素包括載氣的流速，溫度等。

在使用上，將一定量(已知量)的氣體或液體分析物注入到柱一端的進樣口中(通常使用微量進樣器，也可以使用固相微萃取纖維(solid phase microextraction fibres)或氣源切換裝置)。當分析物在氣流帶動下通過色譜柱時，分析物的分子會受到柱壁或柱中填料的吸附，使通過管柱的速度降低。分子通過色譜柱的速率取決於吸附的強度，它由被分析物分子的種類與固定相的類型決定。由於每一種類型的分子都有自己的通過速率，分析物中的各種不同成份就會在不同的時間到達管柱的末端，從而得到分離。檢測器用於檢測管柱的流出流，從而確定每一個成份到達色譜柱末端的時間以及每一成份的含量。通常來說，透過物質流出管柱的順序和它們在柱中的保留時間來表徵不同的物質。

我們使用之機台以熱傳導偵檢器(Thermal Conductivity. Detector, TCD)進行氣體分析，其工作原理是利用惠司同電橋(Wheatstone Bridge)為基礎，利用氣體熱傳導係數的差異使得線圈的溫度產生變化，造成不同溫度下的電阻與電壓的變化，藉此得到被檢物的訊號輸出。

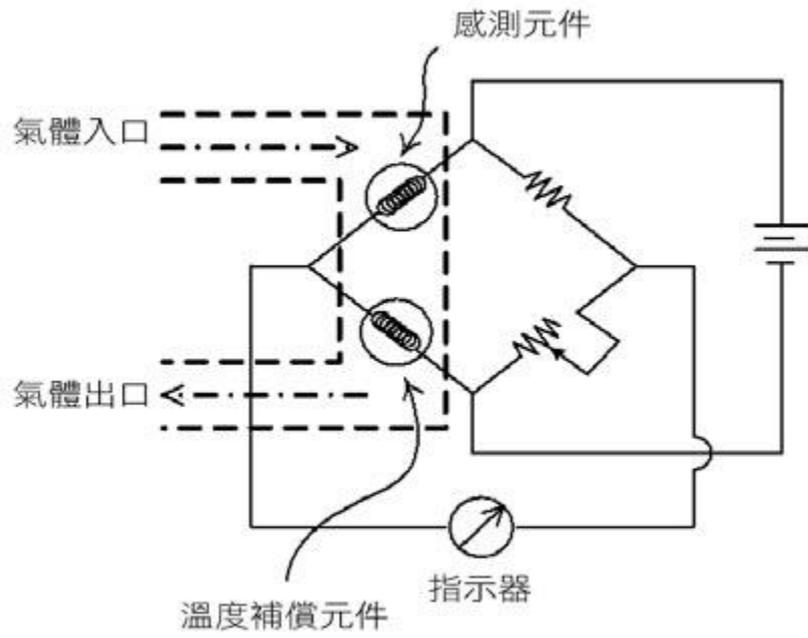


圖 6.1：熱傳導偵檢器示意圖。

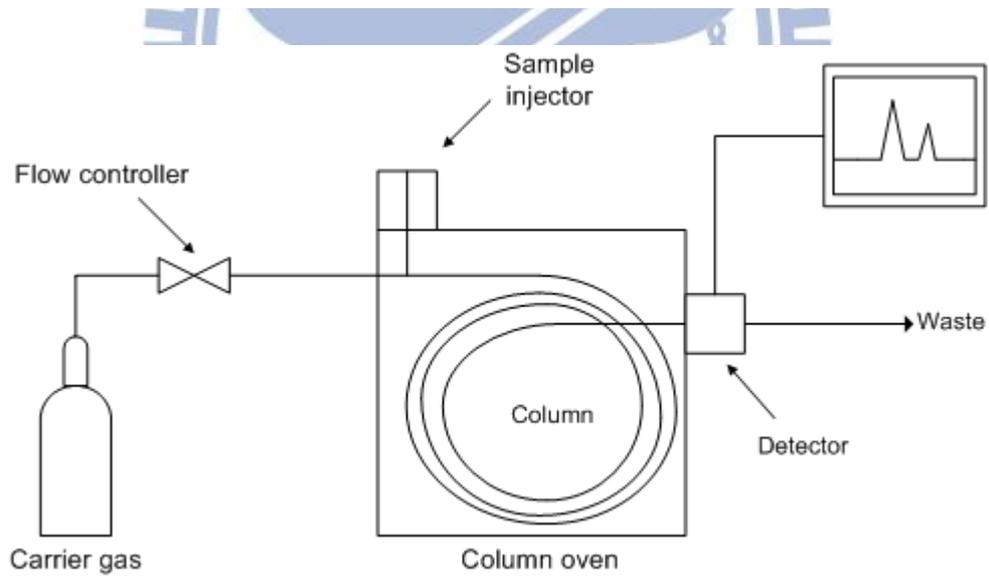


圖 6.2：氣相層析儀結構示意圖。

6.2 檢量線的製作與應用

對於希望定量分析氣體流量，必須要製作精確的檢量線圖，首先要先決定動相氣體，動相氣體必須是高純度氣體，這樣才能確保在熱傳導偵檢器(Thermal Conductivity Detector; TCD)進行分析時能夠準確判斷樣品造成的影響。其次，由於實驗設計上常會遇到必須同時檢測兩種氣體流量的狀況，此時必須選擇兩種熱傳導係數不接近的氣體才較易分辨，最好的狀況是一種熱傳導係數比動相氣體大，另一種比動相氣體小。

此外，管柱內部填充物也會影響到分析結果，主要影響的是兩種以上樣品離開管柱的時間，若時間接近，則會無法分辨積分面積是由哪種樣品貢獻。

對於氣相層析儀來說，有兩個地方可以控制訊號強度，分別是通入電壓與顯示訊號強度倍率，通入電壓越高則同成份積分面積會越大，或是將訊號強度放大十倍。

每次氣相層析儀擷取的氣流量是固定值，約為 3 ml，因此，若是進行測試時氣體總流量過低如 20 ml/min 以下，會影響到最終測試結果；但一般而言，當氣體流量夠大的時候，不論總流量是 50 ml/min 或是 100 ml/min，GC 其積分面積就只會反應出濃度上的差異，不隨流量變化而變化。

因此，在製作檢量線的時候，氣體總流量要有一定大小，利用 MFC 來調流量與欲製作檢量線的氣體流量，除了欲得到檢量線的氣體外，要使用與動相氣體相同之氣體進行濃度調整，如此才不會影響其積分面積結果，方可得出進氣之不同濃度比例之該氣體減量線。

透過檢量線獲得的是該氣體的濃度，因此，配合上氣體流量計可以得出流量，但是，一般的 Mass Flow Meter 具有單一氣體的性質，因此，使用皂泡流量計(Bubble Flow Meter)較為合適，只是由於皂泡流量計需以人工計時進行流量換算，誤差較大。

若是無漏氣顧慮，則可以直接利用檢量線濃度，反推氣體總流量。

若有漏氣疑慮，則必須利用檢量線搭配上皂泡流量計，藉此獲得氣體總流量，配合上濃度轉換，才知道氣體的流量。

圖 6.3、6.4 分別為不同濃度之氬氣檢量線原始數據，橫軸為時間、縱軸為電壓，從圖上可以看出，在氬氣低濃度的時候，氣體達到平衡穩定需要較長之時間，

因此在計算積分面積時必須要以穩定之後的峰值做計算。

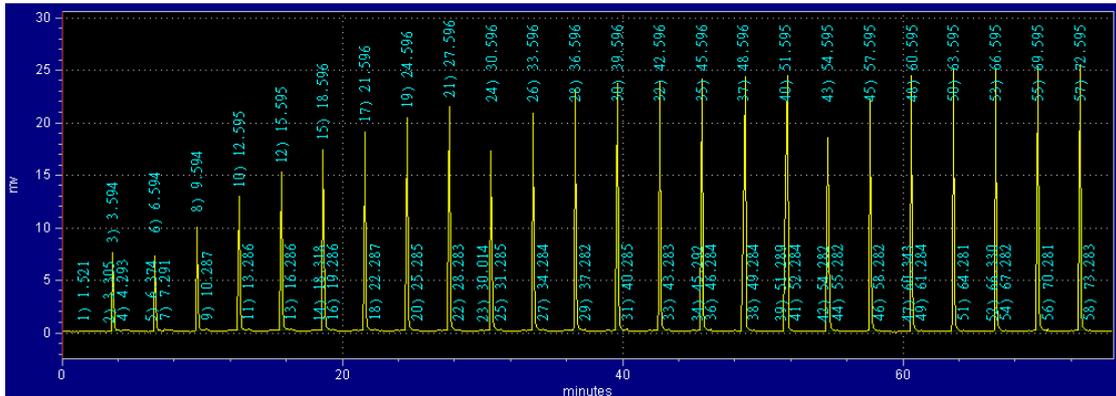


圖 6.3：He 氣 2 mol% 之原始數據。

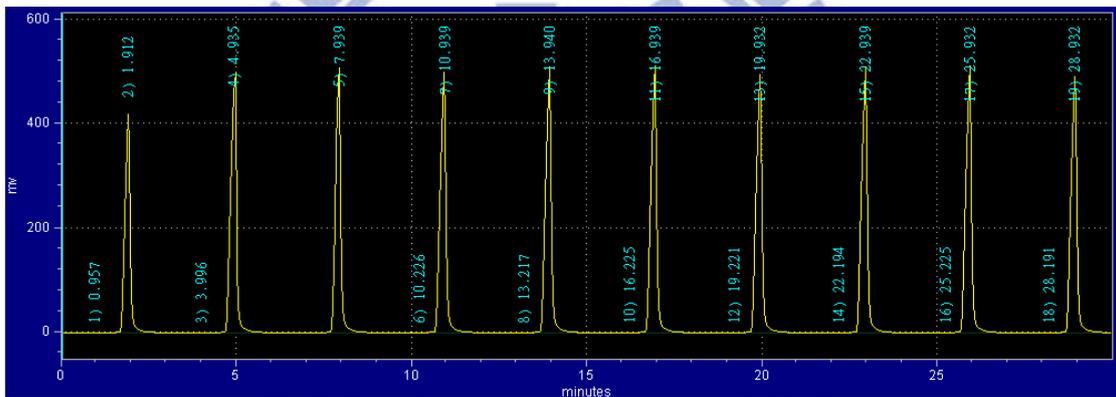


圖 6.4：He 氣 30 mol% 之原始數據。

如同在 4.4.1 提到的，利用混合不同濃度的氣體分別做氣相層析儀測試，可以得到不同濃度下的不同積分面積，將積分面積與濃度做圖，就可以得出不同濃度下應有的積分面積值之檢量線，如同圖 4.11，此檢量線必須經過原點，求得回歸曲線方程式。

利用回歸曲線方程式，在實際測量的時候，將測得的積分面積代入回歸曲線方程式，藉此反推該氣體濃度，以此判斷該氣體穿透薄膜或是漏氣量為多少。

第7章 參考文獻

- [1] J. A. Ratafia-Brown, et al., "An environmental assessment of IGCC power systems," pp. 23 – 27, 2002.
- [2] S. P. Kaldis, et al., "Energy and capital cost analysis of CO₂ capture in coal IGCC processes via gas separation membranes," *Fuel Processing Technology*, vol. 85, pp. 337-346, 2004.
- [3] U. Balachandran, et al., "Hydrogen separation by dense cermet membranes," *Fuel*, vol. 85, pp. 150-155, 2006.
- [4] W. Chen, et al., "On the assembling of Pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation," *Separation and Purification Technology*, vol. 72, pp. 92-97, 2010.
- [5] S.-Y. Jeon, et al., "Hydrogen separation by Pd–CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-x} cermet composite membranes," *Separation and Purification Technology*, vol. 79, pp. 337-341, 2011.
- [6] X. Meng, et al., "Ni–BaCe_{0.95}Tb_{0.05}O_{3-x} cermet membranes for hydrogen permeation," *Journal of Membrane Science*, vol. 401-402, pp. 300-305, 2012.
- [7] S. Adhikari and S. Fernando, "Hydrogen Membrane Separation Techniques," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, pp. 875-881, 2006.
- [8] K. SCA, "Status review on membrane systems for hydrogen separation," Energy Center of Netherlands: Petten, The Netherlands, 2004.
- [9] 胡蓓傑 and 魏大欽, "21 世紀的新森林—氣體分離薄膜," *薄膜科技*, vol. 429, pp. 29-37, 2008.
- [10] V. Dembovský, "Thermodynamics of dissolution and liberation of gases in the atomization of molten metals by plasma-induced expansion," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 64, pp. 65-74, 1997.
- [11] J. Okazaki, et al., "An investigation of thermal stability of thin palladium–silver alloy membranes for high temperature hydrogen separation,"

- Journal of Membrane Science, vol. 366, pp. 212-219, 2011.
- [12] S. Yun and S. Ted Oyama, "Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review," *Journal of Membrane Science*, vol. 375, pp. 28-45, 2011.
- [13] G. L. Holleck, "Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium--silver alloys," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 74, pp. 503-511, 1970.
- [14] A. Holt, et al., "The Diffusion of Hydrogen through Palladium," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 91, pp. 148-155, 1915.
- [15] S. Ilias, et al., "Application of Electroless Deposited Thin-Film Palladium Composite Membrane in Hydrogen Separation," *Separation Science and Technology*, vol. 32, pp. 487-504, 1997/01/01 1997.
- [16] S. K. Lilov, "Determination of the Effective Kinetic Diameter of the Complex Molecules," *Crystal Research and Technology*, vol. 21, pp. 1299-1302, 1986.
- [17] M. Shah, et al., "Current Status of Metal–Organic Framework Membranes for Gas Separations: Promises and Challenges," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, pp. 2179-2199, 2011.
- [18] Y. H. Ma, et al., "Characterization of Intermetallic Diffusion Barrier and Alloy Formation for Pd/Cu and Pd/Ag Porous Stainless Steel Composite Membranes," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, pp. 2936-2945, 2003.
- [19] Y. J. Ou, et al., "Nanostructures of Pd–Ni alloy deposited on carbon fibers for sensing hydrogen," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 569, pp. 130-135, 2013.
- [20] S.-Y. Cho, et al., "Microstructural changes in grain interior and grain boundary by formation of metastable and stable phases related to age-hardening in an Au-Cu-Ag-Pd alloy," *Journal of Materials Research*, vol. 28, pp. 1211-1217, 2013.
- [21] Ö. N. Doğan, et al., "Ordered bcc phases in a Cu–Pd–Mg hydrogen separation

- membrane alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 528, pp. 10-15, 2012.
- [22] S.-K. Ryi, et al., "Pd-Cu alloy membrane deposited on alumina modified porous nickel support (PNS) for hydrogen separation at high pressure," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 29, pp. 59-63, 2012.
- [23] B. AC, "Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications," Springer Verlag, 2008.
- [24] L. Huang, et al., "Palladium membranes supported on porous ceramics prepared by chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 302, pp. 98-101, 1997.
- [25] V. Jayaraman, et al., "Fabrication of ultrathin metallic membranes on ceramic supports by sputter deposition," *Journal of Membrane Science*, vol. 99, pp. 89-100, 1995.
- [26] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chemical Reviews*, vol. 90, pp. 33-72, 1990.
- [27] S.-E. Nam, et al., "Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition," *Journal of Membrane Science*, vol. 153, pp. 163-173, 1999.
- [28] M. Cherry, et al., "Computational Studies of Protons in Perovskite-Structured Oxides," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, pp. 14614-14618, 1995.
- [29] W. J., "Defect Chemistry and Proton Conductivity in Ba-based Perovskites," California Institute of Technology, 2005.
- [30] W. G, et al., "Spectroscopy of the O-H and O-D stretching vibrations in SrTiO₃ under applied electric field and uniaxial stress," *Physical Review B*, vol. 34, pp. 8406-8417, 1986.
- [31] H. Uchida, et al., "Formation of protons in SrCeO₃-based proton conducting oxides. Part II. Evaluation of proton concentration and mobility in Yb-doped SrCeO₃," *Solid State Ionics*, vol. 36, pp. 89-95, 1989.
- [32] C. Zuo, et al., "Effect of Zr-Doping on the Chemical Stability and Hydrogen Permeation of the Ni-BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-α} Mixed Protonic-Electronic Conductor,"

Chemistry of Materials, vol. 18, pp. 4647-4650, 2006.

- [33] S. Fang, et al., "CO₂-Resistant Hydrogen Permeation Membranes Based on Doped Ceria and Nickel," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 10986-10991, 2010.
- [34] K. H. Ryu and S. M. Haile, "Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions," *Solid State Ionics*, vol. 125, pp. 355-367, 1999.
- [35] H. Iwahara, "Proton conducting ceramics and their applications," *Solid State Ionics*, vol. 86-88, Part 1, pp. 9-15, 1996.
- [36] N. Bonanos, "Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties," *Solid State Ionics*, vol. 145, pp. 265-274, 2001.
- [37] W. B. Wang, et al., "Microstructures and proton conduction behaviors of Dy-doped BaCeO₃ ceramics at intermediate temperature," *Solid State Ionics*, vol. 181, pp. 667-671, 2010.
- [38] X.-J. Luo, et al., "Comparison of Aqueous and Non-Aqueous Tape Casting of Aluminum Nitride Substrates," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, pp. 497-499, 2005.
- [39] S. A. Steward and L. L. N. Laboratory, *Review of Hydrogen Isotope Permeability Through Materials: Lawrence Livermore National Laboratory*, 1983.
- [40] S. Samingprai, et al., "Chromium oxide intermetallic diffusion barrier for palladium membrane supported on porous stainless steel," *Journal of Membrane Science*, vol. 347, pp. 8-16, 2010.
- [41] E. Fabbri, et al., "Does the increase in Y-dopant concentration improve the proton conductivity of BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} fuel cell electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 181, pp. 1043-1051, 2010.
- [42] Y. MASAHITO, et al., "Local Electronic Structure and Protonic Conductivity in Perovskite-Type Oxide, SrZrO₃," *Mater Trans*, vol. 46, pp. 1131-1139, 2005.
- [43] K. Shiratani, et al., "Synthesis and electrical conductivity of La-Sr-X-Mg-O

- (X=Ti, Zr, Al) perovskite solid solution," *Cer Int*, vol. 37, pp. 7-7, 2011.
- [44] K. D. Kreuer, "Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides," *Solid State Ionics*, vol. 125, pp. 285-302, 1999.
- [45] T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*: Springer London, Limited, 2009.
- [46] D. Pergolesi, et al., "High proton conduction in grain-boundary-free yttrium-doped barium zirconate films grown by pulsed laser deposition," *nature materials*, 2010.
- [47] S. B. C. Duval, et al., "Electrical conductivity of the proton conductor $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtained by high temperature annealing," *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 1437-1441, 2007.
- [48] C. Kjølsest, et al., "Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$," *Solid State Ionics*, vol. 181, pp. 268-275, 2010.
- [49] T. Norby and R. Haugsrud, "Dense Ceramic Membranes for Hydrogen Separation," in *Membranes for Energy Conversion*, ed: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 169-216.
- [50] X. Guo and R. Waser, "Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria," *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 151-210, 2006.
- [51] 邱尊偉. 溶膠凝膠法製備質導陶瓷薄膜與粉體之特性研究. 國立交通大學, 碩士論文, 2012