

出國報告（出國類別：國際會議）

2017 電化學國際學會 21 屆主題會議報告

Electroless Pd membrane deposited on
ultrasound-assisted-activated alumina support for
hydrogen purification

服務機關：國立虎尾科技大學材料科學與工程系

姓名職稱：蔡定侃 副教授

派赴國家：匈牙利

出國期間：4/20-5/1

報告日期：106/05/31

摘要

2017 電化學國際學會 (ISE) 21 屆主題會議在位於匈牙利第四大都市的賽格德 (Szeged) 舉辦，會議日期為 2017 年 4 月 23 日 (星期日) 到 4 月 26 日 (星期三)，4 月 23 日 (星期日) 為報到日、開幕儀式、主題 (Keynote) 演講及歡迎晚宴，4 月 21 日至 4 月 23 日為演說及海報議程，並於 4/22 (星期二) 舉辦參訪活動及晚宴。此會議屬於中型的國際性電化學與光電物理技術的研討會議，近 150 多位來自世界各國的學者、產業專家及研究生參加。

會議內容涵蓋電化學、光電化學的合成技術、特性分析及奈米半導體材料的應用領域，應用研究主題為奈米尺度半導體材料的光電化學、光觸媒及電致變色等相關性質研究探討，與會的研究發表涵蓋以下幾個領域：太陽能電池、半導體電極之合成、新興材料的研發應用以及創新分析技術，個人的研究領域之一是利用電化學製程製備 Pd/Al₂O₃ 複合膜應用於氫氣純化分離，希望利用此次會議參與電化學相關研討會，獲得與電化學製程相關的新知與研究成果。

本人此次參加國際電化學學會之主題會議的收穫良多，得到一些新的研究構想、研究視野以及產業的應用等諸多面向。對於吾人未來的研發規劃將可兼顧實用層面並強化材料分析與實務理論，期能使吾人之研發能與國際接軌，同時能培養出精通光電化學薄膜奈米材料製程以及其應用技術之研究生，以投入國內之相關科技發展。此次會議另一個收穫是與日本工業大學的 Prof. Fujishima 進行餐敘聊天以及研究交流。他並邀請台灣成員參加將於今年 11 月在東京舉辦的光電化學國際研究會。

目次

1. 封面	1
2. 摘要	2
3. 目次	3
4. 目的	4
5. 過程	4
6. 心得及建議事項	9
6. 會議活動相關照片	10
7. 投稿摘要	11

(一) 目的:

2017 電化學國際學會 (ISE) 21 屆主題會議在位於匈牙利第四大都市的賽格德 (Szeged) 舉辦，會議日期為 2017 年 4 月 23 日 (星期日) 到 4 月 26 日 (星期三)，此會議屬於中型的國際性電化學與光電物理技術的研討會議，近 150 多位來自世界各國的學者、產業專家及研究生參加。會議內容涵蓋電化學、光電化學的合成技術、特性分析及奈米半導體材料的應用領域，應用研究主題為奈米尺度半導體材料的光電化學、光觸媒及電致變色等相關性質研究探討，與會的研究發表涵蓋以下幾個領域：太陽能電池、半導體電極之合成、新興材料的研發應用以及創新分析技術，個人的研究領域之一是利用電化學製程製備 Pd/Al₂O₃ 複合膜應用於氫氣純化分離，希望利用此次會議參與電化學相關研討會，獲得與電化學製程相關的新知與研究成果。

(二) 過程:

4/23 (星期日)

此行搭乘 4/20 晚上 23:10 長榮航空公司的航班，於 4/21 下午抵達維也納機場，並於維也納過夜休息調整時差。4/23 早上抵達賽格德的開會地點並於 14:00 抵達議場，完成報到後，即刻展開忙碌的會議活動。開幕儀式於下午 17:45 於議場舉行，由大會主席進行主辦單位成員介紹，同時致詞歡迎來自世界各國的學者專家。此次會議的邀請演講者是日本工業大學、光觸媒先驅的 Prof. A. Fujishima 進行近一小時的主題演講，**TiO₂ Photocatalysis and Diamond Electrode**，Prof. A. Fujishima 這次主題演講由 40 年前 TiO₂ 水裂解的發現，依序介紹到 TiO₂ 光觸媒、電極合成，以及殺菌用途、自潔及防霧等應用，包含物理化學理論、表面分析、殺菌用途以及未來的新興應用，內容相當豐富。演說以後，參與大會的人員步行 (約 20 分鐘) 到賽格德的市政中心 (Town Hall)，參加大會主辦單位的歡迎來賓致詞，隨後即展開餐敘活動。大會提供點心及自助式餐點讓與會學者能在用餐的過程中進行交流。

4 月 24 日 (星期一)

今天的演說有四大主題：太陽能電池、半導體電極之合成、新興應用，以及

新材料。大會特別安排了一場主題演講，**Perovskite Solar Cells. Intricacies of Light Induced Processes** 鈣鈦礦太陽能電池：光誘發過程的複雜行為，個人今天選了兩個光電光觸媒有關的演講特別前往聆聽主題演說以及與個人研究相關的演講，茲將聽講心得說明於下：

1. Perovskite Solar Cells. Intricacies of Light Induced Processes (Keynote speech; P.V. Kamat, University of Notre Dame, USA)

介紹具有高光電效率的鹵化物鈣鈦礦混合物新興材料之光激發行為與載體分離機制，同時探討組成變化的能隙工程（變化鹵化物的相對組成可調節能隙至 1.55~2.43 eV），除了介紹其光伏應用以外，同時以實驗例說明此新興材料具有雷射光化學的用途。最後主講人介紹此種混合物在可見光激發時所產生的相偏析行為以及相偏析的產生機理。

2. Nanostructure Design for Photocatalytic Water Splitting (A.W. Maijenburg, ZIK SiLi-nano, MLU Halle-Wittenberg, Germany)

研究高表面對體積比例且具有合宜吸收深度與電荷載體擴散距離的一度空間奈米結構體的光催化水裂解之應用。主講者描述該實驗室採用電沉積的方式製作一系列功能性不同的奈米結構體（包括奈米線、奈米柱以及三度空間的奈米線網絡結構），例如用在光催化水裂解的多重結構奈米線（ZnO/Ag/TiO₂/Ag），產氫功能之 MoS₂ 奈米柱結構，以及光化學水裂解的 p 型 Cu₂O 奈米柱等其他材料。主講者對這些不同光電化學以及光催化活性之奈米結構進行詳細的回顧，同時解釋其製作方法，最後解釋這些材料的光電化學與光催化活性優於平面薄膜的原因。

3. Why Should Photocatalysts be Semiconductor? - Roles of Electron Traps in Metal Oxide Particles (Bunsho OHTANI, Institute for Catalysis, Hokkaido University, Japan)

演說著重在半導體光催化（即所謂的異質光催化）之表面結構與能隙結構之變化。演講者以 TiO₂ 及白金電極在電化學以及化學偏壓電位的施加下，所產生的價電帶與傳導帶之電子激發與電洞產生行為，進而說明空乏區之產生原因，同時說明半導體與電解質溶液介面所產生之硝特基型阻障。主講人並依年代敘述在 1980 年代末期，以上所發現的空乏區是半導體光催化之高效率的原因。然而，在 1990 年代施體能階的佈植物濃度依然太低以至無法建立有效的載體分離電場，因

此，在光催化溶液介面仍不易形成硝特基能障，故當時產生高效率分離的原因乃著重在氧化與還原半反應，並藉由光激發電子與電洞之有效分離。最後，演講者以能帶結構之變化（在電化學電場施加的情況下）說明電子與電洞載體分離的影響。這種能帶結構的變化以及能帶工程（透過材料製程與組成之改進）能有效產生高效率之半導體異質光催化的行為。

今天 17:40~18:40 為第一場次的海報展示時段，其議題分為以下幾項：太陽能燃料（電池）、半導體電極的合成、新興應用、新穎分析方法，以及新材料。其中，來自台灣的兩位學者也在今天展示其海報論文，同步輻射中心的李信義博士，Great performance of ultra-thin orientated BiFeO₃ films deposited by atomic layer deposition，及張棋榕教授，Electrodeposition of Silver Nanoparticle on Flower-like Bi₂WO₆ Decorated Metal Wire-mesh and their Application as Visible Light Driven Photocatalysts。

4月25日（星期二）

今天早上安排演講，而下午則為市區或郊區參訪，最後於賽德格郊外的餐廳舉行大會晚宴。早上的議程為太陽能材料以及新材料。我特別聽取與新材料有關的演說，並有以下的心得。

1. Plasmonic gold nanoparticles in Au/TiO₂ photocatalysts (O.A. Krysiak, University of Warsaw, Poland)

探討 TiO₂ 光觸媒顆粒的金屬（銀與金奈米顆粒）佈植的電漿子效應，其目的是克服 TiO₂ 僅能吸收紫外光而無法吸收可見光的缺點。本研究採用幾種不同的方法以改善 TiO₂ 的光催化活性並使其能產生可見光催化的效果。奈米顆粒的製備主要是採用光沉積或濺鍍的方法。本研究利用 SEM、可見光紫外光光譜儀，與 X 光光電子能譜術探討表面改質以後之 TiO₂ 的形貌、光吸收效果，以及表面原子結構。最後採用光催化裂解醋酸（Acetic Acid）有機物種的能力，以獲得最適化的表面披覆效果與電漿子激發效應。

2. Atomic Layer Deposition of MoS₂ on Self-Supported Cu Substrate as Efficient Catalysts for Hydrogen Evolution (H.J. Shin, Sungkyunkwan University, South Korea)

採用原子層沉積製作 MoS_2 並探討其作為氫釋放反應之電極的光電催化活性。本研究首先探討先驅物為 Mo 矽化合物與 H_2S 所生長之 MoS_2 的原子層沉積行為，並觀察到非層狀生長的形貌。且當 MoS_2 生長在銅基板時，會自發性的產生複合的 Chalcogenide 材料（例如塊狀的異質 Cu-Mo-S 會包含 MoS_2 板狀物質以及 Cu_2S 基地）。這些材料具有不尋常的電荷傳輸特性，故可用於氫釋放反應的電極。經過熱處理以後，這種塊材層狀的異質結構表面會產生有效的氫釋放反應。由光激發的能量釋放分析證實：採用 MoS_2 電極的效果優於一般傳統之鎳電極的性能。

個人發表的 **Electroless Pd membrane deposited on ultrasound-assisted-activated alumina support for hydrogen purification**，利用超音波震盪輔助無電鍍 Pd 製備 Pd/ Al_2O_3 複合膜應用於氫氣純化分離，探討震盪功率對 Pd 膜結構型態及緻密性的影響，並分析其氫氣/氮氣選透性及熱穩定性能；本校方昭訓教授 **Sequentially layer-by-layer growth of Ag(Cu) thin film using underpotentially deposition and self-limited redox reaction**，使用電化學原子層沉積方法，並以低電位沉積及自我限制氧化還原反應，製作層狀的 Ag(Cu)合金薄膜。這個研究的主題乃是製作表面平整且披覆性良好的金屬電極，一者可用於銅製程導線，另外可用在光電化學反應及光催化物質的金屬電極；逢甲大學陳錦山教授 **Enhancement of catalyst growth for electroless Cu plating of TaN barrier layer: the role of alkyl self-assembled monolayer**，探討 TaN 阻障層上採用官能基化自組裝單層以觸發晶種與後續之無電鍍銅的生長的行為。本研究採用 SEM、TEM 以及能譜解析分析 TaN 表面上之表面改質所造成的形貌結構變化，化學鍵結消長，以及晶種的分佈，最後證實自組裝單層的披覆能有效增加晶種的密度，因而可快速的促成無電鍍銅薄膜的生長；暨南大學鄭義榮教授 **Pore sealing of porous low-k dielectrics assisted by self-assembled monolayers by 3-Aminopropyltrimethoxysilane treatment**，探討低孔隙低 k 介電層材料之自組裝單層的孔隙封合效果。此一研究是採用介電常數為 2.25 而孔隙率達 32% 的 PECVD- SiOCH 介電層材料，並採用 APTMS 溶液方法對其進行孔隙封合。經過處理以後，經由可靠度的分析證明可有效的降低漏電流，同時能阻擋銅的熱擴散。這些研究證明生長在低 k 介電層的 APTMS-SAM 確實能達到孔隙封合及擴散阻障的目的。

海報展示於 14:00 結束以後，大會在 15:00 安排三個參訪行程。台灣學者相約

選擇訪問開車距離約 40 分鐘的匈牙利遺蹟博物館。這個博物館介紹匈牙利千年以來的歷史文物史蹟的變化，同時展示一些生活風俗及民情用品。參訪以後，除了感受昔日奧匈帝國深厚的歷史古蹟與當今匈牙利之人文化以外，同時也進行了一趟心靈之旅，對從事科學研究的我來說，也增加了文化的視野與異國民俗風情的體驗。

今天晚上大會另外進行晚宴與交誼活動。大會提供了自助式的餐飲，因此讓本人有機會與來自世界各國的專家進行交流。其中，特別與日本工業大學的 Prof. Fujishima 進行餐敘聊天以及研究交流。他並邀請台灣成員參加將於今年 11 月在東京舉辦的光電化學國際研究會。

4 月 26 日（星期三）

今天是會議的最後一天，大會僅安排一個早上的演講。本人前往會場聆聽兩場與奈米結構材料有關的演說。茲將所獲之心得說明如下：

1. **Hierarchical ZnO nanostructures engineering: influence of surface morphology on photocatalytic and photoelectrochemical Performance (M. Ebrahimi, Sahand University of Technology, Iran)**

採用陽極氧化所產生的氧化鋅奈米柱，並配合水熱法進行各種形貌之奈米結構的調節，同時進行水熱時間變化對奈米結構之縱深比的影響。作者採用 SEM、XRD、可見光紫外光擴散式反射能譜術，以及光激發能譜術，探討奈米結構物的特徵，同時研究最適化的條件以產生最佳之光釋放的效果。作者同時討論了光釋放改善的機理。

2. **Co-axial Nanostructures for energy conversion: synergic effects between carbon nanotubes and metal oxide, G. Valenti, University of Trieste, Italy**

研究主要探討碳基奈米材料與金屬氧化物混成以後對能源轉換（氫釋放）以及 CO₂ 還原的加乘效果。本研究採用多壁奈米碳管、TiO₂ 以及 CeO₂ 兩種半導體氧化物配合鈦奈米微粒而使複合材料產生相當優越的氫釋放效率與 CO₂ 還原能力。這種溶液跟個別的催化物體比較，性能優越許多。演講者並對多壁奈米碳管所產生的光催化效率改善以及光催化活性之強化原因進行了討論。

(三) 心得及建議事項：

此次電化學國際學會 (ISE) 21 屆主題會議著重在奈米尺度之半導體的光電化學行為，並從基礎原理深入探討，進而導入實際上的應用，其涵蓋領域有太陽能燃料 (電池)、半導體電極合成、新興材料以及運用。這個主題會議乃是結合以上領域的專家，進行深入的主題演講與論文討論。

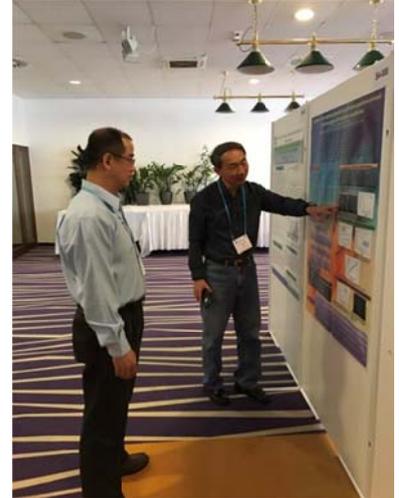
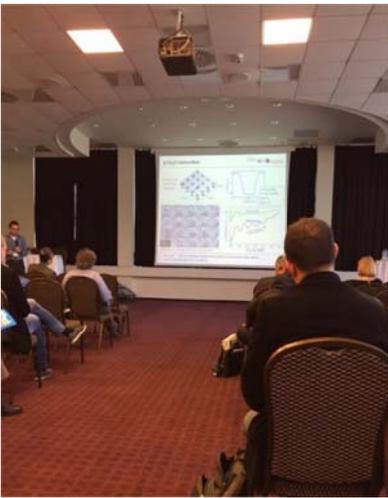
在聽取許多知名大學的學者演講、與來賓專家之討論，以及參觀論文海報以後，理解在節能減碳與天然能源的強烈需求下，探討新興的能源及光電化學觸媒材料的製程與新興材料，儼然已是未來的主流，同時在趨近奈米化及一維(二維)化之際，許多調節度夠好的奈米堆積技術與鍍膜技術 (如原子層沉積、磊晶生長技術) 已是學界與業界所共同著重的領域，另外；薄膜技術的應用與材料合成相當廣泛，乃是國際間的研究主題，個人參與潔淨能材料相關的研究必須加倍努力、充實學能以及產業發展之知識，方能面對未來的研發挑戰。

本人參加國際電化學學會之主題會議的收穫良多，得到一些新的研究構想、研究視野以及產業的應用等諸多面向。對於吾人未來的研發規劃將可兼顧實用層面並強化材料分析與實務理論，期能使吾人之研發能與國際接軌，同時能培養出精通光電化學薄膜奈米材料製程以及其應用技術之研究生，以投入國內之相關科技發展。



台灣教授合影。(由左而右)張棋榕、鄭義榮、蔡定侃、陳錦山、李信義、方昭訓、蔡勇斌，以及駱榮富。

賽德格市政廳舉辦歡迎儀式，參與的台灣教授成員與主辦單位人員留影合照。



演講會場及討論海報內容



晚宴台灣學者與日本工業大學的 Prof. Fujishima 夫婦合照

Electroless Pd membrane deposited on ultrasound-assisted-activated alumina support for hydrogen purification

Ting-Kan Tsai, Yi-Fen Cheng, Jin-Kai Chen

Department of Materials Science and Engineering, National Formosa University

64, Wun Hua Rd., Huwei, Yunlin, Taiwan, 632

E-mail: dktsai@nfu.edu.tw

Inorganic membranes are potentially attractive for gas separations and catalytic applications at high temperature. The Pd/Al₂O₃ composite membrane exhibited good H₂/N₂ permselectivity and excellent thermal stability has received a growing interest to the separation and purification of hydrogen as well as to the catalytic membrane reactors in hydrogen-related petrochemical reactions¹⁻⁴. In this work, the dense Pd membrane was prepared by the ultrasound-assisted activation followed by the electroless deposition of Pd on a porous α -alumina support. The distributions and morphologies of Pd nuclei on the α -alumina activated by conventional activation (c-Al₂O₃) and the α -alumina activated by ultrasound-assisted activation (u-Al₂O₃) were investigated. The ultrasound-assisted activation can uniformly disperse Pd nuclei on the porous Al₂O₃ support (Fig. 1). The Pd membrane on the u-Al₂O₃ support was dense and more uniform than that on the c-Al₂O₃ support, as shown in Fig. 2, and the H₂/N₂ selectivity of the Pd/u-Al₂O₃ composite membrane was higher than that of the Pd/c-Al₂O₃ composite membrane. The ultrasound-assisted activation pretreatments improved the deposition of Pd membranes on porous α -alumina supports and enhanced the H₂/N₂ permselectivity and thermal stability of the Pd/Al₂O₃ composite membrane.

Keywords: electroless deposition, Pd/Al₂O₃ composite membrane, ultrasound-assisted activation, hydrogen

References:

1. A. Santucci, F. Borgognoni, M. Vadrucchi, S. Tosti, *J. Membr. Sci.* 444 (2013) 378–383
2. M. Abdollahia, J. Yua, P. K. T. Liub, R. Ciorab, M. Sahimia, T. T. Tsotsis, *J. Membr. Sci.* 390 – 391 (2012) 32 – 42
3. F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. S. Annaland, *Chemical Engineering Science* 92 (2013) 40–66
4. W. X. Deng, X. H. Yu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Journal of Membrane Science* 451(2014) 192–204

