

國立交通大學
National Chiao Tung University

出國報告（出國類別：學術交流）

二氧化碳捕獲與分離之理論模擬和 實驗進度討論

服務機關：材料科學與工程學系

姓名職稱：吳樸偉教授

派赴國家：美國洛杉磯 加州理工學院

出國期間：101/12/6-12/10

報告日期：102/7/10

摘要

本研究團隊以材料科學與工程系陳三元教授為主持人，共同主持人為材料系吳樸偉教授和環工所張淑閔教授，以共同執行交通大學邁向頂尖大學計畫下之國際百大學術機構合作，榮幸能與美國加州理工學院之理論模擬大師講座教授 **Professor William Goddard** 及其研究團隊進行合作。研究內容在於二氧化碳之高溫捕獲（陳三元）及分離（吳樸偉），和最終之室溫二氧化碳光觸媒轉化（張淑閔），交通大學負責材料之合成、分析、反應性驗證，加州理工學院負責模擬、預測並設計下一世代之材料。

本次由吳教授代表主持人陳三教授至加州理工學院，與 **Professor Goddard** 本人及其研究團隊進行面對面之實驗結果報告和模擬進度查核，並針對未來之研究方向和細節做進一步之討論。

目次

一、目的.....	4
二、過程.....	5
三、心得及建議.....	7
四、附錄.....	8

本文

一、目的

本次出國訪問之目的在於雙方合作已快一年，平常都是以 Skype 視訊會議追蹤進度，且以英文進行，但模擬和實驗雙方已累積大量之資料和結果，需要進一步之面對面溝通與直接討論，如此更增進效率，加速雙方之研發進程。而一年將至，亦必須詳細籌劃下一階段之研究方向和展望。在我們的合作架構下，加州理工學院扮演很重要之角色，下一世代材料之合作牽涉到理論模擬和設計，我們需要他們的協助才能夠做更精實和先進之研究。本出國考察之目的就是藉由直接造訪，加強雙方之友誼和互信，達成本團隊所寄望的建立長期穩固的合作關係，提昇我們交通大學的學術水平。

二、過程

本次訪問受限於

- 1.經費預算
- 2.學期中教學研究繁重
- 3.Professor William Goddard 本人行程忙碌

因此整體安排非常緊湊。值得一提的是 Prof. Goddard 本人 9 月到 12 月是在南韓之 KAIST 作客座講座教授，為了本次訪問及其它之會議特地回到美國接待本人，本人於 12 月 6 日（星期四）搭乘晚班長榮飛機，飛抵洛杉磯為當地時間星期四晚上八點左右，經過入關和行李提領，租車等手續，到達下榻地點已是十一點左右。經過短暫的休息，早上便開車到 Caltech 參加十點半排定之會議，本次工作會議參加的人員共有 Professor Goddard, Dr. Merinov, Dr. Ted Yu, Dr. Quin An, 博士生 Mr. Ho-Cheng Tsai, Mr. Himanshi 和我本人，分別由雙方進行報告和詢問，整個會議在下午二點半才結束，期間尊造美國人習慣，未進時中餐。

之後雙方確認所有細節會議就結束，我於隔一天（美國時間星期六搭飛機返臺灣），而 Professor Goddard 亦於同一天搭飛機返回南韓。最後飛機在臺灣灣

時間星期一早上抵達桃園，我亦於九點左右回到工程六館之辦公室，結束了這非常繁重與緊湊之加州理工學院之考察活動。

討論的細節如下：

我們向對方說明，我們利用溶膠凝膠法與沉浸法製備新組成 $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 陶瓷薄膜與鈰合金複合薄膜。目前這種新組成並與鈰金屬合金結合的概念，是具有相當新穎性。

除了開發陶瓷與金屬薄膜外，我們亦利用所學的材料科學知識，將封裝製程加以改善，並將二氧化碳隔絕率提升至 99%。這在高溫陶瓷封裝技術上，是一重大突破，亦對後續製程有相當大的幫助。此外，我們亦成功將蜂窩狀結構鎳與鈰金屬結合來形成之導氫金屬薄膜，在過去文獻上沒有人發表過之研究。

我們已成功製備出四元合金膜並搭配美國加州理工學院理論大師計算出的結果，在金屬合金膜透氫的領域中可有最大之透氫量。

目前已於 2012 年中國材料科學學會年會發表「溶膠凝膠法製備質導陶瓷薄膜與粉體之特性研究」及「無電鍍法製備鈰系列多元合金薄膜於氧化鋁基材應用於氫氣分離」兩篇論文。

特別值得一提的是我們所研究的氫氣分離複合膜系統同時具有傳導多種載子(氫原子、質子、電子)的能力，本研究團隊已將此概念與奈米級陶瓷與金屬的合成方式，發表在 12th IUMRS-ICA 並獲得傑出海報獎。

我們認為透過混合鈰合金以及陶瓷材料製備薄膜可以減少鈰金屬的用量，以達到降低成本的訴求，此外根據文獻分析，鈰金屬的合金化也可以提升氫氣分離的流量，既降低成本又提升產品效率。

將鈰金屬電鍍在蜂窩狀結構鎳基材上，建立相對機械高強度的金屬薄膜，此項技術對於發展高強度材料有一定的應用性。

於經濟層面上，金屬膜部分，額外多添加其他非貴金屬的材料 例如銀 銅 鎳 等，不但可以成本大幅降低，也可以增加透氫效果及抗脆化能力，目前我們預期做到四元合金薄膜，而材料的選擇及組成，可以透過 caltech 理論模擬大師 Gardard

做理論計算，推估若四元合金方法可行，將可降低大量的鈀用量，達到 cost down 之目的，且將陶瓷與金屬混合可減少金屬所使用的量，降低其成本。

以質導陶瓷作為機械強度之骨架，並於其中填上相互聯結成網絡的鈀金屬作為氫氣傳導的主要幹道，加上質導陶瓷也可貢獻少量的氫氣流量，可同時獲得具有高氫氣通量與機械强度高，高溫穩定性與耐用性佳的氫氣傳導薄膜，本研究針對其中數個重要特性搭配選用適當製程進行研究，預計將來開發為大面積之薄膜後，可將技術移轉並與相關廠商配合作為碳減量計畫之運用。以下為一些代表性的投影片，我們在討論中有實際展出加以討論。

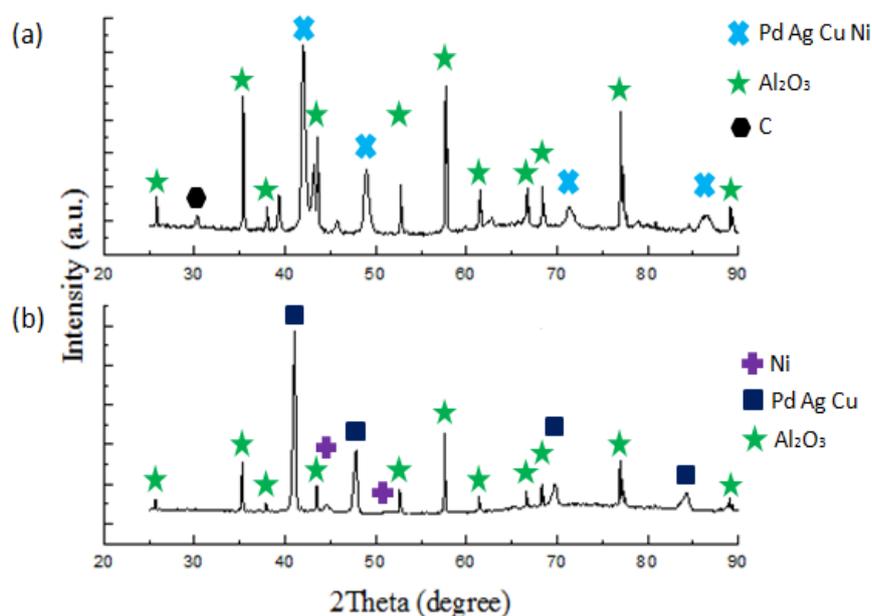


Fig. 1: X 光繞射之圖譜顯示出合金的合成

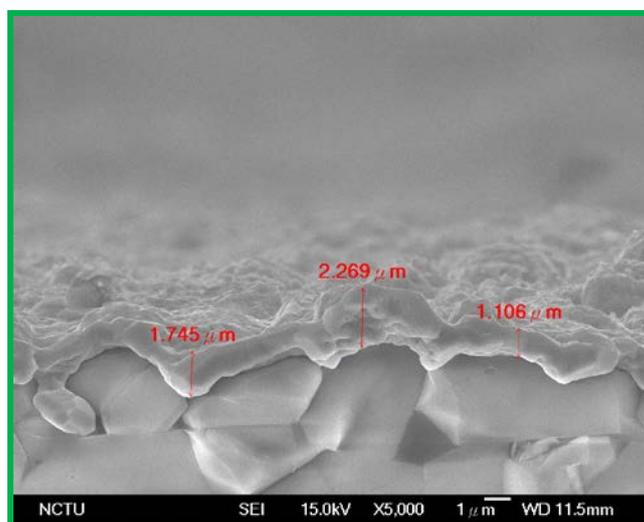


Fig. 2. 側面之 SEM 圖顯示出合金膜之形貌

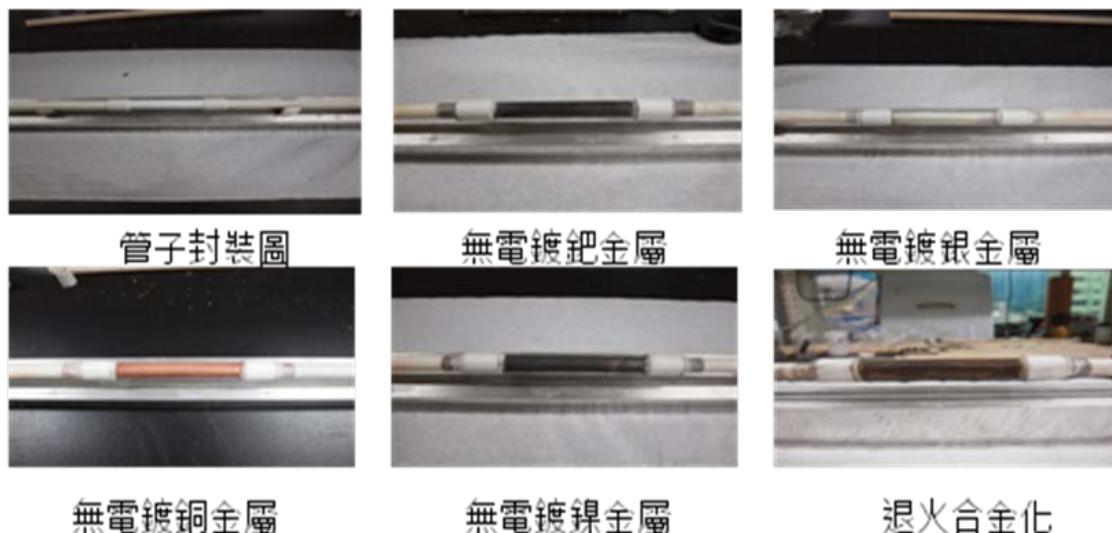


Fig. 3. 實驗裝置圖

三、心得及建議

我覺得加州理工學院做研究很扎實，從基本功一步步來，務求每一階段之結果皆是百分百可靠和科學上解釋的通，老師對學生要求嚴格，學生的素質很好，但認真程度更不在話下，平常除了課業壓力之外皆需承接指導教授的眾多研究計畫，因此經過幾年下來，學生的訓練會很實在，在這一點上，我們交大的學生可能需要加強些；如此將來才能和加州理工學院之博士畢業生在職場上競爭。

加州理工學院是世界排名第一之研究大學；我們交通大學有此機會與其合作，亦該好好把握，認真進行，我認為以下幾點，供內長官參考。

1.計畫之核可和審核要有長遠性，與國際一流大學做高等研究並不是馬上有可觀的收穫，因此需要長官們的耐心，持續更予支持，否則計畫中斷，半途而廢。

2.應鼓勵研究人員（老師、博後、或博士班學生）至加州理工學院進行短期之訪問和二至三個月實驗室駐點，以加強合作並更確實的學到東西。

四、附錄

Caltech 部分，一些代表性的實驗結果與表格如下；此些投影片為原文直接轉譯。¹

The crystal structure of Pd is face-centered cubic (FCC). There are two different types of interstitial vacancies, called octahedral sites and tetrahedral sites, within the structure. Accordingly, there are two different paths, one direct and one indirect, for the hydrogen diffusion mechanism in Pd. The direct path is along the [110] space direction where the hydrogen jumps from one octahedral site to a neighboring octahedral site. For the indirect path, the hydrogen jumps along the [111] direction from an octahedral site to a neighboring tetrahedral site, and then from the tetrahedral site to another octahedral site.

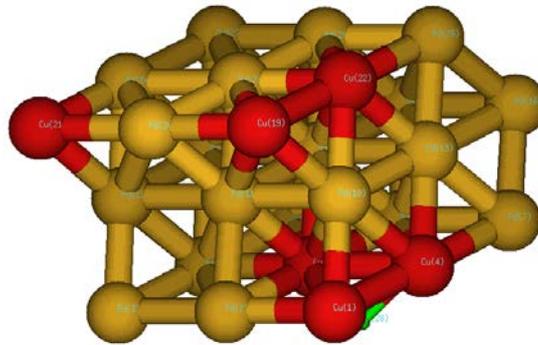


Fig. 4. H 原子在不同八面體位置示意圖

First, we calculated the energy difference for hydrogen in an octahedral site and tetrahedral site for different atomic configurations. Taking the Pd₂₁Cu₆ alloy as an example, we could focus on two neighboring octahedral sites and one tetrahedral site. Figure 4 shows a configuration in which hydrogen occupies a position at octahedral site I that composed of six Cu atoms (Cu1, Cu4, Cu5, Cu19, Cu21, and Cu22). Octahedral site II is surrounded by Cu and Pd atoms 1, 2, 5, 10, 11, 16, and tetrahedral site is built by atoms 1, 4, 5, 10. The atomic arrangements and site positions are illustrated in Figure 5.

¹ 資料來源：國立交通大學 101 年度「國際百大合作計畫」考評會議簡報

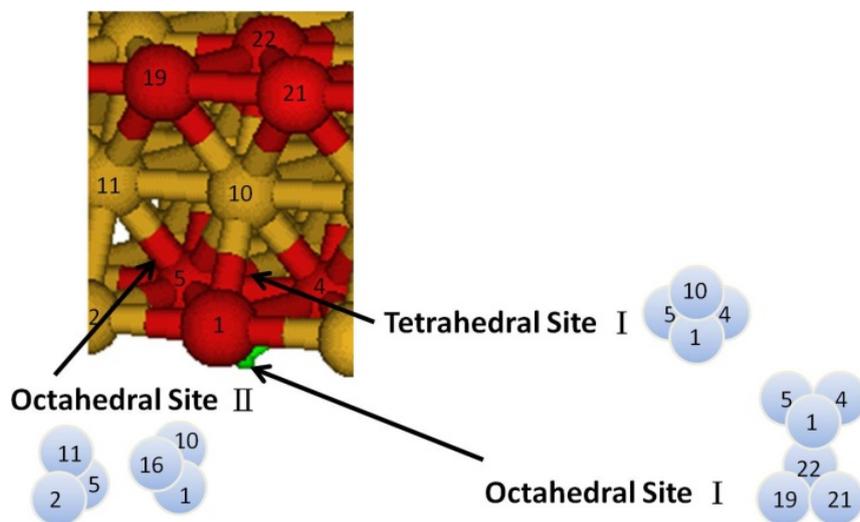


Fig. 5. H 原子在不同八面體和四面體位置圖.

Table 1 compares the energy difference for hydrogen at octahedral site II. The energy difference is pretty small and lies within the error. We observe similar results for the tetrahedral site, Pd in the atomic positions that form the tetrahedral site (atom 1, 4, 5, 10) has closer energies than Pd in other atomic positions like 19, 21, and 22. Based on these results we concluded the atoms that form either the octahedral site or tetrahedral site have greater influence on hydrogen at the interstitial site.

Hydrogen in Octahedral Site I (surrounded by 1, 4, 5, 19, 21, 22)				Hydrogen in octahedral site II (surrounded by 1, 2, 5, 10, 11, 16)				Hydrogen in tetrahedral site I (surrounded by 1, 4, 5, 10)			
case	description	E(eV)	rank(low to high)	case	description	E(eV)	Rank(low to high)	case	description	E(eV)	rank(low to high)
(a)	#10 is Pd	0.120	7	(a)	#10 is Pd	0.027	5	(a)	#10 is Pd	0.046	4
(b)	#1 is Pd	0.026	6	(b)	#1 is Pd	0.015	4	(b)	#1 is Pd	0.005	3
(c)	#4 is Pd	0.016	4	(c)	#4 is Pd	0.038	6	(c)	#4 is Pd	0*	1
(d)	#5 is Pd	0.025	5	(d)	#5 is Pd	0*	1	(d)	#5 is Pd	0.005	2
(e)	#19 is Pd	0*	1	(e)	#19 is Pd	0.040	7	(e)	#19 is Pd	0.101	5
(f)	#21 is Pd	0.005	2	(f)	#21 is Pd	0.014	2	(f)	#21 is Pd	0.104	6
(g)	#22 is Pd	0.005	3	(g)	#22 is Pd	0.014	3	(g)	#22 is Pd	0.104	7
(h)	all are Cu (ref)	1112.396	8	(h)	all are Cu (ref)	1112.279	8	(h)	all are Cu (ref)	1112.357	8

表一：理論模擬之 H 原子擴散能階值

對方的技術報告討論完後我們做了更進一步確認理論模擬之進度稍微超前實驗進度，因此 Caltech 所提供之訊息對我們未來三個月之實驗方面有很大的指引功效。