200840887

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號 96113137

※ 申請日期：96.4.13　　※IPC 分類：C25D 3/50 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

含鈀電鍍液及其應用/PALLADIUM-CONTAINING PLATING SOLUTION AND ITS USES

二、申請人：（共1人）

姓名或名稱：（中文/英文）

碧氫科技開發股份有限公司

GREEN HYDROTEC INC.

代表人：（中文/英文）雷游秀華/ REI EU, SHU HWA

住居所或營業所地址：（中文/英文）

333 桃園縣龜山鄉文明路 19-2 號/ 19-2, Wen-Ming Rd., Kweishang, Tao Yuan, Taiwan 333, R.O.C.

國　籍：（中文/英文）　中華民國 / TAIWAN, R.O.C.

三、發明人：（共4人）

姓　名：（中文/英文）

1. 陳世忠/ CHEN, SHIH CHUNG
2. 高玉玲/ KAO, YU LING
3. 雷敏宏/ REI, MIN HON
4. 蔡仁堂/ TSAI, LEN TANG

國　籍：（中文/英文）

均　中華民國 / TAIWAN, R.O.C.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關含鈀電鍍液與以電鍍法製備多孔性金屬載體之鈀或鈀合金膜之方法，可於多孔性金屬載體上提供高附著性之鈀或鈀合金膜，用於提供氫氣純化或合成用之觸媒反應器的鈀膜管件。

【先前技術】

有關鈀或鈀合金薄膜之製備，目前已知技術係以無電鍍法（electroless）、真空濺鍍（sputtering）、或冷軋法（cold-rolled）來進行。其中，有關在多孔性金屬載體上的鈀或鈀合金膜覆鍍，傳統上皆採用無電鍍法製程，如台灣專利公告第 I232888 號及美國專利第 6152987 號所教示。然而，無電鍍法係依賴化學還原後金屬微粒在基材上的物理吸附而附著鍍膜，鍍膜與多孔性金屬載體間的附著力不強，故所製備的鈀或鈀合金膜常在使用一段時間後，因溫度冷熱的變化而自多孔性金屬載體上剝落。再者，以製備鈀膜為例，無電鍍法必須重複多次（6～7 次以上）的沉積步驟，方能獲得具所欲厚度之鈀膜，其後再經熱處理（annealing）均勻化後才算完成。另一方面，當欲製備鈀合金膜時，因不易控制不同陽離子（如鈀離子，銅離子、及銀離子）之還原/沈積速度，故需利用多次單一離子還原沈積形成個別金屬層後，再於高溫下經過長時間的熱處理（annealing），以完成含二或多種金屬之合金化金屬層。此即，製備速度緩慢、附著力不強顯然為無電鍍法製備程序上的最大缺點。

除上述以無電鍍法提供於多孔性金屬載體上之鈀膜外，日本特許出願公開第 2002-119834 號與第 2002-153740 號則揭示以多孔性陶瓷為載體，以無電鍍法於其上提供鈀或鈀合金膜。由於多孔性陶瓷或玻璃載體的表面非常細緻，其孔隙屬奈米級之微孔（10

至 200 奈米），因此鈀或鈀合金膜之覆鍍封孔困難度相對較低，故可提供性質較佳之鍍覆膜。然而，奈米級的微孔載體材料價格昂貴，製造成本居高不下，使得其產品的競爭性不高。

有關以真空濺鍍法進行之鈀或鈀合金膜製備，因其所涉之真空設備與濺鍍靶材相當昂貴，且製造成本居高不下，故於市場上不具競爭力。

至於以冷軋法所進行之鈀或鈀合金膜製備，由於冷軋法必須設法將所得薄膜附著在多孔性載體上，所涉手續繁複且膜層附著力不堅牢、加工破損率亦高，故亦不具吸引力。

目前已知的鈀或鈀合金膜電鍍技術大多係應用於一般平整的載體上，主要以加工或修飾為目的；舉例言之，該平整表面上之電鍍鈀或鈀合金膜之技術通常係為防止如珠寶等飾品表面之氧化變色，或用於電子構件以幫助元件焊接性、減少接觸電阻及表面抗氧化，所形成之鍍膜厚度大約為 0.3 至 2 毫米，如美國專利第 4486274 號揭示者。然將此等已知電鍍技術所採用之鈀鹽鍍液配方應用於多孔性金屬載體之電鍍時，則無法獲得一緻密、無缺陷的鈀或鈀合金膜鍍層。事實上，所獲得之鍍膜上會遍布一些細孔，無法用以組裝純化提供高純度氫氣的純化元件。

據上，業界普遍存在得以較為簡易、省時且經濟之方式於多孔性金屬載體上形成具有所欲緻密性與氫氣滲透性之鈀或鈀合金膜的需求。

【發明內容】

本發明之一目的在於提供一種含鈀電鍍液，其係包含硫酸鈀、一活性傳導鹽、一錯合劑、及一緩衝劑。

本發明之另一目的在於提供一種於多孔性金屬載體上提供鈀或鈀合金膜之方法，其係包含：提供一多孔性金屬載體；以及使

用一含鈀電鍍液於該多孔性金屬載體上電鍍一鈀或鈀合金膜。其中，該含鈀電鍍液係包含一鈀鹽、一活性傳導鹽、一錯合劑、及一緩衝劑。

本發明之又一目的在於提供一種含鈀或鈀合金膜之複合體，其係包含一多孔性金屬基材；一媒介層，覆於該基材表面；以及一鈀或鈀合金膜，覆於該媒介層上。其中，該鈀或鈀合金膜於該複合體基材側之壓力高於該鈀或鈀合金膜側之壓力達 3 絕對大氣壓時仍實質上無剝離現象。

【實施方式】

本發明係提供一種含鈀電鍍液，其係包含硫酸鈀、一種活性傳導鹽、一種錯合劑、及一種緩衝劑。其中，電鍍液中之硫酸鈀含量為 2 至 200 克/升（以鈀計算），較佳為 5 至 50 克/升（以鈀計算）；活性傳導鹽之含量為 10 至 200 克/升，較佳為 70 至 150 克/升；錯合劑之含量為 10 至 150 克/升，較佳為 30 至 70 克/升；且緩衝劑之含量為使該電鍍液之 pH 值在 9 至 12，較佳為 10 至 11 者。

於本發明含鈀電鍍液中，活性傳導鹽係可提供導電離子，增加鍍液之導電度，以提高鈀或鈀合金膜的沉積效率與品質。適用之活性傳導鹽包括可提供硫酸根離子之化合物，亦可採用選自以下群組之化合物：IA 族金屬之鹽類、銨鹽、及其組合。其中，當以可提供硫酸根離子之化合物作為活性傳導鹽時，一方面可以增加鍍浴的導電度，另一方面亦可幫助低溶解度之硫酸鈀溶解，以增加鍍浴中之鈀濃度，進一步提高導電效率。舉例言之（但不以此為限），本發明所用活性傳導鹽可選自以下群組：氯化鈉、氯化鉀、硫酸鈉、硫酸銨、氯化銨、硫代硫酸鈉、硫代硫酸銨、檸檬酸銨、及其組合。較佳地，係選用硫酸銨作為活性傳導鹽。

如一般熟習此項技術者所知，添加錯合劑之目的主要係為增加電鍍系統的穩定性。一般而言，可用於本發明中之錯合劑係選自以下群組：硼酸、磷酸鹽、次磷酸鹽、硝酸鹽、酒石酸鹽、檸檬酸鹽、乙二胺四乙酸鹽（ethylenediaminetetracetate，EDTA）、及其組合。其中，通常使用之乙二胺四乙酸鹽為乙二胺四乙酸之 IA 族金屬鹽及/或 IIA 族金屬鹽。舉例言之（但不以此為限），可採用選自以下群組之錯合劑：硼酸、磷酸鈉、磷酸氫鈉、次磷酸氫鈉、硝酸鈉、硝酸鉀、酒石酸鉀鈉、檸檬酸鈉、檸檬酸鉀、檸檬酸銨、乙二胺四乙酸二鈉鹽（$EDTA\text{-}Na_2$）、乙二胺四乙酸四鈉鹽（$EDTA\text{-}Na_4$）、乙二胺四乙酸二鉀鹽（$EDTA\text{-}K_2$）、乙二胺四乙酸三鉀鹽（$EDTA\text{-}K_3$）、乙二胺四乙酸鎂鹽（EDTA-Mg）、及其組合；較佳係選自硝酸鉀、檸檬酸銨、乙二胺四乙酸二鈉鹽（$EDTA\text{-}Na_2$）、乙二胺四乙酸四鈉鹽（$EDTA\text{-}Na_4$）、及其組合。

本發明含鈀電鍍液中之緩衝劑係用以降低鈀的沉積速率；具體言之，鈀金屬乃一貴重金屬，其標準還原電位高達 0.997 伏特（即，其還原反應相當快）。是以，為控制整個電鍍製程，通常係於電鍍液中添加緩衝劑以減緩鈀金屬的還原反應，使其於載體上形成均勻的鈀或鈀合金膜。一般而言，氫氧根離子均可達所欲之緩衝效果，故合宜之氫氧化物皆可用作本發明之緩衝劑。舉例言之（但不以此為限），可採用選自以下群組之氫氧化物為本發明含鈀電鍍液之緩衝劑：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨、及其組合。較佳地，係於本發明電鍍液中使用氫氧化銨。

除上述成分外，可視需要另於本發明含鈀電鍍液中添加硫酸，以幫助硫酸鈀溶解。於此，硫酸之添加量係與硫酸鈀用量有關。一般而言，硫酸之添加量為使每公升電鍍液含有約 0.2 至 4 莫耳之硫酸，較佳為約 0.5 至 2 莫耳之硫酸。

本發明含鈀電鍍液亦可用於電鍍沉積鈀合金膜，於此，係於含鈀電鍍液中進一步包含對應金屬（第二金屬）之鹽類，例如：

銅鹽、銀鹽、金鹽、鎳鹽、鉑鹽、銦鹽、及其組合。其中，該第二金屬之鹽類的含量隨該第二金屬種類之不同而有所變動。於本發明之一具體實施態樣中，係於鈀電鍍液中另含銅鹽，以提供鈀銅合金膜；於此，可採用如硫酸銅或氯化銅之銅鹽，其使用量可為使銅之量在每公升鍍液約 0.2 至 100 克之範圍。於添加第二金屬鹽之情況下，上述錯合劑除可增加鍍液的穩定性外，亦可與還原電位較高（或較低）的金屬形成錯合物，將其標準還原電位降低（或提高），拉近兩種金屬的還原電位，以共同沉積於載體表面，形成均勻的鈀合金膜。

本發明另提供一種於多孔性金屬載體上提供一鈀或鈀合金膜之方法，其係包含：

提供一多孔性金屬載體；以及

以一含鈀電鍍液於該多孔性金屬載體上電鍍一鈀或鈀合金膜，該含鈀電鍍液係包含：

一種鈀鹽，含量為 2 至 200 克/升（以鈀計算）；

一種活性傳導鹽，含量為 10 至 200 克/升；

一種錯合劑，含量為 10 至 150 克/升；以及

一種緩衝劑，含量為使鍍液之 pH 值在 9 至 12。

根據本發明方法，可使用任何多孔性金屬載體，例如（但不限於）鐵、鐵合金、銅、銅合金、鎳、鎳合金、及其組合，較佳係使用鐵合金。基於經濟效益上考量，最佳係採用屬於鐵合金之多孔性不鏽鋼為電鍍載體。

於本發明方法中，該鈀或鈀合金膜之電鍍操作係於 0.01 至 1.5 A/dm^2，較佳於 0.2 至 1.0 A/dm^2 範圍內之電流密度進行，且同時控制鈀電鍍浴之溫度於攝氏 40 至 70 度，較佳 40 至 60 度。此外，可視需要於電鍍期間轉動該金屬載體，其轉動速度一般係不高於 1000 rpm。

除硫酸鈀以外，本發明電鍍方法亦可採用選自以下群組之鈀鹽：二氯四銨鈀、氯化銨鈀、氯化鈀、及其組合。電鍍液中之鈀鹽含量為每公升鍍液，以鈀計，2 至 200 克，較佳 5 至 50 克。至於活性傳導鹽、錯合劑及緩衝劑之種類及用量，可參考前述關於本發明含鈀電鍍液之內容，於此不再贅述。

於本發明方法之電鍍鈀或鈀合金膜之步驟中，可使用含單一鈀鹽或二或多種鈀鹽之電鍍液以進行一或多次電鍍處理而達成。此外，亦可於該多次電鍍處理中使用含相同或不同鈀鹽之電鍍液來進行。舉例言之，可先以含硫酸鈀為鈀鹽之電鍍液進行第一電鍍處理，於載體上鍍覆一薄層鈀膜，接著再以含氯化鈀為鈀鹽之電鍍液進行一後續之鍍覆處理，以提供具所欲總厚度之鈀膜。於此，由於氯化鈀之價格較為便宜，故以前述兩階段方式提供所欲鍍膜，可節省電鍍鈀或鈀合金膜之成本。於此，亦可先以含氯化鈀為鈀鹽之電鍍液進行第一電鍍處理，再以含硫酸鈀為鈀鹽之電鍍液進行後續之鍍覆處理。此外，可以任何合宜之方式來進行該第二鍍覆處理，如電鍍法、無電電鍍法、真空濺鍍法或冷軋法等。

於電鍍鈀或鈀合金膜之過程中，鈀離子於陰極處接受電子形成鈀金屬而沉積於載體上，陰極同時亦會有氫氣產生，此將致使氫氣與鈀共同沉積於載體上，導致所得含鈀鍍層容易產生脆裂。為避免前述因氫氣所致之脆裂現象，可於鈀或鈀合金電鍍過程中在電鍍液產生擾流，以降低或避免氫氣之干擾。可採用任何合宜之手段以產生該擾流，舉例言之（但不以此為限），可如前述轉動多孔性金屬載體，及/或藉由水流攪拌、空氣攪拌、陰極攪拌、或超音波攪拌等攪拌操作而達成所需擾流。於此，經發現，當採用轉動多孔性金屬載體之方式以產生擾流時，在同一電流密度條件下，載體的轉速越高，所得鈀或鈀合金電鍍層的品質越好，即膜層的晶格結構越緻密。根據本發明，該金屬載體之轉速一般係不高於 1000 rpm，較佳係控制在 100 至 500 rpm 範圍內。

於本發明方法中，可視需要於電鍍之前先對該多孔性金屬載體進行一些前置處理，例如脫脂、焊接與整平。具體言之，目前市面上所購得的多孔性金屬載體，表面上幾乎都沾有油污，此將隔離電鍍液與載體而影響電鍍的效果，使所得鍍層因此出現鼓泡、起皮或剝落等現象。為免除該現象，一般可利用有機溶劑（例如甲苯或丙酮）清洗多孔性金屬載體內外的油污，進行脫脂處理。在脫脂處理之後，可視需要以機械性方式研磨該多孔性金屬載體，例如利用 600 號砂紙，以去除該金屬載體製備時因粉末冶金程序時所產生的加工硬化層與燒結時所產生的氧化層。

此外，可視需要於進行本發明電鍍鈀或鈀合金膜之步驟前，先覆鍍一媒介層於該多孔性金屬載體之上。細言之，使用媒介層一方面可使多孔性金屬載體的孔洞縮小，即填充孔洞逐漸形成平整的載體表面，利於獲得緻密度佳的鈀或鈀合金膜；另一方面，媒介層可提高鈀或鈀合金膜與多孔性金屬載體間的附著力，預防剝離的現象，延長鈀或鈀合金膜的使用壽命。舉例言之（但不此以為限），可以選自以下群組之物料以提供該媒介層：鎳、銅、銀、金、鉑、及其組合，該媒介層較佳係由鎳組成。於此，亦可依情況重複二或多次的媒介層電鍍步驟，並可視需要於電鍍過程中在電鍍液產生擾流，以避免所形成之氫氣干擾媒介層之電鍍程序。關於媒介層技術的使用，刊載於 *Journal of Catalysis*, 170, 1997, p. 181, Renouprez, 1 J. F. 等人所著之文章、刊載於 *Journal of Membrane Science*, 153, 1999, p. 163 Seung-Eun Nam 等人所著之文章、刊載於 *Journal of Membrane Science*, 170, 2000, p. 91 Seung-Eun Nam 等人所著之文章、及刊載於 *Journal of Membrane Science*, 192, 2001, p. 177 Seung-Eun Nam 等人所著之文章皆有所著墨，該等文章之全文併於此處以供參考。

以鎳形成媒介層為例，說明可用於本發明之媒介層電鍍程序的一種實施態樣。於此，多孔性金屬載體在經過前處理之後，置入預鍍鎳的鍍槽中；其中，鍍浴溫度係攝氏 30 至 50 度；載體轉

速為 500 rpm；電流為 5 至 10 A/dm^2，較佳為 7 至 10 A/dm^2；電鍍時間約 3 至 6 分鐘，較佳係 4 至 5 分鐘。之後，水洗（例如超音波水洗）該經預鍍鎳的多孔性金屬載體，再將其置入鍍鎳槽中進行第二次鍍鎳程序；其中，鍍浴溫度係攝氏 30 至 50 度；載體轉速為 500 rpm；電流為 2 至 6 A/dm^2，較佳為 4 至 6 A/dm^2；電鍍時間約為 3 至 7 分鐘，較佳為 5 至 7 分鐘。之後，經過多次水洗步驟、再烘乾即得到覆鍍媒介層之多孔性金屬載體。

於將本發明電鍍方法應用於如氫氣純化所需管件之提供時，可於脫脂處理之後，視需要地利用如氬銲等合宜方式將該多孔性金屬載體的兩端與純化設備之其他金屬管配件接合。再對該多孔性金屬載體的表面進行如前述之機械式研磨，以除去該金屬載體製備時因粉末冶金程序所產生的加工硬化層與燒結過程所產生的氧化層，且去除因前述焊接所留下的痕跡，確保多孔性金屬載體表面的整平，提高後續電鍍的效果。接著，以水清洗整平後的多孔性金屬載體，即可供後續電鍍使用。

第 1 圖顯示以本發明方法於多孔性金屬載體上提供一鈀或鈀合金膜之一實施態樣。如第 1 圖所示，多孔性金屬載體係先經脫脂、管件焊接及表面整平等前置處理步驟，於水洗以及視需要之烘乾後，再經預鍍鎳、水洗、鍍鎳、水洗、及視需要之烘乾等處理，最後進行電鍍鈀、水洗、及乾燥，提供由多孔性金屬載體與鈀膜所組合成之金屬管件。

因此，本發明另提供一含鈀或鈀合金膜之複合體，其係包含：

一多孔性金屬基材；

一媒介層，覆於該基材表面；以及

一鈀或鈀合金膜，覆於該媒介層上，

其中，該鈀或鈀合金膜於該複合體基材側之壓力高於該鈀或鈀合金膜側之壓力達 3 絕對大氣壓時，仍實質上無剝離現象；較佳係達 5 絕對大氣壓，更佳達 10 絕對大氣壓時，仍實質上無剝離現象。

於本發明複合體中，該多孔性金屬基材係如前述，可選自鐵、鐵合金、銅、銅合金、鎳、鎳合金、及其組合，較佳係使用鐵合金，且基於經濟效益上考量以採用屬鐵合金之不鏽鋼為最佳。該介於基材與鈀或鈀合金膜間之媒介層則可由選自以下群組之物料所組成：鎳、銅、銀、金、鉑、及其組合，其中，當以不鏽鋼為基材時，較佳係採用鎳以提供該媒介層。

利用本發明含鈀電鍍液及電鍍法製備多孔性金屬載體上之鈀或鈀合金膜時，相較於以往相當耗時之無電鍍鈀膜製備方式，可縮短約 10 倍的製備時間，大幅提昇製備速度，且無須熱處理程序。此外，相較於已知無電鍍法所提供者，本發明電鍍法所提供之鈀或鈀合金膜之晶粒較為細緻，於應用在氫氣純化元件時，所提供之氫氣滲透性毫不遜色於無電鍍法所製得者。再者，傳統鈀或鈀合金膜會有氫脆性的問題，於此，經發現，本發明之鈀或鈀合金膜，在低溫及高溫下皆未發生氫脆現象，具較高應用性。關於傳統鈀或鈀合金膜之氫脆性問題乃涉及鈀與氫氣間之相變，其相關細節可參考刊載於 *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 21, No. 6, pp. 461-464, 1996，F. A. Lewis 所著之文章、刊載於 *Electrochimica Acta.*, Vol. 41, No. 6, pp. 843-844, 1996，Tea-Hyun Yang 等人所著之文章、及刊載於 *Progress in Surface Science*, Vol. 48, Nos. 1-4, pp. 3-14, 1995，E. Nowicka 等人所著之文章，該等文章內容併於此處以供參考。

茲以下列具體實施態樣以進一步例示說明本發明。

實施例

實例 1（硫酸鈀電鍍液系統）

A. 多孔性不鏽鋼載體之前處理

將多孔性不鏽鋼管材以甲苯與丙酮清洗、脫脂後，鋸切 15 公分長度與普通金屬管材架設於自動轉動型焊接機，通入 8 毫升/分鐘的氬氣於管內，利用氬銲焊接成電鍍鈀膜所需的載體。焊接後之載體利用 600 號砂紙以機械拋光方式對多孔性不鏽鋼載體及其與普通管材焊接點部位進行整平，機械拋光後再經過超音波水洗，置於攝氏 150 度的烘箱內烘乾。此時先利用 1 絕對大氣壓之氦氣由載體內往外測試氣體通過之流量，其數值約為 20 升/分鐘。

B. 媒介層之電鍍

預電鍍的載體部分，其暴露面積為 50 平方公分。將經處理載體置入預鍍鎳鍍槽內（半徑 120 公分，高度 200 公分），預鍍槽內含有 2 公升的鍍浴，鍍浴成分與電鍍參數係如表 1 所示。其中，預電鍍鎳之載體部分，其暴露面積為 50 平方公分。預鍍一鎳層於載體上後，經過超音波水洗，再將具有預鍍鎳之載體置入鍍鎳槽中（半徑 120 公分，高度 200 公分），鍍鎳槽內含 2 公升鍍浴，鍍浴成分與電鍍參數係如表 2 所示。經多次水洗，置於攝氏 150 度的烘箱內烘乾後，再以 1 絕對大氣壓之氦氣由載體內往外測試氣體通過之流量，其數值約為 4 升/分鐘。

表 1

鍍浴成分	每升含量	電鍍參數	
氯化鎳	220 克	溫度	50 °C
硼酸	40 克	時間	5 分鐘
濃鹽酸	60 毫升	電流密度	10 A/dm^2
		載體轉速	500rpm

表 2

鍍浴成分	每升含量	電鍍參數	
硫酸鎳	350 克	溫度	50 °C
硫酸銨	100 克	時間	7 分鐘
硼酸	40 毫升	電流密度	6 A/dm^2
濃硫酸	50 毫升	載體轉速	500rpm

C. 電鍍鈀膜

將所得該含鎳媒介層之載體置入電鍍鈀鍍浴槽中（半徑 120 公分，高度 200 公分），槽內含 2 公升鍍浴，鍍浴成分與電鍍參數如表 3 所示。電鍍後再經多次水洗，完成品置於 150℃的烘箱內乾燥。最後，可於多孔性不鏽鋼載體上得到晶格結構緻密之鈀膜。

表 3

鍍浴成分	每升含量	電鍍參數	
硫酸鈀	5 克	溫度	50 °C
硫酸銨	100 克	時間	2-2.5 小時
濃硫酸	70 毫升	電流密度	0.3 A/dm^2
硝酸鉀	20 克	載體轉速	500 rpm
EDTA-Na_2	30 克		
氫氧化銨	調整 pH 值至 10-11		

實例 2（載體轉速試驗）

重複實例 1 中 A 至 C 之操作條件與步驟，但設定電鍍鈀之電流密度為 1A/dm^2，且於 10 rpm、50 rpm、100 rpm、200 rpm 及 500 rpm 之載體轉速進行鈀電鍍。製得鈀膜之後，利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察所得鈀膜結構。第 2 圖係分別顯示在 10 rpm(A)、50 rpm（B）、100 rpm（C）、200 rpm（D）及 500 rpm（E）之載體轉速下所得鈀膜的 SEM 圖，可發現於同樣密度條件下，高載體轉速可製得相對緻密的鈀膜。

實例 3（氯化鈀電鍍液系統）

以相同於實例 1 中 A 至 C 之步驟進行鈀膜之電鍍，但採用如表 4 所示之鍍液成份與電鍍參數。

表 4

鍍浴成分	每升含量	電鍍參數	
氯化鈀	5 克	溫度	50 °C
硫酸銨	100 克	時間	2-2.5 小時
濃硫酸	70 毫升	電流密度	0.3 A/dm^2
硝酸鉀	20 克	載體轉速	50rpm
EDTA-Na_2	30 克		
氫氧化銨	調整 pH 值至 10-11		

實例 4（鈀銅合金膜之製備）

以相同於實例 1 中 A 至 C 之步驟進行鈀合金膜之電鍍，但採用如表 5 所示鍍液成份與電鍍參數。製得鈀合金膜之後，利用掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察所得鈀合金膜之結構，如第 3A 圖所示；另以能量色散 X 射線光譜儀（Energy Dispersive X-ray spectrometer，EDX）進行鈀合金膜之成份分析，結果如第 3B 圖所示。

表 5

鍍浴成分	每升含量	電鍍參數	
硫酸鈀	5 克	溫度	40 °C
硫酸銅	2 克	時間	2-2.5 小時
檸檬酸銨	100 克	電流密度	0.5 A/dm^2
濃硫酸	70 毫升	載體轉速	100rpm
EDTA-Na_2	30 克		
氫氧化銨	調整 pH 值至 10-11		

實例 5（依序使用不同電鍍液進行電鍍）

重複實例 1 中 A 至 C 之步驟，以表 3 所列鍍浴配方及電鍍條件電鍍鈀膜於多孔性金屬載體上，惟電鍍時間改為 30 分鐘。接著，取出所得載體並以去離子水清洗多次，再以表 4 所列鍍浴配方及電鍍條件電鍍該所得載體。製得鈀膜之後，利用掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察所得鈀膜之結構，如第 4 圖所示。

實例 6（氦氣滲透試驗）

室溫下，以 4 絕對大氣壓氦氣通入實例 1 所得之含有鈀膜之多孔性金屬載體管件（以下簡稱為「膜管」）的內側，並將其置於水浴中，觀察膜管緻密程度，發現氦氣並無法經由膜管由內部滲透至外部，表示此膜管可承受氦氣的內壓力為 4 絕對大氣壓。

實例 7（氫氣滲透試驗）

利用第 5 圖所示之裝置，將該實例 1 所得之膜管(2)置於一套管式反應器(3)中。室溫下，以氫氣經氣體進料口(1)通入反應器(3)中，並開啟膜管外側出口(5)，使反應器內部充滿氫氣。爾後關閉膜管外側出口(5)，使反應器開始背壓，待壓力到達 10 絕對大氣壓時，經膜管內側出口(4)觀察是否會有氫氣經由膜管的孔洞滲透至膜管內側，實驗結果發現，並無氫氣自反應器(3)經由膜管(2)滲透至膜管內側，表示膜管(2)在外壓 10 絕對大氣壓以下可安全承受氫氣的外壓力。

實例 8（氫氣滲透試驗）

同樣地，使用第 5 圖之裝置及實例 1 所得之膜管(2)，在室溫下，將氫氣經過氣體進料口(2)通入反應器(3)中，並開啟膜管外側

出口(5)，使反應器(3)內部充滿氫氣。爾後以 2.5 °C /分鐘的升溫速度，將反應器(3)由室溫升溫至 380 °C。將進料氣體改為工業級氫氣，並等待氫氣將反應器(3)內的殘存氫氣趕離反應器(3)，爾後調整膜管外側出口(5)處的調壓閥(7)，使反應器壓力維持 5 絕對大氣壓，此時氫氣會藉由壓力差的不同，滲透過膜管(2)至膜管內側出口(4)，量測此時氫氣滲透量為 727 毫升/分鐘。調整膜管外側出口(5)處之調壓閥(7)，使反應器(3)之壓力維持在 10 絕對大氣壓，量測此時氫氣滲透量為 1481 毫升/分鐘。結果顯示，本發明所製得之鈀膜具有良好的氫氣滲透率。

實例 9（氫脆試驗）

將焊接好之多孔性不鏽鋼管材利用 600 號砂紙進行機械拋光，接著將該管材置入 10 莫耳鹽酸中 3 至 5 分鐘，再以去離子水清洗。之後，將所得管材浸於氯化錫敏化液中 5 分鐘，再依序浸於去離子水中 2 分鐘、氯化鈀活化液中 5 分鐘及去離子水中 2 分鐘，重複上述步驟 10 次。完成後，將經活化管材浸於無電鍍鍍浴中（該鍍浴成分包含氯化銨鈀及還原劑聯胺（hydrazine）），以獲得經無電鍍法製備之具鈀膜之多孔性不鏽鋼管件（下文簡稱「無電鍍鈀膜管件」）。

於室溫下，取該無電鍍鈀膜管件與本發明實例 1 所得之管件進行氫脆性實驗。首先，將無電鍍鈀膜管件內通入 3 絕對大氣壓的氫氣，如第 6 圖所示，無電鍍鈀膜已經產生氫脆，並發生剝離現象。接著，將本發明電鍍鈀膜管件內分別通入 3 絕對大氣壓、5 絕對大氣壓及 10 絕對大氣壓之氫氣，結果發現均無氫脆現象產生。

之後，將操作溫度提高到鈀的相變溫度附近，即 250 至 300 °C 間；再將本發明電鍍鈀膜管件內分別通入 3 絕對大氣壓、5 絕對大氣壓及 10 絕對大氣壓進行測試。結果發現，於此相變化溫度下，

經過 600 小時後，本發明電鍍鈀膜才徐徐的發生氣體洩漏情況但仍無剝離現象，如第 7 圖所示。

實例 10（純化氫氣試驗）

此實例同樣是利用第 5 圖之裝置及實例 1 所得之膜管(2)進行試驗，首先調整膜管外側出口(5)處之調壓閥(7)，使反應器(3)壓力維持常壓，並以含有 75%氫氣與 25%二氧化碳的混合氣體為進料氣體，以此實驗觀察膜管(2)可獲得的氫氣純度。持續將該混合氣體通入反應器(3)內，接著調整膜外側出口(5)處之調壓閥(7)，使反應器(3)內壓力維持於 5 絕對大氣壓，此時藉由壓力差的作用，反應器(3)中的氫氣會滲透過膜管(2)至膜管內側出口(4)。經測量發現，此時膜管(2)外測出口端氫氣流量為 326 毫升/分鐘，氫氣純度高於 99.997 % （其中 CO、CO_2 及 CH_4 之濃度皆小於 10 ppm），膜管外側出口(5)流量為 465 毫升/分鐘，氫氣含量由原先的來源氣體中之 75%降低為 57.5%，相當於 55%的氫氣回收率。

之後，再調整膜管外側出口(5)處之調壓閥(7)，使反應器(3)內壓力維持於 10 絕對大氣壓，此時藉由壓力差的作用，反應器(3)中的氫氣會滲透過鈀膜至膜管內側出口(4)，經量測發現，此時滲透端氫氣流量為 649 毫升/分鐘，氫氣純度高於 99.997 %（其中 CO、CO_2 及 CH_4 之濃度皆小於 10 ppm），膜管外側出口(5)流量為 794 毫升/分鐘，氫氣含量由原先的來源氣體 75%降低為 54.6%，相當於 60%的氫氣回收率。

實例 11

如第 8 圖所示，將水蒸氣重組反應器(8)與鈀膜管反應器(9)（包含實例 1 所得之膜管）串聯。以 2.5 °C /公分的升溫速率，將水蒸氣重組反應器(8)由室溫升至 280 °C，鈀膜管反應器(9)由室溫

升至 350°C。升溫時，以氫氣通入反應器作為保護氣體。待溫度升至設定溫度後，以泵(10)進料甲醇與水的混合液體，使甲醇與水於水蒸氣重組反應器(8)區反應生成氫氣與二氧化碳，此混合氣體在流經鈀膜管反應器(9)純化區，進行氫氣純化分離。控制調壓閥(12)，使鈀膜管反應器(9)內壓力維持 10 絕對大氣壓。此時可得氫氣滲透量為 30 升/小時，氫氣純度為 99.95%。

上述之實施例僅用來例示說明本發明之實施態樣，以及闡釋本發明之技術特徵，並非用來限制本發明之保護範疇。任何熟悉此技術者可輕易完成之改變或均等性之安排均屬於本發明所主張之範圍，本發明之權利保護範圍應以下述之申請專利範圍為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示一種根據本發明以電鍍法製備多孔性金屬載體之鈀膜之方法的流程圖；

第 2 圖係根據本發明於不同載體轉速下電鍍鈀膜之電子顯微鏡圖（A：10rpm，B：20 rpm，C：50 rpm，D：100 rpm，E：500 rpm）；

第 3A 圖係根據本發明電鍍鈀合金膜之電子顯微鏡圖；

第 3B 圖係根據本發明電鍍鈀合金膜之成份分析結果；

第 4 圖係根據本發明之兩階段式電鍍鈀膜之電子顯微鏡圖；

第 5 圖係顯示一種鈀膜套管反應器之示意圖；

第 6 圖係顯示習知無電鍍鈀膜之氫脆性測試結果之照片；

第 7 圖係顯示本發明電鍍鈀膜之氫脆性測試結果之照片；以及

第 8 圖係顯示一種利用本發明鈀膜之反應器之示意圖。

【主要元件符號說明】

1	氣體進料口
2	鈀膜管
3	反應器
4	膜管內側出口
5	膜管外側出口
6	壓力錶
7	調壓閥
8	水蒸氣重組反應器
9	鈀膜管反應器
10	泵
11	進料槽
12	尾端調壓閥
13	氣體出口
14	溫度控制器

五、中文發明摘要：

一種含鈀電鍍液與一種於多孔性金屬載體上提供一鈀或鈀合金膜之方法。本發明利用電鍍方式製備以多孔性金屬為載體之鈀或鈀合金膜，可縮短製程時間及簡化製備程序；同時，本發明所製得之鈀或鈀合金膜，展現優異的緻密度及良好的氫脆抗性，具有高度之應用性。

六、英文發明摘要(發明名稱：PALLADIUM-CONTAINING PLATING SOLUTION AND ITS USES)：

A palladium-containing electroplating solution and a method for providing a palladium or palladium alloy membrane on a porous metal support are provided. The subject invention utilizes the electroplating to manufacture a palladium or palladium alloy membrane supported on a porous metal to decrease the preparation time and simplify the preparation procedure. Moreover, the palladium or palladium alloy membrane prepared by the subject invention exhibits excellent compactness and good resistance to the hydrogen embrittlement, and has a high applicability.

十、申請專利範圍：

1. 一種含鈀電鍍液，其係包含：
   硫酸鈀，含量為 2 至 200 克/升（以鈀計算）；
   一種活性傳導鹽，含量為 10 至 200 克/升；
   一種錯合劑，含量為 10 至 150 克/升；以及
   一種緩衝劑，含量為使該電鍍液之 pH 值在 9 至 12。

2. 如請求項 1 之電鍍液，其係包含 5 至 50 克/升之硫酸鈀（以鈀計算）、70 至 150 克/升之活性傳導鹽、30 至 70 克/升之錯合劑、以及含量為使該電鍍液之 pH 值在 10 至 11 之緩衝劑。

3. 如請求項 1 之電鍍液，其中該活性傳導鹽係選自可提供硫酸根離子之化合物。

4. 如請求項 1 之電鍍液，其中該活性傳導鹽係選自以下群組：IA 族金屬之鹽類、銨鹽、及其組合。

5. 如請求項 1 之電鍍液，其中該活性傳導鹽係選自以下群組：氯化鈉、氯化鉀、硫酸鈉、硫酸銨、氯化銨、硫代硫酸鈉、硫代硫酸銨、檸檬酸銨、及其組合。

6. 如請求項 1 之電鍍液，其中該活性傳導鹽係選自硫酸銨。

7. 如請求項 1 之電鍍液，其中該錯合劑係選自以下群組：硼酸、磷酸鹽、次磷酸鹽、硝酸鹽、酒石酸鹽、檸檬酸鹽、乙二胺四乙酸鹽、及其組合。

8. 如請求項 1 之電鍍液，其中該錯合劑係選自以下群組：硼酸、磷酸鈉、磷酸氫鈉、次磷酸氫鈉、硝酸鈉、硝酸鉀、酒石酸鉀鈉、檸檬酸鈉、檸檬酸鉀、檸檬酸銨、乙二胺四乙酸二鈉鹽（EDTA-Na_2）、乙二胺四乙酸四鈉鹽（EDTA-Na_4）、乙二胺四乙酸二鉀鹽（EDTA-K_2）、乙二胺四乙酸三鉀鹽（EDTA-K_3）、乙二胺四乙酸鎂鹽（EDTA-Mg）、及其組合。

9. 如請求項 1 之電鍍液，其中該錯合劑係選自以下群組：硝酸鉀、檸檬酸銨、乙二胺四乙酸二鈉鹽（EDTA-Na_2）、乙二胺四乙酸四鈉鹽（EDTA-Na_4）、及其組合。

10. 如請求項 1 之電鍍液，其中該緩衝劑係一氫氧化物。

11. 如請求項 1 之電鍍液，其中該緩衝劑係選自以下群組：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨、及其組合。

12. 如請求項 1 之電鍍液，其中該緩衝劑係氫氧化銨。

13. 如請求項 1 之電鍍液，其進一步含有硫酸。

14. 如請求項 13 之電鍍液，其中硫酸的添加量為使每公升電鍍液含有 0.2 至 4 莫耳之硫酸。

15. 如請求項 1 之電鍍液，其另包含一異於硫酸鈀之第二金屬鹽。

16. 如請求項 15 之電鍍液，其中該第二金屬鹽係選自以下群組：銅鹽、銀鹽、金鹽、鎳鹽、鉑鹽、銦鹽、及其組合。

17. 如請求項 15 之電鍍液，其中該第二金屬鹽係銅鹽，選自以下群組：硫酸銅、氯化銅、及其組合。

18. 如請求項 17 之電鍍液，該銅鹽之含量為使每公升電鍍液含 0.2 至 100 克之銅。

19. 一種於多孔性金屬載體上提供一鈀或鈀合金膜之方法，其係包含：

提供一多孔性金屬載體；以及

以一含鈀電鍍液於該多孔性金屬載體上電鍍一鈀或鈀合金膜，該含鈀電鍍液係包含：

一種鈀鹽，含量為 2 至 200 克/升（以鈀計算）；

一種活性傳導鹽，含量為 10 至 200 克/升；

一種錯合劑，含量為 10 至 150 克/升；以及

一種緩衝劑，含量為使該電鍍液之 pH 值在 9 至 12。

20.如請求項 19 之方法，其中該多孔性金屬載體之材質係選自以下群組：鐵、鐵合金、銅、銅合金、鎳、鎳合金、及其組合。

21.如請求項 19 之方法，其中該多孔性金屬載體之材質係不鏽鋼。

22.如請求項 19 之方法，其中該電鍍步驟係於攝氏 40 至 70 度之鍍液溫度下進行。

23.如請求項 19 之方法，其中該電鍍步驟係於 0.01 至 1.5 A/dm^2 之電流密度下進行。

24.如請求項 19 之方法，其中該電鍍步驟係於 0.2 至 1.0 A/dm^2 之電流密度下進行。

25.如請求項 19 之方法，其中係於進行該電鍍步驟時，同時轉動該金屬載體。

26.如請求項 25 之方法，其中該金屬載體之轉速係不高於 1000 rpm。

27.如請求項 25 之方法，其中該金屬載體之轉速為 100 至 500 rpm。

28.如請求項 19 之方法，其中該鈀鹽係選自以下群組：硫酸鈀、二氯四銨鈀、氯化銨鈀、氯化鈀、及其組合。

29.如請求項 19 之方法，其中係於該電鍍步驟之前，先於該金屬載體上鍍覆一媒介層。

30.如請求項 29 之方法，其中該媒介層係由選自以下群組之物料所組成：鎳、銅、銀、金、鉑、及其組合。

31.如請求項 29 之方法，其中該媒介層係一鎳層。

32.如請求項19之方法，其中該電鍍步驟係一兩階段電鍍步驟。

33.如請求項32之方法，其中該兩階段電鍍步驟之一係使用硫酸鈀為鈀鹽，另一則使用氯化鈀為鈀鹽。

34.一種含鈀或鈀合金膜之複合體，其係包含：

一多孔性金屬基材；

一媒介層，覆於該基材表面；以及

一鈀或鈀合金膜，覆於該媒介層上，

其中，該鈀或鈀合金膜於該複合體基材側之壓力高於該鈀或鈀合金膜側之壓力達3絕對大氣壓時，仍實質上無剝離現象。

35.如請求項34之複合體，其中該多孔性金屬基材之材質係選自以下群組：鐵、鐵合金、銅、銅合金、鎳、鎳合金、及其組合。

36.如請求項34之複合體，其中該多孔性金屬基材之材質係不鏽鋼。

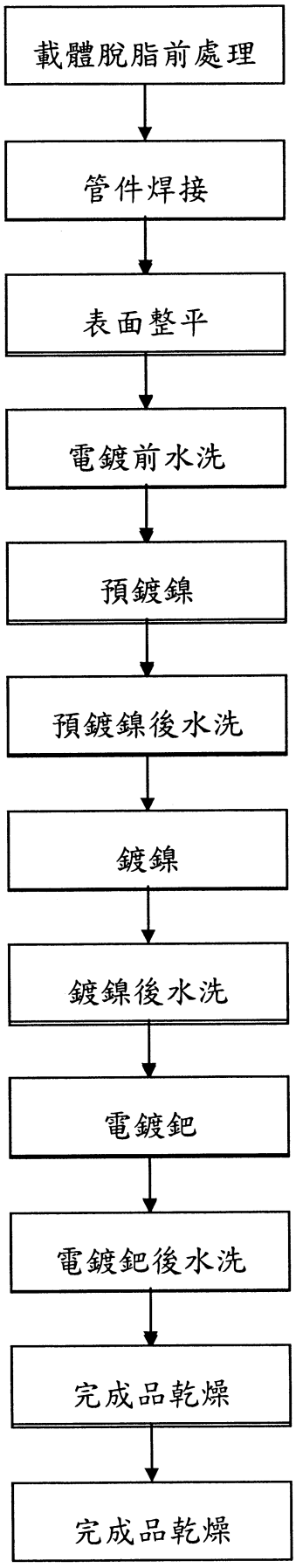
37.如請求項34之複合體，其中該媒介層係由選自以下群組之物料所組成：鎳、銅、銀、金、鉑、及其組合。

38.如請求項34之複合體，其中該媒介層係由鎳所組成。

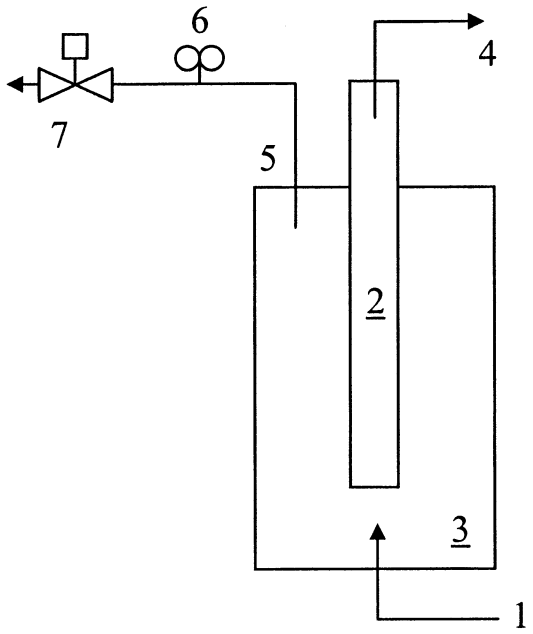
39.如請求項34之複合體，其中該鈀或鈀合金膜於該複合體基材側之壓力高於該鈀或鈀合金膜側之壓力達5絕對大氣壓時，仍實質上無剝離現象。

40.如請求項34之複合體，其中該鈀或鈀合金膜於該複合體基材側之壓力高於該鈀或鈀合金膜側之壓力達10絕對大氣壓時，仍實質上無剝離現象。

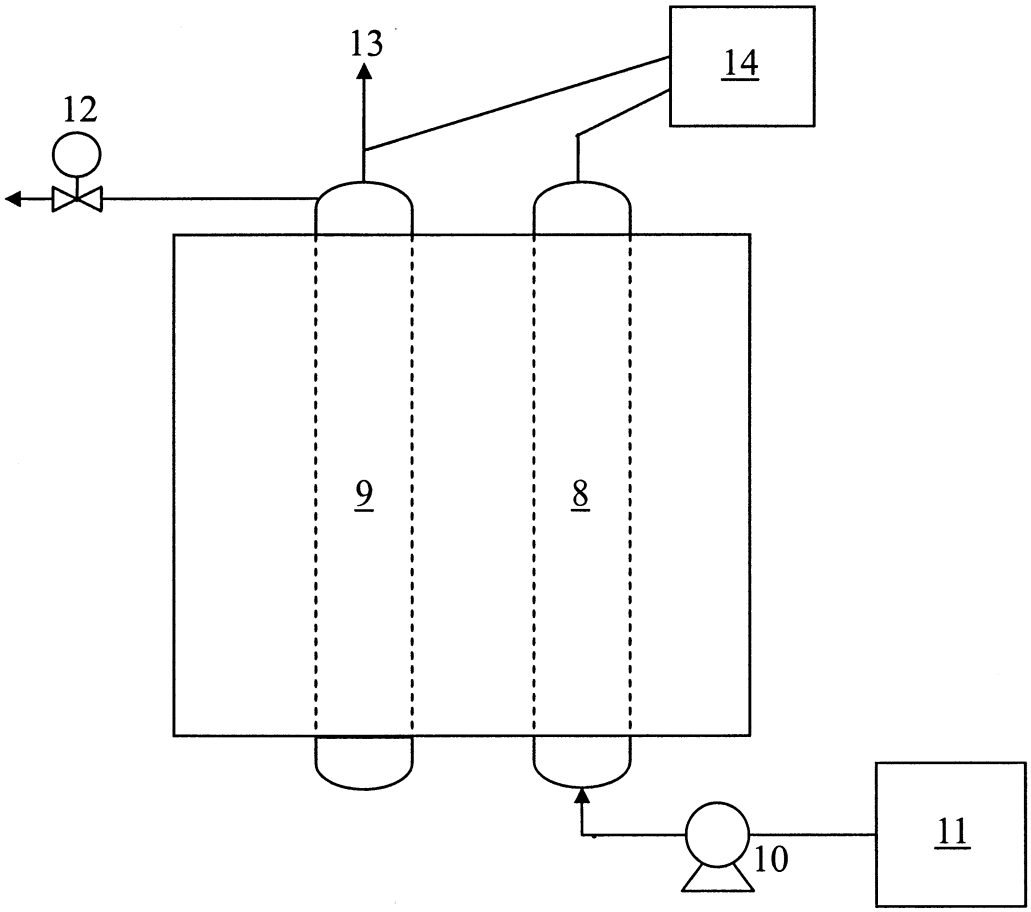
十一、圖式：


載體脫脂前處理
管件焊接
表面整平
電鍍前水洗
預鍍鎳
預鍍鎳後水洗
鍍鎳
鍍鎳後水洗
電鍍鈀
電鍍鈀後水洗
完成品乾燥
完成品乾燥

第 1 圖



第 5 圖



第 8 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

（無）

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）