第四章 實驗結果與討論

本章將接續第三章的實驗架構, (1)介紹樣品在物理活化後的特 性。 (2)再介紹物理活化後加入化學活化的實驗結論。 (3)並說明樣 品披覆奈米合金氧化物後的儲氫特性分析。

4-1 備長炭與竹炭基本儲氫能力

本實驗選用備長炭與竹炭當作儲氫時的基材,由圖 4-1 (a) 與(b) 之 SEM 影像可觀察出未經改質的備長炭與竹炭表面具有富豐 的孔隙結構,這些孔隙是由植物的纖維管束在炭化過程中所形成,造 就備長炭與竹炭成為多孔性炭材。備長炭與竹炭就是利用這些微小的 毛細孔做為外界氣體的吸附位置,可用於吸附外界的氣體分子或是溶 液裡的溶質。圖 4-1 (c) 之 SEM 影像也可以看出奈米碳管的管身與管 身之間存在相當多的孔隙,故奈米碳管也利用這些孔隙做為外界氣體 的吸附位置。

利用體積法分別測得未經改質之備長炭與竹炭在室溫高壓 (1200psi)的環境下的儲氫量約0.23 wt%及 0.21 wt%;如圖4-2 所 示。

由實驗結果顯示原始之備長炭與竹炭在儲氫能力上是差不多 的,故之後的改質實驗,吾人將選用備長炭做為實驗基材。而文獻指 出利用物理吸附之儲氫材料需具備高比表面積之特性,且在吸附質表 面上添加奈米級金屬粒子則會有溢出 (Spill-Over) 現象產生。有鑑於 此,吾人利用炭材特有的吸附特性,選用可溶於水之金屬化合物做為 催化劑,便可同時達到炭材活化與金屬粒子覆載的效果。

4-1.1 備長炭改質

在第二章 2.5 節中說明炭材在 800 ℃ 以上時會與氧氣產生活化 反應,因此在催化劑的選擇上需使用含有氧之金屬化合物,再經由高 溫分解後可在備長炭表面上形成氧化物金屬粒子,便可使化學活化及 金屬覆載同時進行達到提昇比面積及催化劑披覆的效果,而覆載上去 的金屬氧化物即有可能產生溢出效應 (Spill-over)。

4-2 備長炭單一金屬氧化物催化劑披覆儲氫分析4-2.1 表面形貌分析

圖 4-3 (a)(b)(c) 為備長炭經硝酸鎂溶液不同濃度活化處理後之表 面形貌。在 1M 濃度時可觀察到備長炭表面幾乎形成塊狀的氧化鎂團 聚,當濃度提昇至 2M 時會可觀察到氧化鎂晶粒分散性最為均勻,當 濃度在 3M 時氧化鎂晶粒團聚在一起並形成條鏈狀。

圖 4-4 (a)(b)(c) 為備長炭經氫氧化鉀活化處理後之表面特徵,首 先觀察到備長炭在濃度 1M 時表面會被氫氧化鉀侵蝕使其表面變得相 當粗糙,且隨著濃度增加會開始產生層狀之結構,在較低倍率觀察下還可將其視為極大的巨孔組織。

圖 4-5 (a)(b)(c) 為備長炭經硝酸鋅活化處理後之表面形貌,備長 炭在 1M 濃度時可同時觀察到氧化鋅晶粒之分散性較優於其它濃度。 濃度提昇至 2M 時氧化鋅晶粒開始形成較大的金屬晶粒,其因為熱分 解過程中金屬化合物會具有流動性,因此降溫後粒子多半會在表面產 生群聚現象造成分散不均,而氧化鋅晶粒則是產生群聚後又生成了更 大的顆粒。濃度 3M 在低倍率可觀察到碳材被氧化鋅晶粒連結形成了 巨大的塊材。

圖 4-6 (a)(b)(c) 為備長炭經氯氧化鋯活化處理後之表面形貌,在 濃度 1M 之備長炭表面也存在氧化鋯晶粒,但濃度較低因此在單位面 積上的分布密度較小;當濃度提升至 2M 時氧化鋯晶粒則開始產生群 聚現象並堆積成一個小山岳狀;濃度提升至 3M 時更可觀察到氧化高 晶粒單位面積上的分布率提高,並出現群聚堆疊現象。

4-2.2 物理吸附儀分析

吾人利用氮氣吸附實驗來了解各類樣品經由活化改質後其孔隙 結構、比表面積特、孔隙體積、孔隙直徑等訊息。

備長炭經物理吸附儀分析結果如表 4-1 所示;未經活化改質之備 長炭比表面積約 218.66(cm³/g);經銷酸鎂活化後,其比表面積在 濃度 3M 可以達到最高約 471.65(cm³/g),在四種活化劑中效果最為 顯著;使用氯氧化鋯做為催化劑時,可發現濃度 1M 時其比表面積也 可達到 425.24(cm³/g),但隨著濃度的降低其比表面積也跟著降低; 而使用硝酸鋅活化時也出現相同之現象,同樣在濃度 1M 時其比表面 積達到最高 374.84(cm³/g),但濃度 2M 與 3M 的比表面積比未改質 前備長炭還要低;而使用氫氧化鉀做為催化劑時的效果最差最高僅有 55.7 cm³/g,不僅沒有提升備長炭之比表面積,反而將其比表面積降 為原始備長炭比表面積的 1/4。

4-2.3 儲氫能力分析

各試片之儲氫量與比表面積如表 4-2 所示。備長炭經硝酸鎂活化 處理後可得到最高儲氫量,並同時出現在濃度 2M 時其儲氫量為 0.305(wt%),比表面積為 471.23(cm³/g);比原始備長炭儲氫量與 比表面積提升 32.03 % 與 115.51 %。在濃度 1M、3M 儲氫量也有 0.246(wt%)、0.276(wt%),比表面積分別為 425.95(cm³/g)、 471.61(cm³/g),兩者的實驗數據均超越未改質之備長炭儲氫量 0.231(wt%)與比表面積 218.66(cm³/g),因此可証明氧化鎂顆粒可 增加儲氫量;而且發現比表面積與儲氫量有密不可分的關係。

氯氧化鋯活化後之儲氫量會隨著濃度的增加相對提昇,最高儲氫 量約0.243(wt%),但相對於未改質之炭材而言提昇效率低,從表中 的趨勢可了解儲氫量是隨著浸染濃度提升增加,可推測是由催化劑氧 化鋯顆粒在主導儲氫量,如此必需加入大量的氯氧化鋯才可提升儲氫 量,由於鋯為貴重金屬,並從添加量與儲氫量之關系來判斷,其儲氫 效率還低於氧化鎂粒子活化後之碳材。

經硝酸鋅活化後備長炭之儲氫量則低於未改質之炭材,對於儲氫 能力的只有負面效果,雖然濃度 1M 時二種炭材之比表面積會略微增 加,但氧化鋅粒子對氫氣的吸引力較低,因此僅能靠著微孔隙間的吸 附勢來捕抓氫分子,因此吾人可簡單推測低濃度的硝酸鋅僅能提高其

比表面積,但其分解後之產物氧化鋅則對於儲氫沒有助益。

經氫氧化鉀活化後備長炭之儲氫量之趨勢與硝酸鋅活化後之儲 氫實驗結果相似,濃度 1M 備長炭的儲氫量時會略有提升,但濃度從 2M 後其儲氫量則開始下降,且比表面積小於未改質之炭材 10 倍左 右,雖然 SEM 圖所拍攝到載體有蝕孔產生,但其孔隙尺寸都過於巨 大,在吸附氫氣時的鍵結能較低,且生成物的不穩定也是造成儲氫量 下降的主因。



4-2.4 結論

- (1)經由備長炭實驗結果得知,比表面積會影響到備長炭的儲氫量, 之後實驗提出利用物理活化與化學活化的方法,來提昇比表面積 數據。
- (2)由金屬溶液的莫耳濃度會影響分解後晶粒分布狀況、晶粒尺寸大小與附著型態,所以如何訂定一組分散性佳與能夠產生奈米等級金屬晶粒的莫耳濃度以利往後實驗,避免金屬形成薄膜附著在備長炭上。
- (3)由金屬的種類發現,並不是每一種金屬都是適合儲氫;所以了解 每種金屬的差異性並選取適當金屬來做儲氫環境下的催化劑,將 是一門重要的課題。在上述實驗中發現硝酸鎂表現最是出色,因 此往後的實驗裡,利用硝酸鎂當一基礎金屬並混合第二個硝酸類 金屬製成二元合金,並利用實驗方法讓二元合金金屬附著在備長 炭上,故產生文獻上提出的 Spill-over 理論。

4-3 備長炭之物理活化改質分析

由圖 4-2 的實驗數據發現,比表面積的掌握會影響到儲氫能力, 所以第三章圖 3-2 的實驗流程來進行備長炭表面孔隙的研究與改 質;下列進行數據分析。

由圖 4-1 (a) 中的 SEM 照片可觀察出備長炭表面具有豐富的多 孔性,而這些孔隙都是植物的纖維管束在做碳化時所形成的。所以備 長炭均是利用這些微小的孔隙做活性吸附,吸附氣體分子或是金屬溶 液中的金屬離子,加上備長碳的表面具有官能基團,更容易讓我們使 用化學藥劑來達到改質的效果。另外圖 4-1 (c) 是購買來的奈米碳 管,由 SEM 可觀察到未經改質的奈米碳管管身驅近與完整沒有破裂 且有一定的長度,加上大部分的奈米碳管素端都是閉合狀態。諸多文 獻均指出, 奈米碳管的幾何長度、管身的缺陷度與碳管末端的開閉口 狀態均會影響到奈米碳管的儲氫性能。所以在了解到原始備長炭與奈 米碳管之後,將對備長炭與奈米碳管做物理與化學的活化處理,經由 活化處理後會產生更多的孔隙,來提升比表面積。至於是否有無孔隙

將備長炭做物理活化處理,由表 4-3 的數據吾人發現,原始備長炭的比表面積為 218.66 (m²/g),用氣氛爐所做的物理活化比表面積 271.85 (m²/g),利用管狀爐的比表面積數據達到 327.59 (m²/g) 與原

始備長炭放入超音波破碎後做完物理活化比表面積也達到 363.39 (m²/g)。另外在儲氫方面,文獻的指出高比表面積特性的炭材也擁有 較高的儲氫量,所以在此吾人透過物理活化改質來提升比表面積。然 而,這三種活化的方式,影響備長炭的孔隙度成長卻有相當大的差 異。物理活化一般來說又稱氣體活化法,通常在活化的過程中通入空 氣、水蒸氣或二氧化碳等氣體,卻不添加活性劑讓它產生選擇性的氧 化作用。而備長炭與氣體的反應大別分氣體接觸、表面反應、生成物 脫離三過程進行氣化。碳原子與活化氣體當在高溫時(800~1000℃) 與焦炭發生汽化反應 (Partial gasification) 或清除碳化過程中,積蓄 在孔隙結構中的焦油物質及裂解產物與侵蝕碳材表面並產生氣體,以 去除表面層的碳原子,大量的碳原子參與反應後便在表面留下許多的 空位,這些空位就是碳材料內部形成大量的孔隙的來源,也就是備長 炭活化後的多孔性結構。而在表 4-3 中,為什麼氣氛爐跟管狀爐一樣 的物理活化,對比表面積有如此差距。關鍵在與氣氛爐是在一個密閉 系統中對備長碳作高溫處理,通入吾人所需的氣體二氧化碳作活化, 當碳材料的焦炭或焦油物質在高溫揮發出來時,因密閉空間較無法順 利帶走。而管狀爐中,每分鐘會有固定二氧化碳氣體流入石英管中, 並且從石英管的另外一邊流出,這樣的對流,當焦碳、焦油等物質高 温揮發出來時,很容易的就被吾人通入的氣體帶出來達到活化的效 果。另外,超音波破碎方面,將備長炭放入水中運用破碎時,備長炭 因為在高瓦數的震盪下,使的備長炭上的缺陷、碎裂更加的明顯,在 放入管狀爐通入二氧化碳時,它呈現出來的比表面積值將比單純的管 狀爐活化略為提升。

4-3.1 備長炭之物理活化改質分析結論

運用氣氛爐與原始備長炭的比表面積約提昇 23.44 %;管狀爐 與原始備長炭的比表面積提升 49.82 %;再超音波破碎方面提升近 66.19 %。所以物理活化方法的選擇會對炭材比表面積產生相當可觀 的變化。



4-4 奈米碳管之改質

本小結再分析第三章圖 3-3 實驗流程。

由表 4-4 實驗數據得知,本研究所購買的奈米碳管初使比表面積 約為 87.49 (m²/g);經過一系列物理活化後,比表面積提升至 145.89 (m²/g)。整體而言,物理活化後比表面積比物理活化前提升 66.75%。但是吾人比較表 4-3 與表 4-4 卻發現奈米碳管經過物理活 化後的比表面積 145.89 (m²/g)還比備長炭的物理活化後比表面積 363.39 (m²/g)還要低。由文獻上指出,炭材在吸附儲氫上講究要有好 的比表面積,在數據上,吾人得知備長炭經過一系列的物理活化處理 擁有高的比表面積加上備長炭 (0.3 元/g)在價錢與製造技術方面 都比奈米碳管 (500~2000 元/g)便宜、簡單。由此結論,備長炭在 儲氫能力方面只要加以研究也可以擁有相當可觀的儲氫能力與實用 價值。

4-5 備長炭之化學活化改質分析

4-5.1 表面 SEM 形貌分析

圖 4-7 (a)-(e) 為備長炭經酸鎂鈷活化處理後之表面形貌。3M 中 發現附著於備長炭上面的氧化鎂鈷晶粒,因為濃度的關係形成一層薄 膜狀,導致沒有明顯的晶粒存在。備長炭在 2M 的硝酸鎂鈷活化處 理時,氧化鎂鈷也形成少數的薄膜現象,但也發現有氧化鎂鈷晶粒的 存在,因為濃度的關係產生了團聚的現象且尺寸過大。備長炭在 1M 的硝酸鎂鈷活化處理中,氧化鎂鈷晶粒也有團聚的傾象與少數的晶粒 分散存在。但是整體而言,晶粒尺寸還是過於的龐大。當備長炭經硝 酸鎂鈷活化處理的濃度降到 0.5M 時,晶粒的分布相當明顯且沒有團 聚的現象,且晶粒的尺寸有變小的趨向並有細微的孔隙出現。當硝酸 鎂鈷活化處理濃度來到 0.1M 時,氧化鎂鈷晶粒更加分散。

圖 4-8 (a)-(e) 為備長炭經酸鎂鎳活化處理後之表面形貌。當備長 炭經 3M 硝酸鎂鎳活化處理,表面顯示出一層的薄膜狀存在並且有一 些極大的孔隙出現。當濃度 2M 時,形貌中出現相當多的氧化鎂鎳 晶粒而且晶粒的大小還滿平均的佈滿整個備長炭基材表面。備長炭經 1M 的硝酸鎂鎳活化處理後,可以明顯看出氧化鎂鎳晶粒沒有像 2M 時佈滿整個備長炭基材表面。備長炭經 0.5M 硝酸鎂鎳活化處理的狀 態跟 1M 有點相似,也都擁有氧化鎂鎳晶粒的出現但也沒有佈滿整 體備長炭基材。0.1M 的硝酸鎂鎳活化處理部分,發現氧化鎂鎳晶粒 的出現卻是團聚在一起,其因為熱分解過程中金屬化合物會具有流動 性,因此降溫後晶粒多半會在表面產生群聚現象造成分散不均,而氧 化鎂鎳晶粒則是產生群聚後又生成了更大的顆粒。

圖 4-9 (a)-(e) 為備長炭經酸鎂鋯活化處理後之表面形貌。備長炭 經 3M 的硝酸鎂鋯活化處理,表面有著一層層氧化鎂鋯的披覆薄 膜,在披覆薄膜中發現它是有諸多的氧化鎂鋯晶粒排列而成的表面。 而 2M 的硝酸鎂鋯活化處理表面出現孔隙與比較明顯的氧化鎂鋯晶 粒,而這些晶粒有點團聚的現象。備長炭經 1M 的硝酸鎂鋯活化處 理有相當多的微細孔隙存在並且有著氧化鎂鋯晶粒的表現。備長炭在 0.5M 的硝酸鎂鋯活化處理方面,有著很明顯的氧化鎂鋯晶粒分佈, 而這些氧化鎂鋯晶粒分散性相當的平均並且在 SEM 中有一個較明 顯孔隙的生成。0.1M 的硝酸鎂鋯活化處理表面,生成許多細微的孔 隙,並在單位面積中有相當分散的氧化鎂鋯晶粒存在。

圖 4-10 (a)-(e) 為備長炭經酸鎂銘活化處理後之表面形貌。備長 炭經由 3M 的硝酸鎂銘活化處理,表面很明顯看出許多大孔隙的存 在,並且在 SEM 中氧化鎂鉻晶粒也有團聚並成薄膜的形式出現。而 備長炭經 2M 的硝酸鎂鉻活化處理中,表面也形成許多的孔隙而且 這些孔隙有明顯的大小不依;另外,在氧化鎂鉻晶粒方面形成團聚現

象,並沒有預期的分散性。備長炭在 1M 的硝酸鎂鉻活化處理中發 現氧化鎂鉻晶粒也是有團聚的出現,但也有達到氧化鎂鉻晶粒分散性 的出現。0.5M 的活化處理方面,達到氧化鎂鉻晶粒在單位面積上有 完全的分散並沒有團聚的現象;另外,在基材備長炭部份也有孔隙的 產生。備長炭在 0.1M 的硝酸鎂鉻活化處理方面,單位面積的氧化鎂 鉻晶粒分散性越優越。



4-5.2 X-Ray 結構分析

X-Ray 繞射不只可判定觸媒晶體結構,也可根據繞射峰的半高寬 求得到觸媒之平均粒徑,利用 Scherrer's equation 式 4-1 計算出覆載 觸媒之尺寸。

D ,	nm =	$\frac{\lambda 0.9}{\beta \cos \theta} \longrightarrow \pm 4.1$		
	Not:	D _{nm} :晶粒直徑(nm)	λ:入射波波長	
		0.9 為修正系數	β:繞射峰之半高寬	
		θ:繞射角θ		

圖 4-11 到圖 4-14 分別表示備長炭經由各類硝酸合金金屬溶液 活化後所產生之繞射圖。由繞射圖發現相同的硝酸合金均會產生大致 相同的繞射角,這說明莫耳濃度的改變不會對碳材的結構做變化;但 會使繞射峰的半高寬有一定的影響。下列將對整體 X-Ray 做一系列 解釋與比較。

4-5.2.1 X-Ray 結構分析 (氧化鎂鈷)

吾人由 X-Ray 的繞射圖與製程時所使用的硝酸金屬物種運用 JCPD Card 進行觸媒之晶體結構的比對。圖 4-15 (a)-(e) 備長炭經由 硝酸鎂鈷活化處理 X-Ray 繞測圖,由 X-Ray 繞射圖發現無論莫耳

濃度的多寡均有相同的繞射角並在不同莫耳濃度中發現繞射角在 36 。此根 peak 的晶格常數不隨硝酸濃度的增加而變動,有別於其它 peak (其他的 peak 皆隨硝酸濃度增加而左移)。這個現象為我們找尋 peak 的一個重要線索,因此我們以 JCPDF Card 找尋 peak 時,分 為 (a) 此根 peak 拿掉後的比對,和 (b) 此根 peak 拿掉前的比對。 (a) 將 raw data 拿掉 36° peak 之比對結果。

$$30-0794MgO$$

$$09-0418Co_{3}O_{4}$$

$$02-1073MgCo_{2}O_{4}$$

$$81-0668(Mg_{0.23}Co_{0.79})(Mg_{0.35}Co_{1.65})O_{4}$$

$$81-0667(Mg_{0.18}Co_{0.82})(Mg_{0.20}Co_{1.80})O_{4}$$

(b) raw data 的 peak 之比對結果。

$$30-0794MgO$$

$$09-0418CO_{3}O_{4}$$

$$02-1073MgCO_{2}O_{4}$$

$$81-0668(Mg_{0.23}CO_{0.79})(Mg_{0.35}CO_{1.65})O_{4}$$

$$81-0667(Mg_{0.18}CO_{0.82})(Mg_{0.20}CO_{1.80})O_{4}$$

$$81-0671(Mg_{0.20}CO_{0.80})(Mg_{0.73}CO_{1.27})O_{4}$$

$$81-0670(Mg_{0.19}CO_{0.81})(Mg_{0.68}CO_{1.32})O_{4}$$

另外由 Scherrer's equation 公式推算出繞射峰所產生的晶粒尺 寸;表 4-5 為備長炭經硝酸鎂鈷活化處理晶粒尺寸與結構: 0.1M。 繞射角 18.94°晶粒尺寸 4.88 (Å);繞射角 31.19°晶粒尺寸 4.38 (Å);繞射角 36.85°晶粒尺寸 3.85 (Å);繞射角 44.65°晶粒尺寸 3.00 (Å) ; 繞射角 59.20° 晶粒尺寸 3.98 (Å) ; 繞射角 65.11° 晶粒尺寸 6.10 (Å)。

表 4-6 為備長炭經硝酸鎂鈷活化處理晶粒尺寸與結構: 0.5M。 繞射角 18.87° 晶粒尺寸 4.07 (Å);繞射角 31.13° 晶粒尺寸 3.37 (Å);繞射角 36.83° 晶粒尺寸 3.46 (Å);繞射角 44.54° 晶粒尺寸 2.63 (Å);繞射角 59.25° 晶粒尺寸 3.31 (Å);繞射角 64.90° 晶粒 尺寸 4.60 (Å)。

表 4-7 為備長炭經硝酸鎂鈷活化處理晶粒尺寸與結構: 1M。 繞射角 18.90° 晶粒尺寸 3.33 (Å);繞射角 31.06° 晶粒尺寸 3.17 (Å);繞射角 36.63° 晶粒尺寸 2.98 (Å);繞射角 43.87° 晶粒尺寸 1.60 (Å);繞射角 59.51° 晶粒尺寸 3.59 (Å);繞射角 64.86° 晶粒 尺寸 4.29 (Å)。

表 4-8 為備長炭經硝酸鎂鈷活化處理晶粒尺寸與結構: 2M。 繞射角 18.71° 晶粒尺寸 3.75 (Å);繞射角 31.08° 晶粒尺寸 4.37 (Å);繞射角 36.92° 晶粒尺寸 4.03 (Å);繞射角 44.57° 晶粒尺寸 4.14 (Å);繞射角 59.13° 晶粒尺寸 5.30 (Å);繞射角 65.03° 晶粒 尺寸 6.99 (Å)。

表 4-9 為備長炭經硝酸鎂鈷活化處理晶粒尺寸與結構: 3M。 繞射角 18.79° 晶粒尺寸 3.18 (Å);繞射角 31.33° 晶粒尺寸 3.53

(Å);繞射角 36.89° 晶粒尺寸 3.94 (Å);繞射角 44.46° 晶粒尺寸
2.52 (Å);繞射角 58.84° 晶粒尺寸 3.77 (Å);繞射角 65.17° 晶粒
尺寸 6.47 (Å)。

4-5.2.2 X-Ray 結構分析 (氧化鎂鎳)

圖 4-16 (a)-(e) 為備長炭經由硝酸鎂鎳活化處理的 X-Ray 繞測圖。由 JCPD Card 來找尋 X-Ray 的 peak,下列將是 JCPD Card 比對結果:

03-0998*MgO* 73-1519*NiO* 24-0712*MgNiO*₂



另外由 Scherrer's equation 公式推算出繞射峰所產生的晶粒尺 寸;表4-10 備長炭經硝酸鎂鎳活化處理晶粒尺寸與結構: 0.1M。 繞射角 21.78°晶粒尺寸 0.29 (Å);繞射角 37.10°晶粒尺寸 5.27 (Å);繞射角 43.13°晶粒尺寸 5.75 (Å);繞射角 44.38°晶粒尺寸 7.18 (Å);繞射角 51.53°晶粒尺寸 6.37 (Å);繞射角 62.81°晶粒 尺寸 7.78 (Å)。

表 4-11 備長炭經硝酸鎂鎳活化處理晶粒尺寸與結構: 0.5M。 繞射角 21.95° 晶粒尺寸 0.33 (Å);繞射角 37.10° 晶粒尺寸 5.99 (Å);繞射角 43.04° 晶粒尺寸 5.75 (Å);繞射角 44.34° 晶粒尺寸 7.45 (Å);繞射角 51.47° 晶粒尺寸 8.56 (Å);繞射角 62.81° 晶粒 尺寸 8.43 (Å)。

表 4-12 備長炭經硝酸鎂鎳活化處理晶粒尺寸與結構: 1M 。繞 射角 22.34°晶粒尺寸 0.31 (Å);繞射角 37.17°晶粒尺寸 4.83 (Å);繞射角 42.90°晶粒尺寸 5.11 (Å);繞射角 44.40°晶粒尺寸 6.06 (Å);繞射角 51.75°晶粒尺寸 6.58 (Å);繞射角 62.74°晶粒 尺寸 6.30 (Å)。

表 4-13 備長炭經硝酸鎂鎳活化處理晶粒尺寸與結構: 2M 。繞 射角 21.51°晶粒尺寸 0.34 (Å);繞射角 37.11°晶粒尺寸 3.95 (Å);繞射角 42.92°晶粒尺寸 4.51 (Å);繞射角 44.42°晶粒尺寸 6.06 (Å);繞射角 51.55°晶粒尺寸 6.75 (Å);繞射角 62.86°晶粒 尺寸 5.52 (Å)。

表 4-14 備長炭經硝酸鎂鎳活化處理晶粒尺寸與結構: 3M 。繞 射角 21.53°晶粒尺寸 0.33 (Å);繞射角 37.27°晶粒尺寸 3.11 (Å);繞射角 42.68°晶粒尺寸 3.56 (Å);繞射角 44.94°晶粒尺寸 7.25 (Å);繞射角 51.65°晶粒尺寸 6.04 (Å);繞射角 62.72°晶粒 尺寸 3.78 (Å)。

4-5.2.3 X-Ray 結構分析 (氧化鎂鋯)

圖 4-17 (a)-(e) 為備長炭經由硝酸鎂鋯活化處理的 X-Ray 繞測圖。再找尋 peak 前,由莫耳濃度低到高發現,在低莫耳濃度 (0.1M、

0.5M、1M)小角度(約23°)時有一較寬的繞射峰出現,但此繞射峰 的結晶 peak 並沒有像其他硝酸物 peak 來的完整,如同介於結晶與 非結晶之間,因此吾人推斷當莫耳濃度升高加上高溫燒結後導致硝酸 鋯在小角度時無法產生較完整的結晶。由 JCPD Card 來找尋 X-Ray

的 peak ,下列將是 JCPD Card 比對結果:

 $49-1642ZrO_{2}$ $65-0461Zr_{2}O$ $73-0958Zr_{3}O$ $89-2340ZrO_{0.27}$ $77-2156Mg_{0.2}Zr_{0.8}O_{1.8}$ $80-0967Mg_{2}Zr_{5}O_{12}$

表 4-15 備長炭經硝酸鎂錯活化處理晶粒尺寸與結構: 0.1M。 繞射角 22.75° 晶粒尺寸 0.35 (Å);繞射角 30.21° 晶粒尺寸 3.82 (Å);繞射角 43.68° 晶粒尺寸 0.54 (Å);繞射角 50.57° 晶粒尺寸 2.16 (Å);繞射角 59.63° 晶粒尺寸 4.42 (Å)。

表 4-16 備長炭經硝酸鎂鋯活化處理晶粒尺寸與結構: 0.5M。 繞射角 22.45° 晶粒尺寸 0.31 (Å);繞射角 29.68° 晶粒尺寸 0.75 (Å);繞射角 43.83° 晶粒尺寸 0.72 (Å);繞射角 50.33° 晶粒尺寸 3.29 (Å);繞射角 59.98° 晶粒尺寸 6.60 (Å)。

表 4-17 備長炭經硝酸鎂鋯活化處理晶粒尺寸與結構: 1M 。繞 射角 23.42° 晶粒尺寸 0.26 (Å) ;繞射角 30.05° 晶粒尺寸 1.74 (Å) ;繞射角 43.56° 晶粒尺寸 0.68 (Å) ;繞射角 50.28° 晶粒尺寸 1.89 (Å) ; 繞射角 60.00° 晶粒尺寸 3.01 (Å)。

表 4-18 備長炭經硝酸鎂鋯活化處理晶粒尺寸與結構: 2M 。繞 射角 30.29° 晶粒尺寸 1.87 (Å) ;繞射角 35.10° 晶粒尺寸 2.14 (Å) ;繞射角 42.87° 晶粒尺寸 3.57 (Å) ;繞射角 50.45° 晶粒尺寸 2.13 (Å) ;繞射角 60.20° 晶粒尺寸 2.85 (Å)。

表 4-19 備長炭經硝酸鎂鋯活化處理晶粒尺寸與結構: 3M 。繞 射角 30.17°晶粒尺寸 4.45 (Å);繞射角 35.05°晶粒尺寸 5.46 (Å);繞射角 50.53°晶粒尺寸 3.11 (Å);繞射角 60.05°晶粒尺寸 5.78 (Å)。

4-5.2.4 X-Ray 結構分析 (氧化鎂鉻)

圖 4-18 (a)-(e) 為備長炭經由硝酸鎂鉻活化處理的 X-Ray 繞測圖。由 JCPD Card 來找尋 X-Ray 的 peak,下列將是 JCPD Card 比對結果:

21-1256beta $MgCrO_{1}$

 $10-0351MgCr_{2}O_{4}$

表 4-20 備長炭經硝酸鎂鉻活化處理晶粒尺寸與結構: 0.1M。 繞射角 21.84° 晶粒尺寸 0.28 (Å);繞射角 35.56° 晶粒尺寸 5.50 (Å);繞射角 43.46° 晶粒尺寸 0.54 (Å)。

表 4-21 備長炭經硝酸鎂鉻活化處理晶粒尺寸與結構: 0.5M。

繞射角 21.74° 晶粒尺寸 0.29 (Å);繞射角 35.56° 晶粒尺寸 5.16
(Å);繞射角 43.33° 晶粒尺寸 0.56 (Å)。

表 4-22 備長炭經硝酸鎂鉻活化處理晶粒尺寸與結構: 1M 。繞 射角 21.81°晶粒尺寸 0.34 (Å);繞射角 35.56°晶粒尺寸 5.50 (Å); 繞射角 43.32°晶粒尺寸 0.45 (Å)。

表 4-23 備長炭經硝酸鎂鉻活化處理晶粒尺寸與結構: 2M 。繞 射角 21.95° 晶粒尺寸 0.30 (Å);繞射角 35.48° 晶粒尺寸 5.32 (Å); 繞射角 43.42° 晶粒尺寸 0.60 (Å)。

表 4-24 備長炭經硝酸鎂鉻活化處理晶粒尺寸與結構: 3M 。繞 射角 22.15°晶粒尺寸 0.34 (Å);繞射角 35.43°晶粒尺寸 5.15 (Å); 繞射角 43.77°晶粒尺寸 0.61 (Å)。

4-5.2.5 結論

由 X-Ray 與晶粒尺寸數據發現,相同的金屬氧化物在不同的莫 耳濃度下,不會受到濃度高低的因素去破壞晶體的結構,一律生成相 同晶體;唯一的差異為濃度會使晶粒尺寸受到影響,所以載體上的氧 化物晶粒可以藉有莫耳濃度的控制,來達到實驗中所需的晶粒尺寸。 4-6 備長炭二元合金儲氫動力學

吾人經由實驗後可繪製儲氫動力曲線圖;圖 4-19 到圖 4-22 所 示,從曲線圖中可得知樣品的儲氫速率及儲氫重量百分比。經實驗後 觀察物理吸附儲氫僅需約 1~5 分鐘就可以達到吸附平衡,對於實用儲 氫材料而言以有不錯的儲氫速率。

各試片的儲氫量如表 4-19。氧化鎂鈷可以發現較好的儲氫量在 0.5M,儲氫能力達 0.29(wt%);在 2M、 1M 也有達到 0.27(wt%) 與 0.26(wt%);最差的儲氫量在 3M 、 0.1M ,幾乎與原始備長 炭儲氫量一樣沒有增加。其原因可從 SEM 看出, 3M 時,備長炭 表面形成薄膜,導致備長炭上孔隙均被金屬晶粒填滿,產生不出 Spill-over 效應;在 0.1M 時,幾乎表面沒有太多的金屬晶粒,就如 原始備長炭在儲氫。儲氫能力並沒有多大的提昇,所以添加鈷金屬對 儲氫能力並沒有太大幫助。

氧化鎂鎳方面,隨著莫耳濃度的下降與表 4-26 氧化鎂鎳晶粒尺 寸也隨之變小而儲氫量增加。由此可知,莫耳濃度與金屬晶粒對儲氫 能力有所影響,最佳儲氫能力 0.31 (wt%)。在金屬鎳方面,似乎也 跟金屬鈷一樣,對碳材改質提升儲氫能力而言效率過低。

氧化鎂鋯方面,儲氫能力也是相對於莫耳濃度的減少而有所提 昇。0.5M 有最佳儲氫量0.35(wt%)比原始備長炭0.231(wt%)提

昇 51.52%,提升量超過原始備長炭的一半;並發現儲氫量的提昇與 氧化物晶粒有絕大關係,此0.5M的最小晶粒約0.31(Å)。

氧化鎂鉻方面,實驗發現莫耳濃度 3M 晶粒尺寸 0.34(Å); 2M 晶粒尺寸 0.30(Å); 1M 晶粒尺寸 0.34(Å); 0.5M 晶粒 尺寸 0.28 (Å); 0.1M 晶粒尺寸 0.28 (Å)。相對 3M 儲氫量 0.42(wt%); 2M 儲氫量 0.47(wt%); 1M 儲氫量 0.52(wt%); 0.5M 儲氫量 0.54(wt%); 0.1M 儲氫量 0.41(wt%)。0.5M 的 儲氫量與原始備長炭儲氫量 0.231 (wt%) 比較提昇約 133.77%。有此 結果,與氧化物晶粒尺寸大小有絕大關係;一系列實驗看出在氧化鎂 鉻時擁有最小氧化物晶粒,當氧化物晶粒來到奈米等級時,會有越強 烈的活化能現象,而硝酸鎂鉻的晶粒在 A 等級,所以它擁有極高的 活化能。另外,當講求 Spill-over 效應時,也是需要越小等級的奈米 晶粒,才可使氫氣分子碰觸金屬氧化物觸媒時,產生越好的溢出效 應;當金屬晶粒未達奈米等級,則 Spill-over 會失去功效。所以當氧 化物的晶粒越小時,尤其是在奈米等級或比奈米等級尺寸更小固然會 產生良好的儲氫能力。

4-6.1 結論

- (1) 經硝酸鎂鉻活化處理,儲氫能力可以提昇 133.77%。
- (2) 數據發現儲氫量的提昇,跟金屬氧化物有密不可分的關係,所以 金屬的選擇可以產生互補的作用。
- (3) 實驗中儲氫量最佳的金屬觸媒,它們擁有最小的金屬顆粒與分散 性,金屬顆粒的大小影響到金屬的活化能,在奈米等級下,顆粒 越小擁有越高的活化能。
- (4) 顆粒大小的等級也會影響到 Spill-over 的成效,在 Spill-over 的定 義下奈米等級粒子才有所謂 Spill-over 效應。



		$S_{BET}(m^2/g)$	$V_{BJH}(cm^3/g)$	$W_{BJH\!(}nm_{)}$
備長炭		218.66	0.02	3.281
	1 M	452.98	0.138	16.913
硝酸鎂	2M	471.25	0.172	14.233
	3M	471.61	0.062	6.738
	1 M	425.24	0.031	4.953
氯氧化鋯	2M	327.62	0.057	4.568
	3M	269.57	0.039	7.917
	1 M	374.84	0.284	3.601
硝酸鋅	2M	281.77	0.310	4.288
	3M	105.89	0.006	77.413
	1 M	15.92	0.011	41.368
氫氧化鉀	2M	21.72	0.014	77.561
	3M	55.7	0.039	12.392

表 4-1 備長炭活化處理後的孔隙分析

註: S_{BET} (m²/g): 比表面積

V_{BJH} (cm³/g): 毛孔體積

W_{BJH} (nm): 毛孔尺寸

		H ₂ uptake(wt%)	$S_{BET}(m^2/g)$
備長炭		0.231	218.66
	1 M	0.245	425.98
硝酸鎂	2M	0.305	471.25
	3M	0.276	471.61
	1M	0.176	425.24
氯氧化鋯	2M	0.257	327.62
	3М	0.243	269.57
	1M	0.195	374.84
硝酸鋅	2M	0.102	281.77
	3M	0.075	105.89
	1 M	0.167	15.92
氯氧化鉀	2M	0.078	21.72
	3M	0.089	55.70

表 4-2 備長炭儲氫量與比表面積比照表

註: S_{BET} (m²/g): 比表面積

表 4-3 備長炭的比表面積(A)未經處理備長炭

(B)備長炭使用氣氛爐做物理活化

(C)備長炭使用管狀爐做物理活化

(D)備長炭使用超音波破碎後的物理活化

	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_{BJH}(cm^3/g)$	$W_{BJH\!(}nm_{)}$
(A)	218.66	0.02	3.281
(B)	271.85	0.026	4.905
(C)	327.59	0.161	19.673
(D)	363.39	0.161	17.827

註: S_{BET} (m²/g): 比表面積 V_{BJH} (cm³/g): 毛孔體積 W_{BJH} (nm): 毛孔尺寸



表 4-4 奈米碳管的比表面積(A)未經處理奈米碳管 (B)改質過後的奈米碳管

	$S_{BET}(m^2/g)$	V_{BJH} (cm ³ /g)	$W_{BJH(}nm_{)}$
(A)	87.49	0.341	15.247
(B)	145.89	0.4	10.997

註: S_{BET} (m²/g): 比表面積

V_{BJH} (cm³/g): 毛孔體積

W_{BJH} (nm): 毛孔尺寸



(a)



(b)

圖 4-1 SEM (a)未經改質的備長炭 (b)未經改質的竹炭



圖 4-1 SEM (c) 未經改質的奈米碳管





圖 4-2 未經改質之備長炭與竹炭之儲氫動力曲線圖





(b)

圖 4-3 備長炭附著硝酸鎂的 SEM: (a) 1M (b) 2M



(c)

圖 4-3 備長炭附著硝酸鎂的 SEM: (c) 3M







(b)

圖 4-4 備長炭附著氫氧化鉀的 SEM: (a) 1M (b) 2M



(c)

圖 4-4 備長炭附著氫氧化鉀的 SEM:(c) 3M







(b)

圖 4-5 備長炭附著硝酸鋅的 SEM: (a) 1M (b) 2M


(c)

圖 4-5 備長炭附著硝酸鋅的 SEM: (c) 3M







圖 4-6 備長炭附著氯氧化鋯的 SEM: (a) 1M (b) 2M



(c)

圖 4-6 備長炭附著氯氧化鋯的 SEM: (c) 3M





圖 4-7 備長炭附著奈米合金 MgCo SEM: (a) 3M (b) 2M





(d)

圖 4-7 備長炭附著奈米合金 MgCo SEM: (c) 1M (d) 0.5M



(e)

圖 4-7 備長炭附著奈米合金 MgCo SEM: (e) 0.1M





 CHE
 SEI
 10.0kV
 X50,000
 100mm
 WD 9.3mm

 (b)

圖 4-8 備長炭附著奈米合金 MgNi SEM: (a) 3M (b) 2M





圖 4-8 備長炭附著奈米合金 MgNi SEM: (c) 1M (d) 0.5M



(e)

圖 4-8 備長炭附著奈米合金 MgNi SEM : (e) 0.1M





(a)



圖 4-9 備長炭附著奈米合金 MgZr SEM : (a) 3M (b) 2M



(d)

圖 4-9 備長炭附著奈米合金 MgZr SEM: (c) 1M (d) 0.5M



(e)

圖 4-9 備長炭附著奈米合金 MgZr SEM: (e) 0.1M





(a)



圖 4-10 備長炭附著奈米合金 MgCr SEM: (a) 3M (b) 2M





圖 4-10 備長炭附著奈米合金 MgCr SEM: (c) 1M (d) 0.5M



(e)

圖 4-10 備長炭附著奈米合金 MgCr SEM : (e) 0.1M





圖 4-11 備長炭經硝酸鎂鈷活化處理整體 X-Ray 繞測圖



圖 4-12 備長炭經硝酸鎂鎳活化處理整體 X-Ray 繞測圖



圖 4-13 備長炭經硝酸鎂鋯活化處理整體 X-Ray 繞測圖



圖 4-14 備長炭經硝酸鎂鉻活化處理整體 X-Ray 繞測圖







圖 4-15 備長炭經硝酸鎂鈷活化處理 X-Ray 繞測圖: (a) 0.1M (b) 0.5M (c) 1M







圖 4-15 備長炭經硝酸鎂鈷活化處理 X-Ray 繞測圖 : (d) 2M (e) 3M





圖 4-16 備長炭經硝酸鎂鎳活化處理 X-Ray 繞測圖 : (a) 0.1M (b) 0.5M (c) 1M



(d)



圖 4-16 備長炭經硝酸鎂鎳活化處理 X-Ray 繞測圖 : (d) 2M (e) 3M





圖 4-17 備長炭經硝酸鎂鋯活化處理 X-Ray 繞測圖 : (a) 0.1M (b) 0.5M (c) 1M



圖 4-17 備長炭經硝酸鎂鋯活化處理 X-Ray 繞測圖 : (d) 2M (e) 3M





圖 4-18 備長炭經硝酸鎂鉻活化處理 X-Ray 繞測圖 : (a) 0.1M (b) 0.5M (c) 1M



圖 4-18 備長炭經硝酸鎂鉻活化處理 X-Ray 繞測圖 : (d) 2M (e) 3M

繞射角 (2θ)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
18.94	0.30	4.88
31.19	0.37	4.38
36.85	0.45	3.85
44.65	0.65	3.00
59.20	0.68	3.98
65.11	0.54	6.10

表 4-5 備長炭經硝酸鎂鈷活化處理晶粒尺寸與結構: 0.1M

表 4-6 備長炭經硝酸鎂鈷活化處理晶粒尺寸與結構: 0.5M

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
18.87	0.36	4.07
31.13	0.48	3.37
36.83	0.50	3.46
44.54	0.74	2.63
59.25	0.82	3.31
64.90	0.71	4.60

表 4-7 備長炭經硝酸鎂鈷活化處理晶粒尺寸與結構:1M

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
18.90	0.44	3.33
31.06	0.51	3.17
36.63	0.58	2.98
43.87	1.20	1.60
59.51	0.76	3.59
64.86	0.76	4.29

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸 (Å)
18.71	0.39	3.75
31.08	0.37	4.37
36.92	0.43	4.03
44.57	0.47	4.14
59.13	0.51	5.30
65.03	0.47	6.99

表 4-8 備長炭經硝酸鎂鈷活化處理晶粒尺寸與結構:2M

表 4-9 備長炭經硝酸鎂鈷活化處理晶粒尺寸與結構:3M

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
18.79	0.46	3.18
31.33	0.46	3.53
36.89	0.44	3.94
44.46	0.77	2.52
58.84	0.71	3.77
65.17	0.51	6.47

表 4-10 備長炭經硝酸鎂鎳活化處理晶粒尺寸與結構:0.1M

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
21.78	5.20	0.29
37.10	0.33	5.27
43.13	0.33	5.75
44.38	0.27	7.18
51.53	0.35	6.37
62.81	0.39	7.78

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
21.95	4.60	0.33
37.10	0.29	5.99
43.04	0.33	5.75
44.34	0.26	7.45
51.47	0.26	8.56
62.81	0.36	8.43

表 4-11 備長炭經硝酸鎂鎳活化處理晶粒尺寸與結構:0.5M

表 4-12 備長炭經硝酸鎂鎳活化處理晶粒尺寸與結構:1M

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
22.34	4.88	0.31
37.17	0.36	4.83
42.90	0.37	5.11
44.40	0.32	6.06
51.75	0.34	6.58
62.74	0.48	6.30

表 4-13 備長炭經硝酸鎂鎳活化處理晶粒尺寸與結構:2M

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
21.51	4.39	0.34
37.11	0.44	3.95
42.92	0.42	4.51
44.42	0.32	6.06
51.55	0.33	6.75
62.86	0.55	5.52

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
21.53	4.48	0.33
37.27	0.56	3.11
42.68	0.53	3.56
44.94	0.27	7.25
51.65	0.37	6.04
62.72	0.80	3.78

表 4-14 備長炭經硝酸鎂鎳活化處理晶粒尺寸與結構:3M

表 4-15 備長炭經硝酸鎂鋯活化處理晶粒尺寸與結構:0.1M

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
22.75	4.24	0.35
30.21	0.42	3.82
43.68	3.54	0.54
50.57	1.01	2.16
59.63	0.62	4.42
	1958	

表 4-16 備長炭經硝酸鎂鋯活化處理晶粒尺寸與結構:0.5M

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸 (Å)
22.45	4.89	0.31
29.68	2.13	0.75
43.83	2.68	0.72
50.33	0.66	3.29
59.98	0.42	6.60

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
23.42	5.72	0.26
30.05	0.92	1.74
43.56	2.80	0.68
50.28	1.15	1.89
60.00	0.92	3.01

表 4-17 備長炭經硝酸鎂鋯活化處理晶粒尺寸與結構:1M

表 4-18 備長炭經硝酸鎂鋯活化處理晶粒尺寸與結構:2M

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
30.29	0.86	1.87
35.10	0.79	2.14
42.87	0.53	3.57
50.45	1.02	2.13
60.20	0.98	2.85
	O UNIVE	
	1000	

表 4-19 備長炭經硝酸鎂鋯活化處理晶粒尺寸與結構:3M

繞射角(2 θ)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
30.17	0.36	4.45
35.05	0.31	5.46
50.53	0.70	3.11
60.05	0.48	5.78

表 4-20 備長炭經硝酸鎂鉻活化處理晶粒尺寸與結構:0.1M

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
21.84	5.34	0.28
35.56	0.31	5.50
43.46	3.51	0.54

表 4-21 備長炭經硝酸鎂鉻活化處理晶粒尺寸與結構:0.5M

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
21.74	5.25	0.29
35.56	0.33	5.16
43.33	3.39	0.56

表 4-22 備長炭經硝酸鎂鉻活化處理晶粒尺寸與結構:1M

	<i>177</i> - 1988	
繞射角(2 θ)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
21.81	4.44	0.34
35.56	0.31	5.50
43.32	4.27	0.45
	1935	

表 4-23 備長炭經硝酸鎂鉻活化處理晶粒尺寸與結構:2M

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
21.95	5.00	0.30
35.48	0.32	5.32
43.42	3.23	0.60

表 4-24 備長炭經硝酸鎂鉻活化處理晶粒尺寸與結構:3M

繞射角(2 <i>θ</i>)	半高寬	晶粒尺寸(Å)
22.15	4.42	0.34
35.43	0.33	5.15
43.77	3.14	0.61



圖 4-20 備長炭附著硝酸鎂鎳儲氫動力曲線圖



圖 4-22 備長炭附著硝酸鎂鉻儲氫動力曲線圖

	3M	2M	1 M	0.5M	0.1M
H ₂ uptake (wt%) 氧化鎂鈷	0.22	0.27	0.26	0.29	0.23
H2uptake (wt%) 氧化鎂鎳	0.25	0.26	0.31	0.29	0.30
H ₂ uptake (wt%) 氧化鎂鋯	0.20	0.22	0.33	0.35	0.33
H2uptake (wt%) 氧化鎂鉻	0.42	0.47	0.52	0.54	0.41

表 4-25 各類金屬氧化物儲氫量

表 4-26 各類金屬氧化物晶粒尺寸範圍

	3M	2M	1M	0.5M	0.1M
氧化鎂鈷 (Å)	3.18~6.47	3.75~6.99	1.01~4.29	2.63~6.62	3.00~6.10
氧化鎂鎳 (Å)	0.33~7.25	0.34~6.75	0.31~6.58	0.33~8.56	0.29~7.78
氧化鎂鋯 (Å)	3.11~14.89	1.87~10.40	0.26~3.01	0.31~6.60	0.36~4.42
氧化鎂鉻 (Å)	0.34~0.61	0.30~0.59	0.34~0.45	0.28~0.56	0.28~0.545.
	5.15	5.32	5.50	5.16	5.50



圖 4-24 氧化鎂鎳晶粒尺寸分布圖



圖 4-26 氧化鎂鉻晶粒尺寸分布圖