

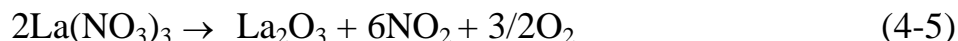
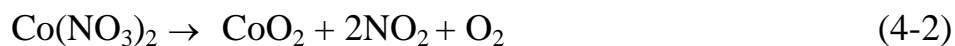
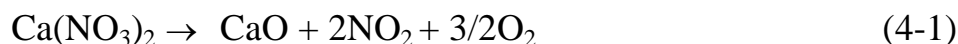
## 第四章 結果與討論

### 4.1. 觸媒之特性分析

#### 4.1.1 La-Ca-Co-O 系列催化劑之分析

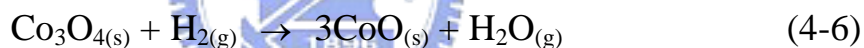
##### 1. TGA/DTA 分析

合成La-Ca-Co-O系列催化劑之前，必先決定所需之鍛燒溫度，所以將起始物依不同莫耳數比使用ACP法合成之。首先將製備完成之膠體(gel)前驅物去做TGA/DTA分析，圖 4-1(a)~(c)分別為LCCO、LCC<sub>2</sub>O、LCC<sub>3</sub>O之TGA圖形，從中得知溫度對吸附物種的重量損失率，可藉此推論反應可能發生之所在溫度，比較La-Ca-Co-O系列發現膠體在一開始就有失重，這應該是脫水反應；在 200~350 也有明顯的失重，研判可能是吸附在膠體表面上的積碳、較高分子量的有機分子或氮氧化物的釋出；在 500°C 左右則開始有合成催化劑之反應。圖 4-2(a)~(c)分別為LCCO、LCC<sub>2</sub>O、LCC<sub>3</sub>O之DTA圖形，可看出La-Ca-Co-O系列一開始就有一連串吸熱反應發生，推測可能會進行的反應如(4-1)~(4-3)式，且在 350 和 400 出現明顯的吸熱峰，由文獻[60]得知反應可能為(4-4)、(4-5)式。隨著摻雜鈷量之增加，吸熱峰向低溫移動，與XRD圖譜互相比對得知，由於鈷離子過量而更易往反應(4-4)式進行。



## 2.TPR 分析

將在 600 度鍛燒的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 進行程溫還原(TPR)反應，可了解觸媒在氫氣中的還原行為，其TPR圖譜如圖 4-3(a)所示，圖中有 2 個還原峰，其還原溫度( $T_r$ )在 200 和 358 度分別為 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 還原成 $\text{CoO}$ 和 $\text{CoO}$ 還原成 $\text{Co}$ 金屬的反應[61]，表示成(4-6)、(4-7)式。隨著摻雜鈷量之增加，有更多 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 生成可能使其還原峰向低溫移動。



## 3.XRD 分析

圖 4-4 為 $\text{LCCO}$ 、 $\text{LCC}_2\text{O}$ 、 $\text{LCC}_3\text{O}$ 在 350 和 600 度鍛燒之XRD比較圖，在 350 度鍛燒溫度時有中間產物生成，但由於背景值較大，未能見其特性繞射峰；發現在 600 度鍛燒溫度時就可以明顯看出有 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 鈣鈦礦(Perovskite)晶相生成，為菱形六面體(Rhombohedral)結構，隨著摻雜鈷量之增加後，繞射峰的強度有減弱的現象，發現有 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 之晶相生成，為立方體(Cubic)結構，這表示鈷離子過量而形成 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 析出。

#### 4.EDS 分析

由EDS(圖 4-5(a)~(c))只能對觸媒中的元素做概略性的定量，發現所製備之La-Ca-Co-O系列，隨著摻雜鈷量之增加，其中鈷的比例也相對性的增加；而進行H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應後的LCC<sub>2</sub>O觸媒與ICP-AES結果(如表 4-1)比對發現鈣離子有被溶出，雖測不出鈷離子是否有溶出，但從圖 4-5(d)看出反應後的鈣與鈷之比例都有減少的趨勢。

由EDS(圖 4-6(a)~(c))發現La-Ca-Co-O系列，隨著摻雜鈷量之增加，其中鈷的比例也相對性的增加；而進行H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應後的觸媒與ICP-AES結果(如表 4-1)比對發現鈣離子大量被溶出，可從圖 4-6(d)看出反應後的鈣比例有大量減少的趨勢。

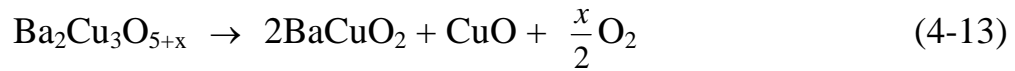
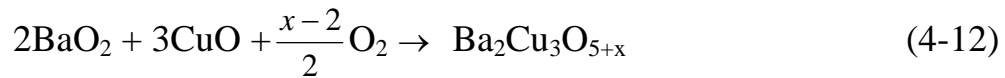
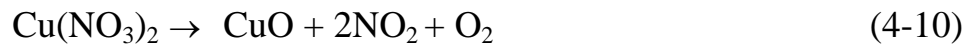
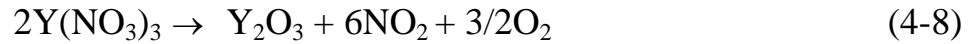


#### 4.1.2 Y-Ba-Cu-O 催化劑之分析

##### 1.TGA/DTA 分析

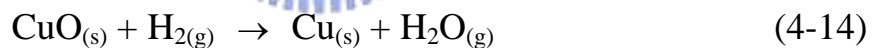
首先將製備完成之 Y-Ba-Cu-O 膠體(gel)前驅物去做 TGA/DTA 分析，如圖 4-7(a)所示，發現膠體在一開始就有失重，這應該是脫水反應；在 200~500 也有明顯的失重，研判可能是吸附在膠體表面上的積碳、較高分子量的有機分子或氮氧化物的釋出；在 550~600°C 和 750°C 則開始有合成催化劑之反應，由文獻[62]得知反應可能為(4-12)、(4-13)式。從圖 4-7(b)可看出 Y-Ba-Cu-O 膠體一開始就有一連

串吸熱反應發生，推測可能會進行的反應如(4-8)~(4-11)式，且在 550 和 570 出現放熱峰，由前述反應可能為(4-12)式。



## 2.TPR 分析

將在 600 鍛燒的 Y-Ba-Cu-O 化合物進行 TPR 反應，如圖 4-3(b) 所示，圖中在 275 有 1 個還原峰，是 CuO 還原成 Cu 金屬的反應[61]，如(4-14)式。



## 3.XRD 分析

圖 4-8 為 YBCO 在 350 和 600 鍛燒之 XRD 圖，與 JCPDS 軟體對照，發現在 350 下鍛燒之 XRD 圖是中間產物 CuO 及 BaO<sub>2</sub> 的特性繞射峰；然而在 600 下鍛燒之 XRD 圖仍未出現 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 鈣鈦礦晶相生成，是氧化物及中間產物(Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>5+x</sub>) 的特性繞射峰，據文獻[52]報導 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 晶相需鍛燒到 940 才會生成。

### 4.1.3 Ba-Ru-O 催化劑之分析

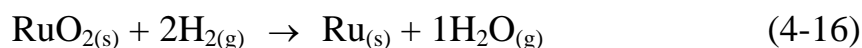
#### 1.TGA/DTA 分析

首先將製備完成之 Ba-Ru-O 膠體(gel)前驅物去做 TGA/DTA 分析，如圖 4-9(a)所示，發現膠體在一開始就有失重，這應該是脫水反應；在 200~400 也有明顯的失重，研判可能是吸附在膠體表面上的積碳、較高分子量的有機分子或氮氧化物的釋出；在 750°C 則開始有合成催化劑之反應。從圖 4-9(b)可看出 Ba-Ru-O 膠體一開始就有一連串吸熱反應發生，推測可能會進行的反應如(4-9)、(4-15)式。



#### 2.TPR 分析

將在 600 鍛燒的Ba-Ru-O化合物進行TPR反應，如圖 4-3(c)所示，圖中在 206 有 1 個還原峰，是RuO<sub>2</sub>還原成Ru金屬的反應[61]，如(4-16)式。



#### 3.XRD 分析

圖 4-10 為BRO在 350 和 600 鍛燒之XRD圖，在 600 下鍛燒之XRD圖仍未出現BaRuO<sub>3</sub>鈣鈦礦晶相生成，與JCPDS軟體對照，發現其XRD圖是中間產物BaO、BaO<sub>2</sub>及RuO<sub>2</sub>的特性繞射峰，據文獻[63]報導BaRuO<sub>3</sub>晶相需鍛燒到 900 才會生成。

#### 4.EDS 分析

由EDS(圖 4-11(a)(b))發現所製備之Ba-Ru-O觸媒在進行H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應後與ICP-AES結果(表 4-1)比對發現鉕離子是有被溶出的。

#### 4.1.4 Co-O、Cu-O 和 Ru-O 催化劑之分析

##### 1.XRD 分析

圖 4-12(a)為Co-O化合物在 350 和 600 鍛燒之XRD圖，在 350 鍛燒溫度時，就有Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>立方體(Cubic)結構之晶相生成，而鍛燒至 600 時即生成含Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>比例很高的晶相。

圖 4-12(b)為 Cu-O 化合物在 350 和 600 鍛燒之 XRD 圖，在 350 鍛燒溫度時，就生成很純的 CuO 單斜晶相(Monoclinic)，而鍛燒至 600 時有些面的繞射峰就不甚明顯。

圖 4-12(c)為Ru-O化合物在 350 和 600 鍛燒之XRD圖，在 350 鍛燒溫度時，就有RuO<sub>2</sub>正方晶相(Tetragonal)生成，而鍛燒至 600 時即生成很純的RuO<sub>2</sub>正方晶相。

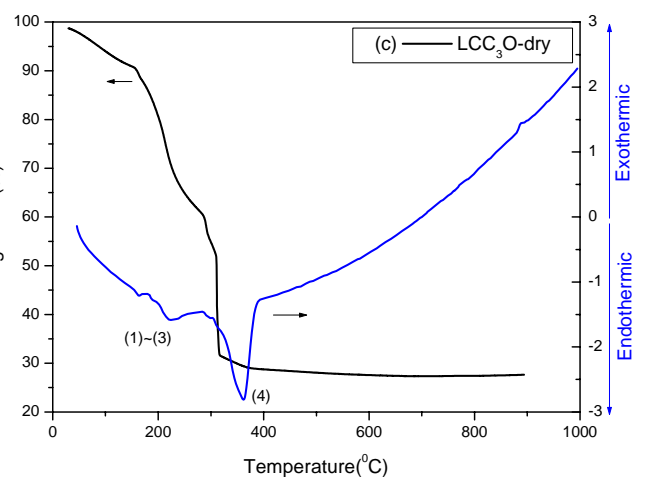
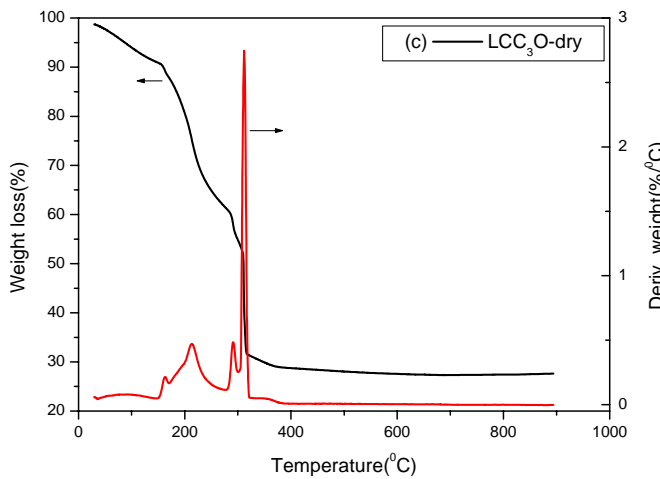
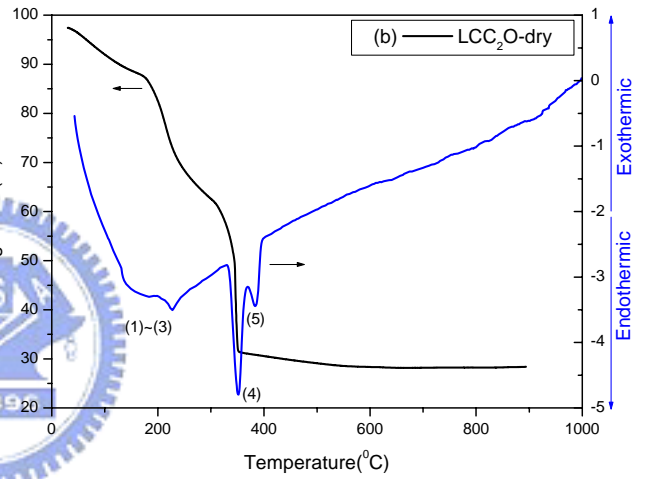
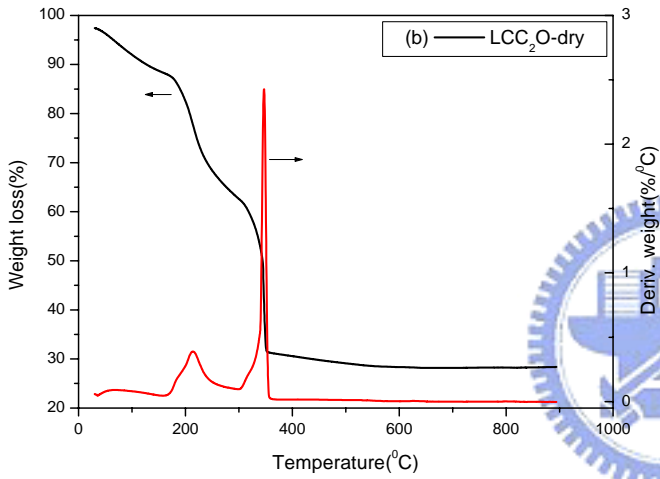
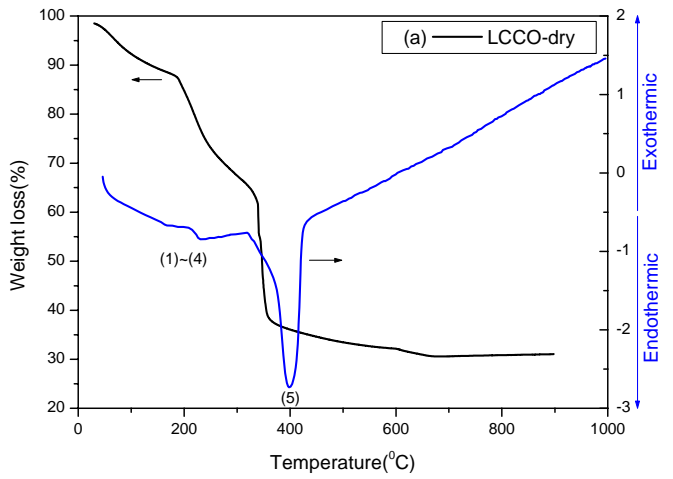
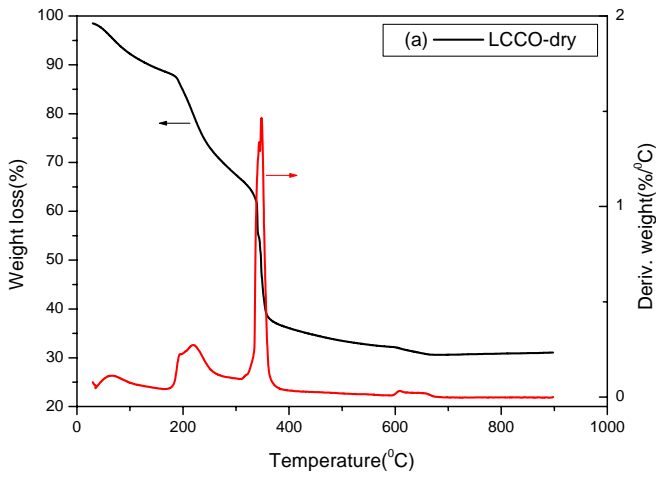


圖 4-1 La-Ca-Co-O 系列前驅物  
之 TGA 圖形

圖 4-2 La-Ca-Co-O 系列前驅物  
之 DTA 圖形

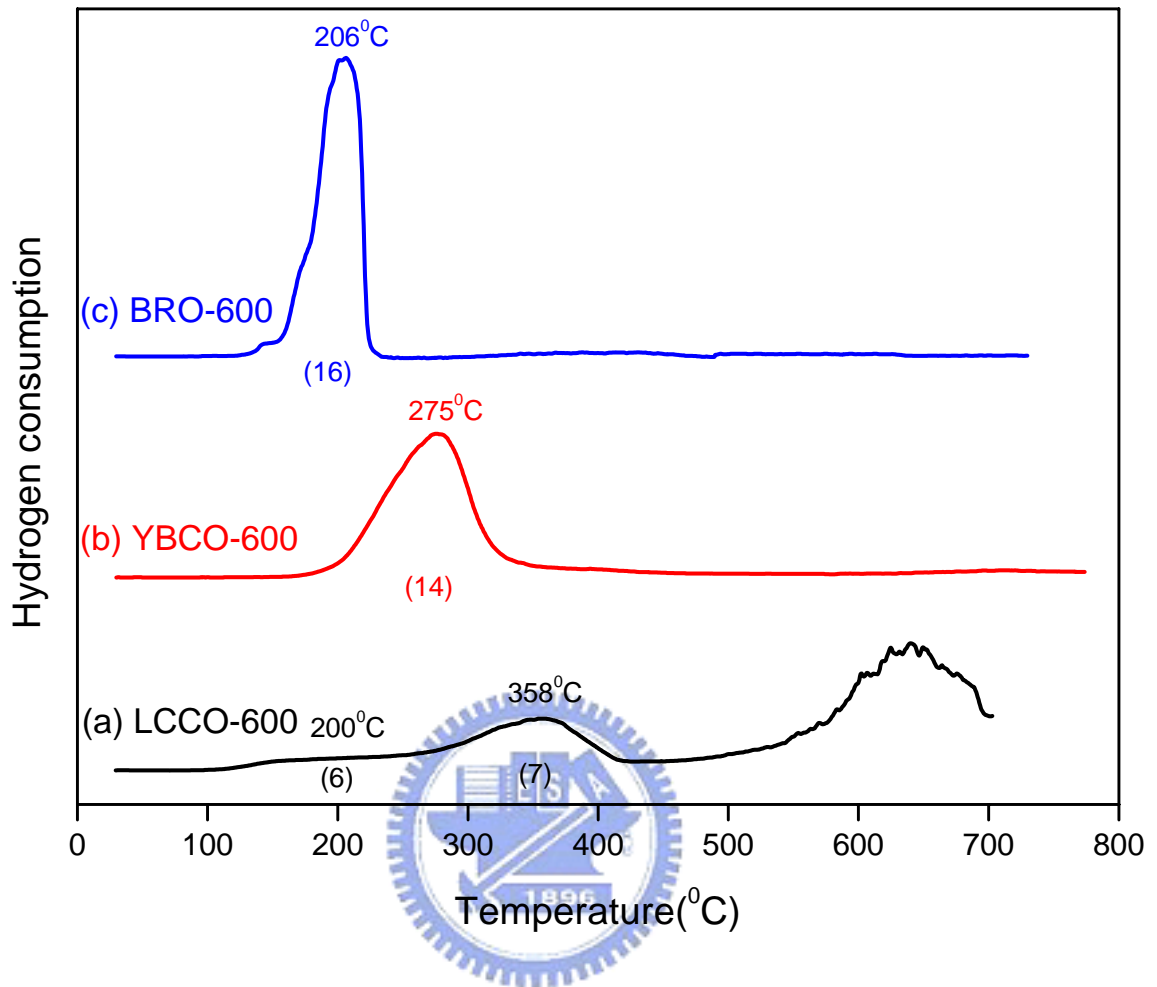


圖 4-3 不同系列觸媒(600°C)進行程溫還原(TPR)反應之圖譜



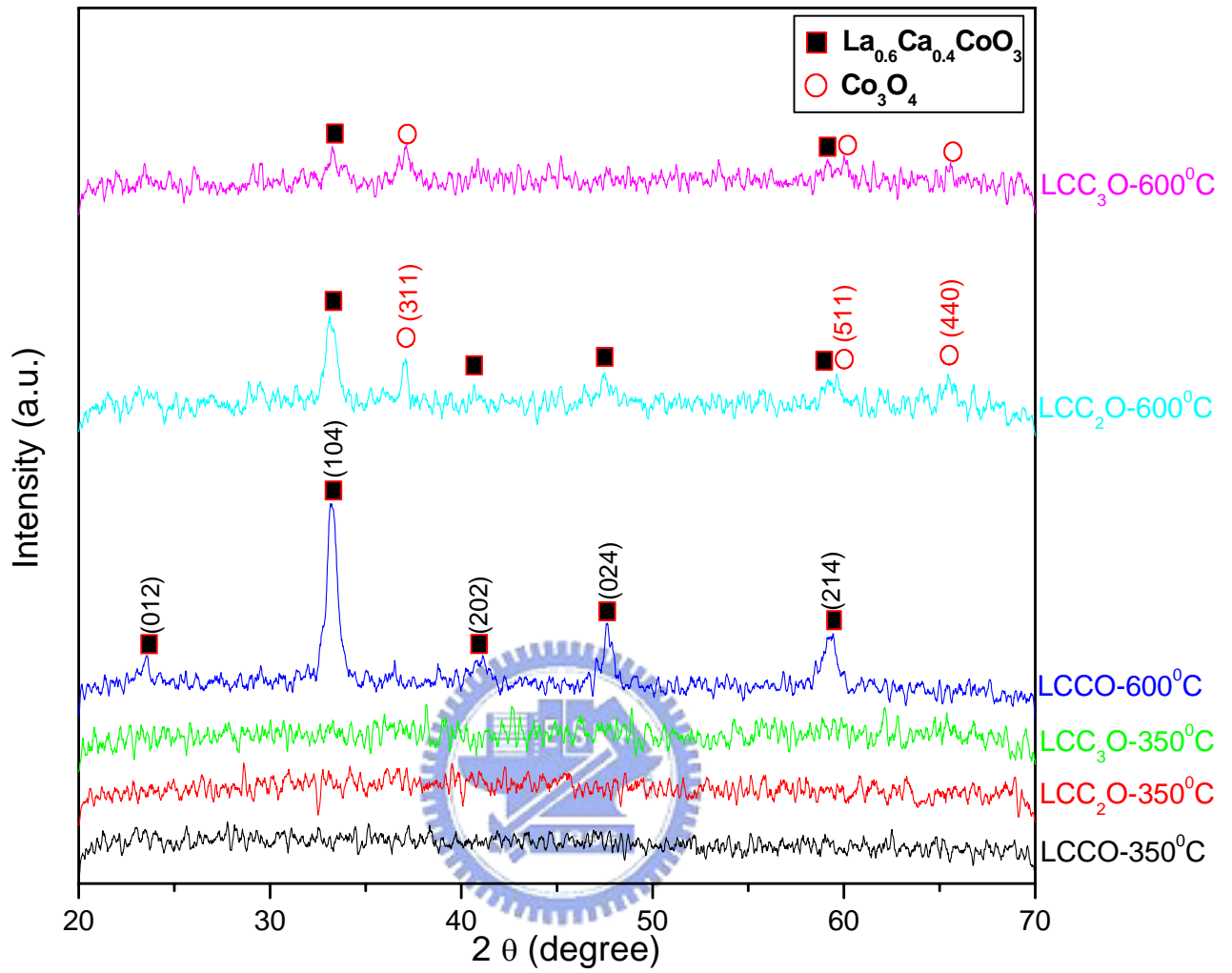
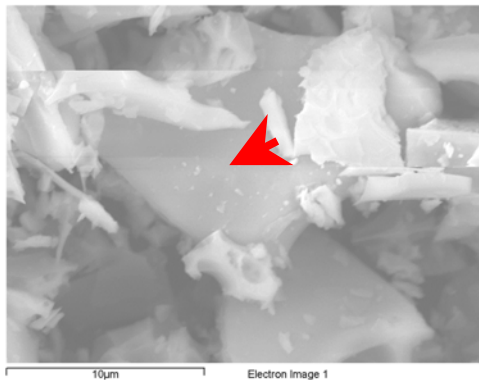


圖 4-4 La-Ca-Co-O 系列催化劑不同鍛燒時間之 XRD 比較圖

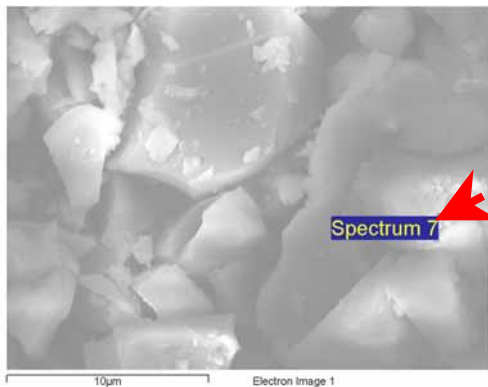
(a)



Spectrum	Sample	LCCO-350°C
		Atomic percent(%)
	La	13
	Ca	7
	Co	22
	O	58
	Total	100

$$\frac{La}{La + Ca + Co} : \frac{Ca}{La + Ca + Co} : \frac{Co}{La + Ca + Co} = 0.6 : 0.4 : 1$$

(b)

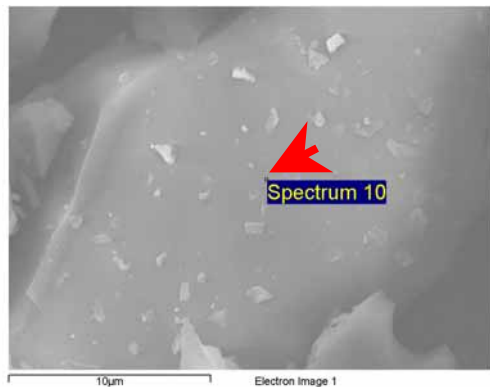


Spectrum	Sample	LCC <sub>2</sub> O-350°C
		Atomic percent(%)
	La	11
	Ca	5
	Co	26
	O	58
	Total	100

$$\frac{La}{La + Ca + Co} : \frac{Ca}{La + Ca + Co} : \frac{Co}{La + Ca + Co} = 0.4 : 0.2 : 1$$

圖 4-5 La-Ca-Co-O系列(350°C)經H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應前後之EDS圖形

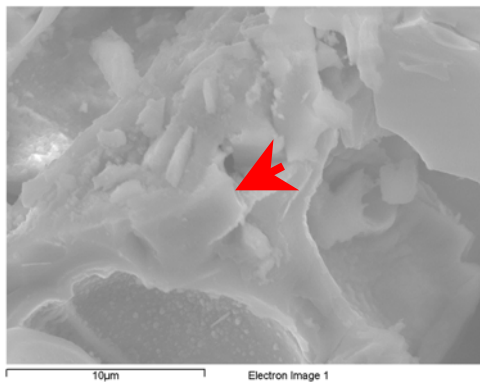
(c)



Spectrum	Sample	LCC <sub>3</sub> O-350°C
		Atomic percent(%)
	La	5
	Ca	4
	Co	19
	O	72
	Total	100

$$\frac{La}{La + Ca + Co} : \frac{Ca}{La + Ca + Co} : \frac{Co}{La + Ca + Co} = 0.3 : 0.2 : 1$$

(d)



Spectrum	Sample	LCC <sub>2</sub> O-r-350°C
		Atomic percent(%)
	La	6
	Ca	3
	Co	12
	O	74
	K	4
	Total	99

$$\frac{La}{La + Ca + Co} : \frac{Ca}{La + Ca + Co} : \frac{Co}{La + Ca + Co} = 0.5 : 0.2 : 1$$

圖 4-5 La-Ca-Co-O系列(350°C)經H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應前後之EDS圖形(續)