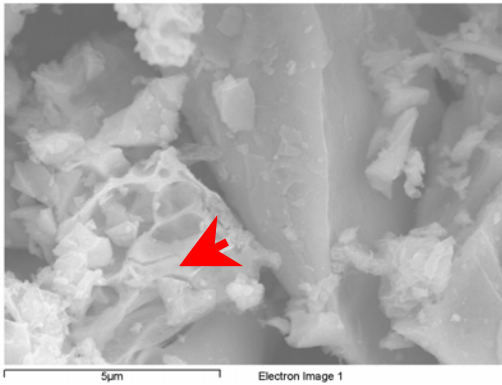


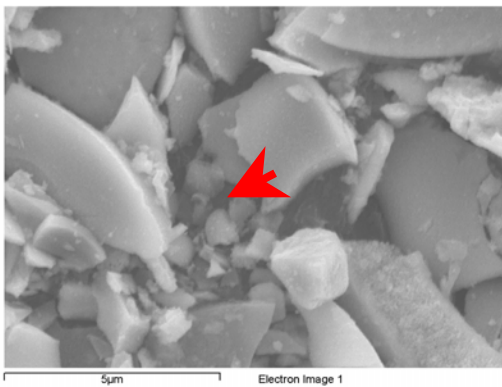
(a)



Sample	LCCO-600°C
	Weight percent(%)
La	43
Ca	8
Co	28
O	20
Total	99

$$\frac{La}{La + Ca + Co} : \frac{Ca}{La + Ca + Co} : \frac{Co}{La + Ca + Co} = 0.65 : 0.42 : 1$$

(b)

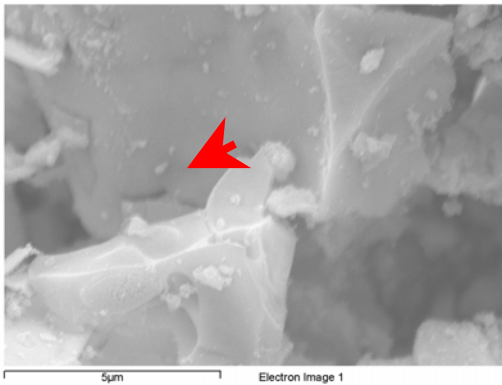


Sample	LCC ₂ O-600°C
	Weight percent(%)
La	27
Ca	5
Co	35
O	33
Total	100

$$\frac{La}{La + Ca + Co} : \frac{Ca}{La + Ca + Co} : \frac{Co}{La + Ca + Co} = 0.33 : 0.21 : 1$$

圖 4-6 La-Ca-Co-O系列(600°C)經H₂O₂分解反應前後之EDS圖形

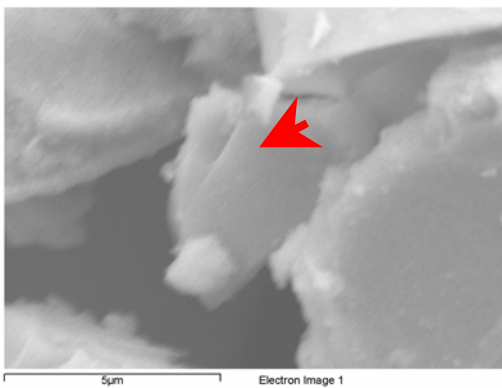
(c)



Sample	LCC ₃ O-600°C
	Weight percent(%)
La	27
Ca	5
Co	41
O	27
Total	100

$$\frac{La}{La + Ca + Co} : \frac{Ca}{La + Ca + Co} : \frac{Co}{La + Ca + Co} = 0.28 : 0.17 : 1$$

(d)



Sample	LCC ₂ O-r-600°C
	Weight percent(%)
La	26
Ca	2
Co	36
O	30
K	6
Total	100

$$\frac{La}{La + Ca + Co} : \frac{Ca}{La + Ca + Co} : \frac{Co}{La + Ca + Co} = 4 : 1 : 12$$

圖 4-6 La-Ca-Co-O系列(600°C)經H₂O₂分解反應前後之EDS圖形(續)

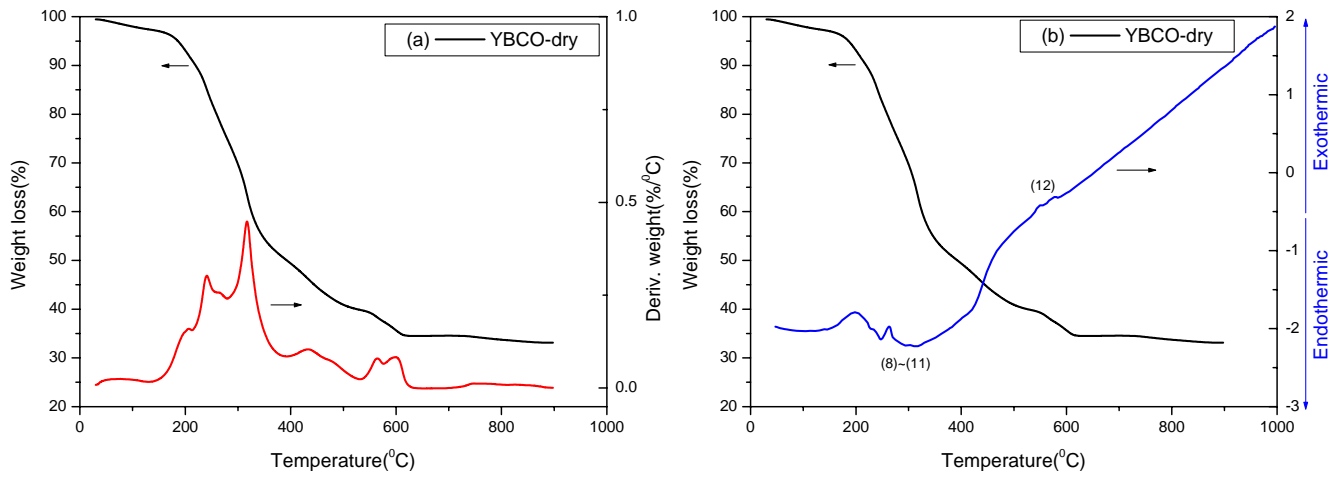


圖 4-7 Y-Ba-Cu-O 前驅物之 TGA/DTA 圖形

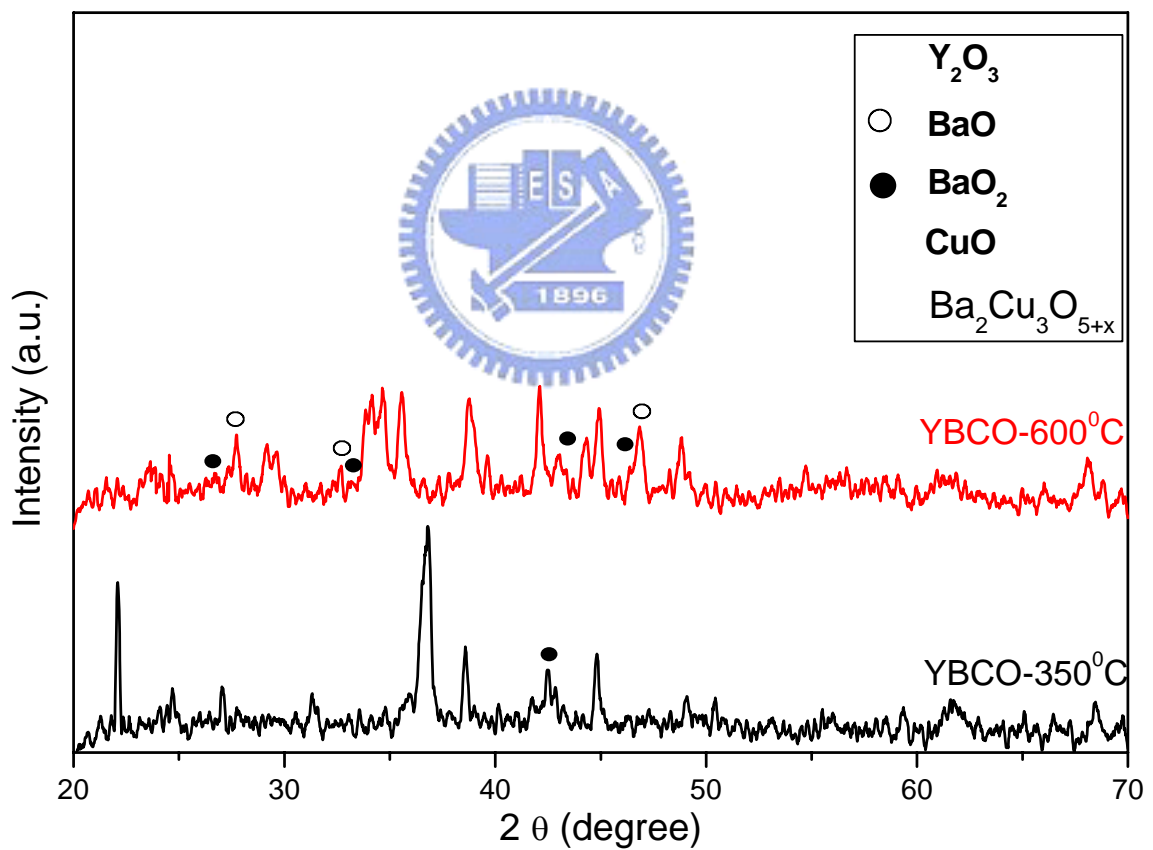


圖 4-8 Y-Ba-Cu-O 化合物催化劑不同鍛燒時間之 XRD 圖

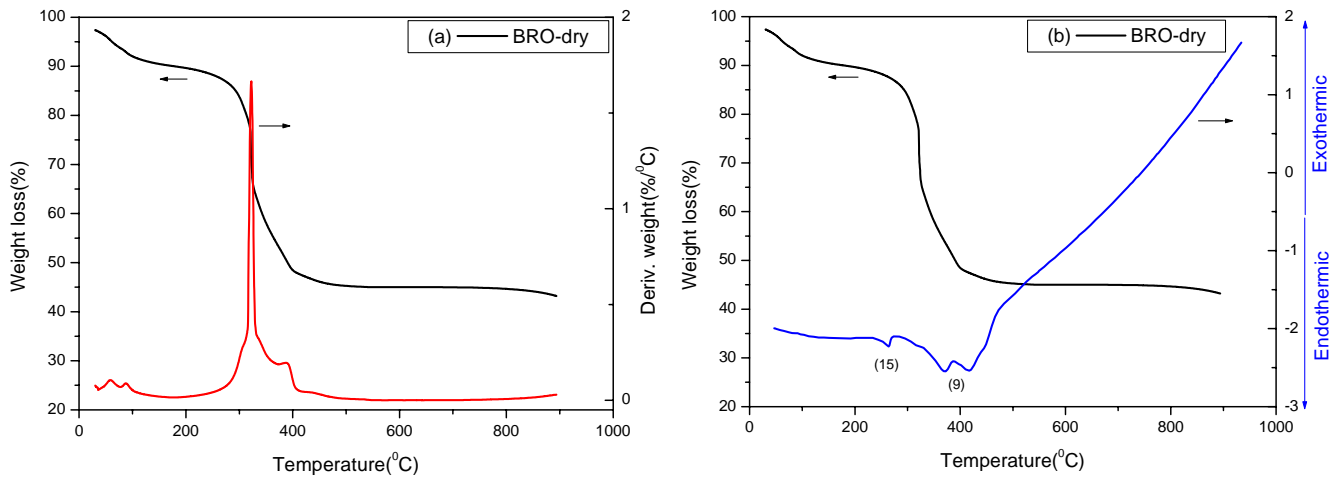


圖 4-9 Ba-Ru-O 前驅物之 TGA/DTA 圖形

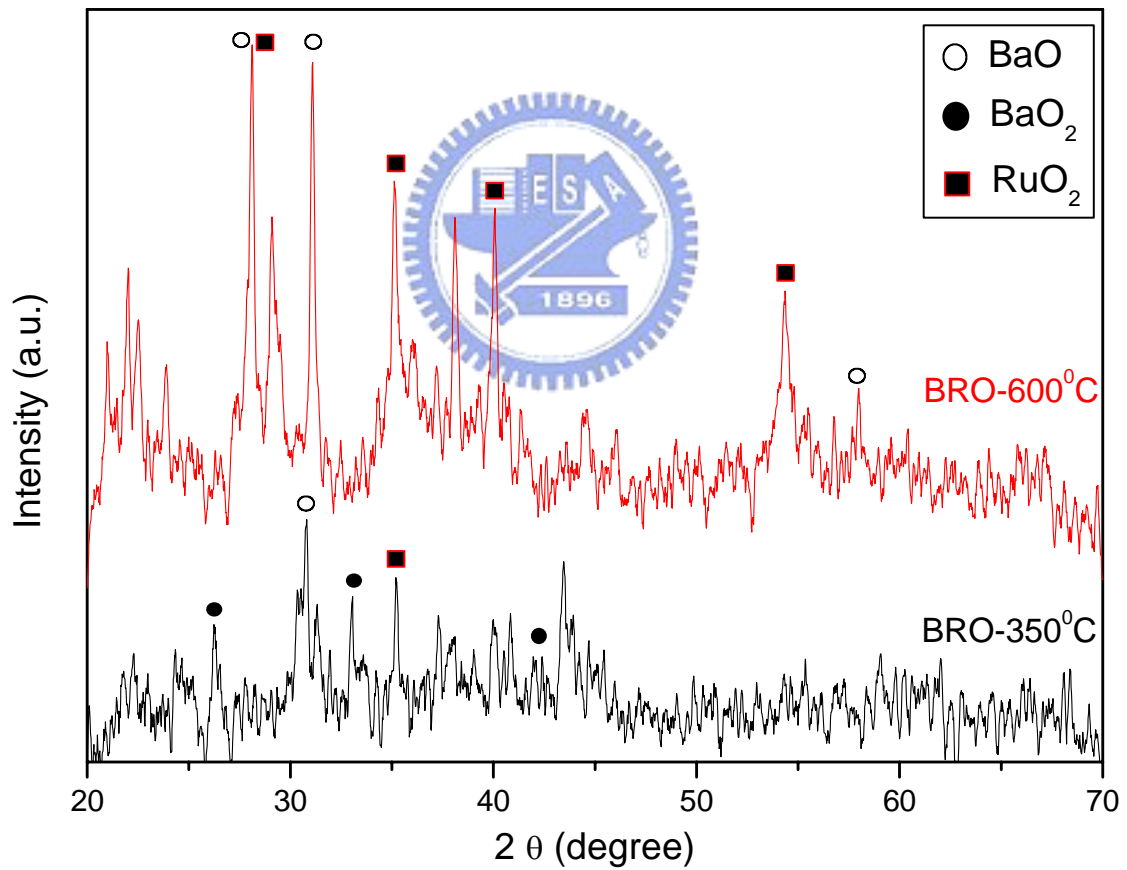
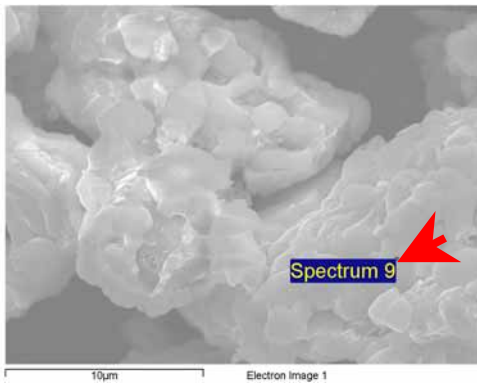


圖 4-10 Ba-Ru-O 化合物催化劑不同鍛燒時間之 XRD 圖

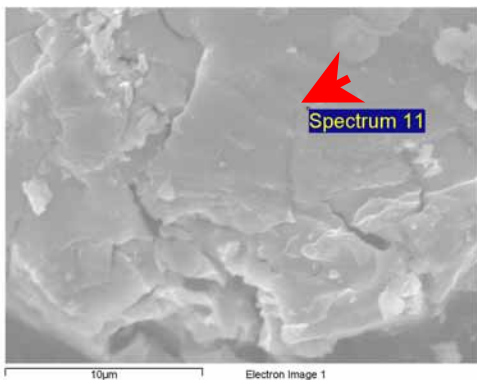
(a)



Sample		BRO-350°C
Spectrum		Atomic percent(%)
	Ba	63
	Ru	6
	O	31
	Total	100

$$\frac{Ba}{Ba + Ru} : \frac{Ru}{Ba + Ru} = 10.11:1$$

(b)



Sample		BRO-r-3500°C
Spectrum		Atomic percent(%)
	Ba	0
	Ru	16
	O	71
	K	14
	Total	101

$$\frac{Ba}{Ba + Ru} : \frac{Ru}{Ba + Ru} = 0:1$$

圖 4-11 Ba-Ru-O化合物(350°C)經H₂O₂分解反應前後之EDS圖形

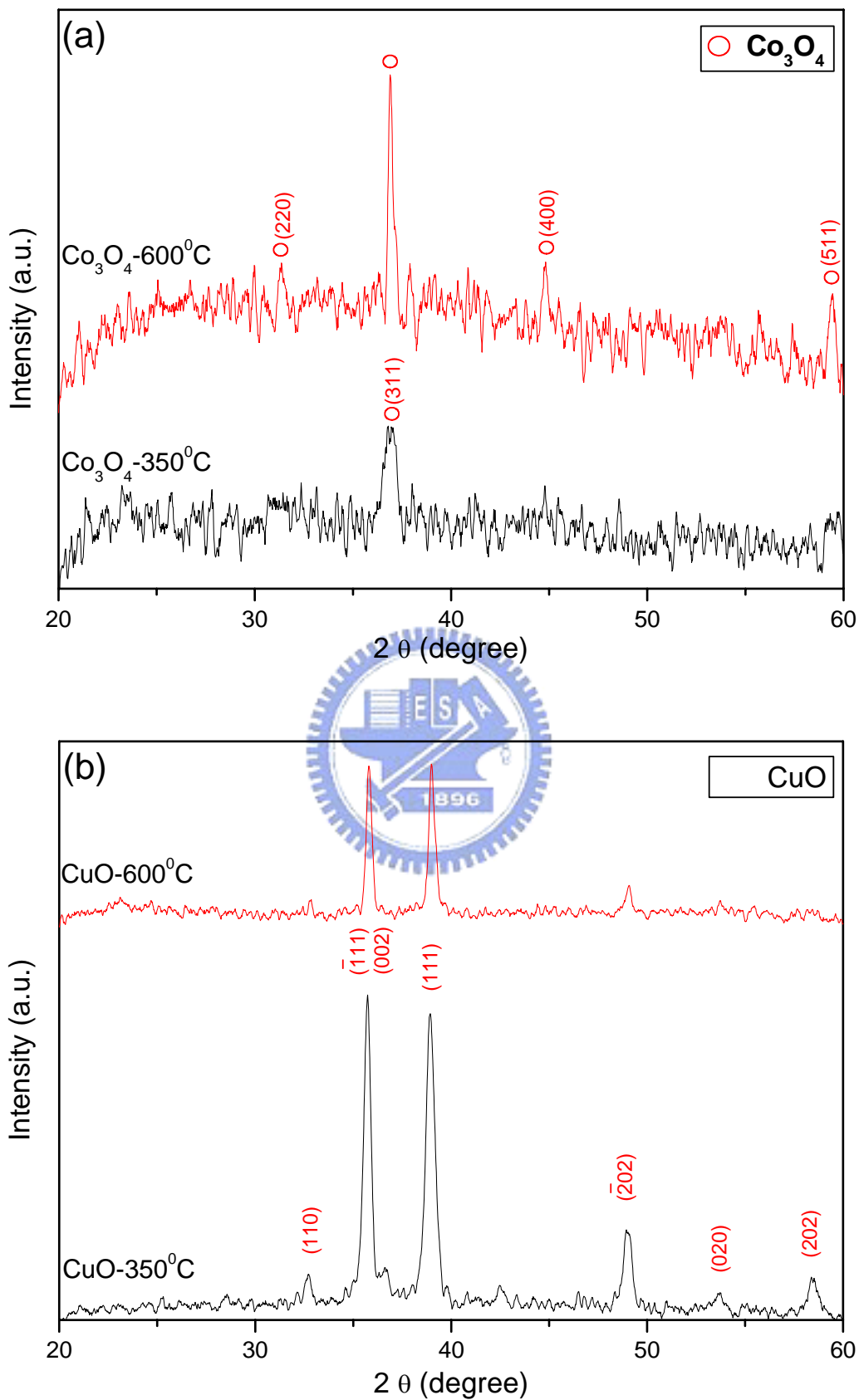


圖 4-12 Co-O、Cu-O 和 Ru-O 催化劑不同鍛燒時間之 XRD 比較圖

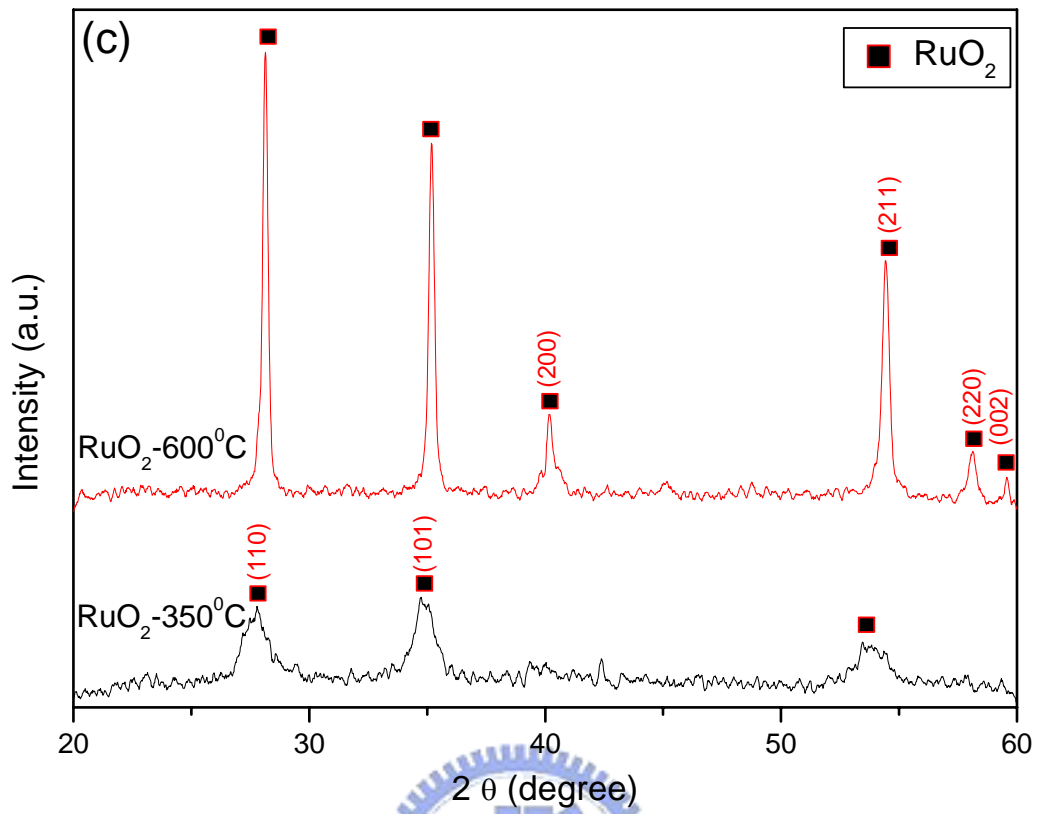


圖 4-12 Co-O、Cu-O 和 Ru-O 催化劑不同鍛燒時間之 XRD 比較圖(續)

4.2. H₂O₂分解反應之探討

前述 2.2.1 節中提及氧電極的還原反應大多數情況下是以二電子還原途徑進行，生成H₂O₂或HO₂⁻離子，當它們要進一步還原時受到很大的阻力，需要很高的能量使氧分子的雙鍵斷裂，因此認為氧還原反應的速率決定步驟是中間產物的進一步還原。所以加入催化劑主要的目的是為了加速氧之還原反應及過氧化氫離子之分解反應。

因此，本實驗利用一個簡單的觸媒活性測試，求得反應速率常數來判斷各觸媒的活性大小，並將反應後之粉體利用 FT-IR 觀察其官能基的變化(見附錄一)，且將反應後之溶液利用 ICP-AES 測得被溶出金屬離子的含量(見附錄二)。

4.2.1 在 350°C 下鍛燒之催化劑以不同重量在 15°C 下之試驗

將市售的MnO₂與所製備之 350°C 下鍛燒的LCCO、LCC₂O、LCC₃O、YBCO及BRO作觸媒，各取 5 個不同的重量(依觸媒活性的差異)，在 15°C 下進行H₂O₂分解反應，利用前述 2.4.1 節之(2-8)~(2-10)公式運算求得如圖 4-13(a)~(f)中的 $\ln \frac{\theta_0}{\theta}$ 與時間的函數圖形。

$$\left(1 + \frac{(\gamma + \gamma')S(t)}{1033}\right)(V_i + V(t)) = \frac{1}{2} \Delta \theta RT + P_0 V_{air} \quad (2-8)$$

$$\left(1 + \frac{(\gamma + \gamma')S(t)^\infty}{1033}\right)(V_i + V(t)^\infty) = \frac{1}{2} \theta_0 RT + P_0 V_{air} \quad (2-9)$$

$$k = k_1[C] + k_2 W_{cat} \quad (2-10)$$

其中 θ_0 為H₂O₂的初始濃度，每次實驗結果的 θ_0 不盡相同，原因是配

製上的些微誤差(1.15M)和注入反應量(2ml)的不一致所造成的結果。發現k隨觸媒反應質量增加而增加，可進而由k與 W_{cat} 的函數圖形(如圖4-14)觀察得知，其截距接近於0，且將反應後之溶液取出再重複進行 H_2O_2 分解反應測試，發現溶出金屬離子濃度的影響甚小，故 k_1 值忽略不計，再由斜率求出 k_2 值，從圖中可看出在 $350^\circ C$ 下鍛燒之觸媒活性大小：

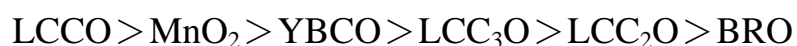


4.2.2 在 $350^\circ C$ 下鍛燒之催化劑以 $0.01g$ 在不同溫度下之試驗

取相同質量之上述六種觸媒，在四個不同的溫度(5、10、15、 $20^\circ C$)下進行 H_2O_2 分解反應，若反應溫度太高時($>35^\circ C$)，可能會造成 H_2O_2 溶液的分解率提高釋放出氧氣，影響實驗過程故採取低溫下的測試。利用前述2.4.2節之(2-11)公式運算作圖(如圖4-15)得到 $\ln k$ 與時間的倒數的函數圖形，

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E_a}{RT} \quad (2-11)$$

從圖中求得的活化能 E_a 與 $\ln A$ 值列於表4-1，得知：此反應受溫度影響，反應速率常數隨溫度升高而增加，且活化能愈高的，溫度效應愈明顯，其活化能高低順序為：



4.2.3 在 600 °C 下鍛燒之催化劑以不同重量在 15 °C 下之試驗

將所製備之 600°C 下鍛燒的LCCO、LCC₂O、LCC₃O、YBCO及 BRO作觸媒，各取 5 個不同的重量(依觸媒活性的差異)，在 15 °C 下進行H₂O₂分解反應，求得如圖 4-16(a)~(e)中的 $\ln \frac{\theta_0}{\theta}$ 與時間的函數圖形，k隨觸媒反應質量增加而增加，可進而由k與W_{cat}的函數圖形(如圖 4-17)觀察得知 600°C 鍛燒之化合物，其觸媒活性除了BRO、LCCO外，其餘皆比 350°C 下鍛燒時差，推測原因可能是 350°C 下鍛燒之化合物其中間產物或不純物較多，導致觸媒表面更多的扭曲結構而生成反應活性中心(active site)易與H₂O₂起反應。從圖中可看出在 600°C 下鍛燒之觸媒活性大小：



4.2.4 在 600 °C 下鍛燒之催化劑以 0.01g 在不同溫度下之試驗

取相同質量之上述五種觸媒，在四個不同的溫度(5、10、15、20 °C)下進行H₂O₂分解反應，作圖(如圖 4-18)得到 $\ln k$ 與時間的倒數的函數圖形，從圖中求得的活化能E_a與ln A值列於表 4-2，得知：其活化能高低順序為：



4.2.5 補償作用

本研究利用一系列不同觸媒進行 H_2O_2 分解反應，從表 4-1、4-2 中會發現 E_a 和 $\ln A$ 值會同時增加或同時減少，由前述 2.4.3 節可作圖 $\ln A$ 對 E_a 得到如圖 4-19 所示，表示這五種觸媒產生了補償作用，進而得到 $\ln k$ 與時間的倒數的函數圖形(圖 4-20 所示)，求出 $\ln k_{\text{iso}}$ 及 T_i ，結果顯示出當 $T_i=324\text{K}$ 時，此時可能所有反應的速率常數都相等，則 $\ln k_{\text{iso}}=-3.44$ ，在 H_2O_2 分解反應中，當 $T < T_i$ 時，表示反應速率愈快者，其活化能愈低。



表 4-1 350°C 下鍛燒之化合物，Arrhenius 方程式之 Ea 值與 ln A 值

Sample	MnO ₂	LCCO-350	LCC ₂ O-350	LCC ₃ O-350	YBCO-350	BRO-350
Ea(KJ/mol)	69	78	34	36	46	31
ln A	22	26	9	10	16	8

表 4-2 600°C 下鍛燒之化合物，Arrhenius 方程式之 Ea 值與 ln A 值

Sample	LCCO-600	LCC ₂ O-600	LCC ₃ O-600	YBCO-600	BRO-600
Ea(KJ/mol)	33	20	76	37	20
ln A	7	1	25	8	4

