

附錄一：觸媒之特性分析

一、La-Ca-Co-O 系列催化劑之 SEM 分析

由SEM((附)圖 1-1(a)~(c))可看出用ACP法所製備之La-Ca-Co-O系列，在 350 °C 鍛燒的LCCO觸媒為多孔性質，造成此孔洞的成因，是由於檸檬酸螯合劑經鍛燒後裂解部分消失，所遺留下的孔洞所致；而在 350 °C 鍛燒的LCC₂O和LCC₃O觸媒無特定外觀形狀，表面呈現不平坦，且在更高倍下發現LCC₃O觸媒表面由顆粒狀組成；進行H₂O₂分解反應後的La-Ca-Co-O系列((附)圖 1-1(d)~(f))發現LCCO仍為多孔性觸媒，且發現有多處洞中洞的形成；而LCC₂O和LCC₃O觸媒表面更為不平坦，似被KOH侵蝕過一般，且發現LCC₂O觸媒有類似“蛋殼”的結構。

由SEM((附)圖 1-2(a)~(c))可看出在 600 °C 鍛燒之La-Ca-Co-O系列，隨著鍛燒溫度的增加，LCCO觸媒由原先之多孔狀態部分轉變成凝聚團狀，此時部分孔洞消失應是燒結現象導致的結果；LCC₂O和LCC₃O觸媒已有結晶相生成，但只能看出大致的外觀形狀，表面呈現不平坦，且看出有多處體缺陷的生成；進行H₂O₂分解反應後的La-Ca-Co-O系列((附)圖 1-2(d)~(f))發現LCCO觸媒的孔洞，似被KOH侵蝕過一般呈現不規則狀；而LCC₂O和LCC₃O觸媒表面更為不平坦，更高倍下發現觸媒表面由許多微小顆粒所組成。

二、Y-Ba-Cu-O 催化劑之 SEM 分析

由SEM((附)圖 1-3(a)(b))可看出用ACP法所製備之Y-Ba-Cu-O化合物，在 350 鍛燒的YBCO為多孔性觸媒，且均勻分佈在表面上，呈似蜂窩狀結構，造成孔洞的原因，還是由於檸檬酸螯合劑經鍛燒後裂解部分消失所致；經 H_2O_2 分解反應後的YBCO觸媒仍為多孔性質，但發現孔洞大小較不一致，似被侵蝕過一般。

由SEM((附)圖 1-4(a)(b))可看出在 600 鍛燒之Y-Ba-Cu-O化合物，隨著鍛燒溫度的增加，YBCO仍為多孔性觸媒，但發現其孔徑較 350 鍛燒時為大，此時小孔洞應是燒結成大孔洞所導致的結果；經 H_2O_2 分解反應後的YBCO觸媒發現大部分孔洞都消失而表面呈現凝聚的小顆粒狀所組成。



三、Ba-Ru-O 催化劑之 SEM 分析

由SEM((附)圖 1-5(a)(b))可看出用ACP法所製備之Ba-Ru-O化合物，在 350 鍛燒的BRO觸媒為凝聚團狀，表面呈現不平坦；經 H_2O_2 分解反應後的BRO觸媒似被KOH侵蝕過一般，呈現多孔狀態且孔洞為不規則狀。

由SEM((附)圖 1-6(a)(b))可看出在 600 鍛燒之Ba-Ru-O化合物，隨著鍛燒溫度的增加，BRO觸媒仍為凝聚團狀，但發現表面更為不平

坦且有長條柱狀堆積；經 H_2O_2 分解反應後的BRO觸媒發現表面仍為不平坦且有更多長條柱狀堆積。

四、催化劑之 BET/粒徑分析

在量測比表面積之前，必須先求得粉體樣品之比重：由裝入經過校正容量之比重瓶中的樣品質量與比重瓶裝滿已知密度之試驗液質量，求取樣品體積，而計算密度及比重，依下式計算樣品之比重。

$$D = \frac{(W - W_0) \times D_2 \times 0.9982}{(W_1 - W_0) \times D_2 - (W_2 - W) \times 0.9982}, \quad S = \frac{D}{0.9982}$$

其中，D：樣品之密度(g/cm^3)

0.9982：水之密度(g/cm^3)

D_2 ：試驗液之比重

W_0 ：比重瓶之質量(g)

W ：比重瓶中裝入樣品時之質量(g)

W_1 ：比重瓶以水填滿時之質量(g)

W_2 ：比重瓶以樣品及試驗液填滿時之質量(g)

S：樣品之比重

(附)表 1-1(a)為La-Ca-Co-O系列的BET表面積、由 3.5.節所提及藉由公式(3-4)運算而得到之平均粒徑及經粒徑分析儀所測得樣品之粒徑分布。理論上隨著鍛燒溫度的增加，觸媒會因燒結現象而使觸媒更

趨緻密，導致比表面積隨之而下降，但由此表未觀察到此現象，原因可能是量測觸媒比重上的誤差，加上觸媒鍛燒溫度不高所致，發現以ACP法製備此系列觸媒的比表面積在 $2\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 之間。

(附)表 4-1(b)為Y-Ba-Cu-O化合物之比表面積和粒徑數據分析，發現以ACP法製備此觸媒的比表面積在 $5\sim 7\text{m}^2/\text{g}$ 之間。

(附)表 4-1(c)為Ba-Ru-O化合物之比表面積和粒徑數據分析，發現以ACP法製備此觸媒的比表面積在 $8\sim 13\text{m}^2/\text{g}$ 之間。

五、催化劑之 FT-IR 分析

(附)圖 1-7~(附)圖 1-11 為ACP法製備之La-Ca-Co-O系列、Y-Ba-Cu-O化合物及Ba-Ru-O化合物經 H_2O_2 分解反應前後之IR光譜圖，發現它們有許多共同的IR穿透光譜波峰[63]：(i)烘乾後的前驅物顯示在 1615cm^{-1} 有一寬峰，是由於 H_2O 的in-plane H-O-H彎曲振動所造成的，表示仍有大量水分在其中；(ii)顯示在 1385cm^{-1} 有一尖峰，是由於 NO_3^- 的N-O延伸振動造成的，且在兩側出現 1565cm^{-1} 肩狀峰和 1440cm^{-1} 肩狀峰，由於 COO^- 的非對稱和對稱O-C-O延伸振動導致的，這表示化合物包含了預期的檸檬酸金屬鹽和硝酸鹽結構的結合；(iii)在 $1685\sim 1605\text{cm}^{-1}$ 和 $1320\sim 1310\text{cm}^{-1}$ 是包含了檸檬酸金屬鹽和硝酸鹽或硝基($-\text{NO}_2$)鍵結的化合物；(iv)鍛燒溫度愈高顯示小部分的

硝酸鹽、水和檸檬酸金屬鹽之波峰強度減弱了，但在 600°C 時仍可見硝酸鹽及碳酸鹽的存在；(v)由於反應後的觸媒表面上可能還有大量殘留的KOH，所以在 3420 cm^{-1} 有一大寬峰和 1070 cm^{-1} 的小尖峰；(vi)反應後有兩個新的小峰更為明顯在 865 cm^{-1} 和 845 cm^{-1} ，前者是由 CO_3^{2-} 的 O - C - O 變曲振動造成的，後者是由 NO_3^- 的 in-plane O - N - O 變曲振動造成的，在反應前不易見到可能是受此區域光譜的干擾；(vii)在 1000 cm^{-1} 以下包含了許多金屬氧化物的鍵結(M - O)，有較少文獻去詳細探討此區域；另外在 2910 cm^{-1} 和 2845 cm^{-1} 是表示C和H的鍵結 - CH_2 - [55]。



(附)表 1-1 不同系列觸媒在不同鍛燒溫度之比重、比表面積、平均粒
徑及粒徑分布

	Sample	$S_{\text{比重}}$	$S_{\text{BET}(N_2)}(m^2/g)$	$\bar{D}(nm)$	$d_{50}(\mu m)$
(a)	LCCO-350°C	3	5	441	0.15~0.35
	LCCO-600°C	1	18	270	0.55~0.7
	LCC ₂ O-350°C	2	2	1,442	0.25~0.45
	LCC ₂ O-600°C	6	8	132	0.15~0.4
	LCC ₃ O-350°C	2	21	167	0.012~0.013
	LCC ₃ O-600°C	2	21	177	0.9~1.5
(b)	YBCO-350°C	2	7	432	0.3~0.4
	YBCO-600°C	8	6	131	0.2~0.3
(c)	BRO-350°C	2	12	224	0.15~0.17
	BRO-600°C	4	8	164	0.15~0.2
(d)	MnO ₂	5.026	28	43	0.5~0.6
	MnO ₂ -90%	5.026	39	31	0.1~0.2