

出國報告（出國類別：研習）

## 工業用觸媒性質之標準測試

### 出國報告書

服務機關： 經濟部標準檢驗局

姓名職稱： 劉冠麟 技士

派赴國家： 法國

出國期間： 104.07.06-104.07.20

報告日期： 104.10.19

## 目錄

摘要.....	1
一、目的.....	2
二、行程概要.....	3
三、過程概述.....	5
(一)、以紅外線光譜測量觸媒反應活性之方法.....	5
(二)、以紅外線光譜測試觸媒活性基性質之方法.....	9
(三)、結合熱重分析儀與傅式紅外線光譜儀之分析方法.....	12
(四)、以拉曼光譜顯微鏡測試觸媒結構之方法.....	14
(五)、以核磁共振光譜測試觸媒反應過程之方法.....	16
四、心得與建議.....	19

## 摘要

筆者獲得經濟部國際合作處「104 年度台法、技術合作人員訓練計畫」補助，參訪法國國立康城高等工程師學院 (École nationale supérieure d'ingénieurs de Caen, ENSICAEN) 之觸媒與光譜實驗組 (Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, LCS)，由該實驗組研究主任 Frédéric Thibault-Starzyk 教授接洽並安排研習內容，主旨在於研習化工觸媒的檢測方法與背景知識，以期增進本局未來相關檢測能量，俾利未來建立測試標準方法以及調和國內外標準。

ENSICAEN 為技術大學，旨在養成產業界優秀之工程師，共分為六個主要實驗組且研究內容以產業實用技術為導向，其中 LCS 實驗組開發許多應用於觸媒測試之光譜學方法，筆者於交流期間研習各種檢測方法之目的、技術內涵與測試程序，內容包括「以紅外線光譜測量觸媒反應活性之方法」、「以紅外線光譜測試觸媒活性基性質之方法」、「結合熱重分析儀與傅式紅外線光譜儀之分析方法」、「以拉曼光譜顯微鏡測試觸媒結構之方法」與「以核磁共振光譜測試觸媒反應過程之方法」。

## 一、目的

所謂觸媒 (Catalyst) 就是反應催化劑，能降低化學反應所需的活化能 (Activation energy) 而促進反應發生，觸媒本身在反應前後不會消耗，且可以引導反應的進行路徑，進而改變反應產物的選擇性，亦即對於相同反應物使用不同觸媒可以得到不同的產物。今日觸媒的運用非常廣泛，在石化工業中，關鍵步驟常需要觸媒，半導體產業的製程需要觸媒，於環境科學領域，例如汽車和工廠廢氣內污染物的處理需要觸媒，新能源的發展像是燃料電池，也需要觸媒催化燃料進行反應以產生電能，甚至生物系統中促進生物體內反應進行的酵素 (Enzyme) 也是一種觸媒。現代的生活很難脫離觸媒，了解觸媒的機制，設計新的觸媒，讓觸媒的功能發揮到極致，便成為科學家的一項重要任務。

為了邁向永續經濟，發展對環境友善及有效的綠色化學反應是不可或缺的，綠色化學絕大部分取決於使用觸媒的效率，而對於多數化學反應，非均相觸媒是最常使用的材料，因其具有高反應性、反應選擇性、容易分離與再利用等優點。優化觸媒材料及其相關之化學反應程序往往需要深入瞭解影響觸媒活性之物理或化學性質，而因此標準化之觸媒測試方法扮演相當重要之角色，不論是新材料之性質測試或是觸媒之間的效能比較，必須透過一定的測試程序才能提供正確且有用的訊息，以俾利相關化學製程之改進。

為瞭解先進國家對於觸媒測試方法之技術，本局乃規劃派員赴法國進行參訪，期能藉由本次參訪成果，提供未來國家標準制修訂及建置相關觸媒檢測能量規劃之參考。最初洽尋的單位分別為 IFP Energies nouvelles、IRCELYON 以及 ENSICAEN，其中前兩個單位為半公立之研究單位，礙於資料機密性問題故無法提供協助，而國立康城高等工程師學院 (École nationale supérieure d'ingénieurs de Caen, ENSICAEN) 觸媒與光譜實驗組 (Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, LCS) 的 Frédéric Thibault-Starzyk 教授則同意筆者參訪並協助安排學習觸媒檢測之相關實務。

## 二、行程概要

日期及時間 (Visiting Time)	訓練進修地點 (Location)	實際訓練進修機構及訪談對象 (Institutions & Persons to be visited)	訓練進修目的及討論主題 (Topics for Discussion)
7月6-7日 July 6-7	台北至康城 Taipei to Caen	啟程 Departure	—
7月8日 July 8 10:00-16:00	康城 Caen	國立康城高等工程師學院 觸媒與光譜化學實驗室 Frédéric Thibault-Starzyk 教授 Laboratoire Catalyse & Spectrochimie (LCS), ENSICAEN	參訪實驗室，並與實驗設備人員 討論研習細節 Visiting laboratory and discussing with facility personnel about details of training
7月9日 July 9 10:00-19:00	康城 Caen	國立康城高等工程師學院 觸媒與光譜化學實驗室 Sandra Palma 博士後研究員 LCS, ENSICAEN	以紅外線光譜測量觸媒反應活 性之方法 Testing method of catalytic activity by FTIR spectroscopy
7月10日 July 10 10:00-17:00	康城 Caen	國立康城高等工程師學院 觸媒與光譜化學實驗室 Michael Renz 訪問研究員 LCS, ENSICAEN	以紅外線光譜測試觸媒活性基 性質之方法 Testing method of active site property by FTIR spectroscopy
7月11-12日 July 11-12	康城 Caen	假日 Holidays	資料整理 Summarizing documents
7月13-14日 July 13-14 10:00-17:00	康城 Caen	國立康城高等工程師學院 觸媒與光譜化學實驗室 Vladimir Zholobenko 訪問教授 LCS, ENSICAEN	結合熱重分析儀與傅式紅外線 光譜儀之分析方法 Testing method combining thermal-gravimetric and FTIR spectroscopy
7月15日 July 15 10:00-16:00	康城 Caen	國立康城高等工程師學院 觸媒與光譜化學實驗室 Guillaume Clet 副教授 LCS, ENSICAEN	以拉曼光譜顯微鏡測試觸媒結 構之方法 Testing method of catalyst structure by Raman micro- spectroscopy
7月16日 July 16 09:00-14:00	康城 Caen	國立康城高等工程師學院 觸媒與光譜化學實驗室 Hussein El Siblani 博士生 LCS, ENSICAEN	以核磁共振光譜測試觸媒反應 過程之方法 Testing method of catalytic process by NMR spectroscopy

7月17日 July 17 14:00–16:00	巴黎 Paris	駐法國台北代表處 賴作松組長 Bureau de Representation de Taipei en France	拜會台北駐法代表 Visiting the Taipei representatives in France
7月18日 July 18	假日 Hollidays	資料整理 Summarizing documents	假日 Hollidays
7月19–20日 July 19–20	巴黎至台北 Paris to Taipei	返程 Return	—

### 三、過程概述

國立康城高等工程師學院成立於 1913 年，共有 5 個系所與 7 個研究組，研究範圍涵蓋光電、應用物理、計算機、化學工程、材料與機械等領域，筆者參訪的研究組為觸媒與光譜化學實驗室 (Laboratoire Catalyse & Spectrochimie)，該實驗室研究主任為 Frédéric Thibault-Starzyk 教授，至今已發表超過兩百篇學術期刊，發展許多觸媒檢測之各種光譜技術，並與 Total、Toyota、Degussa-Evonik、IFPEN 以及 Michelin 等廠商簽訂共同研究合約，並為 2009–2014 法國沸石協會主席 (President of French Zeolite Association)，在觸媒光譜學分析領域為相當傑出的學者，該實驗組目前主要有 27 台傅式紅外線光譜儀 (Fourier-transform infrared spectroscopy)、1 台拉曼顯微鏡、2 台核磁共振光譜儀與許多搭配測試之觸媒處理裝置，其中各個光譜儀皆為商業化儀器，故觸媒處理裝置則皆由該實驗組自行設計開發，實驗設備之運作概念與測試流程設計為該實驗組最重要的智慧財產，值得本組學習與借鏡。



圖一、(左) 國立康城高等工程師學院；(右) 筆者與 Frédéric Thibault-Starzyk 教授合影。

本次研習計畫之各項訓練主題項目，說明如下：

#### (一) 以紅外線光譜測量觸媒反應活性之方法

觸媒與光譜化學實驗室利用傅式紅外線光譜儀與自行設計之反應腔 (Reaction cell) 來測量觸媒之反應活性，該設備負責人為 Sandra Palma 博士後研究員 (見圖二)，第一天由 Palma 博士介紹樣品製備方法、反應腔構造以及設備

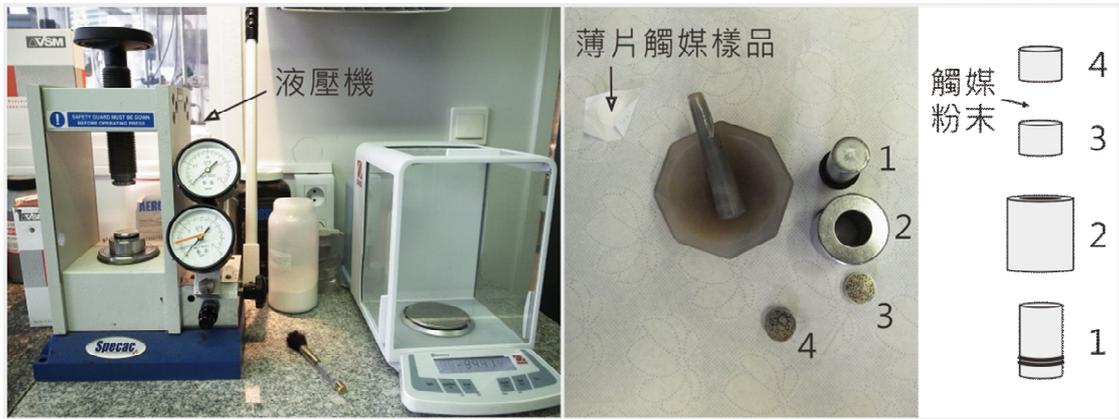
細節，第二天則是帶領筆者進行其負責之實驗。

化學分子的振動能量主要位於紅外光區，分子的紅外光吸收圖譜即代表其振動能量之分佈圖，透過分析該圖譜可瞭解化學分子的結構。此外，分子振動之頻率會受到其所處環境的影響，且紅外光吸收強弱正比於分子的濃度，因此化學反應過程中反應物、中間產物與生成物的種類與濃度變化可利用紅外線光譜儀來追蹤。

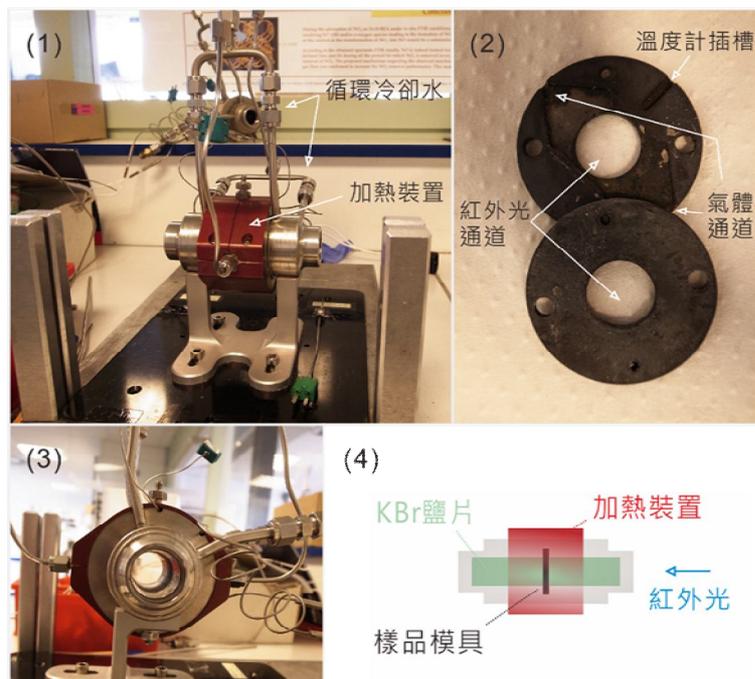
觸媒樣品需研磨成細粉狀，接著以液壓機施加約一噸的力量將其壓製成圓形薄片（見圖三），該觸媒薄片固定於一菱形模具內後置於反應腔內中央位置（見圖四），且模具上預留凹槽供反應腔外部插入電熱偶（Thermocouple）以測量樣品實際溫度並可同時固定模具，模具上另有兩處開口連接氣體進出通道。反應腔主體材質為不鏽鋼，其外部預留通道供插入電熱偶與連接氣體管路，外部紅色部分為加熱裝置，反應腔其餘空間則是放入柱狀溴化鉀鹽片（KBr），且最外側以 O 環（o-ring）與墊片固定形成封閉系統以隔離外部氣體進入反應腔。儀器設備架設如圖五所示，紅外線光譜儀型號為 Nicolet is-50（Thermo Scientific 製造），光譜儀上方架設不鏽鋼氣體管線、六通自動進樣閥與流量控制器來控制導入反應腔之氣體量。反應過程持續以紅外線光譜測量吸附於觸媒之氣體分子變化，而反應後之氣體產物即依序導入氮氧化物（NO<sub>x</sub>）分析儀及質譜儀測量其組成與其濃度變化。



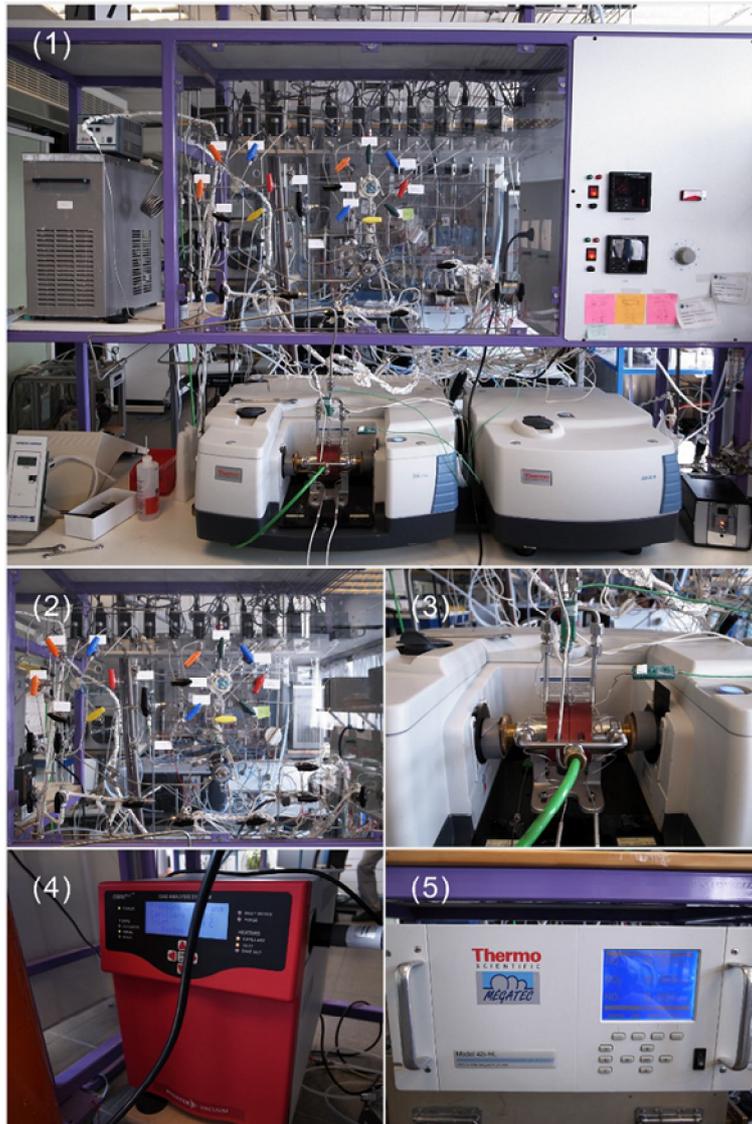
圖二、筆者與 Sandra Palma 研究員合影。



圖三、(左) 製備觸媒樣品之液壓機，(右) 研磨鉢與液壓機附件，其組合方式依數字 1-4 所示。



圖四、(1)反應腔外觀、(2) 觸媒樣品固定模具、(3) 反應腔側面與透視示意圖。

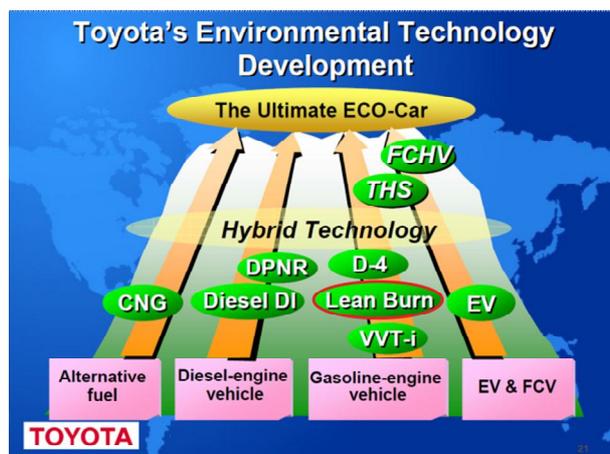


圖五、(1) 觸媒反應活性測試設備、(2) 氣體流量控制管路、(3)反應腔體與光譜儀組合、(4) 分析反應氣體成分之質譜儀、(5) 氮氧化物分析儀。

隨在現今環保意識抬頭的情況下，各個車廠皆開始致力研發更省油或以替代燃料驅動之汽車，其中一項新技術為稀薄燃燒 (Lean- burn) ，係指引擎氣缸進氣時吸入高空燃比 (空氣與汽油之重量比) 之油氣，以油氣較淡、空燃比高的稀薄燃燒方式可減少汽油的消耗量，但稀薄燃燒容易發生缸溫過高、氧氣運用不完全等情形，高溫會造成燃油氣中未參與氧化的氧氣以及空氣中的氮氣結合產生氮氧化物 (NO<sub>x</sub>)，其為空氣污染的主要原因之一，一般汽車使用的三元轉化觸媒 (主要材料為鉑、銻與鈦金屬) 雖然可以處理 NO<sub>x</sub> 以及其它汙染物質如碳氫化物與一氧化氮，但仍有其效能極限，為了使稀薄燃燒引擎燃燒產生之廢氣可符合環保法

規，許多相關研究工作聚焦在開發可更有效還原 NO<sub>x</sub> 之觸媒。

日本汽車大廠 TOTOYA 公司 (見圖六) 與 Frédéric 教授合作，由 TOTOYA 公司提供相關觸媒以及測試條件，以紅外線光譜儀搭配反應腔測試該材料與 NO<sub>x</sub> 之反應效能與作用機制，由於涉及 TOYOTA 公司之商業機密，筆者無法得知觸媒材料之化學式與詳細反應條件。反應流程分為稀薄與還原條件，稀薄條件下通入一氧化氮 (NO) 與氧氣至反應腔內以模擬稀薄燃燒產生之廢氣，一氧化氮首先會被觸媒材料吸附，接著導入還原氣體 (種類未知) 將被吸附的 NO 分子還原成氮氣與水。觸媒與一氧化氮之間的吸附與反應過程可由紅外光光譜分析，因反應條件不同其它可能產生的 NO<sub>x</sub> 類產物則是以氮氧化物分析儀定量，而其它氣體產物 (如氮氣與水) 之種類與濃度則是以質譜儀分析。NO<sub>x</sub> 類氣體之濃度變化可以測量還原反應之效率，且一氧化氮於反應過程中的變化、以及其它各種氣體之生成與消耗則可供推測反應機制，各種資訊皆有助於最佳化反應條件以及相關觸媒的開發。



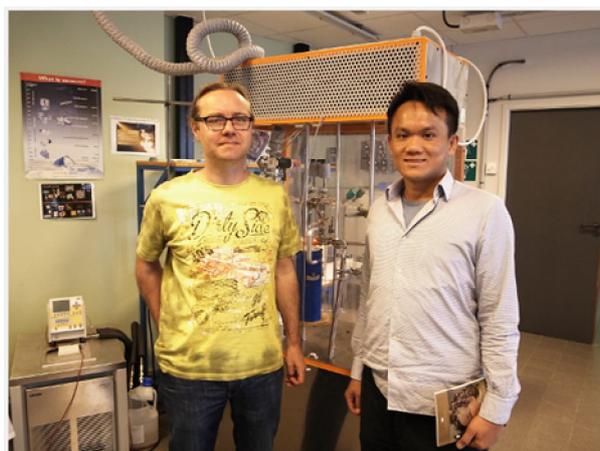
圖六、TOYOTA 公司未來環保車輛之發展方向，其中石油引擎車輛使用稀薄燃燒技術 (紅色圈處)，資料來源為 TOYOTA 公司網頁。

## (二) 以紅外線光譜測試觸媒活性基性質之方法

觸媒與光譜化學實驗室除了利用傅式紅外線光譜儀分析觸媒反應活性外，亦利用該儀器搭配自行設計之樣品處理裝置，以專門測量觸媒的物理或化學性質，測試概念與 ASTM D4824 「Standard Test Method for Determination of Catalyst Acidity by Ammonia Chemisorption」相似，需將觸媒吸附特定化學分子，接著測

量吸附分子之紅外線光譜變化以瞭解觸媒相關性質，ASTM D4824 使用氨氣 (NH<sub>3</sub>) 測量觸媒酸性質，而觸媒其它性質可使用其它化學分子進行測試。

儀器介紹人員為 Michael Renz 訪問研究員 (見圖七)，Michael 研究員任職於西班牙瓦倫西亞的 Instituto de Tecnología Química (ITQ)，為歐洲最具規模的觸媒研究中心之一，該員至觸媒與光譜化學實驗組之目的為使用紅外線光譜儀設備檢測 ITQ 開發觸媒之特性，材料為奈米級的氧化鋯 (Zirkonium)，可催化碳碳加成 (CC coupling) 與脫氧 (Deoxygenation) 反應，可將生質料源內過多的氧原子轉換成碳原子使其適合作為燃料使用，ITQ 其它的研究員已利用氧化鋯觸媒進行初步測試，並得到良好的反應產率，而 Michael 研究員則是欲瞭解觸媒與反應物間的作用機制以推測反應過程，該資訊將有助於觸媒性質調整與製程條件優化等工作。

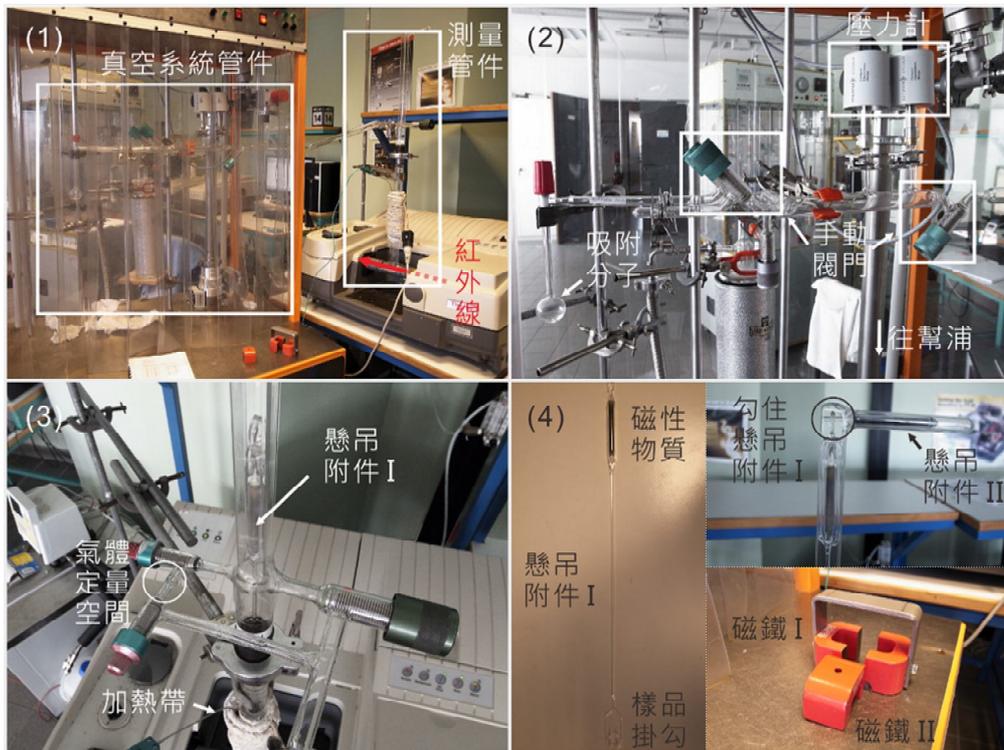


圖七、筆者與 Michael Renz 訪問研究員合影。

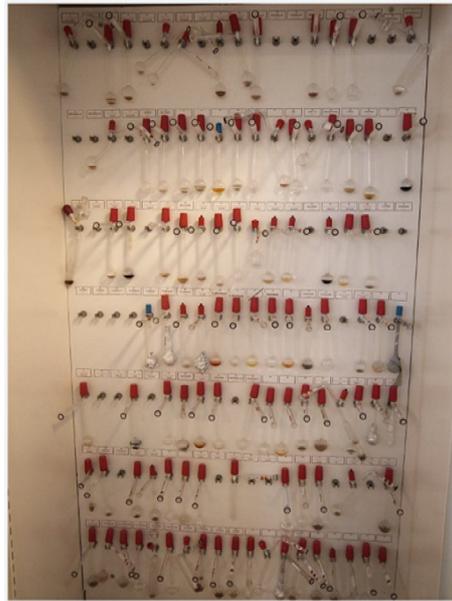
紅外線光譜儀為商用儀器 (型號為 Thermo Nicolet 6700)，整組設備與該實驗組設計之觸媒處理裝置如圖八所示。觸媒處理裝置是以玻璃製成，可分為真空系統管件與測量管件兩大部分。真空管件部分連接壓力計、機械 (Mechanical) 幫浦與渦輪 (Turbo) 幫浦，可維持整個裝置的氣壓抽至 10<sup>-5</sup> 托 (Torr) 以確保系統之氣密性，欲吸附分子液體則是置於一圓型玻璃容器並與真空系統管件相連接，各個連接處皆以手動閥門 (Valve) 控制氣體流通。測量管件部分包含觸媒懸吊附件 I 與 II、氣體定量空間與加熱帶，觸媒樣品壓製成薄片後置於懸吊附件 I 的樣品掛勾上。利用磁鐵 I 吸住懸吊附件 I 的磁性物質後可使其在測量管件內上下移

動，當懸吊附件 I 上移時，另以磁鐵 II 吸住並橫向移動懸吊附件 II 使其通過懸吊附件 I 頂部之掛勾，此時懸吊附件 I 即垂吊於測量管件內且觸媒樣品恰好置於加熱帶中心部位，即可觸媒進行高溫處理，同實開啟連接真空管件之閥門以預先清除觸媒內雜質，此過程通常需要 12 小時。

待觸媒潔淨後，以磁鐵 II 移開懸吊附件 II，並以磁鐵 I 吸住懸吊附件 I 使其下移直到其底部頂住測量管件下端，此時觸媒正好置於光譜儀測量區中心以進行光譜測量。氣體定量空間之體積經過精確校正 (1.44 mL)，吸附分子由真空系統管件進入測量管件前首先會收集於氣體定量空間內，由吸附分子的氣壓與該空間體積計算其數量後，導入測量管件與觸媒樣品接觸，接著測量吸附分子之紅外線光譜以得到觸媒相關性質，每次導入少量吸附分子進入測量管件，重複此步驟直到紅外線光譜不再變化。利用真空系統管件與測量管件的組合可以在真空環境下對樣品進行真空與高溫處理，且密閉系統可避免導入吸附分子時可受到其它雜質干擾。該實驗組為了有系統性且效率的進行測試，收集各種吸附分子並存放於專屬的玻璃管件 (見圖九)，僅需將選用之吸附分子玻璃管件連接上真空系統管件即可進行測試。



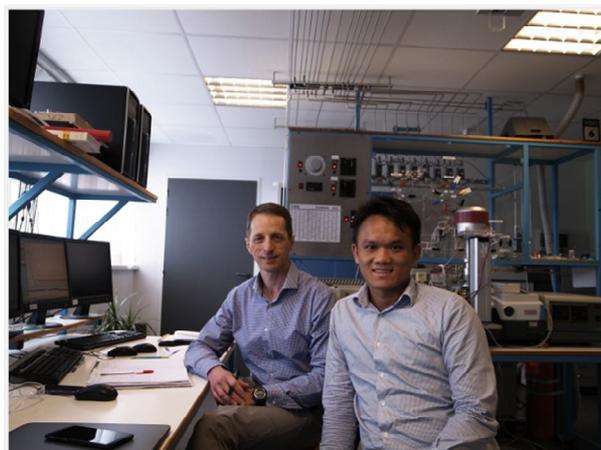
圖八、(1) 觸媒活性基性質測試設備、(2) 真空系統管件部分、(3) 測量管件部分、(4) 觸媒懸吊附件 I、II。



圖九、儲藏櫃內以專屬玻璃管件收集各種吸附分子。

### (三) 結合熱重分析儀與傅式紅外線光譜儀之分析方法

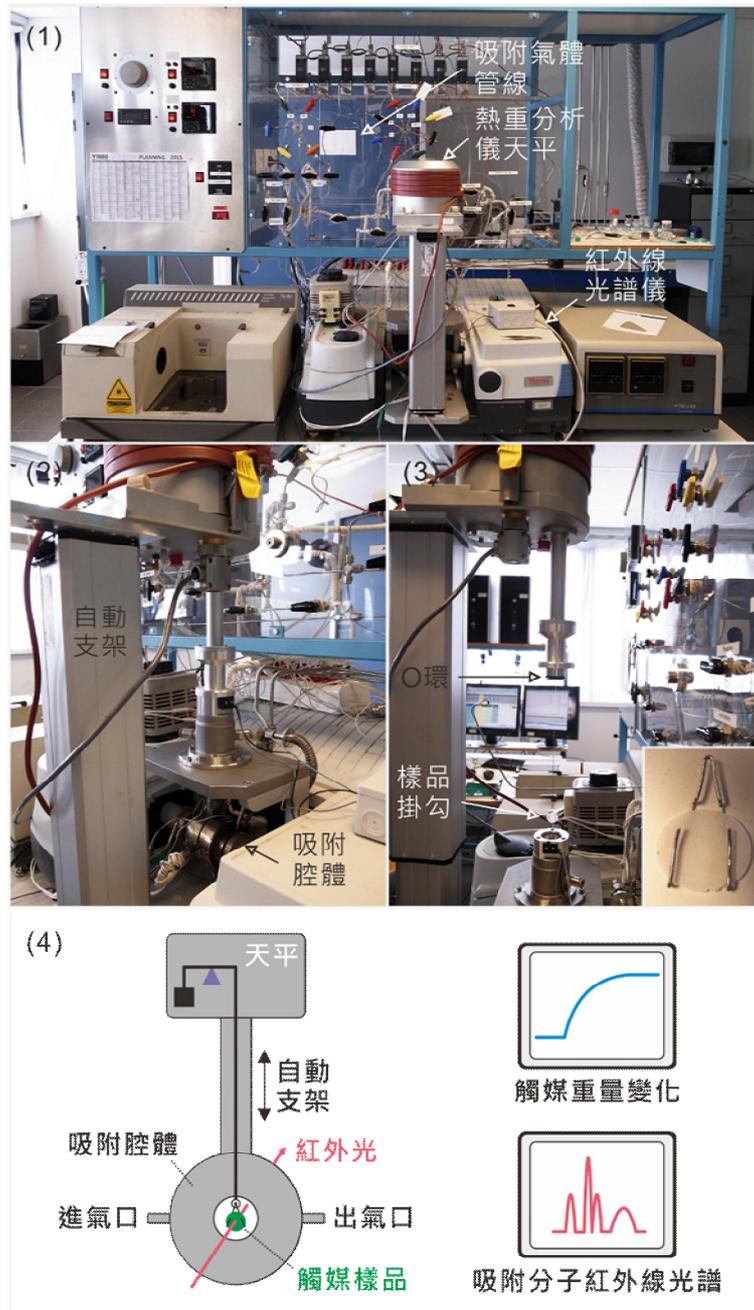
結合熱重分析儀與傅式紅外線光譜儀之設備除可執行前一項測試外，另可同時測量觸媒樣品吸附化學物質後的重量變化，設備介紹人員為 Vladimir Zholobenko 教授（見圖十），Vladimir 教授任職於英國 Keele 大學，為該實驗組之暑期訪問學者，其研究興趣為沸石觸媒吸附與反應特性之光譜量測方法學。



圖十、筆者與 Vladimir Zholobenko 教授合影。

此設備之應用性可分為實際與理論兩方面，實際應用為測量觸媒之吸附量與吸附動力學 (Kinetics)，該資訊為觸媒使用條件的參數之一，理論面則是可由觸媒重量變化計算吸附分子之數量，並與觸媒內吸附分子之紅外線吸收強度相關聯，可得到該分子吸附於特定觸媒之紅外線吸收係數值 (Absorption coefficient)，該係數以往僅能假設或以理論計算方法得到，該設備則可實際測量該數值。此設備為觸媒與光譜化學實驗室與熱重分析儀廠商 Setaram 合作開發建置 (見圖十一)，目前世界上僅此一套設備，熱重分析儀型號為 SETSYS，由儀器廠商負責修改其外型使其能與 Thermo 公司之紅外線光譜儀相搭配，熱重分析儀天平裝置於一自動支架上，支架可上移時可露出 Y 型掛勾供放置樣品，樣品同樣需事先製備成薄片狀，支架下移將樣品懸吊於吸附腔內，掛勾上方上會有一 O 環與吸附腔壁管道密合以維持密閉系統，儀器外部配有吸附氣體管線以導入各種氣體進入吸附腔，除氣體外亦可使用溶液，利用水浴控溫調整蒸氣壓後導入吸附腔，吸附腔體外部包覆加熱裝置以調控溫度，由觸媒樣品重量變化計算分子吸附量，而吸附分子之紅外線光譜則提供觸媒與分子之間的作用力關係。

Vladimir 教授研究的樣品為多孔洞 Silicalite-1 沸石，其內部不具有任何活性基團，吸附氣體分子為己烷 (Hexane)，分子與沸石之間的作用力僅屬物理吸附，材料吸附後的重量變化可得到物理吸附所能容納己烷分子之最大值，而紅外線光譜可顯示物理吸附力對於己烷的影響，實驗在各種不同溫度下進行以得到物理吸附相與溫度之關係圖。另測量具有相同孔洞結構但內部具有酸性基團 (Acid Site) 之 ZSM-5 觸媒，以探討酸性基團之化學吸附力對於吸附量之影響。吸附分子分批次導入吸附腔內並需等待約 10 分鐘至重量變化穩定，接者重覆導入定量之氣體直到重量與紅外線吸收光譜不再變化，觸媒重量總變化除以吸附分子之分子量即可計算吸附物質總數量。



圖十一、(1) 結合熱重分析儀與傅式紅外線光譜儀、(2) 自動支架與吸附腔、(3) 支架上升露出 Y 型掛勾以置放樣品，支架下移時 O 環與吸附腔壁密合以保持腔體氣密性。

#### (四) 以拉曼光譜顯微鏡測試觸媒結構之方法

紅外線與拉曼光譜為觸媒常用之分析方法，因兩者皆能提供待測物之化學性質，但由於訊號偵測方式的差異，紅外線光譜常用於分析觸媒與吸附分子間的作

用，而拉曼光譜則是用於分析觸媒骨架 (Framework) 結構。紅外線與拉曼光譜係分別以光吸收以及光散射方式取得樣品振動光譜，觸媒結構之振動通對於紅外線具有極強吸收，光源即使通過薄片樣品對於骨架振動區域常由於吸收過強而無法得到合理之紅外線光譜，而拉曼散射因為僅在光源聚焦點處發生，不會因樣品厚度而影響光譜品質，但目前能搭配拉曼光譜儀使用之反應腔體選擇相當有限，因此目前觸媒反應之動態學研究多是以紅外線光譜方法，而觸媒結構分析則是以拉曼光譜方法。

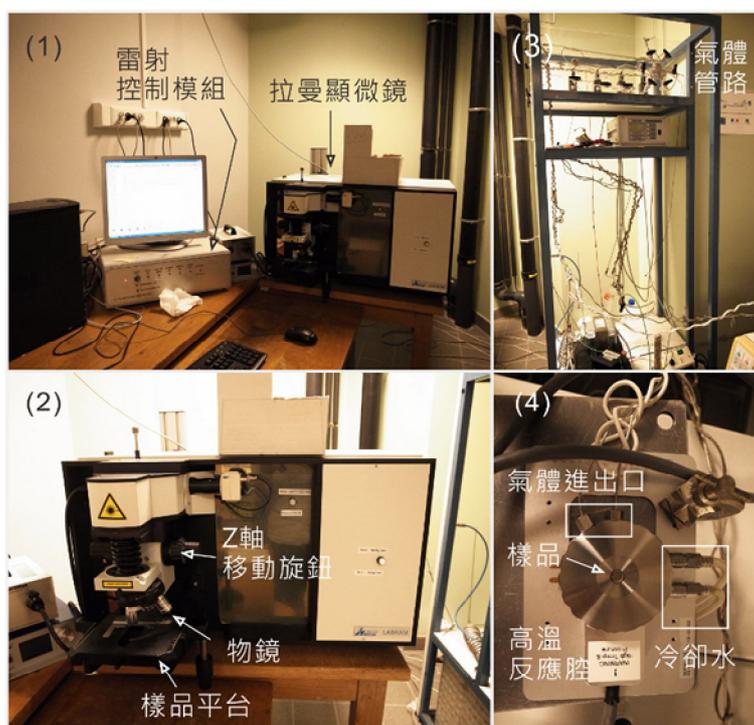
儀器介紹人員為 Guillaume Clet 講師 (見圖十二)，法國的講師相當於國內的副教授，實驗系統架設如圖十三所示，使用法國 Horiba 公司生產之拉曼顯微鏡系統 (型號為 LabRAM)，研究觸媒結構振動光譜時無需另外處理樣品，可直接將些許固體粉末均勻塗抹在載玻片上，利用顯微鏡找出個別觸媒顆粒，接著將雷射光源照射至樣品上並收集拉曼散射訊號，此外若需加熱樣品或是導入其它化學物質與觸媒接觸進行物理或化學反應，實驗組使用 Harrick 公司製作之 Raman 顯微鏡專用高溫反應腔，同時外部架設氣體管路以導入化學分子進入反應腔，但目前該實驗設備未執行需使用高溫反應腔體之試驗。



圖十二、筆者與 Guillaume Clet 講師合影。

Guillaume 講師研究的材料為複合觸媒材料，通常依照客體/主體 (修飾氧化物/載體氧化物) 的順序命名，如氧化鎢/氧化鋁、氧化鎢/二氧化鈦以及氧化鋯/二氧化鈦等複合氧化物材料，其優點可增進客體材料之機械強度與熱穩定性，故複合金屬氧化物為常用的酸性觸媒材料之一，而該類型材料之催化活性優劣通常

取決於客體材料的氧化狀態，而客體金屬之氧化態則會受到合成條件與主客材料混合比例影響，拉曼光譜可以測量金屬與氧原子的振動頻率，藉此得到金屬原子氧化態之資訊。測量各種混合比例之複合觸媒材料，拉曼光譜可以提供客體材料金屬氧化態隨著混合程度不同之變化，並找出此訊息與催化活性之間的關聯，將有助於將來製作高效率之複合觸媒材料。



圖十三、(1) 拉曼光譜儀與顯微鏡系統、(2) 拉曼顯微鏡之細部、(3) 高溫反應腔之氣體控制管路、(4) 高溫反應腔之細部構造。

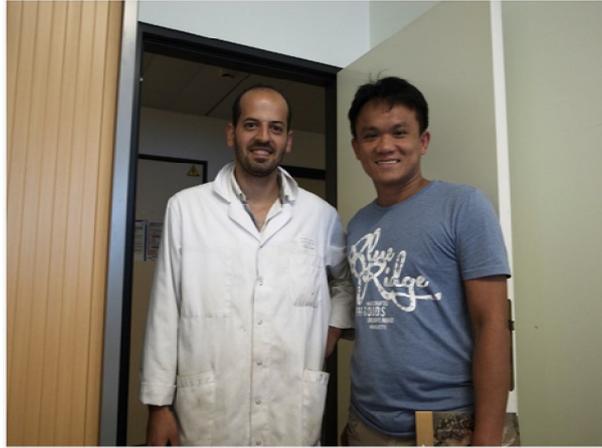
#### (五) 以核磁共振光譜測試觸媒反應過程之方法

核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 光譜係指原子核自旋(Spin)在磁場作用下產生自旋能階分裂，進而吸收電磁波產生共振躍遷之現象。由於原子核帶有電荷，自旋時即會產生磁矩，相當於一個微小磁鐵，因此當我們外加一個靜磁場，各個自旋能階便會與磁場作用而使得能階間產生能量差異，可吸收特定頻率的電磁波而由較低的自旋能階躍遷至較高的能階，稱為共振躍遷。此外，原子核會受到周遭原子或原子團的影響而改變共振躍遷所需吸收之能量，稱為屏蔽效應 (Shielding effect)，實際測量時會將原子核之共振躍遷能量與標準值比較，該差值稱為化學位移 (Chemical shift)，由原子核化學位移的數值與分佈可推

導出該化學分子之結構，目前一般實驗多集中在測量分子內氫與碳兩類原子核之核磁共振吸收圖譜。

對於沸石類 (Zeolite) 觸媒其主要原子組成為矽 (Si) 與鋁 (Al)，其中矽原子作為材料之骨架，鋁原子則是於合成觸媒的過程中以置換矽原子方式導入觸媒骨架內，理論上鋁原子周圍會鍵結 4 個矽原子，稱為骨架型鋁 (Framework Al)，但鋁原子因電子數目與周遭矽原子不匹配，需鍵結一個氫原子或是其它金屬離子，此鍵結氫原子即為觸媒活性的源頭，惟實際合成觸媒時，部分鋁原子會與過多矽原子鍵結而失去催化活性，稱為非骨架型鋁 (Extra-framework Al)。由於 NMR 光譜可反應原子核周遭環境變化，因此觸媒與光譜化學實驗組早期以 NMR 技術研究不同類型沸石類觸媒內鋁原子核的種類與比例分佈，以及各種化學處理程序對於鋁原子核造成之影響，且 NMR 光譜可提供非骨架型鋁可能之鍵結排列方式。此外，使用特別製作之探頭 (Probehead)，可連續測量觸媒在高溫下氫或碳原子核 NMR 光譜，以追蹤化學分子在觸媒內吸附與反應的過程。相較於紅外線光譜以偵測吸附分子振動，NMR 光譜則是提供特定原子核周遭環境變化之資訊，兩種技術提供互補之訊息。

核磁共振設備介紹人員為 Hussein El Siblani 博士生 (見圖十四)，其研究題目為開發以氙核之核磁共振光譜技術，由於該設備周圍環繞高磁場而未能靠近拍照，設備簡述如下 (見圖十五)，氙為惰性氣體，不易與其周遭環境產生化學反應，其外層電子雲呈球形對稱，極容易被極化，氙核 NMR 光譜可偵測氙核週遭環境的細微變化，已被廣泛地應用在於各種不同的研究領域，且經雷射極化氙核後可提昇儀器靈敏度，更擴充氙核 NMR 技術在生化分子、有機及無機材料、薄膜及表面等體系之偵測與研究，此一先進技術足以提供孔洞性複合材料的孔洞結構、表面特性與形成機制及表面有機官能基之構形等重要訊息，對未來新型複合奈米材料的合成開發、鑑定與應用研究應有助益。惟此套設備僅核磁共振光譜儀部分目前有商用儀器，而氙氣極化設備由該實驗組自行架設，另氙核極化過程涉及複雜之物理化學過程，另設備組裝亦需要相當電子電機知識，故氙氣極化設備之建置需要相當高的技術背景。



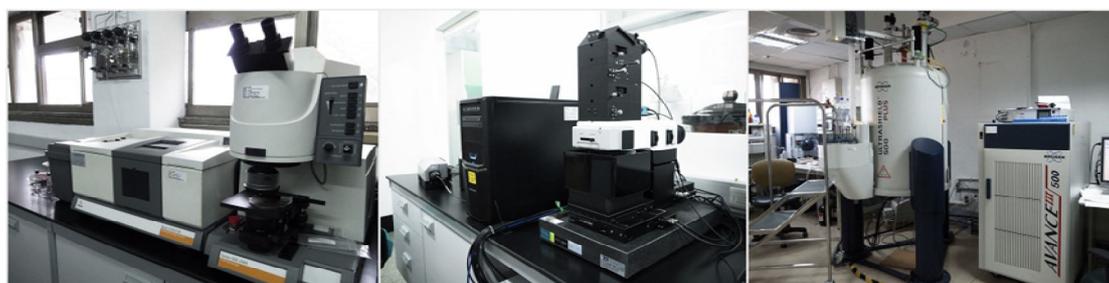
圖十四、筆者與 Hussein El Siblani 博士生合影。



圖十五、(1) 測量觸媒即時反應之核質共振光譜、(2) Hussein El Siblani 博士開發之氫核 NMR 光譜儀設備、(3) 裝載觸媒樣品之固體探測頭。

#### 四、心得與建議

首先必需感謝經濟部國際合作處與駐法代表處經濟組的協助、ENSICAEN 的 Frédéric Thibault-Starzyk 教授以及 LCS 實驗組成員的指導，讓筆者學習到最新且實用的觸媒相關光譜檢測技術。這次參訪行程共學習五套觸媒測試設備，分別為 (1) 以紅外線光譜測量觸媒反應活性之方法、(2) 以紅外線光譜測試觸媒活性基性質之方法、(3) 結合熱重分析儀與傅式紅外線光譜儀之分析方法、(4) 以拉曼光譜顯微鏡測試觸媒結構之方法、(5) 以核磁共振光譜測試觸媒反應過程之方法。前述五種測試設備所使用的光譜儀器分別為紅外線光譜儀、拉曼光譜儀以及核磁共振光譜儀，這三套光譜儀設備本局皆已建置相關檢驗能量（見圖十六），惟未來如要應用於觸媒測試時需搭配適當之樣品處理裝置。



圖十六、本局現有之光譜設備；(左) 紅外線光譜儀、(中) 拉曼光譜顯微鏡、(右) 核磁共振光譜儀。

考慮所需要技術、專業知識、設備建置費用與效益，筆者提出以下建議：

1. 「以紅外線光譜測試觸媒活性基性質之方法」與「拉曼光譜分析觸媒結構之方法」可行性最高。紅外線光譜分析觸媒活性基性質之方法需另建置真空管件與測量管件（見圖八），由於已瞭解該裝置之設計原理，可大幅節省建置時間與設計成本，未來可作為本組建置相關設備之參考，該設備除客製化觸媒性質測試服務外，亦可執行觸媒酸性的標準化測試—ASTM D4824「Standard Test Method for Determination of Catalyst Acidity by Ammonia Chemisorption」。
2. 「以拉曼光譜顯微鏡測試觸媒結構之方法」，本局已具備所需之設備與樣品處理裝置，僅需再架設氣體管路設備即可提供觸媒結構測試服務，拉曼光譜

除了一般商品之材質鑑定外，最近 ASTM 工作項目 (Work Item) 提出兩種以拉曼光譜檢測油品品質的方法—ASTM WK38018 「New Test Method for Spectroscopic Determination of Properties of Spark-Ignition Engine Fuels Using Direct Match Comparison Technique」與 ASTM WK34260 「New Test Method for Determination of Olefins in Gasoline by Raman Spectroscopy」皆可以局內拉曼光譜設備進行測試。

3. 「以紅外線光譜測量觸媒反應活性之方法」可協助推動工業界各種反應製程的優化，若 LCS 實驗組的測試結果能加速 TOYOTA 生產新型的一氧化氮廢氣處理觸媒，將能使稀薄燃燒引擎得已廣泛使用，提高未來石油使用效率以減少消耗，惟該設備與目前 ASTM D3907 「Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test」使用之反應腔設計不完全一致，且需要較高的相關技術能力，需更進一步評估建置可行性。

經濟部為推動國內石化產業高值化之政策目標，已設立高值化推動辦公室並成立 6 大產業聯盟，以結合相關之上下游業者，共同投入關鍵之產品與技術的研究開發，而觸媒反應是眾多化工製程之基礎，其中觸媒基本性質與反應性的標準測試對於加速製程改良是不可或缺的，目前國內相關檢測技術與標準不若美歐等先進國家齊全，未來可透過國際交流方式，加速推動建立檢測標準與技術管道。