

國立臺灣大學工學院化學工程學系  
學士班學生論文



Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Bachelor's Thesis

二氧化錳晶型結構對鈀觸媒在氫氣催化還原  
一氧化氮的影響

Hydrogenation of Nitric Oxide over Pd Based Catalyst:  
Effect of  $\text{MnO}_2$  Structure

王翊安

Yi-An Wang

指導教授：游文岳 博士

Advisor: Wen-Yueh Yu, Ph.D.

中華民國 114 年 4 月

April, 2025

國立臺灣大學學士班學生論文  
口試委員會審定書

二氧化錳晶型結構對鈀觸媒在氫氣催化還原  
一氧化氮的影響

Hydrogenation of Nitric Oxide over Pd Based Catalyst:  
Effect of MnO<sub>2</sub> Structure

本論文係王翊安君 (B10504046) 在國立臺灣大學化學  
工程學系完成之學士班學生論文，於民國 114 年 4 月 14 日  
承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

游文岳

(簽名)

(指導教授)

(簽名)

吳紀聖

(簽名)

李奕霖

(簽名)


系主任：

工學院化學工程學系系主任 廖英志

(簽名)

廖英志

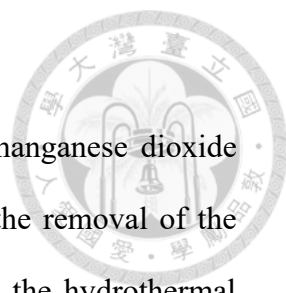
## 摘要



本研究製備鈀金屬二氧化錳擔體觸媒(Pd/MnO<sub>2</sub>)並應用於有害氣體一氧化氮(NO)的脫硝(deNO<sub>x</sub>)反應。我以水熱法(hydrothermal method)作為合成方法，藉由調整前驅物比例、水熱溫度及時間，製備四種不同晶型結構的二氧化錳擔體(α、β、γ 以及 δ-MnO<sub>2</sub>)，接著以沉積沉澱法(deposition-precipitation method)擔載鈀金屬製得 Pd/MnO<sub>2</sub> 觸媒。本研究將 Pd/MnO<sub>2</sub> 應用於 NO 的氫氣選擇性催化還原(H<sub>2</sub>-SCR)反應，發現在此條件下，氫氣無法選擇性將 NO 還原為氮氣，而是傾向直接與氧氣反應並生成 H<sub>2</sub>O。因此，我調整反應條件成無氧環境，期望能將 NO 轉化為氮氣。氫氣程序升溫還原(H<sub>2</sub>-TPR)及程序升溫脫附(H<sub>2</sub>-TPD)結果得知，擔載金屬鈀顆粒後，觸媒表面的吸氫量顯著提升，有助於提升 NO 的轉化能力並將其還原為高經濟價值的 NH<sub>3</sub>。此外，擔體結構也對催化活性有著顯著的影響，其中以 Pd/β-MnO<sub>2</sub> 表現出最佳的 NO 轉化率以及氮氣選擇率，由 NO 脈衝鑑定結果推測與 β-MnO<sub>2</sub> 有相對高的 NO 吸附反應量有關。

關鍵字：脫硝反應、鈀/二氧化錳、脈衝式表面反應、金屬-載體交互作用

## ABSTRACT



In this research project, I synthesized palladium-supported manganese dioxide catalysts (Pd/MnO<sub>2</sub>) and applied them to the deNO<sub>x</sub> reaction for the removal of the harmful gas nitric oxide (NO). The catalysts were prepared using the hydrothermal method by adjusting the precursor ratio, hydrothermal temperature, and reaction time to obtain four different crystalline structures of MnO<sub>2</sub> supports ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>). Palladium was subsequently deposited onto these supports via the deposition-precipitation method to obtain Pd/MnO<sub>2</sub> catalysts. The Pd/MnO<sub>2</sub> catalysts were then applied to the selective catalytic reduction of NO with hydrogen (H<sub>2</sub>-SCR). Under these conditions, it was found that hydrogen was not selectively reducing NO to nitrogen (N<sub>2</sub>) but instead preferentially reacted with oxygen to form H<sub>2</sub>O. Therefore, the reaction conditions were modified to an oxygen-free environment to facilitate the conversion of NO to ammonia (NH<sub>3</sub>). Hydrogen temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) and hydrogen temperature-programmed desorption (H<sub>2</sub>-TPD) analyses revealed that the introduction of palladium nanoparticles significantly enhanced the hydrogen adsorption capacity of the catalyst surface, which contributed to an improved NO conversion efficiency and its reduction to NH<sub>3</sub>, a product of high economic value. Additionally, the structure of the MnO<sub>2</sub> support had a significant impact on catalytic activity, with Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> exhibiting the highest NO conversion and NH<sub>3</sub> selectivity. The NO pulse experiment further suggested that this superior performance was associated with the relatively high NO adsorption capacity of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

Keyword: NO removal, Pd/MnO<sub>2</sub>, Pulse surface reaction, Metal-Support interaction

# 目錄



口試委員會審定書.....	i
摘要.....	ii
ABSTRACT.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	viii
Chapter 1 緒論 .....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 淨零碳排與新興能源載體.....	1
1.1.2 氮氧化物的過度排放.....	1
1.2 反應介紹.....	2
1.2.1 氮氧化物脫除技術.....	2
1.2.2 氫氣選擇性催化還原反應(H <sub>2</sub> -SCR).....	3
1.2.3 氫化一氧化氮產氮反應 .....	5
1.3 觸媒介紹.....	6
1.3.1 鈀金屬相關觸媒.....	6
1.3.2 二氧化錳(MnO <sub>2</sub> )載體 .....	9
1.4 研究目標.....	11
Chapter 2 實驗方法 .....	12
2.1 實驗藥品.....	12
2.2 觸媒製備.....	13
2.2.1 不同晶格之二氧化錳載體製備(MnO <sub>2</sub> ) .....	13
2.2.2 二氧化錳擔載鈀金屬觸媒製備(Pd/ MnO <sub>2</sub> ).....	15
2.3 催化反應活性測試.....	16

<b>2.4 觸媒鑑定</b> .....	<b>17</b>
2.4.1 比表面積及孔隙分布測定儀 (ASAP).....	17
2.4.2 掃描式電子顯微鏡 (SEM).....	17
2.4.3 X 光繞射儀 (XRD) .....	17
2.4.4 感應耦合電漿光學發射光譜儀 (ICP-OES).....	18
2.4.5 氫氣程序升溫還原 (H <sub>2</sub> -TPR).....	19
2.4.6 氫氣程序升溫脫附 (H <sub>2</sub> -TPD).....	20
2.4.7 脈衝式反應 (pulse reaction).....	20
<b>2.5 產物鑑定</b> .....	<b>21</b>
2.5.1 質譜儀 (mass spectrometry, MS).....	21
<b>Chapter 3 結果討論</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1 觸媒物理性質鑑定</b> .....	<b>23</b>
3.1.1 晶體結構分析.....	23
3.1.2 表面形貌分析.....	25
3.1.3 比表面積以及金屬擔載量分析.....	26
<b>3.2 觸媒活性測試</b> .....	<b>27</b>
3.2.1 H <sub>2</sub> -SCR 反應.....	27
3.2.2 氫化一氧化氮產氮反應.....	28
<b>3.3 觸媒化學性質鑑定</b> .....	<b>31</b>
3.3.1 還原性質分析.....	31
3.3.2 氫氣脫附性質分析.....	33
3.3.3 一氧化氮吸附性質分析.....	35
<b>3.4 反應後觸媒鑑定</b> .....	<b>36</b>
<b>Chapter 4 結論</b> .....	<b>38</b>
<b>Chapter 5 未來工作</b> .....	<b>39</b>
<b>REFERENCE</b> .....	<b>40</b>

## 圖目錄



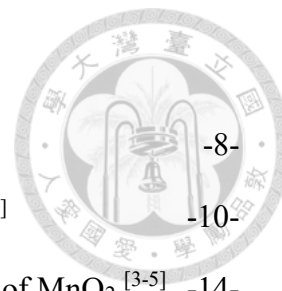
<b>Figure 1-1.</b>	Reaction mechanism of $\text{NH}_3$ production by $\text{H}_2$ -SCR. <sup>[1]</sup>	-4-
<b>Figure 1-2.</b>	Crystal structures of $\text{MnO}_2$ polymorphs (Mn: magenta and O: red). <sup>[2]</sup>	-9-
<b>Figure 2-1.</b>	(a) PTFE inner cup, (b) autoclave reactor.	-13-
<b>Figure 2-2.</b>	Schematic procedure of $\alpha$ 、 $\delta$ - $\text{MnO}_2$ synthesis. <sup>[3,4]</sup>	-14-
<b>Figure 2-3.</b>	Schematic procedure of $\beta$ 、 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ synthesis. <sup>[5]</sup>	-14-
<b>Figure 2-4.</b>	Supports and catalysts in this research, (a) $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , (b) $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , (c) $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ , (d) $\delta$ - $\text{MnO}_2$ , (e) $\text{Pd}/\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , (f) $\text{Pd}/\beta$ - $\text{MnO}_2$ , (g) $\text{Pd}/\gamma$ - $\text{MnO}_2$ , (h) $\text{Pd}/\delta$ - $\text{MnO}_2$ .	-15-
<b>Figure 2-5.</b>	Schematic of experimental devices.	-16-
<b>Figure 2-6.</b>	ICP-OES calibration line of Pd.	-19-
<b>Figure 3-1.</b>	XRD spectrum of (a) $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Pd}/\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , (b) $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Pd}/\beta$ - $\text{MnO}_2$ , (c) $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Pd}/\gamma$ - $\text{MnO}_2$ and (d) $\delta$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Pd}/\delta$ - $\text{MnO}_2$ .	-24-
<b>Figure 3-2.</b>	FE-SEM images of (a) $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , (b) $\text{Pd}/\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , (c) $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , (d) $\text{Pd}/\beta$ - $\text{MnO}_2$ , (e) $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ , (f) $\text{Pd}/\gamma$ - $\text{MnO}_2$ , (g) $\delta$ - $\text{MnO}_2$ and (h) $\text{Pd}/\delta$ - $\text{MnO}_2$ .	-25-
<b>Figure 3-3.</b>	(a) NO conversion and (b) $\text{H}_2$ consumption of $\text{H}_2$ -SCR activity test over $\text{Pd}/\text{MnO}_2$ catalysts with different structure.	-27-
<b>Figure 3-4.</b>	NO conversion of $\text{H}_2$ + NO activity test over $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ and $\text{Pd}/\alpha$ - $\text{MnO}_2$ .	-28-
<b>Figure 3-5.</b>	Selectivity of $\text{H}_2$ + NO activity test over (a) $\text{Pd}/\alpha$ - $\text{MnO}_2$ and (b) $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ .	-29-
<b>Figure 3-6.</b>	(a) NO conversion and (b) $\text{NH}_3$ selectivity of $\text{H}_2$ + NO	-30-

activity test over Pd/MnO<sub>2</sub> catalysts with different structure.

- Figure 3-7.** NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub> selectivity and N balance of H<sub>2</sub> + NO activity test over (a) Pd/α-MnO<sub>2</sub>, (b) Pd/β-MnO<sub>2</sub>, (c) Pd/γ-MnO<sub>2</sub> and (d) Pd/δ-MnO<sub>2</sub>. -31-
- Figure 3-8.** H<sub>2</sub>-TPR of (a) α-MnO<sub>2</sub>, (b) β-MnO<sub>2</sub>, (c) γ-MnO<sub>2</sub> and (d) δ-MnO<sub>2</sub> series catalysts. -32-
- Figure 3-9.** Schematic illustration of the H<sub>2</sub> spillover process on the Pd/MnO<sub>2</sub> catalyst. -33-
- Figure 3-10.** H<sub>2</sub>-TPD of α-MnO<sub>2</sub> and Pd/α-MnO<sub>2</sub> catalysts. -34-
- Figure 3-11.** H<sub>2</sub>-TPD of Pd/α-MnO<sub>2</sub>、Pd/β-MnO<sub>2</sub>、Pd/γ-MnO<sub>2</sub> and Pd/δ-MnO<sub>2</sub> catalysts. -35-
- Figure 3-12.** NO pulse over Pd/α-MnO<sub>2</sub>、Pd/β-MnO<sub>2</sub>、Pd/γ-MnO<sub>2</sub> and Pd/δ-MnO<sub>2</sub> catalysts at 100°C. -36-
- Figure 3-13.** The other products of NO pulse over four types of catalysts at 100°C. -36-
- Figure 3-14.** XRD spectrum of (a) Pd/α-MnO<sub>2</sub>, (b) Pd/β-MnO<sub>2</sub>, (c) Pd/γ-MnO<sub>2</sub> and (d) Pd/δ-MnO<sub>2</sub> spent catalysts. -37-

## 表目錄

<b>Table 1-1.</b>	Researches on supported Pd catalysts for H <sub>2</sub> -SCR.	-8-
<b>Table 1-2.</b>	Tunnel unit and size of different structure of MnO <sub>2</sub> . <sup>[6]</sup>	-10-
<b>Table 2-1.</b>	Hydrothermal parameter for four different structures of MnO <sub>2</sub> . <sup>[3-5]</sup>	-14-
<b>Table 2-2.</b>	Fragment ion distribution of possible products in reaction.	-22-
<b>Table 3-1.</b>	Specific surface area and Pd loading of MnO <sub>2</sub> and Pd/MnO <sub>2</sub> catalysts with different structure.	-26-



# Chapter 1 緒論



## 1.1 研究背景

### 1.1.1 淨零碳排與新興能源載體

自工業革命以來，溫室氣體排放的增加使全球暖化程度攀升。氣候變遷機構提出，使用潔淨能源是降低溫室氣體排放、實現「淨零碳排」的有效途徑。其中，氫能源作為一種新興的替代能源，近年來受到越來越多的關注，其主要優勢在於環保和高效能。氫氣可以通過光電分解水產生，避免了資源枯竭的問題。此外，相較於傳統化石燃料，氫氣燃燒後僅生成水，不會釋放二氧化碳或其他有害物質，因此被視為潔淨能源。然而，氫氣在常溫常壓下為氣態，密度低且易洩漏，不易於儲存、運輸，往往要耗費極大能源在壓縮、液化及運送上，同時，當氫氣在空氣中濃度達到特定範圍時，存在爆炸風險，故仍需轉換為其他易液化的能量載體，以提升安全性與實用性。

為了克服氫能源在儲存與運輸上的限制，許多替代方案相繼被提出，例如用氨(NH<sub>3</sub>)代替氫作為能源載體。氨沸點(-33.4°C)顯著高於氫的沸點(-252.9°C)，因此可在常壓下輕易液化。由於其沸點與丙烷相近，氨可使用類似液化石油氣(LPG)儲罐的典型儲存容器，而無需如氫氣所需的複雜絕熱牆或強化外殼<sup>[7]</sup>，便可讓化學能量以長距離方式運輸。另一方面，在定體積下，氨的能量密度高於氫將近 30%，具有相對較高的體積能量密度<sup>[8]</sup>。基於這些優勢，近年已有一些先進國家(如日本)正積極研究以氨作為新一代能源轉型技術的能源載體。

### 1.1.2 氮氧化物的過度排放

儘管氨能源具備諸多優勢，其實際應用仍面臨多項挑戰需克服。如目前主要生成氨的方式—哈伯法(Haber Process)製氨，需要在高溫高壓下的環境才可進行，導致極高的能耗。此外，雖然氨燃燒不會產生碳排放，卻會產生 NO、NO<sub>2</sub> 等氮氧化物(NO<sub>x</sub>)。這些氣體不僅是酸雨、光霧霾等空氣汙染<sup>[9,10]</sup>的主要成因，

當進入人體血液後，能與血紅蛋白結合，導致血液缺氧，對人類健康構成威脅<sup>[10]</sup>。目前，在以石化燃料為主的社會中，不論是工廠或是汽車廢氣排放，均已產生大量 NO<sub>x</sub> 污染物，若未來氫成為主要能源，勢必會加劇氮氧化物對於地球的傷害。因此研究氮氧化物的控制技術與去除機制已成為當務之急。其中，加入還原劑將 NO 在觸媒催化還原反應下脫硝(deNO<sub>x</sub>)，是目前主要的解決方案之一。

## 1.2 反應介紹

### 1.2.1 氮氧化物脫除技術

現今的氮氧化物脫除技術有以下幾種，如選擇性非催化還原(selective non-catalytic reduction, SNCR)、吸附(adsorption)、電化學還原(electrochemical reduction)、及選擇性催化還原(SCR)等。其文獻和介紹如下：

- SNCR 技術是在高溫（通常介於 850°C 至 1,100°C 之間）條件下，在廢氣中注入還原劑（通常為氨或尿素），使其與 NO<sub>x</sub> 反應生成氮氣和水蒸氣，無需使用觸媒。適用於因高溫或腐蝕性條件而不適合使用觸媒的場合。然而，SNCR 的 NO<sub>x</sub> 去除效率相對較低，且對於反應條件的控制要求較高，若操作不當，可能會導致氨逸散（ammonia slip）等二次污染問題<sup>[11,12]</sup>。
- 吸附技術是利用固體吸附劑（如活性炭或沸石）捕捉 NO<sub>x</sub> 分子，其效率受吸附劑表面積與操作條件等因素影響。然而吸附劑需定期再生以保持性能，增加運行成本與複雜性<sup>[13-15]</sup>。
- 電化學還原技術不需連續使用還原劑來還原 NO<sub>x</sub>，在反應中，NO<sub>x</sub> 在陰極被還原為氮氣(N<sub>2</sub>)和氧離子(O<sup>2-</sup>)。這些氧離子會通過電解質傳輸至陽極，在陽極生成氧氣(O<sub>2</sub>)。電化學技術優勢為可以在常溫下運行，但目前在大規模應用上，仍面臨如何擴大規模和降低成本的挑戰<sup>[11]</sup>。

- SCR 技術是目前應用最廣泛的 NO<sub>x</sub> 控制技術之一，其機制為在觸媒的條件下，向廢氣中加入還原劑(如 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>)，在中溫(通常 250°C 至 450°C)條件下反應，將 NO<sub>x</sub> 轉化為氮氣和水。因其效率高，特別適用於工業應用和發電廠，能顯著減少 NO<sub>x</sub> 排放<sup>[16-18]</sup>。

目前，以 NH<sub>3</sub> 作為還原劑的 SCR 反應雖然是常見的脫硝技術，但在實際應用中仍面臨諸多挑戰。如前文所提，NH<sub>3</sub> 的主要生產方式為哈伯法 [式 1]，其需要在高溫高壓的環境下進行，導致極高的能耗。此外，NH<sub>3</sub> 具有腐蝕性，可能對設備造成損害，且在操作過程中容易發生氨逸散 (NH<sub>3</sub>-slip)，進而影響環境與健康。同時，觸媒中毒、高運行成本等問題<sup>[19,20]</sup>使 NH<sub>3</sub>-SCR 本身仍有一些努力改善的空間。



### 1.2.2 氫氣選擇性催化還原反應(H<sub>2</sub>-SCR)

相較於 NH<sub>3</sub>，H<sub>2</sub> 作為易取得、有效還原 NO<sub>x</sub> 的還原劑，在 deNO<sub>x</sub> 領域受到了越來越多的關注<sup>[21-23]</sup>。Jones 等人<sup>[24]</sup> 首次發現，在富氧條件下，H<sub>2</sub> 可將 NO<sub>x</sub> 還原為 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。與其他還原劑相比，氫氣的還原溫度最低，且與 NO<sub>x</sub> 反應後僅生成 H<sub>2</sub>O，無二次污染。此外，H<sub>2</sub> 常被用作工業合成氨的原料，因此相較於 NH<sub>3</sub>，H<sub>2</sub> 作為還原劑更具經濟性。因此，以 H<sub>2</sub> 代替 NH<sub>3</sub> 進行脫硝反應，必定可以大幅降低耗能，並且能為一些不宜使用 NH<sub>3</sub>-SCR 的場域提供一個脫硝的解決方案。



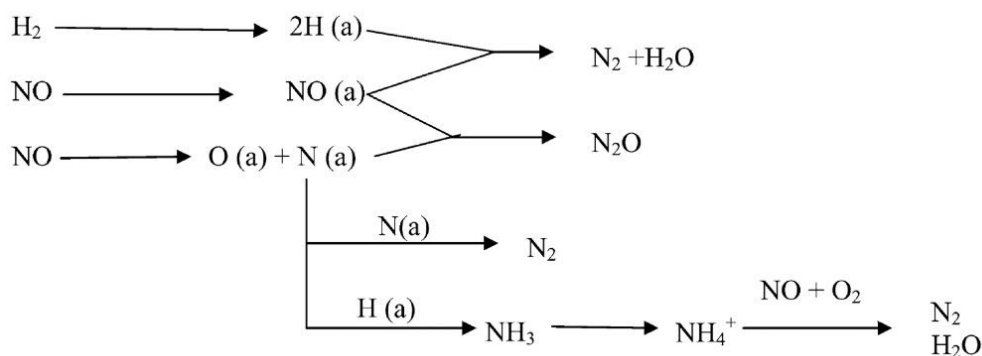
H<sub>2</sub>-SCR 的反應式如下<sup>[1]</sup>：



H<sub>2</sub>-SCR 的主反應式為 NO 加 H<sub>2</sub> 進行反應產生 N<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O [式 1-2]。然而，H<sub>2</sub>-SCR 反應中牽涉一些不理想的副反應式，如[式 1-3]產生的 N<sub>2</sub>O 對於環境亦會造成空氣汙染，同時 H<sub>2</sub> 也可能因為氧化反應[式 1-4]而被消耗掉而產生水，造成 N<sub>2</sub> 選擇率降低。除此之外，[式 1-5]中 NO 氫化產生的 NH<sub>3</sub> 被認為是一個重要的反應中間體，可以透過 NH<sub>3</sub>-SCR 反應把 NO 轉變為 N<sub>2</sub> [式 1-6]，提高 H<sub>2</sub>-SCR 的催化活性。

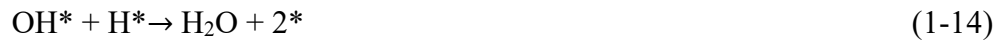
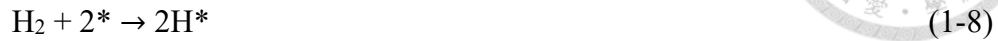


在當前針對 H<sub>2</sub>-SCR 反應機制的研究中，普遍接受的主要機制有兩種。首先是以 NH<sub>3</sub> 為中間產物的反應機制(**Figure 1-1**)，H<sub>2</sub> 和 NO 於觸媒上解離式吸附，部分相鄰的 N 原子形成 N<sub>2</sub>，或與未解離的 NO 形成 N<sub>2</sub>O，另有其他 N 原子則會和 H 原子原位(in-situ)生成 NH<sub>3</sub>。在低溫條件下，NO 的解離為 H<sub>2</sub>-SCR 的速率決定步驟。然而，在高溫條件下，因為 NO 的吸附力下降，所以 in-situ 生成的 NH<sub>3</sub> 是高溫的重要反應步驟<sup>[1]</sup>。



**Figure 1-1.** Reaction mechanism of NH<sub>3</sub> production by H<sub>2</sub>-SCR. <sup>[1]</sup>

其次，文獻指出，H<sub>2</sub>-SCR 反應遵循 Langmuir–Hinshelwood 機制<sup>[25]</sup>，NO 在觸媒表面發生解離，並與活性物種反應生成含氮產物。其主要反應如下：



其中 \* 代表觸媒上的活性位點。首先，NO 先是被吸附在觸媒表面，形成吸附態 NO\*，然後在活性位點上解離為 N\* 和 O\*，此一步驟被認為是生成氮氣的速率決定步驟<sup>[26]</sup>。此外，Burch 和 Frank 等人<sup>[25,27]</sup> 報導，H<sub>2</sub> 可促進 NO 在觸媒上的解離與分解，因為吸附於觸媒表面的氫原子 (H\*) 能夠消耗觸媒表面吸附的 O<sup>[式 1-13]</sup>，從而釋放更多的活性位點，有助於 NO 的解離<sup>[式 1-15]</sup>。因此，反應中可用氫原子的數量對於 H<sub>2</sub>-SCR 反應的催化效率具有決定性影響。



### 1.2.3 氮化一氧化氮產氮反應

氮氣(NH<sub>3</sub>)在全球產業中具有極高的經濟價值，最主要的應用在於化肥產業，作為氮肥生產的關鍵原料，可用於製造尿素、硝酸銨和磷酸銨等<sup>[28]</sup>。此外，氮氣在能源領域的潛力也逐步受到關注。由於其含氮量高，氮被視為一種優秀的氮能載體，且相較於純氮，氮氣在存儲與運輸方面更具優勢。因此，在氮氣需求日益增加的背景下，開發高效且可持續的氮氣製備技術至關重要。

傳統上，氨氣主要透過哈伯法(Haber process)由氮氣(N<sub>2</sub>)與氫氣(H<sub>2</sub>)在高溫高壓條件下合成，此過程極其耗能。近年來，透過氫化一氧化氮製備氨氣的技術逐漸受到關注<sup>[29,30]</sup>。該方法可在無氧環境下的 H<sub>2</sub>-SCR 反應條件中進行，利用氨氣選擇性還原 NO，使其轉化為 NH<sub>3</sub>[式 1-5]，此技術不僅能有效去除 NO，減少氮氧化物污染，還能同時產生具高經濟價值的氨氣，實現污染控制與資源回收並行的永續發展目標。

### 1.3 觸媒介紹

#### 1.3.1 鈀金屬相關觸媒

鈀(Pd)做為常用於 SCR 反應的金屬觸媒，現已有許多研究探討 Pd 觸媒應用在 H<sub>2</sub>-SCR 時的表現，整理如 **Table1-1**。

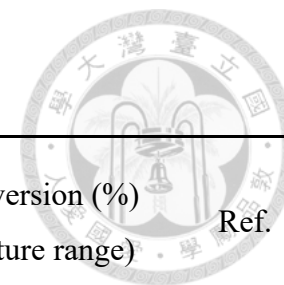
Stenger 和 Hepburn<sup>[31]</sup> 將 Pt、Pd 和 Rh 負載於 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 進行 H<sub>2</sub>-SCR 脫硝研究，並得出貴金屬活性排序為 Pt>Pd>Rh，但就選擇性來說，Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒對於 N<sub>2</sub> 的選擇性最好。此外，N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 和 NH<sub>3</sub> 的生成速率符合 Langmuir-Hinshelwood 模型。在 Ueda 等人<sup>[32]</sup> 研究發現利用 Pd/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化 H<sub>2</sub> 還原 NO 時，在 573K，Pd 的 N<sub>2</sub> 選擇性大於 Pt，這與 Hepburn 等人的研究一致，即 Pd 觸媒相比 Pt 觸媒在生成 N<sub>2</sub> 方面更有效。

同時，許多有關 Pd 的雙金屬觸媒的開發研究陸續被提出，Duan 等人<sup>[33]</sup> 通過初濕含浸法製備了 Pd-Au/TiO<sub>2</sub> 催化劑，發現其可用溫度範圍 (100°C ~ 400°C) 比單一貴金屬觸媒更廣。在 0.25% NO + 1% H<sub>2</sub> + 5% O<sub>2</sub> 條件下，其脫除效率達 70%，高於單一貴金屬催化劑。且相較 Pd/TiO<sub>2</sub> 和 Au/TiO<sub>2</sub> 在同一條件下的脫除效率分別提高了 10% 和 30%。Pd-Au/TiO<sub>2</sub> 具有更高活性的原因是 Pd 與 Au 的協同效應促進了 Pd<sup>0</sup> 和 Pd-Au 合金的形成，從而提高了脫硝活性。

Liu 團隊<sup>[34]</sup> 發現當觸媒為 Pd 擔載在 Mn 的氧化物上時，在 H<sub>2</sub>-SCR 過程中，通入的氫氣可以在 Pd 表面上通過解離被激活，使 MnO<sub>x</sub> 容易在反應條件下改變

其氧化態。因此，Pd 和 Mn 共同存在提升了  $\text{MnO}_x$  上的氧空位數量，這有利於 NO 和氧的吸附，從而促進了  $\text{H}_2$ -SCR 反應。

Yu 等人<sup>[35]</sup>比較了 Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Pd/ $\text{SiO}_2$  和 Pd/MgO 催化劑在  $\text{H}_2$ -SCR 中的活性。相較於 Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Pd/ $\text{SiO}_2$ ，將 Pd 擔載於 MgO 則完全沒有活性。研究表明，載體對 Pd 基催化劑的  $\text{H}_2$ -SCR 性能有很大影響。因此本研究將針對  $\text{MnO}_2$  不同結構，擔載上 Pd 後，討論載體結構對氫氣還原一氧化氮活性的影響。



**Table 1-1.** Researches on supported Pd catalysts for H<sub>2</sub>-SCR.

Entry	Catalyst	Feed conditions					NO <sub>x</sub> conversion (%) (temperature range)	Ref.
		Weight (g)	NO (ppm)	H <sub>2</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	GHSV (h <sup>-1</sup> )		
1	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	50	500	2	80,000	100 (50–300 °C)	[35]
2	Pd-Au/TiO <sub>2</sub>	0.2	250	1000	5	50,000	75 (100–400 °C)	[36]
3	Pd-Ir/TiO <sub>2</sub>	0.1	1000	3000	5	60,000	80 (140–200 °C)	[37]
4	Pd-Ni/TiO <sub>2</sub>	0.2	200	2000	1.5	36,000	100 (100–400 °C)	[38]
5	Pd/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	250	1000	5	50,000	90 (100–400 °C)	[34]
6	Pd/TiO <sub>2</sub>	0.2	2000	8000	5	35,000	80 (100–400 °C)	[39]
7	Pd/WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0.5	500	2000	6	80,000	80 (50–400 °C)	[40]
8	Pd/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	0.4	1000	4000	6	20,000	90 (150–400 °C)	[17]
9	Pd/FeTi	0.2	2000	8000	5	60,000	94 (100–350 °C)	[41]
10	Pd/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	2500	10000	5	50,000	95 (100–400 °C)	[34]

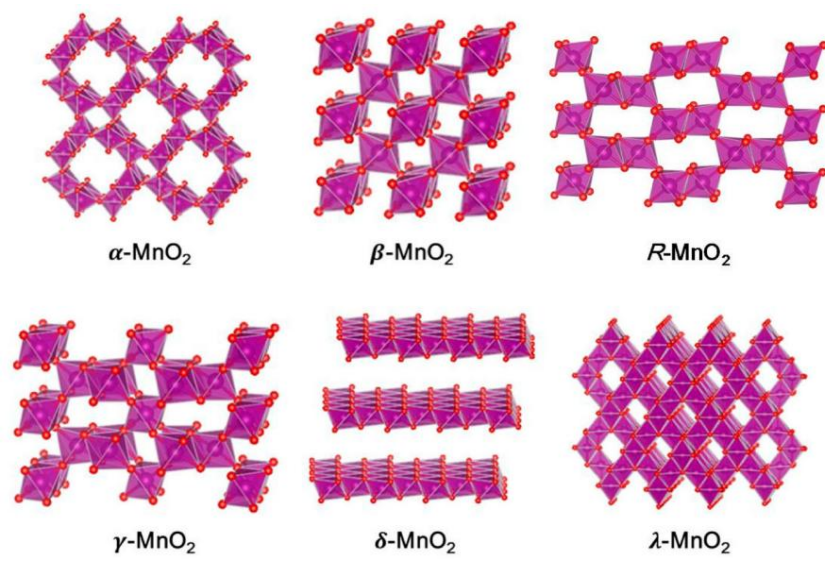


### 1.3.2 二氧化錳(MnO<sub>2</sub>)載體

錳金屬氧化物(MnO<sub>x</sub>)在地殼中資源豐富且對環境危害低，可以依據不同的鍛燒溫度製備出多變的價態變化(Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>)，加上其優異的低溫氧化還原能力，成為 NO 還原催化研究的主要對象。

如前所述，在 H<sub>2</sub>-SCR 的其一反應 [式 1-5]中產生的 NH<sub>3</sub> 是一個重要的反應中間體。Seo<sup>[22]</sup>等人認為 NO<sub>x</sub> 和 H<sub>2</sub> 反應產生的 NH<sub>3</sub> 可以做為還原劑，透過 NH<sub>3</sub>-SCR 還原 NO<sub>x</sub>。Kapteijn<sup>[42]</sup>等人發現用 Mn 氧化物催化 NH<sub>3</sub> 還原 NO 的反應中，觸媒的活性排序為 MnO<sub>2</sub> > Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> > Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，擁有 Mn<sup>4+</sup> 的二氧化錳催化效果最佳。

二氧化錳存在多種不同的結構(**Figure 1-2**)，較常見的有錳鋇礦 (α-MnO<sub>2</sub>)、軟錳礦 (β-MnO<sub>2</sub>)、六方錳礦 (γ-MnO<sub>2</sub>)、水鈉錳礦 (δ-MnO<sub>2</sub>)等，可以經由調整不同的製備條件來合成。



**Figure 1-2.** Crystal structures of MnO<sub>2</sub> polymorphs (Mn: magenta and O: red).<sup>[2]</sup>

本研究主要探討四種不同結構的二氧化錳 (MnO<sub>2</sub>) 載體，包括 α-、β-、γ-、δ-MnO<sub>2</sub>。這些結構皆由 [MnO<sub>6</sub>] 八面體單元組成，通過角或邊共享形成多種通道與層狀結構。根據晶體結構的差異，可分一維通道結構的 α-MnO<sub>2</sub>、β-MnO<sub>2</sub>

和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>，以及二維層狀結構的  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>。各相的孔洞尺寸整理於 **Table 1-2**。  
 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 的孔洞較大，可以容納多種金屬陽離子與水分子，有利於吸附反應。而  
 $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 孔洞窄，只能容納小離子(H<sup>+</sup>或 Li<sup>+</sup>)，是熱力學穩定相。 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 的孔洞  
 排列較為不規則，結晶度低，整體存在較多缺陷和空缺。 $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 雖然是二維層  
 狀結構，但層間距離大，有利於氧化物種的遷移<sup>[6]</sup>。

**Table 1-2.** Tunnel unit and size of different structure of MnO<sub>2</sub>. <sup>[6]</sup>

Type	Tunnel unit	size (Å)
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	[1×1], [2×2]	1.9, 4.6
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	[1×1]	1.9
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	[1×1], [1×2]	1.9, 2.3
$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	Interlayer	7.0

過去的研究指出，載體的酸鹼性質對於 H<sub>2</sub>-SCR 反應的催化活性具有直接影響。例如，Lambert<sup>[43]</sup>等人的研究顯示，Pd/TiO<sub>2</sub> 在 H<sub>2</sub>-SCR 中的催化活性優於 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。這歸因於 Pd/TiO<sub>2</sub> 上的 Pd 是以金屬態存在，能有效促進 NO 的解離。相對而言，Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 Pd 則是以氧化態存在，不利 NO 的解離與轉化。此外，文獻<sup>[1]</sup>報導若金屬前驅物和擔體的酸鹼性不同，金屬會因為兩者間的強交互作用而形成氧化態。MnO<sub>2</sub> 作為兩性氧化物，在酸性環境中展現強氧化性，表現出路易斯酸 (Lewis acid) 的特性。另一方面，Pd 的前驅物 PdCl<sub>2</sub> 亦為酸性。因此，預期 MnO<sub>2</sub> 和 Pd 之間的交互作用相對較弱，可以讓 Pd 維持金屬態，保有較高的催化活性。

此外，擔體本身的結構缺陷，如氧空缺 (oxygen vacancies)，亦可能透過 Mars-Van Krevelen 機制參與催化反應。Qi 等人<sup>[19]</sup>研究 Pd 負載於 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 柱狀夾層黏土 (pillared interlayered clays, PILCs) 上的 H<sub>2</sub>-SCR 活性，發現 Pd/TiO<sub>2</sub>-PILC 的活性表現最佳。其主要原因在於 TiO<sub>2</sub> 擔體上的氧空缺能有

效促進 O 原子的吸附，形成高活性的  $O_{ads}$  物種，進一步促成 NO 的解離式吸附，提升  $N_2$  的選擇率。另一方面，Li<sup>[3]</sup> 團隊使用電子能量損失譜(EELS)得出在  $MnO_2$  的所有結構中，氧空位更傾向於形成在具有層堆疊錯位的  $\delta$ - $MnO_2$  晶格上。因此，不同結構的  $MnO_2$  對於  $H_2$ -SCR 催化反應有直接的關聯。

#### 1.4 研究目標

基於前述的背景介紹及文獻回顧，工廠與汽機車排放的氮氧化物( $NO_x$ )已成為全球環境污染的主要來源。導致酸雨與光化學煙霧等環境問題，嚴重威脅人類健康。同時，氫能源因其高效能和易運輸特性，被視為未來能源發展的重要方向，但在應用過程中也會產生  $NO_x$ 。因此，如何有效轉化  $NO_x$  是目前環保研究的重要議題。

本研究針對上述挑戰，提出利用二氧化錳( $MnO_2$ )擔載鈀金屬(Pd)觸媒進行選擇性催化還原反應( $H_2$ -SCR)，以氫氣( $H_2$ )為還原劑，將  $NO_x$  轉化為無害的氮氣( $N_2$ )或具有經濟價值的氨氣( $NH_3$ )。此外，針對  $MnO_2$  晶型的多樣性，我選擇四種不同晶型的  $MnO_2$  作為觸媒擔體，冀望透過晶型結構的特性使觸媒有不同的催化效果，並探索其對氫氣還原一氧化氮反應的影響。展現與舊有鈀金屬觸媒不同的催化表現。

## Chapter 2 實驗方法



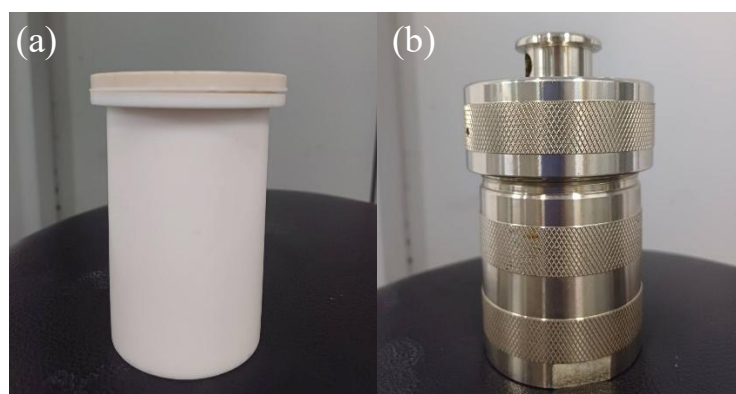
### 2.1 實驗藥品

用途	英文名稱	中文名稱	化學式	供應商
金屬前驅物	Palladium(II) chloride	氯化鈀	PdCl <sub>2</sub>	UniRegion Bio-Tech
載體前驅物	Potassium permanganate	過錳酸鉀	KMnO <sub>4</sub>	Showa
	Manganese sulfate	硫酸鉀	MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	ACROS
	Ammonium perfulsate	過硫酸銨	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Fisher
觸媒製備	Sodium hydroxide	氫氧化鈉	NaOH	Fisher
反應使用	Argon	氬氣	Ar	慶豐
氣體	Oxygen	氧氣	O <sub>2</sub>	慶豐
	Hydrogen	氫氣	H <sub>2</sub>	慶豐
	1% Nitric oxide/Argon	一氧化氮/ 氬氣混合 氣體	1% NO/Ar	慶豐

## 2.2 觸媒製備

### 2.2.1 不同晶格之二氧化錳載體製備(MnO<sub>2</sub>)

本研究參考 Peng<sup>[3]</sup>、Shi<sup>[5]</sup>以及 Shishido<sup>[4]</sup>團隊的製備手法，採用水熱法 (hydrothermal method)，透過不同價態的含錳鹽類前驅物進行氧化還原反應，以合成四種不同晶型的 MnO<sub>2</sub> 載體。詳細製備參數如 **Table 2-1** 所示。首先將定量的 KMnO<sub>4</sub>、MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 前驅物和 75mL 去離子水混和攪拌 30 分鐘。隨後，將所得混合溶液轉移至鐵氟龍(PTFE)內杯，再置於水熱合成反應釜 (autoclave reactor)內密封，兩者照片如 **Figure 2-1** 所示。



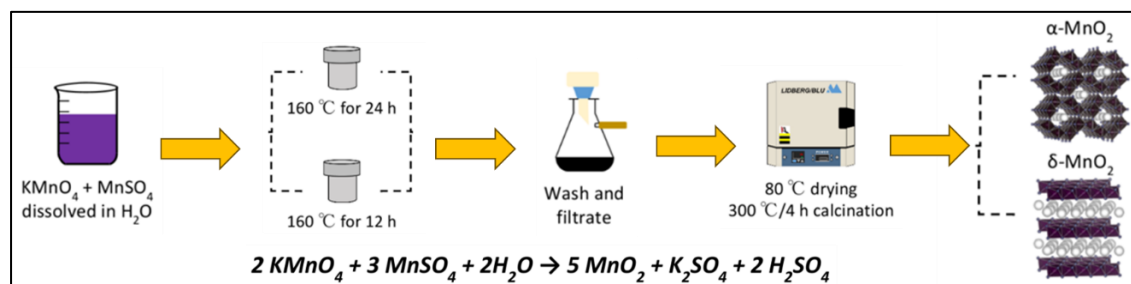
**Figure 2-1.** (a) PTFE inner cup, (b) autoclave reactor.

接著把反應釜置於熱風烘箱，調控水熱溫度、反應時間，進行氧化還原反應 [式 2-1、2-2]，水熱長晶。接著，取出內容物水洗、過濾，隨後放於真空烘箱以 60 °C 乾燥隔夜，獲得黑色固體產物。最後，將所得黑色產物磨成粉末，至於煅燒爐 300°C 煅燒 4 小時，去除雜質，可得 MnO<sub>2</sub> 約 1 至 2 克。整體流程圖如 **Figure 2-2**、**Figure 2-3** 所示。

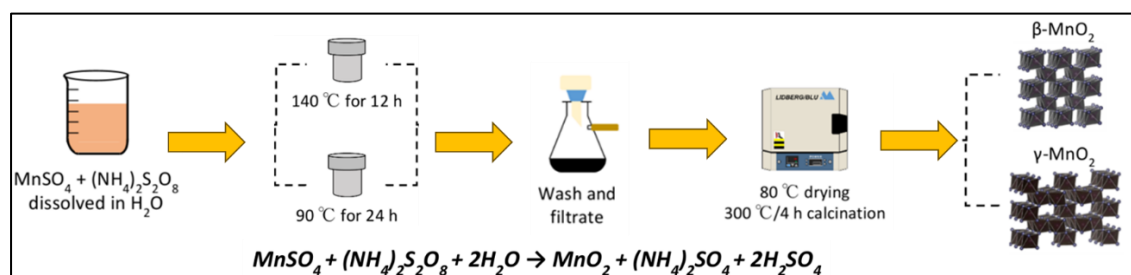


**Table 2-1.** Hydrothermal parameter for four different structures of MnO<sub>2</sub>.<sup>[3-5]</sup>

type	Precursor (g)			Hydrothermal condition		Theoretical yield (g)
	KMnO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Temp. (°C)	Time (h)	
α-MnO <sub>2</sub>	1.7	2.5	-	160	24	2.2
β-MnO <sub>2</sub>	-	3.4	4.6	140	12	1.7
γ-MnO <sub>2</sub>	-	3.4	4.6	90	24	1.7
δ-MnO <sub>2</sub>	1.5	0.3	-	160	12	1.0



**Figure 2-2.** Schematic procedure of α、δ-MnO<sub>2</sub> synthesis.<sup>[3,4]</sup>

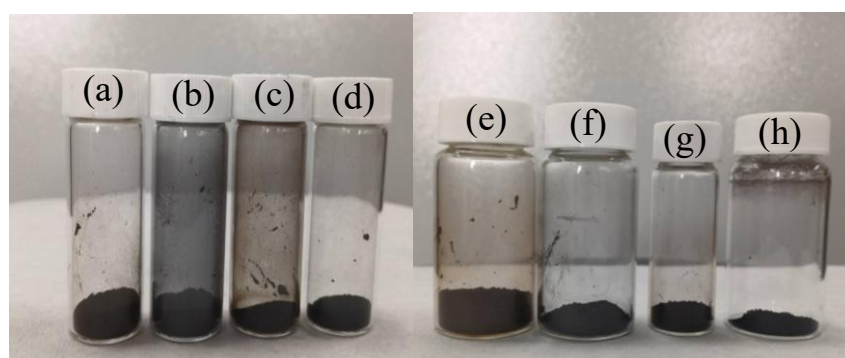


**Figure 2-3.** Schematic procedure of β、γ-MnO<sub>2</sub> synthesis.<sup>[5]</sup>

### 2.2.2 二氧化錳擔載鈀金屬觸媒製備(Pd/ MnO<sub>2</sub>)

本研究採用沉積沉澱法(deposition-precipitation method)擔載鈀金屬奈米顆粒於二氧化錳載體，製備過程主要有四個步驟，分別為金屬前驅物與載體的混合、配置金屬前驅物溶液、pH 調控沉澱、以及水洗乾燥。最終獲得擔載量 0.5 wt% 之 Pd/ MnO<sub>2</sub>。

首先，取 0.5g MnO<sub>2</sub> 攪拌混和於 60mL 之去離子水中(A 液)，取選定擔載量對應之氯化鈀(PdCl<sub>2</sub>) 於 20mL 1.8M 鹽酸水溶液中，利用超音波震盪至完全溶解(B 液)。隨後，將 B 液逐滴加入劇烈攪拌的 A 液中，攪拌過夜，以確保 Pd<sup>2+</sup> 均勻分散於 MnO<sub>2</sub> 懸浮液中(C 液)。接著，利用蠕動幫浦逐滴加入 1M NaOH 水溶液於 C 液，調控 pH 值至 12 後，持續攪拌 30 分鐘以促進 Pd<sup>2+</sup> 沉澱至 MnO<sub>2</sub> 表面。靜置 1 小時，用離心管收集下方黑色沉澱物，於離心機中反覆水洗至 pH 值低於 7，便可以放入 60 度真空烘箱過夜。最後取出乾燥固體研磨後，即為二氧化錳擔載鈀金屬觸媒。本研究中選擇的 Pd 擔載量為 0.5wt%，對應之 PdCl<sub>2</sub> 量為 4.19 mg。



**Figure 2-4.** Supports and catalysts in this research, (a)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, (b)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, (c)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, (d)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, (e) Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, (f) Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, (g) Pd/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, (h) Pd/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub>.

## 2.3 催化反應活性測試

活性測試系統如下圖所示(Figure2-5):

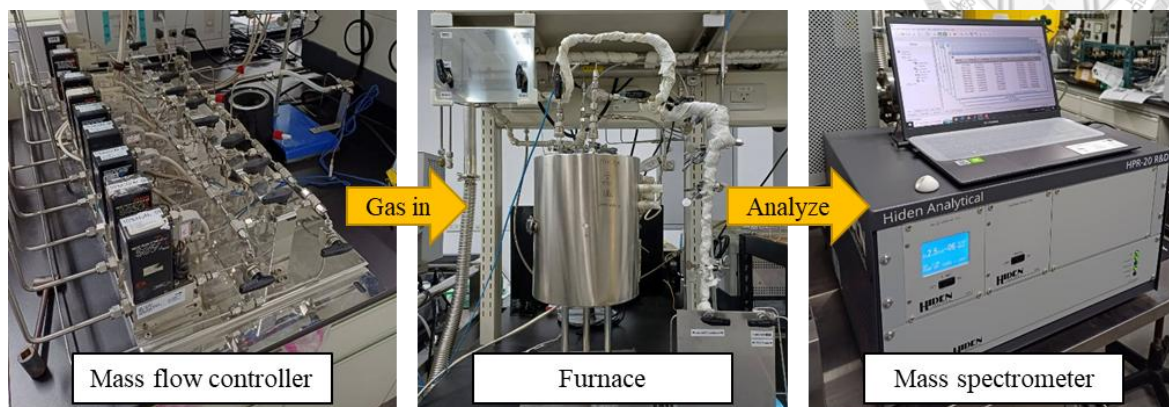


Figure 2-5. Schematic of experimental devices.

本研究之  $H_2$ -SCR 反應使用 1% NO/Ar、 $H_2$ 、 $O_2$  作為反應氣體，並以 Ar 氣體作為平衡氣體。所有氣體流量均由 Brooks 5850E 質量流量控制器(Mass flow controller)控制，透過調整閥開度大小以精確設定所需的氣體濃度。實驗過程中，首先將待測觸媒以石英棉作為支撐填充於石英管中，並放入高溫反應爐(furnace)內。石英管內部安裝感應熱電偶(thermocouple)，距離觸媒上方約 0.5 公分，用以量測觸媒床真實溫度。反應後氣體會流入質譜儀(mass spectrometer)中，進行反應物及產物的濃度分析。

在觸媒活性測試前，樣品需進行還原前處理(pretreatment)，以確保 Pd 呈金屬態及觸媒表面的穩定，條件為 10%  $H_2$  與平衡 Ar 氣體。 $H_2$ -SCR 反應條件為 1%  $H_2$ 、5%  $O_2$ 、3000 ppm NO，並以 Ar 作為平衡氣體。控制總流量皆為 100 mL/min，對應之重量空間速率(Weight hourly space velocity, WHSV)為 24,000 mL  $g^{-1}h^{-1}$ 。反應溫度範圍為 100-300°C，升溫速率為 5°C/min，溫度間隔為 25°C，於每間隔等待約 30 分鐘使系統達到穩定狀態，再進行數據紀錄。

本研究計算的 NO 轉化率(Conversion)以及  $N_2$ 、 $NH_3$  選擇率(Selectivity)如[式 2-3]、[式 2-4]所示:

$$\text{NO conversion} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (2-3)$$

$$\text{Y selectivity} = \frac{[\text{Y}]_{\text{out}}}{[\text{NH}_3]_{\text{out}} + [\text{N}_2]_{\text{out}}} \times 100\%, \text{ Y} = \text{NH}_3, \text{ N}_2 \quad (2-4)$$



## 2.4 觸媒鑑定

### 2.4.1 比表面積及孔隙分布測定儀 (ASAP)

比表面積及孔隙分布測定儀(Accelerated Surface Area and Porosimetry system, ASAP) 是於固定溫度下，利用氣體吸附法(氮氣或氬氣)將氣體分子吸附在材料表面，得出吸附等溫線，再利用 Brunauer-Emmett-Teller method (BET)法量測觸媒之比表面積。

- 型號：Micromeritics ASAP 2020
- 吸附氣體：氮氣(N<sub>2</sub>)
- 吸附溫度：77.35 K

### 2.4.2 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)是將高能電子束聚焦後，掃描觸媒樣品表面，使樣品與之產生交互作用，而激發出不同電子，再透過檢測器收集訊號，經過轉化後得到觸媒樣品表面的顯微圖像。

- 型號：Hitachi S4800

### 2.4.3 X 光繞射儀 (XRD)

X 光繞射儀(X-Ray Diffractometer, XRD)是利用高能電子束轟擊靶材，進而產生固定波長的特徵 X 射線。此固定波長和待測物晶體中原子間距相近，碰觸待測物時會產生繞射現象，再透過布拉格定律(Bragg's law)可以推得晶面間距和入射角的關係，由於每種晶體結構的排列方式皆不同，所以只會在特定的入射角產生繞射訊號，固可用來辨認晶型結構。本研究使用此儀器確認合成的 MnO<sub>2</sub>

結構之正確性。

- 型號：Rigaku SmartLab SE
- 靶材：銅(Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1.542\text{\AA}$ )
- 操作電壓、電流：40 kV、40 mA
- 掃描區間( $2\theta$ )：10-90°



#### 2.4.4 感應耦合電漿光學發射光譜儀 (ICP-OES)

感應耦合電漿光學發射光譜儀(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)是將樣品溶液經由霧化器霧化成氣溶膠，進入耦合電漿(ICP)中進行游離，隨後離子由不穩定的激發態回到基態能階時，會產生特定的發射光譜，可以藉由光譜強度反推離子強度，以進行某元素含量的定量分析。本研究使用此儀器測量觸媒中擔載的鈀金屬含量。

測定流程如下：

1. [標準液配置] 將鈀標準液(1000ppm)以 2% HNO<sub>3</sub> 稀釋，配置濃度別為 0、0.1、0.4、0.8、1.2 ppm 之標準液各 20 mL，繪得鈀濃度對於吸收度之校正曲線 (Figure 2-6)。
2. [樣品溶液製備] 稱量 5 mg 之樣品置於 20 mL PP 瓶中，加入 2 mL 王水靜置隔夜，以溶解觸媒上的鈀金屬。取 1 mL 溶液並用 2% HNO<sub>3</sub> 稀釋成 100 mL，確保其符合校正曲線之濃度範圍(以王水處理樣品時，王水濃度需小於 1%)。
3. [濃度測定] 測量未知鈀濃度樣品的吸收度，並藉由校正曲線回推出實際樣品的鈀金屬含量。
  - 型號：Thermo Fisher Scientific iCAP PRO

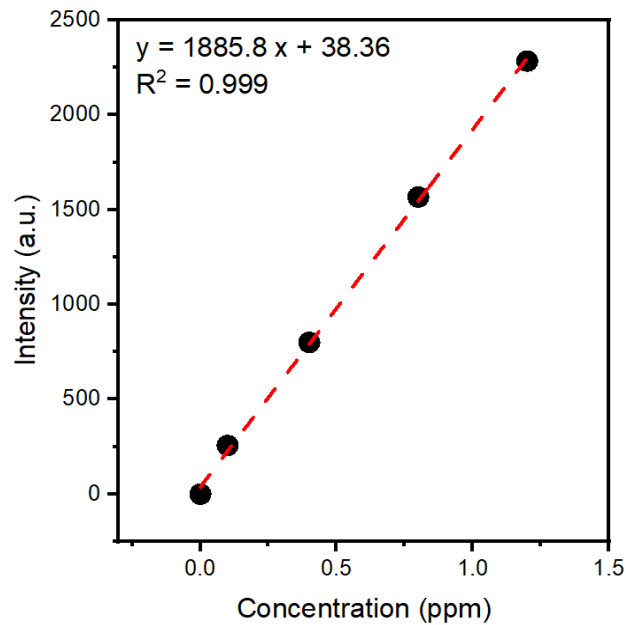


Figure 2-6. ICP-OES calibration line of Pd.

#### 2.4.5 氫氣程序升溫還原 (H<sub>2</sub>-TPR)

氫氣程序升溫還原(Hydrogen Temperature-Programmed Reduction, H<sub>2</sub>-TPR)的量測原理為將混有氫氣的惰性氣體，通入已吸附氧氣的觸媒床。在程序升溫的條件下，觸媒表面的金屬氧化物會在特定的溫度下被氫氣還原，藉由熱導電度偵測器(Thermal conductivity detectors, TCD)量測氫氣濃度的變化，進而確定特定氧化物種的還原溫度範圍。本研究利用 H<sub>2</sub>-TPR 來比較 Pd 負載前後的觸媒還原溫度，比較還原溫度變化，以探討鈀金屬與二氧化錳載體之間的交互作用。

測定流程如下：

1. 將 50 mg 的樣品以 10 °C/min 的升溫速率升至 200 °C 並持溫 30 分鐘，同時通入流速為 50 mL/min 的 5% O<sub>2</sub>/Ar 混合氣體，之後以液態氮降溫至 0 °C。
2. 待 TCD 訊號穩定後，通入流速 50 mL/min 的 5% H<sub>2</sub>/Ar，以 5°C/min 的升溫速率升至 600 °C，紀錄訊號變化。

- 型號：Microtrac Belcat II

#### 2.4.6 氫氣程序升溫脫附 (H<sub>2</sub>-TPD)

氫氣程序升溫脫附(Hydrogen Temperature-Programmed Desorption, H<sub>2</sub>-TPD)的量測原理為利用氫氣作為探針分子通入系統，並在特定條件下使其充分吸附於觸媒表面。隨後，以惰性氣體於固定流速下吹掃樣品並進行升溫。氫氣會隨著溫度上升而從觸媒表面脫附，藉由熱導電度偵測器(TCD)量測氫氣脫附的訊號，進而解析觸媒表面氫吸附行為。本研究使用 H<sub>2</sub>-TPD 來分析不同二氧化錳載體結構對於 H<sub>2</sub> 的吸附總量以及吸附強度差異。

測定流程如下：

1. 將 50 mg 的樣品以 10 °C/min 的升溫速率升至 100 °C 並持溫 30 分鐘，同時通入流速為 50 mL/min 的 10% H<sub>2</sub>/Ar 混合氣體，進行觸媒前處理，之後降溫至 50°C。
2. 通入 50 mL/min 流速的 20% H<sub>2</sub>/Ar 吸附一小時。
3. 待吸附完成後，以氫氣再 50 mL/min 的流速下吹掃 20 分鐘，清除系統內以及觸媒表面物理吸附的 H<sub>2</sub> 分子
4. 於流速 50 mL/min 的氫氣下，以 5°C/min 的升溫速率升至 400 °C，紀錄脫附的 H<sub>2</sub> 訊號變化。

- 型號：Microtrac Belcat II

#### 2.4.7 脈衝式反應 (Pulse reaction)

脈衝式反應(Pulse reaction)是藉由一固定體積的試樣迴路(sampling loop)通入固定莫耳的探針分子，以脈衝的形式流入觸媒，以定量觸媒在短時間內的反應結果。本研究中使用 NO 作為探針分子，以質譜儀進行產物分析，探討於特定溫度下，觸媒吸附 NO 的能力。

測定流程如下：

1. 將 50 mg 的樣品以 10 °C/min 的升溫速率升至 100 °C 並持溫 30 分鐘，同時

通入流速為 50 mL/min 的 10% H<sub>2</sub>/Ar 混合氣體進行前處理。

2. 以流速為 50 mL/min 的 1% NO/Ar 流經試樣迴路一分鐘，待試樣迴路充滿探針氣體後，轉動氣動六向閥，將定量的 NO 分子通入觸媒，並重複此步驟 15 次，紀錄 NO 訊號變化。

- 型號：Microtrac Belcat II

## 2.5 產物鑑定

### 2.5.1 質譜儀 (MS)

質譜儀(Mass Spectrometer, MS)是透過電子撞擊法(electron impact, IE)將氣體離子化，使氣體帶有特定的質荷比(mass to charge ratio, m/z)進入質量分析器中。然而，在離子化的過程中，同一氣體會分解成不同質荷比的碎片離子，碎片間的質荷比訊號的相對大小為定值。實際測量時，傾向選擇該氣體訊號最強的質荷比來進行偵測，但若其他氣體也有此質荷比的碎片離子訊號，就必須扣除來自其他氣體的重疊訊號值，以得出該氣體的實際訊號大小。本研究常見的的氣體碎片離子質荷比與百分比如 **Table 2-2** 所示，色塊為本研究選擇偵測該氣體的質荷比。

- 型號：Hiden HPR-20 R&D

**Table 2-2.** Fragment ion distribution of possible products in the reaction.

Relative Intensity (%)		Species (M.W.)						
		NH <sub>3</sub> (17)	H <sub>2</sub> O (18)	N <sub>2</sub> (28)	NO (30)	Ar (40)	N <sub>2</sub> O (44)	NO <sub>2</sub> (46)
m/z	14	2.2		14	7.5		13	9.6
	15	7.5			2.5			
	16	80	0.9		1.5		5.0	22
	17	100	21					
	18	0.4	100					
	20					15		
	28			100			11	
	30				100		31	100
	32							
	40					100		
	44						100	
	46							37

## Chapter 3 結果討論



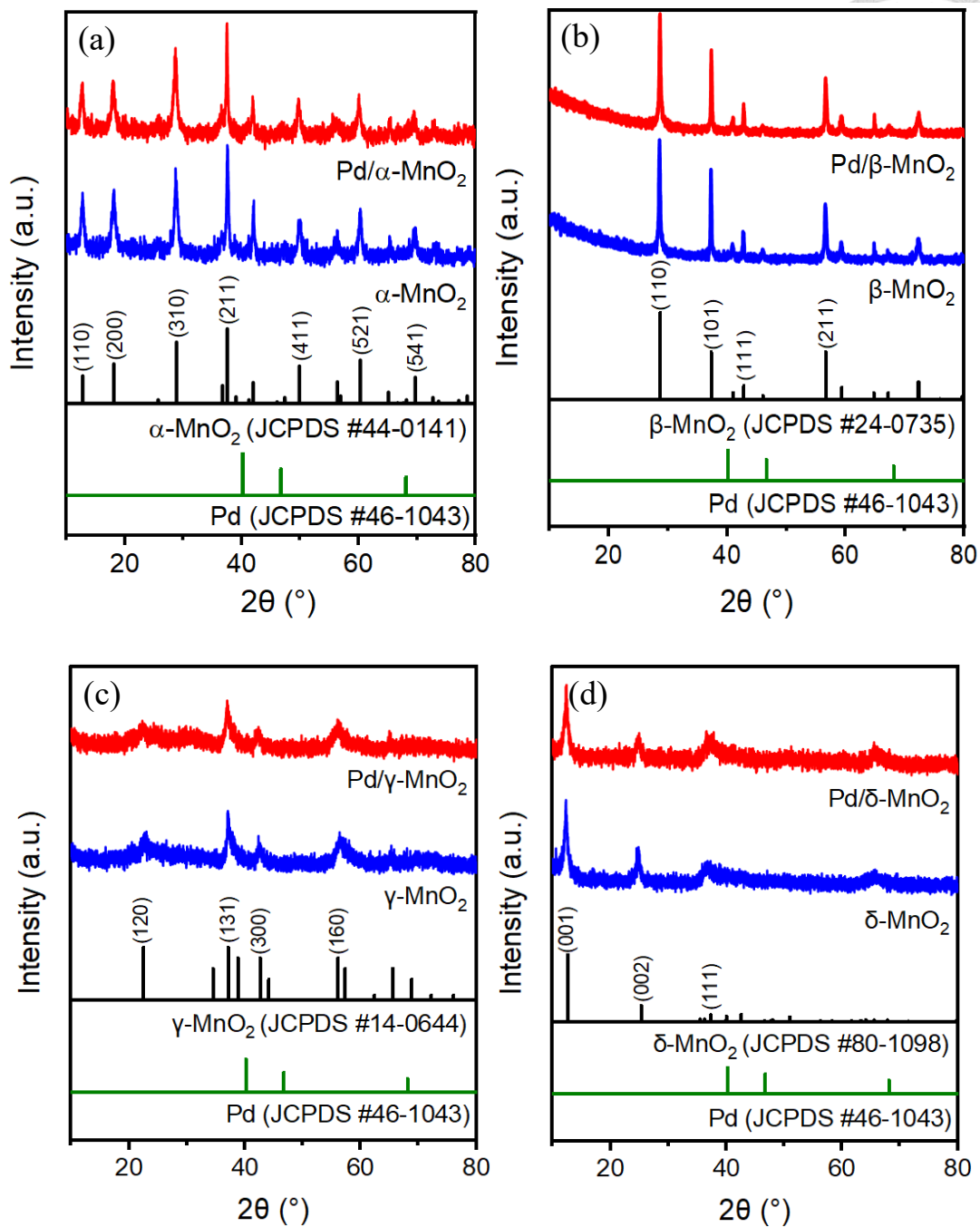
### 3.1 觸媒物理性質鑑定

#### 3.1.1 晶體結構分析

為確認水熱法合成的二氧化錳載體的晶體結構是否和預期相符，本研究利用 X 光繞射儀 (XRD) 進行分析，以確定其晶體結構的正確性。Figure 3-1 顯示所得  $\text{MnO}_2$  樣品的 XRD 圖譜，透過調整水熱反應的參數 (如反應時間、溫度及前驅物種類)，並將所得繞射峰與 JCPDS 數據庫進行比對，可確認成功合成出四種不同結構的二氧化錳。分別為  $\alpha\text{-MnO}_2$  (JCPDS #44-0141)、 $\beta\text{-MnO}_2$  (JCPDS #24-0735)、 $\gamma\text{-MnO}_2$  (JCPDS #14-0644)、以及  $\delta\text{-MnO}_2$  (JCPDS #80-1098)。

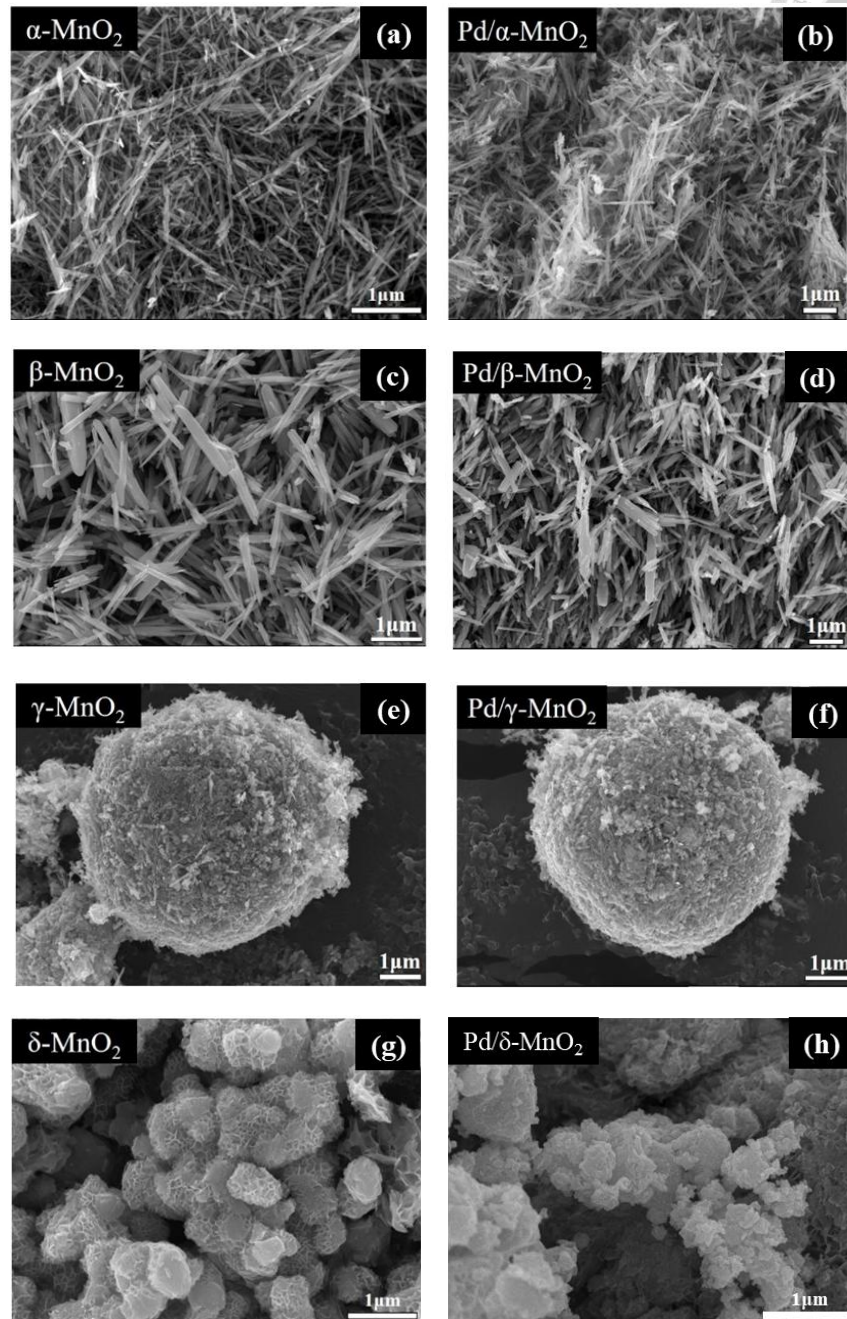
從 XRD 圖譜的繞射峰形態可觀察到， $\alpha\text{-MnO}_2$  和  $\beta\text{-MnO}_2$  的峰寬較狹窄且強度高，顯示其具有較佳的結晶性；相較之下， $\gamma\text{-MnO}_2$  和  $\delta\text{-MnO}_2$  的 XRD 訊號則較為寬廣，且峰強較弱，顯示其結晶性較低。根據文獻<sup>[44,45]</sup>， $\gamma\text{-MnO}_2$  是由直錳礦 (ramsdellite) 以及軟錳礦 (pyrolusite) 以無序排列方式組成，難以形成完整的單晶結構，導致結晶度較低。此外，文獻<sup>[46]</sup>亦指出  $\delta\text{-MnO}_2$  具有較無序的層狀結構，進一步導致 XRD 圖譜中峰形擴展、強度降低的現象。

從 Figure 3-1(a) 可觀察到  $\text{Pd}/\alpha\text{-MnO}_2$  之 (110) 與 (200) 繞射峰強度相較於純  $\alpha\text{-MnO}_2$  略有降低。同樣的，在 Figure 3-1(b)  $\text{Pd}/\beta\text{-MnO}_2$  的 (101) 峰、Figure 3-1(c)  $\text{Pd}/\gamma\text{-MnO}_2$  的 (131) 峰、及 Figure 3-1(d)  $\text{Pd}/\delta\text{-MnO}_2$  的 (002) 峰亦呈現相同現象，這顯示 Pd 負載可能導致載體晶體結構的有序性輕微下降，但不會顯著破壞  $\text{MnO}_2$  的整體結構。另一方面，於 0.5 wt% Pd 負載後，XRD 圖譜中未檢測到與金屬 Pd (JCPDS #46-1043) 對應的繞射峰，這意味著鈀並未在  $\text{MnO}_2$  上形成有規律的結晶，此現象可能歸因於 Pd 以高度分散且粒徑極小的形式均勻分佈於載體表面。為進一步確定鈀在二氧化錳上的擔載狀況，後續將使用感應耦合電漿光學發射光譜儀 (ICP-OES) 進行分析。



**Figure 3-1.** XRD spectrum of (a)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, (b)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>、Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, (c)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>、Pd/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> and (d)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>、Pd/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub>.

### 3.1.2 表面形貌分析



**Figure 3-2.** FE-SEM images of (a)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, (b) Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, (c)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, (d) Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, (e)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, (f) Pd/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, (g)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and (h) Pd/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub>.

**Figure 3-2** 顯示了觸媒的 FE-SEM 影像圖。 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、 $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 皆為奈米棒狀 (Nanorod) 堆疊的結構，其中  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 的單一奈米棒長度約為 2.5  $\mu$ m，相較之下， $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 的針狀結構較為粗短，單一長度約 1.5  $\mu$ m。 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 則呈現由多根奈米針

形成的團簇，整體成直徑約 7  $\mu\text{m}$  的圓球顆粒。 $\delta\text{-MnO}_2$  的外觀則是由薄片聚集而成的珊瑚狀團簇，單一團簇尺寸約 1-2  $\mu\text{m}$ 。

在負載鈀顆粒後，除了 Pd/ $\delta\text{-MnO}_2$  的團簇由本來的片狀結構，變成不規則的塊狀結晶外，其餘  $\text{MnO}_2$  載體形貌皆無顯著改變。此結果表明，沉積沉澱法擔載 Pd 顆粒的過程對於二維層狀結構的  $\delta\text{-MnO}_2$  產生較大影響，而對一維通道結構的  $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$  及  $\gamma\text{-MnO}_2$  則影響較小。此外，在 SEM 影像中無法觀察到 Pd 顆粒，說明金屬顆粒極小，和 XRD 的結果相符。

### 3.1.3 比表面積以及金屬擔載量分析

為分析不同晶型  $\text{MnO}_2$  觸媒的比表面積性質，本研究以氮氣低溫吸附以及 BET 模型計算各樣品的比表面積，結果列於 Table 3-1。其中  $\alpha\text{-MnO}_2$  和  $\gamma\text{-MnO}_2$  具有較大的表面積，推測與其結構特性有關。 $\alpha\text{-MnO}_2$  的針狀結構較長，使其排列時形成較高的孔隙度，進而產生大孔洞的堆疊結構， $\gamma\text{-MnO}_2$  則由直徑較大的球狀團簇組成，因此比表面積亦較大。而負載 Pd 金屬後，可以發現四者的比表面積皆些微下降，推測是因為 Pd 金屬填補原先  $\text{MnO}_2$  表面的堆疊空缺，影響整體表面積，但大小關係維持不變，顯示  $\text{MnO}_2$  晶型對比表面積的影響仍為主要因素。

**Table 3-1.** Specific surface area and Pd loading of  $\text{MnO}_2$  and Pd/ $\text{MnO}_2$  catalysts with different structure.

Catalyst	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Pd loading (wt%) <sup>b</sup>
$\alpha\text{-MnO}_2$	56.0	-
Pd/ $\alpha\text{-MnO}_2$	42.2	0.50
$\beta\text{-MnO}_2$	13.8	-
Pd/ $\beta\text{-MnO}_2$	13.4	0.54
$\gamma\text{-MnO}_2$	54.6	-
Pd/ $\gamma\text{-MnO}_2$	44.4	0.65
$\delta\text{-MnO}_2$	16.8	-
Pd/ $\delta\text{-MnO}_2$	13.8	0.37

<sup>a</sup> determined from  $\text{N}_2$  adsorption isotherm at 77 K; <sup>b</sup> determined from ICP-OES.

另外，由於在 XRD 和 FE-SEM 分析中未能觀察到觸媒表面的 Pd 金屬，為確認其實際負載量，本研究進一步採用 ICP-OES 進行金屬含量測定。Table 3-1 顯示，透過沉積沉澱法可以成功使觸媒上的 Pd 擔載量達到約 0.5 wt%。



## 3.2 觸媒活性測試

### 3.2.1 H<sub>2</sub>-SCR 反應

本研究首先進行了 H<sub>2</sub>-SCR 反應的活性測試，其結果如 Figure 3-3 所示。從 Figure 3-3 (a) 可見，四種 Pd/MnO<sub>2</sub> 觸媒的 NO 轉化率皆極低，幾乎為零，顯示其在目前反應條件下對 NO 還原的催化活性不佳。然而，從氫氣消耗的圖 (Figure 3-3 (b)) 來看，四種觸媒均表現出顯著的氫氣消耗，尤其是 Pd/β-MnO<sub>2</sub>，在低溫時即消耗了高達 80% 的氫氣，顯示其在低溫時就有良好的氫氣吸附能力。根據這一現象，推測消耗的氫氣主要是與氧氣結合生成水(遵循 [式 1-4])，而非參與 NO 的選擇性還原。因此，在目前有氧氣參與的反應條件下，Pd/MnO<sub>2</sub> 觸媒無法有效實現選擇性催化還原 (SCR) 反應。

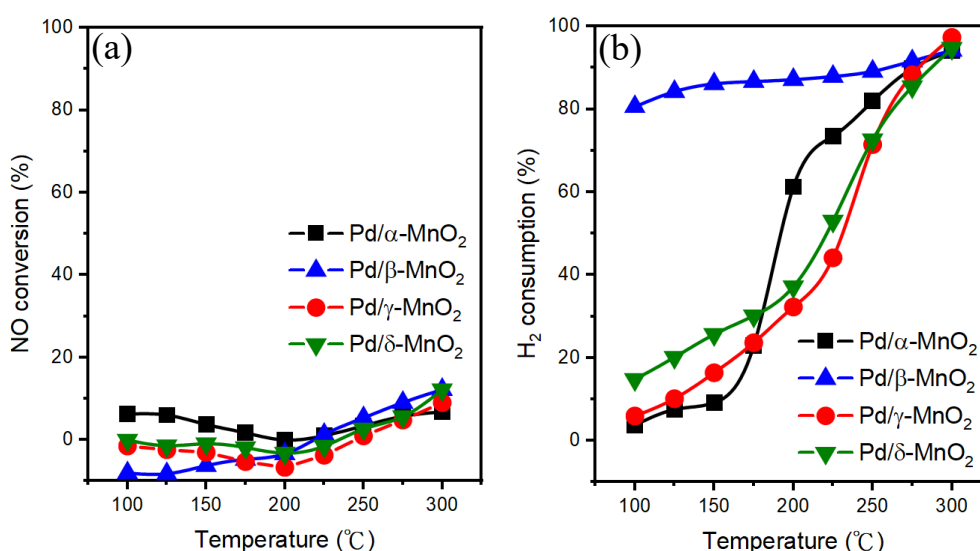


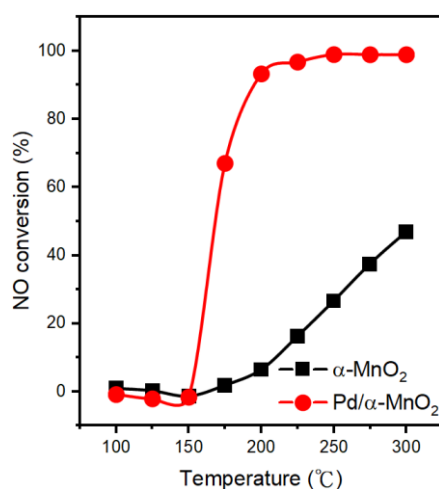
Figure 3-3. (a) NO conversion and (b) H<sub>2</sub> consumption of H<sub>2</sub>-SCR activity test over Pd/MnO<sub>2</sub> catalysts with different structure.

### 3.2.2 氫化一氧化氮產氨反應

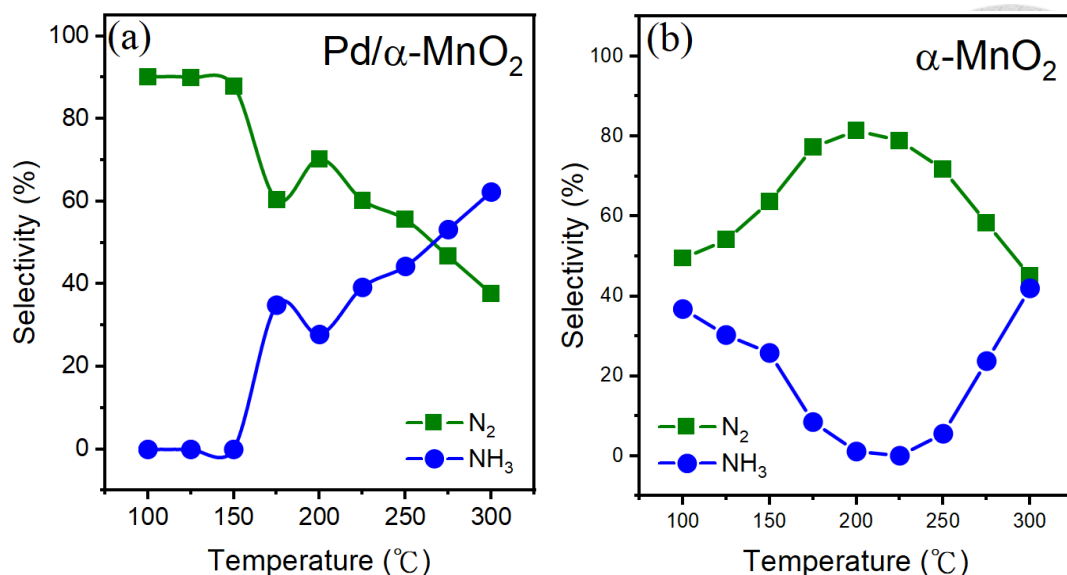
本研究決定將反應調整在無氧的條件下進行，以避免 O<sub>2</sub> 和 NO 競爭 H<sub>2</sub>，以提升 NO 的還原效率。在此條件下，反應氣體組成為 1% H<sub>2</sub>、3000 ppm NO、以及用以平衡的 Ar 氣體，總流速為 100 mL/min。根據預期的反應機制[式 1-5]，NO 在 H<sub>2</sub> 的作用下還原生成 NH<sub>3</sub>，不僅能有效降低 NO 的濃度，亦可將其轉化為具更高經濟價值的 NH<sub>3</sub>，實現污染物減量與資源回收並行的目標。

為探討活性金屬 Pd 在氨氣生成反應中的作用，本研究首先以  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 為例，進行 Pd 負載前後的觸媒活性比較。從 **Figure 3-4** 可見，與  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 相比，Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 的催化活性顯著提升。未負載 Pd 時， $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 需在 300°C 才能達到 50% NO 轉化率，而在 Pd 負載後，相同轉化率可於 175°C 實現，顯示 Pd 可顯著促進 NO 還原反應，大幅降低反應所需溫度。

**Figure 3-5** 比較了 Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 在 H<sub>2</sub>-SCR 反應中的產物選擇性差異，結果顯示，H<sub>2</sub>+NO 的反應除了會產生 NH<sub>3</sub> 之外，還會產生部分的 N<sub>2</sub>[式 3-1]。且觀察選擇率趨勢可以發現，Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 的 NH<sub>3</sub> 選擇率隨著溫度上升而增加。反之， $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 的氨氣選擇率卻是先降後升，兩者具有很大的差異。



**Figure 3-4.** NO conversion of H<sub>2</sub> + NO activity test over  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>.



**Figure 3-5.** Selectivity of H<sub>2</sub> + NO activity test over (a) Pd/α-MnO<sub>2</sub> and (b) α-MnO<sub>2</sub>.

接下來，本研究比較不同 MnO<sub>2</sub> 載體結構對觸媒活性的影響，**Figure 3-6 (a)** 顯示四種不同載體結構之觸媒的變溫活性測試結果，活性大小依次為 Pd/β-MnO<sub>2</sub> > Pd/γ-MnO<sub>2</sub> > Pd/α-MnO<sub>2</sub> > Pd/δ-MnO<sub>2</sub>。其中，Pd/β-MnO<sub>2</sub> 的活性最佳，尤其在低溫條件下，即使僅 100°C，NO 的轉化率已達 60%，顯著優於其他三種觸媒。其中，Pd/α-MnO<sub>2</sub>、Pd/β-MnO<sub>2</sub> 和 Pd/γ-MnO<sub>2</sub> 三種觸媒均具有孔洞型的載體結構，而其催化活性大小的變化趨勢恰好與其孔洞尺寸的順序相反，孔洞較小的載體表現出較高的催化活性，而孔洞較大的載體則相對活性較低。

根據文獻<sup>[47]</sup>，當煤炭的孔隙尺寸從 0.5 nm 增加至 5 nm 時，O<sub>2</sub> 的吸附能力下降 8.5%，顯示孔洞尺寸的變化顯著影響氣體分子的吸附行為。此外，Tang 等人<sup>[48]</sup>透過原位漫反射紅外光譜 (in-situ DRIFT) 分析不同結構的二氧化錳在無氧狀態下低溫時對 NO 的吸附行為，結果顯示，β-MnO<sub>2</sub> 和 γ-MnO<sub>2</sub> 的晶格氧與 Mn 陽離子對 NO 的吸附活性明顯高於 α-MnO<sub>2</sub>。基於上述結果，我推測二氧化錳對反應氣體的吸附能力與其孔洞尺寸以及晶格結構密切相關。

另一方面，Pd/δ-MnO<sub>2</sub> 觸媒在 H<sub>2</sub>-SCR 反應中表現出最低的活性，可能歸因於活性金屬含量過低，由 ICP-OES(**Table 3-1 (b)**)的結果，以沉積沉澱法擔載 Pd 金屬時，δ-MnO<sub>2</sub> 載體擔載的量是四者中最低，可能導致其活性位點較少，進而

減低催化效能。此外，由 FE-SEM 的結果(Figure 3-2)也可觀察到， $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的層狀結構會在 Pd 沉積過程中發生變形，進而導致較低的催化活性。

Figure 3-6(b)為不同反應溫度下，H<sub>2</sub> 還原 NO 產生 NH<sub>3</sub> 的選擇率變化，結果表明，四種觸媒的 NH<sub>3</sub> 選擇性皆隨溫度上升而增加。此外，Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 不僅展現最佳的催化活性，其 NH<sub>3</sub> 選擇性亦優於其他三種觸媒。

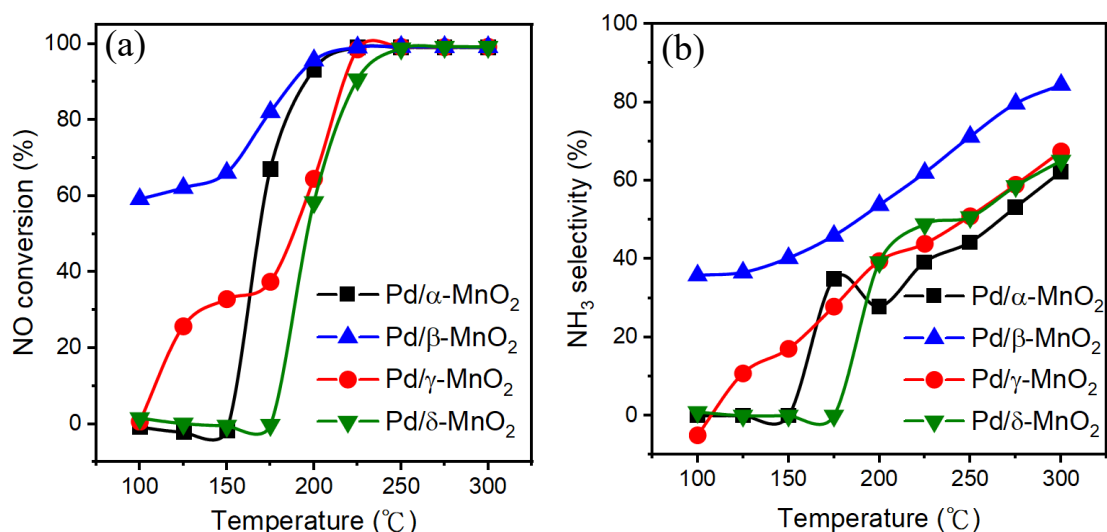
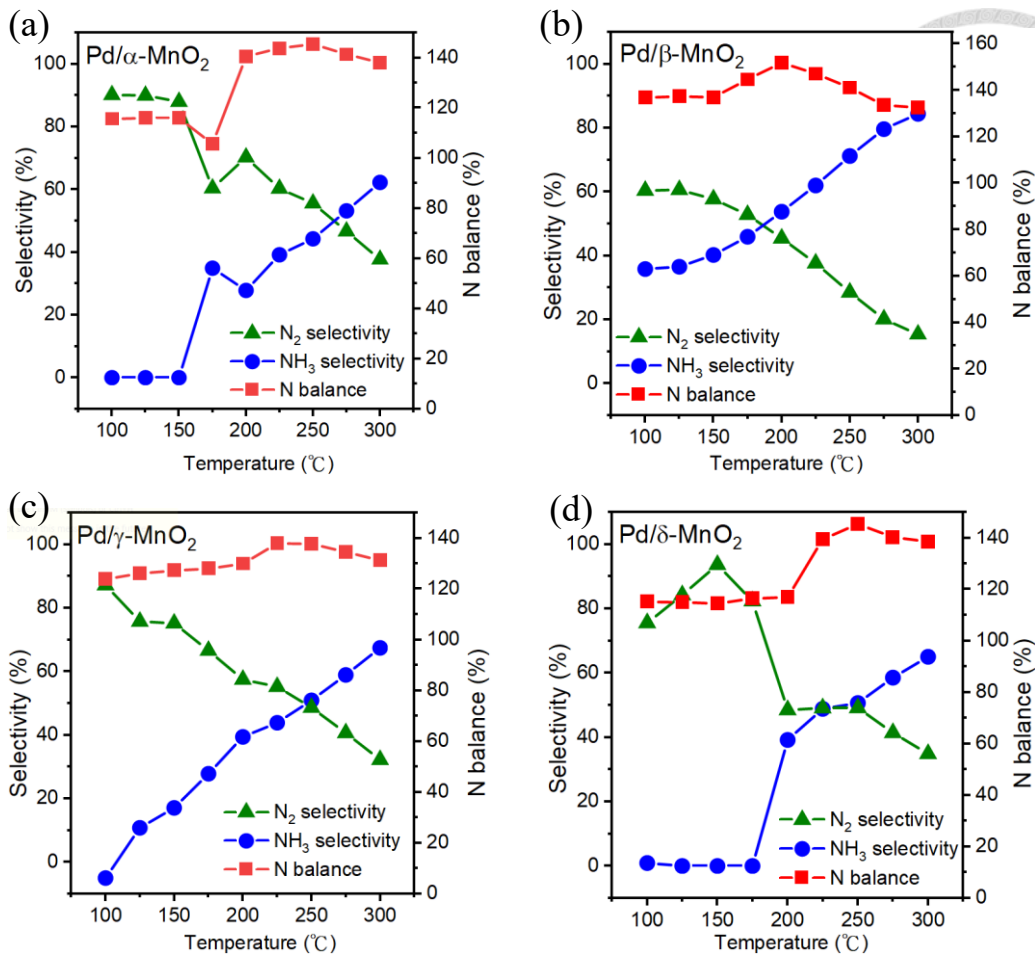


Figure 3-6. (a) NO conversion and (b) NH<sub>3</sub> selectivity of H<sub>2</sub> + NO activity test over Pd/MnO<sub>2</sub> catalysts with different structure.

Figure 3-7 顯示了主要產物 N<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 在不同反應溫度下的選擇性變化，以及整體的氮平衡比率。整體而言，各催化劑的選擇性趨勢相似：在低溫時，主要產物為 N<sub>2</sub>，而隨著溫度上升，NH<sub>3</sub> 成為主要產物。其中，Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 表現最佳，在 200°C 以上時 NH<sub>3</sub> 選擇性超過 60%，具有優異的催化性能。Pd/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 也具有良好的 NH<sub>3</sub> 選擇性，但低溫時稍遜於 Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub>。相比之下，Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和 Pd/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的 NH<sub>3</sub> 選擇性提升幅度較小，且氮平衡波動較大，顯示其催化效率較低。



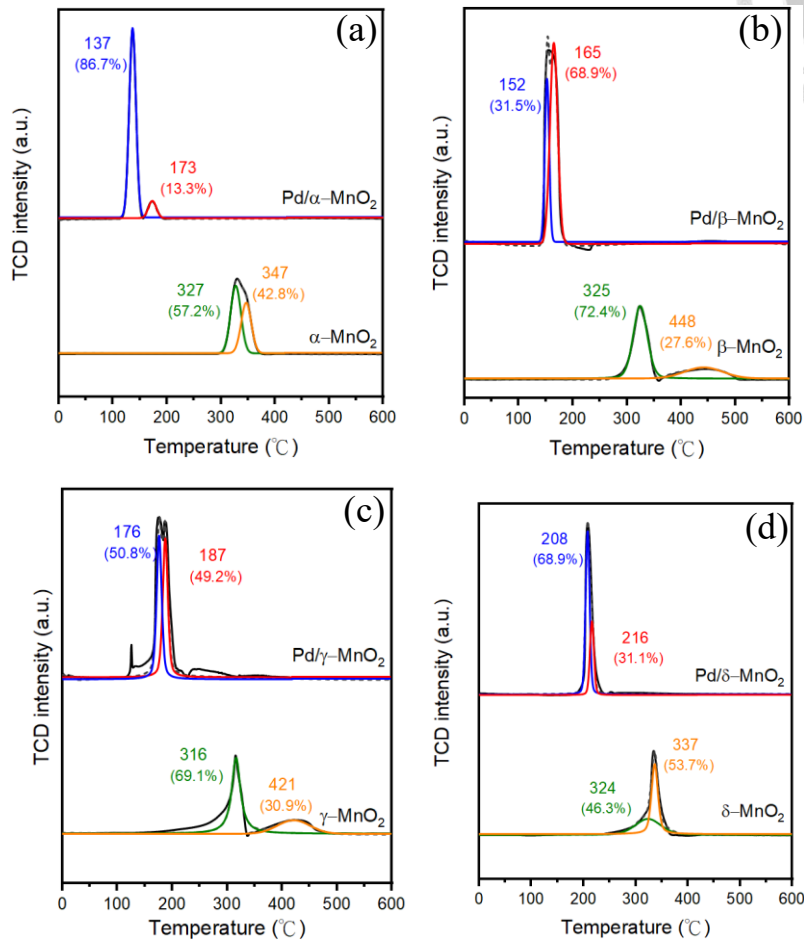
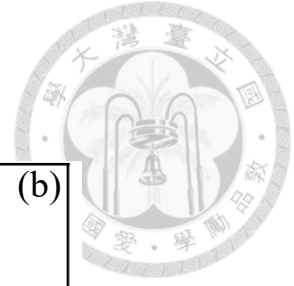
**Figure 3-7.** NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub> selectivity and N balance of H<sub>2</sub> + NO activity test over (a) Pd/α-MnO<sub>2</sub>, (b) Pd/β-MnO<sub>2</sub>, (c) Pd/γ-MnO<sub>2</sub> and (d) Pd/δ-MnO<sub>2</sub>.

### 3.3 觸媒化學性質鑑定

#### 3.3.1 還原性質分析

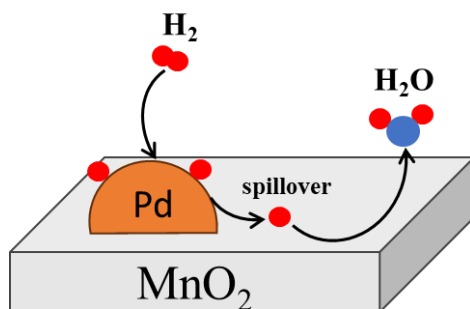
為比較觸媒間還原性質的強弱，我使用 H<sub>2</sub>-TPR 實驗對觸媒進行測試，鑑定結果如 **Figure 3-8** 所示。所有圖譜皆可經由 PeakFit 軟體區分出兩個還原峰，分峰之分析判定係數(Coefficient of determination; R<sup>2</sup>) 皆高於 0.96，具有良好的參考性。其中，還原峰的面積代表該次還原的氫氣消耗量，可以觀察出 α-MnO<sub>2</sub> 的兩個還原峰面積相近，分別在 327°C 和 347°C。同樣的，δ-MnO<sub>2</sub> 也具有兩個面積相近的還原峰，分別在 324°C 和 337°C，文獻<sup>[49]</sup>指出，其還原途徑應為由 MnO<sub>2</sub> 還原為 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，再轉化成 MnO。相比之下，β-MnO<sub>2</sub> 和 γ-MnO<sub>2</sub> 的兩還原峰面積差距約為 2 至 3 倍，這表明它們的還原途徑可能與前兩者不同，應遵循 MnO<sub>2</sub>

原形成  $Mn_3O_4$ ，接著  $Mn_3O_4$  再還原為  $MnO$  的途徑<sup>[50]</sup>。



**Figure 3-8.**  $H_2$ -TPR of (a)  $\alpha$ - $MnO_2$ , (b)  $\beta$ - $MnO_2$ , (c)  $\gamma$ - $MnO_2$  and (d)  $\delta$ - $MnO_2$  series catalysts.

在擔載 Pd 顆粒後，觸媒的還原溫度顯著降低，顯示 Pd 能有效促進  $MnO_2$  的氫氣還原。其機制可歸因於金屬態 Pd 具有良好的氫氣吸附與解離能力，能將氫氣 ( $H_2$ ) 轉化為氫原子 (H)。隨後，這些氫原子透過氫溢效應 ( $H_2$ -spillover) 擴散至鄰近的  $MnO_2$ ，進而加速其還原過程 (如 **Figure 3-9** 所示)，此結果與 Xie 團隊<sup>[51]</sup>的研究結果相符。 $H_2$ -TPR 的結果進一步解釋了 **Figure 3-4** 中 Pd 負載對  $H_2$ -SCR 反應活性的提升效應。當 Pd 負載於  $MnO_2$  載體後， $H_2$  分子的吸附與解離效率顯著提升，使觸媒表面能夠持續累積活性氫物種，進而促進 NO 的還原反應，提高觸媒活性。



**Figure 3-9** Schematic illustration of the H<sub>2</sub> spillover process on the Pd/MnO<sub>2</sub> catalyst.

### 3.3.2 氫氣脫附性質分析

為了釐清 **Figure 3-5** 中擔載 Pd 前後 NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub> 選擇率趨勢差異的原因。本研究首先根據 H<sub>2</sub>-TPR 結果進行推測。由於 Pd 金屬對氫的吸附能力極強，隨著溫度上升，觸媒表面可能處於氫過量的狀態。因此，氫原子更容易與氮結合形成 NH<sub>3</sub>，使得 Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 的 NH<sub>3</sub> 選擇率隨溫度升高而增加。

為了驗證這一推測，我進行了 H<sub>2</sub>-TPD 實驗，透過分析氫氣的脫附行為來評估其在觸媒表面的吸附強度。**Figure 3-10** 顯示了負載 Pd 前後  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 觸媒的 H<sub>2</sub> 脫附行為。結果顯示，在低溫時 (< 125°C) 氫氣優先從  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 表面脫附，顯示  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 的氫吸附能力較弱，因此較容易在低溫下釋放氫物種。這一特性與 **Figure 3-5(b)** 中 NH<sub>3</sub> 選擇率在低溫範圍內較高的趨勢相符。

隨著溫度升高，Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 上的氫氣也開始脫附，對應於 **Figure 3-5 (a)** 中的 NH<sub>3</sub> 選擇率在此階段上升。反之，由於此時  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 表面已沒有氫氣可以使用，所以此時選擇率以氮氣為主。當溫度上升至約 300°C 時，此時的 NH<sub>3</sub> 的生成機制可能與先前有所不同。由於在高溫高能量的條件下，氮原子與氫原子之間的碰撞機率大幅提高，促使更多 NH<sub>3</sub> 生成，進而導致 NH<sub>3</sub> 選擇率持續上升。此外，由脫附峰下面積可以看出 Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 原先吸附的氫氣量遠大於  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>，這也再次證明 Pd 與氫氣之間的強交互作用力。

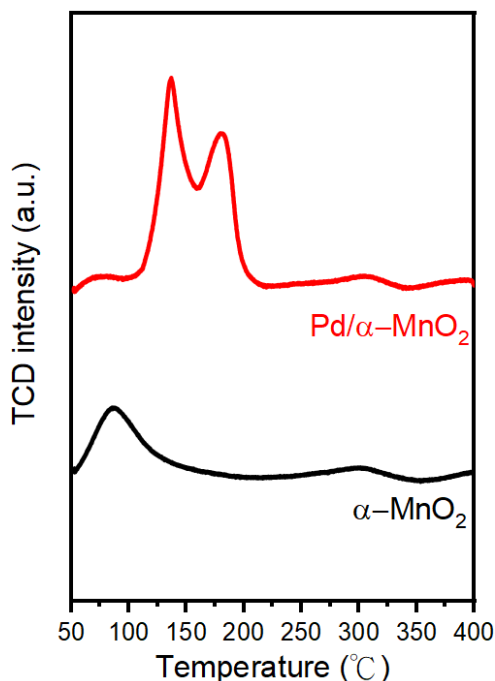
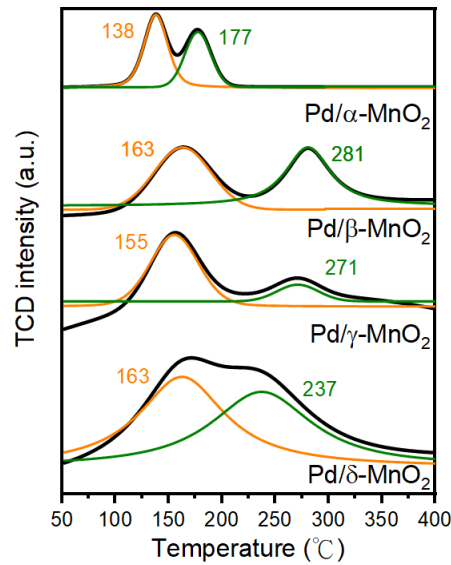


Figure 3-10. H<sub>2</sub>-TPD of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> catalysts.

接著，我欲比較不同 MnO<sub>2</sub> 載體對於氫氣的吸附強度，H<sub>2</sub>-TPD 結果如 Figure 3-11 所示。四種觸媒皆具有兩個明顯的脫附峰，可能存在兩種不同的 H<sub>2</sub> 吸附位點，推測低溫脫附峰來自於 Pd 金屬表面的吸附氫，高溫脫附峰則是歸因於氫溢效應後，Pd-MnO<sub>2</sub> 介面以及 MnO<sub>2</sub> 晶格內部的活性氫物種。Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 氫氣脫附主要發生在 200°C 以下，且其吸附的氫氣量相對較少，可能導致反應過程中氫氣供應受限，進而使 NH<sub>3</sub> 的選擇率較差；Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 的氫氣主要脫附峰位於 150–300°C，與本次反應的操作溫度範圍吻合，顯示其能夠在反應進行時穩定提供氫氣，有助於催化反應的進行。此結果與 Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 在氫化一氧化氮反應中的最佳活性以及良好 NH<sub>3</sub> 選擇性相對應；Pd/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 的脫附峰位置和 Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 相似，但強度較低，顯示其吸附的氫氣量較少。這與其在氫化一氧化氮反應中的催化活性和 NH<sub>3</sub> 選擇率略低於 Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 的結果一致；最後，雖然 Pd/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 也有一定的氫氣吸附量，但其在活性反應中的表現不如其他觸媒，這可能與其對 NO 的吸附能力有關。

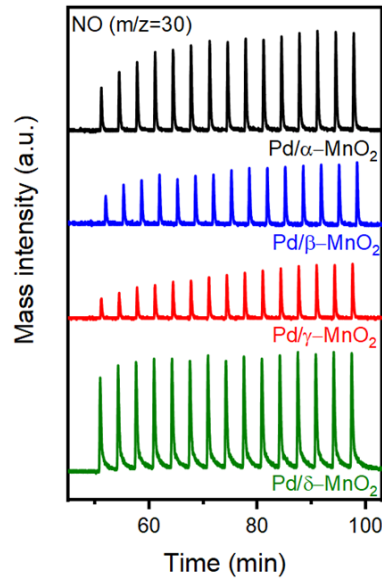


**Figure 3-11.** H<sub>2</sub>-TPD of Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub>、Pd/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> and Pd/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub> catalysts.

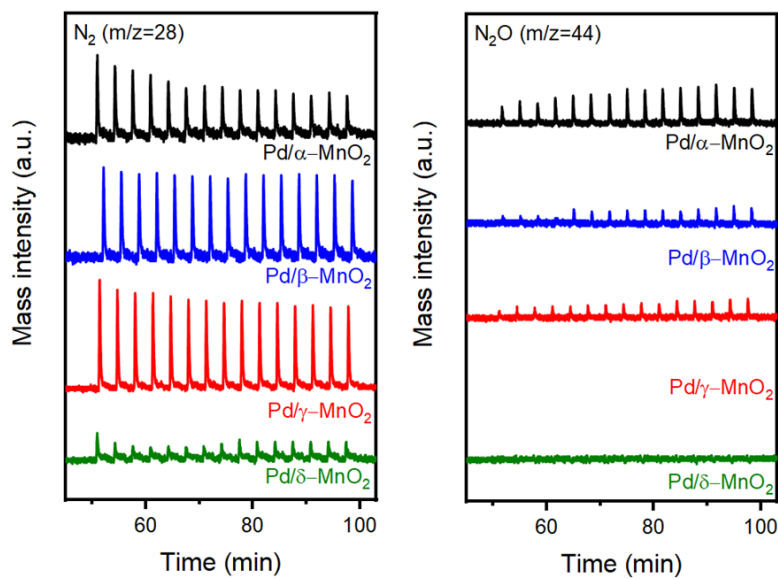
### 3.3.3 一氧化氮吸附性質分析

為了釐清 **Figure 3-6** 中 Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 可以在低溫時就具有高活性的原因，本研究於 100°C 進行一氧化氮脈衝實驗 (NO pulse)，比較四種 Pd/MnO<sub>2</sub> 對於 NO 氣體的吸附能力，其結果如 **Figure 3-12** 所示。

本研究發現，當 NO 脈衝訊號達穩定狀態時，四種觸媒的質譜訊號強度存在顯著差異，顯示 NO 在觸媒表面不僅發生物理吸附，亦部分參與化學反應並被消耗，其產物主要為 N<sub>2</sub> 伴隨少量 N<sub>2</sub>O (**Figure 3-13**)。為量化各觸媒對 NO 的吸附能力，本研究固定 NO 脈衝次數為 15 次，以未放置觸媒時的 NO 脈衝濃度為基準，透過積分 **Figure 3-12** 中 NO 訊號減少的面積，推算各觸媒吸附反應 NO 的百分比。結果顯示，Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub>、Pd/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 及 Pd/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的 NO 消耗率分別為 58.8%、81.3%、81.8% 和 2.9%。Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub>、Pd/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 在低溫時可以有較好的 NO 吸附力以及反應力，進而有效提升 NO 的轉化率。



**Figure 3-12.** NO pulse over Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub>、Pd/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> and Pd/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub> catalysts at 100°C.



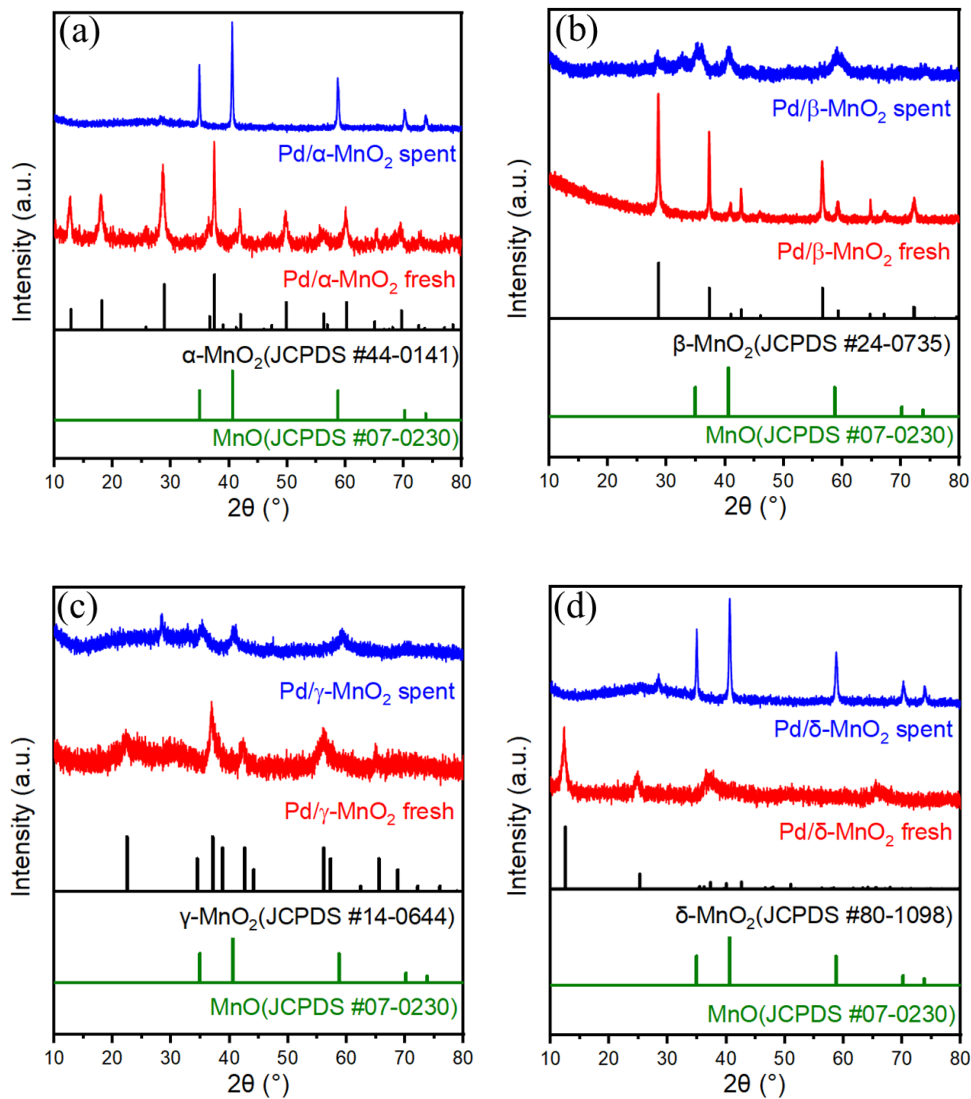
**Figure 3-13.** The other products of NO pulse over four types of catalysts at 100°C.

### 3.4 反應後觸媒鑑定

為分析觸媒經活性測試後的性質變化，本研究將反應後的觸媒進行材料之 XRD 結構分析，如 **Figure 3-14** 所示。XRD 繞射圖顯示，經變溫反應測試後，四種不同晶型的 MnO<sub>2</sub> 皆被還原為 MnO。其中，由  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 還原生成的 MnO 訊號較強，顯示其結晶度較高；相較之下，由  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 還原

生成的 MnO 訊號較弱，推測可能是因其晶粒尺寸減小或部分形成無定形 MnO。

此結果與 H<sub>2</sub>-TPR 的分析結果一致， $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 是遵循 MnO<sub>2</sub> → Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → MnO<sup>[49]</sup> 的還原途徑，而  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 的還原途徑則為 MnO<sub>2</sub> → Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → MnO<sup>[50]</sup>。推測不同的還原機制導致最終生成 MnO 的結晶度差異，其中經由 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中間相還原的  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 形成較高結晶度的 MnO，而經由 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中間相還原的  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 則可能因生成過程中的結構變化，使最終 MnO 結晶較差或部分呈現無定形態。



**Figure 3-14.** XRD spectrum of (a) Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, (b) Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, (c) Pd/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> and (d) Pd/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub> spent catalysts.

## Chapter 4 結論



本研究首先以水熱合成法(hydrothermal method)成功合成出四種不同晶型結構的二氧化錳載體，分別為  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、 $\beta$ -MnO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 以及  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>。接著再以沉積沉澱法負載奈米鈀金屬形成 Pd/MnO<sub>2</sub> 觸媒。將其應用在氫化一氧化氮的脫硝(deNO<sub>x</sub>)反應中，探討鈀金屬以及不同載體的二氧化錳對於觸媒活性催化的影響。

首先，本研究比較載體表面擔載鈀奈米顆粒的差異，由氫氣程序升溫還原(H<sub>2</sub>-TPR)結果可知，Pd/MnO<sub>2</sub> 相較 MnO<sub>2</sub> 具有較低的還原溫度，證實金屬鈀與二氧化錳載體間存在一強交互作用力，可透過氫溢效應(H<sub>2</sub>-spillover)大幅提升觸媒的還原性，進而增強其對 NO 的還原活性。氫氣程序升溫脫附(H<sub>2</sub>-TPD)結果顯示，負載金屬鈀顆粒後，NO 分子較容易與觸媒表面過量的氫原子產生反應，還原形成 NH<sub>3</sub>，提升 NH<sub>3</sub> 選擇率。

比較 MnO<sub>2</sub> 載體結構的不同對於 Pd/MnO<sub>2</sub> 觸媒的活性差異，首先由 XRD 結果證實負載 Pd 顆粒不會破壞原先二氧化錳的晶型結構，然而，SEM 圖譜顯示，擔載 Pd 會改變  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 原有的表面形貌，表明 Pd 的負載對  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的微觀結構產生影響。根據活性測試結果，觸媒活性大小為 Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> > Pd/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> > Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> > Pd/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub>。Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 具有最佳的反應活性以及最佳的 NH<sub>3</sub> 選擇率。其中在低溫時，Pd/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub>、Pd/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 相較其他兩種觸媒，展現出較佳的 NO 轉化率。根據 NO 脈衝反應可知，這可歸因於它們在低溫下具有較強的 NO 吸附與反應能力。

## Chapter 5 未來工作



根據本研究的結果，將奈米鈀顆粒負載於二氧化錳載體，是一種可以良好促進氮化一氧化氮的觸媒系統，針對此研究的未來工作以及改善空間，可以區分為以下幾點：

### 1. 提升觸媒在氮氣選擇性催化還原反應(H<sub>2</sub>-SCR)的活性:

在先前的活性測試中，本研究嘗試將合成的 0.5wt% Pd/MnO<sub>2</sub> 觸媒進行 H<sub>2</sub>-SCR 反應，但結果顯示 H<sub>2</sub> 無法選擇性的還原 NO，而是傾向和 O<sub>2</sub> 結合產生水。推測是因為鈀金屬吸附氮的能力遜於氮氣和氧氣間的作用力，因此若在觸媒製備的過程中調整鈀金屬的負載量，尋找金屬和載體的最佳比例，預期可以增加催化氮氣還原一氧化氮的活性。其次，Yang 團隊<sup>[38]</sup>的研究中發現雙金屬觸媒 1Pd-5Ni/TiO<sub>2</sub> 的一氧化氮轉化率顯著高於單金屬 1Pd/TiO<sub>2</sub>，因此，未來研究可嘗試摻雜其他金屬，如 Ni、Cu 或 Au，探討雙金屬對於 H<sub>2</sub>-SCR 反應活性的影響，提出可能的催化機制。

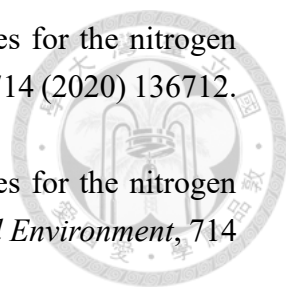
### 2. 二氧化硫以及水氣對於觸媒的耐受性分析:

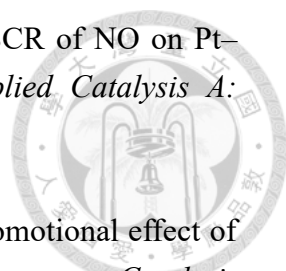
在真實的工廠環境中，進料氣體成分較為複雜，其中可能包含燃煤、燃油或含硫燃料燃燒產生的二氧化硫 (SO<sub>2</sub>)，以及高溫燃燒產生的水蒸氣 (H<sub>2</sub>O)。這些氣體會與 Pd/MnO<sub>2</sub> 觸媒表面發生作用，導致觸媒失活，進而降低其催化活性。Zhao 團隊<sup>[52]</sup>在 SCR 反應中引入 SO<sub>2</sub> 氣體後發現，SO<sub>2</sub> 會優先與 Mn<sup>3+</sup> 位點結合，佔據觸媒的活性位點，產生競爭性吸附，進而抑制 NO 的還原反應。因此未來研究可針對二氧化硫與水氣等毒化氣體，進一步探討觸媒的耐受性與改良策略。

## REFERENCE



- [1] Z. Hu, R.T. Yang, 110th Anniversary: Recent Progress and Future Challenges in Selective Catalytic Reduction of NO by H<sub>2</sub> in the Presence of O<sub>2</sub>, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (2019) 10140-10153.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01843>
- [2] J. Shin, J.K. Seo, R. Yaylian, A. Huang, Y.S. Meng, A review on mechanistic understanding of MnO<sub>2</sub> in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems, *International Materials Reviews*, 65 (2019) 356-387.  
<https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1653520>
- [3] W. Yang, Z.a. Su, Z. Xu, W. Yang, Y. Peng, J. Li, Comparative study of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> on toluene oxidation: Oxygen vacancies and reaction intermediates, *Applied Catalysis B: Environmental*, 260 (2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118150>
- [4] H. Wang, M. Lin, T. Murayama, S. Feng, M. Haruta, H. Miura, T. Shishido, Ag Size/Structure-Dependent Effect on Low-Temperature Selective Catalytic Oxidation of NH<sub>3</sub> over Ag/MnO<sub>2</sub>, *ACS Catalysis*, 11 (2021) 8576-8584.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01130>
- [5] B. Chen, B. Wu, L. Yu, M. Crocker, C. Shi, Investigation into the Catalytic Roles of Various Oxygen Species over Different Crystal Phases of MnO<sub>2</sub> for C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and HCHO Oxidation, *ACS Catalysis*, 10 (2020) 6176-6187.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00459>
- [6] R. Yang, Y. Fan, R. Ye, Y. Tang, X. Cao, Z. Yin, Z. Zeng, MnO<sub>2</sub>-Based Materials for Environmental Applications, *Adv Mater*, 33 (2021) e2004862.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202004862>
- [7] N.J. Duijm, F. Markert, J.L. Paulsen, Safety assessment of ammonia as a transport fuel, Risø National Laboratory 2005.
- [8] K.T. Møller, T.R. Jensen, E. Akiba, H.-w. Li, Hydrogen - A sustainable energy carrier, *Progress in Natural Science: Materials International*, 27 (2017) 34-40.  
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.014>
- [9] H. He, Y. Wang, Q. Ma, J. Ma, B. Chu, D. Ji, G. Tang, C. Liu, H. Zhang, J. Hao, Mineral dust and NO<sub>x</sub> promote the conversion of SO<sub>2</sub> to sulfate in heavy pollution days, *Scientific Reports*, 4 (2014).  
<https://doi.org/10.1038/srep04172>
- [10] C.H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, Strontium-doped perovskites rival platinum catalysts for treating NO<sub>x</sub> in simulated diesel exhaust, *Science*, 327 (2010) 1624-1627.

- 
- [11] F. Gholami, M. Tomas, Z. Gholami, M. Vakili, Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review, *Sci Total Environ*, 714 (2020) 136712. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136712>
- [12] F. Gholami, M. Tomas, Z. Gholami, M. Vakili, Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review, *Science of the Total Environment*, 714 (2020) 136712.
- [13] Z. Zhu, B. Xu, Purification Technologies for NO<sub>x</sub> Removal from Flue Gas: A Review, *Separations*, 9 (2022). <https://doi.org/10.3390/separations9100307>
- [14] W. Chen, A.L. Stottlemyer, J.G. Chen, P. Kaghazchi, T. Jacob, T.E. Madey, R.A. Bartynski, Adsorption and decomposition of NO on O-covered planar and faceted Ir (2 1 0), *Surface science*, 603 (2009) 3136-3144.
- [15] B. Sánchez, C.A. Querini, E. Miró, NO<sub>x</sub> adsorption and diesel soot combustion over La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts containing K, Rh and Pt, *Applied Catalysis A: General*, 366 (2009) 166-175.
- [16] D. Damma, P. Ettireddy, B. Reddy, P. Smirniotis, A Review of Low Temperature NH<sub>3</sub>-SCR for Removal of NO<sub>x</sub>, *Catalysts*, 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9040349>
- [17] V.K. Patel, S. Sharma, Effect of oxide supports on palladium based catalysts for NO reduction by H<sub>2</sub>-SCR, *Catalysis Today*, 375 (2021) 591-600. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.006>
- [18] W. Liu, Y. Long, S. Liu, Y. Zhou, X. Tong, Y. Yin, X. Li, K. Hu, J. Hu, Commercial SCR catalyst modified with different noble metals (Ag, Pt, Pd) to efficiently remove slip ammonia and NO<sub>x</sub> in the flue gas, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 138 (2022) 104472.
- [19] X. Cheng, D. Su, Z. Wang, C. Ma, M. Wang, Catalytic reduction of nitrogen oxide by carbon monoxide, methane and hydrogen over transition metals supported on BEA zeolites, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 21969-21981. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.206>
- [20] Q. Du, X. Cheng, M.H. Tahir, D. Su, Z. Wang, S. Chen, Investigation on NO reduction by CO and H<sub>2</sub> over metal oxide catalysts Cu<sub>2</sub>M<sub>9</sub>CeO<sub>x</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020) 16469-16481. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.088>
- [21] G.C. Mondragón Rodríguez, K. Kelm, B. Saruhan, H<sub>2</sub>-selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> activity and microstructural analysis of new BaTi<sub>0.95</sub>Pd<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 387 (2010) 173-184. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.012>

- 
- [22] S.M. Park, M.-Y. Kim, E.S. Kim, H.-S. Han, G. Seo, H<sub>2</sub>-SCR of NO on Pt–MnO<sub>x</sub> catalysts: Reaction path via NH<sub>3</sub> formation, *Applied Catalysis A: General*, 395 (2011) 120-128.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.033>
- [23] Q. Yu, M. Richter, L. Li, F. Kong, G. Wu, N. Guan, The promotional effect of Cr on catalytic activity of Pt/ZSM-35 for H<sub>2</sub>-SCR in excess oxygen, *Catalysis Communications*, 11 (2010) 955-959.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.03.021>
- [24] M. Shelef, J.H. Jones, J.T. Kummer, K. Otto, E.E. Weaver, Selective catalytic reaction of hydrogen with nitric oxide in the presence of oxygen, *Environmental Science & Technology*, 5 (1971) 790-798.
- [25] B. Frank, Emig, G., & Renken, A., Kinetics and mechanism of the reduction of nitric oxides by H<sub>2</sub> under lean-burn conditions on a Pt–Mo–Co/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst., *Applied Catalysis B: Environmental*, 19 (1998) 45-57.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00057-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00057-5)
- [26] C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.M. Efstathiou, An Investigation of the NO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (Lean-deNO<sub>x</sub>) Reaction on a Highly Active and Selective Pt/La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> Catalyst, *Journal of Catalysis*, 197 (2001) 350-364.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3101>
- [27] R. Burch, T. Watling, Adsorbate-assisted NO decomposition in NO reduction by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under lean-burn conditions, *Catalysis letters*, 37 (1996) 51-55.
- [28] Y. Kobayashi, Y. Tang, T. Kageyama, H. Yamashita, N. Masuda, S. Hosokawa, H. Kageyama, Titanium-based hydrides as heterogeneous catalysts for ammonia synthesis, *Journal of the American Chemical Society*, 139 (2017) 18240-18246.
- [29] J. Shao, H. Jing, P. Wei, X. Fu, L. Pang, Y. Song, K. Ye, M. Li, L. Jiang, J. Ma, Electrochemical synthesis of ammonia from nitric oxide using a copper–tin alloy catalyst, *Nature Energy*, 8 (2023) 1273-1283.
- [30] D. Cui, Y. Li, K. Pan, J. Liu, Q. Wang, M. Liu, P. Cao, J. Dan, B. Dai, F. Yu, NO hydrogenation to NH<sub>3</sub> over FeCu/TiO<sub>2</sub> catalyst with improved activity, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 17 (2023) 1973-1985.
- [31] H.G. Stenger Jr, J.S. Hepburn, Nitric oxide reduction by alumina-supported rhodium, palladium, and platinum. 1. Intrinsic activities and selectivities, *Energy & fuels*, 1 (1987) 412-416.
- [32] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, Two conversion maxima at 373 and 573 K in the reduction of nitrogen monoxide with hydrogen over Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst, *Catalysis Today*, 45 (1998) 135-138.
- [33] K. Duan, Z. Liu, J. Li, L. Yuan, H. Hu, S.I. Woo, Novel Pd – Au/TiO<sub>2</sub> catalyst

- for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by H<sub>2</sub>, *Catalysis Communications*, 57 (2014) 19-22.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.07.033>
- [34] K. Duan, B. Chen, T. Zhu, Z. Liu, Mn promoted Pd/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO by H<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177 (2015) 618-626.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.048>
- [35] Y. Qing, K. Fanxiao, L. Landong, W. Guangjun, G. Naijia, Fast catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by H<sub>2</sub> over Pd-based catalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, 31 (2010) 261-263.
- [36] K. Duan, Z. Wang, C. Hardacre, Z. Liu, S. Chansai, C. Stere, Promoting effect of Au on Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by H<sub>2</sub>, *Catalysis Today*, 332 (2019) 69-75.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.022>
- [37] J. Li, G. Wu, N. Guan, L. Li, NO selective reduction by hydrogen over bimetallic Pd-Ir/TiO<sub>2</sub> catalyst, *Catalysis Communications*, 24 (2012) 38-43.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.03.014>
- [38] Z. Hu, X. Yong, D. Li, R.T. Yang, Synergism between palladium and nickel on Pd-Ni/TiO<sub>2</sub> for H<sub>2</sub>-SCR: A transient DRIFTS study, *Journal of Catalysis*, 381 (2020) 204-214.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.11.006>
- [39] Y. Zhang, H. Zeng, B. Jia, Z. Wang, Z. Liu, Selective catalytic reduction of NO by H<sub>2</sub> over Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst, *Chinese Journal of Catalysis*, 40 (2019) 849-855.  
[https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(19\)63297-3](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(19)63297-3)
- [40] M. Leicht, F.J.P. Schott, M. Bruns, S. Kureti, NO<sub>x</sub> reduction by H<sub>2</sub> on WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>-supported Pd catalysts under lean conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 117-118 (2012) 275-282.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.023>
- [41] Y. Zhang, H. Zeng, B. Jia, Z. Liu, Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by H<sub>2</sub> over a novel Pd/FeTi catalyst, *Catalysis Today*, 360 (2021) 213-219.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.042>
- [42] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini, J. Moulijn, Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia, *Applied Catalysis B: Environmental*, 3 (1994) 173-189.
- [43] N. Macleod, R. Cropley, R.M. Lambert, Efficient reduction of NO<sub>x</sub> by H<sub>2</sub> under oxygen-rich conditions over Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts: an in situ DRIFTS study, *Catalysis letters*, 86 (2003) 69-75.
- [44] S. Turner, P.R. Buseck, Manganese oxide tunnel structures and their

- intergrowths, *Science*, 203 (1979) 456-458.
- [45] Y. Chabre, J. Pannetier, Structural and electrochemical properties of the proton/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> system, *Progress in Solid State Chemistry*, 23 (1995) 1-130.
- [46] J.E. Post, D.R. Veblen, Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method, *American Mineralogist*, 75 (1990) 477-489.
- [47] Z. Ren, D. Wang, Z. Qin, Z. Liu, Effects of pore size, water content, and oxygen-containing functional groups on oxygen adsorption in bituminous coal, *Sci Rep*, 13 (2023) 10373.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-37632-w>
- [48] F. Gao, X. Tang, H. Yi, C. Chu, N. Li, J. Li, S. Zhao, In-situ DRIFTS for the mechanistic studies of NO oxidation over  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 322 (2017) 525-537.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.006>
- [49] J. Zhang, Y. Li, L. Wang, C. Zhang, H. He, Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 2305-2313.  
<https://doi.org/10.1039/c4cy01461h>
- [50] X.H. Liu, T. Lu, X. Jiao, Z. Jiang, C. Chen, Y. Wang, Y. Jian, C. He, Formaldehyde Ambient-Temperature Decomposition over Pd/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO Driven by Active Sites' Self-Tandem Catalysis, *Environ Sci Technol*, 58 (2024) 1752-1762.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.3c06876>
- [51] G. Xu, Y. Zhu, J. Ma, H. Yan, Y. Xie, TPR of Pd/MnO<sub>2</sub> and Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems—effects of hydrogen spillover, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 1997, pp. 333-338.
- [52] L. Zhao, Y. Zhang, M. Kang, Recent advances in heighten sulfur resistance of SCR catalysts: A review, *Environmental Engineering Research*, 27 (2022).