

紅外線光譜研究—一氧化氮 在 Pd/TiO_2 觸媒上之吸附與還原反應

呂 卦 南*

摘要

本研究使用光催化沈積法製備以二氧化鈦為擔體的鈀觸媒。光催化沈積法是以紫外光照射 TiO_2 與 PdCl_2 金屬鹽類之水溶液的懸浮液所產生。透過掃瞄式電子顯微影像-X-射線能量散佈分析與穿透式電子顯微影像等特性分析之鑑定，得知觸媒中鈀金屬含量，並且了解鈀金屬有良好的分散性。觸媒活性以流式微反應系統測試 NO 與 CO 反應，結果顯示反應溫度在 300°C 至 400°C 的高轉化率時，產物 N_2O 與 N_2 彼此競爭，當溫度升至 450°C 以後， N_2 的選擇率是 100%。觸媒對 NO 的吸附與還原反應以紅外線光譜偵測，結果顯示鈀觸媒具備相當強之還原力，可將 NO 還原成 N_2O 與 N_2 ，並證實 N_2O 是先驅產物；若引入 CO ， CO 的氧化力可進一步降低還原溫度，同時也推測了可能的反應機構。

關鍵詞：光催化沈積法、紅外線光譜、一氧化氮、一氧化碳、 Pd/TiO_2

*康寧醫護暨管理專科學校 通識教育中心助理教授

FTIR Study of the Adsorption and Reduction of NO on Pd/TiO₂

Kwa-Nan Lu*

Abstract

Photocatalytic preparation of Pd/TiO₂ was performed by UV irradiating the aqueous TiO₂ dispersions containing palladium (II) chloride. The prepared catalysts of fairly small Pd crystallites dispersed homogenously on the TiO₂ surfaces have been characterized by transmission electron microscopy and scanning electron microscopy- X-ray energy dispersive spectroscopy. The reduction of NO by CO takes place above 250°C. In the temperature range of 300-400°C, the catalyst is highly selective toward N₂O formation, the yield of which reaches a sharp maximum at 350°C. When the yield of N₂O starts to decrease, the formation of N₂ initiates. Due to the reduced palladium crystallites and oxygen vacancy on TiO₂, the FTIR results show that Pd/TiO₂ was quite active for the NO reduction. N₂O was the precursory product of N₂. Possible mechanisms for the reduction of NO have been proposed.

Key Words : photocatalytic deposition、infrared spectrum、NO、CO、Pd/TiO₂

* Assistant professor, Center of General Education, Kang-Ning Junior College of Medical Care and Management

壹、前言

擔體觸媒的研究是觸媒化學中極為重要的一個主題，藉由擔體的支撐可以增加活性成分觸媒的表面積，大大降低貴重金屬觸媒的製備成本。Several Studier (Satterfield, 1993; Bond, 1990) 的研究指出，有些擔體在觸媒經活化後與活性成分觸媒形成某些程度的相互作用，改變觸媒的性質，增加反應的活性與選擇性，其中以二氧化鈦為擔體的金屬觸媒尤其受到矚目 [1-2]。

Serpone and Pelizzetti (1989) 的研究指出，二氧化鈦是已知的 n 型半導體物質，在很多的光催化過程中是一優良的光感應物 [3]。二氧化鈦的能帶間隙受光照射將產生電子與電洞對，有利於氧化還原過程的進行。Chien, Lu, and Chen (1993) 利用紫外光照射二氧化鈦與金屬鹽類或錯合物水溶液之懸浮液，使得金屬陽離子接受電子在二氧化鈦表面沉積還原，製得分散度良好之金屬觸媒 [4]。過去我們成功的以光催化沉積法製得分散良好的鉑／二氧化鈦擔體觸媒，此觸媒不但對一氧化碳氫化反應具良好之活性 [4]，而且 Lu (1995) 的研究發現對一氧化氮的還原亦具有相當高的轉化率 [5]。不同金屬離子接受紫外光催化沉積的效率有異，主要與金屬離子的還原電位有關 [6]；此外，金屬的分散度亦隨二氧化鈦的來源與性質稍有差異 [4]。由於鉑之成本遠低於鉑，而且 Skoog (1985) 指出鉑 ($Pd^{+2} + 2e^- \rightarrow Pd_{(s)}$; $\varepsilon = 0.987\text{ V}$) [7] 亦有相當高之還原電位，吾人預期使用光催化沉積法可製備分散度良好之擔體鉑觸媒，此一預測也經由本人 (1999) 的研究成果證實 [8]。

由於車輛與工廠廢氣之排放，使得空氣污染問題日益嚴重，如何有效地解決此一困擾遂成為環境保護重要的課題。吳榮宗 (1989) 與 Taylor (1993) 的研究指出廢氣中的 NO_x ，一般包括 NO 與少量 NO_2 ，主要是源自於空氣中的氮氣與氧氣在高溫高壓下發生反應 [9-10]。Gross, Biller, Greene, and Kearby 使用氧化物 (如 SiO_2 、 Al_2O_3 與 TiO_2 等) 為擔體，上面載以金屬—將活性金屬分散在氧化物上—利用車輛廢氣成分中的一氧化碳 (CO) 與碳氫化合物 (C_xH_y) 為還原劑直接將 NO_x 還原為氮氣，同時一氧化碳與碳氫化合物也被

氧化為二氧化碳與水，一次轉化三種有害廢氣，這是最有效的除污方式，一般稱為「三向觸媒（Three-way catalyst）」[11]。

基於過去對一氧化氮還原反應的研究[5]，以及上述相關文獻的報導[1-2, 9-12]，尋求適當的觸媒，使廢氣中的 NO_x 藉 CO 或碳氫化合物還原，兩者或三者一同轉化為無害之物質，一直是吾人努力的目標。過去我們成功地以光催化沉積法製備 Pd/TiO_2 觸媒，其中鈀金屬顆粒小且分散度良好。如今我們將應用此觸媒在定溫常壓下以流式微反應系統測試一氧化氮/一氧化碳反應，並以原位紅外線光譜探測 NO 在 Pd/TiO_2 觸媒上的吸附、與 CO 之表面反應、及其可能的反應機構，期能追本溯源，一窺化學反應動力學的堂奧。

貳、實驗

光催化沈積法（photocatalytic deposition；PCD）製備擔體鈀觸媒是以紫外光照射含鈀離子的二氧化鈦懸浮液，使金屬離子在二氧化鈦表面沈積。金屬源使用氯化鈀（II）（ PdCl_2 ：德國 Merck 製品），而 TiO_2 採用 Merck Art. 808 (~100% Anatase)。將 2 wt% 的鈀金屬光催化沈積於 TiO_2 擔體上，所製備之 Pd/TiO_2 ，以 M-PCD 表示。

光催化沈積法使用光化學反應器 Rayonet PRP-100，波長為 350 nm，能量每秒每立方公分 $1.5\text{--}5.0 \times 10^{16}$ 光子，反應槽內溫度維持在 35°C；照光前攪拌懸浮液並以氬氣將空氣排除，照光過程氣體持續流通。大約每克二氧化鈦懸浮於 100 毫升的去離子蒸餾水，再加入適量的氯化鈀（II）水溶液；後者是依照所欲製備的鈀金屬比例，定量精確稱取，並且溶於微量的去離子蒸餾水。照光過程中，以 Shimadzu UV-160 紫外光/可見光光譜隨時檢測懸浮液中鈀金屬離子的濃度。同時，我們藉懸浮液鈀離子由淡黃色變為淡灰色可以目測光催化沈積的完成。將以高速離心機分出的懸浮液粉末用去離子蒸餾水沖洗兩次，置於空氣中乾燥兩天，再於 120°C 烘箱烘 4 小時，裝瓶備用。

使用之氫氣由氫氣產生器 (Mark V, L/Milton Roy: 不純度小於 10 ppb) 產生。一氧化氮/一氧化碳反應使用 4% NO/He 與 4% CO/He, 前者是購自三福化工股份有限公司, 後者是購自豐明興業有限公司。

觸媒表面的鈀金屬含量使用 JEOL EM-5400 掃瞄式電子顯微鏡-X-射線能量散佈分析 (Scanning electron microscopy-energy disperse of X-ray Analysis; SEM-EDX), 以 20 kV 的加速電壓偵測, 連接 LINK 系統的 X-射線能量散佈分析儀收集元素放射的 X-射線強度鑑定。觸媒的前處理先分散於銅鋅合金的樣品座上, 接著在樣品表面鍍碳, 再置於樣品室中抽真空。

觸媒形態與金屬顆粒大小使用穿透式電子顯微技術 (Transmission electron microscopy; TEM)。取少量待測樣品灑入蒸餾水中, 以超音波震盪分散, 再以滴管吸取滴在鍍有碳膜的銅網上, 然後置於 Hitachi H-600 穿透式電子顯微鏡的樣品室中抽真空, 以 200kV 的加速電壓偵測, 獲得觸媒上擔體與金屬形態及顆粒大小之影像。

觸媒對一氧化氮/一氧化碳反應的活性是以定溫常壓下流式微反應系統測試。稱取 0.0250 g 觸媒, 裝入 U 型石英反應管中, 兩端塞上石英棉, 用 Cajon Ultra-Torr Union 不銹鋼接頭將之連接於反應系統上。使觸媒在 25 mL/min 氢氣流中還原, 以質量流速控制器 (Vacuum General Dynamass) 控制。而觸媒床的加熱是由程溫控溫器 (West 2050) 控制, 以 5°C/min 升溫速率, 由室溫加熱至 500°C, 還原活化 1 小時。還原後的觸媒在氫氣流中冷卻至特定溫度, 測試反應。反應氣體是 4% NO/He 與 4% CO/He, 分別以 10 mL/min 的流速在反應前均勻混合, 再引入已活化之觸媒進行反應。觸媒反應產物分析使用之不銹鋼層析管柱為串聯的 Porapak Q 與 GasChrom MP-1, 長度分別是 12 呎與 30 呎, 口徑是 0.125 吋, 帶料氣體為 18 mL/min 的氫氣。層析管柱的溫度維持在 40°C。在特定的反應時間, 以 0.25 mL 之氣體樣品取樣閥將由反應器流出的混合氣, 注入 Varian 3700 氣相層析儀。經層析管柱分離出之產物, 使用

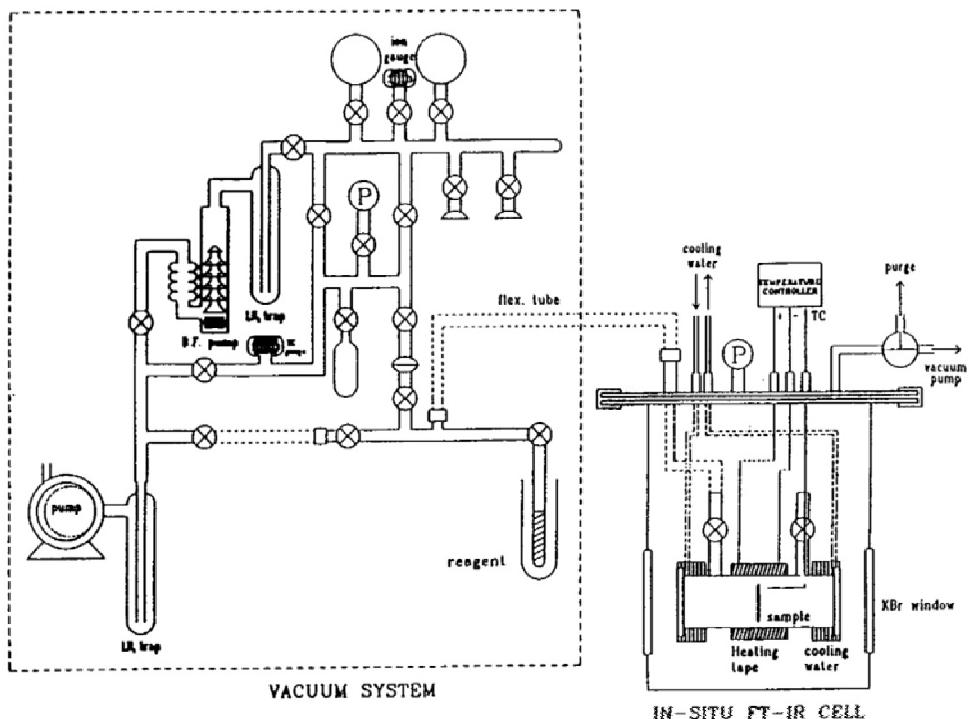
熱傳導偵測器偵測反應產物，溫度設定為 100°C，電流值約為 120 mA，譜峰以 HP 3393A 積分器記錄。

原位傅立葉紅外線光譜 (Fourier Transform-Infrared Red; FT-IR) 是以 Bomem DA-8 傅立葉轉換紅外線光譜儀測得。實驗時將 M-PCD 以 8-10 噸的壓力壓成 20-30 mg/cm² 之盤片，架於石英樣品架上，放入反應管中，再置於光譜儀的樣品槽後連上真空系統，如圖一所示，樣品放置槽是由不鏽鋼焊製而成，其槽蓋部份留有冷卻水、氣體出入口、程溫控制用的線路、壓力錶與用耐力板製成的視窗；槽身部份有 KBr 視窗，由於槽蓋與槽身之間裝置有迫緊 (Packing)，使整個樣品放置槽能達到高度真空，排除水氣與二氧化碳的干擾，真空度可達 10⁻⁵ torr 範圍，即可進行 M-PCD 的活化及原位吸附與反應光譜測試。程溫反應是以 2°C/min 的升溫速率升溫，每間隔五分鐘記錄光譜一次，測得 M-PCD 之程溫紅外線光譜。

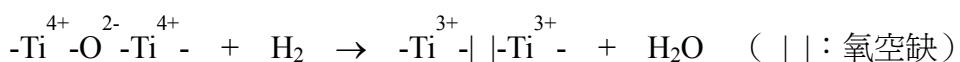
參、結果與討論

Merck TiO₂ 在結晶構造上幾近於純 Anatase，表面積約為 40 m²/g，至於顆粒大小方面，以 150 nm 左右者居多，形狀近似於圓形 [5]。二氧化鈦的擔體性質將影響 Pd/TiO₂ 擔體金屬觸媒的理化特性。由掃瞄式電子顯微鏡-X-射線能量散佈分析 (SEM-EDX) 測得之觸媒表面的鈀含量為 2.1wt%，而且分散均勻，可見氯化鈀 (II) 的光催化沉積效果良好，光沉積量極為接近設計之 2wt%。圖二是以穿透式電子顯微技術 (TEM) 檢視新鮮的鈀觸媒，以及經 500 °C 氢氣流還原 (High temperature reduction; HTR) 活化後鈀觸媒的影像。鈀/二氧化鈦圖像顯示 100-300 nm 的大顆粒是 Merck TiO₂，鈀金屬沉積還原在擔體表面成扁平狀，分散均勻，經高溫還原後形成 5~30 nm 左右的明顯球形金屬顆粒。此一結果符合前述 SEM-EDX 的分析。

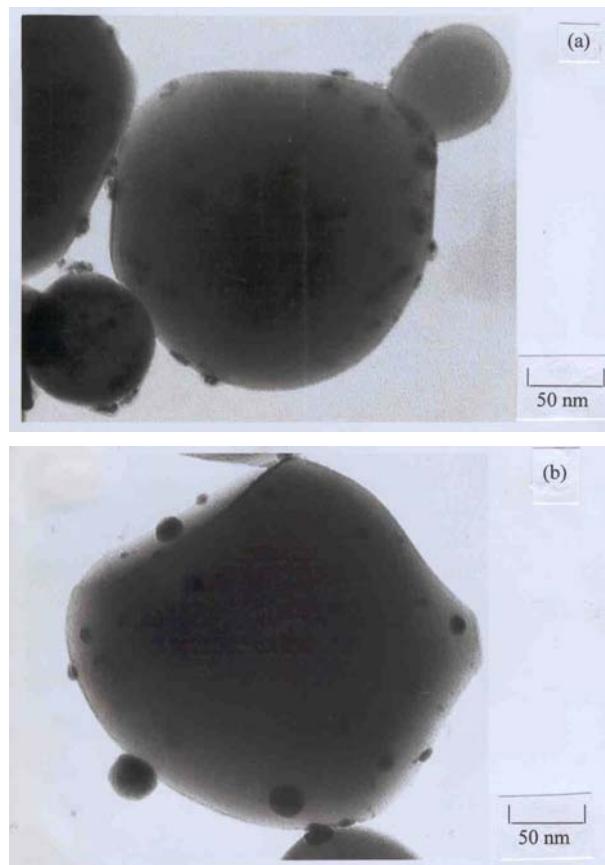
圖一 紅外線光譜分析真空系統。



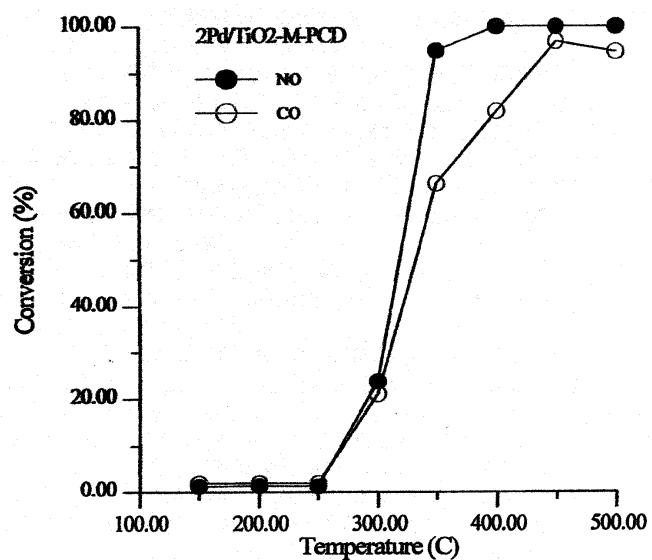
圖三為鈀/二氧化鈦觸媒的 NO 與 CO 轉化率隨不同反應溫度的變化情形。結果顯示在反應溫度 250°C 以下，NO 轉化率極低，此後隨溫度升高而迅速增加。當反應溫度達 350°C 時，NO 的轉化率大於 95%，400°C 以上時，NO 幾乎 100% 轉化為 N₂ 與 N₂O。同時就 CO 的消耗趨勢而言，大致與 NO 的轉化一致。所以使用 CO 可將 NO 還原，應無疑問。但是反應溫度在 350 °C 以上時，CO 轉化率明顯不及 NO，可見在高溫下觸媒可能產生其他還原結構。Bonneviot (1988)、Decanio (1983) 與 Gravella (1971) [13-15] 等人曾指出在氫氣高溫還原下的 TiO₂ 結構易出現 Ti³⁺ 與氧空缺 (Oxygen vacancy)，如下式所列，除 CO 外，氧空缺可能也扮演了還原者的角色來還原 NO，而使此觸媒具有相當好的還原性。



圖二 穿透式電子顯微影像。M-PCD (a) 新鮮觸媒 (b) 經高溫還原的觸媒。



圖三 M-PCD 對 NO 與 CO 的轉化率隨反應溫度不同的變化情形。



圖四是鈀/二氧化鈦觸媒在 NO/CO 反應下，N₂ 與 N₂O 的選擇率隨不同反應溫度的變化情形。結果顯示，N₂ 的選擇率曲線貌似鐘乳石狀，250°C 以下選擇率為 100%，300°C 驟降至 60%，350°C 抵 40% 的最低點，400°C 時攀升至 70%，超過 450°C 以上為 100%；而 N₂O 的選擇率曲線則貌似石筍狀，250°C 以下完全沒有 N₂O，300°C 時選擇率達 40%，350°C 抵最高點 61%，400°C 時降至 34%，超過 450°C 以上也完全沒有 N₂O。圖三已說明反應溫度 250°C 以下，NO 與 CO 轉化率皆甚低，故討論 N₂ 與 N₂O 選擇率高低不具意義。當溫度上升至 300°C 後，NO 轉化率明顯增加，圖四說明 300~400°C 之間，產物 N₂ 與 N₂O 彼此競爭，兩者選擇率曲線呈現互補的明顯趨勢，最為特異。當溫度超過 400°C 以上，N₂O 將進一步被還原為 N₂，由此推測 N₂O 應是先驅產物。

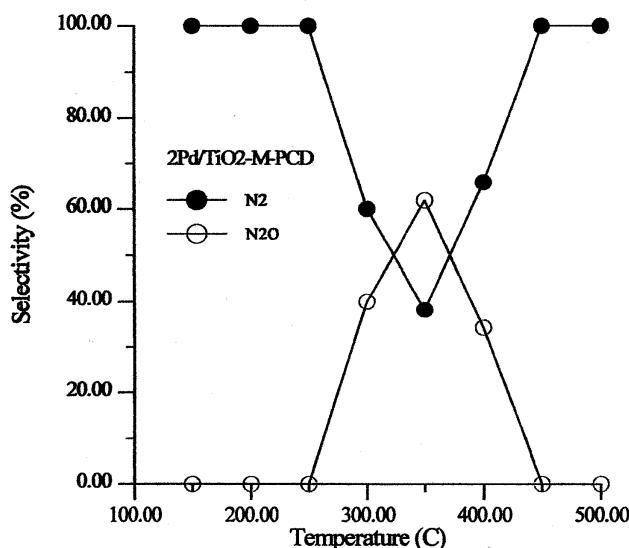
為了了解觸媒活性，以及 N₂ 與 N₂O 選擇率隨反應時間的相對變化，選擇 350°C 作為反應溫度。圖五為鈀/二氧化鈦觸媒經 500°C 高溫活化，在 350°C 測試 NO/CO 反應，NO 與 CO 轉化率隨反應時間的變化情形。結果顯示，NO 轉化率隨反應時間而漸次增加，觸媒活性沒有任何衰退的狀況，而 CO 轉化率隨反應時間也呈漸增的趨勢，但是轉化率稍小於 NO。可見前述 TiO₂ 擔體氧空缺的還原性在高溫下亦能維持。鈀觸媒透過氰氣流在 500°C 高溫還原後，皆可以再生循環使用，不會出現積碳或被毒化的現象。

圖六是鈀觸媒在 350°C 進行 NO/CO 反應時，N₂ 與 N₂O 的選擇率隨反應時間的變化情形。結果顯示兩者的曲線互補，產物 N₂O 的量多於 N₂，而且選擇率隨反應時間稍為呈現增加的趨勢。

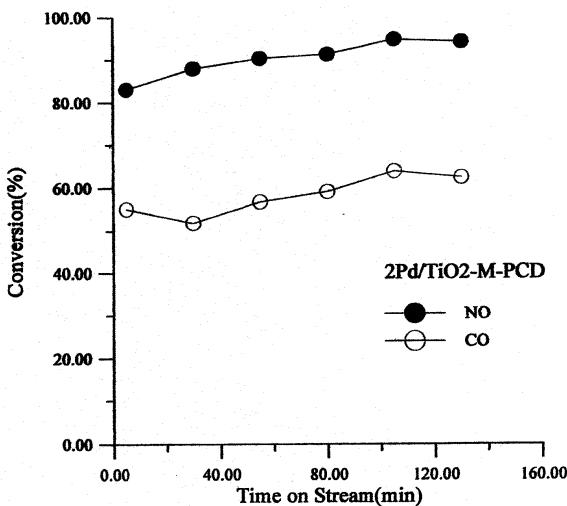
為了明瞭 Pd/TiO₂ 觸媒對 NO 的還原性，以及 NO 與 CO 的反應機構，我們利用原位紅外線光譜探測 NO 的吸附與還原反應。將鈀觸媒經 500°C 高溫還原活化，在真空下冷卻至 30°C 後，引入 1 torr NO，測得如圖七之 (a) 的紅外線光譜；靜置一分鐘、二十分鐘，以及一小時後測得圖七之 (b)、(c)、(d) 的譜圖。圖譜中 1877 cm⁻¹ 與 2224 cm⁻¹ 之振動轉動 (rovibration)

光譜分別為氣相 NO 與 N₂O 之紅外線光譜 [16]。小於 1800 cm⁻¹ 之各譜峰為觸媒表面之 NO 吸附態光譜，有關各 NO 吸附紅外線譜峰的判定，參考無機錯合物中的 NO 與金屬配位鍵結之紅外線光譜 [17-21]，其中 1785 cm⁻¹ 之譜峰為 NO 在 Pd⁺ 上之線型吸附 (Pd⁺-N≡O)，1748 cm⁻¹ 之譜峰為 NO 在 Pd 上之線型吸附 (Pd-N≡O)，而 1700-1600 cm⁻¹ 之譜峰為 NO 在 Pd 上的彎型吸附 (Pd-N₂O⁺⁺)。依分子軌域理論，NO 可充當 σ donor 與 π acceptor，在線型吸附中，NO 有如將 2p π^* 軌域的電子釋放給被還原的 Pd⁺ 與 Pd，以 NO⁺ 的配位形成穩定的鍵結，其中 Pd⁺ 對 2p π^* 軌域電子的吸引力強於 Pd，反而減弱了 NO⁺ 的鍵強度，故線型 Pd⁺-N≡O 的振動頻率較 Pd-N≡O 的振動頻率低。在彎型吸附中，Pd 則似失去一個電子成 NO⁻ 的配位，而弱化了 NO 的 π 鍵結。故線型 NO 的振動頻率較彎型 NO 的振動頻率低 [17]。又依價鍵理論，線型 NO 的氮原子為 sp 混成，而彎型 NO 的氮有一對未共用的電子，以 sp² 混成參與鍵結，因此彎型 NO 與鈀金屬之鍵長 (sp²-d) 應較線型 NO 者 (sp-d) 為長，鍵結較弱 [17]。

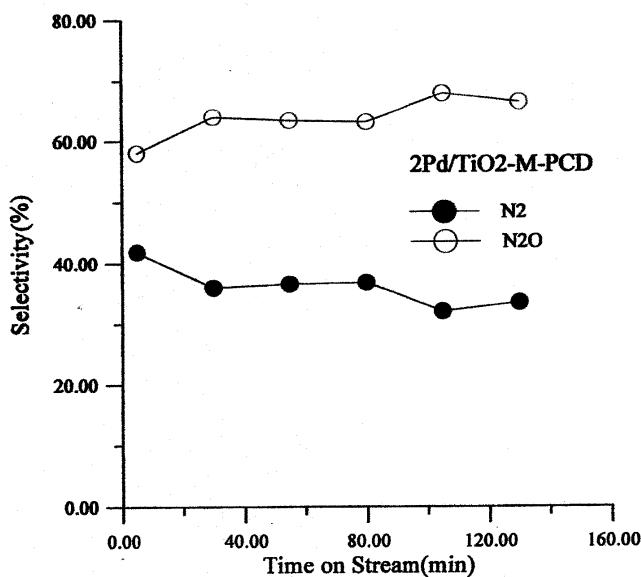
圖四 M-PCD 在 NO/CO 反應下，N₂ 與 N₂O 的選擇率隨反應溫度不同的變化情形。



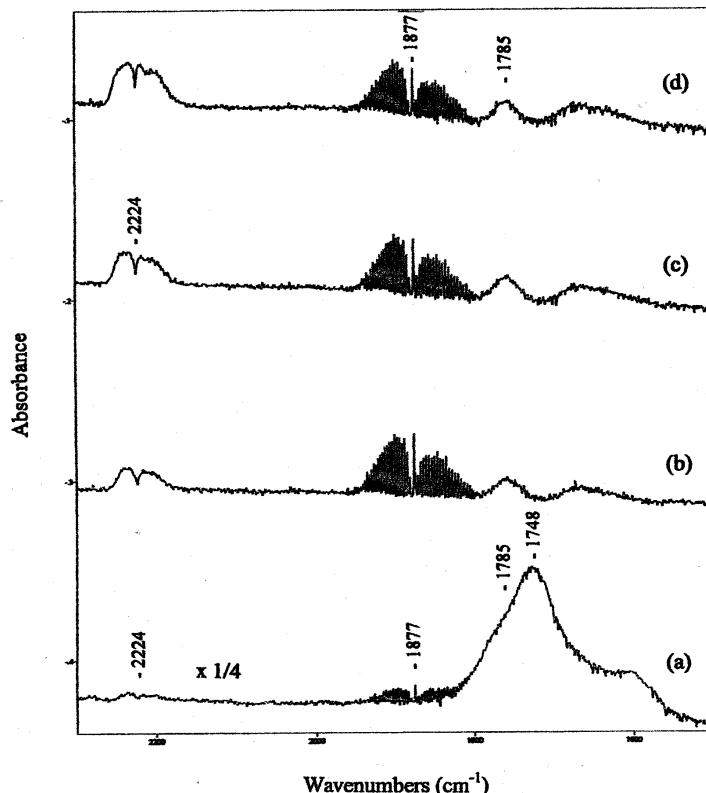
圖五 M-PCD 在 350°C 測試 NO/CO 反應下，NO 與 CO 轉化率隨反應時間的變化情形。



圖六 M-PCD 在 350°C 進行 NO/CO 反應時， N_2 與 N_2O 的選擇率隨反應時間的變化情形。

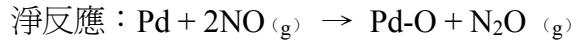
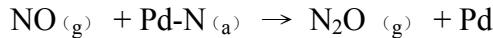
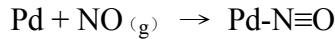


圖七 NO 在 M-PCD 吸附之紅外線光譜 ($P_{NO}=1$ torr)：(a) 1分 (b) 2分 (c) 20分 (d) 1小時。

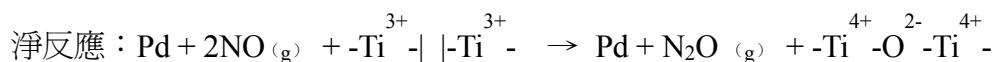
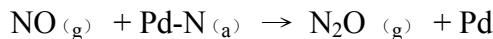
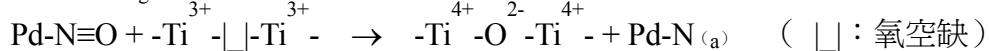
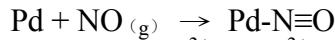


圖七中可見，剛引入 NO 時，NO 吸附態光譜強度極為顯著，但是在吸附一分鐘後 Pd 上的線型吸附迅速消失，而 Pd^+ 上的線型吸附與 Pd 上的彎型吸附也大幅度減弱（約為原吸附強度的 $1/40$ ），同時氣相 N_2O 明顯增強。此後吸附態 NO 未見明顯變化，氣態 NO 譜峰逐漸減弱，而氣態 N_2O 則持續增強。 N_2O 形成的可能途徑討論如下：

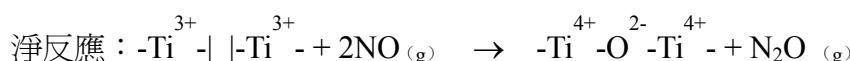
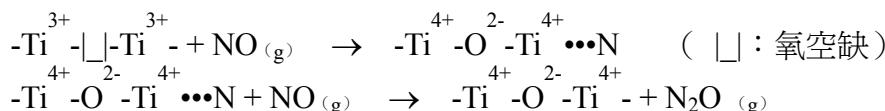
(1) NO 一引入時立即吸附在鈀金屬上，吸附態的 NO 分子向周圍鈀金屬的表面彎曲，進行分解性吸附，使 $N≡O$ 鍵斷裂，氣相 NO 分子撞擊鈀金屬上的 N 原子產生氣相 N_2O ，而吸附 O 原子的鈀金屬則被氧化，喪失活性，故吸附態 NO 強度迅速減弱。反應過程如下：



(2) 就 TiO₂ 結構而言，Kudo (1990) 與 Yates (1994) 等人曾提出支撐在大面積 TiO₂ 上的鈀金屬在高溫還原下會形成 Ti³⁺ 與氧空缺 (Oxygen vacancy)，此時吸附態 NO 分子向 TiO₂ 擔體的氧空缺彎曲，進行分解性吸附，使 N≡O 鍵斷裂，氣相 NO 分子撞擊鈀金屬上的 N 原子產生氣相 N₂O，如此一來，裸露的鈀金屬應可維持活性，繼續吸附 NO，但此觀點與圖七顯示吸附態 NO 快速消失後即未見增加明顯不符，故在反應中經此途徑可能性極低。推測原因可能是吸附態 NO 分子無法大幅度扭曲鍵結至陷入 TiO₂ 擔體的氧空缺中。反應過程如下：

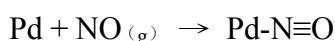


(3) 氣相 NO 分子的氧原子端直接填入 TiO₂ 的氧空缺中，瞬間形成 Ti \cdots N 的弱吸附，同時另一氣相 NO 分子立即與其作用，產生 N₂O。反應過程如下：



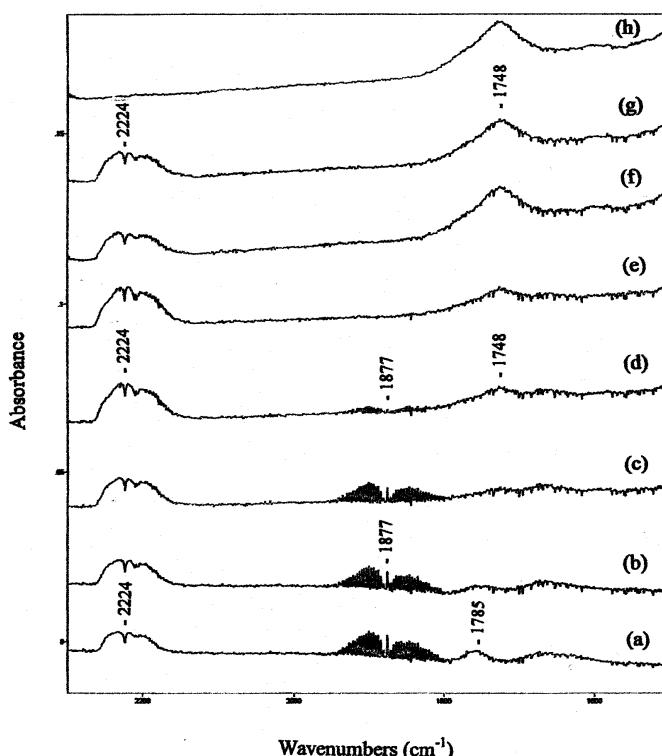
上述討論說明（1）與（3）是符合本實驗結果的反應途徑。鈀金屬活性雖在吸附 NO，並將 NO 還原後迅速衰減，但被還原的 TiO_2 擔體氧空缺也可以扮演還原 NO 的重要角色。NO 填入氧空缺所產生的晶格氧處於觸媒表面，具有活潑（active）的特性，可能以 O_2 的形式脫附，再恢復 Ti^{3+} 與氧空缺的特性。

定壓下（1 torr NO）NO 吸附 1 小時，隨後以 $2^\circ C/min$ 程溫脫附之紅外線光譜如圖八與圖九所示。在氣態 NO 分子的共存下，線型（ $Pd^+-N\equiv O$ ）與彎型吸附態 NO 的譜峰強度隨溫度升高而逐漸減弱，氣態 NO 分子的振動轉動（rovibration）譜峰也逐漸減弱，同時氣態 N_2O 譜峰反而增加；升溫至 $270^\circ C$ 氣態 NO 幾乎完全消失，氣態 N_2O 也達到極大值，此時整體吸附態 NO 譜峰又開始轉強； $270^\circ C$ 之後，氣態 N_2O 持續銳減，吸附態 NO 繼續增強， $440^\circ C$ 時氣態 N_2O 完全消失。由此可見，升溫初期之溫度熱效應使 Pd^+ 上之線型吸附（ $Pd^+-N\equiv O$ ）與彎型吸附 NO 進行類似上述反應途徑（1）之過程，還原成 N_2O 。此外，溫度熱效應亦可能還原 TiO_2 擔體，產生新的氧空缺，與氣態 NO 進行反應途徑（3），產生 N_2O 。所以 Pd/TiO_2 觸媒具有相當的熱還原反應活性， $270^\circ C$ 時 NO 完全被還原成 N_2O 。當溫度繼續上升，氣態 N_2O 譜峰逐漸減弱的可能途徑有兩種：一種是 N_2O 進行可逆吸附被 $Pd-O$ 氧化為吸附態 NO，故 NO 吸附譜峰強度反而逐漸增強，反應途徑為（4），高溫的熱效應增強吸附的穩定性，此時已無過量氣態 NO，無法將吸附態 NO 再還原成 N_2O 。另外一種是進一步的還原過程，隨溫度升高持續反應，氣態 N_2O 分子彼此碰撞，完全轉化為 N_2 與 O_2 ，如反應途徑（5）。兩者反應過程如下：

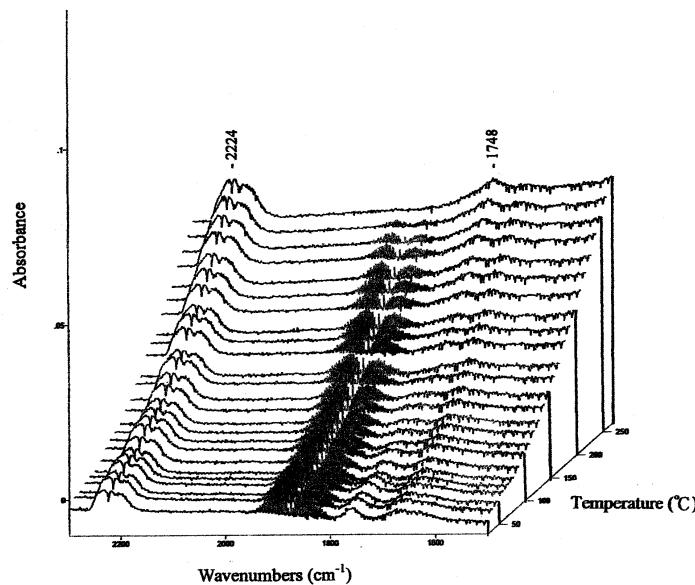


鈀/二氧化鈦觸媒在 500°C 以氫氣流還原活化後，在室溫下引入 1 torr CO，以原位紅外線光譜觀察 CO 的吸附情形，如圖十顯示。圖譜中 2143 cm⁻¹ 之振動轉動（rovibration）光譜為氣相 CO 的紅外線光譜 [17]。紅外線吸收振動頻率位於 2162 cm⁻¹ 與 2130 cm⁻¹ 分別是 Pd²⁺ 與 Pd⁺ 對 CO 的線型吸附，1990 cm⁻¹ 是鈀原子對 CO 的橋型吸附，而 1800 cm⁻¹ 以下是吸附態的碳酸根 [17-21, 24-25]。由光譜可見 Pd²⁺ 與 Pd⁺ 的線型 CO 吸附譜峰隨吸附時間增長而減弱，而 Pd 在 2084 cm⁻¹ 的線型 CO 吸附、2000 cm⁻¹ 至 1900 cm⁻¹ 間的各種橋型吸附 [25]、吸附態的碳酸根、以及氣態 CO₂ 反而有增強現象，其中以 1990 cm⁻¹ 的橋型 CO 吸附最為顯著，這代表在室溫下 CO 可逐漸將 Pd²⁺ 與 Pd⁺ 還原成 Pd，同時觸媒可將 CO 氧化為 CO₂ 與碳酸根。

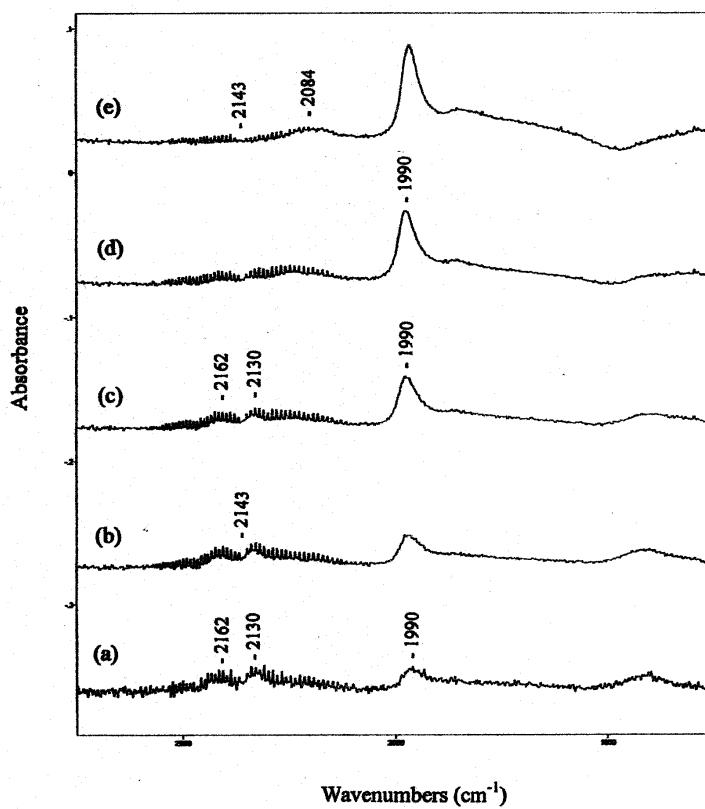
圖八 NO 在 M-PCD 程溫脫附的紅外線光譜 (P_{NO}=1 torr, 升溫速率 2°C/min)：(a) 30°C (b) 100°C (c) 200°C (d) 260°C (e) 270°C (f) 350°C (g) 430°C (h) 440°C。



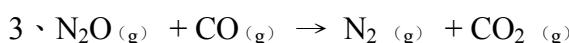
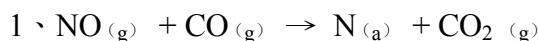
圖九 NO 在 M-PCD 程溫脫附的 3D 紅外線光譜。



圖十 CO 在 M-PCD 吸附之紅外線光譜 ($P_{\text{NO}}=1$ torr)：(a) 1分 (b) 2分 (c) 10分 (d) 20分 (e) 1小時。



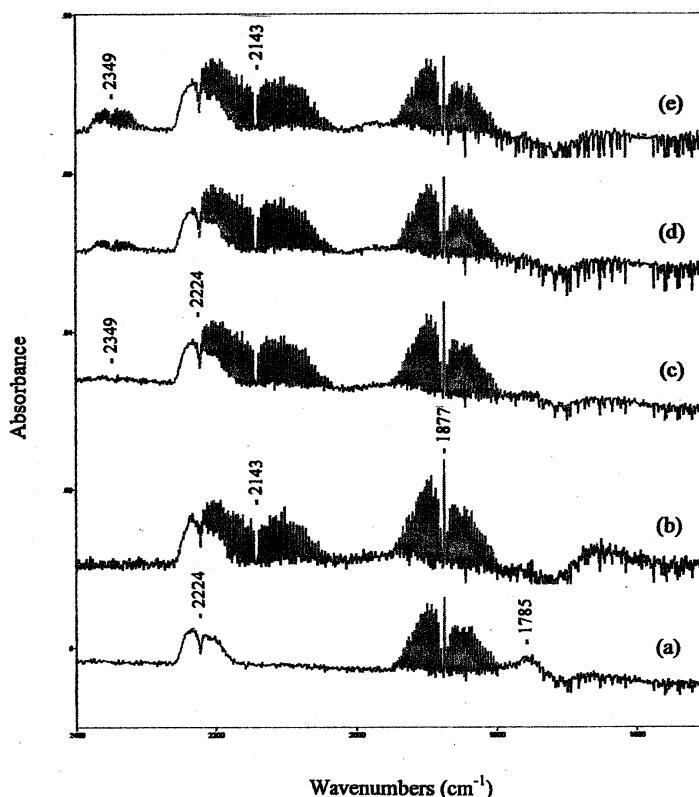
鈀/二氧化鈦觸媒經 500°C 高溫氫氣流還原活化後，抽去氫氣於室溫引入 1 torr NO，測得如圖十一的紅外線光譜。吸附 5 分鐘後的光譜變化，一如前述，除可見吸附態 NO 與氣態 NO 外，並有大量的氣態 N₂O 生成。隨後引入 1 torr CO 測得 1 小時內的譜圖變化，如圖十一之 (b) - (e)。一引入 CO，立即在 2143 cm⁻¹ 出現氣態 CO 譜峰，由於多數鈀金屬在吸附 NO 後已被氧化 (Pd-O)，故光譜上幾乎未見吸附態 CO，而吸附態 NO 譜峰則迅速減弱，並在 2349 cm⁻¹ 出現氣態 CO₂ 的光譜，且隨靜置時間而增強。接著以 2°C/min 的速率升溫，同時測取程溫反應的紅外線光譜，其結果摘錄於圖十二。圖十三為 NO 與 CO 反應，各譜峰強度隨溫度變化的 3D 紅外線光譜。在程溫反應的紅外線光譜中顯示，氣態 NO 的譜峰隨溫度上升而逐漸減弱，250°C 後完全消失，而氣態 N₂O 的譜峰則反隨溫度上升而增加，250°C 達到極大值，此後逐漸減弱，310°C 後完全消失。可見 NO 首先被轉化為 N₂O，再轉化為 N₂，但其中一部分 N₂O 在 250°C 以上時，如圖八所述，進行可逆吸附被 Pd-O 氧化為吸附態 NO。氣態 CO 的譜峰隨溫度上升逐漸減弱，而氣態 CO₂ 的譜峰則隨溫度上升逐漸增強，可見 CO 被氧化為 CO₂。由於部分 N₂O 的逆吸附轉化成吸附態 NO，反應最後氣態 CO 並未完全消耗。原位紅外線光譜系統探測的反應機構顯示，使用鈀/二氧化鈦觸媒，以 CO 還原 NO，將先形成 N₂O，此與前述流式微反應系統測試結果一致，由於原為紅外線光譜屬於密閉系統，溫度的熱效應使其反應變化溫度稍低於流式微反應系統。此外，光譜最後殘餘的氣態 CO，正說明了流式微反應系統所測 CO 轉化率低於 NO 的事實。綜合上述，NO 與 CO 反應途徑如下：



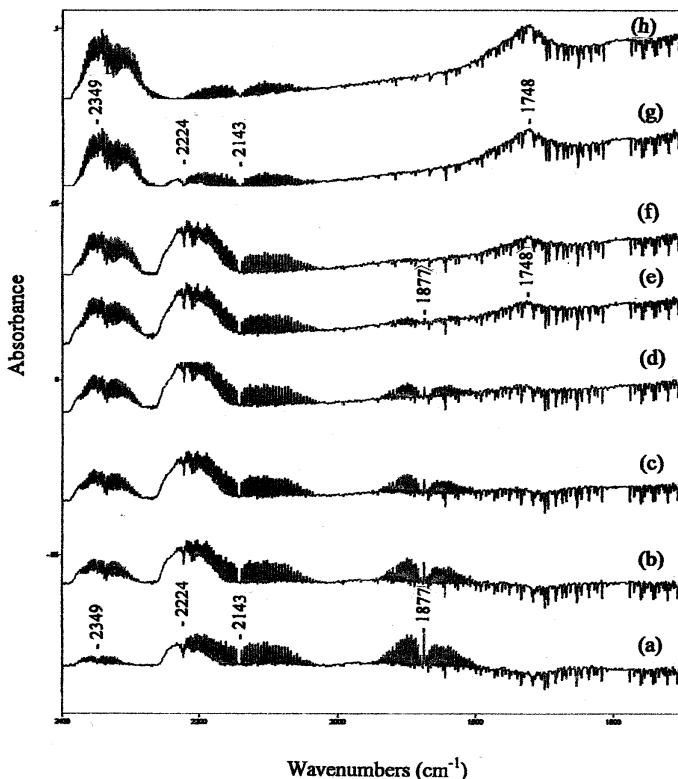
氣態 CO 先將 NO 還原成吸附態的 N 與 CO₂，吸附態的 N 與 氣態 NO 結合成氣態 N₂O，最後氣態 CO 再將 N₂O 還原成 N₂ 與 CO₂。N 原子如前述，可能吸附在 Pd 或 Ti 上。淨反應顯示 NO : CO = 1 : 1 恰可完全反應，但由於最後 NO 的逆吸附，一部分氣態 CO 將無法完全消耗。

NO 在鈀/二氧化鈦觸媒上的吸附與還原反應的紅外線光譜顯示：(1) 純粹只引入 NO 時，室溫下鈀觸媒即可將 NO 還原成 N₂O，270°C 時譜峰有極大值，進一步轉化為 N₂，需要更高的溫度，440°C 才能完全轉化。(2) 引入 CO 還原 NO，則 N₂O 譜峰極大值出現在 250°C，並且在 310°C 完全轉化為 N₂，可見 CO 的出現降低 NO 被還原的溫度。

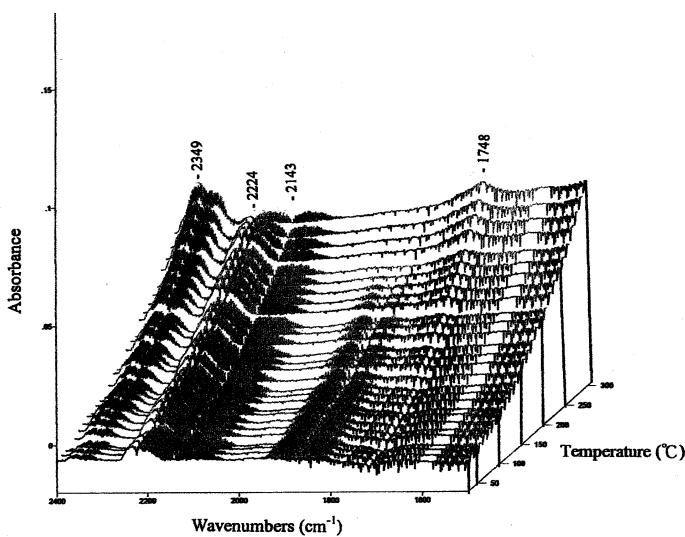
圖十一 NO 與 CO 於室溫時在 M-PCD 反應的紅外線光譜。(a) NO 先吸附 5 分；再引入 CO 反應 (b) 1分 (c) 2分 (d) 20分 (e) 1小時。



圖十二 NO 與 CO 在 M-PCD 程溫反應的紅外線光譜。(升溫速率 2 °C/min) : (a) 30 °C (b) 100 °C (c) 150 °C (d) 200 °C (e) 240 °C (f) 250 °C (g) 300 °C (h) 310 °C 。



圖十三 NO 與 CO 在 M-PCD 程溫反應的 3D 紅外線光譜。



肆、結論

鈀/二氧化鈦觸媒經 500°C 高溫活化後之 NO/CO 反應，就 NO 轉化率而言，當反應溫度低於 250°C，觸媒活性幾近於零；然而在 300°C 至 400°C 的高轉化率時，產物 N₂O 與 N₂ 彼此競爭，當溫度升至 450°C 以後，N₂ 的選擇率是 100%。由此推測 N₂O 應是先驅產物，再被還原為 N₂。紅外線光譜的研究不但證實了此種推測，更發現鈀/二氧化鈦觸媒具備相當強之還原力，可直接將 NO 還原成 N₂O 與 N₂，若引入 CO，則 CO 的氧化力可進一步降低還原溫度。高溫還原的鈀金屬與二氧化鈦的氧空缺在反應機構中都扮演著舉足輕重的角色。

參考文獻

- 呂卦南（1999）：第十四屆全國技術及職業教育研討會論文集，醫護類：公共衛生組，59。[8]
- 吳榮宗（1989）：工業觸媒概論，國興出版社：新竹。[9]
- Bensalem, A.; Muller, J.-C.; Tessier, D.; Bozon-Verduraz, F. (1996) *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92* (17), 3233. [25]
- Bond, G. C. (1990) *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*; Oxford Univ. Press: Oxford. [2]
- Bonneviot, L.; Haller, G. L. (1988) *J. Catal.* 113, 96. [13]
- Chien, S. H.; Lu, K. N.; Chen, C. T. (1993) *Bull. Inst. Chem., Academia Sinica*, 40, 37. [4]
- Decanio, S. J.; Apple, T. M.; Dybowski, C. R. (1983) *J. Phys. Chem.* 87, 194. [14]
- Fernandez-Garcia, M.; Iglesias-Juez, A.; Martinez-Arias, A.; Hungria, A. B.; Anderson, J. A.; Conesa, J. C.; Soria, J. (2004) *J. Catal.* 221, 594. [18]

- Fernandez-Garcia, M.; Iglesias-Juez, A.; Martinez-Arias, A.; Hungria, A. B.; Anderson, J. A.; Conesa, J. C.; Soria, J. (2001) *J. Catal.* 31, 51. [20]
- Gravella, P. C.; Juillet, F.; Meriaudeau, P.; Teichner, S. (1971) *J. Bull. Soc. Fr.* 140. [15]
- Gross, G. P.; Biller, W. F.; Greene, D. K.; Kearby, K.K. *U. S. Patent* 3,370,914. [11]
- Handbook of Chemistry and Physics* (53rd. Ed) (1972-1973) CRC Press: D-112. [6]
- Herzberg, G. (1991) *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*; Krieger: Florida. [16]
- Kudo, A.; Steinberg, M.; Bard, A. J.; Campion, A.; Fox, M. A.; Mallouk, T. E.; Webber, S. E.; White, J. M. (1990) *J. Catal.* 125, 565. [22]
- Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J. T. Jr. (1994) *J. Phys. Chem.* 98, 11733. [23]
- Lu, K. N. (1995) *Ph. D. Thesis, National Taiwan University*, June. [5]
- Macleod, N.; Cropley, R.; Keel, J. M.; Lambert, R. M. (2004) *J. Catal.* 221, 20. [19]
- Nakamoto, K. (1989) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Wiley: New York. [17]
- Satterfield, C. N. (1993) *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*; Mc-Graw-Hill, Inc.: New York. [1]
- Serpone, N.; Pelizzetti, E. Eds. (1989) *Photocatalysis, Fundamentals and Applications.*; John Wiley & Sons: New York. [3]
- Shelef, M. (1995) *Chem. Rev.* 95, 209. [12]
- Skoog, D. A. (1985) *Principles of Instrument Analysis*; Holt, Rinehart and Winston, Inc.: Florida. [7]
- Taylor, K. C. (1993) *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 35, 457. [10]
- Unland, M. L. (1973) *J. Catal.* 31, 459. [21]
- Zhu, H.; Qin, Z.; Shan, W.; Shen, W.; Wang, J. (2004) *J. Catal.* 225, 267. [24]