

紅外線光譜研究在 Pt/TiO₂ 觸媒上 之 NO 與 CO 反應

呂卦南*

摘 要

本研究使用光催化沈積法製備以 Merck 二氧化鈦為擔體的鉑觸媒，經由高溫還原活化後鉑分散度良好，以奈米顆粒 (~3 nm) 均勻分佈在二氧化鈦表面。觸媒經流式微反應系統測試 NO 與 CO 反應，結果顯示光催化沈積者活性遠高於初濕含浸者。原位紅外線光譜證實光催化的 Pt/TiO₂ 觸媒對 NO 與 CO 皆有大量吸附，而電子順磁共振光譜顯示高溫還原後的觸媒會形成 Ti³⁺ 與氧空缺，反應機構的研究說明了反應中間物為 Ti...NCO 與 N₂O。當 NO/CO = 2 時，NO 與 CO 可完全反應為 N₂ 與 CO₂。所以光催化沈積之 Pt/TiO₂ 觸媒對 NO 與 CO 反應的極佳活性應是得自於分散良好的鉑金屬顆粒與 TiO₂ 的特殊性質。

關鍵詞：光催化沈積法、紅外線光譜、一氧化氮、一氧化碳、Pt/TiO₂

*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 Reaction of NO and CO on Pt/TiO₂

Kwa-Nan Lu*

Abstract

Photocatalytic preparation of Pt/TiO₂ was performed by UV irradiating the aqueous TiO₂ dispersions containing hexachloroplatinic acid. The prepared catalysts exhibits nano-particles of Pt (~3 nm) uniformly dispersed on TiO₂ surface. In situ FT-IR spectroscopic studies indicated that high capacity for chemisorption of NO and CO that led to highly catalytic activity for the reaction of NO and CO. EPR spectra of the hydrogen-reduced Pt/TiO₂ that exhibits a strong Ti³⁺ signal and an F-center signal. Intermediates of the reaction are both Ti...NCO and N₂O, possible mechanisms have been proposed. When the ratio of NO/CO equals 2, the reactants completely convert to N₂ and CO₂. The IR and EPR results indicate that both Pt and Ti³⁺ species play as the active sites for the reaction of NO and CO.

Key words : photocatalytic deposition 、infrared spectrum 、NO 、CO 、Pt/TiO₂

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

壹、前言

二氧化鈦是使用甚廣的光觸媒，利用紫外光照射能帶間隙將產生電子與電洞對，利於氧化還原過程的進行。金屬離子的還原電位愈高，愈容易被還原。鉑離子 ($\text{PtCl}_6^{2-} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}_{(\text{s})} + 6\text{Cl}^-$; $\varepsilon = +1.47 \text{ V}$) [1] 有相當高的還原電位，極適合利用光觸媒由廢液中回收。此外，我們將鉑離子光催化沉積在二氧化鈦上，已製得分散度良好的擔體金屬觸媒 Pt/TiO₂ [2]。

Satterfield, Bond 與 Taylor 等人指出車輛引擎在高溫運轉下易使空氣中的氮氣與氧氣反應產生 NO 與 NO₂ 等氮氧化物，一般通稱為 NO_x [3-5]，使得空氣污染問題日益嚴重，如何有效消弭此一廢氣污染當然是環保的重要課題。技術方面的問題主要區分為兩大項：第一項是 CO 與碳氫化合物的氧化去除；第二項是 NO_x 的還原去除。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，一直被視為是一種理想而有效的除污方式。

Kudo 等人曾探討目前所使用的觸媒，以支撐貴重金屬者居多 (Pt、Rh、Pd、Ru)，或單晶，或多晶 [6]。這些反應的反應機構或途徑，各家說法莫衷一是，至今仍尚未有定論。譬如，NO 與 CO 反應的中間物究竟是 N₂O 或 -NCO 的爭論就是最明顯的例子。一般而言，以擔體金屬觸媒當作催化劑時，N₂O 經常是主要產物，倘若使用單晶為觸媒，則以 N₂ 居多 [6]。兩者的化學計量反應如下：



以熱力學的觀點而言，室溫下即有利於反應的進行；然而由動力學方面來看，4 個分子 (2 個 NO 分子與 2 個 CO 分子) 同時碰撞的機會幾近於零，低溫狀態下反應並不容易進行。

諸多廢氣轉化觸媒之中，擔體鉑金屬觸媒的應用研究一直深受矚目。Lambert 與 Comrie [7] 曾以 NO 與 CO 共吸附於 Pt (111) 與 (110) 的表面反應作研究，認為 NO 的解離是速率限制步驟，亦即是單分子解離反應

(unimolecular dissociation reaction)，吸附的 N 原子彼此再結合產生 N_2 ，而 N_2O 則透過吸附的 NO 與 N 原子反應形成。然而 Klein 等人 [8] 則以多晶形的 Pt 研究 NO 與 CO 反應的動力學，認為速率限制步驟是吸附態的 NO 與 CO 產生雙分子表面反應 (bimolecular surface reaction)，形成 CO_2 與吸附的 N 原子，後者再相互結合產生 N_2 。

基於我們過去對一氧化氮吸附的研究 [9]，以及曾經成功地使用光催化沉積法製備 Pt/TiO₂ 觸媒 [2]。本研究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與一氧化碳反應，並以原位紅外線光譜探測 NO 與 CO 在 Pt/TiO₂ 觸媒上的吸附、反應、及其可能的反應機構。

貳、實驗

光催化沈積法 (Photocatalytic deposition) 製備擔體鉑觸媒是以紫外光照射含鉑離子的二氧化鈦懸浮液，使金屬離子在二氧化鈦表面沈積。金屬源使用六氯鉑酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ：德國 Merck 製品)，而 TiO₂ 採用 Merck Art. 808 (~100% Anatase)。將 2 wt% 的鉑金屬光催化沈積於 TiO₂ 擔體上，製得 Pt/TiO₂。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 $1.5 \sim 5.0 \times 10^{16}$ 光子，反應槽內溫度維持在 308 K；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，再加入適量的六氯鉑酸水溶液；後者是依照所欲製備的鉑金屬比例，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鉑金屬離子的濃度。同時，藉懸浮鉑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 393 K 烘箱烘 4 小時，裝瓶備用。

初濕含浸法 (Incipient wetness impregnation) 製備擔體鉑觸媒，首先精確稱取定量之六氯鉑酸置於 25 毫升的小燒杯中，以適量的去離子蒸餾水溶解之。再稱取定量之二氧化鈦置於蒸發皿內，將金屬離子溶液逐滴滴在二氧化鈦擔體上，一面滴，一面攪拌，務使均勻，直至完全濕潤為止。通常每克二氧化

鈦需用 0.5 毫升的水，以達初濕效果。置於空氣中乾燥兩天，再置於 393 K 烘箱烘 4 小時後，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。一氧化氮與一氧化碳反應使用 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。

觸媒對一氧化氮與一氧化碳反應的活性是以定溫一大氣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 氫氣流中還原，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 K/min 升溫速率，由室溫加熱至 773 K，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 313 K。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 373 K，電流值約為 120 mA，譜峰以 HP 3393A 積分器記錄。

電子順磁共振 (Electron paramagnetic resonance; EPR) 光譜測定是使用觸媒反應器，其一端有 fritted disc 支撐的 pyrex，供觸媒原位加熱活化；另一端是石英材質的 EPR tube，兩端以 Teflon 真空活栓提供氣體進出，並可與真空系統相連。首先將觸媒置於真空烘箱乾燥後，稱取 0.0350 g 置入此 cell 中，在 77 K 下測取電子順磁共振光譜；接著通入 25 mL/min 的氫氣流於此 cell，以 5 K/min 升溫速率加熱至 773 K，還原 1 小時後抽去氫氣且降至室溫，測取活化態觸媒之電子順磁共振光譜。電子順磁共振光譜是以 Bruker ESP-300E 於室溫下測得 X-band 譜圖，以 gauss-meter 校正磁場；EPR 光譜譜線位置 (peak position) 以 DPPH 校正測得。

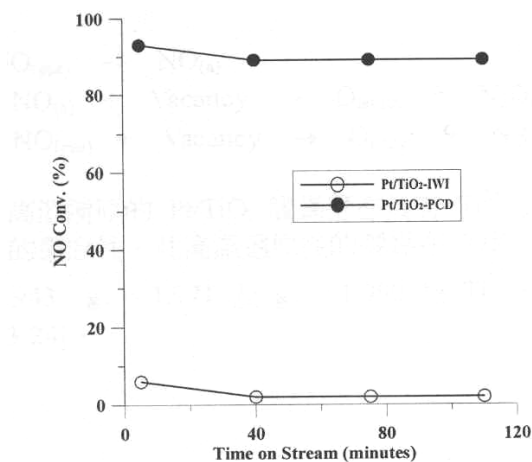
原位傅立葉紅外線光譜 (Fourier Transform-Infrared Spectrum; FT-IR) 是以 Bomem DA-8 傅立葉轉換紅外線光譜儀測得。實驗時將 Pt/TiO₂ 以 8-10 噸的壓力壓成 20-30 mg/cm² 之盤片，架於石英樣品架上，放入反應管中，再置於光譜儀的樣品槽後連上真空系統，樣品放置槽是由不銹鋼焊製而成，其槽蓋部份留有冷卻水、氣體出入口、程溫控制用的線路、壓力錶與用耐力板製成的視窗；槽身部份有 KBr 視窗，由於槽蓋與槽身之間裝置有迫緊 (Packing)，使整個樣品放置槽能達到高度真空，排除水氣與二氧化碳的干擾，真空度可達 10⁻⁵ torr 範圍，即可進行 Pt/TiO₂ 的氫氣還原活化及原位吸附與反應光譜測試。NO 與 CO 反應是以 2 K/min 的升溫速率升溫，每間隔五分鐘記錄光譜一次，測得 Pt/TiO₂ 之程溫反應紅外線光譜。

參、結果與討論

吾人過去的研究 [2、9] 顯示光催化製得以 Merck Anatase TiO₂ 為擔體之鉑觸媒經 773 K 氫氣流還原活化後，鉑依然呈現頗佳的分散度 (大約 3 nm)，對氫氣、CO 與 NO 仍有顯著的吸附力，而初濕含浸製備者 (IWI)，鉑分散不佳，對 CO 與 NO 亦無明顯吸附。本研究更進一步以原位紅外線光譜探測在光催化觸媒 Pt/TiO₂ 上 NO 與 CO 的反應，以及反應機構。

圖一是以 Merck TiO₂ 為擔體的鉑觸媒在 523 K 反應溫度下 NO 轉化率隨反應時間的變化曲線。流式微反應系統測試 NO 與 CO 反應的結果顯示，觸媒經 773 K 氫氣流高溫還原活化後有較佳的活性。圖中明顯可見光催化沉積製備 (PCD) 的鉑觸媒活性遠優於初濕含浸製備者，而且活性不隨反應時間而衰退。針對光催化鉑觸媒的高活性，使用原位紅外線光譜來追蹤其上 NO 與 CO 的吸附與反應。

圖一 光催化沉積 (PCD) 與初濕含浸 (IWI) 製備之 Pt/TiO₂ 觸媒在 523 K 時 NO 轉化率隨反應時間的變化曲線 (NO : CO = 2 : 1)。

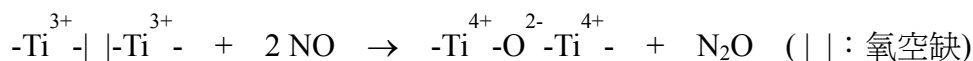


有關各 NO 吸附紅外線譜峰的判定，參考 Pierpont, Brock, Herberhold, Sabberwal, Jones, Barna, Crichton, 與 Johnson 等人 [10-17] 對無機錯合物中 NO 與金屬配位鍵結的紅外線光譜研究。1800-1700 cm⁻¹ 之譜峰為 NO 在 Pt 上的線型吸附，Pt-N≡O；而 1700-1600 cm⁻¹ 之間為 NO 在 Pt 上的彎型吸附， $\text{Pt}-\ddot{\text{N}}=\text{O}$ [10-11]。依分子軌域理論，NO 與 CO 一樣，可充當 σ donor 與 π acceptor，但 NO 的 $2p\pi^*$ 軌域較 CO 多一個電子。在線型吸附中，NO 有如將此一電子釋給 Pt，以 NO⁺ 的配位形成穩定的鍵結；在彎型的吸附中，Pt 則似獲得一個電子成 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 的振動頻率高，一如 Nakamoto 的說明 [18]。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。因之彎型 NO 與鉑金屬之鍵長 (sp²-d) 應較線型 NO 者 (sp-d) 為長，鍵結較弱 [18]。

至於小於 1600 cm⁻¹ 之微弱譜峰應是 NO 在 Pt 上的橋型吸附， $\begin{matrix} \text{Pt} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Pt} \end{matrix} \text{NO}$ ，Norton 等人 [19] 認為此 isolated NO 同時吸附在二相鄰原子 Pt 上。Dunn 等人 [20] 研究高真空下 NO 在鉑金屬表面的吸附，指出 1500 cm⁻¹ 附近是 isolated NO 吸附。

NO 在 Pt/TiO₂ 觸媒上的吸附與程溫脫附的紅外線光譜情形如圖二 (a) 與 (b) 所示。實驗發現增加 NO 壓力，吸附態 NO 的紅外線光譜並無顯著變化，因此推測 NO 在觸媒表面的覆蓋率於 303 K, 1 torr 氣壓下已經接近飽和吸附。觸媒在 1 torr NO 下，除了出現 Pt 上之線型、彎型與橋型吸附 NO 的紅

外線光譜外，於 2224 cm^{-1} 處亦出現如 Herzberg 所說的微弱 N_2O 光譜 [21]。檢測氣態 NO 並無 N_2O 雜質，故此譜峰應是活化觸媒的強還原性使 NO 還原成 N_2O 所致。導致反應的因由可能是如 Kudo 等人 [6] 所提的，觸媒中 TiO_2 被還原形成 Ti^{3+} 與氧空缺，與 NO 作用生成 N_2O ：



或如 Yates 等人 [22] 提出在觸媒上吸附態的 NO 與相鄰的氧空缺作用形成晶格氧 (lattice oxygen)，產生 N_2O ：

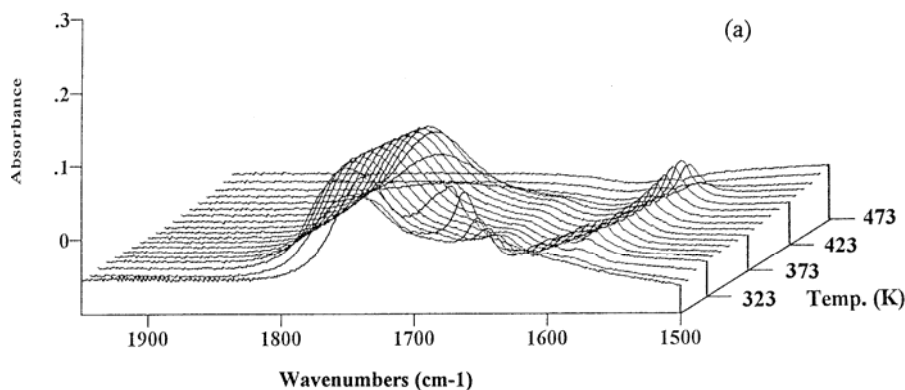
吸附步驟： $\text{NO}_{(\text{gas})} \rightarrow \text{NO}_{(\text{a})}$

反應步驟： $2\text{NO}_{(\text{a})} + \text{Vacancy} \rightarrow \text{O}_{\text{lattice}} + \text{N}_2\text{O}_{(\text{a})}$

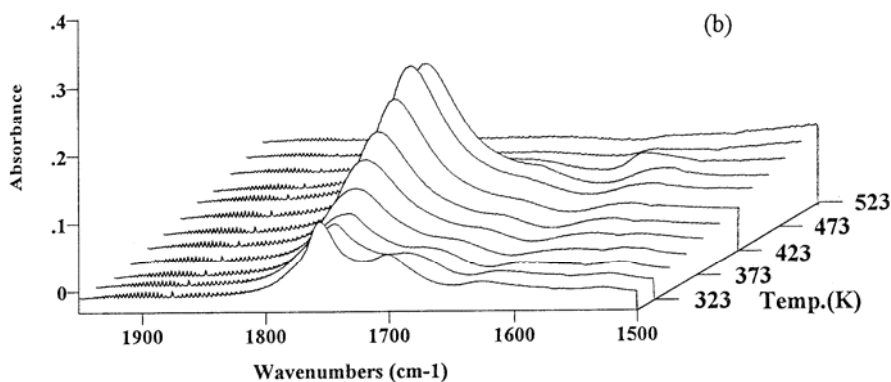
淨反應： $2\text{NO}_{(\text{gas})} + \text{Vacancy} \rightarrow \text{O}_{\text{lattice}} + \text{N}_2\text{O}_{(\text{gas})}$

我們推測高溫還原的 Pt/TiO_2 觸媒應亦具有 Ti^{3+} 與氧空缺的特性結構，而使此觸媒具有相當的還原性。此高溫還原後的觸媒在 77K 測得之 EPR 譜圖如圖三。圖譜顯示 $g_{\parallel} = 1.943$ 、 $g_{\perp} = 1.971$ 及 $g_{\perp} = 1.990$ 為 Ti^{3+} ，而 $g = 2.0021$ 則是氧空缺的 F-center，一如 Gravella 與 Bonneviot 等人的研究所顯示 [23-24]。

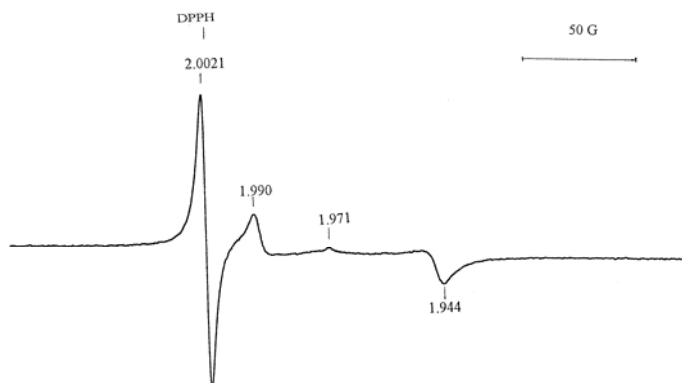
圖二 NO 在光催化之 Pt/TiO_2 觸媒上的吸附與程溫脫附的紅外線光譜
(a) 真空下 (持續抽氣)



(b) 在 $P_{\text{NO}} = 1$ torr；升溫速率 2 K/min。



圖三 電子順磁共振光譜。光催化之 Pt/TiO₂ 觸媒經 773 K 氫氣流還原後在 77 K 下測得。



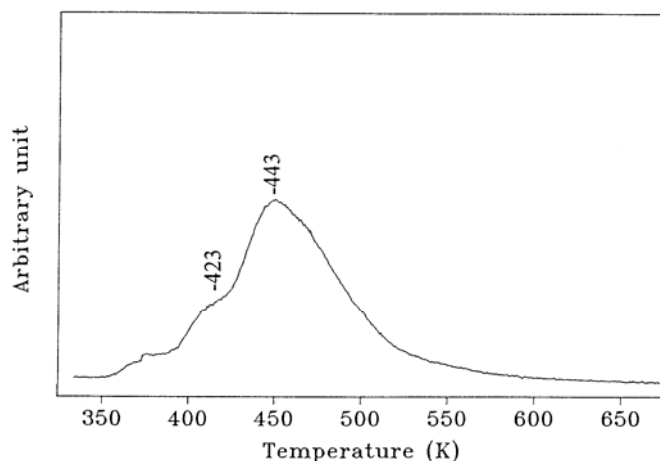
由圖二 (a) 可見在真空程溫脫附過程中，整個吸附態紅外線光譜強度逐漸減弱，線型 NO 譜峰強度則未見衰減，但譜峰漸移向高頻，升溫至 423 K 始現明顯脫附。彎型 NO 之譜峰強度則迅速減弱且移向低頻，這是因為彎型 NO 與鉑原子間的鍵結較弱，故在真空下先脫附。至於線型 NO 隨溫度升高移往高頻率應與其相鄰 NO 間的偶合作用有關。依 Dunn 等人 [20] 所提出的模式，Pt 在過量 NO 下，氣態分子與金屬表面碰撞會破壞線型 NO 的排列，然而隨溫度上升線型 NO 變得鬆動反使重組的線型排列愈加整齊，因此增強分子間的偶合作用而往高頻位移。當升溫至 323 K 時， 1607 cm^{-1} 與 1588 cm^{-1} 譜峰漸形成，隨後 1607 cm^{-1} 強度減弱，而 1588 cm^{-1} 強度漸增。推測可能是

彎型吸附之 NO 在觸媒表面位移，形成 1607 cm^{-1} 之中間吸附態，最後轉變成 1588 cm^{-1} 之橋型吸附態 NO。由程溫脫附紅外線光譜譜圖變化顯示，線型 NO 與橋型 NO 於 443 K 完全脫附。

定壓下 (1 torr NO) NO 程溫脫附紅外線光譜如圖二 (b) 所示。在氣態 NO 分子的共存下，整體 NO 吸附態與線型 NO 譜峰強度皆隨溫度升高而增強。顯然溫度熱效應加強了 NO 在觸媒上的吸附。增加的 NO 線型吸附，因提高偶合程度而移向高頻。彎型吸附之 NO 則如真空下的程溫脫附情形，隨升溫漸弱而轉為橋型吸附，然而譜峰不若真空脫附時顯著。定壓下的程溫脫附圖顯示 463 K 時線型 NO 譜峰強度最強，至 483 K 急遽減弱。此 NO 脫附溫度高於真空脫附溫度 423 K，推測在高溫下 ($< 483\text{ K}$)，觸媒上 NO 的脫附與再吸附過程應有相當高的可逆性。同時，在整個程溫脫附過程中， 2224 cm^{-1} 的譜峰逐漸增強，顯示光催化製得的 Pt/TiO_2 觸媒具有相當的熱還原反應活性，可將吸附態 NO 還原成 N_2O ，溫度愈高，活性愈大。

我們亦以質譜儀偵測 NO 在 Pt/TiO_2 觸媒上的程溫脫附譜圖。將觸媒經 773 K 還原活化後，在室溫下通以 NO，再以 25 ml/min 的 Ar 氣流帶走未吸附的 NO 後，以 10 K/min 的升溫速率測得程溫脫附譜圖，如圖四。在 423 K 以下可能是非線型吸附態 NO 的脫附；443 K 時，線型 NO 大量脫附，結果與程溫脫附紅外線光譜測得的 NO 強度變化微分曲線一致。

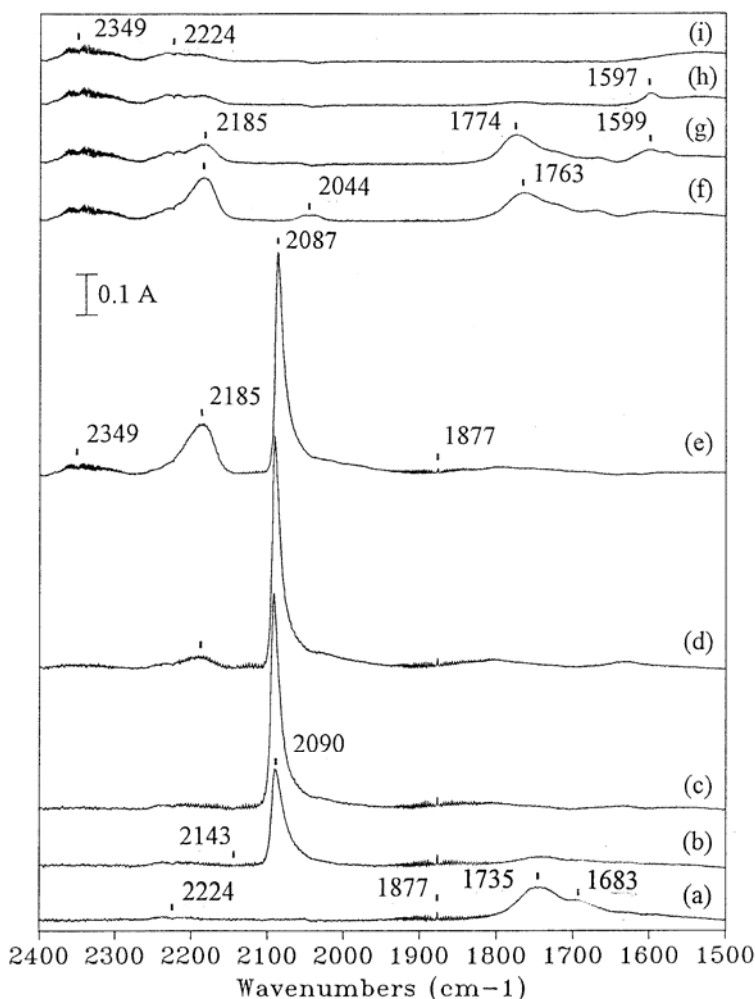
圖四 質譜儀偵測 NO ($M = 30\text{ a.m.u.}$) 程溫脫附之圖譜。



一氧化氮與一氧化碳反應的動態紅外線光譜追蹤，是將 Pt/TiO₂ 觸媒經 773 K 高溫氫氣流還原活化後，抽去氫氣於室溫引入 2 torr NO 測得如圖五 (a) 的紅外線光譜。5 分鐘內未見明顯的光譜變化，如前所述除可見線型、彎型與橋型吸附態 NO、氣態 NO 外，並有微量的 N₂O 生成。隨後引入 1 torr CO 測得 1 小時內的譜圖變化如圖五 (b)-(d)。引入 CO，立即出現強大的吸附態 CO 譜峰，而吸附態 NO 譜峰強度大為減弱，氣態 NO 稍增強。由此顯示 CO 取代先吸附的 NO (Pt-NO)，形成 Pt-CO，釋出氣態 NO。

圖五 NO 與 CO 在光催化之 Pt/TiO₂ 觸媒上程溫反應之紅外線光譜。

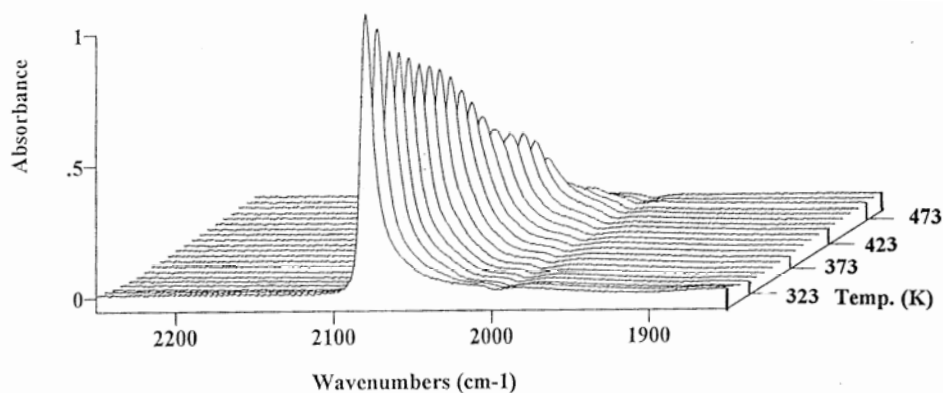
(a) 室溫下 NO 吸附圖譜，(b) 五分鐘後引入 1 torr CO (c) 靜置 2 分
(d) 靜置 1 小時；(e)-(i) 程溫反應 (升溫速率 2 K/min) 中測得之紅外線光譜 (e) 383 K (f) 393 K (g) 423 K (h) 433 K (i) 443 K。



圖六是 CO 在 Pt/TiO₂ 觸媒上之吸附與真空下程溫脫附的紅外線光譜。CO 吸附之初，2080 cm⁻¹ 是線型吸附態 CO 之譜峰 [2]，隨溫度升高而逐步脫附，於 493 K 脫附完畢。比較真空下 CO 與 NO 在 Pt/TiO₂ 觸媒上的程溫脫附，CO 完全脫附之溫度 (493 K) 高於 NO (443 K)，CO 或 NO 吸附在觸媒上時 Pt 與 C 的鍵結強度應大於 Pt 與 N 之鍵結強度。當 NO 與 CO 競爭相同的吸附點 Pt 時，CO 較佔優勢。Gonzalez [25] 報導亦發現 Pt/SiO₂ 觸媒上吸附態的 NO 有被 CO 取代的現象。圖五 (b)-(d) 中，氣態 NO 與 CO 的譜峰強度隨時間逐漸減弱，吸附態 NO 譜峰持續減弱並位移，吸附態 CO 譜峰增至最大值後維持穩定的強度，N₂O 的譜峰稍有增強，而且 2185 cm⁻¹ 處有一新譜峰逐漸生成。

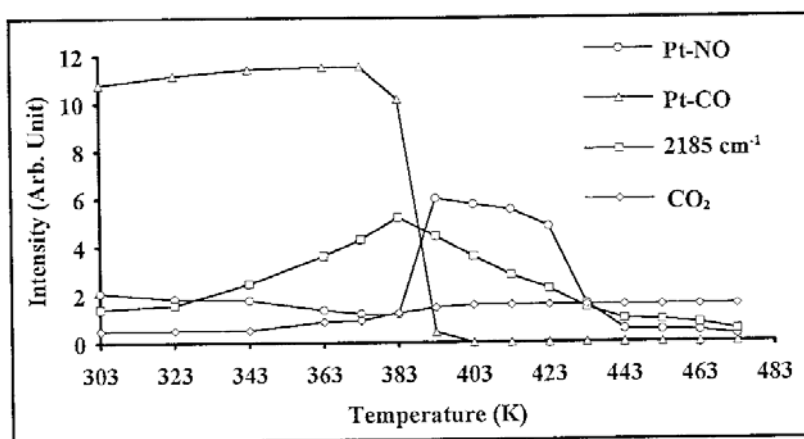
接著以 2 K/min 的速率升溫，同時測取程溫反應的紅外線光譜，其結果摘錄於圖五 (e)-(i)。各譜峰強度隨溫度的變化如圖七所示。在程溫反應的紅外線光譜中顯示當氣態 NO 的譜峰強度逐漸減弱時，吸附態 CO、氣態 CO₂、N₂O 與 2185 cm⁻¹ 之譜峰強度漸增；溫度上升至 373 K 時，2185 cm⁻¹ 之譜峰強度仍持續增加，吸附態 CO 的譜峰強度未見稍減，可見這兩者的吸附點應不相同，既然 CO 吸附於 Pt 上，2185 cm⁻¹ 譜峰可能是吸附於 Ti 上；在 383 K 時 2185 cm⁻¹ 之譜峰強度增至最大，而吸附態 CO 強度稍減；在 393 K 吸附態 CO 強度大為減弱的同時，但見吸附態 NO 的譜峰明顯增強，此因反應掉的 CO 生成 CO₂，釋出吸附點為 NO 所佔據，再度形成吸附態 NO。此後與 2185 cm⁻¹ 之譜峰一起反應而逐漸減弱；443 K 時只見氣態 CO₂ 與微弱的 N₂O 光譜，可見此溫度下 N₂O 未完全被還原。

圖六 CO 在光催化製備之 Pt/TiO₂ 觸媒上的吸附與程溫脫附的紅外線光譜。
程溫脫附在真空下持續抽氣；升溫速率 2 K/min。



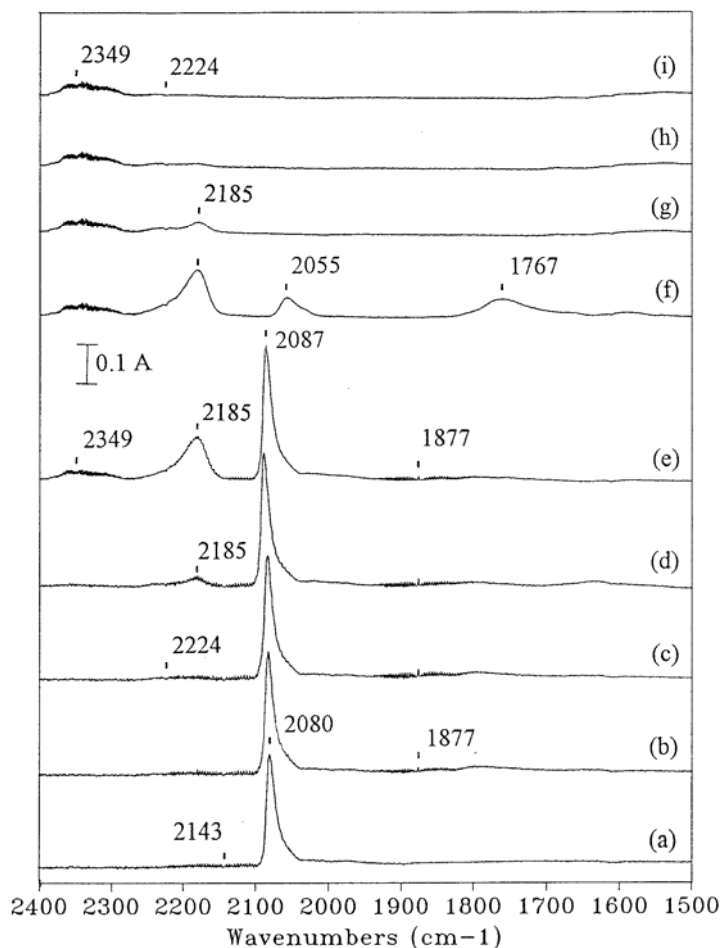
CO 與 NO 在觸媒表面吸附的先後對反應行為似乎沒有太大的影響。將觸媒活化後，引入 1 torr CO，測得如圖八 (a) 的紅外線光譜，圖譜中可見線型 CO、微弱的橋型 CO，以及氣態 CO₂。五分鐘後未見明顯的譜圖變化。引入 2 torr NO，如圖八 (b)，立即呈現微弱的吸附態 NO、N₂O 與氣態 NO 譜峰，但吸附態 CO 未見明顯變化，故 NO 並未取代先吸附的 CO。一小時後亦見有 2185 cm⁻¹ 譜峰形成。隨後以 2 K/min 的速率升溫對應圖五的程溫反應紅外線光譜繪於圖八。程溫反應的情況顯然相近。當 2 torr NO 與 1 torr CO 預先混合再引入觸媒中，其吸附與程溫反應的變化情形與圖八相似。由此可見，NO 或 CO 的吸附先後不影響觸媒表面 NO 與 CO 的反應。

圖七 NO : CO = 2 : 1 時，在光催化之 Pt/TiO₂ 觸媒上程溫反應紅外線光譜的各譜峰強度隨溫度的變化。



圖八 NO 與 CO 在光催化之 Pt/TiO₂ 觸媒上程溫反應之紅外線光譜。

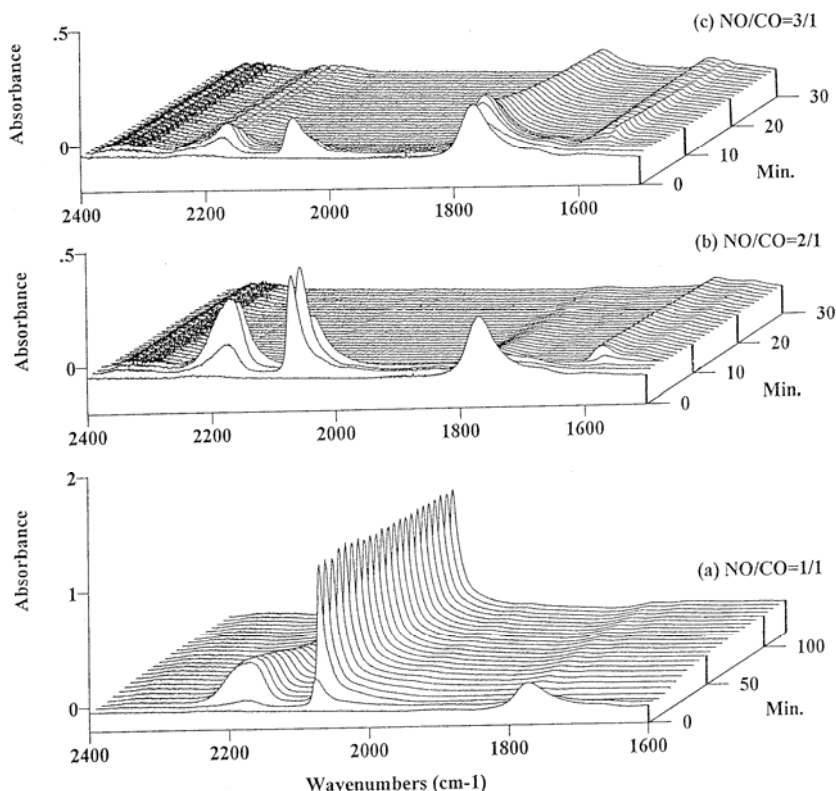
(a) 室溫下 CO 吸附圖譜，(b) 五分鐘後引入 2 torr NO (c) 靜置 2 分
(d) 靜置 1 小時；(e)-(i) 程溫反應 (升溫速率 2 K/min) 中測得之紅外線光譜 (e) 383 K (f) 393 K (g) 423 K (h) 433 K (i) 443 K。



定溫下測試 Pt/TiO₂ 對 NO 與 CO 的反應，參考 NO 與 CO 的程溫脫附紅外線光譜譜圖，選定在 423 K 進行。觸媒經 773 K 高溫氫氣流還原活化後，先引入 1 至 3 torr NO，五分鐘後再引入 1 torr CO。測得之隨時間變化之恆溫反應紅外線光譜如圖九 (a)、(b)、(c)，分別為 NO/CO = 1、2、3 時測得的結果。引入 NO 測得之譜圖與定壓下 NO 之程溫脫附在 423 K 測得的光譜一樣，呈現線型與彎型吸附態 NO，氣態 NO，並有微量 N₂O 生成。

圖九 NO 與 CO 在光催化之 Pt/TiO₂ 觸媒上反應隨時間變化的紅外線光譜。

(a) NO/CO = 1 (b) NO/CO = 2 (c) NO/CO = 3。反應溫度是 423 K。



當 NO/CO = 1 時，在 CO 加入後吸附態 NO 立即消失，而吸附態 CO 出現，並產生 2185 cm⁻¹ 譜峰；隨反應時間增長，此譜峰與 N₂O 的譜峰強度逐漸減弱而消失，氣態 CO₂ 的光譜則持續增加至前兩者消失為止，而吸附態 CO 的譜峰強度未見明顯變化。

當 NO/CO = 2 時，在 CO 加入後吸附態 NO 大為減弱，2185 cm⁻¹ 之譜峰與吸附態 CO 形成，且 N₂O 稍有增加；接著吸附態 NO 持續減弱，而 2185 cm⁻¹ 與吸附態 CO 兩譜峰強度達最大；此後，後兩譜峰幾乎以相同的速率迅速消失。

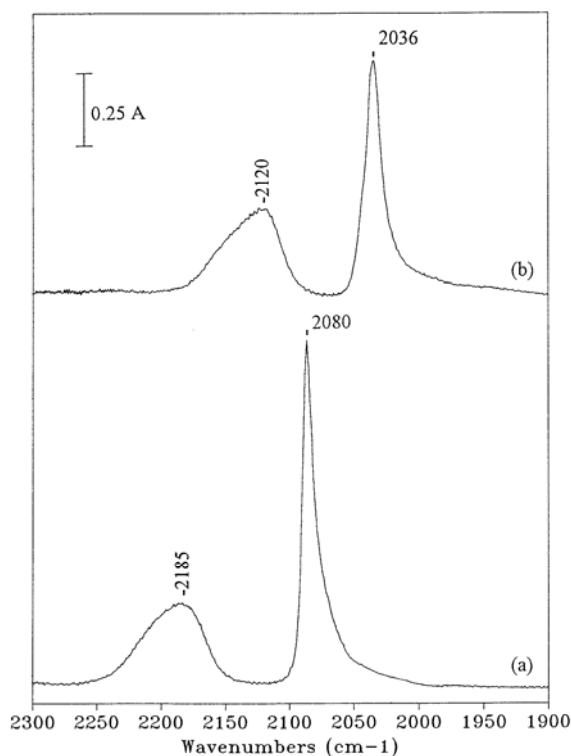
當 NO/CO = 3 時，在 CO 加入後吸附態 NO 的強度先減弱，產生 2185 cm⁻¹ 譜峰，由於 NO 過量，吸附態 CO 迅速地消失，所形成的 2185 cm⁻¹ 譜峰持續與過量的吸附態 NO 作用而消失，並產生大量 N₂O，因為 CO 已用罄，所以 N₂O 無法進一步被還原而累積。當吸附態 CO 一消失，過量的氣態 NO 立即吸附於活性點 Pt 上，恢復飽和而穩定的吸附量。

我們以 ^{13}CO 的同位素測得 NO 與 ^{13}CO 反應的紅外線光譜，如圖十所示。線型 CO 由 2080 cm^{-1} 位移至 2036 cm^{-1} ， $\Delta\nu = 44\text{ cm}^{-1}$ ；而 2185 cm^{-1} 譜峰則位移至 2120 cm^{-1} ， $\Delta\nu = 65\text{ cm}^{-1}$ 。有關 2185 cm^{-1} 範圍附近 $-\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}$ 伸張振動吸收頻率之參考文獻列於表一。Teles 等人 [26] 使用 MP2/6-31G 理論計算 isocyanic acid (HNCO) 與 fulminic acid (HCNO) 分子中 $-\text{NCO}$ 與 $-\text{CNO}$ 非對稱振動的 ^{13}C 同位素位移， $\Delta\nu$ 分別為 67 cm^{-1} 與 21.8 cm^{-1} ，以 $-\text{NCO}$ 結構的位移與 2185 cm^{-1} 譜峰相近。Solymosi 等人 [27] 觀察 Pt/TiO₂ 觸媒上的 NO 與 CO 反應，發現形成 2210 cm^{-1} 譜峰，推測其為 $-\text{NCO}$ 吸附在 Ti 上 (Ti-NCO) 的非對稱振動。此與 Bell 等人 [28] 的推斷類似，認為 NO 與 CO 在 Pt/SiO₂ 觸媒上形成 Si-NCO，亦即 $-\text{NCO}$ 是吸附於擔體上，而非鉑金屬原子上。而 Unland 等人 [29] 則以 Pt/Al₂O₃ 作觸媒，在 2261 cm^{-1} 與 2130 cm^{-1} 形成強譜峰，並以 ^{13}CO 同位素測得 $\Delta\nu$ 分別為 62 cm^{-1} 或 56 cm^{-1} ，證實形成的應是 $-\text{NCO}$ ，而非 $-\text{CNO}$ ，然而他認為產生的是 Pt-NCO 或 Pt-(NCO)⁻。本研究中 2185 cm^{-1} 譜峰與 CO 分別吸附於不同的活性點上，由於 CO 吸附於 Pt 上，我們推測 2185 cm^{-1} 的中間物應為 $-\text{NCO}$ 鍵結於 Ti 上，形成 Ti-NCO。

圖十 NO 與 CO 在光催化之 Pt/TiO₂ 觸媒上反應三分鐘的紅外線光譜。

反應時先引入 1 torr NO，五分鐘後再引入 1 torr (a) CO (b) ^{13}CO 。

反應溫度是 423 K。

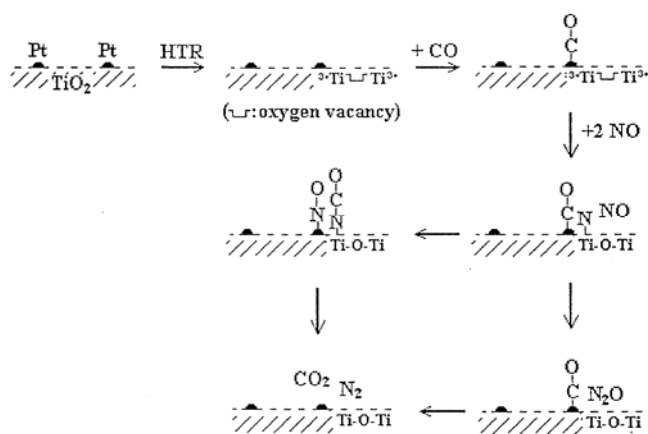


表一 相關文獻報導 -N-C≡O 之非對稱 (asymmetrical) 伸張振動頻率。

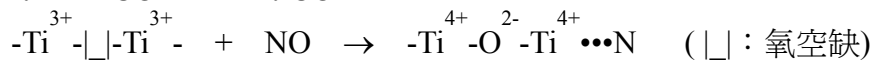
Catalysts	Condition	Vibrational mode	Vibrational frequency	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	References
Pt/TM-P	423 K	Pt-N≡C-O Pt-N≡ ¹³ C-O	2185 2120	65	This work
Pt/TD-P	423 K	Pt-N≡C-O Pt-N≡ ¹³ C-O	2200 2132	68	This work
Pt/TiO ₂ -D	523 K	Ti-N≡C-O	2210		[27]
Pt/Al ₂ O ₃	473-773 K	Pt-N≡C-O	2261	62	[29]
		Pt-N≡ ¹³ C-O	2199		
		Pt(N≡C-O) ⁻	2130	56	
		Pt(N≡ ¹³ C-O) ⁻	2074		
Pt/SiO ₂	573 K	Si-N≡C-O	2320, 2350		[28]
Pt/SiO ₂	298 K	X	X		[25]
Ru/SiO ₂	298 K	Ru-N≡C-O	2180	60	[25]
		Ru-N≡ ¹³ C-O	2120		
	Argon matrix	H-N≡C-O	2259	60	[26]
		H-N≡ ¹³ C-O	2199		
MP2/ 6-31G		H-N≡C-O	2377	67	[26]
		H-N≡ ¹³ C-O	2310		

Solymosi [27] 與 Bell [28] 皆認為鉑原子上吸附的 NO 會解離成個別吸附的 N 原子與 O 原子，然後 N 原子滿溢至周遭擔體的 Ti 或 Si 上，產生吸附態之 Ti-N 或 Si-N，再與吸附態 CO 作用形成 Ti-NCO 或 Si-NCO。在我們的反應，若先引入 CO 將佔滿 Pt 的活性點，且吸附力又強於 NO，後引入之 NO 會喪失被 Pt 吸附的機會，無法進一步解離成原子態，產生 Ti-NCO。然而反應結果顯示 -NCO 依然形成，因此反應途徑除 Solymosi 與 Bell 所推測外，NO 應可直接與被還原的 Ti³⁺ 及氧空缺作用形成 Ti...N，隨後與吸附態的 NO 或 CO 反應，產生 Ti...N₂O 與 Ti...NCO 的中間物，最後分別和 CO 或 NO 作用生成 N₂ 及 CO₂。

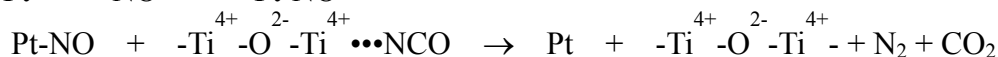
NO 與 CO 反應動力學應是遵循 Langmuir-Hinshelwood 模式，反應機構如圖十一所示。

圖十一 NO 與 CO 在光催化之 Pt/TiO₂ 觸媒上的反應機構。

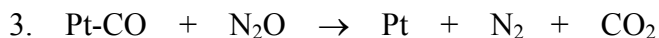
反應方程式如下所列：



(A) -NCO 路徑

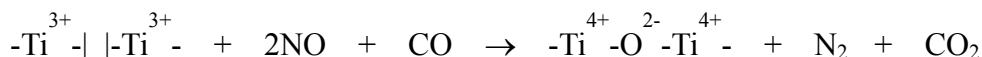


(B) N₂O 路徑



首先，CO 吸附於 Pt 上，而 NO 與被還原的 Ti^{3+} 及氧空缺作用，形成吸附態的 $\text{Ti}\cdots\text{N}$ 。對於 (A) -NCO 路徑而言， $\text{Ti}\cdots\text{N}$ 與吸附態 CO 反應產生中間物 $\text{Ti}\cdots\text{NCO}$ ，再與吸附態 NO 作用；對於 (B) N_2O 路徑而言， Ti-N 與相鄰的氣態 NO 反應，產生中間物 N_2O ，再與吸附態 CO 作用。(A) 與 (B) 兩路徑最後皆產生 N_2 及 CO_2 。當 $\text{NO/CO} = 2$ 時， Pt-NO 、 Pt-CO 、 Ti-NCO 、

N₂O 與 CO₂ 之譜峰強度隨反應時間的變化如圖十二所示，由這些譜峰的消長情形可知 NO 與 CO 幾乎完全反應，與所推測的反應機構相符。其淨反應如下：

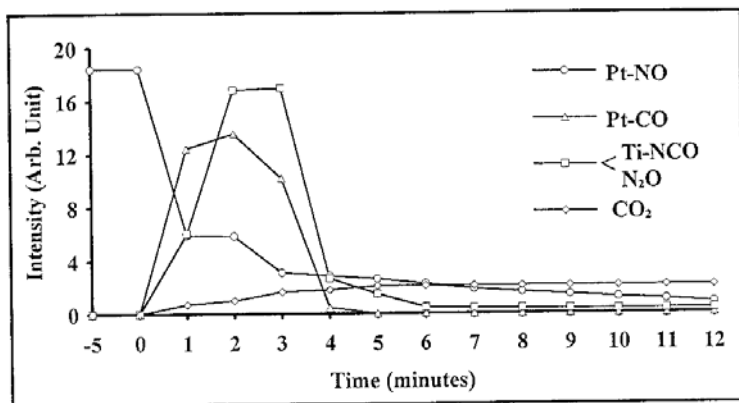


。若 CO 過量 (NO/CO = 1)，N₂O 將與吸附態 CO 反應而消失，最後光譜僅見吸附態 CO 與氣態 CO₂；若 NO 過量 (NO/CO = 3)，N₂O 無法完全被還原為 N₂，最後光譜上還剩下氣態 CO₂、吸附態 NO 與 N₂O。中間物 Ti...NCO 的譜峰強度明顯大於 N₂O，且與 NO 反應極為迅速，應為主要反應路徑。

肆、結論

以 Merck 二氧化鈦為擔體，光催化沉積製備的 Pt/TiO₂ 觸媒，經由高溫還原活化後鉑金屬分散度良好，以奈米顆粒均勻分佈在二氧化鈦表面。觸媒經流式微反應系統測試 NO 與 CO 反應，發現極高的活性。原位紅外線光譜顯示其對 NO 與 CO 皆有強吸附性，而電子順磁共振光譜顯示高溫還原後的觸媒會形成 Ti³⁺ 與氧空缺，反應機構的研究說明了反應中間物為 Ti...NCO 與 N₂O。當 NO/CO = 2 時，NO 與 CO 可完全反應為 N₂ 與 CO₂。所以光催化沈積之 Pt/TiO₂ 觸媒對 NO 與 CO 反應的極佳活性應是得自於分散良好的鉑金屬顆粒與 TiO₂ 的特殊性質。

圖十二 NO : CO = 2 : 1 時，在光催化之 Pt/TiO₂ 觸媒上各紅外線譜峰強度隨反應時間的變化。反應溫度是 423 K。



參考文獻

- Barna, G.; Butler, I. S. (1972) *Can. J. Spectrosc.*, 17, 2. [15]
- Bell, A. T.; Lorimer, D'A. (1979) *J. Catal.*, 59, 223. [28]
- Bond, G. C. (1990) *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications.*; Oxford. [4]
- Bonneviot, L.; Haller, G. L. (1988) *J. Catal.*, 113, 96. [24]
- Brock, C. P.; Collman, J. P.; Dolcetti, G.; Farnham, P. H.; Ibers, J. A.; Lester, J. E.; Reed, C. A. (1973) *Inorg. Chem.*, 12, 1304. [11]
- Chien, S. H.; Kuo, M. C.; Lu, C. H.; Lu, K. N. (2004) *Catalysis Today*, 97, 121. [9]
- Chien, S. H.; Lu, K. N.; Chen, C. T. (1993) *Bull. Inst. Chem., Academia Sinica*, 40, 37. [2]
- Crichton, O.; Rest, A. (1973) *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9, 391. [16]
- Dunn, D. S.; Severson, M. W.; Golden, W. G.; Overend, J. (1980) *J. Catal.*, 65, 271. [20]
- Gonzales, R. D. (1976) *J. Catal.*, 44, 477. [25]
- Gravella, P. C.; Juillet, F.; Meriaudeau, P.; Teichner, S. (1971) *J. Bull. Soc., Fr.*, 140. [23]
- Handbook of Chemistry and Physics*, (1972-1973) 53rd. Ed.; CRC Press; D-112.[1]
- Herberhold, M.; Razavi, A. (1972) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11, 1092. [12]
- Herzberg, G. (1991) *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*; Krieger: Florida. [21]
- Johnson, B. F. G. (1967) *J. Chem. Soc. A.*, 475. [17]
- Jones, L. H.; McDowell, R. S.; Swanson, B. I. (1973) *J. Chem. Phys.*, 58, 3757. [14]
- Klein, R. L.; Schwartz, S.; Schmidt, L. D. (1985) *J. Phys. Chem.*, 89, 4908. [8]
- 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. [6]
- Lambert, R. M.; Comrie, C. M. (1974) *Surf. Sci.*, 46, 61. [7]
- Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J. T. Jr. (1994) *J. Phys. Chem.*, 98, 11733. [22]

- Nakamoto, K. (1989) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Wiley: New York. [18]
- Norton, J. R.; Collman, J. P.; Dolcetti, G.; Robinson, W. T. (1972) *Inorg. Chem.*, 11, 382. [19]
- Pierpont, C. G.; Van Derveer, D. G.; Durland, W.; Eisenberg, R. (1970) *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 4760. [10]
- Sabberwal, I. H.; Burg, A. B. (1970) *Chem. Commun*, 1001. [13]
- Satterfield, C. N. (1993) *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*; Mc-Graw-Hill, Inc. [3]
- Solymosi, F.; Volgyesi, L.; Sarkany, J. (1978) *J. Catal.*, 54, 336. [27]
- Taylor, K. C. (1993) *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 35, 457. [5]
- Teles, J. H.; Maier, G.; Jr. Hess, B. A.; Schaad, L. J.; Winnewisser, M.; Winnewisser, B. P. (1989) *Chem. Ber.*, 122, 753. [26]
- Unland, M. L. (1973) *J. Catal.*, 31, 459. [29]