

VOC 氧化鉑觸媒的 XPS/SIMS 研究

(XPS/SIMS investigation of Pt Catalysts for VOC oxidation)

計畫編號：NSC-89-2214-E-002-065

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人：吳紀聖副教授 國立台灣大學化學工程學系

一、中文摘要 (關鍵詞：鉑, 揮發有機物, 氮化硼, 苯, 電子能譜)

本研究使用兩種不同結晶度的 h-BN(hexagonal-boron nitride)及 Al_2O_3 做為觸媒載體, 高結晶度的標為 a-BN、較低結晶度的標為 b-BN, 以 H_2PtCl_6 做為觸媒前驅物使用臨界沾濕法製備白金觸媒, 通入不同溫度空氣或氮氫混合氣對觸媒做前處理, 對 benzene 進行深度氧化反應, 發現以高於 400 的空氣進行前處理或是以 300 以上氮氫混合氣前處理過的 Pt/BN 觸媒擁有低於 150 的點火點, 經 300 空氣前處理後的 0.37%Pt/a-BN 觸媒也具有低於 150 的點火點, 但是 3.7%Pt/a-BN、0.37%Pt/b-BN 或 3.7%Pt/b-BN 經 300 空氣前處理後點火點仍約在 170 附近, 但所有 Pt/BN 觸媒對 Benzene 反應的點火點皆遠低於 Pt/ Al_2O_3 的 250 以上。以 XPS 測量 Pt 的 $4f_{7/2}$ 束縛能發現對 benzene 深度氧化反應點火點低於 150 的觸媒表面 Pt 較接近於還原金屬態, 而以 reflective UV-vis 作檢測, 可在點火點高於 150 的 Pt/BN 上發現以 Cl-Pt 電子轉移(charge transfer band)的 UV 吸收峰, 以 TPR 測試發現在 BN 表面上的 Pt 能在較低溫度被還原, 推測 Pt/BN 觸媒擁有高氧化活性是因為 BN 與 Pt 之間不發生電子轉移的現象, 使得 Pt 表面維持還原金屬態的電子構造較易活化氧原子所致。而在 BN 上較低比表面積及載體對貴金屬的弱固定力對活性及觸媒壽命的影響並沒有被觀察到。

Abstract (Keyword : Pt, VOC, BN, Benzene, XPS)

Two crystalline h-BN's(hexagonal boron nitride) and Al_2O_3 were used as supports. High-crystallinity BN was assigned as a-BN, and low-crystallinity BN was assigned as b-

BN. Pt catalysts were prepared by incipient wetness using H_2PtCl_6 as precursor. Pretreatment was performed under air or H_2/N_2 mixture. The light-off temperature (LOT) of benzene deep oxidation was found below 150 C when Pt/BN was pretreated under air at 400 C, or H_2/N_2 under 300 C. The 0.37 wt% Pt/a-BN with air pretreatment at 300 C also gave LOT below 150 C. However, the LOT's were near 170 C for 3.7 wt% Pt/a-BN, 0.37 wt% Pt/b-BN and 3.7 wt% Pt/b-BN after pretreatment of air at 300 C. All LOT's of Pt/BN were still below that of Pt/ Al_2O_3 which was above 250 C. From the XPS, the binding energy of Pt $4f_{7/2}$ indicated the reduced status of Pt, which is closely related to the LOT below 150 C. The reflective UV-vis observed the charge transfer band of Cl-Pt on the catalysts which gave LOT above 150 C. From the H_2 TPR, the reduction temperature of Pt/BN was low because of negligible electron interaction between Pt and BN support. Thus Pt was maintained in reduced status and could activate oxygen molecule effectively. Therefore Pt/BN gave the high activity of oxidation. The activity and life-time of Pt/BN were not influenced by the small surface area and the weak anchorage of Pt under our experimental conditions.

二、目的與緣由

VOCs 的消除已成為觸媒應用的重要領域, 在以觸媒氧化法消除 VOCs 時, 一般最常使用且公認活性最強的觸媒便是支撐性貴金屬觸媒, 用來做為觸媒載體的材料通常為 SiO_2 , Al_2O_3 , silica-alumina 或者是沸石等各種多孔隙高表面積的矽鋁氧化物, 這些氧化物的熱傳導能力都不佳, 因此在高放熱的觸媒反應中, 例如深度氧化

反應，常會在觸媒表面形成一些高熱點 (hot-spot)，嚴重時便會造成原本分散在載體表面的觸媒燒結或造成貴金屬與載體產生活性較低的合金，矽鋁氧化物載體的另一缺點為其表面易受非金屬氧化物所形成的酸液腐蝕，而影響觸媒活性，所以找出熱傳性較好且耐蝕性較強的載體便是改善觸媒活性及壽命的方向之一。

由先前的研究成果[1]我們可以得知：經氮氫混合氣還原經儲存後的 Pt/BN 觸媒，再經 300 °C 空氣前處理兩小時後作為深度氧化油氣的觸媒時，轉化率可以在約 150 °C 左右迅速由 0% 附近升高至 90%，且若將反應維持在 185 °C、轉化率 90% 附近時，此觸媒在 80 小時內皆沒有活性衰退的現象。文獻[1]中以 Pt/BN 及 Pt/Al₂O₃ 觸媒對所測得油氣中的主成分 isohexane 做深度氧化反應，發現 Pt/BN 對 isohexane 反應的點火點(轉化率等於 50%)約在 150 °C 遠低於 Pt/Al₂O₃ 的點火點(約 300 °C)。Pt/BN 觸媒的高耐久力經推測是由於 BN 具高熱傳導力以致表面上較難形成高熱點所致，而造成 Pt/BN 具備高氧化反應活性的原因仍需要進一步鑑定。本研究的目的是在以 XPS 鑑定 Pt/BN 觸媒、並輔以 TPR 量測結果找出 Pt/BN 具高氧化反應活性的原因。

引述文獻[2,3]中的說法，BN 具有高熱穩定性、高熱傳、高材料強度、高硬度、耐蝕、高抗氧化性等的特質，其中高結晶的 BN 熱傳係數甚至可以達到 3-9W/cm²，唯一較不利用來做為觸媒載體的性質便是其表面含較少的化學固定基(chemical anchor)用以固定表面的白金觸媒，在高溫反應時分散在表面的觸媒有可能發生燒結現象(sinter)。在其同素異構物中以類似石墨鍵結的 hexagonal 方式鍵結的 BN 在常溫下最為穩定且較容易獲得[2]，以 cubic 方式鍵結的 BN 是以 h-BN 再經高溫高壓製成[4]，價格遠較 h-BN 昂貴，基於經濟考量本實驗使用 hexagonal 鍵結的 BN 作為本研究用來取代矽鋁氧化物的載體，hexagonal 鍵結的 BN 層狀間以凡得瓦力接合，其鍵結約在 600 °C 形成，往後持續加

溫至 2000 °C 將會不斷增加結晶度及晶體顆粒大小，考量載體的穩定性及比表面積，理想的 BN 載體其結晶溫度應介於 1100 °C 及 1600 °C 之間。

三、實驗

選用作為載體的 BN 分兩種：一為日本高純度化學研究所生產之 m-BN (結晶溫度約 1600 °C)，在此稱為 a-BN，另一為晶強公司所生產在 1200 °C 結晶之 m-BN，在此稱為 b-BN，另選購自 Merck 的 γ -Al₂O₃ 為第三種觸媒載體作為對照組。而 a-BN、b-BN 及 γ -Al₂O₃ 顆粒大小皆分佈在 100-200 μm 之間，使用 Hydrogen hexachloro platinate(IV) hydrate (H₂PtCl₆ · 6H₂O) 做為觸媒的前驅物，其白金含量約 40wt%，購自 ACROS Organic Co.。選用購自 Aldrich 的甲醇作為臨界沾濕法中所需的溶劑，以臨界沾濕法分別製作含白金量 0.37% 及 3.7% 的觸媒，於室溫下靜置 24 小時，以 30c.c./min 的氣體速度及 10 °C/min 的昇溫速度分別通入 300 °C、400 °C、500 °C 空氣及 300 °C 氮氫混合氣(N₂/H₂=4:1)處理 2 小時，即完成觸媒的製備。

進行苯的深度氧化反應以測量觸媒活性，所需之苯購自 Alps，使用圖一中的裝置，在飽和瓶中放入苯通入空氣攜出，再以空氣將其稀釋至大約 600ppmv 的濃度，以約 21000hr⁻¹ 的 VHSV 使其通入填有 0.3g 觸媒的觸媒床，觸媒床溫度由 100 °C 開始往上增加，每增加一適當溫度便先持溫使其達到穩態，將此時的氣體樣本送入 HPGC6890 中進行分析，如此直到溫度升至 300 °C 或苯轉化率高過 90%。

觸媒經由 SEM、BET、XRD、XPS 及層溫規劃還原、氫氣化學吸附、反射式及穿透式 UV-vis 分析。使用 TEM 觀測 a-BN 及 b-BN 的外型及結晶顆粒，使用的機型為 Hitachi S-800 Field Emission。以 BET 氮氣吸附法測載體比表面積。而 XRD 使用的機型為 Material analysis and characterization 公司的 M03XHF22，實驗中使用的電壓為 40kv，使用銅靶波長為 1.54056Å，對不同觸媒粉體以每分鐘 0.5

度對 10-80 度掃描，掃出之結果對照 International Centre for diffraction Data 可判定載體晶相，並可由 Scherrer 公式可推算出 BN 結晶顆粒大小。以 XPS 測試 BN 表面 B1s 及在 0.37%和 3.7%Pt/a-BN 上的 Pt 束縛能的化學位移(chemical shift)，儀器型號為英國 VG MICROTECH, MT-500, X 光源為 Mg K (1253.6Ev)，TPR 的裝備如圖二，將觸媒填充在石英管中上下夾以石英棉，使用中國層析的 TCD 偵測訊號，訊華軟體的電腦積分器記錄，使用 5:95 的氫氫混合氣作為還原氣體，空氣作為氧化氣體，TPR 的過程分為兩部分：(1)將以氫氫混合氣還原過的樣本放入，通入流速為 30c.c./min 的空氣，以 10 /min 的速度昇溫至所要求的溫度持溫 2 小時，冷卻至室溫轉成氫氣，靜置 10-20 分鐘在轉成氫氫混合氣。(2) 固定氫氫混合氣的流速為 30c.c./min，以 10 /min 的速度昇溫由室溫至 500 同時記錄 TCD 上所獲得的訊號。氫氣化學吸附使用文獻[5]中的實驗及計算方法計算觸媒表面能吸附氫原子的活性基數目，並推算觸媒的分散度。一般 UV-vis 分為反射式及穿透式，反射式通常測量粉末，我們以波長 200-800nm 之間的光線掃描用以分析 Pt 在觸媒表面的狀態，穿透式用以分析溶液中金屬含量，我們由文獻[6]得知 Pt 四價錯離子吸收波長為 261.8nm，我們將觸媒溶於氫氟酸中靜置三日，將觸媒表面上的白金溶出後，另以標準液製作 Pt 濃度和 UV 吸收峰的校正曲線，便可由此測定觸媒中的白金含量。

四、結果

圖三為兩觸媒載體的 B 1s 束縛能(binding energy)測量：a-BN 的束縛能位置和文獻上的 BN 位置接近，都約在 190.5ev。b-BN 略偏高約在 191.2ev，可能是仍有部分 BO 鍵殘留。反應前後以 XPS 測量載體束縛能化學位移(chemical shift)並無不同，顯示載體在 500 放熱反應下仍然穩定。表一為載體 BET 表面積測量的結果，其中以 Al₂O₃ 具最高表面積-將近 100m²/g，其次是 b-BN 約 30m²/g 最低的

是 a-BN 只有 2m²/g。表二為經由氫氣化學吸附所測得的表面分散度測定，由表中發現除了兩種 Pt/a-BN 觸媒外其餘觸媒的分散度大概都介於 18-30%，而 Pt/a-BN 或許因為表面積過小含 0.37%Pt 時分散度約 10%、含 3.7%Pt 時分散度只有 1%。反應前後的 Pt 分散度也無明顯不同。圖四、圖五、圖六為 Pt/a-BN、Pt/b-BN 及 Pt/ Al₂O₃ 三種含白金量 0.37%的觸媒對進料 640ppm 苯進行深度氧化反應測試苯轉化率對溫度的作圖，若以點火點表示觸媒活性並以 50%的苯轉化率為點火點，比較三個圖可以發現圖四、圖五轉化率隨溫度上升的曲線在點火點附近轉化率上升的速度遠較圖六中的曲線快。我們發現 Pt/a-BN 不管經過 300 氫氫混合氣前處理或者經過任何大於 300 的空氣前處理，其點火點皆在 130-140 附近。而 Pt/b-BN 除了經 300 空氣前處理後的觸媒點火點在 160-170 附近外，其餘方式前處理點火點也在 140 附近，而 Pt/ Al₂O₃ 則以經氫氫混合氣還原過的活性最佳點火點約在 170-180 ，經 500 空氣處理的則在 200 附近，經 300 或 400 空氣處理的點火點遠在 230-240 間。含 3.7%白金的 Pt/a-BN 及 Pt/b-BN 觸媒對 640ppm 苯進行深度氧化反應溫度對轉化率的曲線分佈情形與圖五幾乎一致。

圖七、圖八為 a-BN 及 b-BN 照 SEM 所得到的圖形，圖形中顯示兩者表面皆為片狀結構，其中又以 a-BN 的結構看起來比 b-BN 的結構完整。圖九為 a-BN 及 b-BN 的載體 XRD 圖譜，對照 International Centre for Diffraction Data 可確定兩者皆是以 hexagonal 方式鍵結的 BN，以 Scherrer 公式求得 a-BN 及 b-BN 兩者結晶大小分別是 53m 及 35nm。圖十為經 300 氫氫混合氣前處理過後三種含 0.37%白金觸媒的 TPR 圖譜，圖中可發現 Pt/a-BN 及 Pt/b-BN 兩種觸媒表面所吸附的氧原子在比室溫略高的溫度便能脫附和氫結合，而 Pt/ Al₂O₃ 則需要到 100 左右才可。圖十一為 3.7%Pt/a-BN 經過不同前處理後以 XPS 測量 Pt 的 4f_{7/2} 束縛能，發現經 300 氫氫

混合氣或經 400 以上空氣前處理後 3.7%Pt/a-BN 中的 Pt 4f_{7/2} 束縛能大約位於 71eV 處和 Pt 金屬狀態的 70.8eV 很接近，而經 300 空氣前處理後則位於 73.8eV，表面似乎有殘留的 Cl。經不同前處理後的 0.37%Pt/a-BN 的 Pt4f_{7/2} 束縛能的 XPS 圖譜雖不明顯但都接近 71.5eV，束縛能有比 3.7%Pt/a-BN 較偏高的趨勢。圖十二為 3.7%Pt/a-BN 粉末的反射式 UV-vis 結果，由此圖譜中發現在經 300 空氣熱處理後的 3.7%Pt/a-BN 在 270nm 附近會出現 Pt-Cl 間的電子轉移吸收峰[7]，經更高溫空氣處理或是經 300 氮氫混合氣處理的觸媒則沒有發現此吸收峰，以反射式 UV-vis 測量所有 Pt/BN 觸媒發現觸媒對 benzene 深度氧化反應點火點超過 150 的時候，皆可在其表面量測到此吸收峰。由溶液穿透式 UV-vis 所測得的觸媒前驅物經不同前處理後表面白金含量。可發現 a-BN 及 b-BN 表面雖然沒有強化學鍵協助固定白金，如-OH 基，但其與以 Al₂O₃ 為載體所製的觸媒白金損失量所差無幾，只有 3.7%Pt/a-BN 經 300 空氣熱處理時表面 Pt 有較明顯的流失。

五、討論

以 BN 為載體的觸媒，經高溫反應後，載體的結構與化學性質並無改變。由 TPR 圖譜能夠解釋白金觸媒表面所吸附的氧原子和白金間的鍵結情形，顯示以 BN 為載體的觸媒在比室溫略高溫處便有表面氧原子和氫氣反應的訊號產生，而以 Al₂O₃ 為載體的觸媒則在約 100 才會出現，推測 BN 白金觸媒表面吸附更具活性的氧原子便是其較傳統的 Pt/ Al₂O₃ 具活性的關鍵，文獻[8]中也指出白金顆粒在金屬態有最大的活性。而由 TPR 結果可推測即使在氧化環境下以 BN 為載體的 Pt 觸媒也只會與氧產生微弱的鍵結不會產生氧化物，只要溫度略微提升，氧原子就能脫附和氫分子反應，使得以 BN 為載體的 Pt 觸媒能時常保持還原的金屬狀態。觀察各觸媒溫度對苯轉化率曲線發現在點火點附近 Pt/a-BN 和 Pt/b-BN 的轉化率都在極狹窄的溫差內

急速增加到將近 100%轉化率，推測這是因為 BN 的熱傳導性質較佳，表面一旦有放熱反應發生便迅速將熱量傳出，使周圍的觸媒得到足夠的熱量也能進行反應，也使觸媒表面不易有高熱點發生。經由 BET 比表面積測量及 XRD 晶格測量測量所得到的結果顯示 a-BN 和 b-BN 的差距在於 a-BN 表面結晶度較高使得其表面積陡降，由 B1s 的 XPS 圖譜中可以發現 a-BN 表面形成完整的 B-N 鍵結，但 b-BN 表面則可以發現 B1s 的化學位移，顯示其表面仍有 B-O 鍵，氧原子可能會與 Pt 產生電子交換增加 Pt 在載體表面固定力，但同時有可能造成 Pt 原子呈現微弱的電子缺乏 (electron deficiency) 的情形。0.37%Pt/a-BN 是唯一經 300 空氣前處理點火點仍然能維持在 150 以下的觸媒，其原因在於其載體晶格中並沒有或僅有極少氧原子吸引 Pt 的電子，使 Pt 能維持在表面電子充沛(electron rich)的情形，即使其 XPS 圖譜中的 Pt4f_{7/2} 位置在 71.5 左右，但推測那是因為 Pt 顆粒較小造成的化學位移，實際上其應該還是維持還原態。圖四、圖五中得知活性較低未能在 150 內達到起火點的觸媒包括 3.7%Pt/a-BN、3.7%Pt/b-BN 和 0.37%Pt/b-BN 等以 300 空氣作為前處理的觸媒，這些觸媒皆能以反射式 UV-vis 在 260-290nm 間找到 Pt-Cl 的電子轉移吸收峰，以其餘方式處理的觸媒則沒有此吸收峰，以 XPS 量測 3.7%Pt/a-BN 的 Pt4f_{7/2} 化學位移可以發現經 400 空氣和 300 氮氫混合氣處理過的觸媒接呈現接近金屬的還原態，其中經 400 空氣熱處理的 3.7%Pt/a-BN 其表面可能仍然有氧原子化學吸附，但因化學鍵微弱沒有明顯的電子轉移所以 Pt4f_{7/2} 的束縛能仍然接近還原態，而經 300 空氣處理的 3.7%Pt/a-BN 上面的 Pt 則呈現電子缺乏的狀態，綜合 UV-vis 及 XPS 結果，我們推測 0.37%和 3.7%Pt/b-BN 經過 300 空氣處理後，因 b-BN 表面含有 B-O 鍵結，能夠吸引 Pt 的電子使帶正電的 Pt 能與 Cl 結合的更緊密，故需以致少 400 空氣或是在 300 還原氣體中才能破壞，Pt-Cl 鍵結的存在可能

是活性較差的原因。而 3.7%Pt/a-BN 經 300 空氣前處理後活性較 0.37%Pt/a-BN 差，推測可能是 a-BN 比表面積過小(2m²/g)，H₂PtCl₆ 在載體表面分散度太低彼此互相影響，而抵銷 a-BN 表面不吸引電子的效應。我們發現 0.37%Pt/a-BN 經過所有的加溫前處理表面白金的狀態都和經過氮氫混合氣處理過的狀態接近，而 3.7%Pt/a-BN 則因表面積過小降低分散度，使得其在通過 300 空氣後仍然無法將所有的 H₂PtCl₆ 裂解，需至 400 附近，故其 UV-vis 的吸收圖譜便和經過其他熱處理的不同。而觸媒與載體交互作用力降低較擔心發生的便是白金燒結及流失的現象，由氫化學吸附及穿透式溶液 UV-vis 結果得知白金流失的情形並沒有特別顯著，而 Pt/a-BN 雖然因為表面積過小，經反應後有微弱的燒結情形發生，而 Pt/b-BN 可能是因為表面積高於 Pt/a-BN 且表面仍然含有少量化學固定基，並沒有觀測到 Pt 的燒結現象。

六、結論

傳統使用的 Pt/ Al₂O₃ 和本研究中使用的 Pt/BN 最大的差異便在於 Pt/BN 表面上因為觸媒與載體作用力較小，所以 Pt 在其表面較容易維持更具活性的金屬態，不僅提供較具活性的氧原子也使觸媒表面白金較不易為氯所毒化，在對苯的深度氧化反應測試時便可看出明顯的差距。而觸媒與載體作用力只要適度的降低便可提高觸媒活性且不會發生顯著的觸媒燒結現象。載體熱傳導性提高在本研究中並沒有發現對活性有明顯貢獻處。

參考文獻

- 1.潘仁偉,揮發性有機物在 Pt/BN 觸媒上之深度氧化,八十八學年度台大化工所碩士學位論文
- 2.Alkoy, Sedat, Cetin Toy, Turgay Gonul, and Adnan Tekin, J. European Ceramic Society 17(1997)1415-1422
- 3.Hu, Jun-Qing, Qing-Yi Lu, Kai-Bin Tang, Shu-Hong Yu, Yi-Tai Qian, Gui-En Zhou, Xian-Ming Liu, and Jian-Xin Wu, J. Solid State Chemistry 148,325-328(1999)

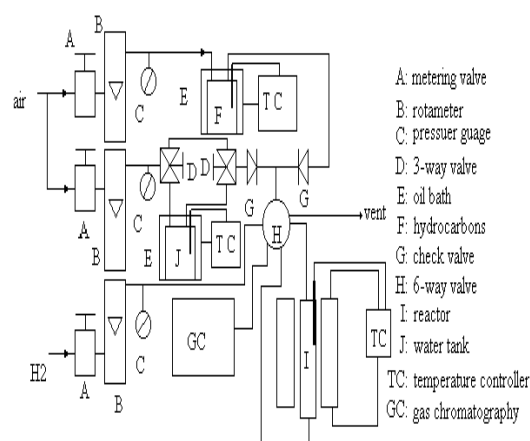
- 4.United States Patent: Patent Number 5332629
- 5.Hubacek, Milan, Masanori Ueki, Tadao Sato, and Vlastimil Brozek, Thermochemica Acta 282/283(1996)359-367
- 6.Yang, Chau-Hwa, and James G. Goodwin, JR., J. of Catalysis 78,182-187(1982)
7. Lietz, G., H. Lieske, H. Spindler, W. Hanke, J. Volter, J. of Catalysis 81,17-25(1983)
- 8.Volter, J. , G. Leitz, H. Spindler, and H. Lieske, J. of Catalysis 104,375-380(1987)

表一：載體比表面積

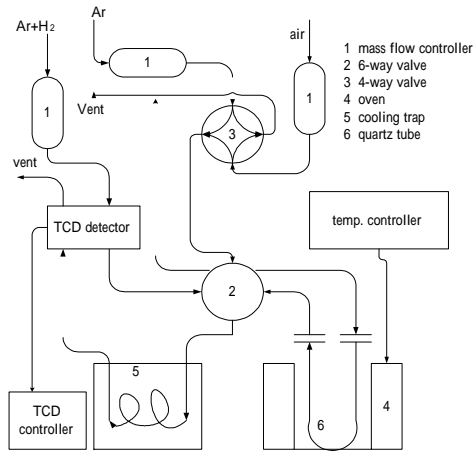
Support	Specific surface (m ² /g)
a-BN	2
b-BN	30
Al ₂ O ₃	100

表二：Pt 在載體上的分散度

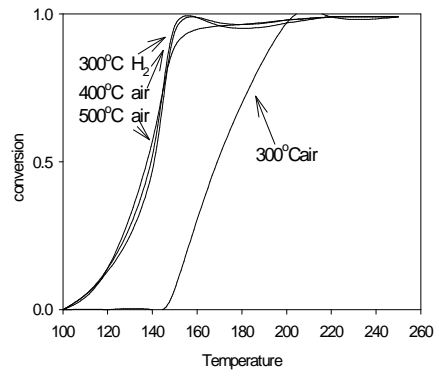
Catalysts	before reaction(%)	after reaction(%)
0.37%Pt/ Al ₂ O ₃	29	30
0.37%Pt/a-BN	10	5
0.37%Pt/b-BN	19	18
3.7%Pt/a-BN	1	
3.7%Pt/b-BN	18	



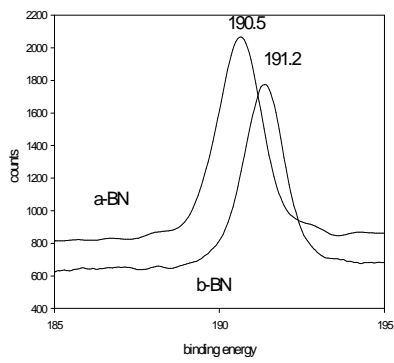
圖一：benzene 深度氧化反應裝置圖



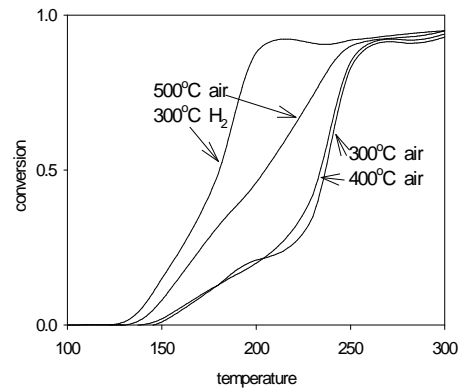
圖二：TPR 裝置



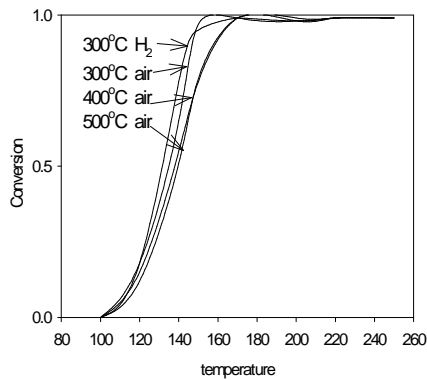
圖五：0.37%Pt/b-BN 對苯的深度氧化



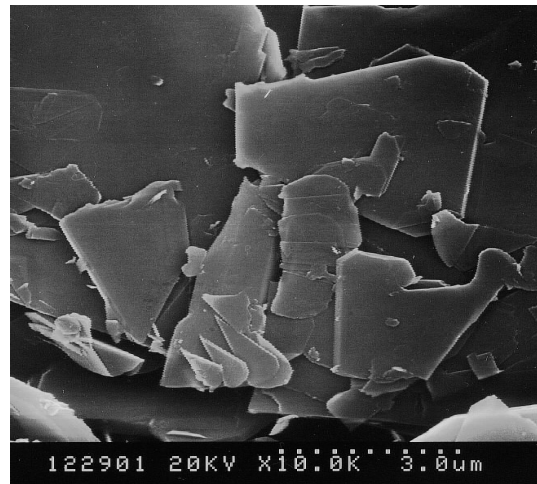
圖三：B 1S 束縛能



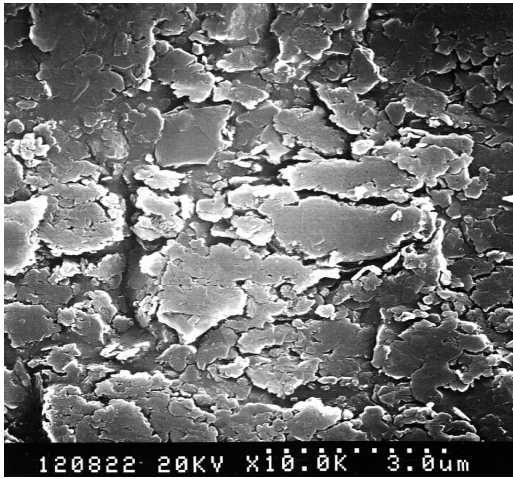
圖六：0.37%Pt/b-BN 對苯的深度氧化



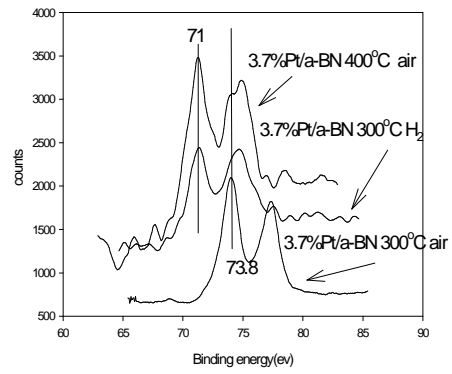
圖四：0.37%Pt/a-BN 對苯的深度氧化



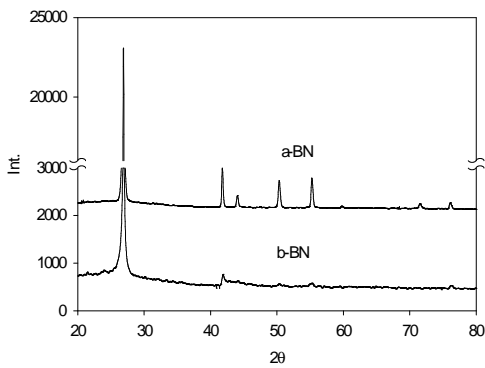
圖七：a-BN 放大 10000 倍 SEM 照片



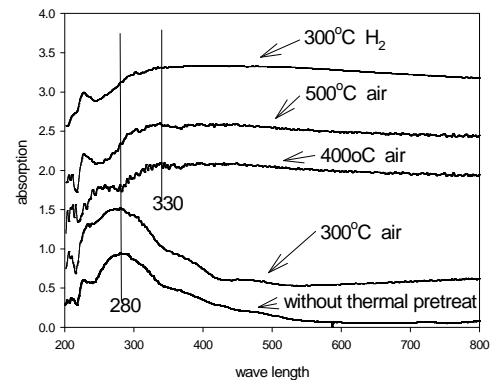
圖八：b-BN 放大 10000 倍 SEM 照片



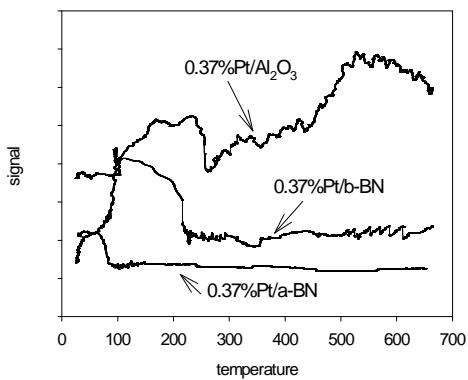
圖十一：3.7%Pt/a-bn 的 Pt4f7/2



圖九：a-BN 和 b-BN 的 XRD 圖譜



圖十二：3.7%Pt/a-BN 的 UV-vis 吸收圖譜



圖十：三種不同載體表面 Pt 的氧吸附 TPR