

奈米金觸媒的尺寸效應

塊材的金是惰性金屬，可是在氧化物擔體上的金粒子，當直徑小於 5 奈米時，便展現極佳的催化能力。

■ 羅夢凡

科技發展到足以觀測與操控物質的奈米結構以來，人們便對奈米尺度的材料特性展開大量的研究。在奈米尺度，發現了很多迥異於巨觀材料的物理化學特性。這些隨著材料尺度演變的特性，包含導電性、磁性、光學特性、力學特性等。其中最引人入勝的，就是奈米材料的催化特性，奈米金觸媒是最具代表性的發現。

金奈米粒子

觸媒的發現與使用已超過 150 年，德國化學家奧斯特佛德（Wilhelm Ostwald）為觸媒提出了至今最廣為接受的定義：觸媒可以加速化學反應的進行，卻不會成為最終產物的一部分。也就是說，觸媒可與反應分子形成某種中間產物，以提供另一個快速的反應途徑，而最後可以回復到原來的狀態。



觸媒的使用量遠超過想像，單就汽車與石化相關產業所使用的觸媒，全球市場需求每年就超過千億美元，並且快速增加中。（圖片來源：種子發）

在奈米尺度，發現了很多迥異於巨觀材料的物理化學特性。其中最引人入勝的，就是奈米材料的催化特性，奈米金觸媒是最具代表性的發現。

現今觸媒的運用非常廣泛。石化工業中諸多製程與處理的關鍵步驟需要觸媒；半導體產業的製程需要觸媒；在環境保護領域，眾多污染物的處理，像是汽車與工廠廢氣，需要觸媒；新能源的發展，如燃料電池中，也需要觸媒催化燃料的氧化反應以產生電能。觸媒的使用量遠超過想像，單就汽車與石化相關產業所使用的觸媒，全球市場需求每年就超過千億美元，並且快速增加中。了解觸媒機制，設計新的觸媒，讓觸媒發揮最佳功能，便成為科學家的重要課題。

催化作用可概分為同相催化與異相催化，用來標示觸媒與反應物質是否在同一相，例如氣相或液相。其中，以固態觸媒與氣態或液態分子反應的異相催化占最大的比重。諸多固態觸媒是由擔體及其上的金屬微粒所組成。

早期觸媒的發展比較像鍊金術，雖然對基本的機制及細節不甚了解，但透過嘗試與各種配方的調製，還是大有進展，像是較為人所熟知，20世紀初用來製造氨的哈伯法（Haber-Bosch process）。哈伯（Fritz Haber，1909年）及其後的波許（Carl Bosch，1913年）發展出以鐵為主並摻雜其他金屬的觸媒，當加熱的氮與氫通過這些觸媒時便形成氨。

20世紀中葉，真空技術成熟，各式表面科學技術的發明與顯微術的發展，對觸媒的了解與製造開始進入新的里程。在 10^{-10} 托耳的真空下（分子密度約為大氣的 $1/10^{13}$ ），材料表面可以避免被吸附分子污染，維持乾淨的狀態達數小時之久。科學家可以開始研究表面的電子、原子結構，以及各類分子在表面上的行為。一般認為，固態觸媒的催化反應主要發生在擔體的金屬微粒上，表面科學家便研究各類反應分

子在金屬表面上的行為，模擬催化過程以了解整個催化機制。

這樣的研究簡化了真實觸媒的複雜度，稱為模型系統研究。它排除了真實觸媒在結構、形貌、組成成分上的不確定性，釐清催化過程及每個步驟所扮演的角色，更深入了解催化性質與表面原子及電子結構的關聯。例如，長久以來使用的固態觸媒上的金屬微粒，是過渡元素金屬，而其所以擁有較佳的催化性質，與過渡金屬元素的d軌域電子所形成的能帶息息相關。

這樣的模型系統研究，在過去四、五十年間獲得很多的成果，讓我們對催化機制的了解達到原子尺度甚至電子尺度的層次。2007年的諾貝爾化學獎頒給德國的厄托（Gerhard Ertl），便是表彰他在這個領域的重大進展。但是，使用金屬單晶的模型系統研究並未發現金粒子的催化尺寸效應。

另一個研究方向便是持續探索真實觸媒。除了各式能譜與合成技術的進步外，穿透式電子顯微術的發展讓我們可以觀察擔體上金屬微粒的大小，近年來更達到原子解析度。

因此，20世紀80年代末到90年代日本科學家春田正毅（Masatake Haruta）便利用合成技術控制擔體上金微粒的大小，針對不同尺寸的金微粒展開一系列的催化反應研究。這個過渡金屬周期表末端的元素，長久以來被認為是惰性金屬，不具備催化活性。

春田的研究發現，在氧化物擔體上的金顆粒，當直徑小於5奈米時，顯現相當好的催化能力，可催化如一氧化碳的氧化、碳氫化合物的部分氧化或完全氧化、碳化物的氫化，以及氮氧化物的還原等反應。對不同的反應，其催化能力也隨直徑大小而改變（都在5奈米以下），這些成果呈現了金的觸媒性質具有明顯的尺寸效應。長久以來認為

觸媒性質主要包含催化能力與反應選擇性，金奈米粒子的這兩種觸媒性質都呈現明顯的尺寸效應。

金屬表面積愈大，可反應面積愈大，催化效果愈好的刻板觀念也因此而打破了。春田的研究也發現，氧化物擔體以及奈米金屬粒子與氧化物擔體的交互作用在催化性質上也扮演重要角色。

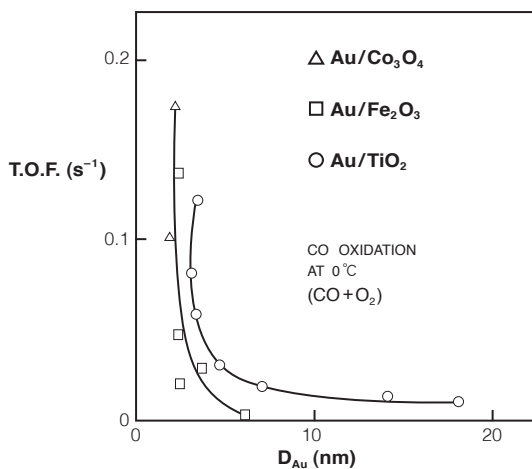
尺寸效應

觸媒性質主要包含催化能力與反應選擇性，金奈米粒子的這兩種觸媒性質都呈現明顯的尺寸效應，分別舉一個例子來說明。

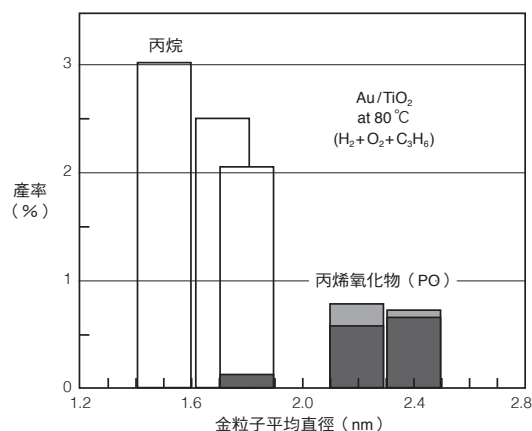
一氧化碳在金奈米觸媒上的低溫氧化，是催化能力隨著尺寸變化最著名的例子。一氧化碳通常由以碳為主的燃料燃燒不完全所產生的，如汽車引擎產生的一氧化碳。一氧化碳有相當高的毒性，因此希望排放到大氣之前能氧化成二氧化碳。這個催化反應對環境及人身的保護非常重要。

研究顯示二氧化碳產率隨著氧化物擔體上金粒子的直徑而變，這裡指的產率是金粒子上每個反應基座每秒的產量，與金粒子表面積大小無關，可代表金粒子的反應能力。實驗時，反應氣體是一氧化碳及氧氣，反應溫度是攝氏0度，發現金粒子在直徑大於5奈米時不具反應能力，小於5奈米時，反應能力急遽上升，在三種不同的擔體上都呈現一樣的趨勢。這麼清楚的尺寸效應迥異於一般的觸媒，在當年吸引了諸多科學家的目光。

反應選擇性較著名的例子是丙烯與氫氣、氧氣共存的反應。丙烯可被催化而與氫氣反應形成丙烷，也可與氧氣反應形成二氧化碳及丙烯氧化物。春田的團隊發現，氧化鈦擔體上的金粒子在直徑5奈米以下時，具



氧化物擔體上金奈米粒子對一氧化碳氧化的催化能力隨金奈米粒子的直徑變化。圖中不同的符號代表金粒子在氧化鈷、氧化鐵、氧化鈦等不同的氧化物擔體上，反應氣體是一氧化碳及氧氣，反應溫度是攝氏零度。縱軸是二氧化碳每秒每個反應基座的產量，橫軸是奈米粒子的直徑，單位是奈米。（圖片來源：Masatake Haruta, *Catalysis Today*, 1997, 36, 153-166）。



氧化鈦擔體上金奈米粒子對丙烯催化產生選擇性氫化與選擇性氧化。反應氣體是丙烯、氧氣與氫氣，反應溫度是攝氏80度。縱軸是產物百分比，白色長條是氫化產物丙烷，灰色長條是氧化產物二氧化碳及丙烯氧化物；橫軸是奈米粒子的直徑，單位是奈米。（圖片來源：Masatake Haruta, *Catalysis Today*, 1997, 36, 153-166）

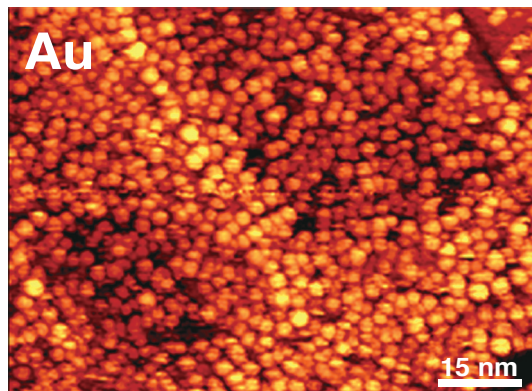
有催化丙烯與氫氣或氧氣反應的能力。然而，當直徑大於 2 奈米時，主要產物是二氧化碳及丙烯氧化物，顯示主要反應是氧化。當直徑小於 2 奈米時，主要產物是丙烷，顯示主要反應變成氫化。這意味著，只要調控金奈米粒子的尺寸，便能催化不同的反應，而不需使用其他金屬的觸媒。

尺寸效應的起源

金奈米粒子催化尺寸效應的發現，引起觸媒與表面科學界的重視，因為這個發現讓我們可以只要透過操控金屬奈米粒子的大小，就能調控反應速率和反應選擇性。這在觸媒的製造與應用上會有革命性的影響，也暗示著我們對觸媒與催化機制的了解不足。因此，尋找金奈米粒子尺寸效應的起源便很重要，其答案將讓我們設計出更完美、效能更高的理想觸媒。

要尋找答案，最可能的策略便是簡化複雜度及嚴格掌控條件的模型系統。這樣的模型系統不再是單晶表面，而是氧化物單晶或是氧化物薄膜上的金奈米粒子。最簡單卻最重要的一氧化碳氧化，被選為了解這個效應的反應過程。過去 20 年來，諸多的表面科學家及理論學家對這方面的研究很有貢獻，但真相仍未清楚。

春田跟部分觸媒專家認為，一氧化碳氧化的反應位置在金粒子與氧化擔體的界面原子上，當金粒子直徑縮小時，界面原子的總數增加，因此反應率上升。也有理論學家認為，金奈米粒子側邊台階上的原子是主要原因，這些原子的鍵結並未飽和，更能夠吸附反應分子進行反應。



模擬金奈米觸媒的模型系統，氧化鋁薄膜上金奈米粒子的掃描探針顯微術影像。氧化鋁薄膜約 0.5 奈米厚，成長在鎳鋁合金單晶面上，這種厚度的氧化鋁薄膜可避免使用電子相關探測技術所造成的充電效應。

美國表面科學家古曼 (W. Goodman) 則發現，金奈米粒子在直徑 3 奈米，厚度是兩個原子層時，對一氧化碳氧化具有最佳的催化能力。這個尺寸的金奈米粒子恰好由金屬性過渡到非金屬性，因此認為金奈米粒子的催化特性起因於與金奈米粒子厚度有關的量子尺寸效應。

古曼更進一步在氧化鈦薄膜上成長單層原子與雙層原子的金薄膜，證實雙層原子結構的催化活性的確遠高於單層原子結構。另有一派的說法認為金奈米粒子的催化能力，來自於由氧化擔體移轉過來的電子。他們發現，8 顆金原子以上所組成的金奈米粒子能從氧化擔體上吸取一個額外的關鍵電子，這額外的電子能夠協助斷開參與反應的氧分子鍵形成氧原子，以促成一氧化碳氧化。

金奈米粒子催化尺寸效應的發現，引起觸媒與表面科學界的重視，因為只要透過操控金屬奈米粒子的大小，就能調控反應速率和反應選擇性。

這些研究並未達到共識，但這些模型並未互相衝突。有些知名的表面科學家甚至懷疑其實有兩到三個機制同時發生作用，造成我們看到的尺寸效應。

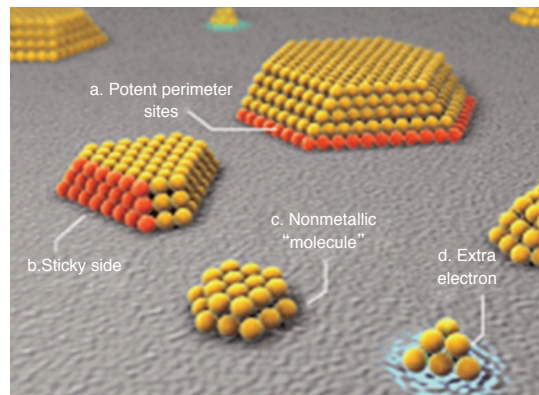
面臨的挑戰

金奈米觸媒的發現，除了啟發對催化基本機制的研究外，其實際應用也受到廣泛的探討。

現在日本的廁所裡已經開始使用金奈米觸媒去除異味，也預期它可以當做一氧化碳的感應器，並能參與燃料電池的工作，使一氧化碳氧化，降低一氧化碳對燃料反應的干擾。國際觸媒公司也正認真研究金奈米觸媒的各種工業用途。

這些應用所面臨的最大挑戰，在於在加溫的狀態下，以及暴露在各類的反應氣體下，擔體上的金奈米粒子會傾向於聚集形成尺寸更大的奈米粒子。這種聚集的現象普見於各類的金屬觸媒，這是奈米金屬粒子天生的傾向。這種聚集會造成表面積變小，降低催化產率。但對金奈米粒子而言，情況大不相同，因為它的催化性質來自於這特別的奈米尺寸，一旦因聚集改變了這尺寸，金奈米粒子的催化能力會完全消失。

因此，應用金奈米觸媒首要之務便是克服反應中金奈米粒子的聚集現象。研究各式擔體與金奈米粒子的交互作用，發展



金奈米粒子催化尺寸效應起源的 4 個模型，由圖上方的粒子依逆時針方向是：a. 反應位置在金粒子與氧化擔體的界面原子、b. 金奈米粒子側邊台階上的原子能夠吸附反應分子進行反應、c. 與金奈米粒子厚度有關的量子尺寸效應，以及 d. 金奈米粒子從氧化擔體上吸取一個額外的關鍵電子以促成一氧化碳氧化。（圖片來源：Alexis T. Bell, *Science*, 2003, **299**, 1688）

各式的技術以增強交互作用來對抗聚集現象，便成為重要的課題。

不論是尋找金奈米粒子尺寸效應的起源，或是應用金奈米觸媒的研究都未臻完善。但這樣的不完美令科學家的熱情更加沸騰，因為不完美中總存在著讓科學家嚮往的未知。

羅夢凡
中央大學物理系