

## 知識天地

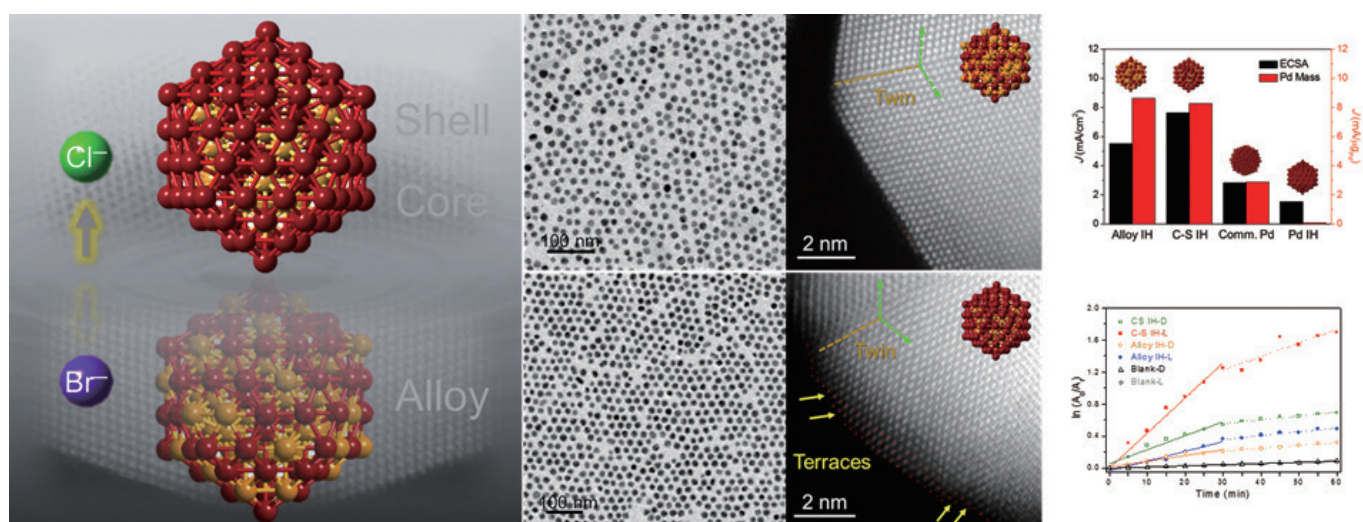
### 雙金屬奈米觸媒之結構精控—離子開關的運用

郭謹陞博士、郭俊宏助研究員 (化學研究所)

眾多的貴金屬奈米觸媒如鉑或鈀，雖具有顯著的催化活性，但其化學穩定性往往是比較差的。為了提升穩定性並同時達到更好的催化效果，貴金屬常與其他金屬元素結合來使用，其原理為藉由第二種金屬的混雜產生電子組態的影響效應，改變原本貴金屬表面之d軌域結構，以達到與反應物分子作用的最佳態(electronic effect)。此外，不同金屬物種間存在著晶格常數的差異，此差異亦影響貴金屬的電子結構與表面活性區的表現(strain effect)。前述兩種效應主要產生於貴金屬表面原子配位環境改變及晶體結構的彈性形變，然而雙金屬結構中若包含其中一種金屬為金、銀或銅時，則存在著吸收電磁能量以轉換成催化所需能量之特性，主因為金銀銅三種金屬在達到奈米尺度時，會產生所謂的定域性表面電漿共振，此共振來自於吸收可見光的能量後產生電子雲的規則振動，進而傳遞增進催化能力的能量。目前在眾多的這類例子中，金鈀雙金屬奈米觸媒是較為人感興趣且較穩定的組合。金鈀的雙金屬奈米晶格不僅具有相互增益的電子混成效應，金與鈀之間的晶格差異產生了明顯的張力效應，導致原本鈀奈米結構之表面d軌域態改變，進而影響其特性。金鈀雙金屬觸媒常被用來增進產氫與有機合成之效率。

一般來說，面心立方的殼核二十面體結構相對於其他形態具有較顯著的高活性表現，因為在二十面體中的30個孿晶邊界(twin boundary)產生了高晶格張力，且二十個{111}晶面的表面對於多數的反應物較為活潑。雖然此二十面體之奈米晶格結構具有極佳的催化表現，但就現有文獻上的合成技術而言，對於實現量化、優化成本效益、符合綠色化學原則與原子尺度的結構精控，仍是個極大的挑戰。本研究團隊針對此問題進行研究，於去年發表了一步水相合成法，藉由在同時還原金與鈀鹽化合物的過程中，調整氯、溴離子的添加濃度比例，即所謂的離子開關，以控制高單分散性的金鈀合金與外層披覆超薄鈀殼(小於2奈米)的金鈀核殼結構之生成。[1]整個研究工作的內容，包括晶體結構的鑑定，表面原子結構的解析，以及反應速率的量測，是由本研究團隊、國家同步輻射中心與美國橡樹嶺國家實驗室的奈米相材料科學中心的共同合作結晶。一步水相合成的約略作法為將金與鈀的前驅物 $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ ，與離子型的界面活性劑cetyltrimethylammonium chloride (CTAC)、cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)和檸檬酸鈉(sodium citrate)共同混合在一密閉的玻璃反應器內，置於烘箱中加熱至 $90^\circ\text{C}$ ，維持反應16小時。選用檸檬酸鈉的原因是由於其對貴重金屬具有較弱的還原強度，可促進具有熱力學穩定的二十面體結構之生成，而如何選擇性的製備金鈀的合金或核殼二十面體，決定關鍵步驟在調控溴/氯的濃度比例開關，也就是調整界面活性劑CTAB與CTAC的比例。當氯離子存在濃度相對溴高時，金與鈀的前驅物 $\text{HAuCl}_4$ 與 $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ 的還原速率產生了極大的差異，導致金鹽快速被還原成核，而鈀鹽緩慢還原且沉積在高成份金核的表面而形成僅幾個原子層的殼；反之， $\text{HAuBr}_4$ 與 $\text{H}_2\text{PdBr}_4$ 還原速率並無明顯差異而導致最後合金的生成。值得注意的是，經由測試數種不同的界面活性劑CTAB與CTAC之比例，均勻合金及核殼粒子的生成需在特定的比例範圍。僅添加CTAB時，奈米觸媒雖可形成二十面體之結構，但顆粒大小不均、均一性較差，且無觀察到外殼的形成；當純添加CTAC時，奈米觸媒明確形成核殼結構，但卻具有多樣化之形狀，例如三角片狀。而當添加CTAB與CTAC相等比例時，奈米晶格形成二十面體結構，但無外殼的形成，晶格彼此間具有高一致性。從這些試驗結果可知，導致此差異的原因是由於過多的溴離子與氯離子會主導奈米觸媒的塑形。[2]

將金鈀合金和殼核二十面體觸媒應用於乙醇電氧化和對硝基苯酚還原反應，可發現在乙醇電氧化反應中，與單純的鈀二十面體結構和市售的鈀催化劑比較，金鈀雙金屬的合金與殼核二十面體結構的催化劑皆展現出較高的電化學活性表面面積與單位質量所產生之活性。過去的研究亦指出金鈀結合的奈米觸媒可增強乙醇電氧化，因為加入金所產生的電子、晶格張力與配位效應，使得鈀的d軌域能態的中心上移，因而增強觸媒的表面對乙醇分子的適性。[3] 此外，金鈀核殼二十面體觸媒除了擁有上述之效應外，其表面批覆具階梯狀原子缺陷的超薄鈀殼亦提供多數的高活性區。在觸媒對硝基苯酚還原為對胺基苯酚之反應中，金鈀合金與核殼二十面體觸媒皆展現與光照相關的活性表現特性，因為在可見光的照射條件下，反應速率明顯高於未照光的組別。造成此結果的原因即為金的定域性表面電漿共振效應捕捉了可見光能量，進而部份地將該能量轉移至反應中。就結論而言，我們深信由於這種簡單的一步水相合成法的開發，以及離子濃度開關的運用，將對於奈米科學的基礎研究亦或是生產應用產生顯著的正面影響力。



參考文獻：

[ 1 ] Hsu, S.-C.; Chuang, Y.-C.; Sneed, B. T.; Cullen, D. A.; Chiu, T.-W.; Kuo, C.-H. Turning the Halide Switch in the Synthesis of Au-Pd Alloy and Core-Shell Nanoicosahedra with Terraced Shells: Performance in Electrochemical and Plasmon-Enhanced Catalysis. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 5514-5520.

[ 2 ] Lohse, S. E.; Burrows, N. D.; Scarabelli, L.; Liz-Marzán, L. M.; Murphy, C. J. Anisotropic Noble Metal Nanocrystal Growth: The Role of Halides. *J. Chem. Mater.* **2014**, *26*, 34-43.

[ 3 ] Meng, H.; Zeng, D.; Xie, F. Recent development of Pd-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Catalysts* **2015**, *5*, 1221-1274.