

催化反應與表面科學

異相催化過程可以想像主要是反應分子與觸媒表面的交互作用，立足於這個想法，表面科學便可對了解催化機制有所貢獻。

■ 羅夢凡

2007年的諾貝爾化學獎頒發給德國科學家厄托（Gerhard Ertl），表彰他在氣固兩態界面（gas-solid interface）分子反應的研究成就。厄托是歐洲名重一時的表面科學家，在退休前主掌傅利茲哈伯研究中心（Fritz Haber Institute of Max Planck Society）的物理化學部門，這是一個以研究表面化學反應為職志的表面科學重鎮。厄托的研究工作能獲得瑞典皇家學院諾貝爾獎委員會的青睞，便在於表面科學與催化作用（catalysis）密切相關。

催化作用與表面科學

觸媒（catalyst）的發現和使用已超過150年，一個最廣為接受的定義是由德國化學家奧斯特佛德（Wilhelm Ostwald）所提出—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，觸媒可和反應分子形成某些中間產物，以提供另一個快速的反應途徑，而最後可以全身而退。

今日觸媒的運用非常廣泛。在石化工業中，關鍵步驟常需要觸媒；半導體產業的製程需要觸媒；環境保護科學裡，像是汽車和工廠廢氣中眾多污染物的處理需要觸媒；新能源的發展，例如燃料電池，也需要觸媒催化燃料進行反應以產生電能；甚至生物系統中的酶（enzyme）也是一種觸媒，催化生物體內反應的進行。現代的生活很難脫離觸媒，了解觸媒的機制，設計新的觸媒，讓觸媒的功能發揮到極致，便成為科學家的一項重要任務。

獲頒2007年諾貝爾化學獎的德國科學家厄托，他的研究工作和催化作用及表面科學密切相關。

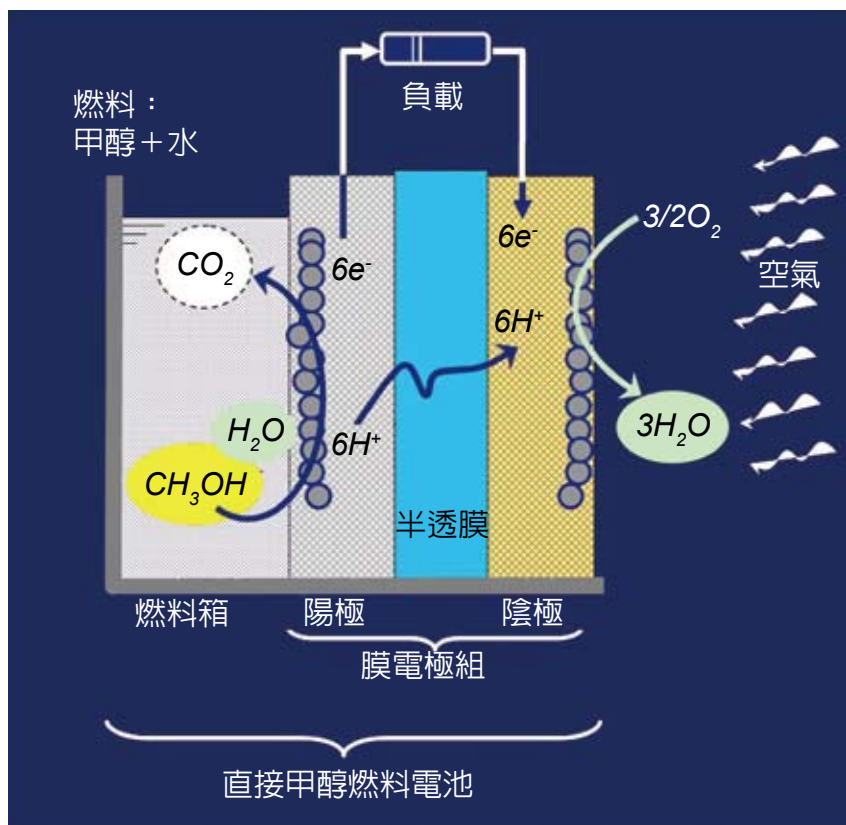
今日觸媒的運用非常廣泛。

在石化工業中，關鍵步驟常需要觸媒，半導體產業的製程需要觸媒，甚至生物系統中的酶也是一種觸媒。

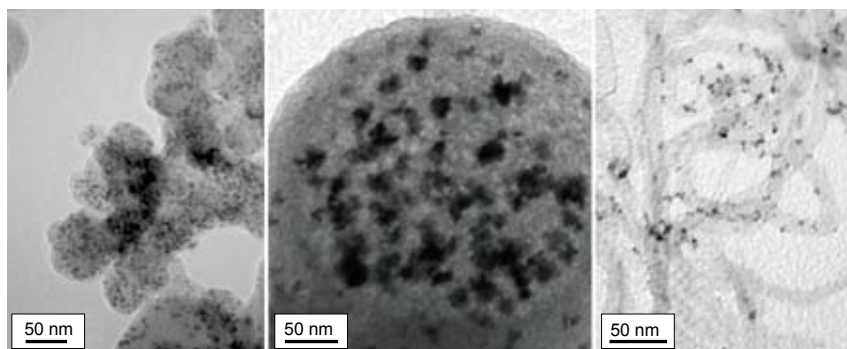
催化作用可概分為同相催化和異相催化二類，用來標示觸媒和反應物質是否存在於同一相中，例如氣相或液相。其中，以固態觸媒和氣態或液態分子反應的異相催化占最大的比重。以經濟規模來看，單就汽車以及石化相關產業所使用的固態觸媒的全球市場，每年就超過千億美元，並且快速增加中。這樣的異相催化過程可以想像主要是反應分子和觸媒表面的交互作用，基於這個想法，表面科學便可對了解催化機制有所貢獻。

早期觸媒的發展比較像鍊金術或烹飪，雖然對基本的機制和細節不甚了解，但透過嘗試以及各種配方的調製，還是大有進展。像是較為人所熟知，20世紀初用來製造氨氣的哈伯法。

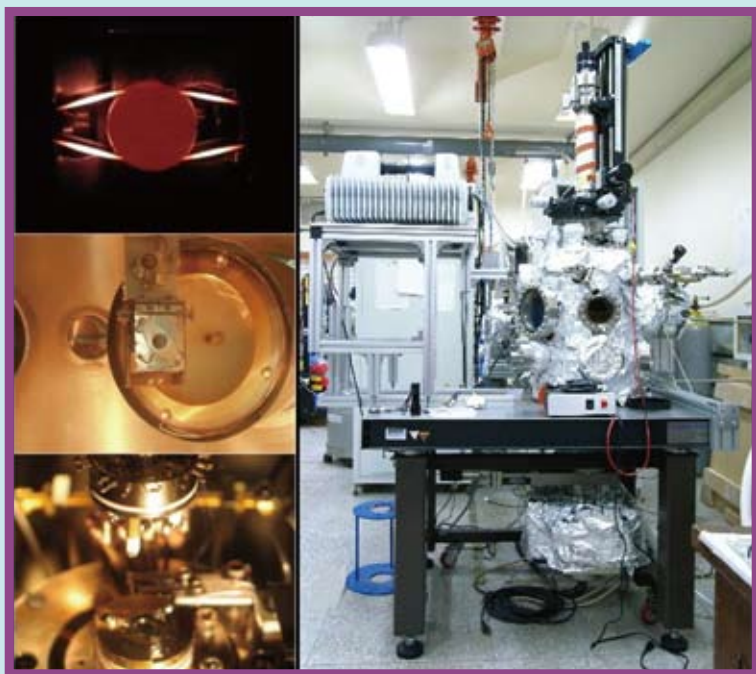
到20世紀中葉，超高真空技術成熟，科學家可以在實驗室輕易地達到 10^{-10} 托耳（torr）的真空，其空間中分子密度約



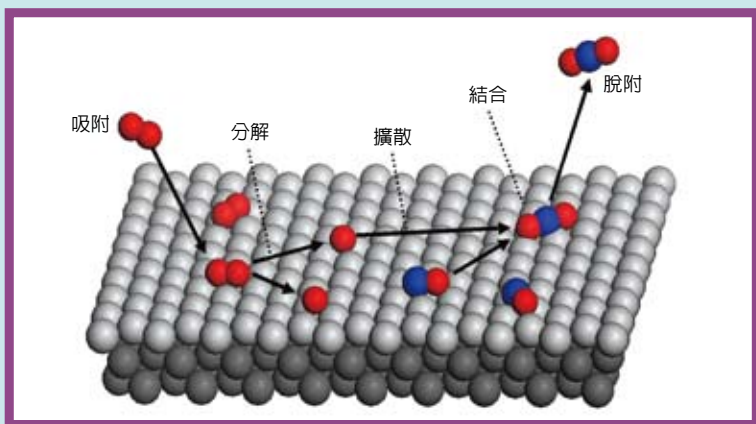
● 直接甲醇燃料電池的工作原理。甲醇（ CH_3OH ）和水（ H_2O ）在陽極被催化發生反應，生成二氧化碳、氫離子（ H^+ ）和電子（ e^- ）。電子流過電路產生電流，而氫離子穿越半透膜到陰極，透過陰極觸媒和氧及電子反應，產生無污染的水。



● 直接甲醇燃料電池常以吸附鉑－銠合金的碳材為電極。圖中是吸附鉑－銠合金（黑色部分）的碳黑（左）、中孔碳（中）及奈米碳管（右）的穿透式電子顯微鏡（TEM）影像。（圖片來源：翁鴻山）



● 圖右是一超高真空系統；圖左上是超高真空系統內加熱中的樣品；圖左中是超高真空系統內常用的樣品座，後方是一低能電子繞射儀；圖左下是超高真空掃描探針顯微鏡（scanning tunneling microscope）內的樣品座，上方是探針座。

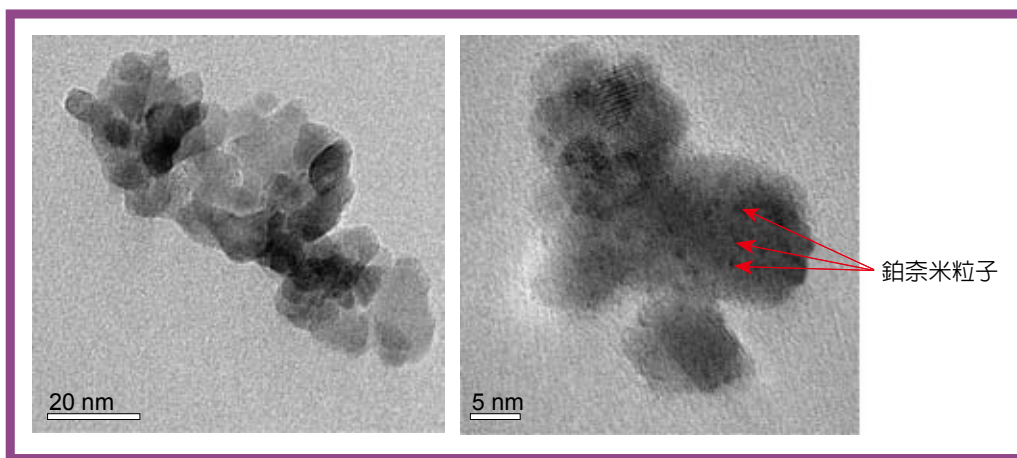


● 在單晶模型系統中和催化作用相關的幾個重要過程

為大氣的 10^{13} 分之一，人類對觸媒機制的認識開始進入一個新的里程。在 10^{-10} 托耳真空下，材料表面可避免被吸附分子污染，而能維持乾淨的表面達數小時之久，真正原子尺度的表面科學於焉展開。科學家可以開始研究表面的電子、原子結構，薄膜成長，以及各類分子在表面上的行為。

表面科學中針對各類分子吸附在金屬表面，特別是在過渡元素金屬表面上的研究，便是用來了解催化過程的模型系統研究。所謂模型系統研究，是針對複雜的研究對象，簡化它的複雜度而進行的模擬研究，是基礎科學研究常採用的手段。諸多固態觸媒是由擔體和它表面上的奈米級金屬微粒所組成的，一般認為催化反應發生的位置就在這奈米金屬上，最簡化的模型系統便是反應分子吸附在金屬單晶表面上。

單晶指的是結構均勻一致的晶體，因此它的表面結構也具均勻一致的特性。這樣的模型系統可以排除真



● 以二氧化銦為擔體（左）的表面上吸附鉑奈米粒子（右）的TEM影像。（圖片來源：翁鴻山）

對這樣廣為使用的觸媒的催化機制，一直到1970年代都有一個懸而未決的問題——到底吸附在觸媒表面上的氮分子是直接和氫反應，還是先分解成氮原子再進行反應？厄托在1970年代中期決定回應這個問題。

實觸媒在結構、形貌、組成成分的不確定性，因而可釐清催化過程和每個步驟所扮演的角色，包括吸附、分子的分解、解離分子的鍵結和新分子的形成，以及最後的脫附。更深入的，可以知道分子在單晶表面上吸附的位置，吸附鍵結的特性，吸附分子的排列，甚至以電子結構的層級詮釋吸附分子和表面的交互作用。厄托的研究便是奠基於這樣的思維，期望以表面科學的研究促進人類對催化作用的了解。

懸而未決的問題

厄托最有名氣的研究，大概要屬釐清哈伯法製氨的詳細機

制，以及弄清楚一氧化碳在過渡元素金屬上的氧化過程。這兩部分的研究也是以表面科學技術研究催化反應的經典佳作。

哈伯法是利用空氣中的氮和氫來製氨，困難之處在於氮是惰性氣體，要讓反應進行，需要打斷連接兩個氮原子的參鍵，而這鍵結是最強的化學鍵結之一，很少有簡單的化學反應能把它打斷。哈伯（1909年）和波許（Bosch, 1913年）發展出以鐵為主並摻雜其他金屬的觸媒，當加熱的氮和氫通過這觸媒便形成氨。這些氨大部分被製成肥料，至今全球每年仍有1億5千萬公噸的產量。

厄托的構想是先使表面吸附氮原子，並讓表面的溫度維持在400K（攝氏127度）和600K（攝氏327度）之間。在這溫度範圍內，吸附的氮原子沒有足夠的能量在表面上找到其他的氮原子形成氮分子並脫附，而其他和反應有關的分子都能夠脫附。在這種情況下，如果和氫反應的是氮分子，表面氮原子的濃度就不會隨著真空腔內氫分子的氣壓而改變，因為氮原子無法和氫反應而脫附；反之，氮原子的濃度會隨著氫分子的氣壓增加而下降。

厄托的實驗證明了在哈伯法的催化過程中，氫是和氮原子而不是氮分子反應。除此之外，哈

伯法催化機制的各部細節也透過表面科學技術而逐一釐清。

以模型系統研究催化的典範

一氧化碳在過渡元素金屬上的氧化作用，是表面科學家以模型系統研究催化反應的代表作。一氧化碳通常是由以碳為主的燃料不完全燃燒所產生的，例如汽車引擎所產生的一氧化碳。一氧化碳有相當高的毒性，因此希望排放到大氣之前，能把它氧化成二氧化碳，這個催化反應對環境保護非常重要。

從純粹科學的角度來看，一氧化碳和氧都是簡單的分子，科學家有機會巨細靡遺地了解這個系統，讓它變成以模型系統研究催化反應的典範。因此，有關這方面的研究報告非常豐富，包括一氧化碳和氧原子在各種過渡元素金屬，例如鉑（platinum, Pt）表面上的吸附、結構特徵，以及反應過程。這個催化反應基本上是氧分子在表面上分解為氧原子，然後和吸附在表面上的一氧化碳

結合，形成二氧化碳並且脫附。

在1970年代，人們發現鉑催化的一氧化碳氧化有一個奇怪的現象—反應速率忽快忽慢，好像隨著時間震盪。厄托在模型系統的單晶表面重現了這個反應速率震盪行為，並且發現這古怪的行為出現在Pt(100)表面，卻不會發生在Pt(111)表面（(100)或(111)符號用來標示鉑單晶的特定晶面）。

厄托認為這個震盪行為起因於吸附的一氧化碳和氧原子改變了Pt(100)表面的重構。表面重構通常是為了降低表面能量（或張力），表面原子重新排列成異於塊材的表面結構。這樣的結構可以由吸附物所引發，也可被吸附物所消弭而恢復成和塊材一樣的結構。

在Pt(100)乾淨的表面就有重構發生，而吸附在Pt(100)表面上的一氧化碳或氧原子都能消弭重構。不同之處在於一氧化碳能很輕易地吸附在重構表面上（高吸附率），但氧分子卻不能（低吸附率）。因此，起始的反應速

率不高，因為僅一氧化碳能吸附。當有足夠多的一氧化碳吸附並消弭重構時，氧分子便開始吸附並分解為氧原子，氧原子和一氧化碳反應形成二氧化碳，這時反應速率變大。

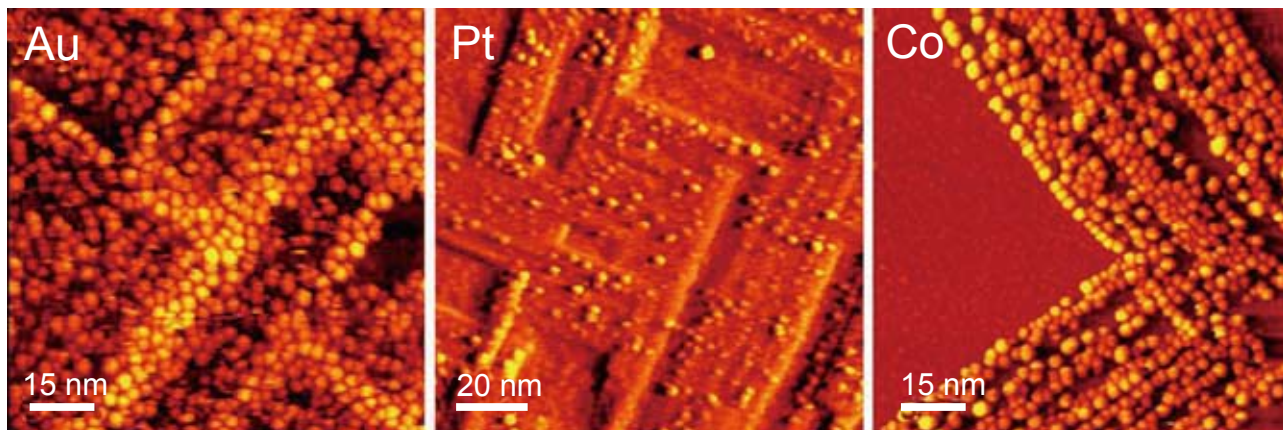
隨著二氧化碳的形成和脫附，表面重構又開始在沒有一氧化碳或氧原子吸附的區域出現，氧分子的吸附和分解再度出現困難，反應速率因而下降。如此周而復始，便是反應速率隨著時間變化的震盪行為。Pt(111)表面因為沒有重構，所以沒有出現像Pt(100)表面一樣的震盪行為。

厄托更運用光電子顯微術（photoemission electron microscopy, PEEM）研究一氧化碳和氧原子在表面上的空間分布，以及這空間分布隨著時間的演進。也就是觀察反應速率震盪時，一氧化碳和氧原子在表面上的空間分布如何變化。這樣的表面研究讓我們更徹底了解這個催化反應。

新的典範

隨著21世紀的到來，表面

塊材的金是惰性金屬，可是在氧化物擔體上的金顆粒，當直徑小於5奈米時，卻顯現相當好的催化能力。



● 更接近真實觸媒的模型系統，氧化鋁薄膜上的金（Au）、鉑（Pt）和鈷（Co）奈米粒子的掃描探針顯微鏡影像。氧化鋁薄膜約0.5奈米厚，成長於鎳鋁合金（NiAl（100））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。

科學觸媒模型研究的另一波風潮正方興未艾。

20世紀80年代末到90年代，日本科學家哈魯塔（Haruta）發現金（Au）的觸媒性質，包括催化能力和反應選擇性，具有尺寸效應。塊材的金是惰性金屬，可是在氧化物擔體上的金顆粒，當直徑小於5奈米時，卻顯現相當好的催化能力。對不同的反應，催化能力也隨直徑大小（都在5奈米以下）而改變，這就是反應選擇性。這個發現打破長期以來認為金屬表面積愈大，可反應總

面積大，因此催化效果愈好的刻板印象。在討論催化效果時，觸媒金屬顆粒的尺寸必須列入考量。

除此之外，還發現奈米金屬粒子和氧化物擔體的交互作用影響催化性質甚巨。這些研究指出了傳統單晶模型系統不足之處，因單晶模型系統無法模擬尺寸效應和界面效應。表面科學家開始研究更接近真實觸媒卻也更為複雜的模型系統—氧化物單晶或氧化物薄膜（氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂等常用的氧化物擔體）上的

金屬奈米粒子。

隨著頻率加總振動能譜技術（sum-frequency-generation vibrational spectroscopy, SFG）的發展和應用，表面科學家也開始跨越介於模型系統真空和真實反應氣壓間的鴻溝，在接近真實反應氣壓的環境下進行實驗，未來的發展令人充滿期待。

羅夢凡

中央大學物理學系