

鈦酸鹽奈米管支撐之鉑金屬粒徑大小對電荷密度及-CO 偵測器的應用

李信毅,王晨洋,吳仁彰*,林秋薰*

國立彰化師範大學化學系

*Email: chlin@cc.ncue.edu.tw

Abstract

利用水熱合成法將TiO₂銳鈦礦粉末在10M NaOH中並於383K下反應96小時，成功合成出具有層狀結構的鈦酸鈉奈米管(Na₂Ti₃O₇)。先利用離子交換法將Na⁺交換成鹼金屬離子(Li、Na、K、Cs)，在把鉑金屬負載至奈米管，調整溫度與還原劑用量(H₂)，備製一系列不同粒徑大小(1~4nm)鉑金屬在鹼金屬鈦酸鹽奈米管上。利用XRD對來偵測鉑金屬粒徑變化，XPS顯示當奈米管之陰離子由Li⁺變成Cs⁺或者Pt粒徑增加時Pt 4f會往低束縛能位移，代表鉑金屬電荷密度會逐漸增加。蕭特基能障(Schottky Barrier)的概念，此電雙層的電荷分佈，是以位於界面處之Pt^{δ-}薄層，負電荷會集中在鉑金屬與奈米管的交界處。本研究結果顯示控制鉑金屬粒徑大小或奈米管載體之種類可變化奈米粒子之電荷密度，可以運用在催化、產氫、降解與一氧化碳感測器。

Keywords: XPS、電荷密度、鉑金屬

NSC 100-2113-M-018 -002 -MY3

1 Introduction

表面科學研究的對象是物質最表面或表面下數層原子之間的行為：如原子的轉移、表面的結構、電荷密度…等等，當科學家及工程師們嘗試研發原子級的材料時，對於了解這些基本的原子結構，就顯得格外重要；二十世紀中葉(1955年)，Erwin Muller在美國賓州大學利用場離子顯微鏡(Field Ion Microscope, FIM)首次直接觀察原子，宣告著表面科學研究的尺度進入原子尺度。

奈米科技實際上並無統一的定義，一般說法是指由於物質在奈米尺寸下，會呈現有別於巨觀尺度下的物理或化學特性的現象。在20世紀中期的開始，科學家由理論及實驗兩方面來探討，而就奈米化金屬粒子的物性極化性。最著名的為1962年由日本久保亮五教授所提出的「久保理論」，證明了金屬粒子經奈米化後，連續式電子能階會變成離散能階，而產生量子限域效應(Quantum

confinement)。另一方面，最高電子佔據分子軌道，與最低電子佔據分子軌道的能階差(稱為能隙)，也會因為奈米化而變寬，這種電子能階能隙變寬的現象，稱為「量子尺寸效應」(Quantum size effect)。之後則發現了奈米級金屬粒子具有蒸氣壓變大、熔點降低、表面及介面效應增加，及量子效應產生等特性，使其擴散與燒結行為、化學反應能力，和其他的光、電、力、磁學等物性發生了根本的變化。1987年，日本豐田研究所成功研發Nylon66和Clay的奈米高分子複合材料，從而開啟奈米材料的研究風潮。1990年7月在美國巴爾的摩舉辦國際第一屆奈米科學技術學術會議，正式將奈米材料科學劃分為材料科學的另一全新分支。近年來，由於奈米材料表現出不同於以往傳統塊狀材料的物理特性，使得各國科學家們對此現象大感興趣，並積極投入研發的工作。

傳統鉑金屬觸媒，儘管在鉑金屬粒徑大小影響的研究於各期刊皆有報導[1]，但卻鮮少提起鉑金屬觸媒電荷密改變所帶來的影響，本研究室近來專注於研究鉑金屬與鹼金屬鈦酸鹽奈米管型態和電荷密度對催化反應的影響[2]，以此奈米管為基礎，經由不斷的研究發現，調整溫度與還原劑用量來控制金屬粒徑大小[3]，再由控制鉑金屬的粒徑大小發現鉑金屬的氧化數有著明顯的變化，可應用於一氧化碳的感測器。

2 Experimental

2.1 觸媒備製

2-1-1 鈦酸鈉奈米管的合成

鈦酸鈉奈米管的合成是採用水熱合成法。取1.5克的二氧化鈦粉末放入PFA瓶中(perfluororalkoxy)，並加入10M NaOH 600ml，利用超音波振盪使二氧化鈦粉末均勻分佈在溶液中，之後放入383K油浴持續攪拌反應4天。待反應完成之後以1g:2000ml的去離子水水洗及以300rpm速度攪拌1hr，共計水洗4次（第一次水洗多

1000ml) 抽氣過濾, 所得的濾餅放入383K烘箱乾燥24hr, 得到NaTNTs。

2-1-2 鈦酸鹽奈米管的製備

利用離子交換法將鈦酸鈉奈米管中的鈉離子交換為IA鹼金族中的鋰、鉀、銫離子。使用藥品為 LiNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 、 CsNO_3 。以1g的鈦酸鈉奈米管(NaTNTs)比上40ml 1M MNO_3 溶液($M=\text{Li}$ 、 Na 、 K 、 Cs)，在333K油浴中攪拌，每8hr換一次100ml 1M MNO_3 溶液，共計三次。之後再以1g:100ml去離子水水洗，攪拌15min，抽氣過濾、所得的濾餅放入383K烘乾24hr，得到MTNTs。

2-1-3 含鉑鈦酸鹽奈米管的製備

含鉑之鈦酸鹽奈米管的製備採用了離子交換法 (Ion Exchange)，所使用的藥品為 $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ ，以1g MTNTs比上100ml所需濃度的 $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ 水溶液，於333K油浴中攪拌24hr，之後再以1g:100ml去離子水水洗，攪拌15min，抽氣過濾，放入383K烘箱中24hr，得到x wt% Pt/MTNTs。

把部分含鉑的觸媒鍛燒673K(Na 、 K 、 Cs)，因為Li在673K下晶相會有所改變，故鍛燒623K，本部分觸媒運用於備製鉑金屬粒徑介於0.8-1.4nm的鈦酸鹽奈米管。

2-1-4 含鉑鈦酸鹽奈米管加氫還原

將觸媒放入玻璃反應器中，架至固定床上，先用Ar (30mL/min) degass 30min後，再通入 H_2 (30mL/min)進行還原，還原過程為：在10min之內溫度從室溫上升至323K，停留10min。之後再100min內溫度從323K上升至423K(1°C/min)停留3hr。等降至323K左右時，再通入Ar(30mL/min) 30min。得到鉑金屬粒徑介於0.7~1.4nm的鉑鈦酸鹽奈米管。若改變還原溫度至623K(1°C/min)/Li、673K(1°C/min)/Na、K、Cs，能得到鉑金屬粒徑介於2.0~2.4nm的鉑鈦酸鹽奈米管。進而改 H_2 變流為(6mL/min)，與原溫度至623K(1°C/min) /Li、673K(1°C/min)/Na、K、Cs，則會讓鉑金屬粒進介於3.4~3.7nm。得到x wt% Pt/MTNTs-small、medium、large ($M=\text{Li}$ 、 Na 、 K 、 Cs)。

2.2 物性鑑定

2-2-1 微結構分析

細微結構分析使用場發射穿透式電子顯微鏡(Field Emission Gun Transmission Electron Microscope, FEG-TEM)，廠牌及型號為 Philips Tecnai G2 F20

FEG-TEM，用來觀察其鈦酸鹽奈米管的內部管狀結構及管壁層狀結構與鉑金屬分佈於奈米管上的情形。試片製備方式：先取約30mg待測樣品置於樣品瓶中，加入約10ml無水乙醇並於超音波震盪機震盪約1小時，使樣品能均勻分散。震盪完畢後靜置數小時，用玻璃滴管取上層溶液滴在Lauey銅網上，再置於110°C(383K)真空烘箱真空乾燥數天。使用200kV加速電壓來觀測樣品。

2-2-2 晶相及表面積與元素分析

晶相結構分析使用粉末X光繞射儀(Powder X-ray Diffraction, XRD)，廠牌及型號為 Shimadzu XRD6000，靶材為Cu K α ($\lambda=1.54184\text{\AA}$)。試片製備方式：取適量樣品壓平於分析所使用的Holder上，並使其左右旋轉45°時不會滑落，最後放置於XRD儀器上進行分析。操作電壓為40kV，掃描角度為5°~90°，掃描速率為1°/min。

2-2-3 鈦酸鹽奈米管負載之鉑金屬分析

高解析電子能譜儀(High Resolution X-ray Photoelectron Spectrometer, HRXPS) 廠牌及型號為 ULVAC-PHI, PHI Quantera SXM/Auger: AES650。樣品處理方式：取約50mg待測樣品以1噸壓成直徑約0.5公分的藥錠。偵測材料表面或縱深方面的元素組成及分佈，及各別元素原子的鍵結狀態。X-ray光源為Al anode，以C1s作為參照物做校正。

中子活化樣品處理方式：配製1wt% Pt/ TiO_2 、5wt% Pt/ TiO_2 、10wt% Pt/ TiO_2 標準品，使用 $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ 配製不同Pt之含量， TiO_2 anatase做為基質。取30mg標準品(待測樣品)以1噸壓力壓成直徑約0.5公分的藥錠，並以透明袋封口成邊長約0.7公分的正方形。標準品與待測樣品同時於清華大學水池式反應器以中子照射10分鐘，Pt可被活化為Pt-197($t_{1/2}=18.3\text{h}$)，其所釋出的77 keV特性 γ 射線以純鍺偵檢器測量以為定性定量之依據。

2.3 製備一氧化碳感測器

2-3-1 一氧化碳感測器

準備一個氧化鋁基板，在基板上網印金電極。將製備好的材料與水充分混合後均勻塗到電極板上，將塗附好的基板置於低溫烘箱升溫至60°C(1°C/min)停留一小時，感測原件製作如Figure 1所示。

將鍛燒好的基板焊接上導線，並接上訊號擷取裝置測量它的電壓變化。通入CO時，電阻上升電壓下降；移除CO時，電阻下降電壓上升。所以，我們可以應用這些材料

製成的感測器，透過量測的電壓值變化得知CO的濃度。

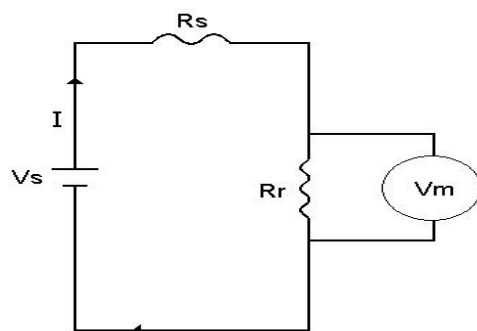


Figure 1: 感測元件製作

2-3-1 一氧化碳感測器測試

實驗時將基板插在感測電路上，蓋上玻璃罩後持續通入混合空氣，利用偵測器接收訊號並用電腦記錄電壓值的變化，等到接收到的電壓值趨於穩定時，通入一氧化碳，濃度為1000ppm。以質流控制器控制氣體流量，流量為100ml/min，等到電壓值趨於穩定後，觀察電壓值的變化。

在實驗中，因感測材料為n型半導體故電阻會隨還原氣體存在而升高，電阻升高電壓降低。因此將靈敏度定義為 $S = \Delta mV = mV_{air} - mV_{gas}$ 。 mV_{air} 為在空氣中的電壓值， mV_{gas} 為通入待測氣體的電阻值。為了測試感測基板的訊號，設計一簡單線路來量測。供應電壓 (V_s) 設定為4V，串聯感測材料的電阻 (R_s) 與參考電阻 (R_r)，如 Figure 2 所示，讀取參考電阻兩端的電壓差 V_m 。感測實驗裝置圖如 Figure 3 所示。



V_s ：輸出電壓

V_m ：量測的電壓

R_s ：感測材料層的電阻

R_r ：參考電阻

Figure 2: 感測器之量測線路圖

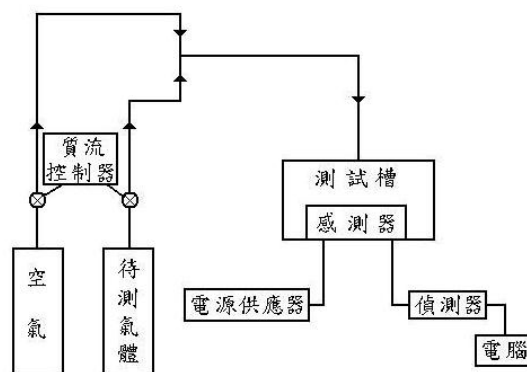


Figure 3: 感測器之量測線路圖

3 Results and discussion

3.1 鈦酸鹽奈米管的結構鑑定

3-3-1 晶相及元素分析

鉑金屬鈦酸鹽奈米管經過鍛燒、還原後，以 XRD 晶相來判斷鉑金屬的粒徑大小，在 $2\theta=39^\circ(111)$ 峰位的半峰寬有逐漸變窄的現象，如 Figure 4 所示，有此我們可以較快的找出令鉑金屬團聚的條件，並順利製備一系列鉑粒徑大小以做比較。

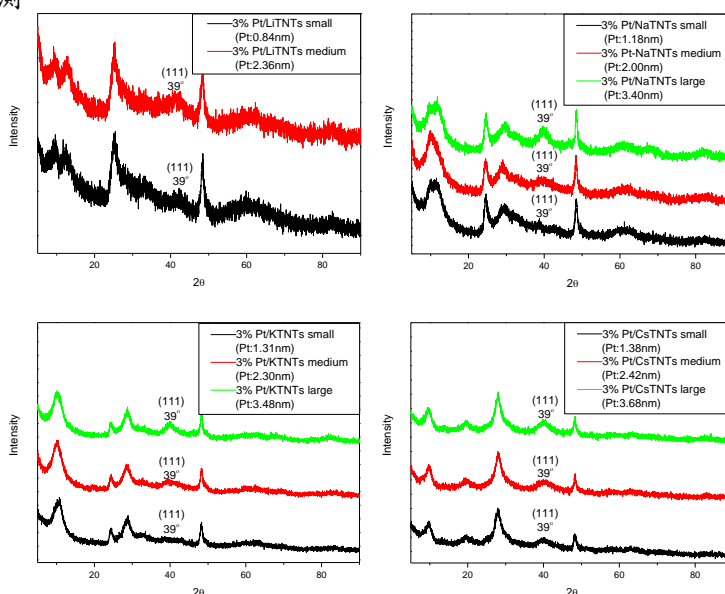


Figure 4: 鉑金屬鈦酸鹽奈米管 XRD 比較圖

3-3-1 結構及元素分析

在鉑金屬含量分析方面，經由清華大學中子活化所得到的鉑金屬的含量，表 1，各個觸媒的鉑金屬含量都差不多接近 3wt%，結構方面經由場發射穿透式電子顯微鏡 (TEM) 來鑑定，鈦酸鹽奈米管管壁大約 3~5 層，中空管

徑皆在 3~4nm 之間，鉑粒徑大小從 1nm~4nm，可以從 Figure 5~8 看出有團聚現象產生，在 3%Pt/LiTNTs 方面製備出 0.84nm、2.36nm 兩種樣品做比較，如 Figure 5 所示，在 3%Pt/NaTNTs 方面，製備出 1.18nm、2.00nm 與 3.40nm 三種樣品做比較，如 Figure 6 所示，在 3%Pt/KTNTs 方面，製備出 1.31nm、2.30nm 與 3.48nm 三種樣品做比較，如 Figure 7 所示，在 3%Pt/CsTNTs 方面，製備出 1.38nm、2.42nm 與 3.68nm 三種樣品做比較，如 Figure 8 所示。

表 1 不同鉑鈦酸鹽奈米管備製方法元素分析比較

Sample	還原溫度(K)	氫氣流速 (mL/min)	Pt size(nm)	Pt wt%
3% Pt/LiTNTs	423	30	0.84	2.82
3% Pt/LiTNTs	623	6	2.36	2.82
3% Pt/NaTNTs	423	30	1.18	2.73
3% Pt/NaTNTs	673	30	2.00	2.75
3% Pt/NaTNTs	673	6	3.40	2.74
3% Pt/KTNTs	423	30	1.31	2.69
3% Pt/KTNTs	673	30	2.30	2.71
3% Pt/KTNTs	673	6	3.48	2.71
3% Pt/CsTNTs	423	30	1.38	2.83
3% Pt/CsTNTs	673	30	2.42	2.78
3% Pt/CsTNTs	673	6	3.68	2.81

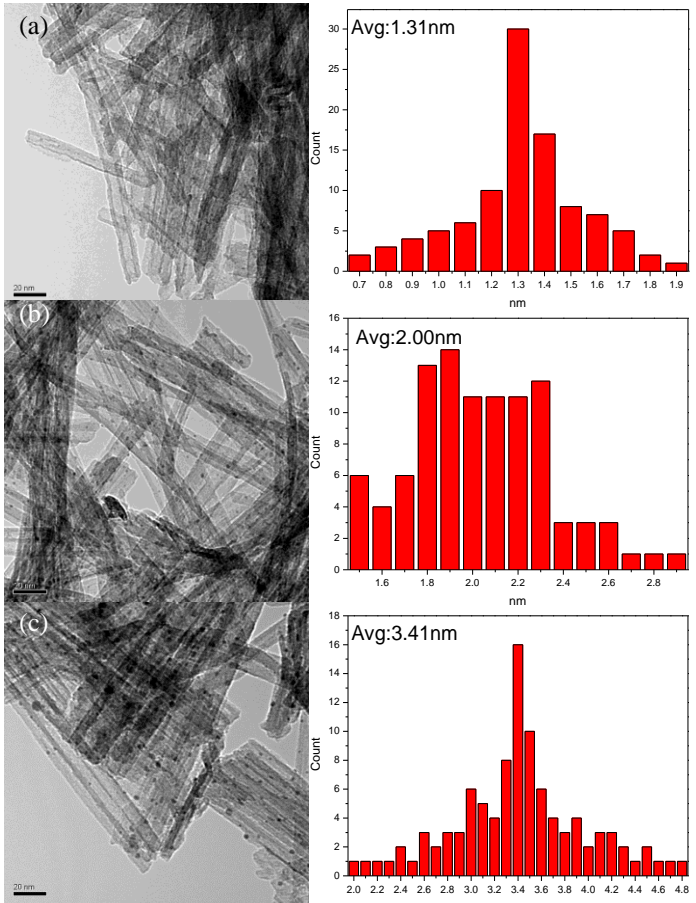


Figure 6:(a)3%Pt/NaTNTs small(b) 3%Pt/NaTNTs medium(c)3%Pt/NaTNTs large 與粒徑分佈圖

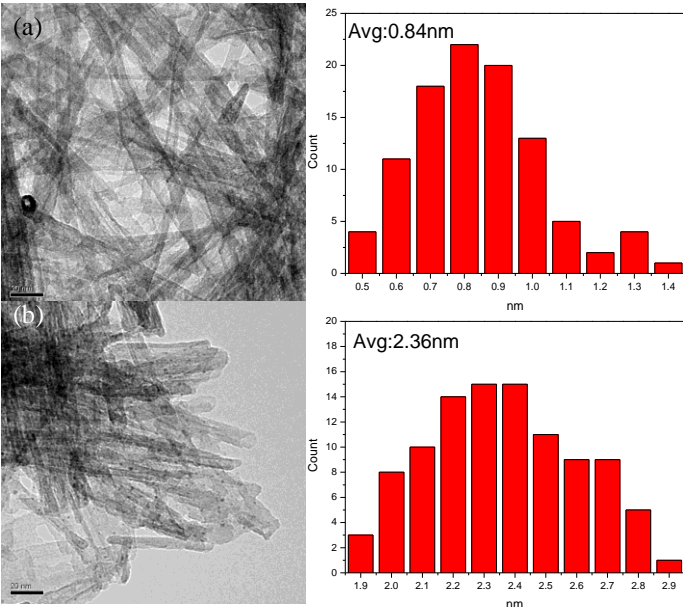


Figure 5:(a)3%Pt/LiTNTs small(b) 3%Pt/LiTNTs medium 與粒徑分佈圖

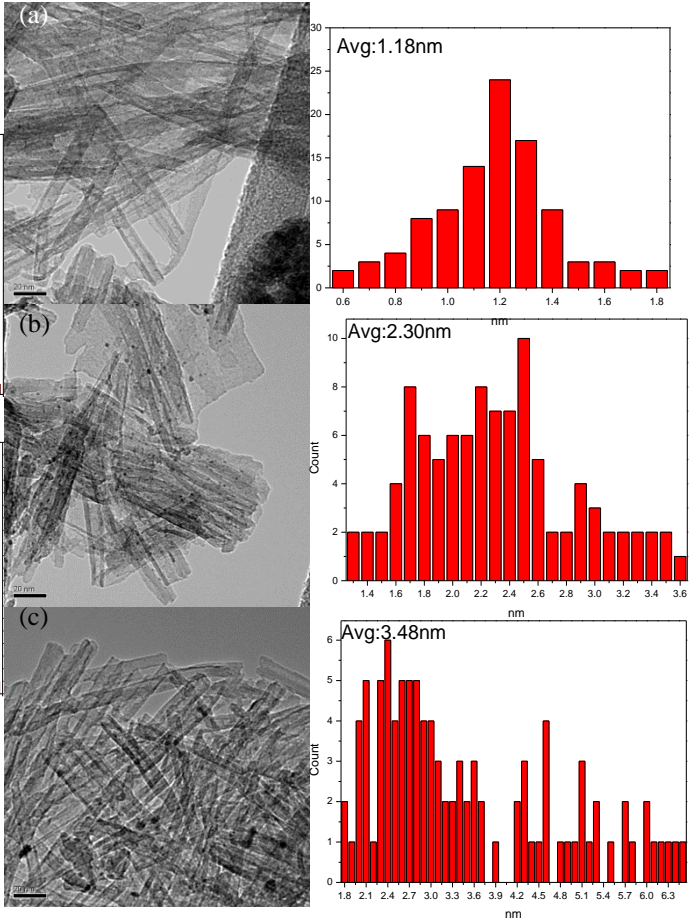


Figure 7:(a)3%Pt/KTNTs small(b) 3%Pt/KTNTs medium(c)3%Pt/KTNTs large 與粒徑分佈圖

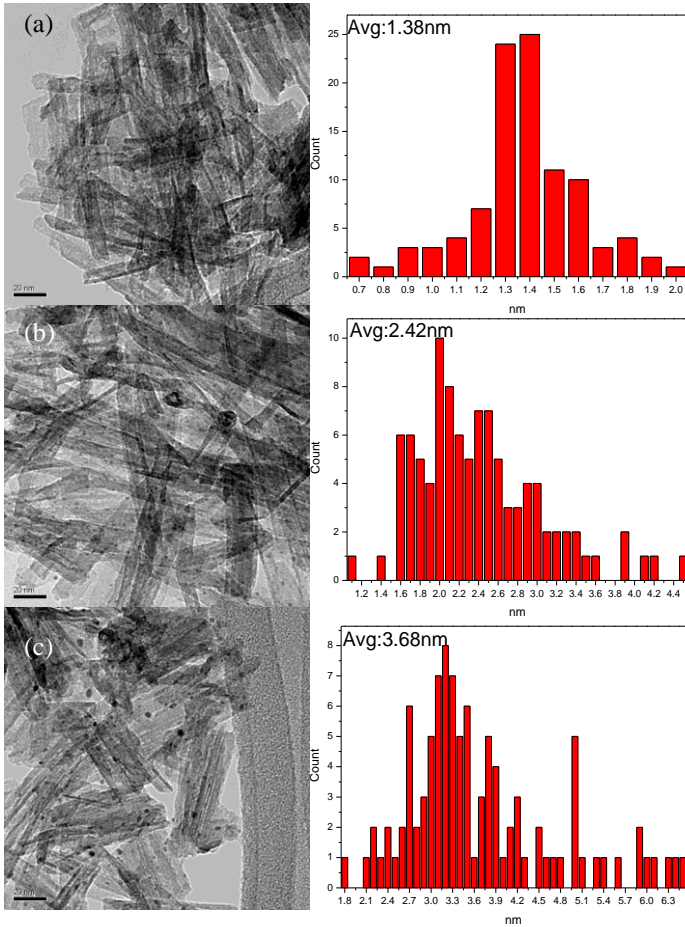


Figure 8:(a)3%Pt/CsTNTs small(b) 3%Pt/CsTNTs medium(c)3%Pt/CsTNTs large 與粒徑分佈圖

3-3-2 使用 XPS 分析鈦酸鹽奈米管上的鉑金屬特性

在 Pt 4f 的 XPS 圖(Figure 9~11)中可觀察到有兩個峰，其原因為 Pt 4f 被 X-ray 照射後 L-S coupling 產生兩個自旋軌域，分別為 $4f_{7/2}$ 與 $4f_{5/2}$ 。鈦酸鉀奈米管載體中在 72eV 至 78eV 有一寬且大的峰為鉀的訊號，恰好干擾了 Pt $4f_{5/2}$ 的訊號。經過峰合成處理可合成三組(紅色線、綠色線與藍色線)六根峰。本文之分析結果，鈦酸鹽奈米管上的鉑金屬大部分是以 Pt^0 形式存在，有文獻指出 $Pt^0 4f_{7/2}$ 是位於 71.0eV 左右[4]。而隨著不同的鹼金屬與製備方式，小粒徑鉑金屬的束縛能由 70.9eV 位移 0.7eV 至 70.2eV，中粒徑鉑金屬的束縛能由 70.5eV 位移 0.5eV 至 70.0eV，大粒徑鉑金屬的束縛能由 70.1eV 位移 0.3eV 至 69.9eV；不同粒徑部分，3%Pt/LiTNTs 由 70.9eV 位移 0.4eV 至 70.5eV，3%Pt/NaTNTs 由 70.6eV 位移 0.5eV 至 70.1eV，3%Pt/KTNTs 由 70.4eV 位移 0.4eV 至 70.0eV，3%Pt/CsTNTs 由 70.2eV 位移 0.3eV 至 69.9eV，皆往低束縛能位移，其代表鉑金屬上的電子密

度增加，由峰面積可以判斷， Pt^{δ} 的形式漸漸增加[5]，而 Pt^+ 漸漸減少。由於 IA 族中鉀離子電負度最大而鉀離子最小，所以鉀離子抓電子的能力比鉀離子來的弱，使得鈦酸鉀奈米管上的電子較容易被鉑金屬捕捉，進而增加鉑金屬表面的電子密度；而鉑金屬團聚可以增加與鹼金屬的面積，使鉑金屬與奈米管的介面形成蕭特基能障 (Schottky Barrier)，令負電荷集中在鉑金屬與奈米管的交界處；比較值得注意的因為鉑金屬粒徑的增加，造成 Pt/Ti 的比例下降，也間接證明鉑金屬團聚的現象。

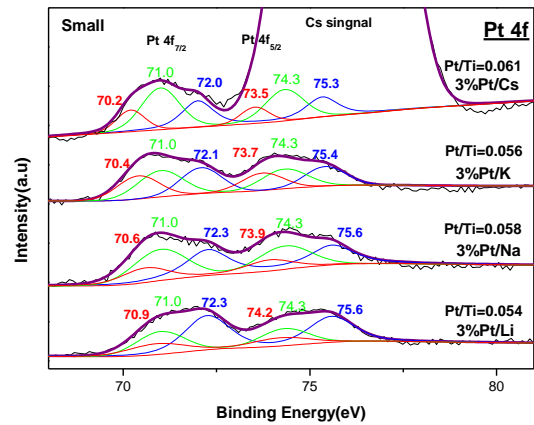


Figure 9: 小粒徑鉑金屬之鈦酸鹽奈米管 Pt 4f 之 XPS 圖

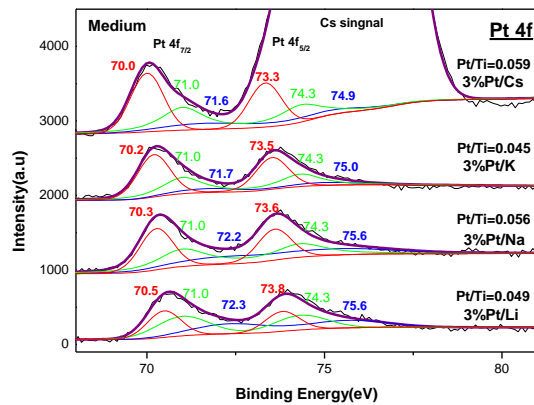


Figure 10: 中粒徑鉑金屬之鈦酸鹽奈米管 Pt 4f 之 XPS 圖

表 2 不同鉑鈦酸鹽奈米管應用於一氧化碳感測器比較

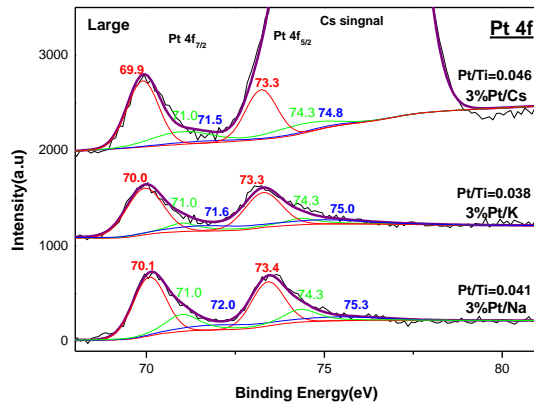


Figure 11: 大粒徑鉑金屬之鈦酸鹽奈米管 Pt 4f 之 XPS 圖

3-3-3 一氧化碳感測器測試

不同粒徑與鹼金族的鉑鈦酸鹽奈米管，因為電荷密度的因素，在室溫中會吸附空氣中的氧分子，在 Pt 表面帶 O_2^- 與 O^- ，此時電壓下降，電阻上升，當一氧化碳氣體流入，會與 O_2^- 、 O^- 結合，形成 CO_2 與 e^- ，電子回到觸媒本身，造成電阻下降，電壓上升，如 Figure 12 為 3% Pt/CsTNTs large 的感測曲線，感測信號 S (Sensor response) 的計算方法為在一氧化碳中的平穩電壓扣除在空氣中的平穩電壓；本實驗經由控制鉑鈦酸鹽奈米管的電荷密度，造成 Li~Cs 與鉑粒徑小~大，感測信號 S (Sensitivity) 逐漸增加，其原因是增加 O_2^- 與 O^- 在鉑金屬觸媒介面的數量，令一氧化碳較容易結合產生電子，回饋到材料本身，造成電阻的變化，所得得感測信號， T_{90} (response time) 為材料反應到 90% 所需要的時間，大約都在 4~6 分鐘之間，表 2。

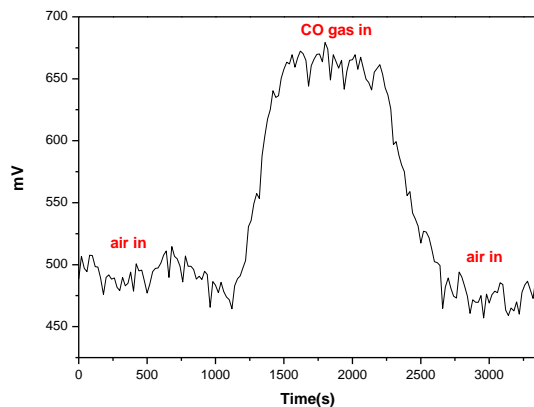


Figure 12: 3% Pt/CsTNTs large 對 CO 的感測曲線

Sample	Sensor response (mV)	T_{90} (s)
3% Pt/LiTNTs small	46	318
3% Pt/LiTNTs medium	117	266
3% Pt/NaTNTs small	49	271
3% Pt/NaTNTs medium	131	281
3% Pt/NaTNTs large	147	290
3% Pt/KTNTs small	62	275
3% Pt/KTNTs medium	146	256
3% Pt/KTNTs large	162	299
3% Pt/CsTNTs small	110	374
3% Pt/CsTNTs medium	169	364
3% Pt/CsTNTs large	180	348

4 Conclusion

經由XRD、TEM成功鑑定出奈米管的組成結構，並且控制其鉑金屬的粒徑；再由XPS判斷鉑金屬的價數組成，發現 $Pt^{\delta-}$ 有漸漸增加的現象；本實驗經由不同鹼金族與逐漸增加鉑金屬粒徑來控制電荷密度，進而應用於一氧化碳感測器，而從結果得知電荷密度對一氧化碳的影響，藉此變化往後也可以運用於其他的催化反應，以了解更深一層的物理變化。

Acknowledgments

本研究承蒙行政院國科會之經費補助，特此感謝；感謝靜宜大學吳仁彰教授提供一氧化碳偵測器實驗器材，使本研究得以順利進行。計畫名稱：鈦酸鹽奈米管支撐之鉑奈米粒子光催化性質的探討：鉑粒子電子密度之影響，計畫代號：NSC 100-2113-M-018 -002 -MY3。

References

- [1] Song, H., R. M. Rioux, et al. (2006). "Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties." *Journal of the American Chemical Society* 128(9): 3027-3037.
- [2] Chin-Yao Hsu, Tsai-Chin Chiu, Meng-Hung Shih, Wei-Je Tsai, Wei-Yi Chen and Chiu-Hsun Lin*, "Effect

of Electron Density of Pt Catalysts Supported on Alkali Titanate Nanotubes in Cinnamaldehyde Hydrogenation”
J. Phys. Chem. C **2010**, *114*, 4502

[3] J. M. Thomas, *Pure Appl. Chem.* 1988,60, 1517.

[4]Z.-T. Liu, C.-X. Wang, Z.-W. Liu, J. Lu, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2008, 344, 114.

[5]H. Iida, A. Igarashi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2006, 303, 192