

私立東海大學化學研究所
碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

氧化鐵-金複合奈米粒子的合成與應用在
對硝基苯酚催化還原的探討

Synthesis of Fe_3O_4 -Au nanocomposites
and Application in 4-Nitrophenol
Catalytic Reduction Reaction

研究生：林庭伊 撰

中華民國 100 年 7 月

致謝

碩士兩年真的好快，好像昨天是才剛進實驗的碩一小朋友，但一閉上眼睛好多好多回憶湧上心頭，有開心有眼淚，也一步一步的完成論文。在這一路上，很感謝我們的指導教授賴英煌老師，雖然老師平時總是很忙碌，還是花費許多心思幫助我們在困惑中尋找方向，老師給我們較多的自由，更能學到自己較缺乏的積極主動；不僅是在實驗研究上，老師亦師亦友，在待人處事也教我們很多。在論文完成的過程，有好多人要感謝。首先，謝謝實驗室伙伴：志昌學長、教程、老 ya，在實驗上總是熱心討論和給與建議，給我很大的幫助；謝謝實驗室小朋友：校偉哥，總是能我解答疑惑和困難，能找到自己沒想到的關鍵點，才能順利完成實驗；謝謝厚亘，在趕實驗時陪伴我熬夜拼實驗，度過難熬時光。還有，謝謝鄰居：曉薇、品柔、黎冠廷、瑞民，與我討論實驗及生活上的各種事，因為有你們，讓我研究生生活多采多姿。還要感謝樓元棋助教的協助，指導我 HPLC 操作及條件設定。特別要感謝不辭辛勞前來的口試委員：鄭有舜博士及洪偉修教授，在論文上的豐富建議以及細心校閱。

此外，研究生生活常會遇到許多瓶頸及挫折，感謝媽媽及家人的支持與鼓勵，讓我能更堅持下去。還有謝謝曉薇，總是給我很多關心和安慰；謝謝寶貝晴閔，與妳閒聊總是能讓我輕鬆不少。謝謝男友阿賢，一直給我精神上的照顧與鼓勵；謝謝你們，陪我渡過這兩年的研究生生活，因為有你們才能順利完成論文。也感謝讓我成長的人，所以才有現在的我。將這分喜悅獻給你們，與所有人分享。

目錄

目錄	I
摘要	III
Abstract.....	IV
圖索引	V
表索引	VII
第一章 緒論	1
1.1 奈米材料簡介.....	1
1.2 金屬觸媒的催化特性.....	3
1.2.1 金觸媒的製備方法.....	4
1.2.2 金觸媒的催化應用.....	6
1.3 複合型奈米金屬催化劑.....	7
1.3.1 核殼型奈米催化劑.....	7
1.3.2 擔載型奈米催化劑.....	9
1.4 磁性奈米粒子與磁性簡介.....	10
1.4.1 磁性奈米粒子的製備方法.....	11
1.4.2 磁性奈米粒子的應用.....	12
1.5 磁性奈米粒子在催化上的應用.....	15
1.6 動機與目的.....	17
第二章 實驗步驟與儀器原理	18
2.1 藥品與氣體.....	18
2.2 實驗步驟與流程.....	19
2.2.1 四氧化三鐵磁性奈米粒子的製備.....	19
2.2.2 以 APS 修飾四氧化三鐵磁性奈米粒子	20
2.2.3 合成金奈米粒子之晶種 (seed).....	20
2.2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 磁性複合奈米粒子的製備方法.....	21
2.2.5 合成擔載不同大小金觸媒之 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米粒子.....	22
2.2.6 合成擔載不同 Au 晶種量之 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米粒子.....	22
2.2.7 催化活性測試-對硝基苯酚 (4-NP) 還原反應	23

2.3 儀器設備.....	24
2.4 量測分析流程.....	25
2.4.1 紫外-可見光吸收光譜儀	25
2.4.2 傅立葉轉換紅外線光譜分析 (FT-IR).....	26
2.4.3 穿透式電子顯微鏡分析 (TEM)	26
2.4.4 能量散佈光譜儀 (EDS).....	27
2.4.5 X-射線繞射分析 (XRD).....	27
2.4.6 超導量子干涉分析 (SQUID).....	28
2.4.7 高效液相層析儀 (HPLC).....	29
2.4.8 表面積計算.....	30
第三章 結果與討論(一) 特性鑑定.....	32
3.1 Fe_3O_4 與 Fe_3O_4 -Au 奈米粒子的合成與探討	33
3.1.1 化學共沉澱法製備氧化鐵奈米粒子.....	33
3.1.2 氧化鐵奈米粒子的表面修飾.....	33
3.2 紅外線光譜 (FT-IR) 分析	36
3.3 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 分析	39
3.3.1 擔載不同大小 Au 觸媒之 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子	41
3.3.2 不同 Au 觸媒擔載量之 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子	44
3.4 X-射線繞射 (XRD) 的分析結果	45
3.5 能量散佈光譜儀 (EDS) 分析	47
3.6 超導量子干涉儀 (SQUID) 分析.....	48
第四章 結果與討論(二) Fe_3O_4 -Au 觸媒催化分析	50
4.1 對硝基苯酚 (4-NP) 催化還原反應.....	50
4.2 加入載體 Fe_3O_4 奈米粒子對催化反應的影響.....	56
4.3 Fe_3O_4 -Au 複合奈米觸媒的穩定性.....	57
4.4 擔載不同金觸媒的劑量的影響.....	59
4.5 擔載不同大小金觸媒的影響.....	63
4.6 催化劑量的影響.....	65
4.7 催化轉化頻率 (TOF) 計算與探討	67
4.8 回收性 (recyclability) 與轉換率 (conversion) 的探討.....	70
第五章 結論	74
參考文獻	75

摘要

奈米粒子的發展已趨向於多功能化，而不是只有單一特性的個別材料。本實驗使用化學共沉澱法於水相合成 Fe_3O_4 奈米粒子作為載體，並進一步將 Au 觸媒擔載於 Fe_3O_4 奈米粒子上，形成的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子同時結合了磁和催化雙重性質。擔載 Au 觸媒時需保持穩定且避免聚集，以矽烷耦合劑 (3-Aminopropyltriethoxysilane, APS) 修飾表面官能基，使 Fe_3O_4 奈米粒子表面帶有 $-\text{NH}_2$ ，Au 觸媒可利用 N-Au 鍵結均勻地擔載於 Fe_3O_4 奈米粒子上。

此外，以 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子作為對硝基苯酚 (4-Nitrophenol, 4-NP) 催化還原反應的異相催化劑，可測試 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子的催化活性。量測到反應速率常數 (k) 會隨著 Au 觸媒的擔載量和催化劑劑量增加而上升，但會隨 Au 觸媒的粒徑增加而下降。結果顯示在催化還原反應後，催化劑可透過外加磁場加以分離回收再重複使用。催化效率和催化劑壽命，可分別由轉化率 (turnover frequency, TOF) 和可回收性 (recyclability) 驗證。本篇合成出的複合粒子作為催化劑，具有高效率、穩定、簡單製備、環保並有成本效益，其在工業界應用上有很大的潛能。

Abstract

There is great interest in the development of nanoparticles that combine multiple function or properties not obtainable in individual materials. Fe_3O_4 nanoparticles were initially prepared by co-precipitation method, and with the average diameter around 7 nm. And subsequently immobilization of Au seeds onto the Fe_3O_4 nanoparticles. The nanoparticle loading needs prevent aggregation. The surface of the Fe_3O_4 particles was modified with organosilane molecules to generate an amine terminated surface. Therefore Au can be immobilization by N–Au bonding. The as-prepared Fe_3O_4 –Au nanocomposites that can combine with magnetic and catalytic properties in a single nanostructure.

The effectiveness of the Fe_3O_4 –Au nanocomposites as a solid phase heterogeneous catalyst has been evaluated on the well-known 4–Nitrophenol (4–NP) reduction to 4–Aminophenol (4–AP) in the presence of excess borohydride. It was observed that the rate constant, k , of the reaction increases with the increase in catalyst loading and catalyst dose, while decreases as the particle size increase. Moreover magnetic properties can be easily observed with isolated by an exterior magnet, which also showed magnetic recoverable catalytic activity for the reduction of 4–Nitrophenol with NaBH_4 . The catalyst efficiency was examined on the basis of turnover frequency (TOF) and recyclability. The as-prepared Fe_3O_4 –Au nanocomposites are very efficient, stable, easy to prepare, eco-friendly, and cost-effective, and they have the potential for industrial applications.

圖索引

圖 1.1 奈米尺寸比較示意圖.....	1
圖 1.2 金奈米粒子表面披覆二氧化矽之 TEM 圖.....	7
圖 1.3 Au@SiO ₂ 蛋黃殼型結構與中空 SiO ₂ 結構之 TEM 圖.....	8
圖 1.4 PNIPA-Au 複合奈米粒子之 TEM 圖.....	9
圖 1.5 磁性粒子大小與保磁力的關係.....	10
圖 1.6 Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ 奈米粒子的 TEM 圖.....	12
圖 1.7 金包覆氧化鐵奈米粒子水溶液的光學性質和消光光譜圖.....	13
圖 1.8 包覆金殼層於氧化鐵核奈米粒子前與後的磁性測量.....	14
圖 1.9 Fe ₃ O ₄ @PANI@Au 奈米粒子的 TEM 圖與催化應用.....	15
圖 1.10 Fe ₃ O ₄ @Au 在對硝基苯酚催化還原反應的應用與轉化率.....	16
圖 1.11 Fe ₃ O ₄ @Au 核殼奈米粒子反應後可經由外加磁場分離示意圖.....	16
圖 2.1 氧化鐵奈米粒子合成裝置圖.....	19
圖 2.2 修飾氧化鐵奈米粒子表面官能基之流程圖.....	20
圖 2.3 金晶種溶液製備流程圖.....	21
圖 2.4 合成 Fe ₃ O ₄ -Au 複合奈米粒子流程圖.....	22
圖 2.5 擔載不同大小 Au 觸媒的 Fe ₃ O ₄ -Au 複合奈米粒子示意圖.....	22
圖 2.6 擔載不同 Au/Fe ₃ O ₄ 莫耳比例之 Fe ₃ O ₄ -Au 複合奈米粒子示意圖.....	23
圖 2.7 對硝基苯酚催化還原反應製備流程.....	24
圖 2.8 磁滯曲線圖.....	28
圖 2.9 二十面體堆積的球型奈米粒子示意圖.....	30
圖 3.1 催化研究的三個主要方向.....	32
圖 3.2 催化劑特性鑑定的流程示意圖.....	32
圖 3.3 矽烷偶合劑 (3-Aminopropyltriethoxysilane, APS).....	34
圖 3.4 經表面修飾後的 Fe ₃ O ₄ 磁性奈米粒子示意圖.....	34
圖 3.5 Fe ₃ O ₄ 奈米粒子經表面修飾，由 N-Au 鍵結吸附 Au 觸媒示意圖.....	34
圖 3.6 茚三酮反應反應式.....	35
圖 3.7 由 Ninhydrin 試劑測試結果.....	35
圖 3.8 Fe ₃ O ₄ 與 Fe ₃ O ₄ -APS 奈米粒子之 FTIR 圖譜.....	37
圖 3.9 擔載 Au 觸媒後形成複合奈米粒子之 IR 圖譜.....	38
圖 3.10 Fe ₃ O ₄ -APS 奈米粒子之 TGA 曲線圖.....	39
圖 3.11 Fe ₃ O ₄ 磁性奈米粒子之 TEM 圖.....	40
圖 3.12 Fe ₃ O ₄ -APS 奈米粒子之 TEM 圖.....	40

圖 3.13 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子之 TEM 圖	41
圖 3.14 不同大小金晶種之 UV-vis 光譜圖	42
圖 3.15 擔載不同粒徑 Au 觸媒之 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子 TEM 圖	43
圖 3.16 不同莫耳比之 Au 觸媒與 Fe_3O_4 載體 TEM 圖	44
圖 3.17 Fe_3O_4 奈米粒子 XRD 圖譜	45
圖 3.18 擔載不同大小金觸媒的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子之 XRD 圖譜	46
圖 3.19 EDS 分析圖(A) Fe_3O_4 奈米粒子；(B) Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子	47
圖 3.20 磁滯曲線圖，(A) Fe_3O_4 奈米粒子；(B) Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子	48
圖 3.21 Fe_3O_4 奈米粒子與 Fe_3O_4 -Au 奈米粒子水溶液經外加磁場分離圖	49
圖 4.1 對硝基苯酚催化還原反應示意圖	50
圖 4.2 對硝基苯酚催化還原反應，對應在 UV-vis 光譜中的特徵吸收峰	51
圖 4.3 對硝基苯酚催化還原反應，在 UV-vis 光譜中的觀測圖	52
圖 4.4 以 Fe_3O_4 -Au 為催化劑進行對硝基苯酚催化還原反應動力學	53
圖 4.5 4-NP 催化還原反應動力學之吸收值 $\ln(A/A_0)$ 對時間 (t) 作圖。	54
圖 4.6 對硝基苯酚催化還原反應機制示意圖	55
圖 4.7 對硝基苯酚催化還原反應活性測試， $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 作圖	56
圖 4.8 對硝基苯酚催化還原反應穩定性測試	58
圖 4.9 對硝基苯酚催化還原反應穩定性測試， k (s^{-1}) 對時間 (t) 作圖。	58
圖 4.10 擔載不同金觸媒量後的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子溶液離心上層液的 UV-vis 圖譜	60
圖 4.11 擔載不同金觸媒後的 Fe_3O_4 -Au 奈米觸媒在 4-NP 還原反應的 $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 作圖	61
圖 4.12 同 Au 觸媒和 Fe_3O_4 載體莫耳比例的 k 值與表面積	62
圖 4.13 不同大小 Au 觸媒的對硝基苯酚催化還原反應 $\ln(C/C_0)$ 對時間(t)圖 ...	63
圖 4.14 不同粒徑大小 Au 觸媒的 k 值與表面積	64
圖 4.15 對硝基苯酚催化還原反應 (A) 吸收度 (400 nm) 對時間 (t) 作圖	65
圖 4.16 對硝基苯酚催化還原反應， k (s^{-1}) 對時間 (t) 作圖。	66
圖 4.17 擔載不同 AU 觸媒量與擔載不同大小 AU 觸媒的 TOF	68
圖 4.18 文獻與本實驗 TOF 比較圖	69
圖 4.19 對硝基苯酚催化還原反應 (A) cycle 1，(B) cycle 10	71
圖 4.20 對硝基苯酚催化還原反應之 HPLC 圖譜	72
圖 4.21 對硝基苯酚催化還原反應，十次反應的轉換率	72
圖 4.22 對硝基苯酚催化還原反應前後利用外加磁場加以分離	73
圖 4.23 對硝基苯酚催化還原 (A) 反應前 (B) 反應後之 Fe_3O_4 -Au TEM 圖	73

表索引

表 1.1 奈米顆粒粒徑與表面原子比例間的關係.....	1
表 1.2 Au 觸媒大小對催化反應的影響.....	2
表 1.3 使用 T-CoS-MiP@metal 作苯甲醇的催化氧化反應.....	4
表 1.4 常見的金觸媒之製備與優缺點比較.....	5
表 1.5 使用 Au-SiO ₂ 蛋黃殼型結構進行 4-NP 催化還原反應之催化轉化率 ...	8
表 2.1 合成不同大小的金晶種.....	21
表 2.2 合成不同 Au/Fe ₃ O ₄ 莫耳比例之 Fe ₃ O ₄ -Au 複合奈米粒子	23
表 2.3 表面積計算結果.....	31
表 3.1 Fe ₃ O ₄ 與 Fe ₃ O ₄ -Au 之特徵吸收峰	38
表 3.2 金觸媒粒徑大小.....	46
表 3.3 磁性分析結果.....	48
表 4.1 靜置不同天數的催化劑在對硝基苯酚催化還原反應的 k 值.....	59
表 4.2 載不同金觸媒的表面積與 k 值.....	61
表 4.3 對於催化劑 Au-Fe ₃ O ₄ ，不同金觸媒大小的 k 值.....	64
表 4.4 不同催化劑劑量的 k 值.....	66
表 4.5 擔載不同 Au 觸媒量之 TOF	67
表 4.6 不同 Au 觸媒大小之 TOF	67
表 4.7 比較文獻與本實驗 TOF 數據	70

第一章 緒論

1.1 奈米材料簡介

奈米 (Nanometer) 在現今學術和產業上，通常代表在 0.1–100 nm 尺度下所衍生出的科技，如圖 1.1 列出了描述物體大小的尺標。而在奈米尺度下，金屬奈米粒子在許多領域中已被視為具有高度的應用價值^[1]。

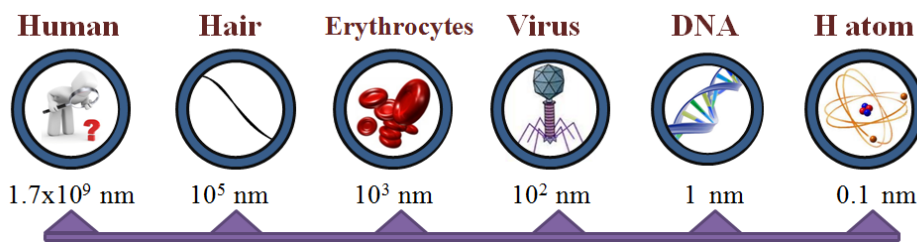


圖 1.1 奈米尺寸比較示意圖

金屬氧化物在過去被視為惰性物質，但隨著粒子直徑變小，比表面積（表面積/質量）將會顯著增大。當尺寸小於 0.1 微米時，其表面原子占總原子的百分比也會顯著地增加，表面可反應電子較多，因此表面能（surface energy）、表面化學活性也隨之增大，提高了催化劑材料活性位置的可利用效率，這種現象稱為表面效應（surface effect）^[2]。表 1.1 指出了粒徑與表面原子之間的對應關係。

表 1.1 奈米顆粒粒徑與表面原子比例間的關係^[3]

顆粒粒徑 d (nm)	包含原子總數	表面原子所佔比例 (%)	比表面積 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
10	3×10^4	20	~ 90
4	4×10^3	40	~ 200
2	2.5×10^2	80	~ 450
1	30	99	> 600

奈米粒子的表面效應，常表現在奈米催化（nano catalysis）上。對於大多數的催化反應，減小催化劑的粒徑，可增加催化劑的表面積，較高的表面更有利於反應。Sudipa Panigrahi 等人（2007）^[4] 研究發現將金觸媒均勻分散在適當的載體，反應速率與催化轉換率（turnover frequency, TOF）會隨著金觸媒的粒徑變小而增加。如表 1.2 所示。

表 1.2 Au 觸媒大小對催化反應的影響^[4]

particle size (nm)	rate of reaction (min ⁻¹)	TOF × 10 ⁷ (g ⁻¹ s ⁻¹)
8	1.648 × 10 ⁻²	9.956
10	1.490 × 10 ⁻²	8.99
13	1.184 × 10 ⁻²	7.141
16	1.056 × 10 ⁻²	6.371
20	0.976 × 10 ⁻²	5.885
25	0.790 × 10 ⁻²	4.765
32	0.554 × 10 ⁻²	3.343
41	0.351 × 10 ⁻²	2.117
55	0.201 × 10 ⁻²	1.212

此外，Sudipa 等人^[4]進一步推測 TOF 與奈米材料的吸附（adsorption）特性也有關。對於催化而言，吸附是發生催化轉化前提，因奈米材料具有極高的表面積，同時，表面原子配位不飽度較高，具有比常規材料較多的吸附潛力。對於多相催化劑，就是液相或氣相與固態催化劑表面進行作用，而停留在固態催化劑表面的現象。這種停留可以是物理吸附（physical adsorption），也可以是化學吸附（chemical adsorption）。其中前者是以凡得瓦爾力（Van der Waals force）作用，而後者則是以化學鍵（chemical bond）結合。

在 Au 固相觸媒與液相反應物的異相催化中，由於 Au 觸媒粒子變大的因素，使得液相的分子與固態催化劑表面的遷移性（mobility）下降，而在固態催化劑表面停留時間增加，導致催化劑表面最終被毒化（poisoning），因此使得催化轉換率（TOF）下降。

1.2 金屬觸媒的催化特性

金屬是傳統催化劑的活性成分 (active constituent)，在目前工業催化劑中佔有很大比重。金屬之所以能作為催化劑的活性成分，在此以金屬狀態的催化劑為例，簡要介紹。金屬催化劑性能主要由以下結構特點決定^[3]。

- (1) 對於大多數金屬奈米粒子，晶格或表面缺陷是重要的催化活性位置。金屬奈米表面原子至少有一個配位不飽和位，使得反應性大為提升。
- (2) 金屬表面原子位置基本上固定，在能量上處於亞穩態 (meta stable state)。這顯示了金屬催化劑與反應物分子作用能力強，但選擇性差。
- (3) 由於金屬奈米粒子表面原子數增加，表面位能增高使配位數不足，其介面易產生結構重組或與外來異質組成沉降，即為化學活性存在之處，而這些活性促使了表面進行不同的催化作用。
- (4) 金屬原子顯示催化活性時，不同晶面催化活性明顯不同。「角」位置配位不飽和度高，具有最高活性，接著依序為「邊」和「表面」位置。

金屬催化劑中又以貴金屬催化劑性能最為優越。貴金屬催化劑主要催化一些選擇性轉化過程，在現代化工具有不可替代的重要作用。大部分的研究，對於將奈米金屬當做觸媒而言，無不希望使固體表面積愈大，因此著重將金屬粒子製程做奈米級的顆粒大小，進而可以大幅地改進它的催化效率，像是 Ag、Au、Pd、Ru 和 Pt^[5-8]等等都已有研究催化不同的還原反應上。

表 1.3 使用 T-CoS-MiP@metal 作苯甲醇的催化氧化反應^[9]

Entry	Metal	$T / ^\circ\text{C}$	d / nm	$\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{mmol}$
1	Pt	25	2.8 ± 1.3	3
2	Au	25	4.8 ± 1.2	3
3	Rh	25	4.5 ± 1.5	3
4	Au	25	4.8 ± 1.2	1

$[\text{Metal}] / 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$\text{TOF}^a / \text{h}^{-1}$	Aldehyde selectivity (%)
4.92	81.4	100
3.68	132.8	100
7.97	33.5	100
3.68	159.4	100

奈米貴金屬催化劑已成功地應用到選擇性苯甲醇氧化反應中，Yan Lu 等人 (2009)^[9] 分別研究不同的金屬奈米粒子擔載於熱感應核殼結構微膠體上 (thermosensitive core-shell microgel particles, T-CoS-MiP) 的催化活性，如鉑 (Pt)、金 (Au) 和銠 (Rh)，都顯示出很高的活性與選擇性。如表 1.3 所示，此催化反應在室溫下便可進行，證明奈米貴金屬可作為很強的催化劑，同時，反應選擇性為 100 %，沒有副產物的生成。比較四種貴金屬催化結果，以 Au 觸媒具有最高的催化轉化率 (TOF)，也表示 Au 觸媒具有最高的催化活性。

過去金是常見的貴重金屬，由於它的活性低，不易與周遭物質反應，因此廣泛使用在貨幣和飾品上。1987 年，日本的春田正毅 (Masatake Haruta) 博士發現^[10]，以奈米級金粒子所製得的觸媒，即使在攝氏零下 73 度仍可催化一氧化碳的氧化反應。這個結果改變了以往認為金不具活性的印象，也立刻引起了科學家的興趣。

1.2.1 金觸媒的製備方法

金奈米觸媒有許多製備方法，以下簡單的描述各種製備方法。表 1.4 顯示不同奈米金觸媒製備方式之優缺點比較：

表 1.4 常見的金觸媒之製備與優缺點比較

製備方法	原理	優點	缺點
含浸法 (impregnation) (Lin et al., 1993) ^[11]	金的鹽類與擔體均勻混合後，經乾燥脫水、高溫煅燒，再以氫氣還原。	<ul style="list-style-type: none"> • 方法簡單 • 擔體限制少 	<ul style="list-style-type: none"> • 金負載量小 • 粒徑分佈廣
沉澱固著法 (deposition-precipitation) (Yeh et al., 1998) ^[12]	金以氫氧化物 (Au(OH) ₃) 的形式吸附沉積於金屬氧化物擔體表面，再經過濾、乾燥、煅燒製得金觸媒。	<ul style="list-style-type: none"> • 方法簡單 • 粒徑較均勻 	<ul style="list-style-type: none"> • 擔體有限制
共沉澱法 (co-precipitation) (Haruta et al., 1989) ^[13]	將 HAuCl ₄ 及金屬鹽類再添加 Na ₂ CO ₃ 和 NaOH 等沉澱劑與擔體一起共沉澱，經水洗、過濾、乾燥後，即得到擔體金觸媒。	<ul style="list-style-type: none"> • 金較易分散 • 方法簡單 • 粒徑較均勻 	<ul style="list-style-type: none"> • 擔體有限制 • 部分金在擔體中失去作用
氣相接枝法 (gas-phase grafting) (Okumura et al., 1998) ^[14]	氣相接枝法為利用沉積前趨物和載體的 hydroxyl group 進行化學鍵結，此方法最常用之金前趨物為 Me ₂ Au(acac)。	<ul style="list-style-type: none"> • 擔體不受限制 • 粒徑 < 10 nm • 觸媒活性佳 	<ul style="list-style-type: none"> • 合成方法複雜 • 原料較貴
液相接枝法 (liquid-phase grafting) (Okumura et al., 2000) ^[15]	液相接枝法原理和氣相接枝法相同，所不同的是液相接枝法使用溶劑為接枝的媒介，溶劑一般使用丙酮，金前趨物亦為 Me ₂ Au(acac)。	<ul style="list-style-type: none"> • 擔體不受限制 • 粒徑 < 10 nm • 觸媒活性佳 	<ul style="list-style-type: none"> • 原料較貴 • 合成較耗時
離子交換法 (ion exchange) (Kang and Wan, 1995) ^[16]	使金的鹽類進行交換取代原來位於擔體上的陽離子，之後進行水洗、乾燥、還原的過程，即可得到金晶粒負載在擔體上的的金觸媒。	<ul style="list-style-type: none"> • 合成方法簡單 	<ul style="list-style-type: none"> • 擔體選擇受限 • 金屬陰離子無法使用此法

1.2.2 金觸媒的催化應用

製備出奈米金觸媒後，進一步探討所能應用的催化反應。貴金屬催化劑是金屬催化劑中性能最為優越的，金觸媒對許多反應都有不錯的催化活性，以下將簡述金觸媒可應用的催化反應：

(1) 一氧化碳氧化反應

目前，只有奈米金觸媒具有室溫下氧化一氧化碳的能力，尤其是金觸媒不怕水及二氧化碳的特性，因此消除環境中一氧化碳最好的方法就是氧化成污染性較低的二氧化碳。可應用於口罩、家中熱水器的排氣管、及汽車與機車的排氣管等含有水氣及二氧化碳的環境。

(2) 有機揮發物質氧化反應

工業生產過程中，有機溶劑揮發至空氣中，是造成空氣污染的主要污染源。2000年，Minico 等人^[17]利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 奈米複合觸媒加速有機揮發物的氧化反應，將廢氣轉化為無公害的 CO_2 與 H_2O ，其操作費用低、設備簡單，且無需擔心二次污染，適合應用於大型工廠氣體的排放處理。

(3) 碳氫化合物選擇性氧化反應

在工業上生產關鍵的中間原料時，常選擇烷烴與芳香烴的氧化反應。1996年，Andreeva 等人^[18]利用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Au}$ 奈米複合觸媒進行甲烷氧化反應，發現提升其反應活性。

(4) 甲醇部分氧化反應

近年來，科學家不斷尋找研發新能源，其中又以氫能最被受到重視。而甲醇部分氧化反應最常被用來產生氫氣。Huang 等人 (1988)^[19] 首先在甲醇蒸汽重組反應 (steam reforming of methanol, SRM) 中加入氧氣，使用 CuZn 觸媒進行催化甲醇部分氧化反應 (partial oxidation of methanol, POM)，指出甲醇轉化率會因為氧氣添加而提升。

1.3 複合型奈米金屬催化劑

近年來，奈米粒子的發展已趨向於多功能而不是只有單一特性的個別材料。新的奈米材料，往往結合光學特徵、物理特性和催化特性，而更有應用價值。在催化方面，如果我們能藉由一定的手段將傳統貴金屬催化劑製造成粒徑分布較窄、聚集狀態規整、性能易於控制的複合型奈米催化劑，利用現有技術藉由催化劑的更新實現化學、化工、材料以及環境技術的可持續發展，則是一條很好的技術選擇。本節分別介紹常被使用的兩種複合型奈米金屬催化劑。

1.3.1 核殼型奈米催化劑

金觸媒在許多反應中都有很好的催化活性，但由於本身容易聚集，降低其奈米材料的特性。因此，許多研究在金觸媒外層包覆一層保護層，增加結構穩定性，更進一步產生複合材料新的特性，應用在催化反應中。

近年來科學家開創出一系列核殼型複合粒子（core-shell composite colloides）。由於殼層材料的特性會大大影響顆粒本身整體的性質，如催化活性、反應性和選擇性及生物親和性等。Liz-Marzan 等人 (1996) ^[20] 在金觸媒上被覆 83 nm 厚的二氧化矽，形成 Au@SiO₂ 核殼奈米粒子穩定結構，如圖 1.2 所示。

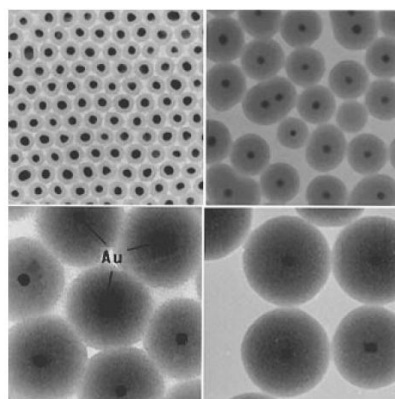


圖 1.2 金奈米粒子表面披覆二氧化矽之 TEM 圖

Hyunjoon 等人^[21]進一步使用氫化鉀蝕刻金奈米粒子，將 Au@SiO₂ 核殼奈米結構進行蝕刻，製備 Au-SiO₂ 蛋黃殼型 (yolk-shell) 結構 (圖 1.3)，此特殊結構具有許多優於單一材料的催化性質，可提供良好的反應環境和構型上的穩定性。圖 1.3 (A, B, C) 顯示 Au-SiO₂ 蛋黃殼型奈米催化劑，Au 觸媒核分別為 104 ± 9 nm、67 ± 8 nm 和 43 ± 7 nm。圖 (D) 顯示 Au 觸媒核被完全蝕刻，形成的 SiO₂ 中空球結構。

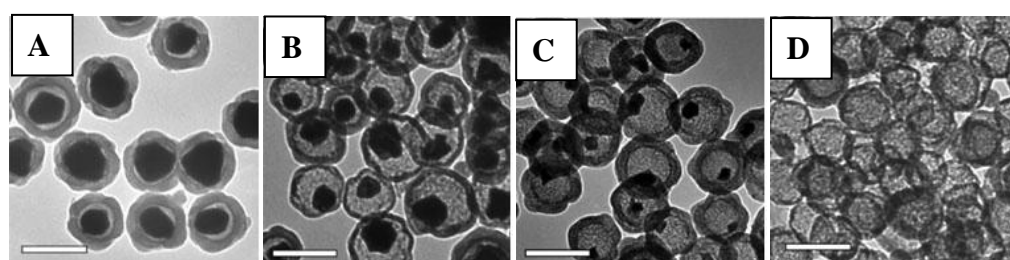


圖 1.3 Au@SiO₂ 核殼奈米粒子蝕刻後形成 Au-SiO₂ 蛋黃殼型結構 (A, B, C) 與中空 SiO₂ 結構 (D) 之 TEM 圖，刻度尺標為 200 nm

Hyunjoon 等人^[21]針對蝕刻後不同大小之金奈米粒子，進行對硝基酚 (4-Nitrophenol, 4-NP) 之催化還原反應。金奈米粒子未蝕刻前，催化轉化率 (TOF) 為 $1.6 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，金核逐漸進行蝕刻，粒徑愈小，轉化率提升，當金核平均粒徑為 43 ± 7 nm，催化轉化率增至 36 s^{-1} ，如表 1.5 所示。

表 1.5 使用 Au-SiO₂ 蛋黃殼型結構進行對硝基酚 (4-NP) 催化還原反應之催化轉化率 (TOF)[a]

Gold core diameter [nm]	Rate constant [s ⁻¹]	TOF[b] [s ⁻¹]
Core/shell	4.6×10^{-4}	1.6×10^{-1}
104 ± 9	1.4×10^{-2}	6.6
67 ± 8	5.6×10^{-3}	16
43 ± 7	3.9×10^{-3}	36

[a] 在每一個反應中，使用相同的粒子數 (1.8×10^{10})。[b] 使用平均金觸媒原子半徑 (135 pm) 作 TOF 的計算。

1.3.2 擔載型奈米催化劑

由於奈米金屬觸媒粒徑過小，在傳統的催化系統發生諸多的問題。為了使催化粒子穩定懸浮而不聚集，同時催化劑粒子還需要進表面修飾，分離又困難。因此，催化學家試圖將奈米金屬粒子擔載到載體 (carrier) 上，利用現有的技術，這已成為金屬奈米催化技術發展的趨勢之一。

對於擔體作用力較強的金屬觸媒，其金屬分散度愈佳，金屬的晶粒也較小。如果我們能藉由一定的手段將目前的粒度分布不均、結構難以控制的傳統擔載型過渡金屬催化劑製造成粒徑分布較窄、聚集狀態規整、性能易於控制的擔載型奈米超細催化劑，利用現有技術藉由催化劑的更新實現化學、化工、材料以及環境技術的可持續發展，則是一條很好的技術選擇。

相對於常規催化劑，擔載型奈米貴金屬催化劑首要特點是可均勻分散的擔載的金屬觸媒，避免聚集，催化性也能因此改善。例如：Yan (2009)^[9] 使用高分子聚合物為載體，聚(氮-異丙基丙烯醯胺) (poly(*N*-isopropylacrylamide), PNIPAA) 擔載的金屬 Au 觸媒，可觀測其在苯甲醇的氧化催化反應活性明顯優於常規的單金屬 Au 觸媒。如圖 1.4 顯示，金觸媒的大小為 4.8 ± 1.2 nm，其粒徑小、分布均勻，有利於催化反應進行。

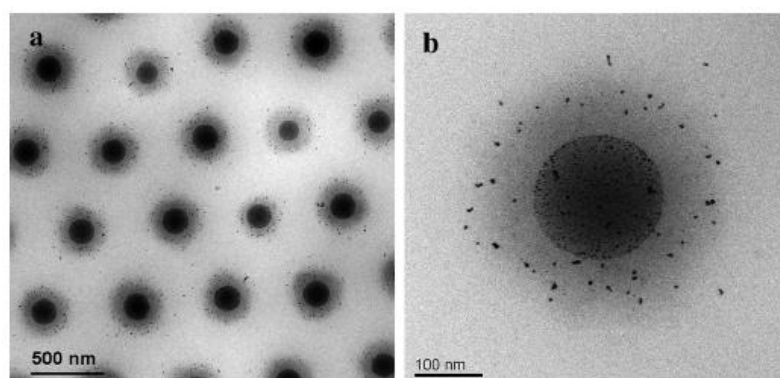


圖 1.4 PNIPAA-Au 複合奈米粒子之 TEM 圖，刻度尺標分別為 (a) 500 nm，(b) 100 nm

1.4 磁性奈米粒子與磁性簡介

磁性粒子具有獨特的磁性質，經由研究已瞭解奈米磁性材料的特性不同於一般塊材的磁性質，是由於奈米微粒在小尺寸效應作用下，使得它與大塊材料之磁性質有顯著不同。圖 1.5 顯示磁性體的磁區構造，會隨著磁性奈米粒子的粒徑而改變^[22]。

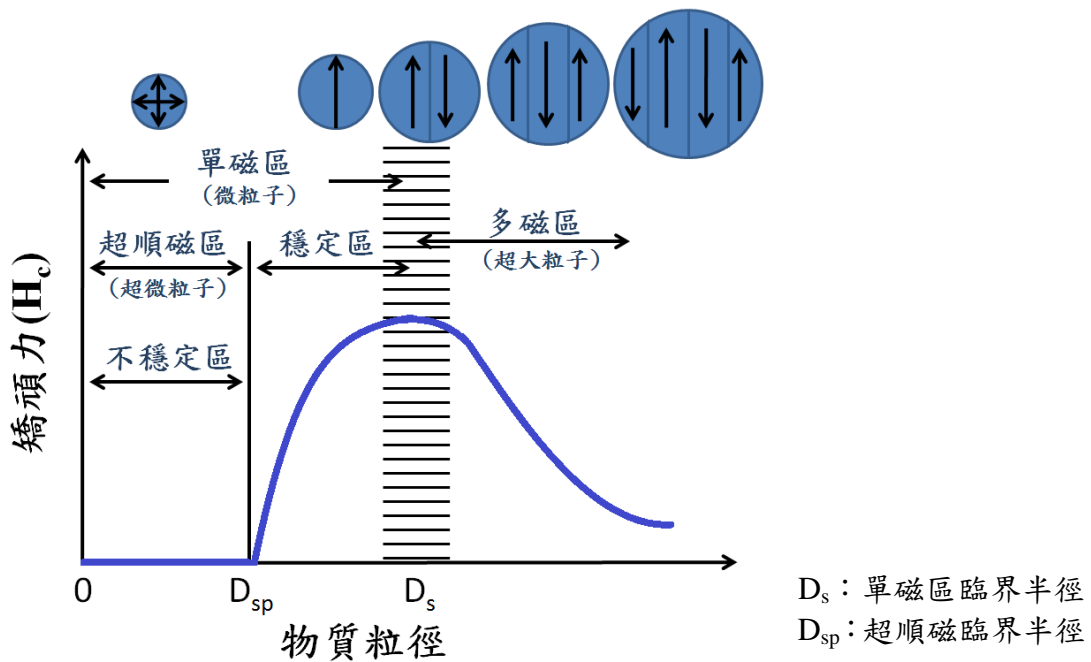


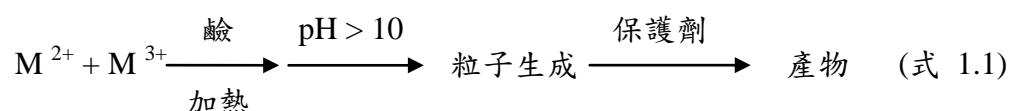
圖 1.5 磁性粒子大小與保磁力的關係

大粒子具有多磁區結構；粒徑變小至磁區間的磁壁難存在時，形成單磁區結構；當粒子再更小則形成超順磁 (superparamagnetism)。超順磁性物質接近磁鐵或有外加磁場存在時，原本分布混亂的磁矩會受影響而傾向依同一個方向排列，因此順磁性物質的磁性表現會因外加磁場而改變。不同的磁性材料，其單磁區的臨界半徑 D_s 與超順磁區的臨界半徑 D_{sp} 也有所不同。

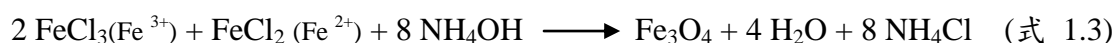
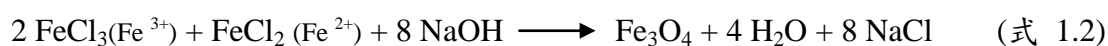
1.4.1 磁性奈米粒子的製備方法

目前研究，已有很多不同的奈米氧化鐵的製備方法^[23]，但工業上常使用氯化鐵和硝酸鐵為原料，像是化學共沉澱法、膠體化學法、水熱法、水解法、溶膠-凝膠法等製備。

化學共沉澱法為最常使用之合成方法之一，由於原料易得、操作簡單、粒子可控制等特點，因而普遍受到重視。其主要原理是利用金屬離子在鹼性環境下生成金屬氧化物的過程而設計的，其反應機制可以用式 1.1 簡單表示：



反應中使用的鹼主要以氨水或氫氧化鈉為主，兩者的作用有些許不同，但最後的結果是一致的，其反應式分別為式 1.2 和式 1.3：



共沉澱法主要都是以水溶液作為反應系統，了避免氧化形成 Fe_2O_3 奈米粒子，反應的同時必須隔絕氧氣，因此會在氮氣或氫氣環境下進行；另外加熱步驟通常也是必須的，有利於 Fe_3O_4 的生成。由於水相的氧化鐵奈米粒子應用性較為廣泛，因此共沉澱法是最常用的製備方式，其他如水熱法所製備的氧化鐵奈米粒子則是於有機相中，在高溫下將鐵氧化合物裂解，然後生成氧化鐵奈米粒子，其粒徑均勻，但礙於有機相的緣故，應用的機會因此較少。

1.4.2 磁性奈米粒子的應用

磁性材料一直以來都受到廣泛的應用，如：磁性記憶材料、磁承軸、磁流體、催化等。由於磁性粒子具有獨特的磁性質，在生物科學以及醫療技術上也備受重視。但生醫領域的應用，有三個必須考量的因素，分別是生物相容性、無生物毒性和水溶性。為了解決應用在生物醫學所面臨的限制，使用適當的材料為包覆奈米粒子的外層是目前所採取的方式。

Dong Kee Yi 等人 (2006)^[24]利用 Stöber 方法和 sol-gel 過程，將 Fe_2O_3 奈米粒子外包覆一層 SiO_2 孔洞材料，形成 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ 的核殼奈米粒子。可觀察到二氧化矽完整的包覆於每一個 Fe_2O_3 核周圍，且均勻的分散。因此由調控 SiO_2 的厚度，合成具有一致性的粒子大小和型態是可達成的。此外，利用 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ 核殼奈米粒子，可進一步應用在催化、化學感測器和生化分離。

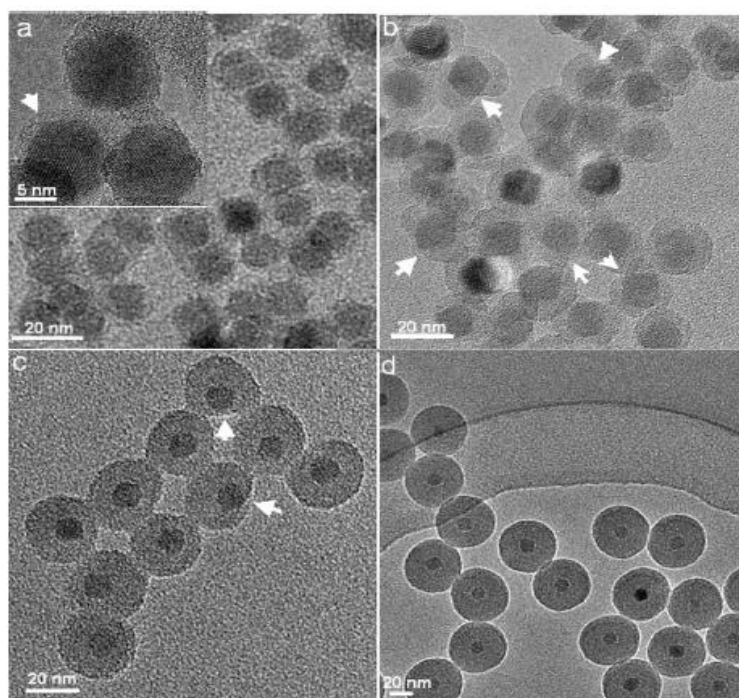


圖 1.6 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ 奈米粒子的 TEM 圖， SiO_2 殼的厚度為 (a) ~ 1.8 nm，(b) ~ 4 nm，(c) ~ 9 nm，(d) 25 nm

核殼型奈米結構，往往結合光學特徵與物理特性，常使用惰性金屬結合表面電漿特性形成複合型的奈米粒子。以往在具有磁性的核殼奈米粒子的研究較著重於氧化鐵磁性的部分，然而也有文獻在探討光學特性的部分。

Carly 等人 (2009)^[25] 結合了氧化鐵的磁特性與金的光學性質於同一個粒子，形成氧化鐵-金的核殼奈米粒子。金殼層包覆在外，提供了許多好處：強烈的表面電漿共振（由其形狀、核介電特性、周圍介質，決定共振頻率）、易官化、增加水溶性、生物相容性和提供核額外的特性等等。

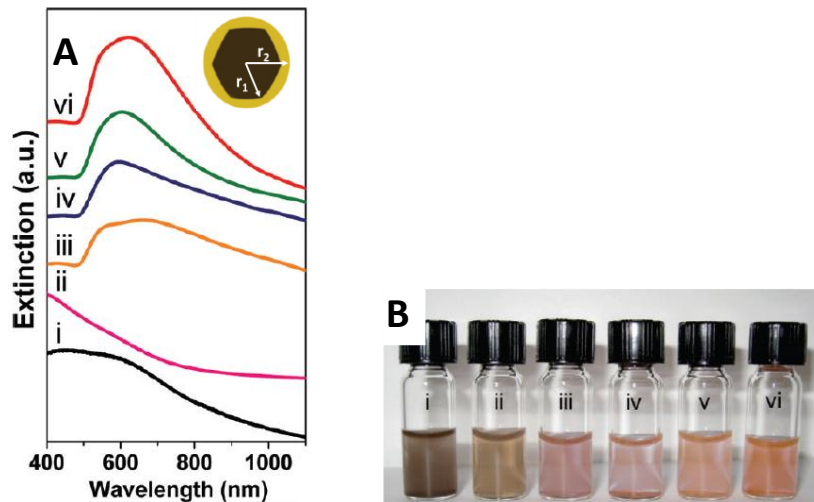


圖 1.7 氧化鐵-金核殼奈米粒子，(A) 消光光譜圖 (i) 未包覆金殼的氧化鐵 $r_1 = 31.5 \pm 9.7$ nm，(ii) 接上金晶種後氧化鐵奈米粒子 $r_1 = 32.6 \pm 9.0$ ，(iii, vi) 增加金殼層厚度 $r_2 = 59.9 \pm 12.4$ 、 65.0 ± 19.9 、 73.1 ± 11.7 和 76.6 ± 9.8 nm；(B) 對應圖 (A) 的氧化鐵-金核殼奈米粒子水溶液光學影像

圖 1.7 (A) 為氧化鐵核-金殼的 Uv-vis 圖譜。奈米粒子核半徑為 32 nm，金的厚度由 11 增加至 45 nm，顯示突起的表面電漿共振峰。當 Au 殼的厚度增加（圖 1.7 A iii-vi），其電漿共振峰會往長波長位移。對應於圖 1.7 (B) 粒子的光學影像，顯示懸浮液體中的氧化鐵-金核殼奈米粒子，隨著金殼層厚度增加顏色也跟著變化。

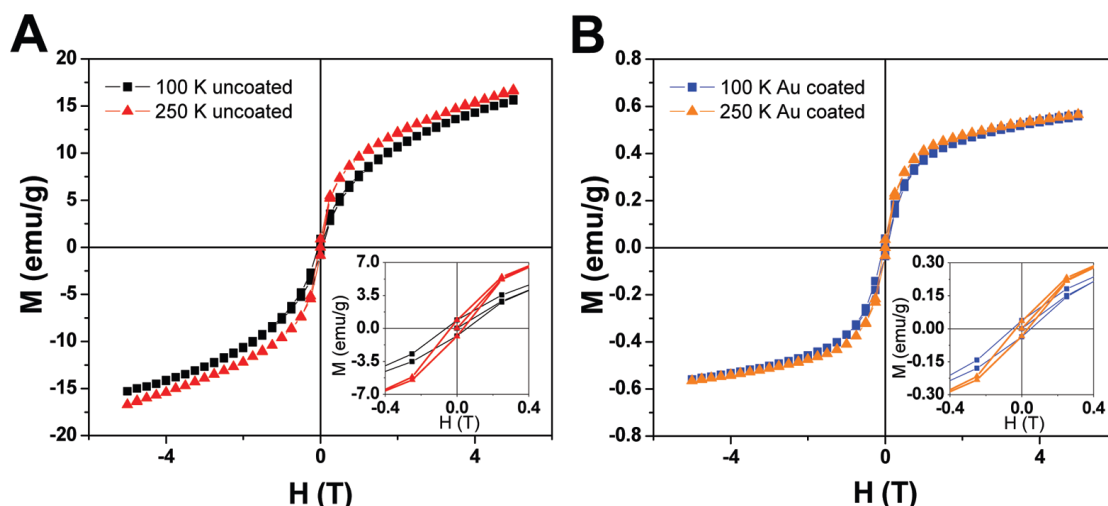


圖 1.8 超導量子干涉儀磁性測量，(A) 未包覆、(B) 包覆金殼層於氧化鐵核的核殼奈米粒子，分別於 100 K (方型黑線) 和 250 K (三角形紅線)

由於 Au 奈米粒子屬於反磁性，會抵消包覆在內的 Fe_3O_4 奈米粒子的磁性，為了檢測包覆後磁性的影響，Carly 等人 (2009)^[25] 分別量測包覆 Au 殼層前後的磁性測量 $M(H)$ ，由 $T=100$ 和 250 K 兩個溫度執行。磁性的測量 $M(H)$ 結果如圖 1.8 所示，圖 (A) 為包覆 Au 殼層前，圖 (B) 為包覆 Au 殼層後，可觀察到包覆前後有相似的趨勢。在最大的磁場測量，($H=5$ T) 其磁性仍呈現微小的上升斜率，因此飽和磁化量 (Saturation magnetization, M_s) 會大於在 5 T 時測量時的磁化量。 M_r 為殘留磁化量 (residual magnetization, M_r)，包覆金殼層前的氧化鐵-金核殼奈米粒子， 100 K 時 $M_r=0.8374 \pm 0.0148$ emu/g， 250 K 時 $M_r=0.8659 \pm 0.0152$ emu/g；而包覆金殼層後的奈米粒子，在 100 K 時 $M_r=0.0387 \pm 0.0199$ emu/g， 250 K 時 $M_r=0.0360 \pm 0.0196$ emu/g。因為對於整個粒子的質量，包含包覆的反磁性金殼層與磁性的氧化鐵。因此，在包覆金殼層後，殘留磁化量 (M_r) 有明顯的降低是不意外的。

1.5 磁性奈米粒子在催化上的應用

理論上，催化劑可以回收重複使用，因為它本身並不是反應物。但實際上，由於眾多副反應（side reaction）的發生，或其他一些熱力學不可逆過程的發生，都會導致催化劑結構與性質的改變，因而催化劑均存在壽命問題。如果不使用催化劑，那反應的效率就會太低。使用 Fe_3O_4 磁性奈米粒子作為金觸媒的載體，可利用外加磁場分離而重複使用，並進一步提高催化劑的價值。

Shouhu Xuan 等人(2009)^[26]在氧化鐵外包覆一層高分子聚合物（polyaniline, PANI）使表面官能化，如圖 1.9 (A) 可成功均勻且分散的擔載 Au 觸媒，由改變 PANI 的濃度來調控包覆的厚度。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI@Au$ 奈米粒子應用於 rhodamine B (RhB) 的催化還原上，RhB 在 UV-vis 圖譜中可觀測其最大吸收波長 $\lambda_{\text{max}}=554 \text{ nm}$ ，如圖 1.9 (B) 顯示 RhB 在 UV-vis 光譜儀上的動力學圖譜，可觀測反應物 RhB 的特徵吸收峰隨時間衰退，證明反應的進行。作者由監測吸收峰進一步計算出反應速率，結果顯示反應隨著加入催化劑劑量增加而變快。利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI@Au$ 的磁特性將催化劑分離並重複使用，在重複五次催化仍可維持 85 % 的轉化率（conversion）。

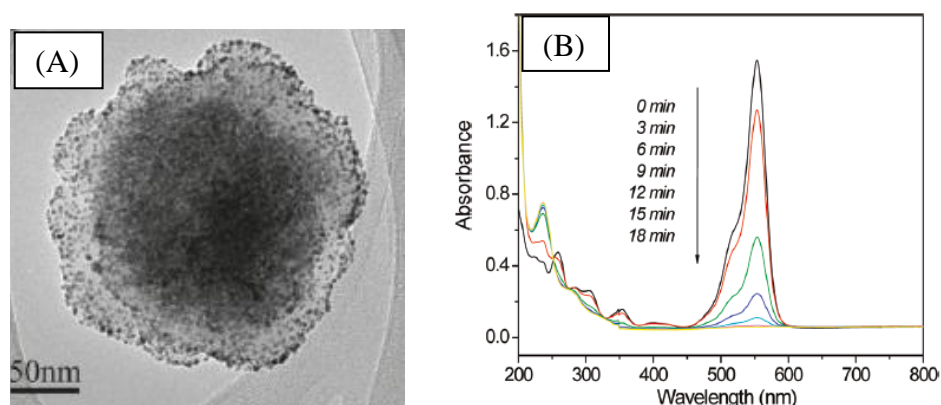


圖 1.9 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI@Au$ 奈米粒子，(A) TEM 圖與 (B) 使用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI@Au$ 奈米粒子為催化劑，應用於 RhB 催化還原反應的 UV-vis 動力學光譜圖

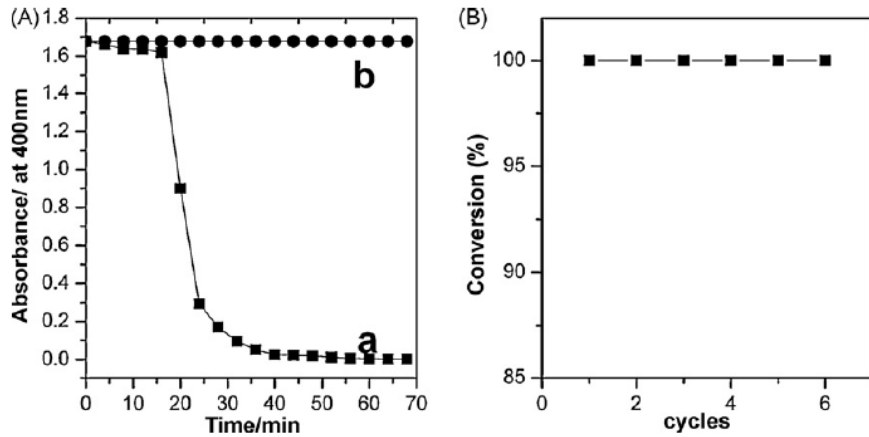


圖 1.10 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$ 在對硝基苯酚催化還原反應，(A) 加入催化劑 (a) 與未加入催化劑 (b) 在波長為 400 nm 吸收強度的變化與 (B) 重複催化後轉化率

對硝基苯酚 (4-Nitrophenol, 4-NP) 還原反應，因為反應快速的優點常被使用作為催化劑的活性測試，可由 4-NP 離子的特徵吸收峰 ($\lambda=400\text{ nm}$) 容易的觀測反應進行。Yuanpeng (2010) 等人^[27] 成功使用 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$ 為催化劑進行反應，如圖 1.10 (A) 所示。當反應進行時 (a) 在 400 nm 吸收峰會隨時間消失，(b) 為未加入催化劑時，反應不會進行。另外， $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$ 核殼奈米粒子結合了催化特性和磁特性，可以容易的從反應混合溶液中分離再進行新的催化反應，由圖 (B) 中的轉化率，證明催化可以成功的重覆使用 6 次催化反應。圖 1.11 為反應前後的照片，在催化反應前，4-NP 水溶液呈現黃色 (a)，而在反應後變為透明 (b)。反應完全後，催化劑可容易的分離，並可由外加磁場加以分離 (c)。

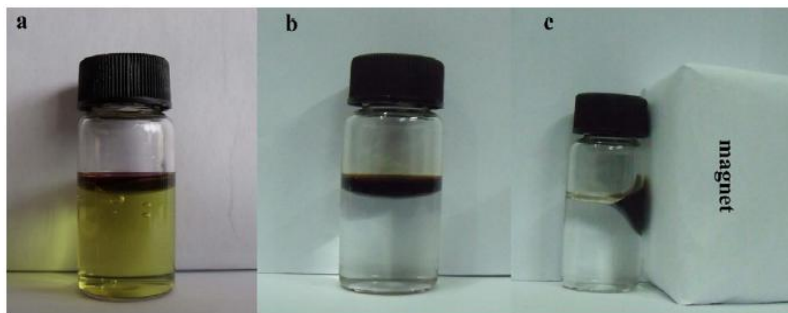


圖 1.11 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$ 核殼奈米粒子反應後可經由外加磁場分離示意圖

1.6 動機與目的

磁性奈米粒子具有磁性，易利用外加磁場將其從成分複雜的溶液中分離。雖然有機相氧化鐵奈米粒子較為穩定，但在應用方面，化學共沉澱法在水相中合成氧化鐵，能較有效地應用，尤其許多反應都是屬於水相反應。磁性奈米粒子與生物分子結合形成的複合體，由於可利用外加磁場加以操控及分離，極具發展潛力與應用價值。因此製備同時兼顧多種功能的氧化鐵奈米粒子是具有其價值的。可廣泛地應用在生物分離、藥物釋放、藥物診斷、觸媒等領域。

金奈米觸媒具有奈米粒子的表面效應 (surface effect) 和小尺寸效應 (small size effect) 等，在芳香族含氮化合物的催化還原反應，是一個優越的新型催化材料，在近年備受關注。但是，單純的金奈米粒子因其粒徑過小、熱穩定性及化學穩定性等使用方面的性能限制，作為催化劑 (catalyst) 容易因聚集而降低其活性難以直接應用。因此，將其擔載或分散到載體材料，製造成奈米複合結構催化材料，增加其穩定性並保有金奈米觸媒原本的性質。迄今為止，許多研究結果都顯示，將金擔載於某些金屬氧化物表面形成奈米顆粒時，對許多重要化學反應都具有良好催化性能。

本實驗目的主要以化學共沉澱法於水相中製備 Fe_3O_4 磁性奈米粒子為載體，擔載 Au 奈米觸媒，簡單地製備出粒徑小、分佈均勻、穩定性高的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子，並探討複合物之結構鑑定與特性分析以利進行後續的研究。以對硝基苯酚 (4-NP) 的催化還原反應作為 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子的活性測試。為了探討 Au 奈米觸媒所提供表面積對催化效率的影響，由改變擔載於 Fe_3O_4 磁性奈米粒子上的 Au 奈米觸媒大小、擔載量與加入複合奈米觸媒劑量，分別計算比較其反應速率常數，最後進一步計算催化轉換率。此外，在反應中催化劑是不參與反應的，理論上可回收再利用，以外加磁場將催化劑分離並重覆使用，觀測其穩定性與轉化率。

第二章 實驗步驟與儀器原理

2.1 藥品與氣體

1. 氯化鐵 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) : Ferric Chloride (CAS no. 10025-77-1)^a
2. 氯化亞鐵 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) : Ferrous Chloride (CAS no. 13478-10-9)^b
3. 氫氧化鈉 (NaOH) : Sodium Hydroxide , 0.1 M (CAS no. 1310-73-2)^c
4. 鹽酸 (HCl) : Hydrogen chloride , 12 M (CAS no. 7647-01-0)^c
5. 四氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) : Gold (III) chloride trihydrate , 99.9% , (CAS no. 10961-25-4)^a
6. 四羥甲基氯化磷 ($(\text{HOCH}_2)_4\text{PCl}$) : Tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium Chloride (THPC) , 78 % , (CAS no. 124-64-1)^c
7. 3-氨基丙基三乙氧基矽烷 ($\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$) : 3-Aminopropyltriethoxysilane (APS) , 98 % , (CAS no. 919-30-2)^a
8. 對硝基苯酚 ($\text{O}_2\text{N}_6\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) : 4-Nitrophenyl (4-NP) , (CAS no. 100-02-7)^c
9. 對硝基苯胺 ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$) : 4-Aminophenol (4-AP) , (CAS no. 100-02-7)^c
10. 氫硼化鈉 (NaBH_4) : Sodium borohydride , 99% , (CAS no. 16940-66-2)
11. 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) : Alcohol , 95% , (CAS no. 64-17-5)^d
12. 氮氣 (N_2) : Nitrogen gas , (CAS no. 7727-37-9)^e

a : Sigma Aldrich ; b : Fluka ; c : Merck ; d : 台灣菸酒公賣局 ; e : 東洋氣體儀器行

2.2 實驗步驟與流程

2.2.1 四氧化三鐵磁性奈米粒子的製備^[28]

本實驗使用化學共沉澱法製備磁性奈米粒子，以 FeCl_2 、 FeCl_3 為主要陽離子源。首先以莫耳比 1:2 配製 $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 溶成水溶液 100 ml，於室溫下混合 30 分鐘，將此混合溶液倒入三口圓底燒瓶中，於 85°C 下使用攪拌機劇烈攪拌，並通入氮氣除氧。以直筒型等壓分液漏斗逐滴慢慢加入 125 ml NaOH 水溶液（濃度為 0.75 M），此過程會從澄清轉為暗棕色，最後會產生黑色沉澱物，即為 Fe_3O_4 磁性奈米粒子。繼續劇烈攪拌 25 分鐘後，使其在室溫下冷卻，以磁鐵將黑色沉澱物從溶液中分離，倒掉上清液然後以去離子水和 95% 酒精沖洗數次，再以超音波震盪 10 分鐘，重複清洗步驟，最後儲存於 125 mL 95% 乙醇中。圖 2.1 為合成 Fe_3O_4 磁性奈米粒子的裝置圖。

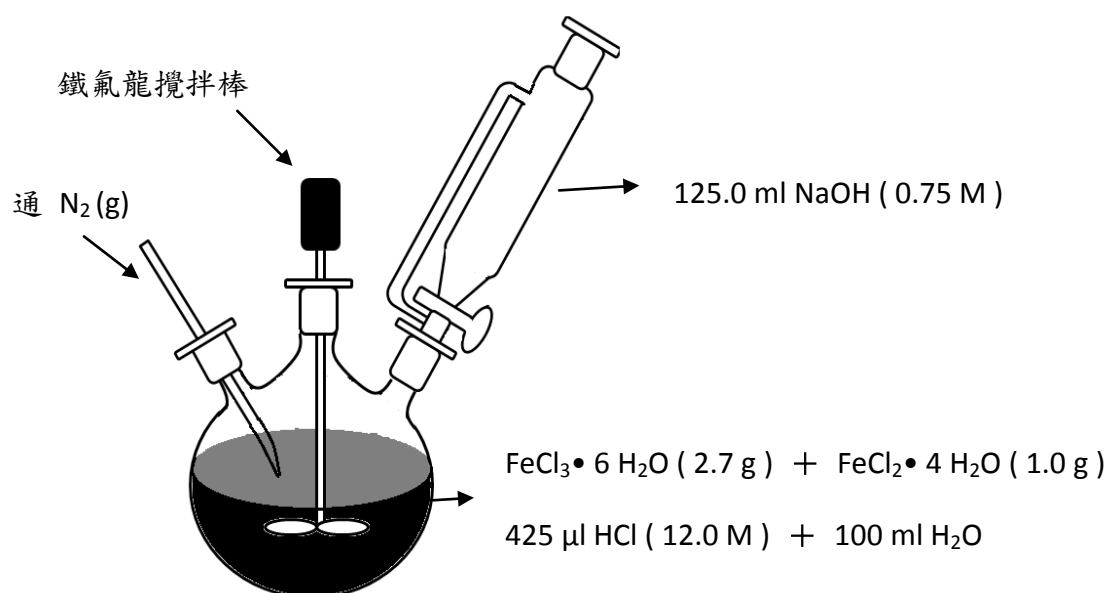


圖 2.1 氧化鐵奈米粒子合成裝置圖

2.2.2 以 APS 修飾四氧化三鐵磁性奈米粒子^[29]

取 50 mL Fe_3O_4 磁性奈米粒子水溶液，加入 300 mL 乙醇 (95%) 中，再加入 2 mL H_2O ，以超音波震盪 30 分鐘。接著加入 800 μL APS (99%)，於室溫下攪拌 7 小時。之後以 6000 rpm 離心 15 分鐘收集沉澱物，然後以去離子水和 95% 酒精沖洗數次，再以超音波震盪 10 分鐘，重複清洗步驟，最後儲存於 250 mL 95% 乙醇中。流程圖如圖 2.2 所示。

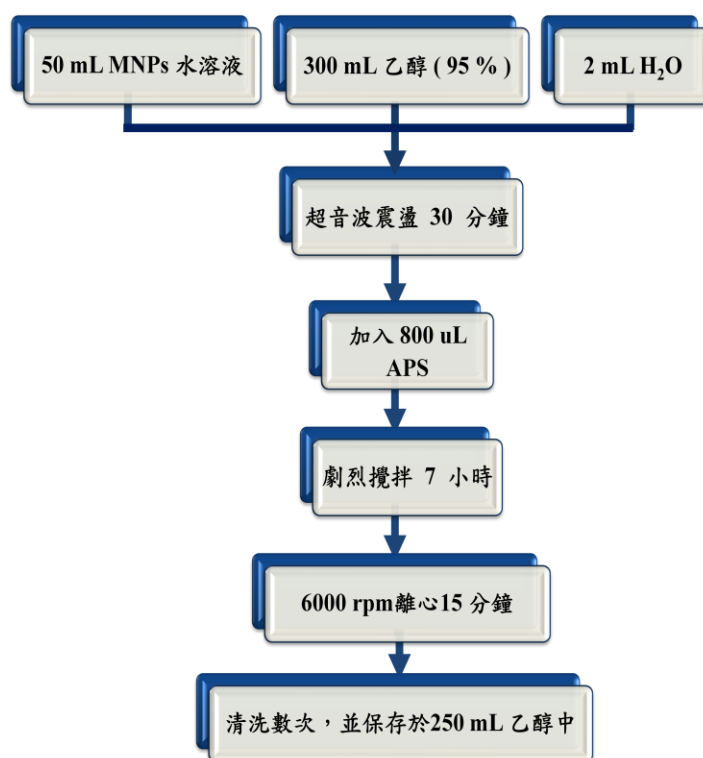


圖 2.2 修飾氧化鐵奈米粒子表面官能基之流程圖

2.2.3 合成金奈米粒子之晶種 (seed)^[30]

將 2 mL (0.936%) 四羥甲基氯化磷 (THPC) 水溶液與 95 mL (11mM) NaOH 水溶液，在室溫下劇烈攪拌 20 分鐘。接著快速加入 3 mL HAuCl_4 (20 mM) 水溶液，此時溶液由無色轉變為紅棕色，即生成粒徑大小約 2 nm 的 Au 晶種溶液，其流程圖如圖 2.3 所示。

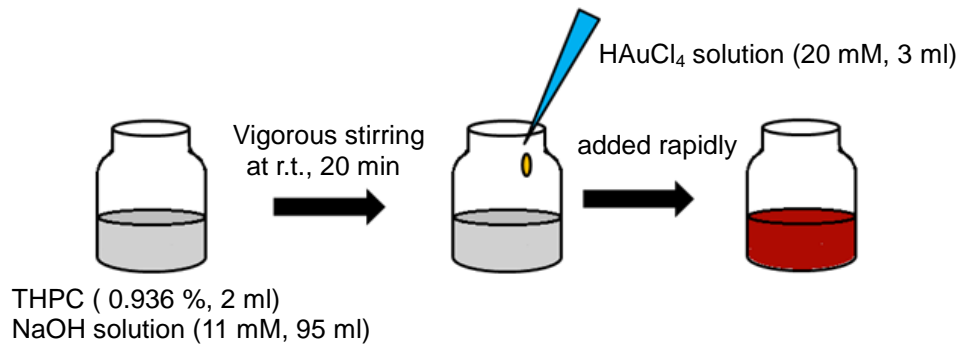


圖 2.3 金晶種溶液製備流程圖

Duff 等人 (1993)^[30] 已研究，調整還原劑 (THPC) 與四氯金酸 (HAuCl_4) 不同濃度比例，合成出約 1~5 nm 大小的金奈米粒子，因此我們調整 5 個不同比例，如表 2.1 合成出 2~10 nm 大小的金晶種。

表 2.1 合成不同大小的金晶種

	溶液總體積 (ml)	HAuCl_4 (20 mM) (ml)	THPC (0.948 %) (ml)	粒徑 (nm)
1	10	0.3	0.20	2
2	10	0.3	0.16	4
3	10	0.3	0.12	5
4	10	0.3	0.08	8
5	10	0.3	0.04	10

2.2.4 Fe_3O_4 -Au 磁性複合奈米粒子的製備方法^[31]

取已製備之奈米金晶種 50 mL，控制其 pH 值約為 7.0。接著逐滴加入氧化鐵奈米粒子溶液 5 mL 均勻攪拌。在室溫下反應 12 小時後，再經離心機以每分鐘 6000 轉，高速離心 15 分鐘，取出沉澱於底部之奈米粒子，即可得 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子，並將此固體分散於 50 mL H_2O 中，其流程圖如圖 2.4 所示。

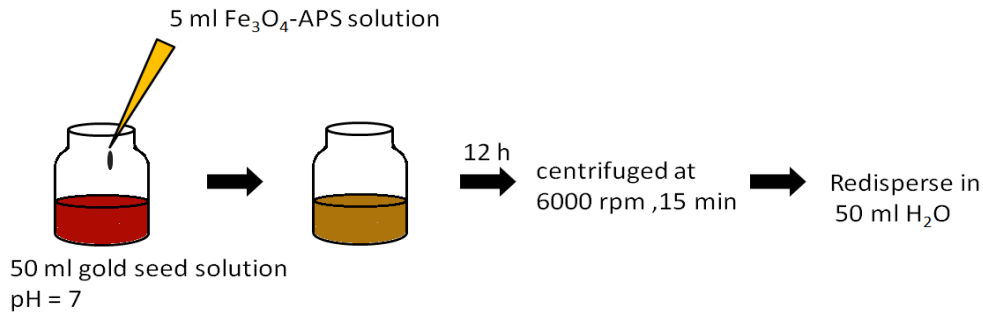


圖 2.4 合成 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子流程圖

2.2.5 合成擔載不同大小金觸媒之 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子

比照 2.2.4 合成步驟，將不同大小之 Au 晶種溶液，加入 Fe_3O_4 奈米粒子，反應 12 小時後，即可得到不同 Au 觸媒大小的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子。其示意圖如圖 2.5。

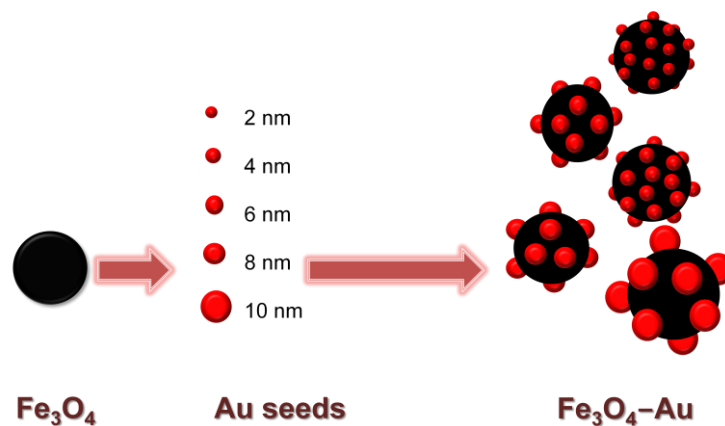


圖 2.5 擔載不同大小 Au 觸媒的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子示意圖

2.2.6 合成擔載不同 Au 晶種量之 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子

如同 2.2.4 的合成步驟，取 20 ml 2 nm 大小的 Au 晶種溶液，調整 pH 約為 7.0。接著調控不同的 Au/ Fe_3O_4 莫耳比例，分別加入不同體積的 Fe_3O_4 奈米粒子溶液於 Au 晶種溶液中，反應 12 小時後，離心取沉澱部分，並回溶稀釋於 H_2O 中，並使 Fe_3O_4 奈米粒子歸一化為等莫耳數，並計算 Au 晶種莫耳數。詳細的比例如表 2.2，示意圖如圖 2.6 所示。

表 2.2 合成不同 Au/Fe₃O₄ 莫耳比例之 Fe₃O₄-Au 複合奈米粒子

Au (20 mM) (ml)	Fe ₃ O ₄ -APS (8 × 10 ⁻³ M) (ml)	稀釋後 Au (mol)	稀釋後 Fe ₃ O ₄ (mol)	Au : Fe ₃ O ₄ 莫耳比
20	2	6.00 × 10 ⁻⁶	8.00 × 10 ⁻⁶	0.75
20	4	3.00 × 10 ⁻⁶	8.00 × 10 ⁻⁶	0.38
20	6	2.00 × 10 ⁻⁶	8.00 × 10 ⁻⁶	0.25
20	8	1.50 × 10 ⁻⁶	8.00 × 10 ⁻⁶	0.19
20	10	1.20 × 10 ⁻⁶	8.00 × 10 ⁻⁶	0.15
20	12	1.00 × 10 ⁻⁶	8.00 × 10 ⁻⁶	0.13
20	16	7.50 × 10 ⁻⁷	8.00 × 10 ⁻⁶	0.09
20	20	6.00 × 10 ⁻⁷	8.00 × 10 ⁻⁶	0.08

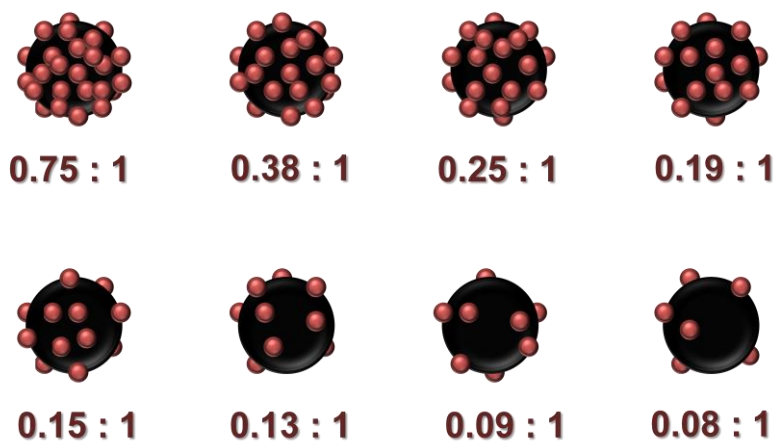


圖 2.6 擔載不同 Au/Fe₃O₄ 莫耳比例之 Fe₃O₄-Au 複合奈米粒子示意圖

2.2.7 催化活性測試-對硝基苯酚 (4-NP) 還原反應^[4]

使用 NaBH₄ 作為還原劑，以 4-NP 的催化還原反應為模板反應，已被研究在不同大小 Au 奈米粒子的催化活性。在一般實驗條件下 (25 °C)，在僅有還原劑 NaBH₄，此還原反應不會進行。但存在催化劑時，便可完全還原反應為對氨基苯酚 (4-Aminophenol, 4-AP)。我們使用 UV-vis 光譜儀觀測此反應的進行，因此反應皆在石英槽中進行。取 2.77 ml 除氧去離子水，混合 30 μl 的 4-NP

水溶液 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$)，最後加入 200 μl 新鮮配製的 NaBH_4 水溶液 ($1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$)。因此，4-NP 水溶液最終濃度為 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，而 NaBH_4 濃度為 $6.67 \times 10^{-3} \text{ M}$ 。在混合溶液之後，加入 100 μl 催化劑進行催化還原反應。在 UV-vis 光譜中，我們選用波長範圍為 200 ~ 500 nm，而經由觀測 4-NP 離子在 400 nm 吸收峰的變化，在還原過程中可計算速率常數 (k)。催化實驗流程如圖 2.7 所示。

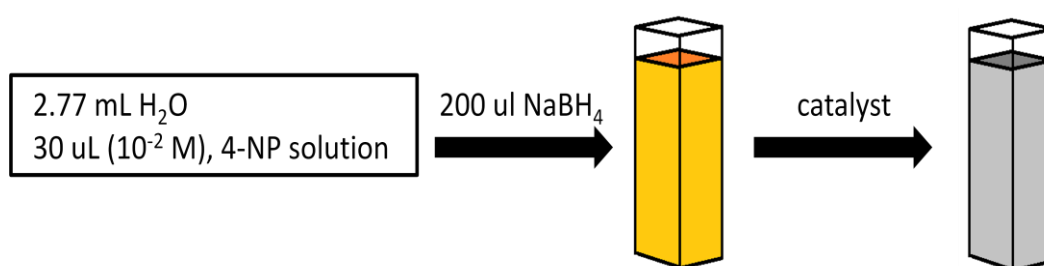


圖 2.7 對硝基苯酚催化還原反應製備流程

2.3 儀器設備

1. 紫外光-可見光光譜儀 (UV-vis)：實驗室 Cintra 202 UV-Vis Spectroscopy
2. 傅利葉紅外光光譜儀 (FTIR)：東海大學化學系儀器中心 Perkin-Elmer 100
3. 穿透式電子顯微鏡 (TEM)：中興大學貴儀中心 JEOL JEM-1200
4. 能量散佈光譜儀 (EDS)：長庚大學 HITACHI S-3000N
5. X光繞射儀 (XRD)：東海大學貴重儀器中心 PHILIPS X'PERT Pro MPD
6. 超導量子干涉儀 (SQUID)：國立台灣大學貴儀中心 MPMS7
7. 高效液相層析儀 (HPLC)：東海大學化學系儀分實驗室

2.4 量測分析流程

欲瞭解 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米觸媒的催化行為前，需以不同的儀器裝置與分析技術，針對所製備的觸媒做特性之分析。本研究所進行的特性分析包括：紫外-可見光吸收光譜儀 (ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis)，可觀測金觸媒貢獻的表面電漿共振；以傅立葉轉換紅外線光譜儀 (fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)，觀測氧化鐵載體修飾後官能基的改變；使用穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM)，觀察載體和觸媒的表面晶粒形態、金粒大小，且瞭解金屬金觸媒在載體中分散的情形；利用能量散佈光譜儀 (energy dispersive spectrometers, EDS)，可對樣品做元素及相對量分析；使用 X 射線繞射儀 (X-ray Diffraction, XRD)，分析晶型，並經由譜線寬化效應與晶粒大小的關係計算出金觸媒的大小；最後以超導量子干涉儀 (superconducting quantum interference measurement device, SQUID)，觀察在擔載金觸媒前後奈米粒子的磁特性。

2.4.1 紫外-可見光吸收光譜儀 (UV-vis)

紫外光和可見光輻射的吸收測量可應用於多種有機和無機物種的鑑定和定量測定。其波長的測量範圍為 190 ~ 1100 nm。在本研究主要為觀測金奈米粒子表面電漿共振吸收，其原理為金屬材料表面電子因為入射光而極化產生表面電漿波，當金屬材料尺寸大小為奈米範圍時，表面電漿波被侷限於有限空間內來回震盪，而入射光波長與表面電漿來回震盪頻率相近時，產生共振吸收。使奈米材料產生特殊光學性質。吸收峰長隨著材料、粒徑、外在環境與形狀不同而有所改變。

本研究，除了利用 UV-vis 光譜儀偵測奈米粒子表面電漿共振吸收值外，在 4-NP 的催化還原反應中，藉由 4-NP 離子 (400 nm) 在還原反應中的消失可測定速率常數，且 4-AP (293 nm) 特徵吸收峰的出現，也可判定反應完全。

2.4.2 傅立葉轉換紅外線光譜分析 (FT-IR)

紅外線光譜儀乃利用樣品分子振動頻率和紅外線光源產生共振吸收，使得分子由基態躍遷至激發態，造成分子的淨偶極矩 (dipole moment) 發生改變，因此伴隨著分子振動及轉動的改變，如果輻射線的頻率與分子的振動頻率相同時，便會發生分子吸收能現象，造成分子伸展 (stretching) 或彎曲 (bending) 振動幅度 (amplitude) 的改變，即形成 IR 光譜。由於每一特定的分子振動或轉動時，均會有特定波長的吸收，因此可藉由 IR 光譜做為鑑定分子結構的工具。本篇使用 FTIR 測定 Fe_3O_4 表面的官能化。

2.4.3 穿透式電子顯微鏡分析 (TEM)

測量奈米粒子的形狀、大小及其粒徑分布，TEM 分析是觀察粒子最直觀的分析工具。另外，還可以直觀地看到奈米粒子的形狀、表面紋路精細結構。其原理是由電子槍經加電流電壓在高度真空下產生電子經過電磁透鏡聚成一極小的電子探束後照射於樣品上，電子束經撞擊樣品後所產生之二次電子或背向散射電子則由偵測器接收，並經過轉換放大顯現於螢光幕上。本實驗使用 TEM 觀察固定化前後的粒徑與形態與檢測 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米粒子的形狀結構，其擔載的 Au 觸媒的大小與分散度。

2.4.4 能量散佈光譜儀 (EDS)

原子由中心的原子與外圍電子軌域組成，各層電子軌域有特定之能階，由中心向外分別是 K、L、M、N...，越靠近原子核的電子能階越低。當電子束撞擊樣品時，特定能量的電子被撞離出原有軌域形成二次電子，其他高能階的電子會過來補充而釋出能量，放出 X 光。不同元素的原子其電子能階不同，所以放出的 X 光波長或能量即可判定何種元素的電子能階所釋放，便可分析元素的種類，此為能量散佈光譜儀的原理。

2.4.5 X-射線繞射分析 (XRD)

不同的化合物具有不同的晶體結構，因此會有不同組合之繞射角，也就是繞射峰的位置 2θ 。因此可利用 X-射線繞射分析來鑑定材料是屬於哪一種結晶材料，可用來判斷觸媒的晶相，並可估算平均晶粒大小。觸媒的晶相可直接由繞射圖譜比對國際繞射資料中心 (international center for diffraction data, ICPDD) 出版的標準繞射資料卡 (JCPDS) 進行比對，可直觀的觀察相位存在與否。本篇研究使用掃描條件如下：以 2θ 為一取樣單位，掃描速率為 0.03 %sec，掃描角度範圍為 20 ~ 90°，操作電壓為 40 kV，操作電流為 30 mA。

利用譜線寬效應與晶粒大小關係可以 Debye-Scherrer formula 估計樣品平均粒徑大小，Scherrer 公式 (如式 2.1 所式)：d 為沿垂直於晶面方向的晶粒直徑， κ 為常數 0.89， λ 為使用的 X 射光源波長， β 為繞射譜峰之半高寬 (徑度)， θ 為繞射譜峰之角度。本實驗以 XRD 來分析 Fe_3O_4 -Au 複合粒子上金觸媒的晶型結構及平均晶粒大小。

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{式 2.1})$$

d : average crystallite size in Angstrom (Å)

κ : coefficient (0.89)

λ : wavelength of $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406$ Å)

β : broadening width at half-maximum reflection intensity

θ : degree of maximum reflection

2.4.6 超導量子干涉分析 (SQUID)

將製備好的成品經清洗和烘乾後，分別置於 SQUID 磁量儀分析用的膠囊中，並稱重記錄樣品的重量，所使用的磁場從 -2 萬高斯到 2 萬高斯，以得奈米粒子之飽和磁化量、殘留磁化量和矯頑力等磁性特性。如圖 2.8 所示。

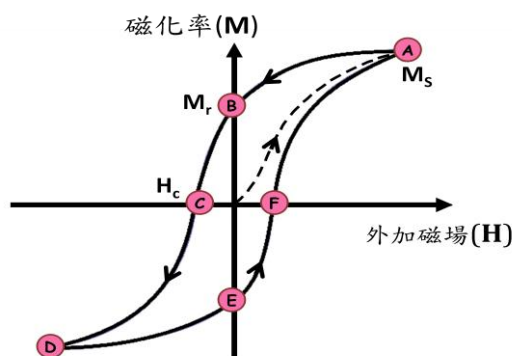


圖 2.8 磁滯曲線圖^[32]

當無外加磁場 ($H=0$) 時，其感應磁化量為零。隨著外加磁場增大其磁化量也隨之增大，磁化曲線將延著原點向 A 點進行。當外加磁場到達一定程度時，磁化曲線與 X 軸接近平行，此時的感應磁化量稱為飽和磁化量 (Saturation magnetization, M_s)。隨後當外加磁場減小時，磁化曲線不再沿著初始的磁化曲線返回，而是沿 A→B 曲線返回，藉此顯示出感應磁化量隨外加磁場減少而降低。但是當磁場減小至外加磁場為零時，感應磁化量並無回到原點，反倒是切到 Y 軸 (B 點)。此點顯示的值則為殘留磁化量 (Residual magnetization, M_r)。若要將此殘留磁化量歸零，則必須再外加一反向磁場，使其磁化完全歸零，在此所加的反向磁力即稱為矯頑力 (H_c)。當反向磁場繼續增強，則到達另一次的飽和磁化量 (C→D)，此時與 A 點有一樣的值但方向相反。最後形成一個週期性的循環 (ABCDEF) 就是所謂的磁滯曲線。

2.4.7 高效液相層析儀 (HPLC)

高效能液相層析儀主要是利用高壓溶劑泵 (high pressure pump) 的加壓來產生動力，促使液體移動相 (mobile phase) 在沖提過程中帶動溶質分子流過固定相 (stationary phase)。因混合物中所含各種溶質之極性不相同，而與固定相的親和力不同，因而滯留時間有所不同，經過整個管柱 (column) 的分離後，混合物可完全分離，並經由偵測器的檢測，而確定物質的存在。此技術具有高靈敏度可準確地進行定性及定量分析，藥物分子即時光譜分析，再配合不同儀器參數的選擇，如：管柱的長短、填充物材質、偵測器的選擇等，不僅可以改善分離效果，更可減少時間及溶劑的浪費。

管柱 (column) : inertsil ODS-4, 4.6 id × 150 mm, 5 μl

移動相 (mobile phase) : 0.1 M KH₂PO₄ : AcCN = 7 : 3

流速 (flow rate) : 1 ml/min

偵測器 (detector UV) : 280.0 nm

樣品定量環 (sample loop) : 20 μl

2.4.8 表面積計算

本篇利用二十面體 (icosahedral) 堆積的球型奈米粒子為模型，如圖 2.9 (A)，計算 Au 觸媒的表面積。圖中為包覆三層後的二十面體示意圖，顯示每一個三角形面皆為立方最密堆積 (cubic close-packing)。每一原子 (除了邊和角) 都含有六個鄰近的原子，再加上三個在上面和三個在下面，因此第二層共包含 12 個原子於表面，第三層有 42 個原子。Mackay (1962)^[33] 在文獻中發表二十面體堆積共有三種位置，包含角、邊和面上。對於第 n 層的表面原子，其分別有 12 、 $30(n-1)$ 和 $10(n^2-3n+2)$ 顆原子。

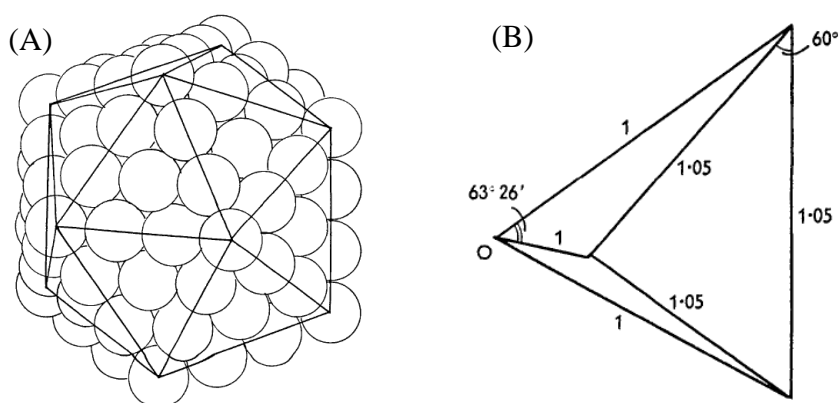


圖 2.9 二十面體堆積的球型奈米粒子示意圖。

(A) 三層堆積 ($n=3$)，(B) O 為原點所分出的四面體

由二十面體可以四面體為單位切割，如圖 2.9 (B) 為二十分之一。以二十面體的三角形面到中心點的距離為單位 (為粒子半徑 R)，而三角形的邊則為 $1.05 R$ 。因此可計算出三角形面的面積為 $0.48 R^2$ ，一個粒子表面積 (SA) 則可表示為 $20 \times 0.48 R^2$ 。Mackay 也進一步推導出粒子所含的原子數 (N) 為 $(10/3n^3 + 5n^2 + 11/3n + 1)$ ，因此表面原子 (SN) 可由 $(n+1)$ 層總原子扣掉 n 層總原子計算而得。Au 觸媒以原子半徑為 0.145 nm 計算，其結果顯示於表 2.3 中。

為了計算溶液中所含 Au 觸媒的總表面積 (Surface Area, SA)，必須先計算出所含 Au 觸媒粒子數 (Particles, P)。以本篇實驗所配製 2 nm Au 觸媒 (1.0×10^{-6} mol) 為例，接下來將 mole 數換算成分子個數，轉換公式： $1 \text{ mole} = 6.02 \times 10^{23}$ 個，便可得到溶液中 Au 觸媒總原子數 (N)。溶液中所含 Au 觸媒其總表面積 (SA)，可由以下逐步計算而得。

$$P(\text{Au}) = \frac{N(\text{total})}{N(\text{Au})} \quad (\text{式 2.2})$$

$$SN(\text{total Au}) = P(\text{Au}) \times SN(\text{Au}) \quad (\text{式 2.3})$$

$$SA(\text{total}) = P(\text{Au}) \times SA(\text{Au}) \quad (\text{式 2.4})$$

表 2.3 表面積計算結果

層數	所含半徑	Au 觸媒直徑 (nm)	單一個 Au 觸媒所含總原子數 (N_{total})	單一個 Au 觸媒表面原子數 (SN)	溶液中 Au 觸媒總粒子數 (P_{Au})	溶液中 Au 觸媒的表面原子數 (SN)	單一個 Au 觸媒的表面積 (nm^2) (SA_{Au})	溶液中 Au 觸媒所含總表面積 (nm^2) (SA_{total})
0	2	0.29	1	1	3.60×10^{19}	3.60×10^{19}	0.20	7.27×10^{18}
1	6	0.87	13	12	2.77×10^{18}	3.32×10^{19}	1.82	5.03×10^{18}
2	10	1.45	55	42	6.55×10^{17}	2.75×10^{19}	5.05	3.30×10^{18}
3	14	2.03	147	92	2.45×10^{17}	2.25×10^{19}	9.89	2.42×10^{18}
4	18	2.61	309	162	1.17×10^{17}	1.89×10^{19}	16.3	1.90×10^{18}
5	22	3.19	561	252	6.42×10^{16}	1.62×10^{19}	24.4	1.57×10^{18}
6	26	3.77	923	362	3.90×10^{16}	1.41E+19	34.1	1.33×10^{18}
7	30	4.35	1415	492	2.54×10^{16}	1.25E+19	45.4	1.16×10^{18}

第三章 結果與討論(一) 特性鑑定

催化劑的合成、特性鑑定 (characterization) 與應用研究，是催化研究的三大支柱，如圖 3.1 所示，三者之間相輔相成，推動催化學科的不斷發展^[3]。



圖 3.1 催化研究的三個主要方向

可用於催化劑特性鑑定的檢測技術非常多，本章分別探討 Fe_3O_4 磁性奈米粒子、經表面修飾的 Fe_3O_4 -APS 和 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子的合成鑑定。圖 3.2 顯示特性鑑定與定性測量的實驗流程圖。

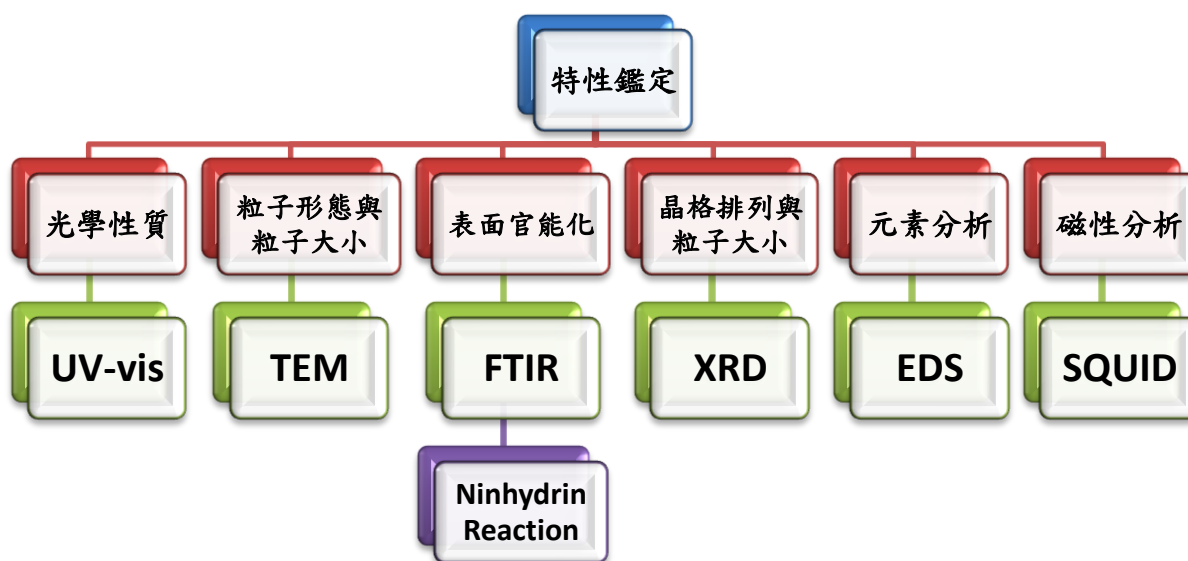


圖 3.2 催化劑特性鑑定的流程示意圖

3.1 Fe₃O₄ 與 Fe₃O₄-Au 奈米粒子的合成與探討

過去文獻中，許多研究利用熱裂解法合成單分散磁性奈米粒子。例如，Hye-Young 等人 (2007)^[34] 在二苯醚 (phenyl ether) 溶劑中，利用高溫裂解成功合成氧化鐵奈米粒子。雖然使用有機相合成出的氧化鐵奈米粒子較為穩定，但化學共沉澱法製備，方法操作簡單，省時節能，比較起水熱法合成出的有機相氧化鐵奈米粒子應用較為廣泛。

3.1.1 化學共沉澱法製備氧化鐵奈米粒子

製備水溶性四氧化三鐵，可提高其應用性，尤其在生物醫學都是屬於水相反應。催化反應也經常使用水溶液系統，有機相合成催化劑會產生相分離，造成催化效率較慢^[27]。化學共沉澱法於水相合成氧化鐵磁性奈米粒子，可藉由調節反應物比例、沉澱劑 (NaOH) 的濃度、溫度的控制，可合成出不同粒徑之氧化鐵奈米粒子。本實驗使用化學共沉澱合成氧化鐵載體，進一步擔載 Au 觸媒形成具有磁性的奈米催化劑，並可由外加磁場加以分離進行下一次催化反應。

3.1.2 氧化鐵奈米粒子的表面修飾

為了要使金觸媒擔載在 Fe₃O₄ 奈米載體上，氧化鐵表面需先經過矽烷耦合劑 (APS) 修飾，使表面官能化，產生 -NH₂ 官能基 (amine terminated)。如圖 3.3 所示，APS 同時具有三個乙氧基 (-OC₂H₅) 和一個胺基 (-NH₂)。在 -OC₂H₅ 端可與氧化鐵奈米粒子表面的 -OH 基行水解作用，使氧化鐵表面官能化 (如圖 3.4)。另一端 -NH₂，由於 Au 觸媒與胺基有強烈的吸引力，使得奈米 Au 觸媒可經由 N-Au 鍵結於氧化鐵奈米粒子表面，形成 Fe₃O₄-Au 複合奈米粒子 (如圖 3.5 所示)。

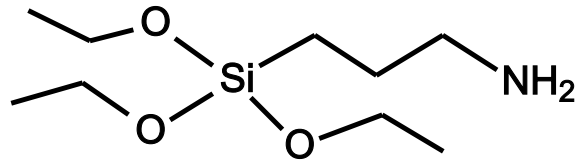


圖 3.3 矽烷偶合劑 (3-Aminopropyltriethoxysilane, APS)



圖 3.4 經表面修飾後的 Fe_3O_4 磁性奈米粒子示意圖

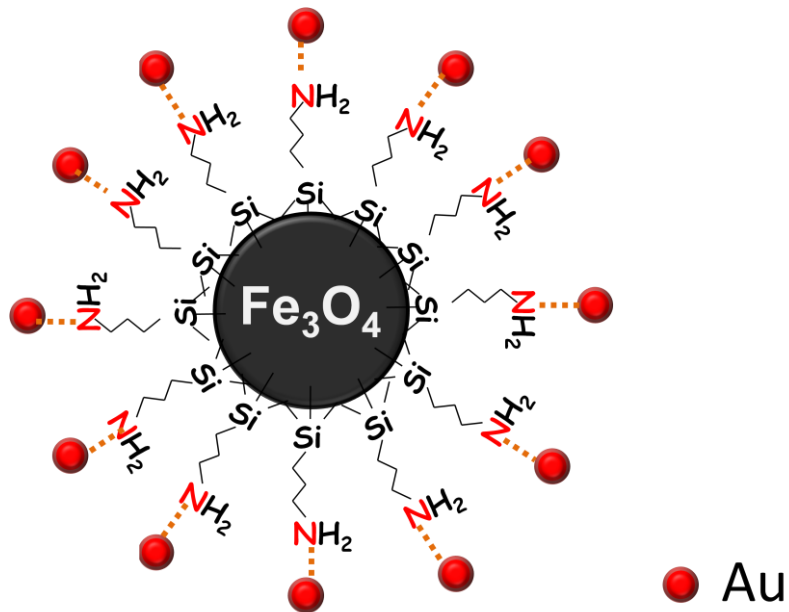


圖 3.5 Fe_3O_4 奈米粒子經表面修飾，由 N-Au 鍵結吸附 Au 觸媒示意圖

首先，以巨觀的茚三酮反應 (Ninhydrin Reaction)^[35] 初步驗證氧化鐵表面的官能化。茚三酮反應現已廣泛地用於胺基酸定性與定量測定，而本實驗使用的矽烷耦合劑 (APS) 和胺基酸一樣具有一級胺 (-NH₂)，也能和茚三酮水合物試劑反應產生紫色的化合物，因此用這個反應可用來鑑別具有 -NH₂ 官能基的分子結構。反應機制如圖 3.6 所示。

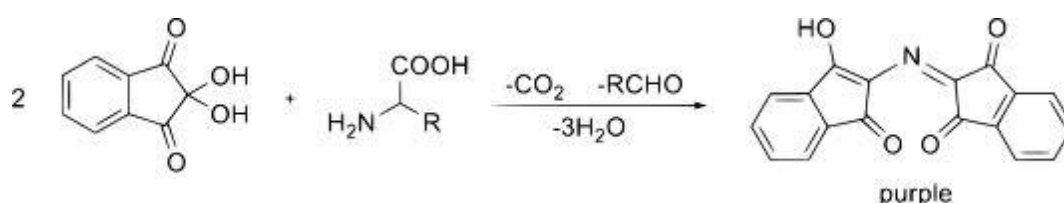


圖 3.6 茚三酮反應反應式

茚三酮反應在加熱條件下，氨基酸或肽與茚三酮反應生成紫色化合物，此反應十分靈敏，根據反應所生成藍紫色的深淺，在 570 nm 波長下進行比色就可以測定樣品中氨基酸的含量，也可以在分離氨基酸時作為顯色劑對氨基酸進行定性或定量分析。在法醫學上，使用茚三酮反應可採集嫌疑犯在犯罪現場留下來的指紋，因為手汗中含有多種氨基酸，遇茚三酮後起顯色反應。

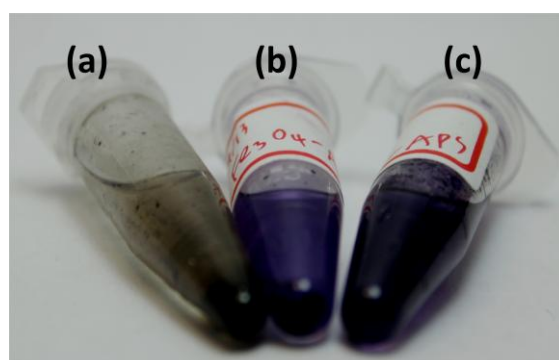


圖 3.7 由 Ninhydrin 試劑測試結果，(a) Fe₃O₄ 奈米粒子，(b) Fe₃O₄-Au 複合奈米粒子，(c) Fe₃O₄-APS 奈米粒子

如圖 3.7 分別顯示 (a) Fe_3O_4 奈米粒子，(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米粒子，(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APS}$ 表面官能化後的氧化鐵奈米粒子，分別做茚三酮反應顯色後的結果。 Fe_3O_4 奈米粒子 (a) 不具有 $-\text{NH}_2$ ，在茚三酮顯色反應中不會有藍紫色的變化；(b) 和 (c) 分別為經由表面有官能化的氧化鐵奈米粒子與氧化鐵-金複合奈米粒子，因此都呈現藍紫色。根據深淺比色可進一步做定量分析，由圖中可明顯看出圖 (b) 在擔載 Au 奈米粒子後，其顯示為較淺的藍紫色，這是由於 Au 觸媒經由 APS 分子上的 $-\text{NH}_2$ 官能基，產生 Au-N 弱鍵結而吸附於 Fe_3O_4 奈米粒子表面，氧化鐵表面 $-\text{NH}_2$ 官能基因此會被 Au 觸媒遮蔽掉，參與茚三酮顯色反應的一級胺較少，顯色也較淺。由茚三酮顯色反應，可初步的判定， Fe_3O_4 奈米粒子表面確實修飾有 $-\text{NH}_2$ 官能基，且 Au 觸媒可與 $-\text{NH}_2$ 官能基鍵結而擔載於 Fe_3O_4 奈米粒子表面，形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米粒子。

在合成催化劑後，以不同分析儀器鑑定催化劑特性也是一大重點。目前，可用於催化劑特性鑑定的檢測技術非常繁多，新的檢測技術也不斷出現，並引入到催化研究中。接下來分別探討不同儀器分析結果。

3.2 紅外線光譜 (FT-IR) 分析

由於矽烷耦合劑 (APS) 具有特定的官能基，因此可以利用 FTIR 偵測並比對其特徵峰的位置判斷 APS 在氧化鐵表面形成的狀態。

利用紅外線光譜分析官能化後的 Fe_3O_4 奈米粒子，其 IR 光譜如圖 3.8 與特徵峰整理如表 3.1 所示。圖 3.8 (a) 顯示未官能化 Fe_3O_4 奈米粒子的 IR 光譜，可發現兩個強共振特徵峰 602 和 645 cm^{-1} ，為 Fe-O 鍵所貢獻；在 3402 和 1589 cm^{-1} 出現的吸收帶，指出 H_2O 分子或為氧化鐵表面 OH^- 官能基的特徵峰^[36]。更進一步探討，加入不同量的 APS，對氧化鐵官能化的程度，結果如圖 3.8 (bcdef) 所示。APS 經由 FeO-Si 鍵結於 Fe_3O_4 表面，對應的共振吸收峰顯示

在 584 cm^{-1} ，會與 Fe-O 的共振重疊。修飾 APS 官能化後的 Fe_3O_4 差異處為 1029 cm^{-1} 和 1032 cm^{-1} 有明顯特徵峰，分別為 SiO-H 和 Si-O-Si 官能基，證實了粒子表面鍵結 APS。另外，有兩個較寬的波峰在 1730 cm^{-1} 和 3403 cm^{-1} 為 NH_2 官能基，分別為 N-H 鍵伸張振動模式 (stretching vibrations) 和彎曲振動模式 (bending mode)^[29]。結果顯示，APS 可成功的鍵結於 Fe_3O_4 奈米粒子上將表面官能化，以利於擔載 Au 觸媒。

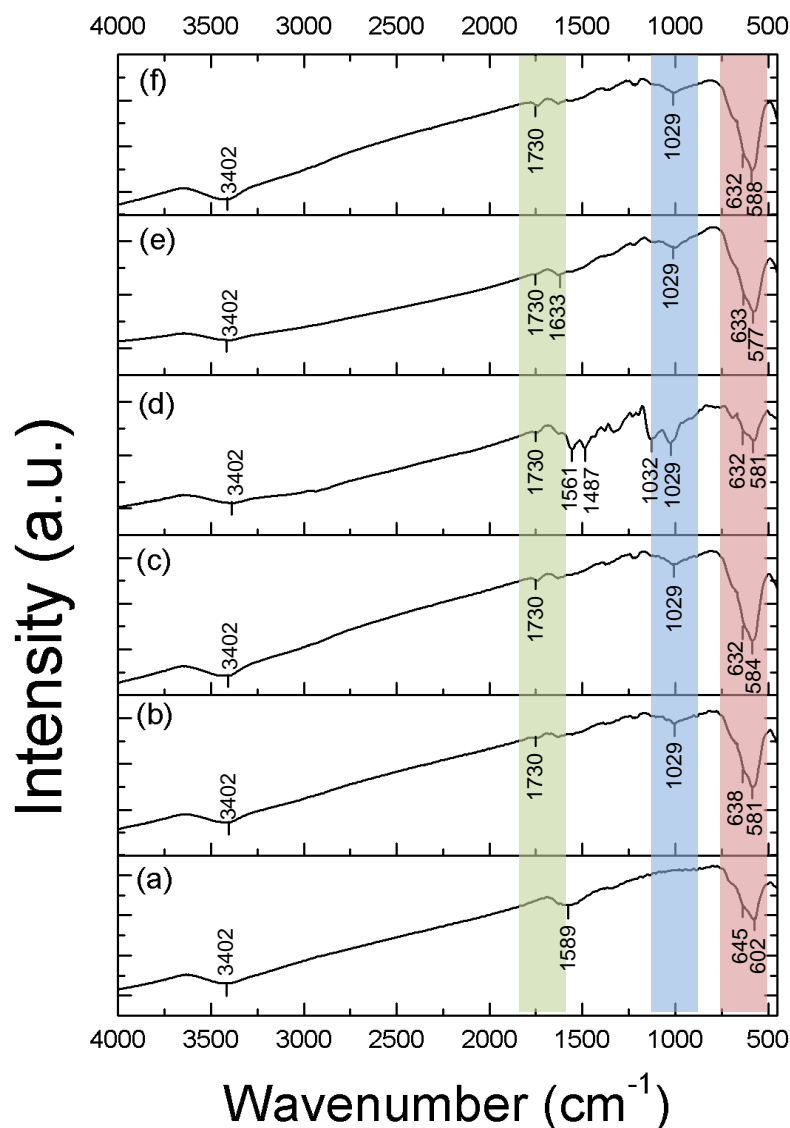


圖 3.8 Fe_3O_4 與 Fe_3O_4 -APS 奈米粒子之 FTIR 圖譜，(a) Fe_3O_4 MNPs；(bcdef) 分別為加入 200、400、600、800 和 1000 μl APS 修飾之 Fe_3O_4 -APS 奈米粒子

表 3.1 Fe_3O_4 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 之特徵吸收峰

Peak (cm^{-1})	group
602 & 645	Fe-O
3402 & 1589	H_2O or OH^-
584	FeO-Si
1029 & 1032	SiO-H & Si-O-Si
1730	N-H

圖 3.8 結果顯示，200-1000 μl APS 皆可使 Fe_3O_4 奈米粒子表面官能化。接著，選擇使用 400 μl APS 之 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APS}$ 進一步比較擔載 Au 觸媒後的 IR 圖譜。結果如圖 3.9 所示，分別為 (a) Fe_3O_4 ，(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APS}$ ，(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 奈米粒子。

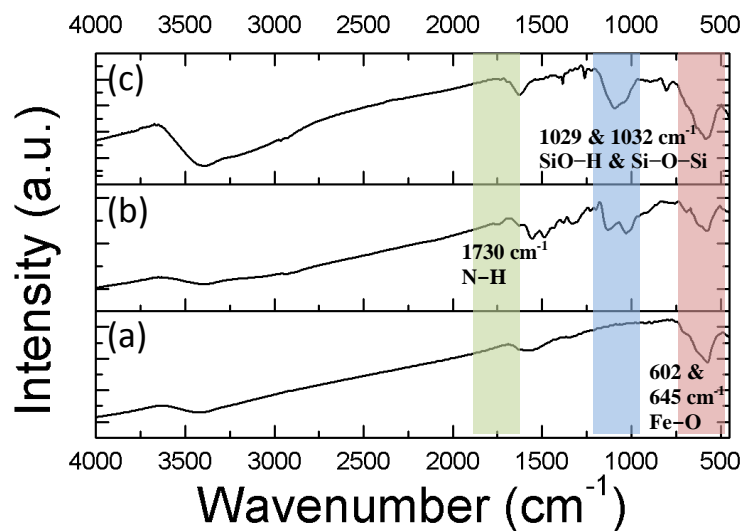


圖 3.9 擔載 Au 觸媒前後形成複合奈米粒子之 IR 圖譜，(a) Fe_3O_4 ；
(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APS}$ ；(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 奈米粒子

圖 3.9 (c) 顯示擔載 Au 觸媒後的 IR 圖譜，602 和 645 cm^{-1} 與 1029 cm^{-1} 和 1032 cm^{-1} ，兩吸收帶分別為 Fe-O、SiO-H 和 Si-O-Si 特徵峰。唯一不同的是，由 N-H 鍵貢獻的 1730 cm^{-1} 特徵峰，在擔載 Au 觸媒後被遮蔽住，特徵峰因此變得不明顯。

3.3 熱重分析儀 (TGA) 分析

經由 IR 圖譜可得知 APS 的存在，但為了得到更強而有力的數據來證明其推斷，所以使用 TGA 進行 Fe_3O_4 -APS 奈米粒子之熱重分析，分析結果詳見圖 3.10。當溫度上升至 200°C 左右時，樣品的重量開始有損失，可解釋為吸附於粒子表面溶劑（水和酒精）的揮發。之後在溫度範圍 200 至 300°C ，有一小段重量的增加，為 Fe_3O_4 氧化形成 Fe_2O_3 所貢獻^[37]。如 TGA 曲線圖顯示， Fe_3O_4 -APS 有兩段重量的損失。約有 10 % 的損失在溫度範圍在 190 - 410°C ，是由粒子表面 APS 所貢獻，而之後一直將溫度上升到 800°C 都沒有明顯的重量損失，故可由整體趨勢推測氧化鐵奈米粒子的表面包覆 APS 薄層。

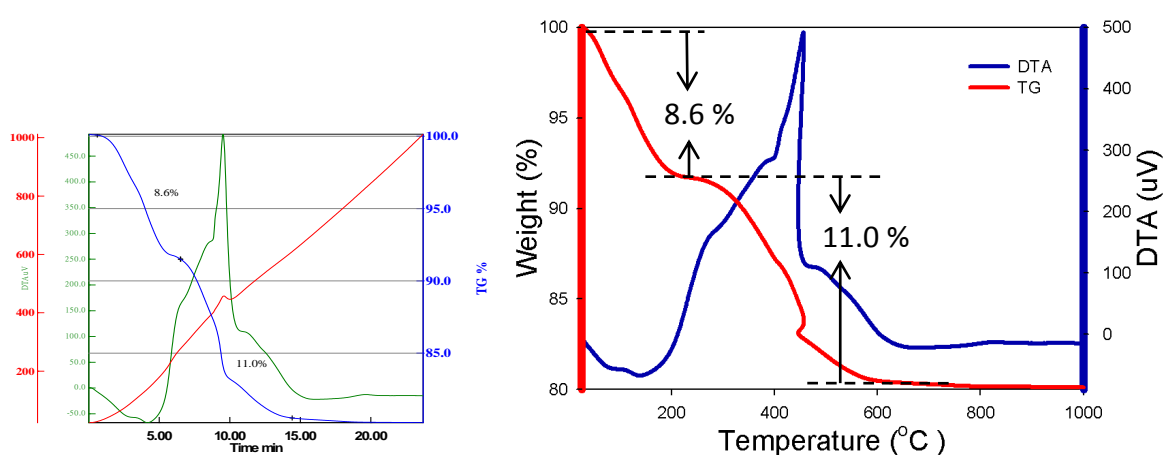


圖 3.10 Fe_3O_4 -APS 奈米粒子之 TGA 曲線圖，(A) 儀器分析圖；(B) 調整圖

3.4 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 分析

以穿透式電子顯微鏡分析 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子的尺寸及分佈，還可以直觀地看到奈米粒子的形狀。由 TEM 圖 3.11 (A)可看出 Fe_3O_4 的形態，且明顯看出粒子聚集情況，因為粒子間的淨磁力與奈米粒子的高表面活性，再加上沒有添加保護劑，因此粒子容易呈現聚集的現象。圖 3.11 (B) 為粒徑統計圖，結果顯示平均粒徑為 $7.0 \pm 2.3 \text{ nm}$ 。

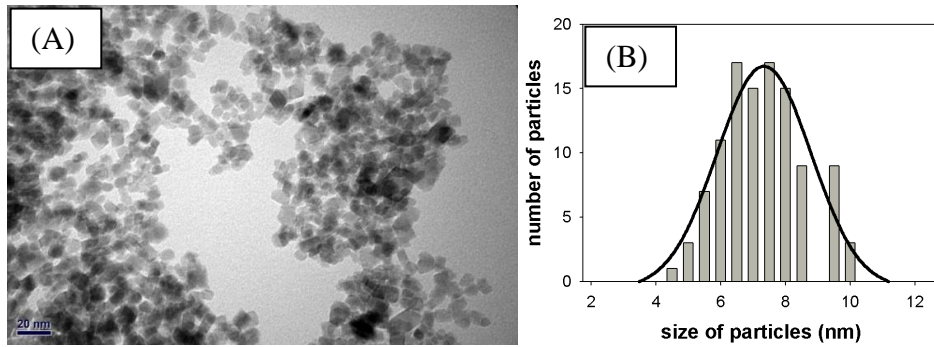


圖 3.11 Fe_3O_4 磁性奈米粒子 (A) TEM 圖，刻度尺標 20 nm，(B) 粒徑統計圖

圖 3.12 顯示為將 Fe_3O_4 奈米粒子表面修飾 APS 形成 Fe_3O_4 -APS 複合奈米粒子的 TEM 圖。可觀測修飾 APS 後， Fe_3O_4 奈米粒子在形態和大小並不會有太大變化。

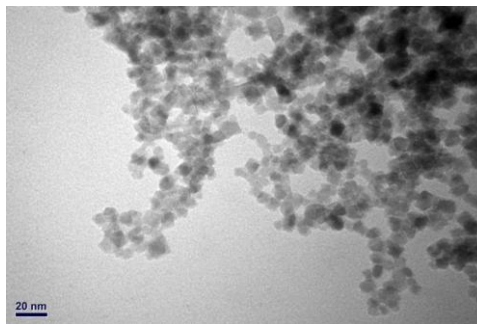


圖 3.12 Fe_3O_4 -APS 奈米粒子之 TEM 圖，刻度尺標為 20 nm

為了瞭解 Au 觸媒是否擔載於 Fe_3O_4 奈米載體，由 TEM 觀測 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子的形態，由於 Au 觸媒有較高的電子密度，因此在 TEM 圖譜顯示較深的顏色，顏色較淡的部分為 Fe_3O_4 奈米粒子。圖 3.13 顯示分別放大不同倍率的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子的 TEM 圖，可明顯的看出 Au 觸媒均勻且散佈的擔載於 Fe_3O_4 載體上，沒有聚集的現象，結果顯示在 Fe_3O_4 表面修飾矽烷耦合劑 (APS) 的方法可成功的合成 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子。進一步統計擔載於 Fe_3O_4 奈米粒子上 Au 觸媒的粒徑，大小約為 1.8 ± 0.7 nm。

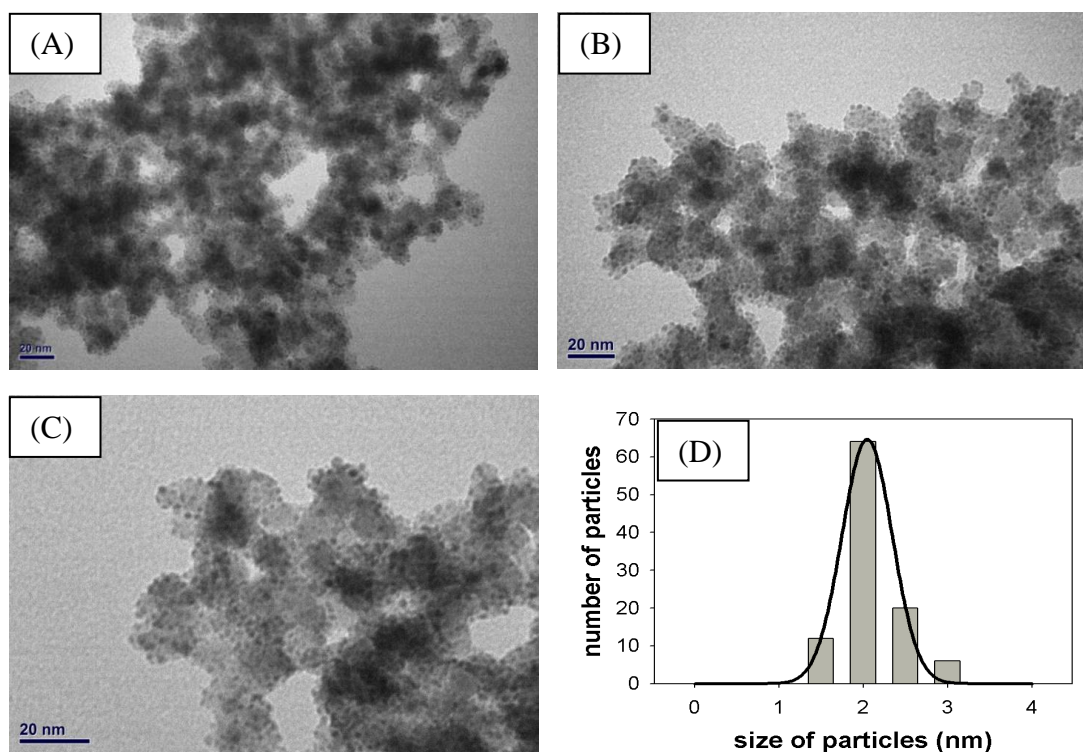


圖 3.13 Fe₃O₄-Au 複合奈米粒子之 TEM 圖，分別放大不同倍率 (A) 800 K (B) 1.0 M (C) 1.2 M，(D) 擔載於 Fe₃O₄ 載體上的金觸媒之粒徑統計圖

3.4.1 擔載不同大小 Au 觸媒之 Fe₃O₄-Au 複合奈米粒子

近年，已有許多實驗和理論在研究和討論瞭解不同原子簇 (cluster) 的大小對奈米催化劑的影響^[38,39]。儘管已有許多研究使用金屬奈米觸媒在硝基化合物的催化還原上的應用，然而如今奈米粒子大小的影響尚未被完全了解。因為金屬奈米粒子的表面非常活潑 (active)，而奈米粒子的形狀和大小都可能在催化上發生很大的改變。由於這個原因，在這幾年擔體型奈米複合觸媒已被廣泛的研究。

為了瞭解不同大小 Au 觸媒在催化上的變化，先合成不同大小 Au 觸媒，進一步擔載於 Fe₃O₄ 奈米粒子上。分別將 Au 前驅 (precursor) 離子 HAuCl₄ 水溶液和還原劑 THPC 調控 5 個不同濃度比例，試圖合成出 2、4、6、8 和 10 nm 大小的 Au 晶種。將 5 個不同 Au 晶種水溶液分別量測 UV-vis 吸收光譜圖，結果顯示於圖 3.14。

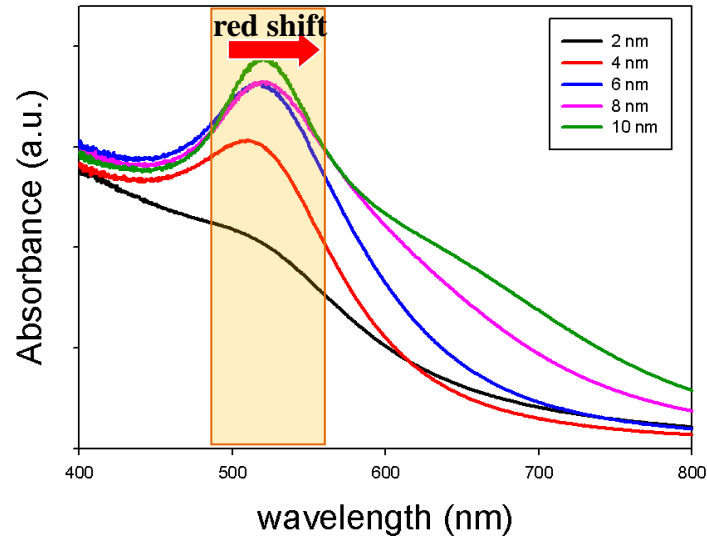


圖 3.14 不同大小金晶種之 UV-vis 光譜圖

圖 3.14 顯示不同大小 Au 晶種 UV-vis 光譜圖，可觀測隨著粒徑的成長，共振吸收峰產成紅位移的現象，可先初步驗證不同大小 Au 的合成。接著，將不同大小的 Au 擔載於 Fe_3O_4 載體上，由 TEM 觀測其形態及大小。

圖 3.15 (A)~(E) 分別顯示擔載不同大小 Au 觸媒的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子之 TEM 圖，其刻度尺標為 20 nm。由 TEM 圖可以觀察到 Au 觸媒均勻且分散擔載於 Fe_3O_4 奈米載體上，其形態皆為圓球形。我們所加入的 Au 前驅離子的莫耳數是相同的，因此當粒子愈大，粒子的顆粒也隨之減少。圖 3.15 (F)~(J) 分別為對應 (A)~(E) TEM 圖的粒徑分析圖。圖 3.15 (F) 為使用 THPC/ HAuCl_4 濃度比較高合成的 Au 觸媒，理論上應為粒徑最小。由 TEM 圖可觀測此結果，並進一步粒徑分析，其 Au 觸媒大小為 1.8 ± 0.7 nm；隨著還原劑量依序減少，粒徑也隨之增大。圖 3.16 (G)、(H)、(I) 和 (J) 粒徑統計結果，Au 觸媒大小為 4.0 ± 2.5 nm、 5.6 ± 2.2 nm、 7.3 ± 1.7 nm 和 11.5 ± 3.9 nm。經由 TEM 圖和粒徑統計的觀測，證實可成功的將不同大小 Au 觸媒擔載於 Fe_3O_4 奈米載體上形成 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子。在下一章節，進一步探討不同大小 Au 觸媒對 4-NP 催化還原反應應用上的影響。

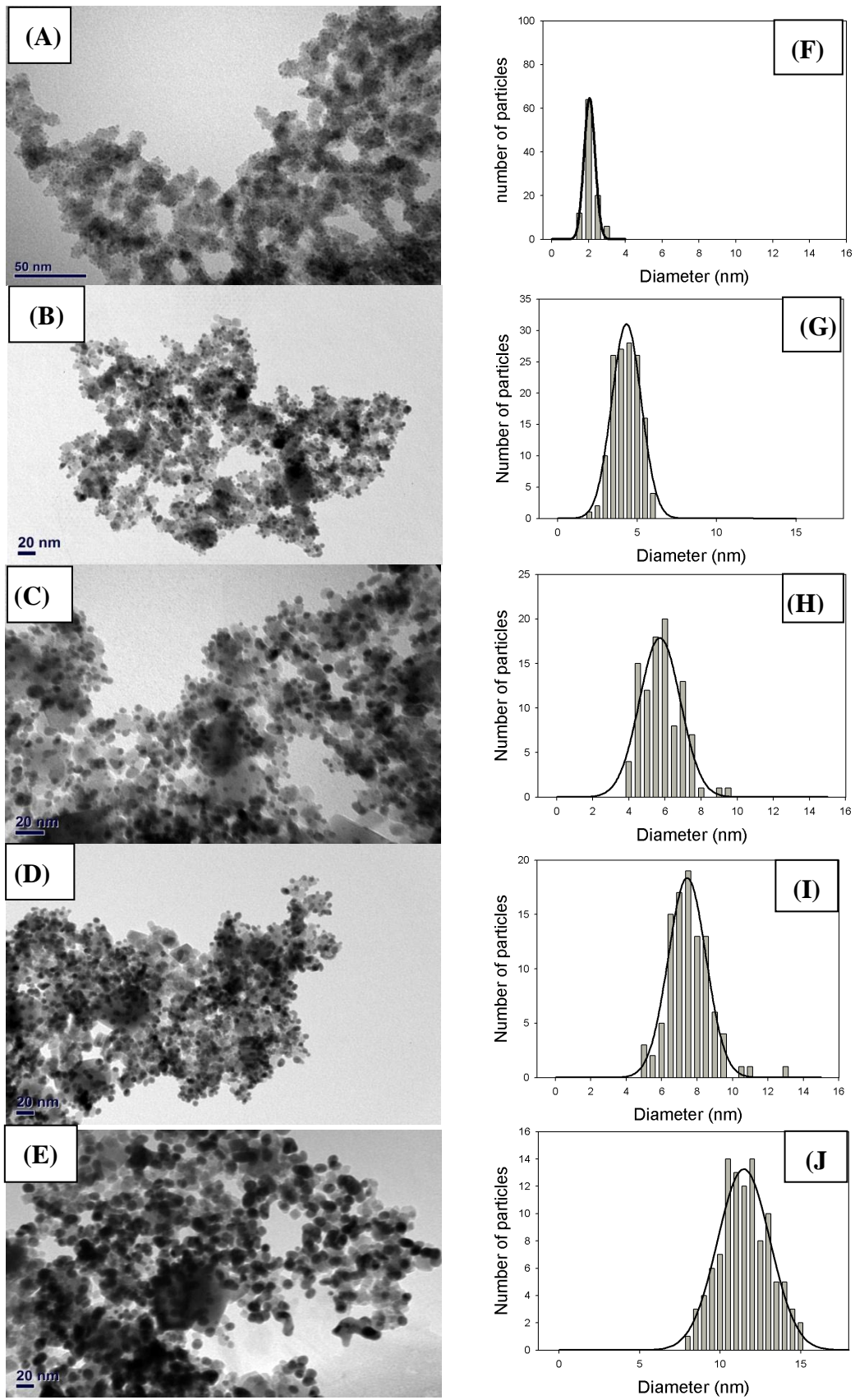


圖 3.15 (A)~(E), 擔載不同粒徑 Au 觸媒之 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子 TEM 圖;
(F)~(J) 分別對應之不同 Au 奈米粒子的粒徑分佈圖

3.4.2 不同 Au 觸媒擔載量之 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子

在最近幾年，表面覆蓋率 (surface coverage) 已被證實在動力學反應/機制和產物的選擇率是一重要的因素^[40]。Sandip Saha 等人 (2010)^[41] 研究指出，當金屬觸媒於載體的表面覆蓋率愈高，其催化速率愈快。基於此因素，我們改變 Au 觸媒和載體 Fe_3O_4 奈米粒子兩者的莫耳數比，合成一系列不同擔載 Au 觸媒量的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子。

在 3.3.1 小節中，合成不同大小 Au 觸媒在 4-NP 催化還原反應的應用上，為粒徑最小具有最佳的催化效率。為了探討覆蓋率的影響，因此在此系列合成的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子，我們選擇粒徑最小的 Au 觸媒 (約 2 nm)。圖 3.16 顯示不同莫耳比例的 Au 觸媒和載體 Fe_3O_4 奈米粒子的 TEM 圖。圖中 Au 觸媒和載體 Fe_3O_4 奈米粒子兩者的莫耳數比分別為：(A) $\text{Au}:\text{Fe}_3\text{O}_4=0.16$ ，其刻度尺標為 20 nm；(B) $\text{Au}:\text{Fe}_3\text{O}_4=0.36$ ，其刻度尺標為 20 nm；(C) $\text{Au}:\text{Fe}_3\text{O}_4=0.75$ ，其刻度尺標為 50 nm。由 TEM 圖觀測 Au 觸媒擔載於 Fe_3O_4 載體上，可明顯的看出當 Au 觸媒與 Fe_3O_4 載體莫耳比愈小，載體表面的覆蓋率也愈低。

另一方面，相同大小 Au 觸媒於 Fe_3O_4 載體量愈少時，其可提供催化的表面積也愈小。因此在下一章節中，將 Au 觸媒與 Fe_3O_4 載體調控不同莫耳比的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子，應用於 4-NP 催化還原反應，並進一步探討 Au 觸媒於載體的擔載量和提供的表面積在催化上的影響。

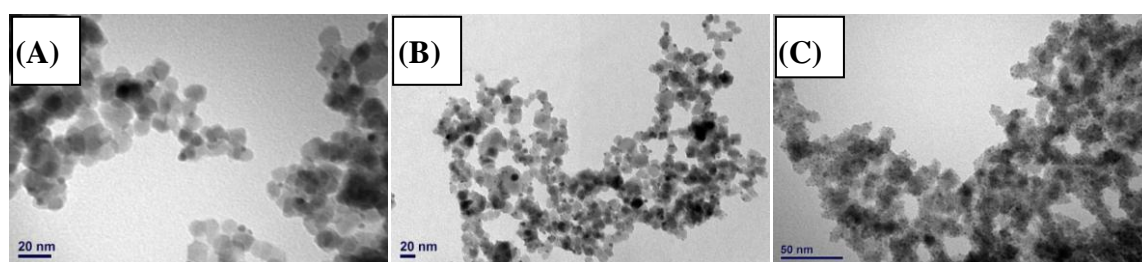


圖 3.16 不同莫耳比之 Au 觸媒與 Fe_3O_4 載體 TEM 圖，(A) $\text{Au}:\text{Fe}_3\text{O}_4=0.16$ ；
(B) $\text{Au}:\text{Fe}_3\text{O}_4=0.36$ ；(C) $\text{Au}:\text{Fe}_3\text{O}_4=0.75$

3.5 X-射線繞射 (XRD) 的分析結果

當製備出氧化鐵奈米粒子後，利用 XRD 進行氧化鐵奈米粒子的定性測量，由圖 3.17 可得到特徵徵峰，分別為 $2\theta=30.07^\circ$ 、 35.46° 、 43.06° 、 53.44° 、 56.95° 和 62.49° ，經由比對 JCPDS 標準圖譜之後，其上述入射角度分別代表 Fe_3O_4 立方尖晶石 (cubic spinel) 結構之晶面 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (400)。證實氧化鐵種類為四氧化三鐵晶型結構。

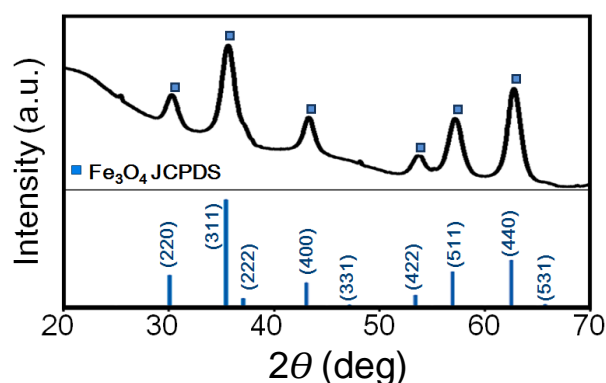


圖 3.17 Fe_3O_4 奈米粒子 XRD 圖譜

由圖 3.17 XRD 圖譜中 Fe_3O_4 奈米粒子繞射峰求得半高寬，依布拉格定律 (Bragg's law) : $d=K\lambda/\beta\cos\theta$ 求得 Fe_3O_4 奈米粒子粒徑為 7.4 nm，與 TEM 粒徑統計結果 ($d=7.0 \pm 2.3$ nm) 相互呼應。

由 TEM 圖已知 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子形態，為了更進一步證實複合奈米粒子晶形結構與 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子擔載金觸媒的大小，將擔載不同大小金觸媒之 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子做 XRD 分析，結果如圖 3.18。依據 XRD 圖譜清楚顯示的繞射峰，不僅有 Fe_3O_4 晶面的六個特徵峰；另外在 $2\theta=38.48^\circ$ 、 44.28° 、 64.58° 和 77.62° 為 Au 的特性峰，分別對應面心立方 (fcc) 晶型結構之 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面，表示此兩固體同時存在，對照圖 3.15 之 TEM 圖可證實 Fe_3O_4 -Au 奈米粒子為擔載型結構。

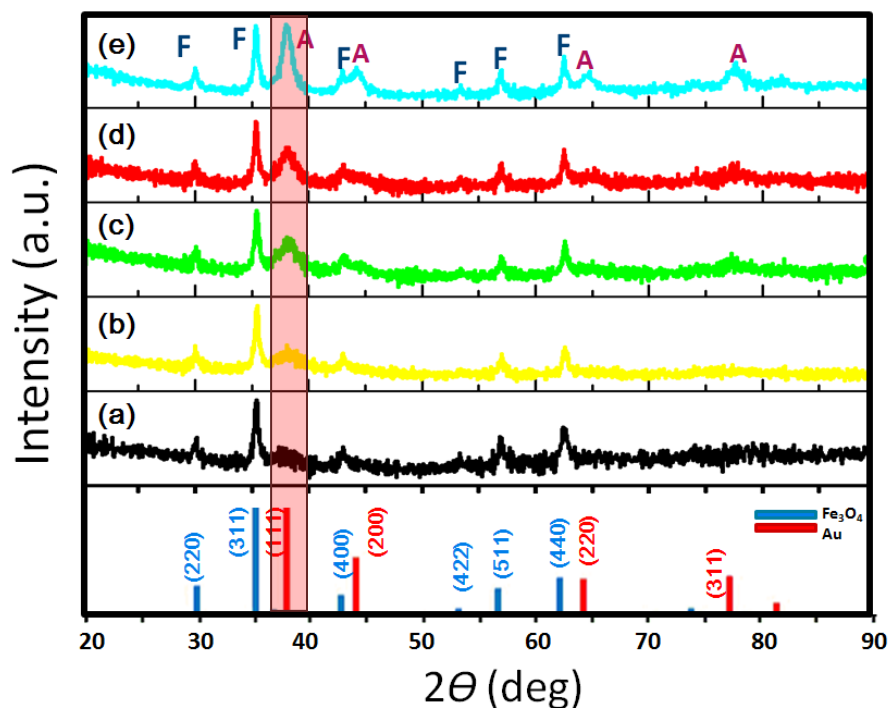


圖 3.18 擔載不同大小金觸媒的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米粒子之 XRD 圖譜，
 (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}2\text{nm Au}$ (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}4\text{ nm Au}$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}6\text{ nm Au}$ (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}8\text{ nm Au}$
 (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}10\text{ nm Au}$ 與 JCPDS 標準圖譜

此外，隨著 Au 奈米粒子的成長，可觀測 Au 粒子半高寬變窄的現象。圖 3.18 (a ~ e) 為擔載不同金觸媒大小之 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 奈米粒子，分別對應圖 3.15 TEM 圖譜 (A ~ E)。其中除了圖 3.8 (a) 為 2 nm 金觸媒，由於粒子太小導致 Au 所貢獻繞射峰寬廣不明顯，無法求得半高寬。其餘皆可由 Au (111) 繞射峰求出金觸媒粒徑大小並與 TEM 統計分析相比對，結果列於表 3.2。

表 3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米粒子上金觸媒粒徑大小

TEM 粒徑統計	XRD 布拉格繞射定律
$1.8 \pm 0.7\text{ nm}$	—
$4.0 \pm 2.5\text{ nm}$	3.7 nm
$5.6 \pm 2.2\text{ nm}$	4.9 nm
$7.3 \pm 1.7\text{ nm}$	6.4 nm
$11.5 \pm 3.9\text{ nm}$	8.1 nm

3.6 能量散佈光譜儀 (EDS) 分析

利用 EDS 分析樣品所含之元素成份，再次驗證 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子的組成。如圖 3.19 所示，分別為 (A) Fe_3O_4 奈米粒子和 (B) Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子的元素分析圖。擔載 Au 觸媒後的圖譜多出 Au 的訊號，可以證實 Au 觸媒的存在，可與前 TEM 及 XRD 圖譜相互驗證。經電腦計算，由 insets 圖中，可得半定量分析結果。

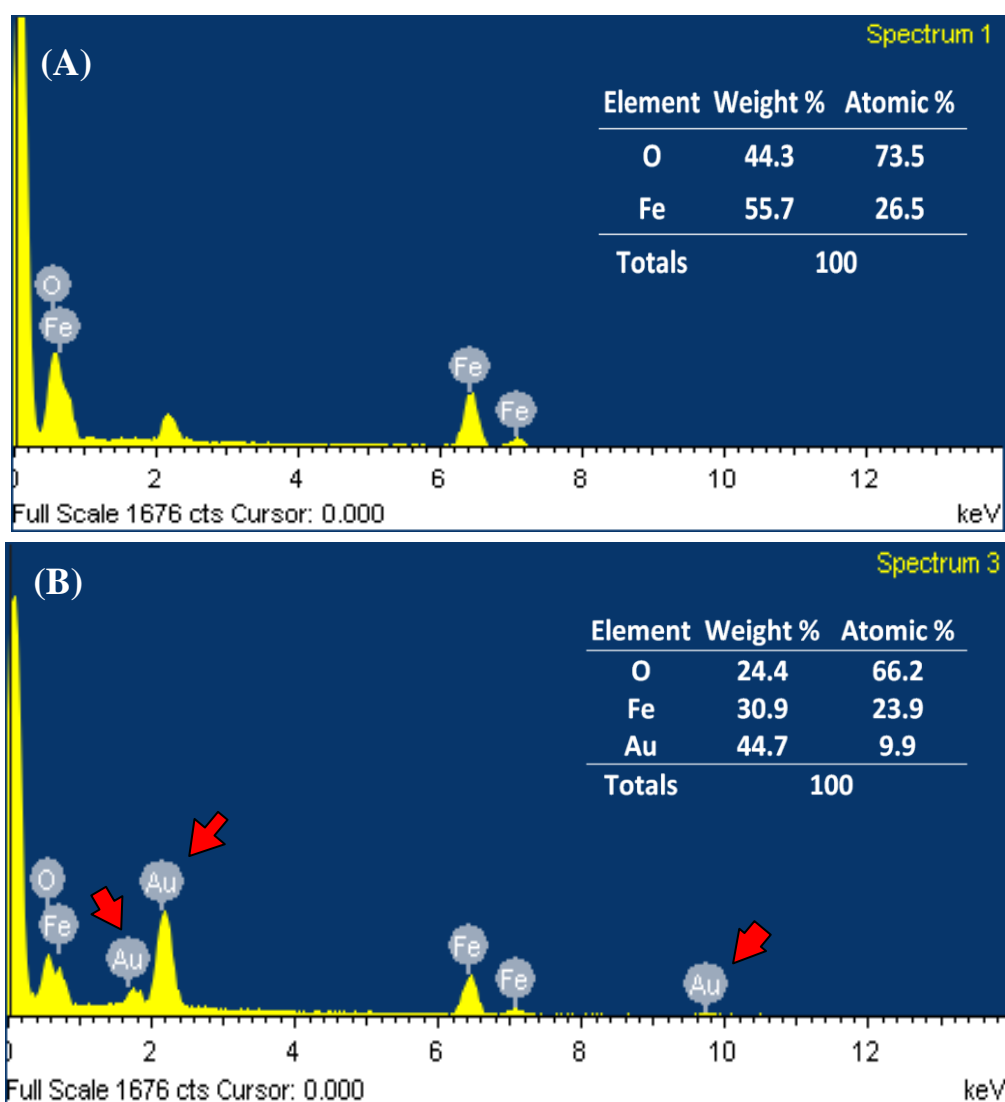


圖 3.19 EDS 分析圖(A) Fe_3O_4 磁性奈米粒子；(B) Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子
Insets 圖為元素分析比例。

3.7 超導量子干涉儀 (SQUID) 分析

以 SQUID 外加磁場 ± 2 KOe 之條件分析 Fe_3O_4 與 Fe_3O_4 -Au 奈米粒子的磁滯曲線，結果如 3.20 所示。 Fe_3O_4 之飽和磁化強度為 84.7 emu/g，與文獻同樣使用共沉澱法製備約 10 nm 磁性奈米粒子^[29]之飽和磁化強度相符合（約 80 emu/g）。已知 Au 奈米粒子本身為反磁性，會使得 Fe_3O_4 有效磁矩減低而導致飽和磁化量降低是可預知的^[42,43]，文獻中包覆 Au 奈米粒子後飽和磁化量降至 30 emu/g，甚至於不到 30 emu/g。本篇擔載 Au 觸媒的複合磁性奈米粒子，由仍然維持有 70.3 emu/g 的飽和磁化強度。當磁性物質的尺寸縮小到一定的程度時，其本身就會呈現超順磁性。由圖顯示 Fe_3O_4 與 Fe_3O_4 -Au 複合磁滯曲線皆通過原點，說明皆為超順磁之特性，其原因為粒子粒徑達奈米尺寸，產生單磁區效果所造成，結果如圖 3.20 與表 3.3 所示。

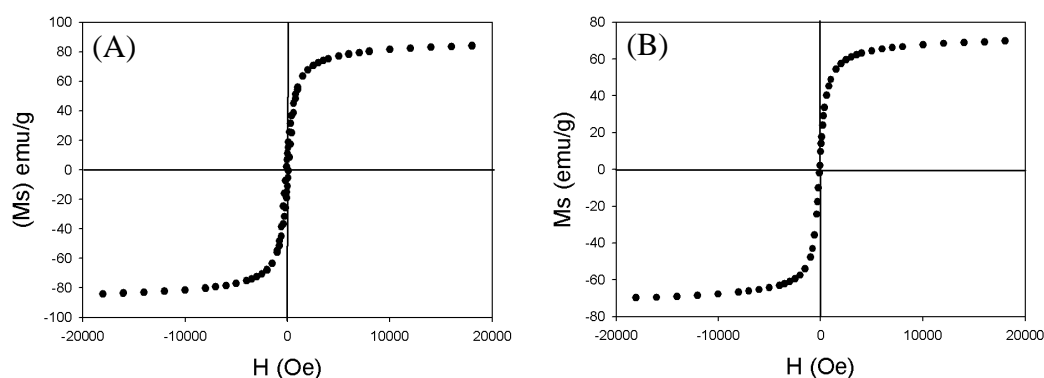


圖 3.20 磁滯曲線圖，(A) Fe_3O_4 磁性奈米粒子；(B) Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子

表 3.3 磁性分析結果

	飽和磁化量 (Ms) (emu/g)	殘留磁化量 (Mr) (emu/g)	矯頑力 (Hc) (Oe)
Fe_3O_4	84.7	11.2	100
Fe_3O_4 -Au	70.3	9.7	50

另外，由以上數據顯示， Fe_3O_4 在擔載 Au 觸媒前後其殘留磁化量、頑性都非常小，只要稍微提供外在磁場即可使磁性達到飽和磁化強度，因此可證明在經過擔載 Au 觸媒仍呈現出超順磁性。

圖 3.21 (A) 和 (B) 左圖分別為 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 奈米粒子水溶液的照片，右圖為分別經外加磁場後，可明顯的看出分離的現象。由此結果我們可以再次證實，在接上 Au 觸媒後的 Fe_3O_4 奈米粒子仍保有其磁特性，有利於在催化反應後加以分離進行下一次催化反應。

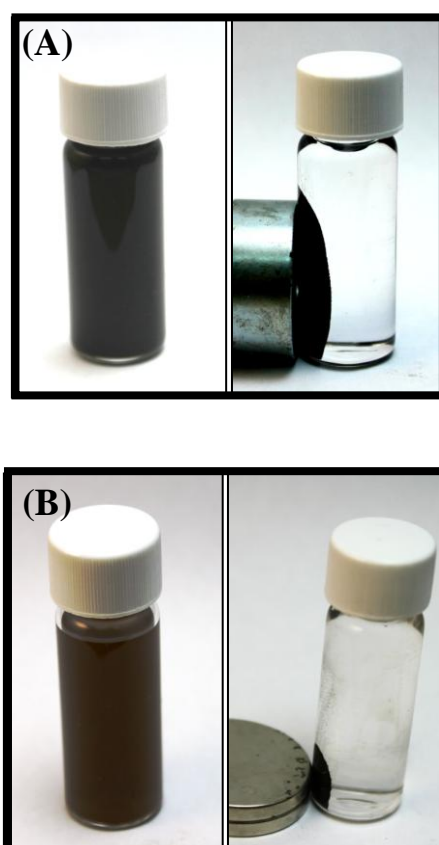


圖 3.21 (A) Fe_3O_4 奈米粒子水溶液；經外加磁場分離的 Fe_3O_4 奈米粒子圖；(B) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 奈米複合粒子水溶液；經外加磁場加以分離的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 奈米複合粒子圖

第四章 結果與討論(二) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 觸媒催化分析

4.1 對硝基苯酚 (4-NP) 催化還原反應

使用金觸媒為催化劑，經由 4-NP 還原形成對硝基苯胺 (4-Aminophenol, 4-AP) 的還原反應 (圖 4.1)，搭配 NaBH_4 還原劑，已證實金觸媒具有催化活性 (catalytic activity)。此反應以惰性金屬奈米粒子為催化劑，近年已用為評估不同金屬催化活性的模板反應 (model reaction)。已有許多文獻研究，使用 Ag、Au、Cu 等作為催化劑^[44]，擔載在不同的載體，像是樹枝狀高分子 (dendrimers)^[45]、聚電解質 (polyelectrolytes)^[9]、生物細胞 (biological cells)^[46] 等形成複合奈米觸媒。雖然此反應為熱力學可行的過程，對於標準氫電極 (NHE)，包含 $E_0(4\text{-NP}/4\text{-AP}) = -0.76\text{ V}$ 和 $E_0(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{BH}_4^-) = -1.33\text{ V}$ ，但在沒有催化劑時，此過程為動力學不可行的 (即使 2 天也不會發生反應)。此外，硼酸 (borate) 具有便宜和安全等優點；且屬於較低毒性藥品，使用作為還原劑是較環保的^[47]。

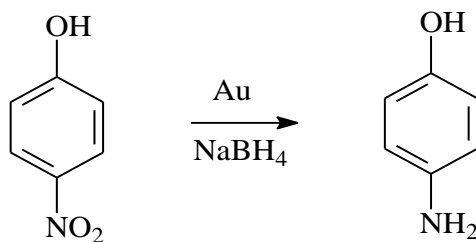


圖 4.1 對硝基苯酚催化還原反應示意圖

本篇使用 NaBH_4 作為還原劑，以 Fe_3O_4 磁性奈米粒子為載體，擔載 Au 觸媒，形成複合型奈米粒子作為催化劑，應用於 4-NP 的催化還原反應，形成異相系統的催化反應，比均相催化有較多優點。例如：載體 Fe_3O_4 奈米粒子本身的

磁特性，可使用外加磁場加以分離重覆使用，增進催化劑的成本效益等。在催化反應中，催化劑的表面積的影響一直是值得探討的，因此進一步針對 Au 觸媒隨著不同變因改變提供的表面積做一系列的實驗。

4-NP 的催化還原反應具有許多優點常被作為模板反應，除了反應速率較快之外，由於反應物 4-NP 離子的特徵吸收峰 ($\lambda_{\max}=400\text{ nm}$) 在 UV-vis 光譜中容易監測，利用固定波長掃描可測量催化反應的速率。此外，4-NP 的還原反應也有明顯的顏色變化，反應還原完全後會由淡黃色溶液轉變為無色，可簡單的觀察還原反應是否結束 (如圖 4.2 所示)。

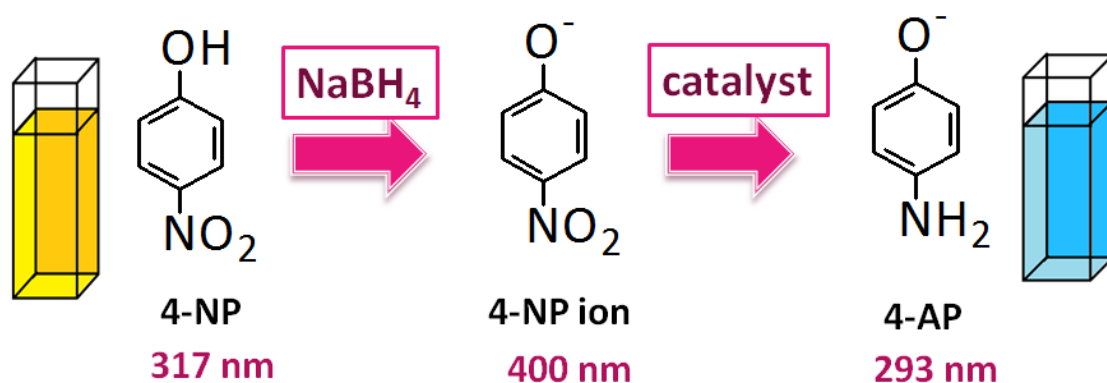


圖 4.2 對硝基苯酚催化還原反應，對應在 UV-vis 光譜中的特徵吸收峰及顏色變化

另外，圖 4.2 顯示對硝基苯酚催化還原反應，對應在 UV-vis 光譜中的特徵吸收峰。由反應物 4-NP ($\text{pK}_a=7.15$) 開始第一步反應，加入 NaBH₄ 還原劑後解離形成 4-NP 離子，UV-vis 圖譜中可觀測到特徵吸收峰由 317 nm (4-NP) 位移至 400 nm (4-NP 離子)。加入催化劑進行還原反應，單一產物 4-AP ($\lambda_{\max}=293\text{ nm}$) 吸收峰隨著反應進行出現，可簡單監測此催化還原反應是否確實的發生，4-NP 離子吸收峰 ($\lambda_{\max}=400\text{ nm}$) 也會隨著反應進行逐步消失。對硝基苯酚催化還原反應 UV-vis 示意圖譜如圖 4.3 所示。

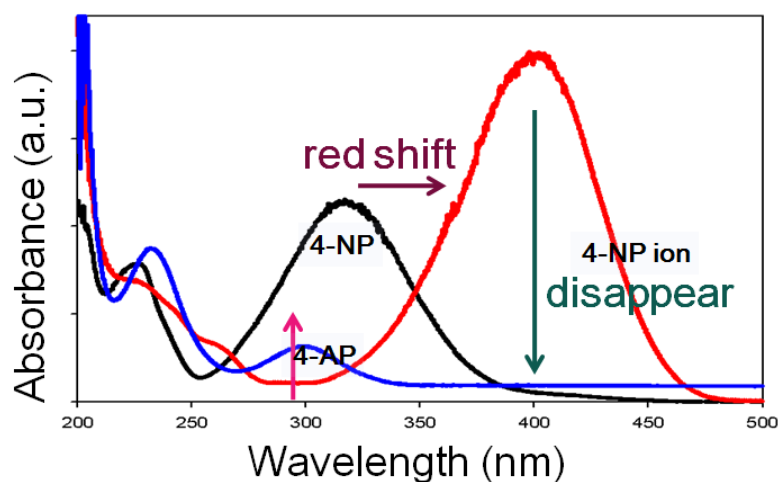


圖 4.3 對硝基苯酚催化還原反應，在 UV-vis 光譜中的觀測圖

為了探討 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米觸媒是否具有催化活性，以 4-NP 催化還原反應進行動力學量測。在催化系統中催化劑的濃度非常低，因此不需要考慮粒子在溶液中被 UV-vis 散射光所造成的干擾。圖 4.4 顯示以每 50 秒時間間隔掃描一次的掃描速率，測量 4-NP 還原過程的 UV-vis 動力學量測圖譜。反應開始時，反應物 4-NP 水溶液最大吸收峰在 317 nm (曲線 a)，接著加入新鮮配製的 (fresh) 還原劑 NaBH_4 水溶液，吸收峰會位移至 400 nm，這情形指出 4-NP 離子的形成 (曲線 b)。在典型的測量中，由監測系統中 4-NP 離子隨著時間完全消失的 400 nm 吸收峰強度 (曲線 c、d ...)，可計算出速率常數 (k)。另一方面，隨著 400 nm 吸收峰的消失，對應的 293 nm 吸收峰逐步出現，指出產物 4-AP 的形成，此結果證實在對硝基苯酚催化還原反應中， $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米粒子確實具有催化活性。反應條件如下： $[\text{BH}_4^-] = 6.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ； $[4\text{-NP}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 和 $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}] = 4.1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (由於載體 Fe_3O_4 磁性奈米粒子不具有催化活性，僅以 Au 觸媒在溶液中的濃度計算)。

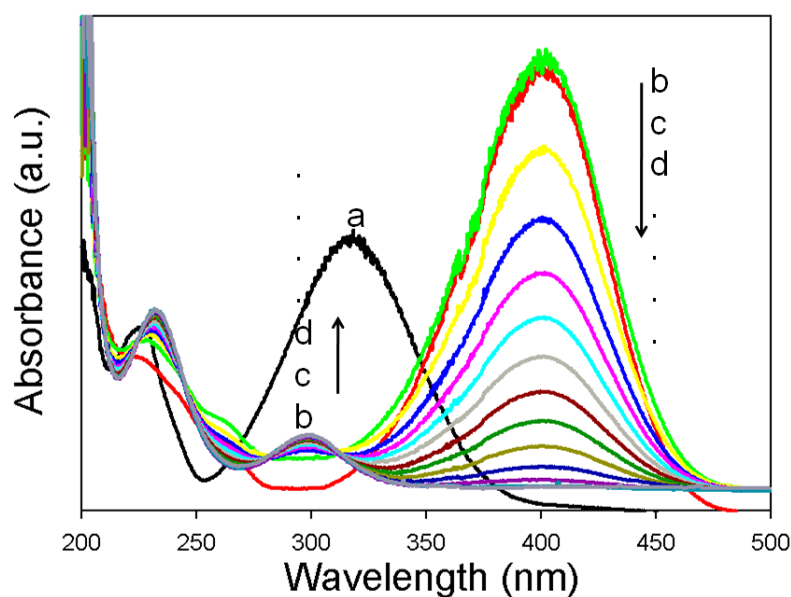


圖 4.4 以 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 為催化劑進行對硝基苯酚催化還原反應動力學之 UV-vis 圖譜

此外，由圖 4.4 中可清楚的看到等吸收點 (isosbestic points)，分別在 225 nm、243 nm、280 nm 和 312 nm 位置，此現象顯示 4-AP 是反應中的單一產物^[48]。另一方面，在加入催化劑後，還原反應開始反應的時間也是值得注意的。本實驗中，由 UV-vis 圖譜可觀測到，在加入催化劑後，還原反應幾乎是馬上發生。此現象對照於文獻^[49-51]，指出以往擔載 Pt、Pd 和 Ag 觸媒的複合粒子通常需要一段誘發時間 (induction time)。造成反應開始的誘發時間，是由於溶解在水中的氧氣與還原劑 NaBH_4 的反應速率，較 4-NP 與還原劑 NaBH_4 的反應快。為了避免此現象，本實驗加入還原劑 NaBH_4 前，溶液會先通氮氣除氧。反應中， NaBH_4 劇烈的產生氫氣於溶液中，此現象也可避免 4-AP 氧化。此外，反應進行時，催化劑表面產生 H_2 小氣泡可幫助溶液混合更好，催化劑粒子在反應過程中可維持分散。4-NP 的催化還原反應可在室溫下反應，為此反應的優點之一。

對應圖 4.4 的 UV-vis 光譜圖，4-NP 催化還原反應，可由 4-NP 離子的特徵吸收峰 400 nm 簡單的監測，4-NP 離子 ($\lambda=400\text{ nm}$) 的衰退直接對應著

4-AP ($\lambda_{\max}=317 \text{ nm}$) 的生成。由比爾定律 (Beer's law) : $A=\epsilon bc$, 吸收強度與濃度成正比關係, 因此 4-NP 還原形成 4-AP 轉換的過程, 4-NP 離子在反應 t 時間時的濃度 C_t 與開始反應時間 t_0 的濃度 C_0 , 兩者的比例可直接由光譜圖的 A/A_0 表示。我們以每 50 秒為間隔, 將 A/A_0 對時間 t 作圖, 可得隨時間衰退的曲線, 明顯的看出反應不需誘發時間, 如圖 4.5 (A) 所示, 反應約在 10 分鐘內可將 4-NP 離子完全還原為 4-AP。在此還原反應系統中, NaBH_4 的濃度遠大於 4-NP 的濃度, 因此反應可將還原劑 NaBH_4 的影響忽略。

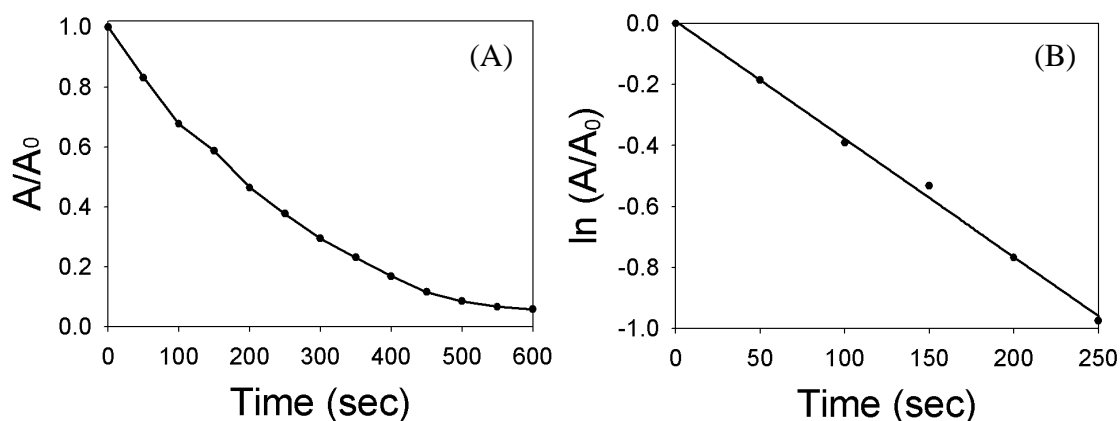


圖 4.5 以 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米粒子為催化劑, 對 4-NP 催化還原反應動力學, (A) 吸收值 (A/A_0) 對時間 (t) 作圖; (B) $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 作圖。

由一級反應公式 (式 4.1), 我們取 $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 作圖, 可得到一直線, 如圖 4.5 (B) 顯示。因此推測並驗證在此條件的催化還原反應為擬一級動力學反應 (pseudo-first-order rate kinetics), 可由 4-NP 離子吸收峰強度變化估計催化速率, 進一步由直線斜率求得反應速率常數 (k)。

擬一級反應公式:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (\text{式 4.1})$$

4-NP 的催化還原反應牽涉 6 個電子的轉移，電子發生在催化劑表面經由吸附反應物分子由 BH_4^- 轉移至 4-NP，反應機制^[52]如圖 4.6 所示。還原反應本身是一複雜的過程，最主要分為兩部分，硼氫化鈉溶解於水中會解離出 BH_4^- 離子且與水反應產生氫氣；經由還原劑 BH_4^- 釋放出 4 個 H^- 逐步氫化 $-\text{NO}_2$ ，並脫去一個 H_2O ，最終產生對硝基苯胺（4-AP）。

探討還原反應的反應級數，可進一步推測反應速率決定步驟。異相催化反應可能有四個步驟發生^[41]：(1) 反應物分子吸附於催化劑表面，(2) 分子於表面活性位形成錯合物，(3) 錯合物於表面反應形成產物，(4) 最後產物脫離催化劑表面。綜合以上四個步驟，最慢的反應將會決定反應的級數。本實驗，催化反應為擬一級反應，指出第三步驟可能是反應最慢的。此外，對於異相催化的反應機制，會受許多因素所影響，像是：表面覆蓋率、吸附反應物的濃度和催化劑本身的性質等。

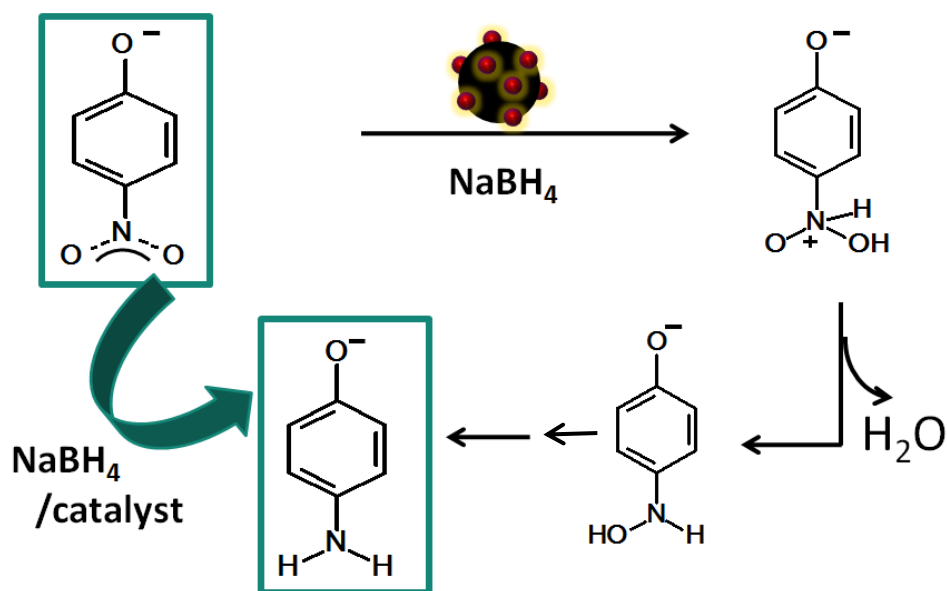


圖 4.6 對硝基苯酚催化還原反應機制示意圖

4.2 加入載體 Fe₃O₄ 奈米粒子對催化反應的影響

為了證實 Fe₃O₄-Au 複合奈米觸媒在 4-NP 的催化還原反應需有催化劑存在使得反應進行，且催化活性是由於 Au 觸媒所貢獻與使用的載體 Fe₃O₄ 無直接關係。我們分別使用 (a) 僅有還原劑 NaBH₄，未加入催化劑；(b) 存在有還原劑，並加入載體 Fe₃O₄ NPs 和 (c) 存在有還原劑，使用 Au 觸媒的均相 (homogeneous) 催化，以及 (d) 存在有還原劑，使用 Fe₃O₄-Au 複合奈米觸媒的異相 (heterogeneous) 催化，分別進行 4-NP 的還原反應。使用 UV-vis 光譜儀作定波長 (400 nm) 的吸收值 (A) 對時間 (t) 的動力學反應，並將結果取 $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 作圖，結果如圖 4.7 所示。

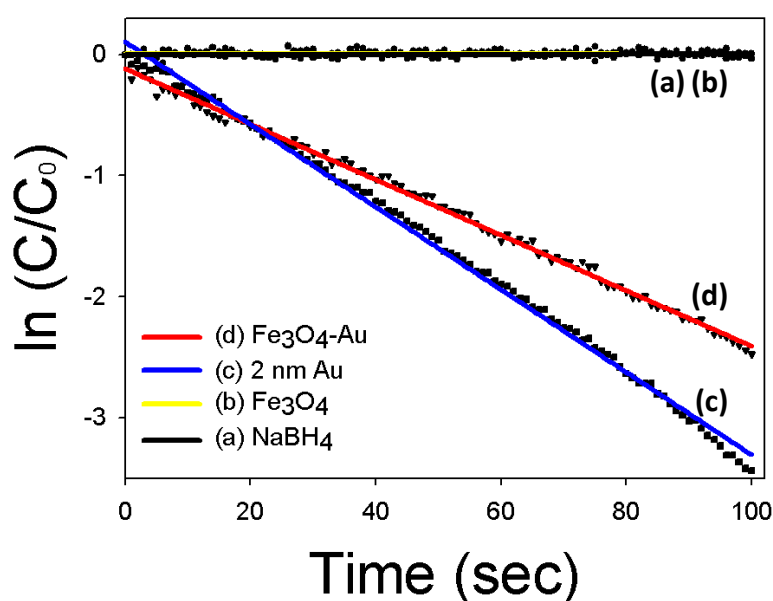


圖 4.7 對硝基苯酚催化還原反應活性測試， $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 作圖，(a) NaBH₄；(b) Fe₃O₄；(c) 2 nm Au；(d) Fe₃O₄-Au

我們以時間間隔每秒掃描一次的掃描速率，測量 4-NP 離子在波長為 400 nm 吸收值 (A) 催化還原的過程，反應條件為： $[BH_4^-] = 6.5 \times 10^{-3} M$ ； $[4-NP] = 1.0 \times 10^{-4} M$ 和 $[催化劑] = 4.1 \times 10^{-6} M$ 。

圖 4.7 中顯示，僅有還原劑 NaBH_4 ，4-NP 的還原反應不會進行（圖 4.7-a，黑色線），我們將此反應放置數個月後，溶液仍呈現淡黃色（4-NP 離子水溶液的顏色），表示沒有進行還原反應。進一步觀測載體 Fe_3O_4 NPs 的存在，對還原反應的貢獻（圖 4.7-b，黃色線），可觀測到結果如同僅有還原劑，反應不會進行。由此結果，我們可驗證載體 Fe_3O_4 奈米粒子在 4-NP 還原反應中沒有催化活性。更進一步比較對於單純 Au 觸媒的均相催化 ($k=3.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) (圖 4.7-c，藍色線)，與加入載體 Fe_3O_4 NPs，形成的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米觸媒 ($k=2.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) (圖 4.7-d，紅色線) 的反應速率。結果顯示在本研究中加入 Fe_3O_4 載體形成 Fe_3O_4 -Au 複合奈米觸媒，催化還原反應速率較單純 Au 觸媒慢。雖然單純 Au 觸媒具有較高的反應活性，但由於 Au 觸媒反應後產生聚集而失去活性，造成催化效率下降。比較異相催化使用 Fe_3O_4 -Au 複合奈米觸媒，可避免擔載的 Au 觸媒分散且穩定存在，且可由外加磁場分離重複使用增加催化劑壽命還是值得研究的^[53]。

4.3 Fe_3O_4 -Au 複合奈米觸媒的穩定性

單純的金奈米觸媒，在靜置一段時間後，很容易產生聚集沉澱失去活性。因此，近年趨於發展載體型複合奈米粒子，將奈米金屬粒子擔載到載體表面，主要是為了保持分散不聚集，且奈米金屬粒子與載體表面的結合的同時，不會影響其催化性能。

在本研究，使用 Fe_3O_4 磁性奈米粒子作為載體，使約 2 nm 的 Au 晶種均勻分散固定於 Fe_3O_4 磁性奈米上，不會因為聚集失去活性。為了確定此複合奈米觸媒的穩定性，因此我們做一長時間的測試。將還原劑 NaBH_4 和反應物 4-NP 的濃度都維持一定，催化劑的濃度為 $6.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 作 4-NP 催化還原反應，且每次取的量都要維持一樣。

圖 4.8 顯示將催化劑靜置，測試催化還原反應動力學，4-NP 離子的特徵吸收峰 400 nm 的吸收值對時間 (t) 作圖，可觀測到 4-NP 離子的吸收強度隨著時間衰退，經過靜置一個月後，反應完全的時間沒有改變很多。並進一步取 $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 作圖 (圖 4.8-B)。並且由圖中斜率得到速率常數 (k)，整理於表 4.1 與圖 4.9。由圖 4.9 可清楚的看出，經過一個月後，k 值沒有顯著的變化。此結果證明， $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米觸媒具有良好的穩定性，即使經過一個月後，仍然維持其催化效率。也可證明 Au 觸媒利用連結劑 (APS) 上的 $-\text{NH}_2$ 與 Fe_3O_4 載體的鍵結是可行的，可將 Au 觸媒分散固定於 Fe_3O_4 載體不聚集，並可維持穩定一個月以上。

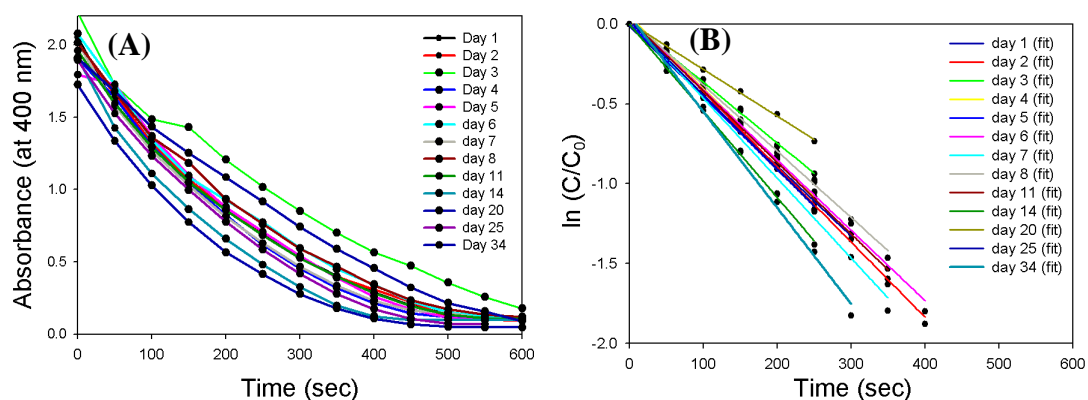


圖 4.8 對硝基苯酚催化還原反應穩定性測試，(A) 吸收度 (400 nm) 對時間 (t) 作圖，(B) $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 作圖。

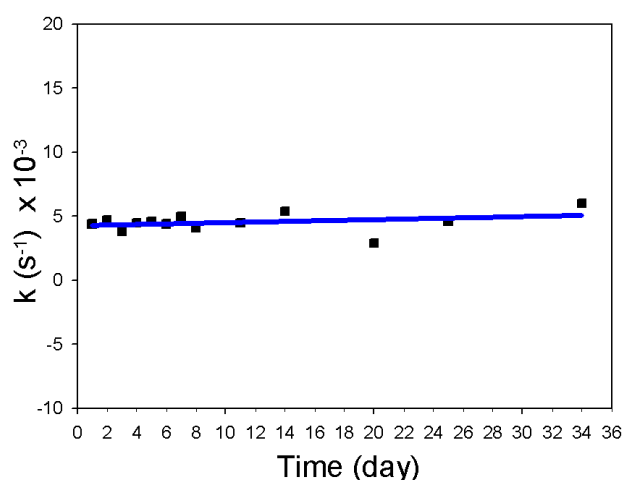


圖 4.9 對硝基苯酚催化還原反應， $k \text{ (s}^{-1})$ 對時間 (t) 作圖。

表 4.1 靜置不同天數的催化劑在對硝基苯酚催化
還原反應的 k 值

Day	k (s ⁻¹)
1	4.4 × 10 ⁻³
2	4.7 × 10 ⁻³
3	3.8 × 10 ⁻³
4	4.5 × 10 ⁻³
5	4.6 × 10 ⁻³
6	4.4 × 10 ⁻³
7	5.0 × 10 ⁻³
8	4.1 × 10 ⁻³
11	4.5 × 10 ⁻³
14	5.4 × 10 ⁻³
20	3.3 × 10 ⁻³
25	4.6 × 10 ⁻³
34	6.0 × 10 ⁻³

4.4 擔載不同金觸媒的劑量的影響

Fe₃O₄ 載體可擔載的 Au 觸媒是有限的，當加入的 Au 觸媒超出可擔載的量時，便會造成不必要的浪費，反而不符合成本效益。為了找出可擔載的 Au 觸媒劑量的臨界值，和最大的催化效率。我們將合成一系列不同 Au 觸媒量對於相同 Fe₃O₄ 載體的複合奈米粒子，調整 Au/Fe₃O₄ 莫耳比為 0.08~0.75。

Fe₃O₄-Au 複合奈米觸媒，由於 Au 觸媒粒徑太小不會被離心下來，因此可將擔載上 Au 觸媒後的 Fe₃O₄-Au 複合奈米觸媒經由離心加以分離，未擔載上 Fe₃O₄ 載體的 Au 觸媒便會遺留在上層液中。因此，我們可利用 UV-vis 光譜做吸光光度法初步的定量（如圖 4.10），在 520 nm 左右的吸收峰為金奈米粒子表面電漿共振所貢獻，由吸收強度的衰退可推算有多少 Au 觸媒擔載於 Fe₃O₄ 載體，探討不同莫耳比的 Fe₃O₄-Au 複合奈米觸媒在 4-NP 催化還原的速率常數 (k)，並且可觀測出最佳的飽和莫耳比例，再進一步計算可催化的實際表面積。

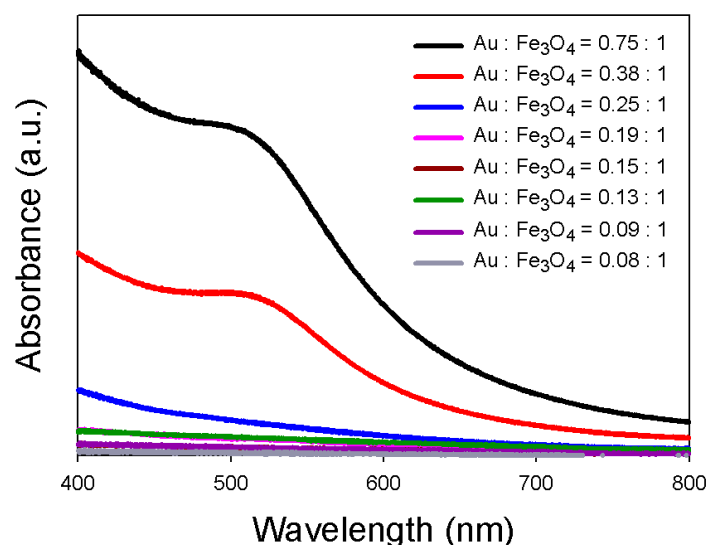


圖 4.10 擔載不同金觸媒量後的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米粒子溶液離心上層液之 UV-vis 圖譜

由圖 4.10 可觀測到，當 Au 觸媒的莫耳數大於 Fe_3O_4 載體的莫耳數約 0.25 倍時，在上層液開始出現有 Au 觸媒的吸收峰，這結果表示 Au 觸媒的量已超出 Fe_3O_4 載體可擔載的量留於溶液中，所以在離心下來的 Fe_3O_4 -Au 複合奈米觸媒所含的 Au 觸媒已到達飽和。

我們由圖 4.10 的 UV-vis 光譜，取 Au 觸媒 ($\lambda = 512 \text{ nm}$) 的吸收峰做吸收光度法定量，得到在莫耳比為 0.75 時，約有 78.6 % Au 觸媒在上層液中；莫耳比降至 0.38 時，上層液含有的 Au 觸媒降至 39.9 %；莫耳比為 0.25 時，Au 觸媒僅剩 8.2 % 未吸附於 Fe_3O_4 載體上，但 Au: Fe_3O_4 的莫耳比再低時，已可完全擔載於 Fe_3O_4 載體。由 Au 觸媒實際的擔載量，我們可以推算出實際的 Au 觸媒提供的表面積。Au 觸媒實際的莫耳數是已知的，與上述實驗所測得平均 Au 觸媒粒徑 (約 2 nm)，計算實際 Au 觸媒的可催化的表面積。並且可作圖得到之速率常數 k 值 ($\ln(C/C_0)$ v.s time)，如圖 4.11 所示。

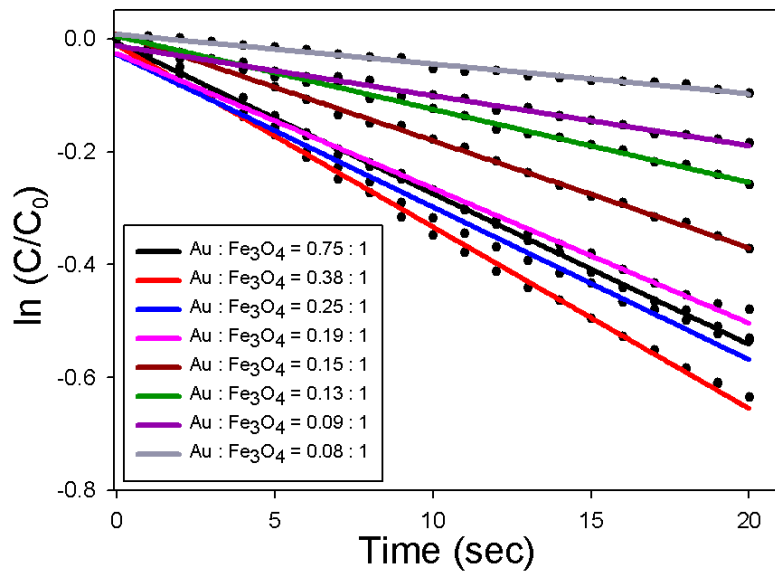


圖 4.11 以擔載不同比例金觸媒的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 奈米觸媒為催化劑，作對硝基苯酚催化還原反應的 $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 圖

表 4.2 載不同金觸媒的表面積與 k 值

莫耳比 (Au : Fe_3O_4)	催化劑包含 Au (nmol)	Au 粒子數 ($\times 10^{13}$)	表面積 (nm^2) $\times 10^{14}$	k (s^{-1}) $\times 10^{-2}$
0.75	12.8	7.5	5.8	2.67
0.38	18.3	10.7	8.3	3.22
0.25	18.4	10.7	8.4	2.71
0.19	15.0	8.8	6.8	2.39
0.15	12.0	7.0	4.9	1.89
0.13	10.0	5.8	5.5	1.29
0.09	7.5	4.4	4.6	0.89
0.08	6.7	3.9	3.4	0.53

由圖 4.11 不同莫耳比例的 4-NP $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 作圖，我們可以由斜率得到速率常數 (k) 值，顯示於表 4.2 最右欄。可觀測到當莫耳比為 0.25 以上時，其 k 值便不再有變化，這是因為此時擔載在 Fe_3O_4 載體上的 Au 觸媒已到達飽和，當莫耳比再增加時擔載量也不再增加，此結果可與圖 4.10 的 UV-vis 圖相互呼應，因此我們可獲得最佳 Au : Fe_3O_4 的莫耳比為 0.25 左右。

在飽和範圍內，可觀測到當 Au:Fe₃O₄ 的莫耳比增加其 k 值也隨之增加，這與 Au 觸媒提供的催化表面積有直接的關係。接著要探討不同莫耳 Au:Fe₃O₄ 比例的 Fe₃O₄-Au，Au 觸媒所提供的催化表面積，與速率常數 (k) 的關係。

計算 Au 觸媒的表面積，由於加入的 Fe₃O₄ 莫耳數不同，因此先將加入的 Fe₃O₄ 載體歸一化 (normalised)，求出相對 Au 觸媒的莫耳數。由莫耳數可得總原子數，再除以一個 2 nm 大小的 Au 觸媒所含原子數，便可得到 Au 觸媒的總粒子數，接著由 2.4.7 節計算方法求出表面積。

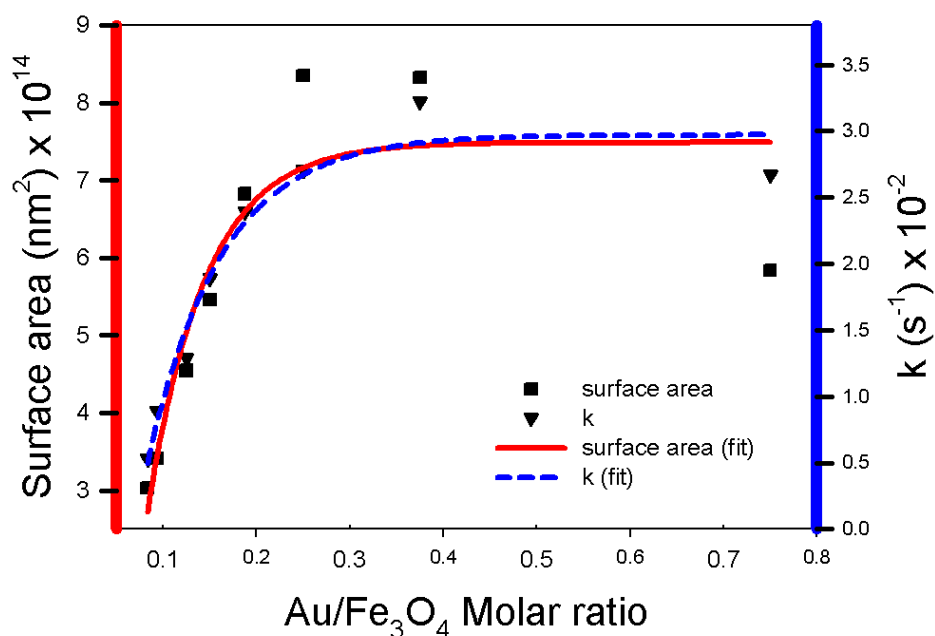


圖 4.12 同 Au 觸媒和 Fe₃O₄ 載體莫耳比例的 k 值與表面積

圖 4.12 為 k 值與表面積對莫耳比例圖，X 軸為不同的莫耳比，藍色線為 k 值，由圖中可看出 k 值隨著莫耳比的增加而增加，當莫耳比增至 0.25 時便開始持平，表示已到達飽和。紅色線為表面積，可觀測到表面積會隨著 Au 觸媒量的增加，一樣到莫耳比為 0.25 時會到達飽和，其成長與 k 值趨勢相同。由此結果我們可以證實表面積與速率常數存在絕對的關係。

4.5 擔載不同大小金觸媒的影響

為了進一步探討，金觸媒粒徑大小對催化反應的影響。將製備擔載有不同大小 Au 觸媒的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米觸媒，應用於 4-NP 的催化還原反應。將還原劑 NaBH_4 和反應物 4-NP 的濃度都維持一定，催化劑的濃度為 $6.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，由 4-NP 催化還原反應動力學結果作 $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 圖，結果如圖 4.13 所示。圖中黑色、紅色、藍色、粉紅色和綠色分別代表粒徑大小約為 2 nm、4 nm、6 nm、8 nm 和 10 nm 的 Au 觸媒趨勢線，我們可觀測到隨著粒徑的增加，其反應有愈來愈慢的趨勢，並由斜率求得 k 值。再進一步分別求出個別表面積，整理於表 4.3 中。並探討 Au 觸媒粒徑大小、表面積與反應速率常數 (k) 的關係。

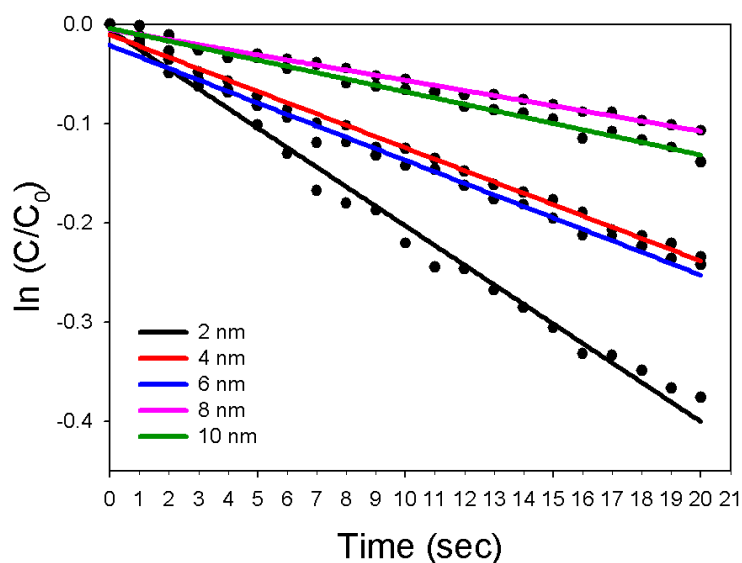


圖 4.13 不同大小 Au 觸媒的對硝基苯酚催化還原反應， $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 圖

表 4.3 對於催化劑 Au-Fe₃O₄，不同金觸媒大小的 k 值

Au 觸媒粒 徑 (nm)	總粒子數 $\times 10^{11}$	一個粒子所含表 面積 (nm ²)	總表面積 (nm ²) $\times 10^{14}$	k (s ⁻¹) $\times 10^{-2}$
1.8	749	7.78	6.0	2.67
3.7	88.6	32.9	2.8	1.14
4.9	38.3	57.6	2.2	1.16
6.4	17.2	98.3	1.7	0.51
8.1	8.5	157	1.4	0.64

將求得的 k 值與計算出來的表面積 (表 4.3) 對粒徑作圖，如圖 4.14 所示。由圖中可觀測到 k 值隨著粒徑增加而降低 (藍色線)，表面積也隨著粒徑增加而降低 (紅色線)，可觀測到兩者的趨勢相符。此結果再次證明 Au 觸媒的表面積與 k 值呈比例關係。

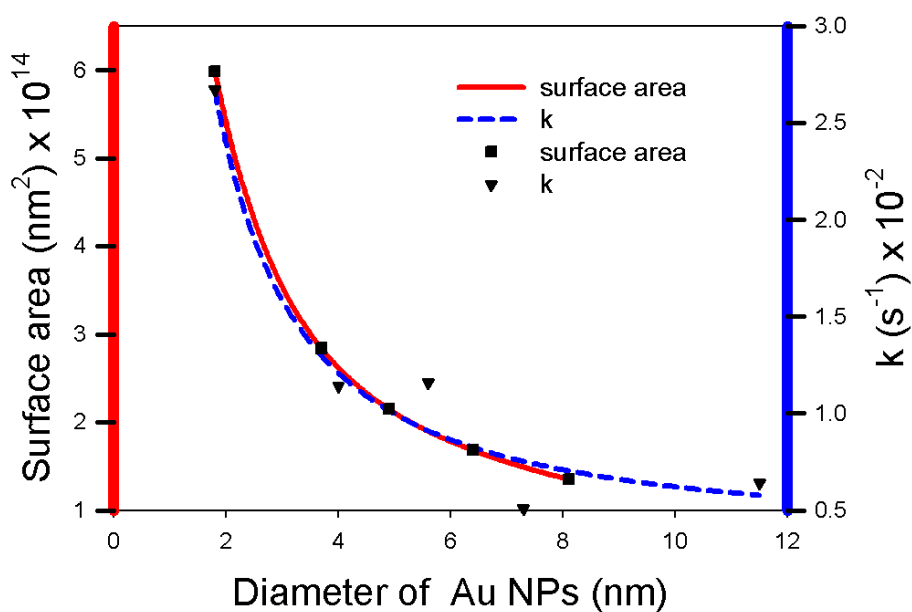


圖 4.14 不同粒徑大小 Au 觸媒的 k 值與表面積

4.6 催化劑量的影響

經由前面實驗，我們已知在 Fe_3O_4 載體擔載飽和的 Au 觸媒時，有最大的催化效率。且在等莫耳數的 Au 觸媒，其粒徑愈小提供表積愈大，催化效率也隨之提高。因此我們選擇粒徑最小的 Au 觸媒並佈滿 Fe_3O_4 載體的複合型奈米粒子，做以下實驗。我們固定其他參數，改變催化劑的劑量，觀測對 4-NP 催化還原反應的影響。將 Fe_3O_4 -Au 調整劑量由 10 μl 增至 100 μl ，對 400 nm 吸收峰的吸收值對時間作圖，如圖 4.15 (A)。如預期的，當催化劑愈多，將 4-NP 離子催化還原為 4-AP 的反應速率愈快。接著由圖 4.15 (A) 所得的吸收值，將 $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 作圖，如圖 4.15(B)。

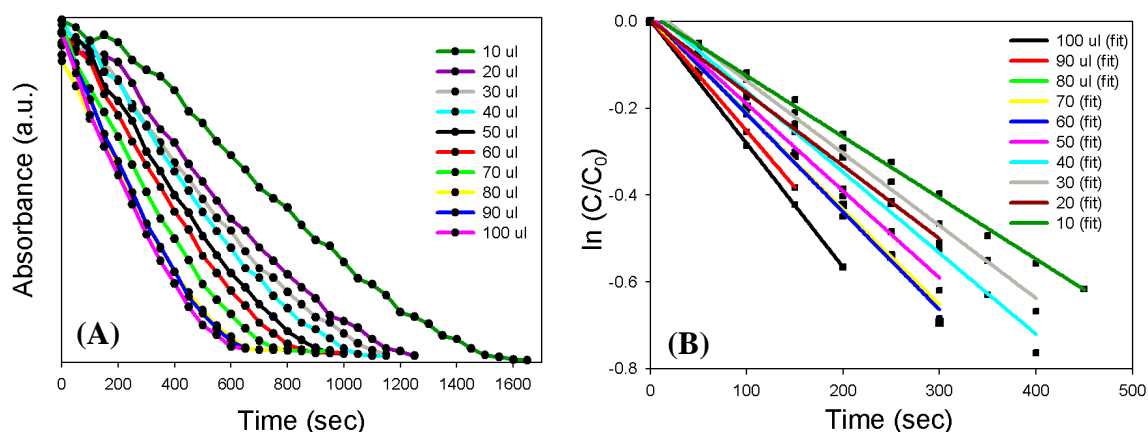


圖 4.15 對硝基苯酚催化還原反應，(A) 吸收度 (400 nm) 對時間 (t) 作圖對硝基苯酚催化還原反應；(B) $\ln(C/C_0)$ 對時間 (t) 圖

表 4.4 顯示，加入不同催化劑劑量的 4-NP 催化還原反應速率常數 (k)。可以觀測到隨著劑量的增加，k 值呈現線性的成長。這是因為，增加催化劑的劑量，意味著增加催化劑的表面積，此結果顯示於圖 4.16。

表 4.4 不同催化劑劑量的 k 值

Dose (μl)	k (s^{-1})
100	2.8×10^{-3}
90	2.6×10^{-3}
80	2.4×10^{-3}
70	2.2×10^{-3}
60	2.3×10^{-3}
50	2.0×10^{-3}
40	1.9×10^{-3}
30	1.7×10^{-3}
20	1.7×10^{-3}
10	1.4×10^{-3}

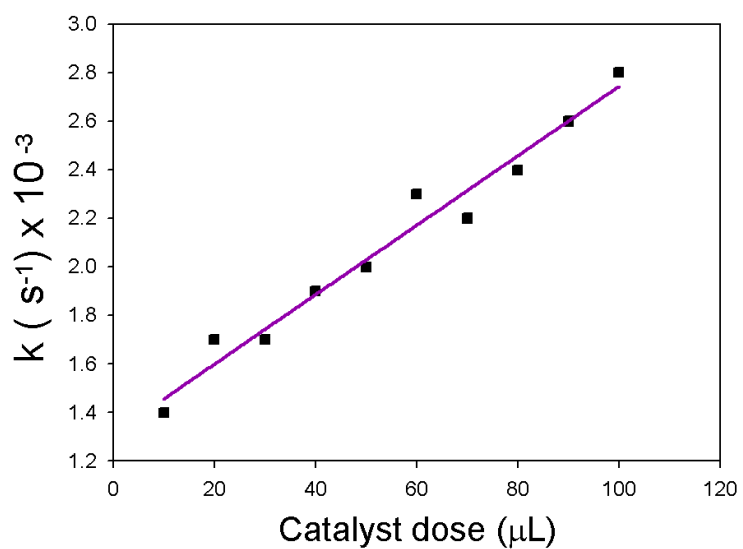


圖 4.16 對硝基苯酚催化還原反應， k (s^{-1})對時間 (t)作圖

4.7 催化轉化頻率 (TOF) 計算與探討

催化轉化頻率 (turnover frequency, TOF) 是用來比較催化效率的重要數值。對於本實驗異相催化系統，將 TOF 定義為每克催化劑每秒將反應物完全還原為產物的頻率，分別計算比較擔載不同 Au 觸媒量與擔載不同大小 Au 觸媒的 TOF，結果分別列於表 4.5 與 表 4.6 所示。

表 4.5 擔載不同 Au 觸媒量之 TOF

莫耳比 (Au : Fe ₃ O ₄)	催化劑包含 Au (nmol)	催化劑重 (μg)	k (s ⁻¹) × 10 ⁻²	TOF (s ⁻¹ g ⁻¹) × 10 ²
0.75	12.8	23.6	2.7	11.3
0.38	18.3	25.7	3.2	12.5
0.25	18.4	25.8	2.7	10.5
0.19	15.0	24.4	2.4	9.8
0.15	12.0	23.2	1.9	8.1
0.13	10.0	22.5	1.2	5.7
0.09	7.5	21.5	0.9	4.1
0.08	6.0	21.1	0.5	2.5

表 4.6 不同 Au 觸媒大小之 TOF

粒徑 (nm)	催化劑包含 Au (nmol)	催化劑重 (μg)	k (s ⁻¹) × 10 ⁻²	TOF (s ⁻¹ g ⁻¹) × 10 ²
1.8	12.8	23.6	2.7	11.3
3.7	12.8	23.6	1.1	4.83
4.9	12.8	23.6	1.2	4.92
6.4	12.8	23.6	0.5	2.16
8.1	12.8	23.6	0.6	2.71

分別將不同 $\text{Au}:\text{Fe}_3\text{O}_4$ 莫耳比與不同大小 Au 觸媒對 TOF 作圖，如圖 4.17 (A) 所示，可觀測到擔載不同粒徑大小 Au 觸媒的複合奈米粒子對 TOF 圖，可觀測到 TOF 隨著粒徑的增加下降。圖 4.17 (B) 為隨著 Au 擔載量的增加 (紅色線)，其催化轉換率也持續上升，但到達莫耳比約 0.25，此時 TOF 持平不再增加，可證實此莫耳比擔載量飽和的臨界值。由圖 4.17 所得到的趨勢符合表面積的結果，因此證實催化劑的催化轉化率 (TOF) 與 表面積有絕對關係。

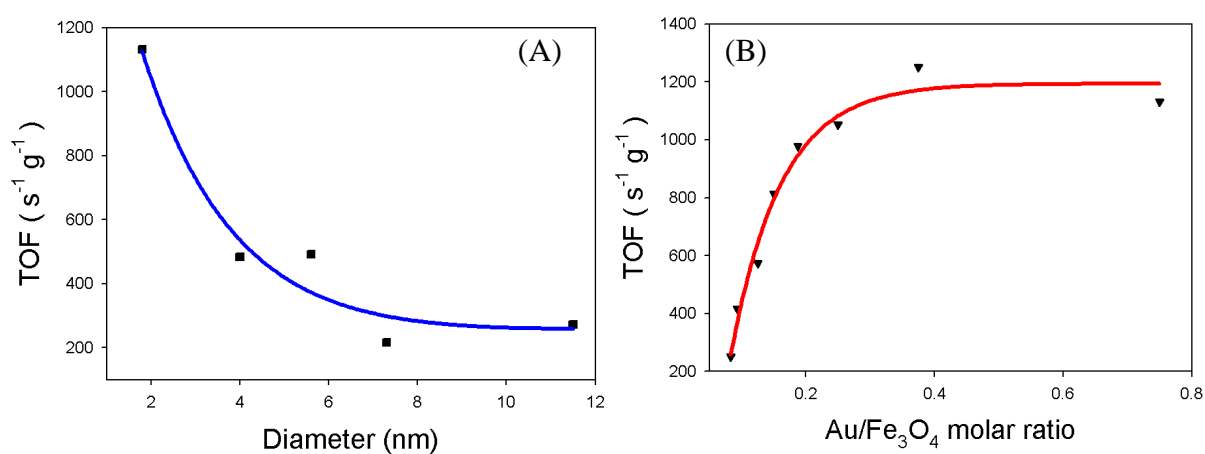


圖 4.17 在對硝基苯酚催化還原反應的 TOF，(A) 擔載不同大小 Au 觸媒與 (B) 不同 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 莫耳比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 複合奈米粒子

本實驗合成一系列擔載不同粒徑大小 Au 觸媒 (約 2 nm~10 nm), 以每克擔載的金觸媒計算出 TOF, 最大可到達 $5.28 \times 10^3 \text{ g}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。Sudipa Panigrahi (2007)^[4] 使用 Frens Method 製備出 8~55 nm 的 Au 觸媒擔載於離子交換樹脂 (Seralite, SRA-400) 上, 形成的複合奈米粒子 (R-Au), 應用於對硝基苯酚 (4-NP) 的催化還原反應, 實驗條件相同下, 使用相同 TOF 定義調整計算數值, $\text{TOF}=4.42 \sim 36.3 \text{ g}^{-1}\text{min}^{-1}$ 。並分別計算比較以每克催化劑與每克金觸媒做計算的 TOF, 結果如表 4.7 所示。

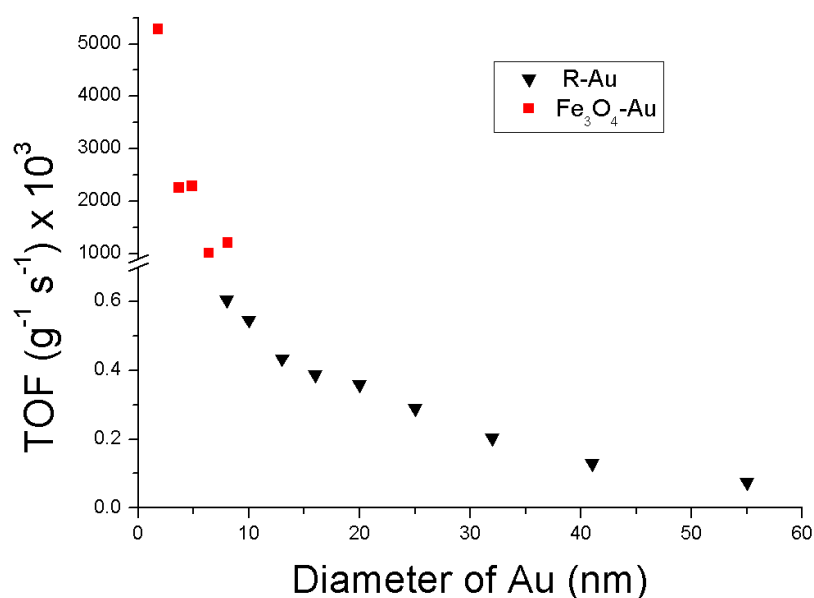


圖 4.18 文獻與本實驗 TOF 比較圖

圖 4.18 顯示, 本實驗所製備 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米粒子具有極高的催化轉化率, 即使 Au 觸媒在相同的粒徑 (8 nm), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米粒子 ($\text{TOF}=1207 \text{ g}^{-1}\text{s}^{-1}$) 比較於文獻 R-Au ($\text{TOF}=0.604 \text{ g}^{-1}\text{s}^{-1}$) 有較好的催化效率。推測與擔載 Au 觸媒量有關, 擔載量愈多, 其 Au 觸媒所提供表面積也愈大, 催化效率也較高。

表 4.7 比較文獻與本實驗 TOF 數據，(A) 以每克催化劑；(B) 以每克金觸媒為單位計算。

Diameter (nm)	(A) TOF ($\text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$)		(B) TOF ($\text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$)	
	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$	R-Au	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$	R-Au
1.8	1132.3		5280	
3.7	483.5		2250	
4.9	491.9		2290	
6.4	216.3		1010	
8.1	271.4	0.046	1207	0.604
10		0.041		0.546
13		0.033		0.434
16		0.029		0.387
20		0.027		0.358
25		0.022		0.290
32		0.015		0.203
41		0.010		0.129
55		0.006		0.074

4.8 回收性 (recyclability) 與轉換率 (conversion) 的探討

金屬觸媒在水溶液催化上的應用較少見，因為在催化反應過後，需要將催化劑分離重複使用時是有困難的。本研究製備的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米觸媒，同時具備有催化和磁特性，催化反應過後，可由外加磁場加以分離進行下一次催化反應。圖 4.19 UV-vis 圖譜顯示，將 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米觸媒回收後重複再使用，分別觀測反應前後 4-NP 離子 ($\lambda=400\text{ nm}$) 的衰退與反應前後 4-AP ($\lambda=317\text{ nm}$) 的生成，結果顯示經過 10 個循環仍可成功的進行催化反應。

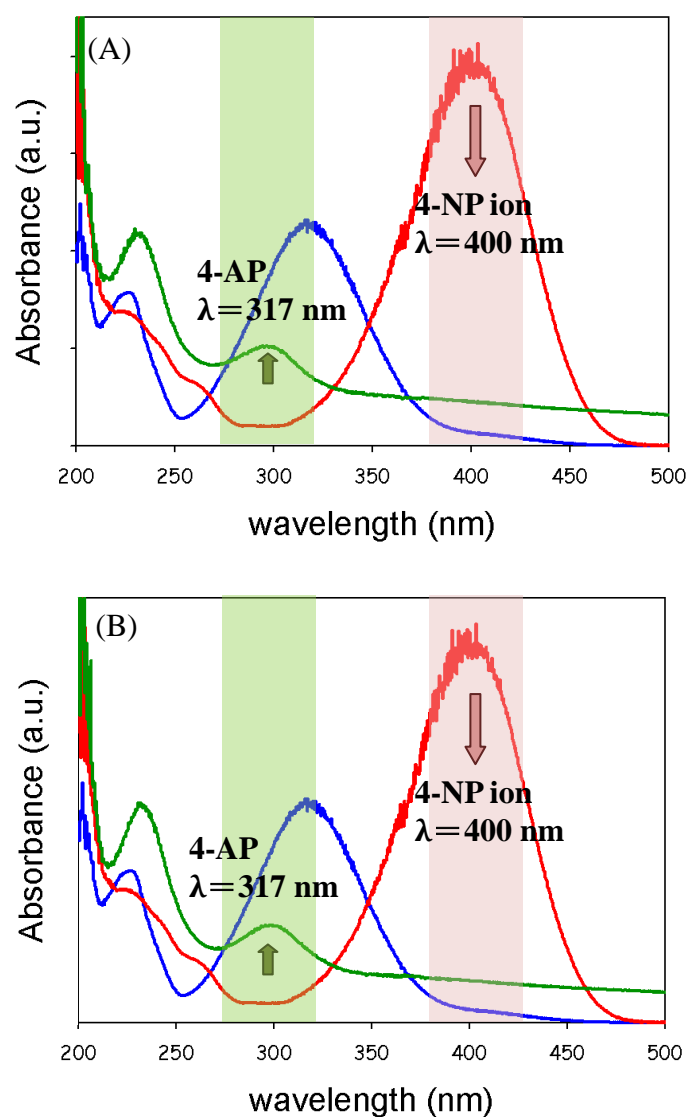


圖 4.19 對硝苯酚催化還原反應 (A) cycle 1，(B) cycle 10

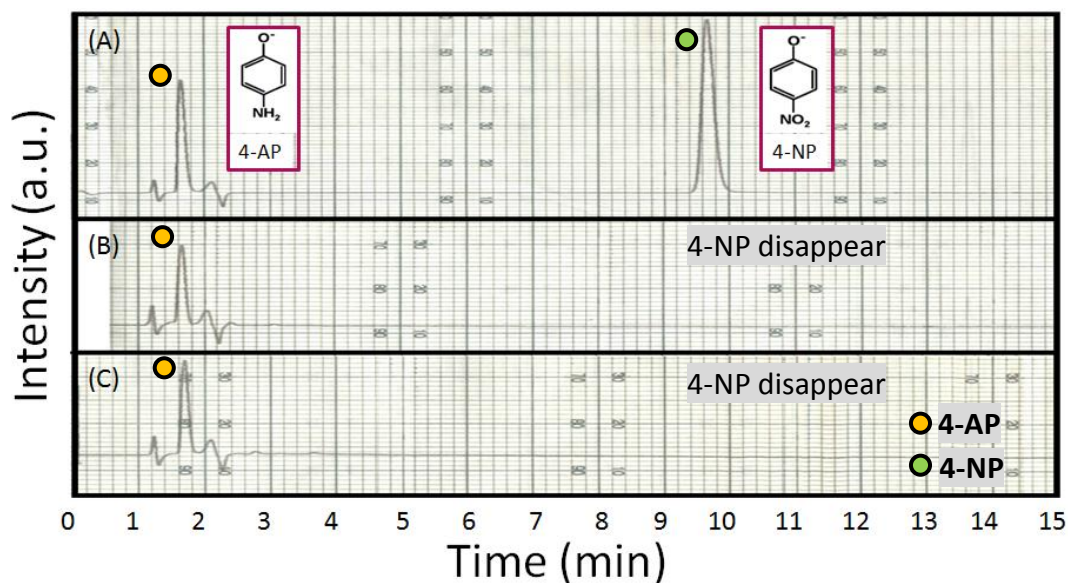


圖 4.20 對硝苯酚催化還原反應之 HPLC 圖譜，(A) 4-NP：4-AP=1：1 混合溶液；(B) 第一次 4-NP 催化還原反應後產物；(C) 經十次重複催化還原反應後產物

為了瞭解反應物 4-NP (綠色) 是否完全反應為產物 4-AP (黃色)，進一步做 HPLC 的驗證^[54]。使用 0.1 M KH₂PO₄：AcCN=7：3 為流洗液結果顯示，如圖 4.20 (A) 顯示，約在 1.7 分鐘與 9.7 分鐘 4-AP 產物與 4-NP 反應物會分別被流洗出來，圖 4.20 (B)(C) 分別為第 1 次與第 10 次催化反應後產物，結果顯示在 10 次反應後，4-NP 仍可完全轉換為 4-AP，且沒有副產物的生成。如圖 4.21 所示。

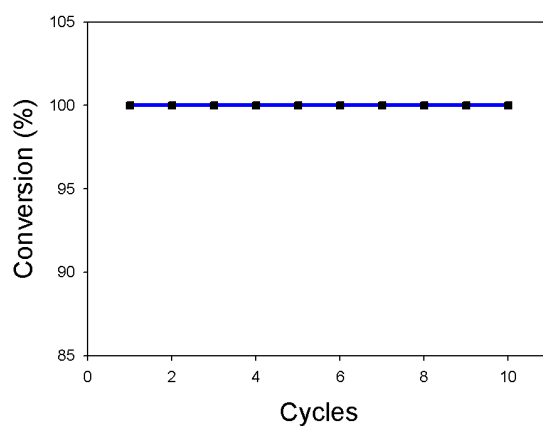


圖 4.21 對硝苯酚催化還原反應，十次反應的轉換率

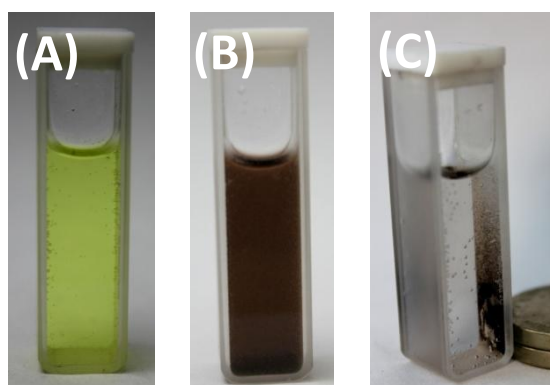


圖 4.22 對硝苯酚催化還原反應前後，(A) 反應前，(B) 加入催化劑後，(C) 催化反應後利用外加磁場加以分離

4-NP 離子水溶液的照片如圖 4.22，在催化反應前，溶液呈現黃色 (A)，接著加入大量催化劑 (B)。當反應完成後，可利用外加的磁場將催化劑由水溶液中加以分離進行下一次催化反應，可觀測反應後水溶液呈現透明無色 (C)，同時可證實 4-AP 產物的生成。

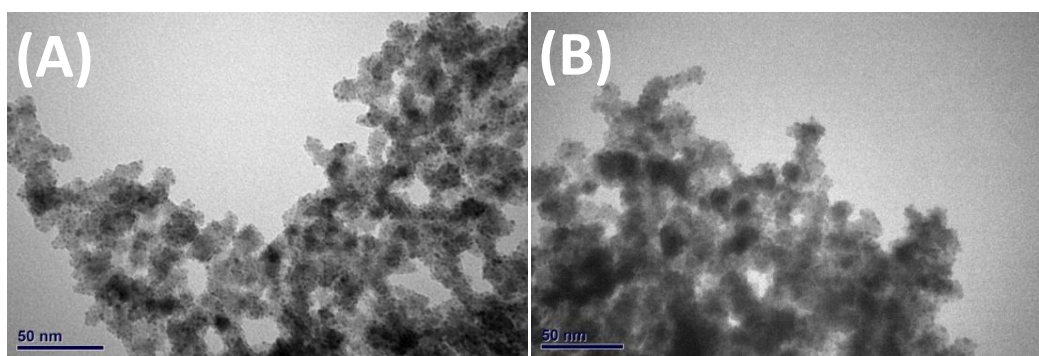


圖 4.23 對硝苯酚催化還原 (A)反應前 (B)反應後之 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ TEM 圖

已知 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米觸媒具有很好的穩定性，為了再次證明其穩定性。由圖 4.23 (A)(B) 分別觀測反應前後 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米觸媒的 TEM 圖，結果證實經由多次催化後仍然可使 Au 觸媒固定且分散的擔載於 Fe_3O_4 載體上保持其穩定性，因此由外加磁場分離重複催化使用仍可保持其催化活性。

第五章 結論

利用共沉澱法於水相製備 Fe_3O_4 磁性奈米粒子，可作為一奈米載體，由於 N-Au 具有強烈的鍵結性，將矽烷耦合連結劑 (APS) 修飾表面形成 $-\text{NH}_2$ 官能基。成功的將 Au 觸媒利用化學吸附均勻分散於 Fe_3O_4 載體上不會聚集，形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米粒子，並利用 FTIR、TEM、EDS、XRD 和 SQUID 等儀器進行特性分析。 Fe_3O_4 磁性奈米粒子，其粒徑大小約為 7 nm，均勻且分散的擔載 2 nm Au 觸媒形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米粒子不超過 10 nm。飽和 $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$ 莫耳比比值為 0.25，且在擔載金觸媒後仍然可維持其磁特性 (70.3 emu/g)。

以對硝基苯酚 (4-NP) 還原反應，存在有過量還原劑 NaBH_4 時，作為 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米觸媒化性的測試，此反應具有反應快速及可由 UV-vis 光譜儀簡單監控的特性，可求出反應的速率常數 (k)。經由催化還原反應觀測，證實此複合奈米粒子可維持穩定一個月以上。反應速率常數會隨著 Au 觸媒的擔載量與催化劑總劑量的增大而上升，卻隨著 Au 觸媒的粒徑增加而下降。此現象與 Au 觸媒提供的表面積有關，表面積愈多可提供催化的位置也上升，因此有利於催化還原反應。催化效率和催化劑壽命可由催化轉換率 (TOF) 和重複使用率作探討。在金觸媒同為 8 nm 時，本篇製備 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 複合奈米觸媒 (TOF = $1207 \text{ g}^{-1}\text{s}^{-1}$) 比較於文獻 R-Au (TOF = $0.604 \text{ g}^{-1}\text{s}^{-1}$) 有較好的催化效率。此外，利用外加磁場的作用，將催化劑分離重複使用，可成功的重複 10 次催化反應也較以往文獻 (6 次) 有更好的穩定性。

參考文獻

- (1) 朱紅 奈米材料化學及其應用; 清華大學出版社, 2009.
- (2) 盧永伸 奈米科技概論; 滄海圖書, 2008.
- (3) 閻子峰 奈米催化技術; 五南圖書, 2004.
- (4) Pal, T.; Panigrahi, S.; Basu, S.; Praharaj, S.; Pande, S.; Jana, S.; Pal, A.; Ghosh, S. K. *J Phys Chem C* **2007**, *111*, 4596.
- (5) Lu, Y.; Mei, Y.; Drechsler, M.; Ballauff, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 813
- (6) Thiagarajan, S.; Chen, S.-M. *Talanta* **2007**, *74*, 212.
- (7) Jiang, L.-C.; Zhang, W.-D. *Electroanalysis* **2009**, *21*, 1811
- (8) Yang, S.; Zhang, X.; Mi, H.; Ye, X. *Journal of Power Sources* **2008**, *175*, 26.
- (9) Lu, Y.; Proch, S.; Schrinner, M.; Drechsler, M.; Kempe, R.; Ballauff, M. *J Mater Chem* **2009**, *19*, 3955.
- (10) 董慕愷; 陳郁文 *科學發展* **2005**, *390* 期, 46.
- (11) Lin, S. D.; Bollinger, M.; Vannice, M. A. *Catal. Lett.* **1993**, *17*, 245.
- (12) Chang, C. K.; Chen, Y. J.; Yeh, C. T. *Appl Catal a-Gen* **1998**, *174*, 13.
- (13) Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301.
- (14) Okumura, M.; Nakamura, S.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Azuma, M.; Haruta, M. *Catal. Lett.* **1998**, *51*, 53.
- (15) Okumura, M.; Haruta, M. *Chem. Lett.* **2000**, 396.
- (16) Kang, Y. M.; Wan, B. Z. *Appl Catal a-Gen* **1995**, *128*, 53.
- (17) Minico, S.; Scire, S.; Crisafulli, C.; Maggiore, R.; Galvagno, S. *Appl. Catal. B-Environ.* **2000**, *28*, 245.
- (18) Andreeva, D.; Idakiev, V.; Tabakova, T.; Andreev, A. *J. Catal.* **1996**, *158*, 354.
- (19) Huang, T. J.; Chren, S. L. *Applied Catalysis A: General* **1988**, *40*.
- (20) Liz-Marza'n, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 4329.
- (21) Lee, J.; Park, J. C.; Song, H. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1523.
- (22) Klabunde, K. J. *Nanoscale materials in chemistry*; Wiley, 2001.
- (23) 方敏; 段學臣; 周常軍 *Hydrometallurgy of China* **2005**, *第24* 卷, 117.
- (24) Yi, D. K.; Lee, S. S.; Papaefthymiou, G. C.; Ying, J. Y. *Chem. Mat.* **2006**, *18*, 614.
- (25) Levin, C. S.; Hofmann, C.; Ali, T. A.; Kelly, A. T.; Morosan, E.; Nordlander, P.; Whitmire, K. H.; Halas, N. J. *Acs Nano* **2009**, *3*, 1379.
- (26) Xuan, S. H.; Wang, Y. X. J.; Yu, J. C.; Leung, K. C. F. *Langmuir* **2009**, *25*, 11835.

- (27) Wu, Y. P.; Zhang, T.; Zheng, Z. H.; Ding, X. B.; Peng, Y. X. *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 513.
- (28) Faiyas, A. P. A.; Vinod, E. M.; Joseph, J.; Ganesan, R.; Pandey, R. K. *J. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 400.
- (29) Cao, H. N.; He, J.; Deng, L.; Gao, X. Q. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 7974.
- (30) Duff, D. G.; Baiker, A.; Edwards, P. P. *Langmuir* **1993**, *9*, 2301.
- (31) Huang, W. C.; Tsai, P. J.; Chen, Y. C. *Small* **2009**, *5*, 51.
- (32) 魏榮君; 劉立基; 洪連輝 *固態物理學導論*; 高立圖書, 2006.
- (33) Mackay, A. L. *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 916.
- (34) Park, H. Y.; Schadt, M. J.; Wang, L.; Lim, I. I. S.; Njoki, P. N.; Kim, S. H.; Jang, M. Y.; Luo, J.; Zhong, C. J. *Langmuir* **2007**, *23*, 9050.
- (35) Friedman, M. J. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 385.
- (36) Chen, L. Y.; Xu, Z. X.; Dai, H.; Zhang, S. T. *J. Alloy. Compd.* **2010**, *497*, 221.
- (37) D. Caruntu, G. C., Y. Chen, C.J. O'Connor, G. Goloverda, V.L. Kolesnichenko *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5527.
- (38) Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *J. AM. CHEM. SOC.* **2005**, *127*, 9374.
- (39) Sang-Keun Oh; Niu, Y.; Crooks, R. M. *Langmuir* **2005**, *21*, 10209.
- (40) Zaera, F. *Accounts Chem. Res.* **2002**, *35*, 129.
- (41) Saha, S.; Pal, A.; Kundu, S.; Basu, S.; Pal, T. *Langmuir* **2010**, *26*, 2885.
- (42) Wang, L. Y.; Luo, J.; Fan, Q.; Suzuki, M.; Suzuki, I. S.; Engelhard, M. H.; Lin, Y. H.; Kim, N.; Wang, J. Q.; Zhong, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21593.
- (43) Smolensky, E. D.; Neary, M. C.; Zhou, Y.; Berquo, T. S.; Pierre, V. C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2149.
- (44) Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T. *Langmuir* **2001**, *17*, 1800.
- (45) Liu, Z. W., X.; Wu, H.; Li, C. J. *Colloid Interface Sci.* **2005**, *20*, 237.
- (46) Sharma, N. C. S., S. V.; Nath, S.; Parsons, J. G.; Gardea-Torresde, J. L.; Pal. T. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 5137.
- (47) In *Rohm and Haas Company* philadelphia, U.S.A., 2003.
- (48) Mei, Y. L., Y.; Polzer, F.; Ballauff, M. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1062.
- (49) Mei, Y. S., G.; Lu, Y.; Ballauff, M.; Drechsler, M.; Irrgang, T.; Kempe, R. *Langmuir* **2005**, *21*, 12229.
- (50) Lu, Y. M., Y.; Drechsler, M.; Ballauff, M. *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 813.
- (51) Pradhan, N. P., A.; Pal, T. *Colloids Surf.* **2002**, *196*, 247.
- (52) Gelder, E. A.; Jackson, S. D.; Lok, C. M. *Chem. Commun.* **2005**, 522.
- (53) Lin, F.-h.; Doong, R.-a. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6591.
- (54) Du, Y.; Chen, H. L.; Chen, R. Z.; Xu, N. P. *Appl Catal a-Gen* **2004**, *277*, 259.