

東海大學化學系

碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

團簇型金-鐵核殼奈米粒子的製備與應用

Preparation and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ cluster
magnetic microspheres

研究生：池厚亘

中華民國 一〇一年六月

東海大學碩士班研究生

論文指導教授推薦書

化學系碩士班 池厚亘 君所提之論文

團簇型金-鐵核殼奈米粒子的製備與應用

Preparation and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ cluster
magnetic microspheres

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 賴英堉 (簽章)

101 年 6 月 28 日

東海大學碩士班研究生
論文口試委員審定書

化學系碩士班 池厚亘 君所提之論文

團簇型金-鐵核殼奈米粒子的製備與應用

Preparation and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ cluster
magnetic microspheres

論文口試委員會 召集人 楊張宜 (簽章)
委員 鄭育壽
賴英佳

中華民國 101 年 6 月 28 日

中文摘要

本論文研究水熱法合成氧化鐵磁性奈米粒子與鐵-金核殼奈米粒子在硝基酚化合物催化與磁性分離之應用研究。在合成四氧化三鐵磁性奈米粒子，探討水熱製程變因：固定溫度與反應時間；改變還原劑與凝聚劑濃度。並且探討水溶液中之磁性能力。後者主要將 3-氨基丙基三乙氧基矽烷(3-aminopropyltrimethoxysilane, APTMS)共價鍵結在磁性奈米粒子上進行表面改質，且接附不同大小的金奈米粒子，探討催化應用、及磁性分離上現象。

由穿透式電子顯微鏡(TEM)、X 射線繞射儀(XRD)分析得之，使用水熱合成法的磁性奈米粒子粒徑大小具有高度的均一性，粒徑大小約為 200 nm，即便是接附其他金屬奈米粒子並不會改變本身的形態，由 FTIR、熱重分析儀(TGA)、Ninhydrin 分析確認 APS 已共價鍵結在磁性奈米粒子上。磁性測量得之，此奈米粒子具有超順磁性，其飽和磁化量 71.5 emu/g。

對於鐵-金核殼奈米粒子研究，主要探討在改變金奈米粒子的尺寸，應用於 4-硝基酚的還原催化反應與表面增顯拉曼光譜應用。研究結果發現，隨著載體上金奈米粒子的粒徑增加，其表面增顯的效果也隨著線性增強。另外，製備出的鐵-金核殼奈米粒子具有良好的磁

性分離現象、催化特性與回收利用性。硝基酚化合物擬一階反應速率常數與載體上的金奈米粒子的尺寸大小成反比的趨勢，另所製備而得的奈米粒子具有磁性回收能力及高達5次以上的再使用率。結果顯示所開發的異核結構材料，在催化用應用上不僅具回收再利用及且可對對環境有危害之產物進行催化分解的行為，操作成本低，且為水相條件反應，為相當值得開發的綠色奈米科技。

Abstract

In the past two decades, nanotechnology has been developed quickly in various fields. Nanoparticles have potential applications in chemistry, physics, electronics, biology, and medicine due to their unique characteristics different from bulk materials. Metal nanoparticles have been widely used as efficient catalysts in transformations of organic substances because of their large surface-to-volume ratio and different electronic properties compared to corresponding bulk metals. For instance, gold nanoparticles (AuNPs) exhibit high catalytic activity although bulk gold is typically an ineffective catalyst.

Magnetic carriers have been extensively used in the fields of metal ions and dyes recovery, drug delivery, enzyme immobilization, protein and cell separation, and so on. Recently, magnetic nanoparticles have emerged as robust, readily available, high-surface-area heterogeneous supports in catalytic transformations. They possess the added advantage of being magnetically recoverable, thereby eliminating the requirement for either solvent swelling before or catalyst filtration after the reaction.

In this study, The Fe_3O_4 nanoparticles were fabricated by a simple solvent-thermal method. The Fe_3O_4 particles were first modified with APS (3-aminopropyltrimethoxysilane) and then adsorbed lots of gold nanoseeds for further Au seeds shell formation. The phases and composition analysis of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ were characterized by X-ray

diffraction (XRD). The morphology of the samples was observed by transmission electron microscopy (TEM) which revealed that the Fe_3O_4 nanoparticles were micro-spheres with almost the identical size of ~ 200 nm. Implications of the findings to the design of interfacial reactivities via core-shell nanocomposites for magnetic, catalytic are also briefly discussed. We synthesized Au nanocatalyst on the magnetic Fe_3O_4 for catalytic activity for the reduction of 4-NP to 4-AP with sodium borohydride was studied. Its reusability and the corresponding kinetic properties were also investigated.

致謝

2年就這樣過去了，似乎還活在水深火熱中，思考實驗與論文的完成要等到何時？如今，我已完成口試且開心的拿著論文與家人、老師、學弟妹一起分享我的實驗旅程與成果。這一路旅程充滿著我的貴人，用這一句話"要感謝的人太多了，那就感謝天吧"就這樣帶過似乎太不夠意思了！就讓我娓娓道來吧~

能完成這本論文與實驗，最大功勞就是賴大叔(英煌老師)了，很感謝您提供我實驗方向並且訓練我思考處理事情的能力，常常與我聊天、傾聽我的不開心、忍受我時好時壞的任性。這2年如果沒有您的關心與教導，我可能撐不下去，真的要好好的向您感謝(深深一鞠躬)。

實驗室的夥伴:教程、庭伊、品柔、老葉、曉薇學長姐，謝謝你們在我研一時的照顧，我很懷念我們一起出去玩與聚餐時的歡愉氣氛。喻茹、子學、翰維、家瑞、鋅權、笠威、豪毅，你們是我實驗生涯中的心靈夥伴，也謝謝實驗上的小小幫忙，缺少了你們這幾位好夥伴，這段旅程拼圖就不完美。校偉—實驗室的大咖，很高興我跟你在研2時能變成好夥伴，謝謝幫我解決不少數據處理上的問題、提供了我許多解決問題的關鍵。朕禹弟弟—奴隸專題生，認識你我很開心，在實

驗上就你幫我最多了，也謝謝你在生活上帶給我許多便利、幫忙與關心，也祝你達到你的目標學校。另外，謝謝聖翰與泚勤你們 2 位學弟在實驗與實驗室雜務的幫忙，讓我能心無旁騖的趕完論文與專心準備口試…真的很謝謝(鞠躬)。再來就是感謝我的家人了，很謝謝你們讓我不需要擔心家務讓我能專心的在 2 年內好好的完成這本論文。謝謝我的男友敏捷，在我心情沮喪想放棄時，帶我走出這灰色的陰霾，讓我能重新振作繼續往前前進。

真的！很謝謝你們大家，沒有你們就沒有這份成果，這本論文與完成的喜悅皆與你們一起分享。

謝謝中興大學貴儀(農學院 TEM)趙小姐

謝謝國家同步輻射研究中心鄭友舜博士與其他 BL23A 線的學長姐

謝謝成功大學貴儀的儀器量測(SQUID)

謝謝中研院化學系的余旗桓(比表面積量測)

謝謝國科會

謝謝化學系辦的助教們與蘭姐

謝謝我未提及到的(忘記的)朋友們……

感謝

目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	V
致謝.....	VII
目錄.....	IX
圖索引.....	XIII
第一章 前言與理論文獻回顧.....	1
1.1 奈米金觸媒.....	2
1.2 磁性材料.....	5
1.2.1 磁學理論與特性.....	5
1.2.2 磁性與粒徑的關係.....	9
1.2.3 磁滯曲線之簡介.....	10
1.3 奈米級四氧化三鐵之合成方法.....	12
1.3.1 常用奈米粒子製備法.....	12
1.4 水熱合成法.....	13
1.4.1 水熱法概述.....	13
1.4.2 水熱合成法之原理.....	13
1.4.3 水熱法製備粉體的優點.....	15
1.5 奈米鐵製備.....	16

1.6 載體奈米級四氧化三鐵之應用	18
1.7 磁性奈米載體-金奈米粒子於催化上的應用	25
研究動機與目的	30
第二章 實驗設備、材料與方法	31
2.1 研究架構及流程.....	31
2.2 實驗藥品.....	32
2.3 實驗合成步驟.....	34
2.3.1 水熱法製備 Fe ₃ O ₄ 奈米粒子之步驟.....	34
2.3.2 Fe ₃ O ₄ 奈米粒子胺基修飾之步驟	36
2.3.3 製備不同大小 Au 奈米粒子之步驟.....	36
2.3.4 製備 Fe ₃ O ₄ @Au 奈米粒子之步驟	37
2.3.5 硝基酚類化合物催化反應.....	37
2.4 穿透式電子顯微鏡 (TEM)	38
2.5 X-射線繞射 (XRD)分析	40
2.6 傅立葉轉換紅外線光譜 (FT-IR) 分析	41
2.7 紫外光-可見光光譜儀 (UV-VIS spectrometry) 分析	42
2.8 熱重分析 (TGA)	43
2.9 BET 比表面積分析	44
2.10 SQUID 磁性分析	45

2.11 拉曼光譜儀分析.....	45
第三章 鐵奈米顆粒的製備特性鑑定.....	47
3.1 水熱合成法製備氧化鐵奈米粒子.....	47
3.1.1 水熱合成法製備氧化鐵奈米粒子之還原機制.....	48
3.2 改變反應條件製備氧化鐵奈米粒子.....	49
3.2.1 改變反應條件(還原劑濃度)製備氧化鐵奈米粒子.....	49
3.2.2 改變反應條件(polyacrylamide 濃度)製備氧化鐵奈米粒子.....	51
3.3 氧化鐵奈米粒子表面胺基改質之鑑定.....	53
3.3.1 Ninhydrin 顯色鑑定.....	53
3.3.2 FT-IR 官能基分析.....	55
3.3.3 (TGA) 熱重損失分析.....	57
3.4 水向條件製備金奈米粒子.....	59
3.5 水相條件製備 Fe ₃ O ₄ @Au 奈米粒子.....	61
3.6 Fe ₃ O ₄ @Au 與 Fe ₃ O ₄ XRD 分析.....	64
3.7 Fe ₃ O ₄ @Au 與 Au 光學性質分析.....	67
3.8 選區繞射 Fe ₃ O ₄ 與 Fe ₃ O ₄ @Au 奈米粒子.....	69
3.9 表面積(BET)分析 Fe ₃ O ₄ 奈米粒子.....	71
3.10 磁性分析 Fe ₃ O ₄ 與 Fe ₃ O ₄ @Au 奈米粒子.....	72
第四章 Fe ₃ O ₄ @Au 奈米粒子的催化性能.....	75

4.1 接附載體奈米結構與單純奈米粒子的反應速率分析	77
4.2 改變催化劑劑量的反應速率分析	81
4.3 觸媒回收使用次數探討	84
4.4 觸媒使用次數穩定性評估	85
4.5 表面拉曼增顯探討.....	88
第五章 結論.....	93
參考文獻.....	95

圖索引

圖 1.1 奈米科技應用領域 ⁴	2
圖 1.2(a)軌道電子與(b)自旋電子和磁矩之間的關係圖	5
圖 1.3 週期表上的元素在室溫($T = 20^{\circ}\text{C}$)下的磁性狀態	8
圖 1.4 磁性粒子的粒徑大小與磁區關係圖	9
圖 1.5 磁滯曲線 ⁴⁴	11
圖 1.6 溶解—析出的反應之示意圖 ⁴⁹	14
圖 1.7 水熱反應爐示意圖 ⁵⁰	14
圖 1.8 左圖鐵奈米粒子 TEM 圖；右圖油酸(Primary)油胺(Secondary) 做為穩定劑與保護劑的示意模型。	16
圖 1.9 (A) SEM 奈米鐵圖 (B)(C) TEM 奈米鐵團簇(不同 Scale bar)	17
圖 1.10 (A)共沉澱合成的奈米鐵粒子 TEM 圖	17
圖 1.11 核磁共振造影(MRI)治療追蹤圖 ⁵⁴	19
圖 1.12(A)未進行細胞標定(B)在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$ 濃度為 $10\mu\text{g mL}^{-1}$ 的細胞 標定(C)在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$ 濃度為 $20\mu\text{g mL}^{-1}$ 的細胞標定 ⁵⁵ 。	20
圖 1.13 實驗流程圖與 MRI 顯影圖 ⁵⁵	20
圖 1.14 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CuTNPc}$ 對不同有機物的(b) rhodamine B (d) methylene blue 光觸媒降解實驗。	21

圖 1. 15 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuTNPc}$ 不同 scale bar 的 TEM 圖	22
圖 1. 16 合成示意圖 ⁵⁷	23
圖 1. 17 Noble metal- Fe_3O_4 異核結構 TEM 圖 (a) 5 nm AuNP, (b) 5 nm AgNP, (c) 5 nm PtNP, (d) 5 nm AuAg, (e) Au- Fe_3O_4 , (f) Ag- Fe_3O_4 , (g) Pt- Fe_3O_4 , (h) AuAg- Fe_3O_4 。	23
圖 1. 18 合成示意圖 ⁵⁸	24
圖 1. 19 (A) Fe_3O_4 (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 核殼奈米結構.....	24
圖 1. 20 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 分離前(A)磁場分離後(B)示意圖 ⁵⁸	24
圖 1. 21 Fe_3O_4 奈米粒子(A,B), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 奈米粒子 (C, D) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-LBL-Au(0)}$ (E, F) 。	26
圖 1. 23 (C)不同層數的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-LBL-Au(0)}$ 奈米粒子的硝基酚還原反應動力學探討(D)重複回收率	27
圖 1. 24 (C, D) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM}/\text{SiO}_2$ 奈米粒子(E, F) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM}/ \text{SiO}_2\text{- Au}$ 奈米粒子 ⁶⁰ 。	28
圖 1. 25 (A) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM}/\text{SiO}_2\text{-Au}$ 奈米粒子在硝基酚還原反應動力學探討(B) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM}/\text{Au}$ 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM}/ \text{SiO}_2\text{- Au}$ 重複回收率的比較 。	29
圖 1. 26 磁性分離 (A)硝基酚還原反應前(黃色) (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM} / \text{Au}$ 硝基酚還原反應後(無色) 。	29

圖 2.1 鐵奈米粒子合成示意圖	34
圖 2.2 穿透式顯微鏡儀器示意圖	39
圖 2.3 Perkin-Elmer 100 傅立葉轉換紅外線光譜儀.....	41
圖 2.4 Tidas MCS UV/NIR 紫外光-可見光光譜儀.....	42
圖 2.5 Exstar 6000 TG/DTA 6200 熱重分析儀	43
圖 2.6 (a) 拉曼散射示意圖與 (b) 拉曼散射光譜能階機制示意圖...46	
圖 3.1 利用水熱法合成鐵奈米粒子 TEM 圖.....	47
圖 3.2 Fe_3O_4 奈米粒子生成反應機制 ⁶⁶	49
圖 3.3 利用水熱法合成在不同還原劑濃度下觀測鐵奈米粒子 TEM.50	
圖 3.4 水熱法合成在不同 polyacrylamide 濃度觀測鐵奈米粒子 TEM	52
圖 3.5 Ninhydrin 與一級胺基的反應機制	53
圖 3.6 Ninhydrin Test 顯色結果(A) Fe_3O_4 , (B) $Fe_3O_4 - APTMS$, (C) $Fe_3O_4@Au$	54
圖 3.7(左) Polyacrylamide、(右) 3-aminopropyltrimethoxysilane	55
圖 3.8 FT-IR 圖譜(A) Polyacrylamide (B) Fe_3O_4 磁性奈米粒子 (C) $Fe_3O_4 - APTMS$ 磁性奈米粒子(D) $Fe_3O_4@Au$	56
圖 3.9 鐵奈米粒子與表面胺基改質的鐵奈米粒子在空氣煅燒下的熱重 分析.....	57
圖 3.10 利用水相技術在不同下製備不同尺度之金奈米粒子 TEM 與	

粒徑統計圖: (A1~ A5) 分別為 Au- 2 nm, Au- 4 nm, Au- 6 nm, Au- 8 nm, Au- 10 nm。	61
圖 3.11 Fe ₃ O ₄ @Au TEM 圖:(C1~ C5)為 Fe ₃ O ₄ @Au- 2 nm、 Fe ₃ O ₄ @Au- 4 nm、 Fe ₃ O ₄ @Au- 6 nm、 Fe ₃ O ₄ @Au- 8 nm、 Fe ₃ O ₄ @Au- 10 nm。	63
圖 3.12 (A~E)的粒徑分布圖所示為接附不同大小金奈米粒子的 Fe ₃ O ₄ @Au 異核結構的粒徑分布圖。	63
圖 3.13 添加不同量還原劑反應條件的磁性奈米粒子(α-Fe ₂ O ₃ 與 Fe ₃ O ₄)之 XRD 訊號圖	65
圖 3. 14 磁性奈米粒子和接付金奈米粒子的磁性奈米粒子之 XRD 訊號 圖	66
圖 3.15(A) 單純金奈米粒子與 (B) Fe ₃ O ₄ @Au 異質結構的 UV-Vis 光譜圖	68
圖 3. 16 選區電子繞射(SAED)與(TEM)圖 (a) Fe ₃ O ₄ (b) Fe ₃ O ₄ @Au	70
圖 3. 17 Fe ₃ O ₄ 的比表面積分析儀分析數據與文獻對照.....	71
圖 3. 18 在 25 °C 下 (A) 磁性奈米粒子 (B)含有接附 Au (2, 4, 6, 8, 10 nm)的磁性奈米粒子之磁滯曲線圖形。	73
圖 3.19 擔載不同尺寸大小金奈米粒子的 Fe ₃ O ₄ @Au 核殼奈米粒子， 經由外加磁場分離的示意圖。	74

圖 4.1 金奈米粒子催化還原硝基酚之示意圖	75
圖 4.2 催化還原硝基酚之 UV-Vis 示意圖.....	76
圖 4.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 與金粒子 4-硝基苯酚反應動力學圖譜(A1) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au-2nm$ (A2) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au-10nm$ (B1) $Au-2nm$ (B2) $Au-10nm$	78
圖 4.4 在室溫下，(A)單純金觸媒(B)擔載不同粒徑的金奈米粒子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 對 4-NP 還原速率的影響；以 $\ln A$ 對 t 做圖.....	79
圖 4.5 比較接附載體金觸媒與單純金觸媒粒徑大小對反應速率常數 (k)做圖.....	81
圖 4.6 不同的觸媒使用量($\text{Fe}_3\text{O}_4@Au-10nm$)對 4-NP 還原速率的影響；以 $\ln A$ 對 t 做圖	82
圖 4.7 不同的觸媒使用量($Au-10nm$)對 4-NP 還原速率的影響；以 $\ln A$ 對 t 做圖	82
圖 4.8 比較接附載體觸媒與單純金觸媒使用量(μl)對反應速率常數 (k)做圖.....	83
圖 4.9 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au(10nm)$ 4-硝基苯酚催化反應回收次數動力學圖 (A1) recycle 1 (A2) recycle 5 (A3)為 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 之轉換效率。	85
圖 4.10 回收次數($\text{Fe}_3\text{O}_4@Au-10nm$)對 4-NP 還原速率的影響；以 $\ln A$ 對 t 做圖	86

圖 4.11 文獻提出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 參與硼氫化鈉還原硝基酚的催化機制 ⁶⁸ 。	87
圖 4.12 擔載不同粒徑金奈米粒子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 為 SERS 基質，測量 4-MBA(1M) 的 SERS 圖譜	89
圖 4.13 為(圖 3.11) 接覆不同粒徑金奈米粒子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 為 SERS 基質的 SERS 圖譜，取 1073.7 cm^{-1} 進行積分面積的放大圖譜。	90
圖 4.14 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 吸附 4-MBA 反應前(D1~D5) 吸附 4-MBA 反應後(E1~E5)的 TEM 圖分別為 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ - 2 nm, 4 nm, 6 nm, 8 nm, 10 nm。	92

表索引

表 1.1 利用金觸媒所做的催化反應	3
表 1.2 常見的金觸媒之製備與優缺點比較	4
表 1.3 常見磁性奈米粒子合成方法之比較	12
表 2.1 SC 的濃度改變變因，濃度變化由 0 M ~ 0.25 M.....	35
表 2.2 PA 的濃度改變變因，濃度變化由 0 g/L ~ 12.8 g/L	35
表 2.3 改變還原劑量合成不同大小金奈米粒子	36
表 3.1 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APTMS}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$ 特徵訊號峰	56
表 3.2 磁鐵礦奈米粒子在空氣煅燒下的熱重分析數據	58
表 3.3 不同金奈米粒子的粒徑分析數據	61
表 3.4 負載不同大小金奈米粒子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$	67
表 3.5 氧化鐵 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$ 之 SAED 繞射值	70
表 3.6 Fe_3O_4 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$ 的磁性分析結果	74
表 4.1 載體($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$)與無載體(Au)觸媒對 4-NP 反應速率的數值	81
表 4.2 不同的觸媒使用量對 4-NP 反應速率的數值.....	83
表 4.3 回收次數對 4-NP 反應速率的數值.....	86

第一章 前言與理論文獻回顧

近年來，「奈米科技」已被認為是帶動21世紀科技發展與產業升級最重要的關鍵技術之一，目前在電子、機械、醫學、化學、航太、等各領域中，奈米材料的配製技術與應用正積極發展中，並深受世界各國政府的重視，奈米科技受到如此大的重視有部分的原因在於所使用或研發的奈米材料具有相當特殊的特性及廣大的用途：具有新穎的物理、化學和生物的特性和現象，主要是奈米量子尺寸效應及表面效應所造成¹，使得物質的熔點、磁性、熱阻、電學位能、光學性能、化學活性、表面能和催化性等等皆有所改變^{2,3}，產生了奇特的性質，引發新的應用契機。加上為跨領域科學，使得各類基礎科學均有著墨與重視的領域，因此物理、化學及生物學家能在彼此合作且又競爭的環境下，創造出許多功能強大的奈米材料，如物理領域專家著重於材料檢測技術；化學領域則提供各式化學方法合成奈米材料；生物與醫藥背景領域之研究則著重於仿生(biomimic)概念與生物製造工程的奈米材料合成技術。

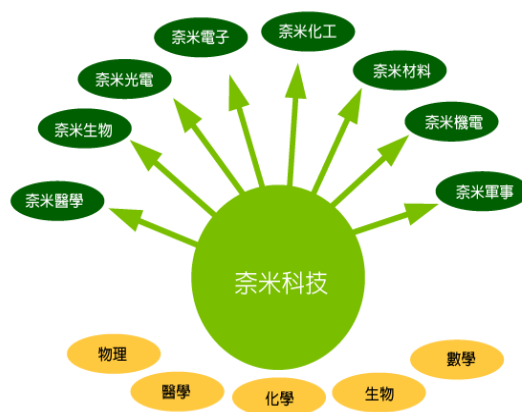


圖1.1 奈米科技應用領域⁴

1.1 奈米金觸媒

金塊材 (bulk gold) 一向被視為沒有催化活性的金屬，當金的尺寸小到奈米級程度，金可具有催化活性⁵。隨著合成技術的成熟，當金奈米顆粒小於 2-3 nm 時催化活性更高。金顆粒的尺寸效應對於觸媒活性有很大的影響。

金觸媒的應用，直到近年，才開始受到矚目，在這之前，金被認為是惰性金屬，在催化上不具有活性，因為金觸媒在製備上較為複雜，分散性也不如其它的貴金屬。Bond 和 Sermon 製備出具有良好分散性且尺寸小的金觸媒⁶，將此金觸媒應用在烯類及炔類的加氫反應上 (hydrogenation)，此時，金的催化性質才開始廣受矚目。

金奈米粒子的應用相當多樣，集中於環境感測、生醫材料及環境污染物處理等方面。金奈米顆粒的感測與生醫材料的應用上主要利用其不同的光學特性以達不同偵測目的。常見的感測方式為顆粒聚集造

成吸收波峰的位移、及表面增強拉曼散射等。

下表 1.1 為近年來利用金觸媒所做的催化反應⁵，佔較大比例為一氧化碳氧化及水煤氣反應：

表 1.1 利用金觸媒所做的催化反應

Type of reaction	Reactant	Temp (K)	Support	Notes	Ref
Complete oxidation	HCHO	300–450	Be(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , etc.	acidic metal oxide are excluded regenerable by sun light as active as Pd, Pt catalysts	7-9
	CH ₃ OH	300–450			10
	CH ₄ , C ₃ H ₈	450–650	TiO ₂		11,12
			Co ₃ O ₄		
Oxidative decomposition	Chlorofluorocarbon	550–823	Co ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃ , LaF ₃	Laf ₃ for HCN Eynthesis	13,14
	o-chlorophenol	450–550	Fe ₂ O ₃	Integrated with Pt/SnO ₂ + Ir/La ₂ O ₃	15
	dioxin	400–500	Fe ₂ O ₃	integrated with Pt/SnO ₂ + Ir/La ₂ O ₃	15
Reduction or decomposition of NOx	NO + C ₃ H ₆	450–800	Al ₂ O ₃	to N ₂ , mixed with Mn ₂ O ₃	16-18
	N ₂ O (+ O ₂ + H ₂ O)	500–	Co ₃ O ₄	to N ₂	19
Oxidation or Reduction of COx	CO + H ₂ O	400–500	TiO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂	to CO ₂ + H ₂	20-22
	CO + 2H ₂	400–500	ZnO	to methanol	23
	CO ₂ + 3H ₂	400–500	ZnO	to methanol	23
	CO ₂ + 3H ₂	400–500	TiO ₂	to CO	23
Selective oxidation	C ₃ H ₆ + H ₂ + O ₂	300–500	TiO ₂ (anatase), Ti-SiO ₂	to propylene oxide	24-27
	C ₃ H ₈ + O ₂ + H ₂	300–400		to acetone	24
	C ₄ H ₁₀ + O ₂ + H ₂	300–400	TiO ₂ (anatase), TiO ₂ (anatase)	to butanol	24
Selective hydrogenation	CH≡CH	400–500	Al ₂ O ₃	to ethylene	28
	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	400–500	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiO ₂	to butenes	29-31
	CH ₂ crotonaldehyde	500–550	ZnO	to crotyl alcohol	32
	acrolein	513–593	ZrO ₂	to allyl alcohol	33
Hydrochlorination	CH≡CH	373–393	AuCl ₃ /activated carbon	to vinyl chloride	34

目前在奈米金製備上，多以檸檬酸鈉還原四氯金酸為主，方法簡單、快速，因此廣為使用，此法所得奈米粒子尺寸多在 10-20 nm 範圍，無法達到 10 nm 以下，Duff³⁵ 等人（1993）研究，調整不同量還原劑（THPC）與四氯金酸的比例，合成出約 1~5 nm 大小的金奈米粒子。金奈米觸媒有多種不同製備方法，其中主要為下表六種方式：

表1.2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 ³⁶ (impregnation)	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 ³⁷ (deposition-precipitation)	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 ³⁸ (co-precipitation)	將 HAuCl ₄ 及金屬鹽類在添加 Na ₂ CO ₃ 和 NaOH 等沉澱劑的情形與擔體一起共沉澱，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 ³⁹ (gas-phase grafting)	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"> • 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 ⁴⁰ (liquid-phase grafting)	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 ⁴¹ (ion exchange)	金的鹽類進行交換取代原來位於擔體上的陽離子，進行水洗、乾燥、還原的過程，可得到金晶粒負載在擔體上的金觸媒。	<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 磁性材料

1.2.1 磁學理論與特性

物質磁性的來源，為電子繞行原子核的軌道運動和電子本身的自旋運動所貢獻而來的。由圖 1.2 所表示可知，原子磁矩的來源有二：一是電子繞原子核的軌道(Orbital)運動；二是電子對自軸的自旋(Spin)所產生的磁矩。

物質在某一磁場強度(Magnetic field, H)中，或多或少會被磁化而產生磁矩(Magnetic moment, M)，此時材料會呈現其特有的磁性結構與性質其呈現的差異可以以磁性加以分類，如圖 1.3 為週期表上的元素在室溫下的磁性狀態⁴²。

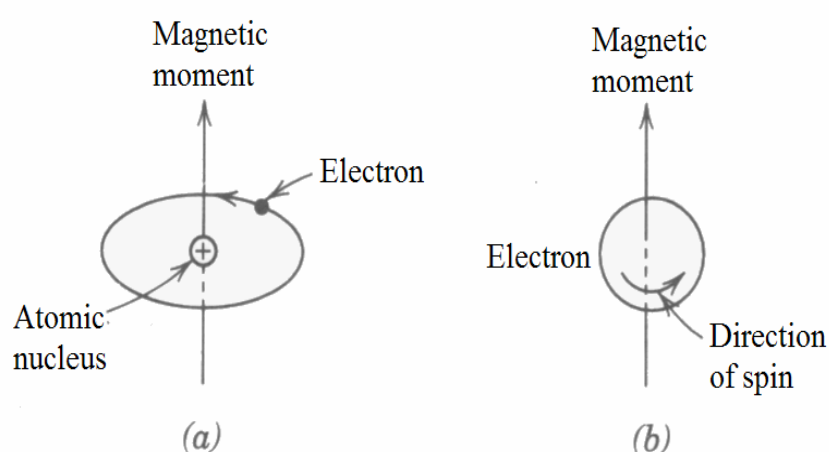


圖 1.2(a)軌道電子與(b)自旋電子和磁矩之間的關係圖

1. 反磁性(diamagnetism)

抗磁性的成因，是當物質處在外加磁場中，外加磁場使得物質電子軌道（更精確的講法：軌域）運動產生改變的連帶效應。當施加一外源磁場 \mathbf{B} 時，會對運動中的電子（電荷 q ）產生了磁力 \mathbf{F} ：

$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ 。此力改變了電子所受的向心力，使得電子軌道運動或是加速，或是減慢。電子速度因此受到改變，而連帶改變了其與外加磁場相反方向上的軌道磁矩。

考慮兩個電子軌域：一個順時針運動，一個逆時針運動。一進入頁面方向的外加磁場會使順時針轉動電子的向心力增加，而使其自頁面出來方向上的磁矩增加。同樣的外加磁場則會使逆時針轉動電子的向心力減少，而使其進入頁面方向上的磁矩減少。兩者的改變都與進入頁面方向的外加磁場相抗衡。然而，外加磁場對於多數日常物質所感生的磁矩卻非常小，因此淨效應會是一種斥力。

2. 順磁性(paramagnetism)

在未受外加磁場影響時，其內部的固有磁矩呈現各方向散亂的排列狀態，故其總磁矩為零，所以對外無法顯示出巨觀的磁性；但是當物體受到外加磁場作用後，其內部的固有磁矩就會趨向於與外加磁場同方向的排列。

3. 鐵磁性(ferromagnetism)

此類物質在未受外加磁場影響時，其內部各單一磁區內的原子磁矩排列整齊且方向一致，當此類物質受到外加磁場影響時，鐵磁性物質的特性就表現出來了，且只需要在很小的磁場作用下，鐵磁性物質就能被磁化到飽和，若施以一外加磁場方向與前一次的外加磁場反向時，會發現有磁滯的現象，因為內部某些磁區的磁矩方向已自發地趨向於前一次磁場的方向。

4. 亞鐵磁性(ferrimagnetism)

其內部的磁矩結構與反鐵磁性物質相同，只是相反排列的磁矩大小並不相等，所以亞鐵磁性是相反磁矩互相抵消後所剩餘的鐵磁性。亞鐵磁性物質在受外加磁場影響下，所表現出的巨觀磁性與鐵磁性物質相同，只是磁化率的數量級低於鐵磁性物質的磁化率。

5. 反鐵磁性(Antiferromagnetism)

反鐵磁性也屬弱磁性，與順磁性同樣顯示一小正磁化率，但溫度對磁化率的影響有明顯特徵，反鐵磁性物質有一臨界溫度 T ， T 稱為Neel溫度，當溫度大於Neel溫度時，其磁化率與溫度的關係與順磁性物質相似，溫度高於 T_N 磁矩會因受熱擺脫晶格排列與磁矩間作用力

之限制，磁矩則成散亂排列，滿足 Curie-Weiss Law ；當溫度小於 Neel 溫度時，磁矩成逆平行排列，正向與反向磁矩彼此相抵消，磁化率隨溫度下降而變小，並逐漸趨於穩定值，所以反鐵磁性物質在溫度剛好等於Neel溫度時，磁化率為最大值。

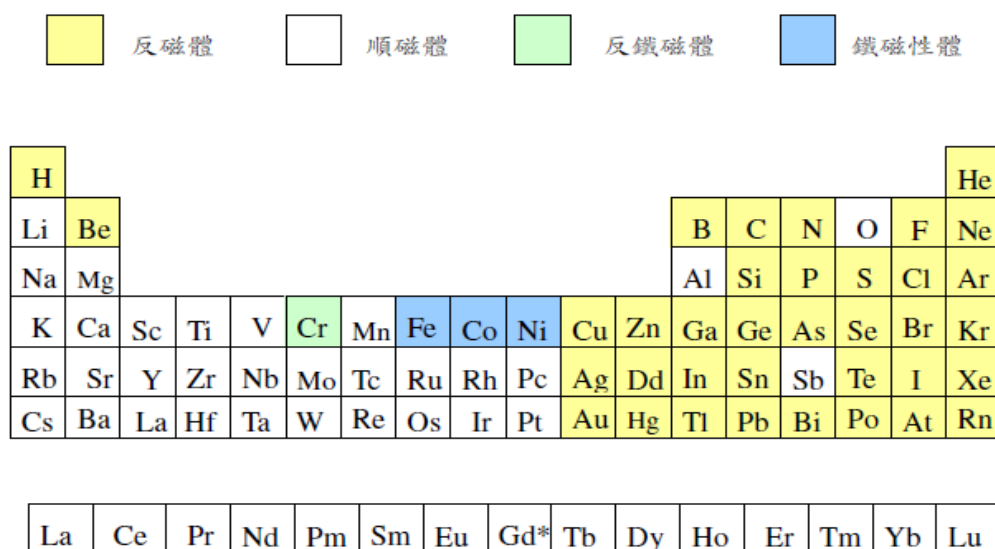


圖 1.3 週期表上的元素在室溫($T = 20^{\circ}\text{C}$)下的磁性狀態

1.2.2 磁性與粒徑的關係

粒子的磁性質會受到粒子的大小、形狀、及結晶構造所影響。圖顯示磁性體的磁區構造，隨著磁性體直徑的改變，大粒子形成多磁區結構。粒徑減小，形成為單磁區結構；粒子再更小時則呈現超順磁性，如圖 1.4 所示⁴³。超順磁性常見於強磁性體，反強磁性體超微粒子的集合體。超順磁性在較弱磁場易呈磁飽和，且無磁滯和殘留磁化。

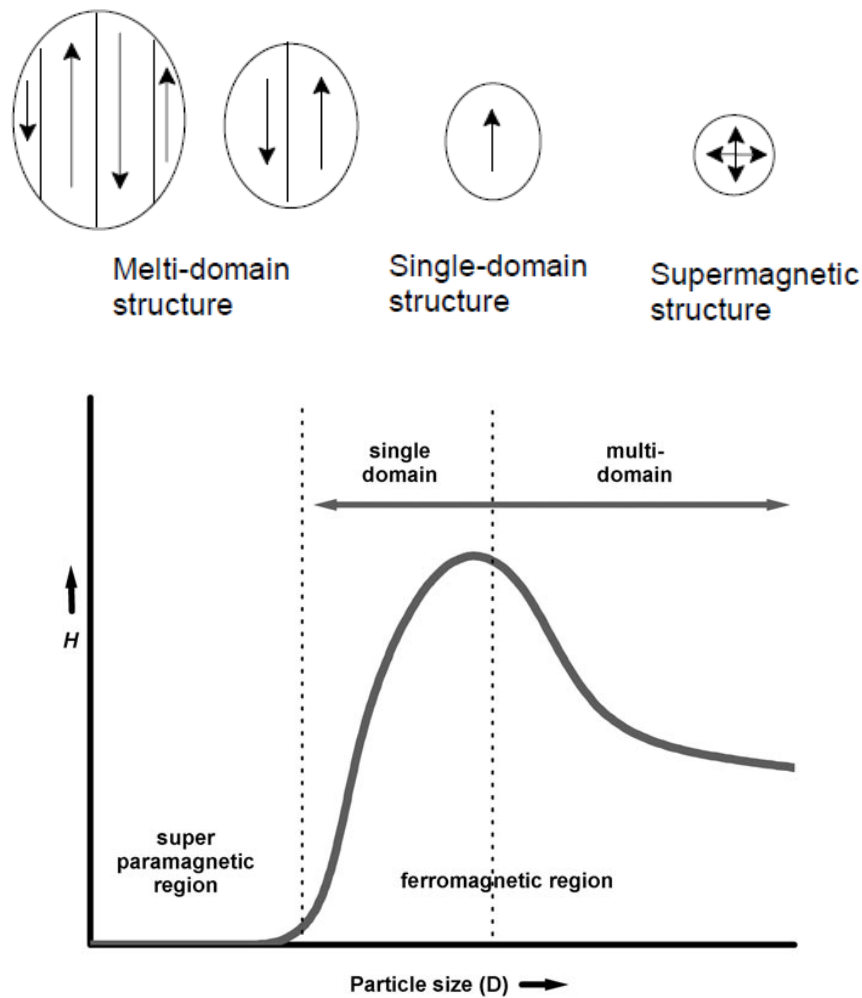


圖 1.4 磁性粒子的粒徑大小與磁區關係圖

1.2.3 磁滯曲線之簡介

從前文的磁學介紹得之，物質有順磁性、反磁性、鐵磁性和陶鐵磁性。其中後兩種物質，具有自發性磁化之特性。測量鐵磁性物質對外加磁場的反應可得到磁滯曲線(magnetic hysteresis loop)，物質的每個磁化過程都反映在曲線的每一點上，由磁滯曲線便可了解物質的磁化過程。

將鐵磁性物質於一外加磁場時，鐵磁性物質之感應磁場也隨之增大，而外加磁場增大到某一程度後，無論磁場再如何加大，鐵磁性物質之感應磁場也不再變化，此即達到飽和(a 點)。此時，逐漸減小外加磁場時，鐵磁性物質之感應磁場亦隨之緩慢減小，其路徑並不沿原磁化曲線(虛線) 返回，而是沿著另一曲線 abc 變化，直到外加磁場降為零，而鐵磁性物質仍保有磁性，此點(b 點)所具有的磁場稱為該磁性物質之殘磁量(residual induction: $r B$)。若欲使該磁性物質之感應磁場趨於零時，則需外加一反向磁場此作為去磁效果，此時 c 點之反向磁場稱為物質之抗磁力或矯頑磁力(coercivity)。反之，反向磁場大到某一程度後，鐵磁性物質磁化強度亦會達到飽和(d 點)，減小反向磁場至零點(e 點)，鐵磁性物質仍具磁性。再通以正向磁場，磁化曲線會沿著曲線 def 到達 a 點而形成依各封閉曲線，此封閉曲線即為磁滯曲線，如圖 1.5 所示：

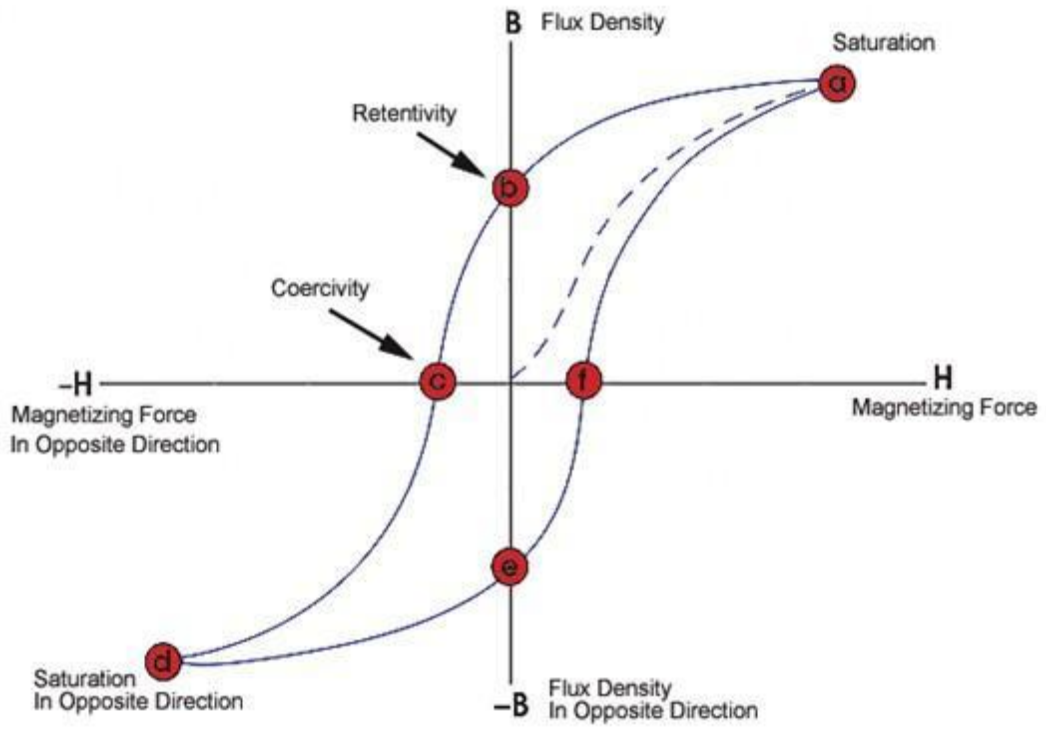


圖 1.5 磁滯曲線⁴⁴

1.3 奈米級四氧化三鐵之合成方法

1.3.1 常用奈米粒子製備法

常用奈米粒子的製備方法可分為兩大類：

I. 物理法：

物理法主要是利用機械力或者是雷射將塊材微粒化，或者是將固相塊材轉變成氣相後，再經過冷凝程序收集其重新析出之微粒。物理能還原法是以電化學法即為電鍍而去進行鍍膜加工，電解槽內以金屬鹽溶液或是金屬板為金屬來源，藉由此方法先解離金屬板至溶液內，在陰極極板上將金屬離子還原，配合超音波製備奈米金屬微粒⁴²。

II. 化學法：

包含有沈澱法、溶膠凝膠法、水熱法、噴霧裂解法、電化學、化學還原法等。它可製備出各種不同組成的奈米材料，如金屬、陶瓷、介金屬及半導體、高分子等各式奈米粒子⁴²。

表1.3常見磁性奈米粒子合成方法之比較

合成方法	優點	反應溫度(°C)	反應時間	顆粒大小分佈	均質性	產率
共沈澱法	簡單、快速	20-90	mins	窄	不好	高
熱分解法	快速、顆粒均質性好且分佈窄	100-320	Hrs~days	非常窄	非常好	高
微乳化法	顆粒分佈窄	20-50	hrs	窄	好	低
水熱法	簡單	220	Hrs~ days	窄	好	中等

1.4 水熱合成法

1.4.1 水熱法概述

水熱法⁴⁵早在 1953 年以前即被使用，其原先是使用於礦物學之相關研究中，模擬地球礦物和岩石在地殼內之高溫及高溫環境下所形成的過程，G.W.Morey 列出約有 80 種礦物使用水熱法合成成功的研究報告。如今，水熱法用於單晶成長之生長，已廣泛地涵蓋多種陶瓷晶體，尤其是多成分系單晶體，或多金屬取代之鍍系晶體。

1.4.2 水熱合成法之原理

水熱反應的原理⁴⁶⁻⁴⁸為利用水、水溶液或蒸汽(或其他溶劑)等在高溫、高壓下所進行有關化學反應的總稱。水熱條件能加速溶液中離子反應和促進水解反應，使溶質的溶解度提高，系統的擴散係數及反應性也隨之增加。在常溫常壓下，一些從熱力學分析看似可進行的反應，往往因為反應速度極慢，以致於在實際上沒有價值。但在水熱條件下卻可能使反應得以實現。

水熱法合成粉體主要是一種溶解—析出的反應，其反應之示意圖

1.6 與 1.7 所示：

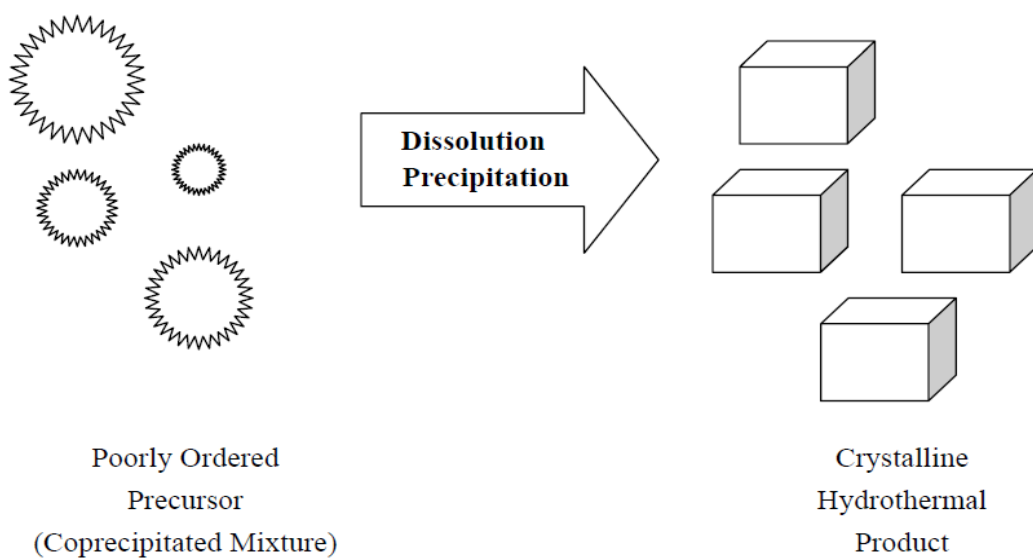


圖 1.6 溶解—析出的反應之示意圖⁴⁹

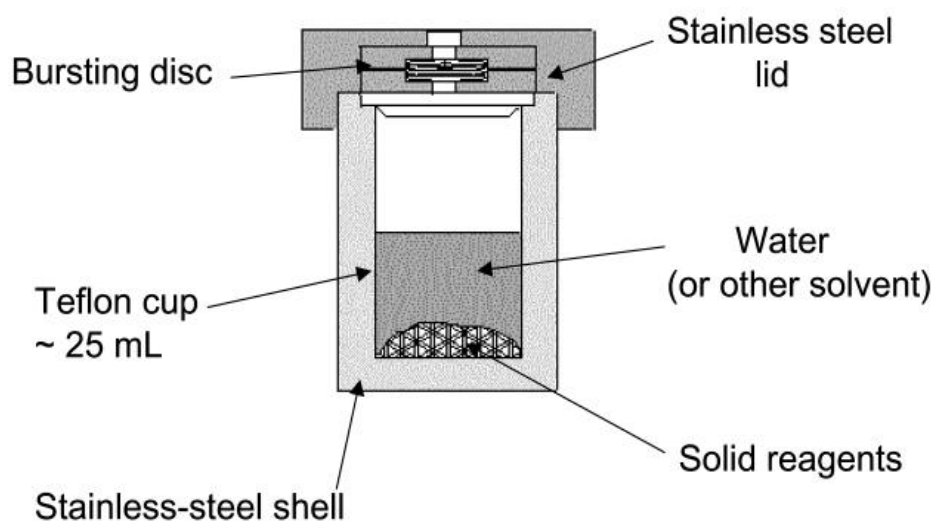


圖 1.7 水熱反應爐示意圖⁵⁰

1.4.3 水熱法製備粉體的優點

一般而言，理想的粉體必須具備粒徑範圍為奈米級、分佈均一、型態為球形、分散性佳、內部孔隙率低、粉體內部各化學成分的分佈均勻等特性。由於傳統的固相法於粉體的製程因素上難以掌握，故無法對上述各項要求加以控制，而水熱法合成陶瓷粉末則具有許多獨特的優點⁵⁰：

- A. 水熱法所合成的粉體粒徑微細且均勻，是屬於濕式化學反應方式，且於密閉性良好的反應環境中進行，所合成的粉體結晶性較佳且化學組成均勻，配合適當的乾燥方法可得到所需的陶瓷粉體，大幅減化了粉體的製程，減少在合成步驟中遭受污染的可能性。
- B. 水熱法的反應溫度低、反應時間短、合成粉體的晶粒不致粗化，比固相反應節省更多的能源，符合現今環保要求。
- C. 利用水熱法製備粉體，配合各項製程參數(如溫度、壓力、反應時間、初始物濃度及溶液酸鹼值的調整，即可達到控制粒徑及粉體型態的目的，此為水熱製程優於其他合成法之原因。

1.5 奈米鐵製備

Chih-Jung Chen⁵¹ 等人在 2008 年使用了以赤鐵礦粉體(Fe_2O_3)做為起始反應物於油酸與十八烯的混合溶液中進行高溫熱裂解反應，經由調控保護劑-油酸及油胺的濃度，以瞭解保護劑濃度變化對磁鐵礦粒徑大小的影響。如圖 1.8 所示，鐵粒子粒徑大小均一，分散性良好，粒徑約為 12.1 nm。

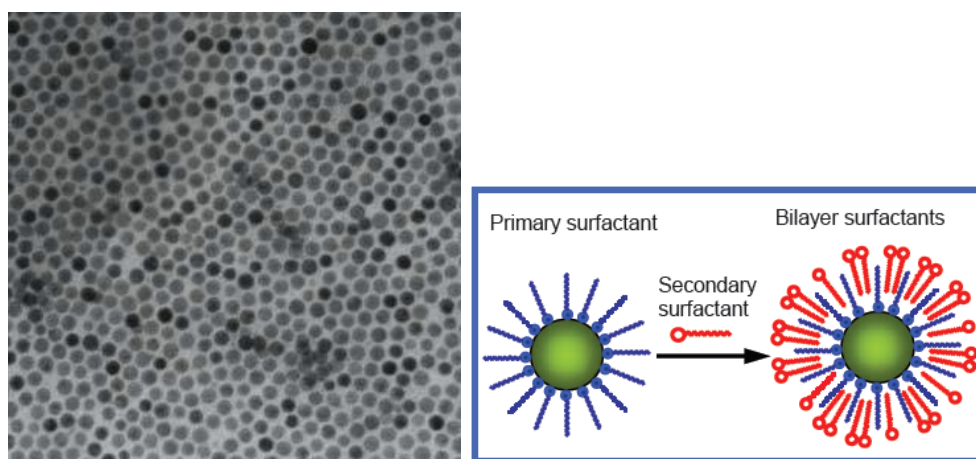


圖 1.8 左圖鐵奈米粒子 TEM 圖；右圖油酸(Primary)油胺(Secondary)做為穩定劑與保護劑的示意模型。

Wei Cheng⁵² 等人在 2010 年使用了 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 做為前驅物，檸檬酸鈉為還原劑進行水熱合成法來合成鐵奈米粒子，反應中加入了聚丙烯氨，此反應中的角色為穩定劑與凝聚劑，可使鐵粒子在成長時凝聚起來形成團簇結構。在 SEM 與 TEM 分析明顯的觀察到團簇的表面上為許多小顆的奈米鐵聚合現象，分散均勻且粒徑大小均一，粒徑約為 240 nm。

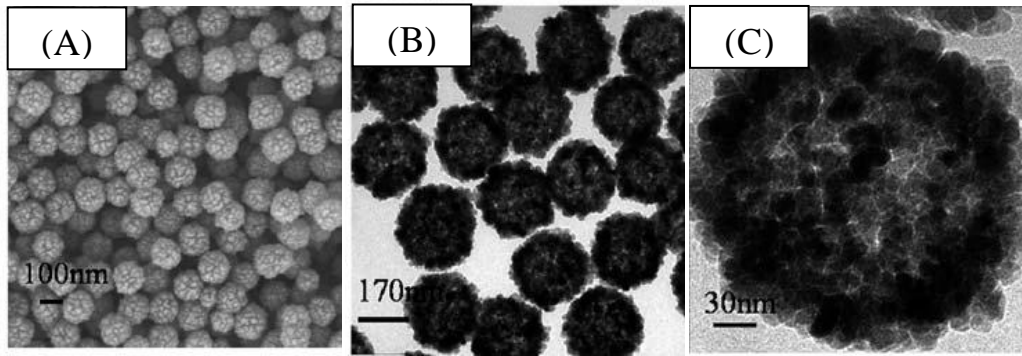
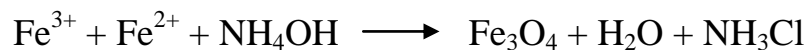


圖 1.9 (A) SEM 奈米鐵圖 (B)(C) TEM 奈米鐵團簇(不同 Scale bar)

Jing - Fuliu⁵³ 等人在 2008 年使用了 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 做為前驅物在鹼性條件下(ammonium hydroxide)進行共沉澱反應製備鐵奈米粒子，其反應機制如下：



共沉澱法主要以水溶液作為反應系統，反應同時必須隔絕氧氣，原因為避免形成 Fe_2O_3 ，因此會在氮氣或氬氣環境下進行；另外加熱步驟，有利於 Fe_3O_4 的生成。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。

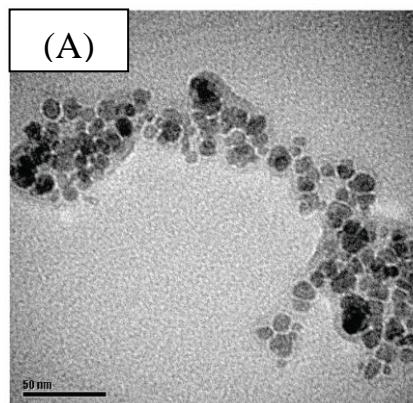


圖 1.10 (A)共沉澱合成的奈米鐵粒子 TEM 圖

1.6 載體奈米級四氧化三鐵之應用

磁性材料的表面通常必須經過物理或化學之表面修飾後，才能具有選擇性或非選擇性的結合巨分子、生物分子、細胞、膠體粒子等等。在生化程序中，通常以天然或合成高分子修飾磁性材料表面，並使其表面具有官能基，而參與特定的表面反應。

I. 磁性藥物標定與核磁共振造影(MRI)

如圖 1.11 所示，磁性奈米粒子利用 MRI 來作為細胞追蹤的標的，在磁性奈米粒子表面接特定抗體，使此特殊架接的奈米粒子可以與特定細胞之抗原結合，以達到標定式之藥物釋放。利用靜脈注射的方式，將奈米藥物載體注射入老鼠的血管內，來作一些體內之標定式藥物釋放之測試，並觀察體內腫瘤細胞的治療效果。抗癌藥物或基因固定化在磁性載體上，藉由外加磁場，可快速導引到特定的器官或細胞，進行治療。此種方法可利用材料與藥物的結合，設計與製備一種具多功能性的磁性藥物奈米載體，除了具有利用外部磁場控制釋放藥物之功能，並可以同步監測藥物釋放的情形。

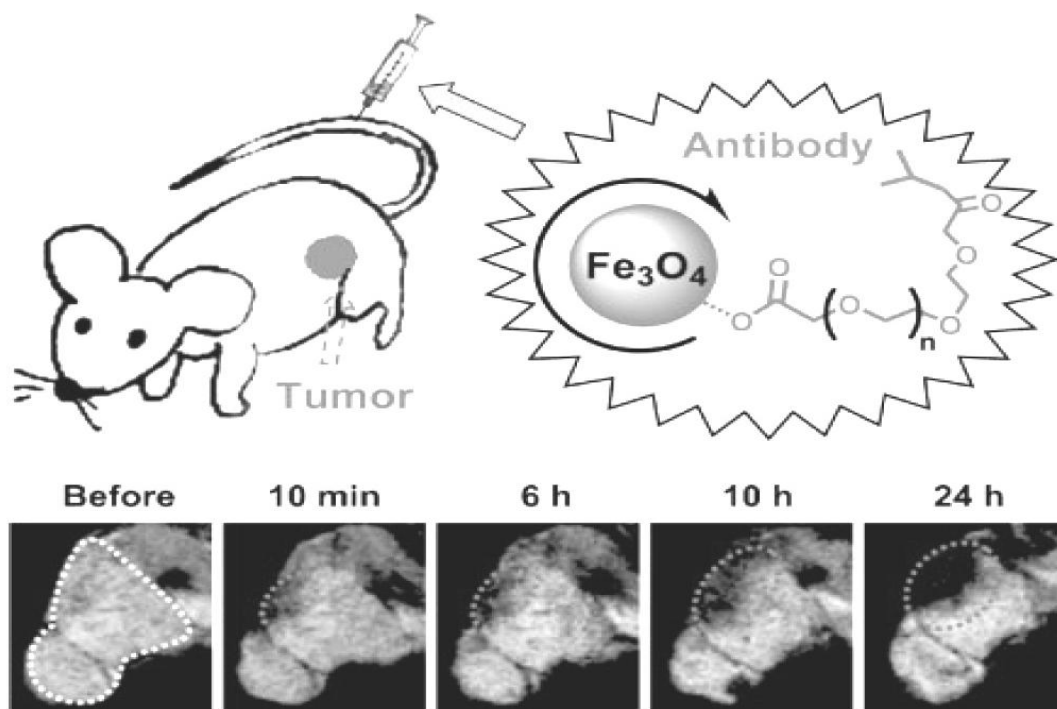


圖 1.11 核磁共振造影(MRI)治療追蹤圖⁵⁴

Weihong Chen⁵⁵ 等人在 2011 年利用熱分解法來製備鐵奈米粒子做為載體，為了使氨基-葡聚糖(Aminodextran)包附在鐵粒子的表面上，作者使用 meso-2,3-dimercaptosuccinic acid 進行鐵奈米粒子的表面改質。另外製備尾端官能基為 $-COOH$ 之 graphene oxide 與鐵奈米粒子表面的 $-NH_2$ 作用形成 amide bond，合成出表面上帶有 Aminodextran 的 Fe_3O_4 -GO 奈米複合材料。因 Fe_3O_4 -GO 本身物理性質穩定、細胞毒性低(low cytotoxicity)且在細胞標定(cellular labeling)的效能良好，為作者選用的原因。圖(A, B, C)為普魯士藍染色與空白對照觀察，在細胞質中，標記細胞呈集群密集的藍色顆粒為 Fe_3O_4 -GO 的位置。

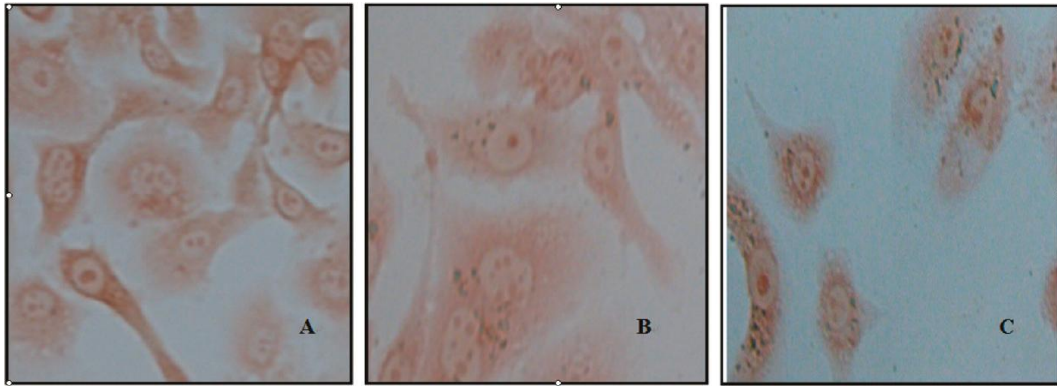


圖 1. 12(A)未進行細胞標定(B)在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$ 濃度為 $10\mu\text{g mL}^{-1}$ 的細胞標定(C)在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$ 濃度為 $20\mu\text{g mL}^{-1}$ 的細胞標定⁵⁵。

作者利用 MRI 來分析此複合奈米粒子的顯影效果，固定 ($2 \times 10^5 \text{ cells mL}^{-1}$) 植入不同量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$ 濃度一圖(A)，固定 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$ 濃度植入不同量的細胞數一圖(B)，其 MRI 影像對時間之診斷結果比較觀察，圖(A)具有較高的顯影效果。

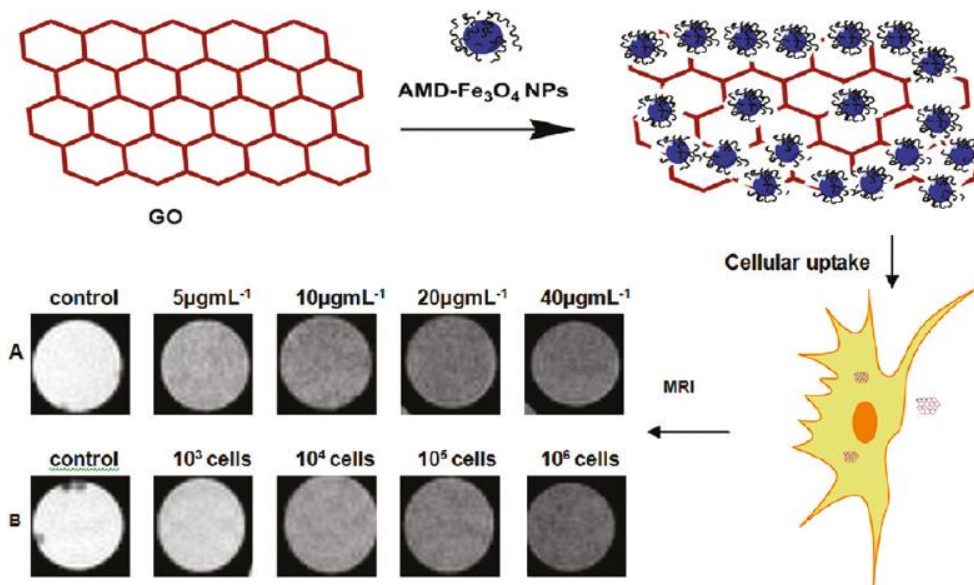


圖 1. 13 實驗流程圖與 MRI 顯影圖⁵⁵

II. 磁性奈米觸媒載體

重金屬離子(如 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ...)與貴金屬奈米粒子(如 Au, Ag, Pd, Pt...)為熟知的反應觸媒，在磁性載體表面進行表面改質(帶有硫鍵、胺基...)與金屬奈米粒子之間有強烈的作用力，因此可以穩定的接附於載體表面上，並進行催化反應。另外，可利用外加磁場回收再利用，可降低使用量。2011 年時，Zengcai Guo⁵⁶ 藉由水熱合成法製備出擔載在磁性奈米粒子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuTNPC}$ 的核殼奈米結構，圖 1.15 顯示為針刺狀的部分為 Cu，他們將此銅觸媒應用在光催化降解上 (visible-light photocatalyst)，並且在反應完畢後，可利用加磁場將載體觸媒回收再利用可進行多次實驗。

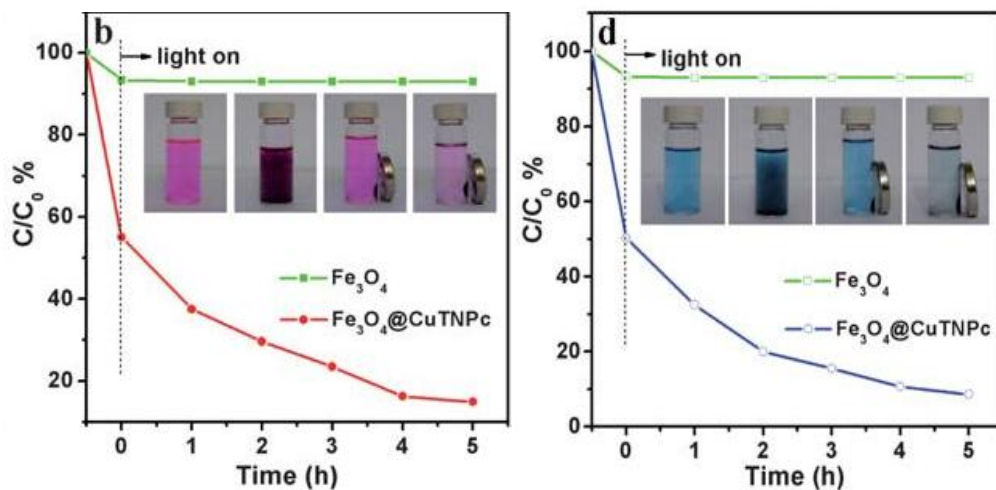


圖 1. 14 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuTNPC}$ 對不同有機物的 (b) rhodamine B (d) methylene blue 光觸媒降解實驗。

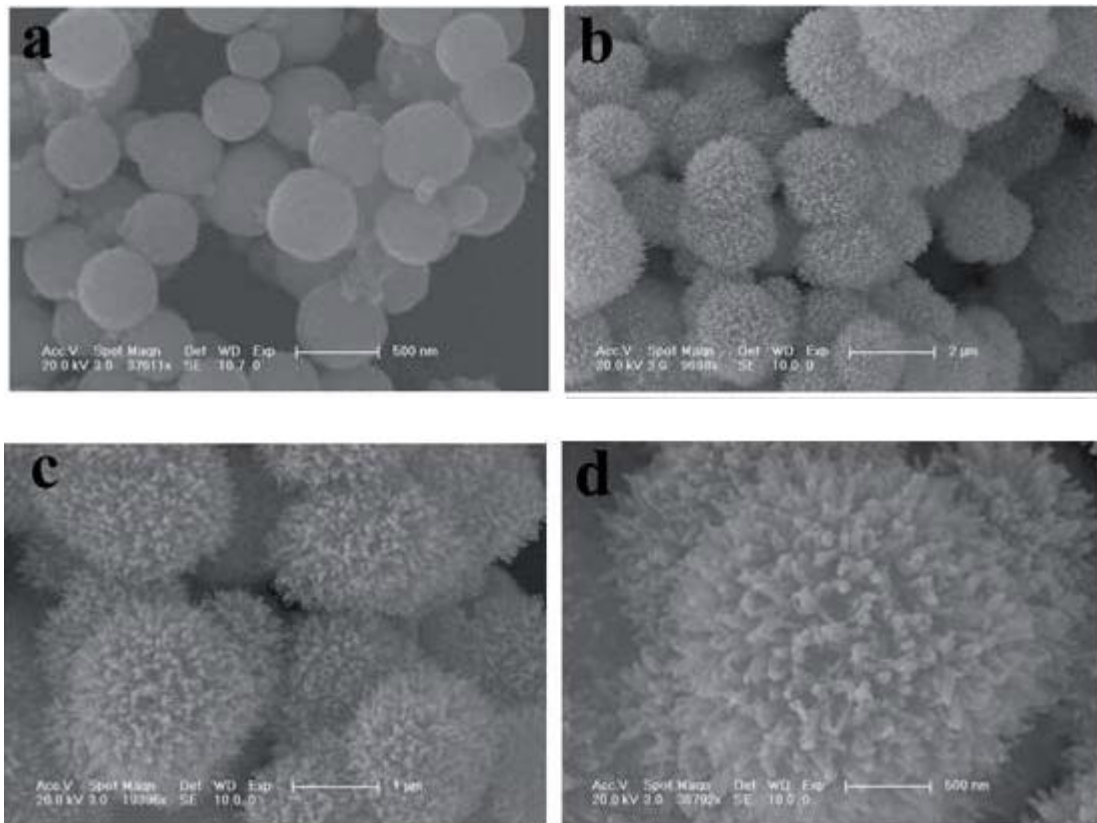


圖 1. 15 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CuTNPC$ 不同 scale bar 的 TEM 圖

Chao Wang⁵⁷ 等人在 2010 年使用了使用異丁基胺硼烷錯合物 (tert-butylamine-borane complex) 或是油胺做為還原劑，在不同反應溫度下即可得到不同粒徑且分散性良好的金屬奈米顆粒。製備出金屬奈米粒子，在油酸吸附層的保護作用下，奈米級金屬粒子具有良好的分散性及穩定性。再利用熱分解法來製備金屬-磁鐵礦異核結構材料，並使用不同金屬奈米粒子與磁鐵礦的結合來製備金屬-磁鐵礦異核結構材料。

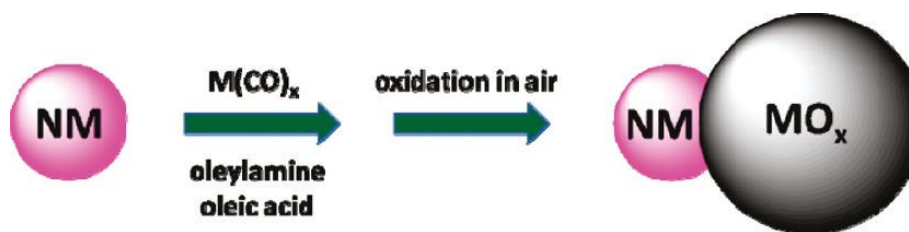


圖 1.16 合成示意圖⁵⁷

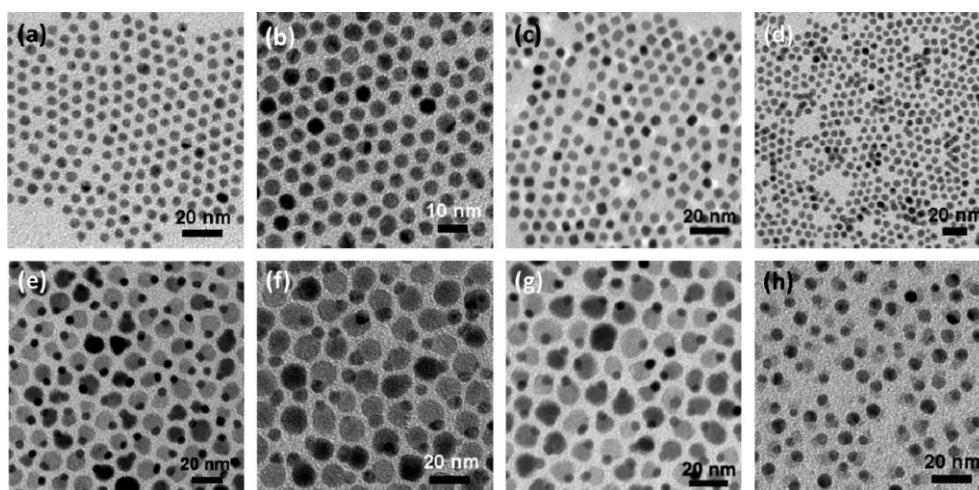


圖 1.17 Noble metal- Fe_3O_4 異核結構 TEM 圖 (a) 5 nm AuNP, (b) 5 nm AgNP, (c) 5 nm PtNP, (d) 5 nm AuAg, (e) Au- Fe_3O_4 , (f) Ag- Fe_3O_4 , (g) Pt- Fe_3O_4 , (h) AuAg- Fe_3O_4 。

Yueming Zhai⁵⁸ 在 2009 年，由水熱合成法製備出磁性奈米粒子 Fe_3O_4 ~470 nm 的大小。作者以 PMAA (Polymethacrylic acid) 進行鐵奈米子表面改質使鐵奈米粒子表面帶負電荷，利用層層自組裝法 (Self layer-by-layer , LbL) 利用 BPEI (branched polyethyleneimine) 披覆於鐵粒子的表面使表面呈現正電荷，使 AuCl_4^- 可吸附於表面上，以 NH_2OH 還原金奈米粒子，合成出圖 1.19 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核殼奈米結構。

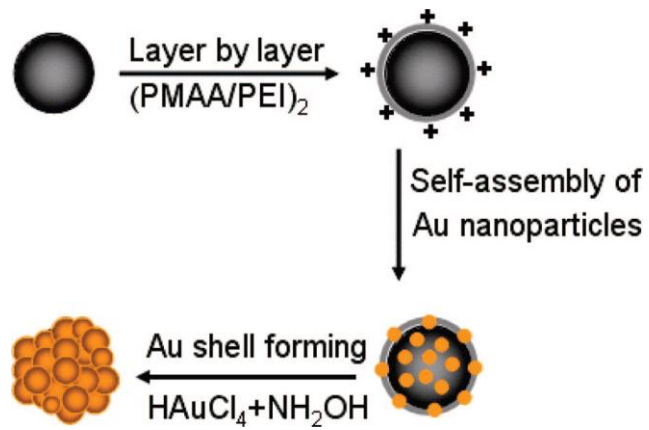


圖 1.18 合成示意圖⁵⁸

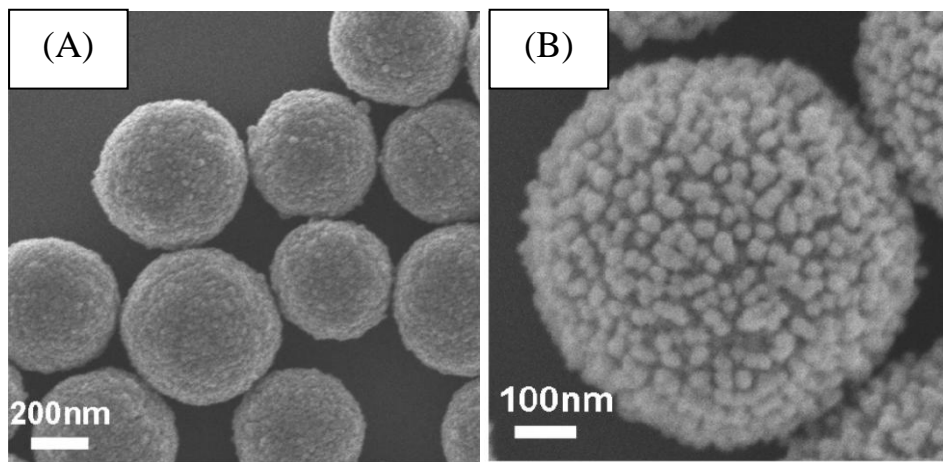


圖 1.19 (A) Fe_3O_4 (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 核殼奈米結構

接附於磁性奈米載體的金屬，在清洗或催化反應，由外加磁場可進行分離的動作如圖(A) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 分散於溶劑中(B)外加磁場進行分離。

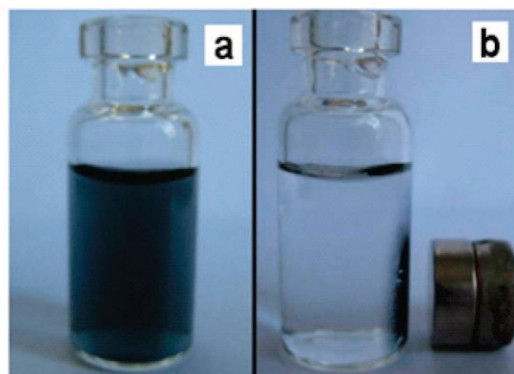
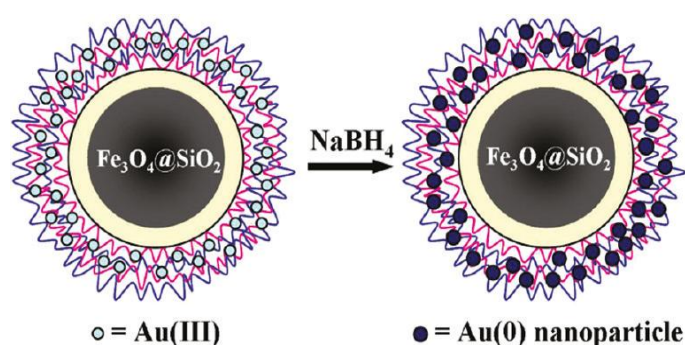


圖 1.20 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 分離前(A)磁場分離後(B)示意圖⁵⁸

1.7 磁性奈米載體-金奈米粒子於催化上的應用

在得到最佳催化效果與更高經濟效益的前提下，並且使工業的生產效率提高，催化劑的回收性與穩定性尤為重要，在這方面單純金屬奈米粒子催化劑尚不能滿足要求，由前文獻了解到觸媒催化劑接附於具有磁性的載體上，可經由外加磁場回收並且繼續反應。

Zengcai Guo⁵⁹ 在 2011 年，水熱合成法製備出磁性奈米粒子 Fe_3O_4 ，並在外層包覆 SiO_2 形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 奈米結構， $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 為 $\sim 500 \text{ nm}$ 的大小，二氧化矽層 $\sim 40 \text{ nm}$ 的厚度。利用層層自組裝法 (Self layer-by-layer, LBL) 吸附 AuCl_4^- ，由於 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 表面富含 $\text{Si}-\text{OH}$ 基使表面帶有高負電荷，故作者利用 PAH (Polyallylamine hydrochloride) 包覆於 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 表面使 AuCl_4^- 以靜電吸引的方式與的 $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 團基結合，建立離子鍵。再由 NaBH_4 還原金奈米粒子，金奈米粒子 $\sim 4 \text{ nm}$ 的大小，合成出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-LBL-Au(0)}$ 核殼奈米結構。



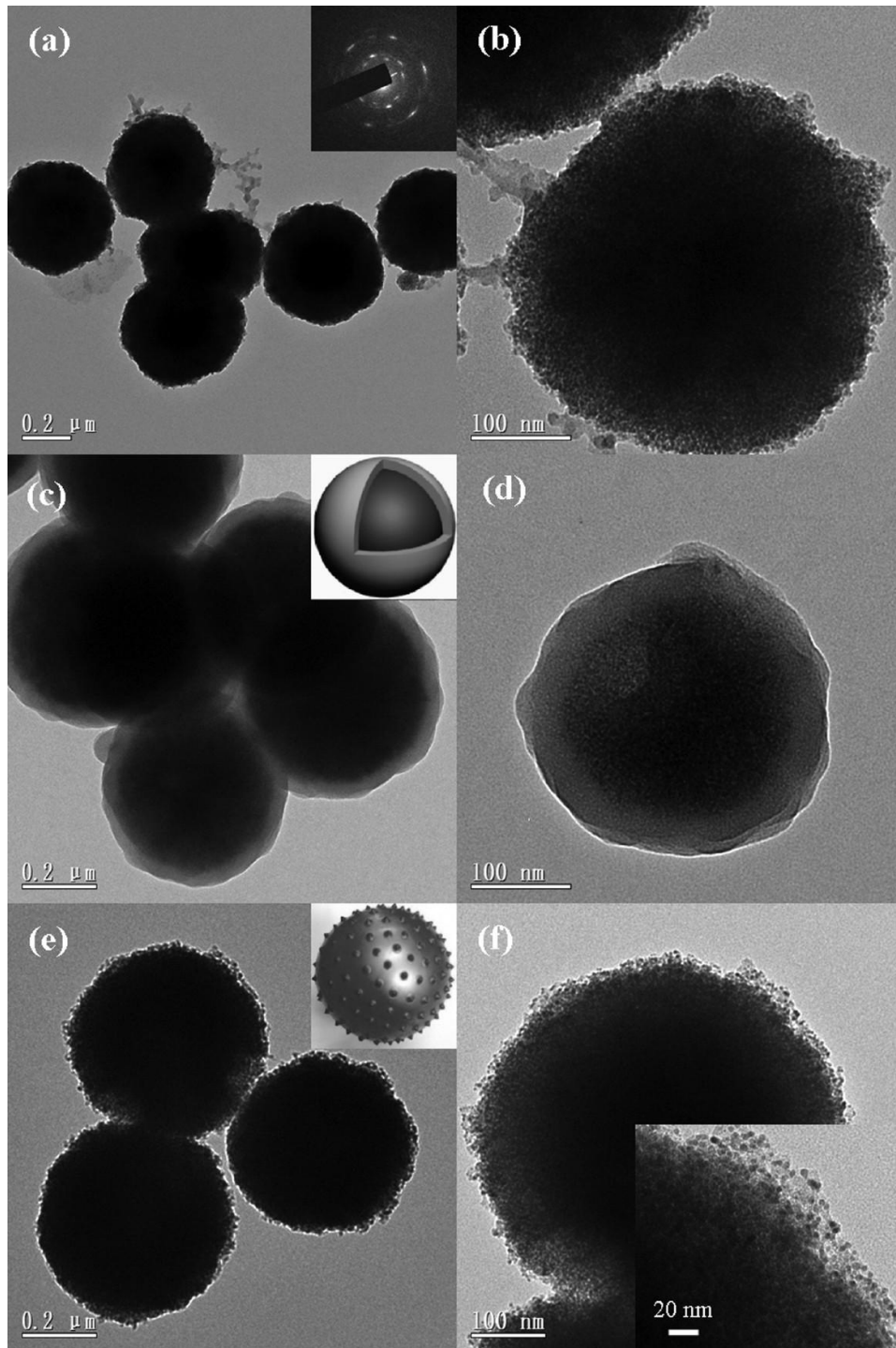


圖 1. 21 Fe_3O_4 奈米粒子 (A,B), $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 奈米粒子 (C, D)

$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-LBL-Au(0)}$ (E, F)。

作者探討在不同層數對催化硝基酚化合物還原反應之效能與重複回收的情形可達到 8 次以上且都維持在 95% 左右的回收率。

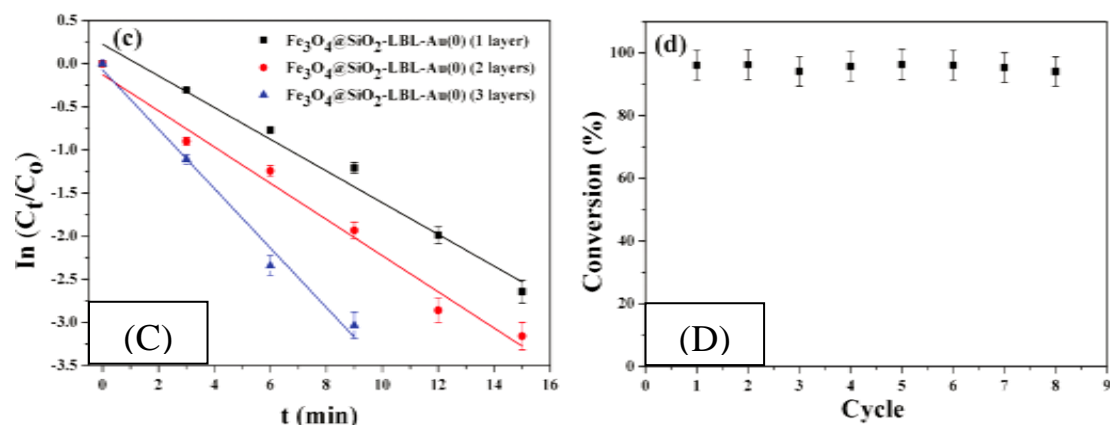


圖 1.22 (C)不同層數的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-LBL-Au}(0)$ 奈米粒子的硝基酚還原反應動力學探討(D)重複回收率

Jianping Ge⁶⁰ 在 2008 年，為了製備兼具磁性分離特性和帶有高表面積奈米催化劑，合成出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM}/\text{SiO}_2\text{-Au}$ 奈米粒子。作者使用了高溫水解法(high temperature hydrolysis process)合成出團簇結構的鐵奈米粒子(~ 100 nm)，由 ~ 10 nm大小聚集成奈米結構。進行 sol-gel 反應於鐵奈米粒子表面包覆一層矽，使用 MPS([3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane)進行表面改質，並在表面覆蓋一層高分子 p-NIPAM (poly(N-isopropylacrylamide))做為穩定保護功用。

為了使奈米粒子帶具有高表面積，作者使用了 Ag^+ 吸附於表面的高分子以 NaBH_4 進行還原得到的 Ag 奈米粒子作為面板，讓 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/$

p-NIPAM 表面再度進行 sol-gel 反應，由 TEM 觀測到表面上帶有許多矽球 (< 70 nm)，最後使表面許多獨立的矽球奈米粒子以 3-aminopropyl-triethoxysilane (APS) 進行官能化，使金奈米粒子 (~ 5 nm) 能接附於表面，合成出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM}/\text{SiO}_2\text{-Au}$ 奈米粒子。由下圖 1.24 了解金奈米粒子之磁性奈米載體證實對硝基酚具有催化還原的能力，圖 1.25 與 1.26 利用外加磁場進行分離，說明此觸媒材料可重複使用 10 次左右。

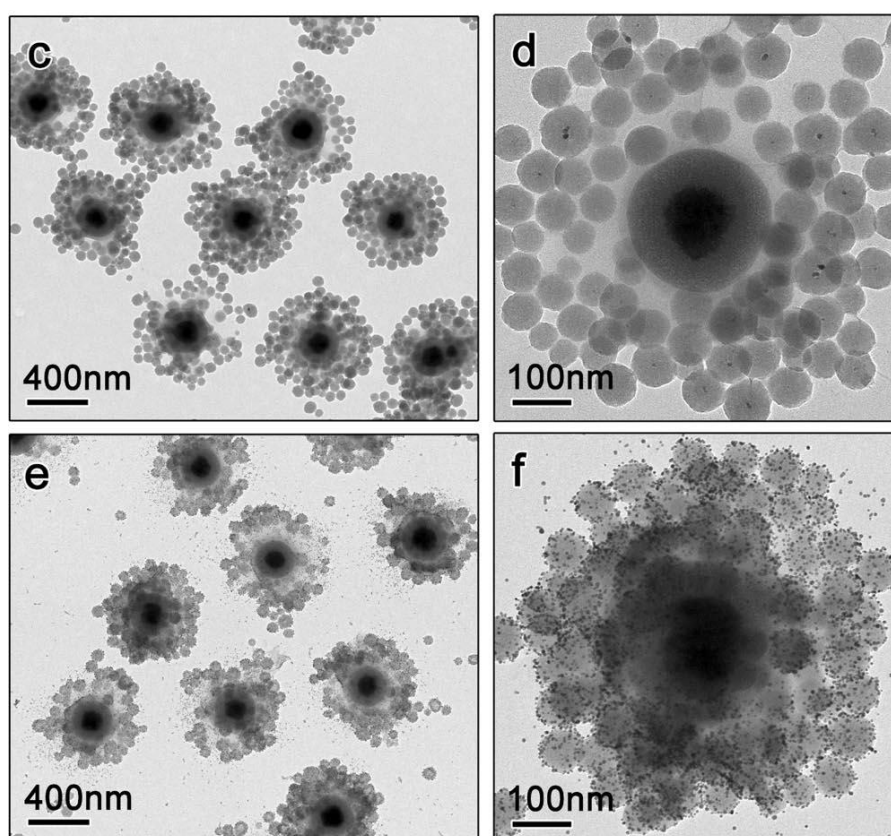


圖 1.23 (C, D) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM}/\text{SiO}_2$ 奈米粒子 (E, F) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM}/\text{SiO}_2\text{-Au}$ 奈米粒子⁶⁰。

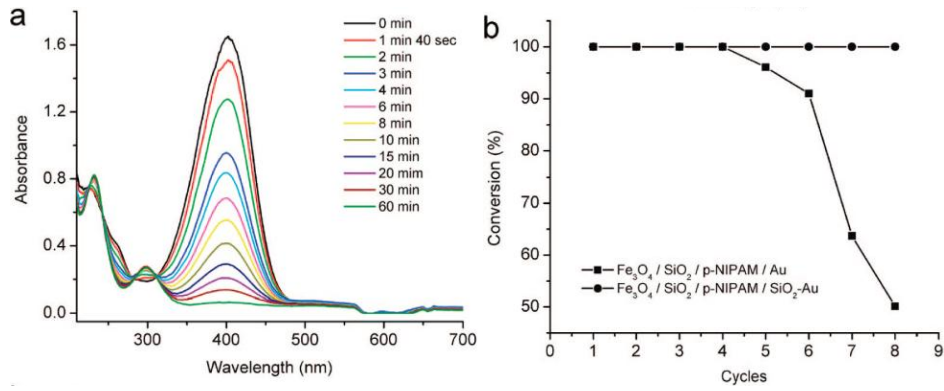


圖 1.24 (A) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM}/\text{SiO}_2\text{-Au}$ 奈米粒子在硝基酚還原反應動力學探討(B) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM}/\text{Au}$ 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM}/\text{SiO}_2\text{-Au}$ 重複回收率的比較。

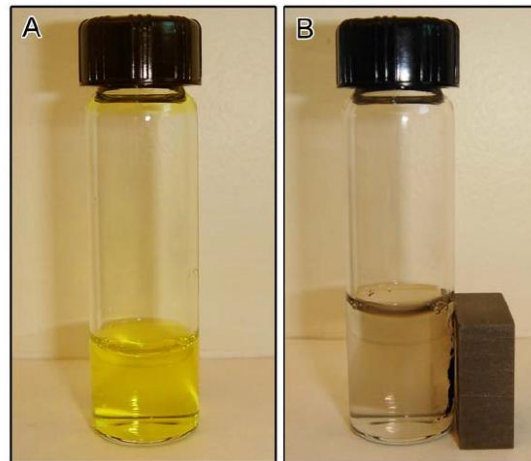


圖 1.25 磁性分離 (A)硝基酚還原反應前(黃色) (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-NIPAM} / \text{Au}$ 硝基酚還原反應後(無色)。

研究動機與目的

磁性材料具有低成本、分離快速等優點。可利用外加磁場達到分離控制的效果，因此以磁性材料做為載體結合金屬、藥物、吸附劑等的應用相繼被研究發展⁶¹⁻⁶³。

為了增加鐵奈米粒子的應用價值，本研究發展出金奈米粒子包覆 Fe_3O_4 ，主要目的於金與鐵奈米材料的製備與合成。研究中將利用水熱合成技術來製備 Fe_3O_4 ，只需簡單一反應步驟即可得到尺寸均一、分散性良好的磁鐵礦奈米顆粒，不僅方法較簡單且反應條件為水相環境，能有效的廣泛應用。相較於其他文獻^{51,53}所提出的方法，利用有機相合成油酸鐵奈米粒子無法應用於生物實驗上，因生物體內水分占了極大比例，若材料是非水溶性則會造成排斥或堵塞，生物相容極為重要。另外，使用共沉澱方法的合成出的鐵奈米粒子大小不均且分散性差。

鐵、金奈米粒子結合形成異核結構奈米材料，同時調控不同金奈米粒子大小以合成不同形貌的複合奈米材料。並且配製成具有高催化特性及回收再利用的多功能性鐵-金奈米複合材料，應用於水相環境中的難分解有機污染物催化處理，同時探討此異核結構材料的催化特性。

第二章 實驗設備、材料與方法

2.1 研究架構及流程

本研究分為三個階段進行：

第一部份是合成鐵核金殼複合奈米粒子為處理對象，並進行文獻資料蒐集之探討，並將水熱法的合成條件改變其變因：還原劑濃度、凝聚劑與鐵劑的比例作為變因，求最佳合成條件。接著，再分別進行表面改質並接附不同大小金奈米粒子之研究。

第二部份則針對上述求出之最佳合成條件下，所生成之鐵殼金核複合奈米粒子，進行包括TEM 表面型態觀察、XRD 晶相分析、UV 光學性質分析、SQUID 磁性分析等，鑑定此奈米粒子的物性特質。

第三部份為使用接附於鐵表面的不同大小金奈米粒子，進行催化實驗，探討此核殼奈米粒子的催化效率及回收性，及探討表面增顯拉曼散射的應用。

2.2 實驗藥品

1. 氯化鐵(III) (Iron chloride , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%), (Sigma-Aldrich).
CAS No: 10025-77-1
2. 氫氧化鈉 (NaOH) : Sodium Hydroxide, 0.1 M (Merck).
CAS No: 1310-73-2
3. 四氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): Gold (III)) chloride trihydrate, 99.9%,
(Sigma-Aldrich). CAS No: 6132-04-3
4. 四羥甲基氯化磷 (THPC) : Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium
Chloride , 0.948 % , (Merck). CAS No: 124-64-1
5. 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%, (Sigma-Aldrich).
CAS No: 919-30-2
6. 4-硝基苯酚(對硝基苯酚) ($\text{O}_2\text{N}_6\text{H}_4\text{OH}$) : 4-nitrophenyl (4-NP),
(Merck). CAS No: 100-02-7
7. 氫硼化鈉 (NaBH_4) : Sodium borohydride, >96%, (Merck).
CAS No: 16940-66-2
8. 尿素 (NH_2CONH_2) : Urea, 99%, (SHOWA).
CAS No: 57-13-6
9. 聚丙烯 (PAM) : Polyacrylamide, MW~10000, (Sigma).
CAS No: 9003-05-8

10. 乙醇 (C_2H_5OH) : Absolute Alcohol, 99%, (Merck).
CAS No: 64-17-5
11. 鹽酸 (HCl) : Hydrogen chloride, 1N, (Merk) .
CAS No: 7647-01-0
12. 對硫醇苯甲酸(4-MBA) : 4-Mercatobenzoic acid, 90%, (Alderich) .
CAS No:1074-36-8

2.2.1 分析儀器

1. X光繞射儀 : (X-ray Diffraction, XRD)
2. 傅利葉紅外光光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)
3. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) :
4. 紫外光-可見光光譜儀 (UV-Vis spectroscopy) :
5. 超導量子干涉儀 (Superconducting Quantum Interference measurement Device, SQUID)
6. 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA)
7. 比表面積孔洞分析儀 (Brunauer-Emmett-TellerSurface Area Analysis, BET)
8. 選區繞射分析 (Selected area electron diffraction, SAED)
9. 拉曼光譜儀 (Raman spectroscopy)

2.3 實驗合成步驟

2.3.1 水熱法製備 Fe_3O_4 奈米粒子之步驟

將 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.75 mmol) 溶於 35 mL 二次去離子水中，加入 Sodium Citrate (3.50 mmol) 攪拌 5 min 後，溶液顏色由黃色轉變呈現黃綠色，再將 Urea (5.25 mmol) 加入攪拌 5 min，加入 polyacrylamide (0.262 g) 攪拌 2 h 至完全溶解，倒入高壓反應釜中，保持 200°C 下 12 h。反應後得到的溶液進行酒精/水清洗，放至烘箱 80°C 一天即可得到鐵奈米粒子粉末。

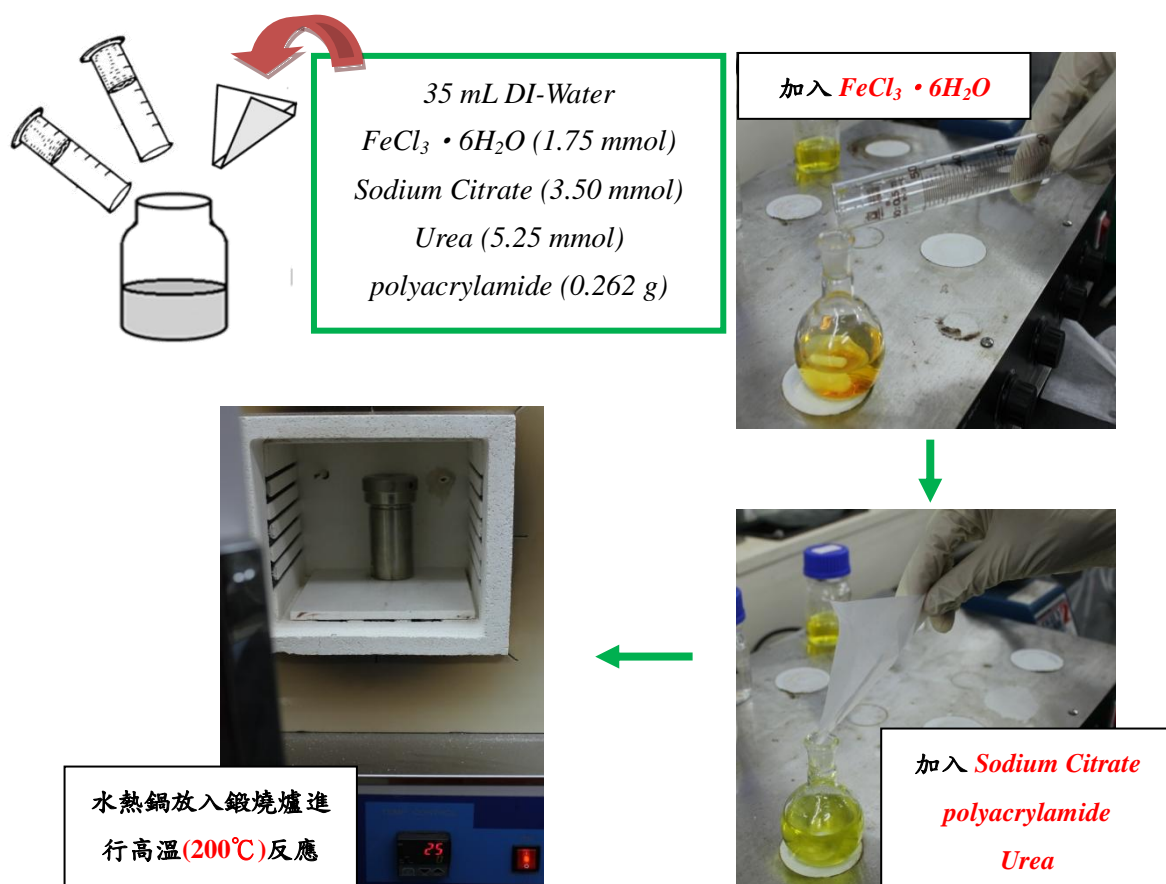


圖 2.1 鐵奈米粒子合成示意圖

2.3.1.2 改變 Sodium Citrate 與 polyacrylamide 兩者之間的濃度觀察

其奈米結構的實驗條件

由於水熱法容易因條件的些微改變而造成實驗結果不一致，我們在實驗中改變了 2 種變因 (Sodium Citrate 與 polyacrylamide 濃度變化)，觀測奈米粒子結構、成分變化與選取最佳實驗條件進行下一步實驗。

表 2.1 SC 的濃度改變變因，濃度變化由 0 M ~ 0.25 M

FeCl₃ · 6H₂O	Sodium Citrate	Urea	polyacrylamide
1.75 mmol	0 mmol	5.25 mmol	0.262 g (7.50 g/L)
1.75 mmol	0.875 mmol (0.025 M)	5.25 mmol	0.262 g (7.50 g/L)
1.75 mmol	2.625 mmol (0.075 M)	5.25 mmol	0.262 g (7.50 g/L)
1.75 mmol	3.50 mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0.262 g (7.50 g/L)
1.75 mmol	5.25 mmol (0.15 M)	5.25 mmol	0.262 g (7.50 g/L)
1.75 mmol	8.75 mmol (0.25 M)	5.25 mmol	0.262 g (7.50 g/L)

表 2.2 PA 的濃度改變變因，濃度變化由 0 g/L ~ 12.8 g/L

FeCl₃ · 6H₂O	Sodium Citrate	Urea	polyacrylamide
1.75 mmol	3.50 mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0 g
1.75 mmol	3.50 mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0.0875 g (2.5 g/L)
1.75 mmol	3.50 mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0.175 g (5.0 g/L)
1.75 mmol	3.50 mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0.262g (7.5 g/L)
1.75 mmol	3.50 mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0.35g (10 g/L)
1.75 mmol	3.50 mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0.45g (12.8 g/L)

2.3.2 Fe₃O₄ 奈米粒子胺基修飾之步驟

本實驗主要是以 3-aminopropyltrimethoxysilane. (APTMS)當作胺基的來源，修飾方法敘述如下：

取 0.1 g 的Fe₃O₄ 與50 ml乙醇(99.9%)，震盪 15 min 後，置入反應槽通入氮氣升溫至 75°C 後加入 2 ml 的 APTMS，在氮氣環境下於迴流系統內反應，並以攪拌 12 h，反應後所得的產物以乙醇清洗數次後，以 80°C 烘乾，乾燥後產物以乾燥箱(80°C)保存。

2.3.3 製備不同大小 Au 奈米粒子之步驟

將四羥甲基氯化磷水溶液(THPC) (0.948%) 溶於 NaOH (11mM) 中，劇烈攪拌 25min 後，再將 HAuCl₄ (20mM) 迅速加入前配置的溶液中，溶液由無色變成紅棕色，攪拌且靜置各 5 min 使金奈米粒子成長完全，即得金奈米粒子溶液。

表2.3改變還原劑量合成不同大小金奈米粒子

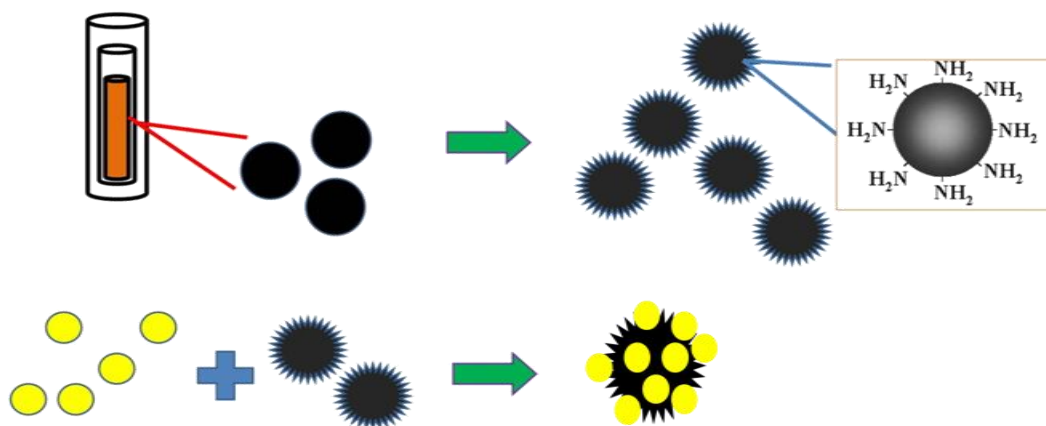
Particle size (nm)	HAuCl ₄ (20mM)	THPC (0.948%)	NaOH (11mM)
2	3.0(ml)	2200(μl)	95.0
4	3.0(ml)	1600(μl)	95.4
6	3.0(ml)	1200(μl)	95.8
8	3.0(ml)	800(μl)	96.2
10	3.0(ml)	400(μl)	96.6

2.3.4 製備 Fe₃O₄@Au 奈米粒子之步驟

將 2.3 步驟的金奈米粒子合成完畢後，調控 pH 值~7



將 2.31 水熱合成得到的鐵奈米粒子進行 2.32 的表面改質(使其帶有胺基)



將上述步驟得到的奈米粒子進行混合，反應 12h 以上，進行磁性分離及震盪離心(清洗步驟)，可得到鐵-金核殼奈米粒子。

2.3.5 硝基酚類化合物催化反應

取 10 μ l 濃度(10⁻² M)的 4-NP 溶液混合於 3ml 的去離子水溶液，再加入 200 μ l 濃度(1 M)的硼氫化鈉水溶液，與結合金奈米粒子之磁性奈米載體(取 30 μ l)混合(重量為 15.0 mg，分散於 5ml 水溶液)。4-NP 在 400 nm 位置有最大吸收值，因此還原速率可經由 UV/Vis 光譜儀的分析數據估算，且速率常數(k)可由 ln A 對時間做圖求得。本研究也對不同大小之金奈米粒子的催化反應作探討，同時研究金奈米粒子之磁性奈米載體的添加量(10 μ l ~60 μ l)對催化反應的

影響。

2.4 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy)在材料科學研究上是一項重要的分析儀器，可以同時提供材料影像、微結構、成份、鍵結等資訊，在材料分析與發展上有很大的貢獻，現今材料發展已進入奈米尺度，穿透式電子顯微鏡更是不可缺少的工具，其原子級的解析度，對於奈米材料之微結構、成份、尺寸大小與晶格排列等都能清楚地分析，進一步瞭解奈米材料的特性。

穿透式電子顯微鏡的基本構造示意如圖 2.2，是利用高能電子束（一般約100keV~1MeV）穿透厚度低於 100nm 的待測樣品，當電子束撞擊待測樣品而產生不同程度的散射，散射後的電子以不同的路徑通過後續的透鏡組合與透鏡光圈，形成明暗對比的影像，而這些明暗對比的微結構影像是藉由螢光板來呈現。除了電子顯微鏡本身的性能，待測樣品的厚度是否夠薄，也是決定穿透式電子顯微鏡成像能否清晰的一大主因。

穿透式電子顯微鏡分析即擷取穿透待測樣品的直射電子(transmitted electron)與彈性散射電子(elastic scattered electron)成像，或作成電子繞射圖案(diffraction pattern, DP)，進而解析待測樣品的微結構組織與晶體結構。

本實驗所用穿透式電子顯微鏡分別為中興大學由 JEOL 公司製造，型號為JEM-1200，示於圖。

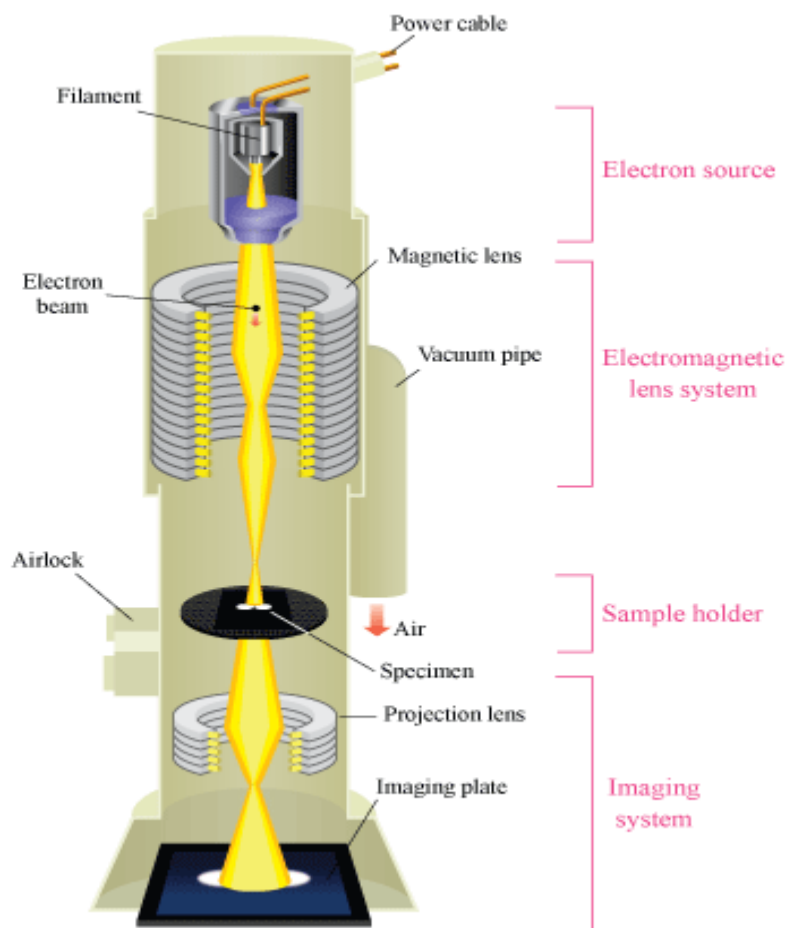


圖2.2 穿透式顯微鏡儀器示意圖

分析步驟如下：

1. 樣品洗淨後，分散於 ethanol / H₂O = 3:1 溶液中，震盪10分鐘。
2. 將溶液樣品滴入銅(碳) mesh 上，放置真空乾燥箱保存。
3. 將 mesh 放置於 TEM 的樣品基座上，抽真空後進行樣品表面形態觀察。電子顯微鏡的操作條件為 10KeV。
4. 在低倍率下，調整焦距與像差至清晰，再依不同倍率拍攝並觀察

表面型態。

2.5 X-射線繞射 (XRD)分析

X 光繞射實驗可鑑定礦物晶體各結晶構造單位層之間隔，這些間隔可顯示礦物種類，在固定波長對不同形態之礦物會產生特定之波峰訊號，經與粉末繞射標準聯合委員會 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) 所收集之資料庫比對波峰訊號，即可確定樣品組成之結晶形態。

分析步驟如下：

1. 將固體樣品洗淨後，放至烘箱乾燥。將乾燥完畢的樣品粉末，填充至毛細管內部，再將毛細管放入 XRD 基座上進行分析。
2. X 射線之來源採用同步輻射 (BL01 beamline) 光源，波長 λ 為 0.774907 \AA ，操作條件為電壓 16 keV 。
3. 將所得數據製圖並與資料庫比對波峰訊號，瞭解樣品結晶形態。
4. 平均粒徑大小以 Debye-Scherrer formula 估計：

$$\kappa\lambda/\beta \cos \theta = D$$

D : average crystallite size in Angstrom

κ : coefficient λ : 0.774907 \AA

β : broadening width at half-maximum reflection intensity

θ : degree of maximum reflection

2.6 傅立葉轉換紅外線光譜 (FT-IR) 分析

紅外線是屬於電磁波的一種，傅立葉紅外線光譜的分析方法主要是以紅外線照射樣品，樣品中的分子吸收紅外線後將會將紅外線轉化成分子的振動能與轉動能，特徵吸收光譜與樣品中的官能基分子結構有直接之關係，因此，將吸收峰位置加上吸收峰強度及峰形來綜合分析，可利用於鑑定化合物所含有的官能基。使用儀器型號為：東海大學貴重儀器中心 Perkin-Elmer 100。

分析步驟如下：

1. 將測量樣品與溴化鉀 (KBr) 放置烘箱乾燥。
2. 將乾燥後的單純 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 以及胺基磁性吸附劑 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APTMS}$)，分別加入溴化鉀 (KBr) 研磨均勻，以壓錠機將其壓成薄片狀樣品，即可進行掃描使用波長 $450 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 範圍內掃描，掃描 10 次。



圖 2.3 Perkin-Elmer 100 傅立葉轉換紅外線光譜儀

2.7 紫外光-可見光光譜儀 (UV-VIS spectrometry) 分析

常見紫外光圖譜的波長範圍為200 ~ 400 nm，400 ~ 800 nm 則為可見光區。紫外光-可見光光譜 (Ultraviolet-visible spectrometry) 主要的分析方法為分子量子化吸收在此區間之能量，進行電子的躍遷而產生訊號。其中的吸收強度遵循朗伯-比爾定律 (Lambert-Beers' Law) 光被透明介質所吸收的比例，與入射光的強度無關，而光被吸收的量則與光程中產生光吸收的分子數目成正比。使用儀器型號為：Tidas MCS UV/NIR。

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

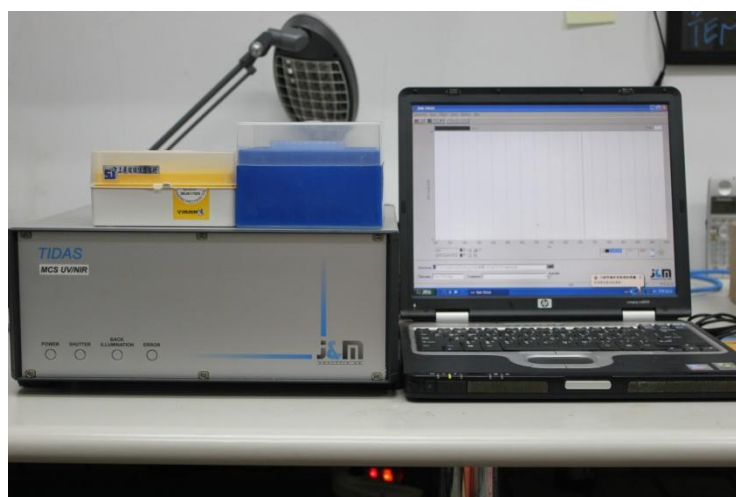


圖 2.4 Tidas MCS UV/NIR 紫外光-可見光光譜儀

2.8 熱重分析 (TGA)

熱重分析的目的是在於想了解奈米粉體在煅燒熱分解的過程中，金屬擔體表面上的改質劑的熱解特性，藉由其反應期間溫度與重量改變的關係，本研究是在本校精密儀器中心以型號 Exstar 6000 TG/DTA 6200 型熱重分析儀進行量測。

分析步驟如下：

1. 70°C 溫度下乾燥後的奈米粉體，置入熱重分析儀專用白金坩堝中，並懸吊於電子微量天平的掛勾上，記錄待測樣品的重量。
2. 打開溫控器，以 10°C/min 的升溫速率由室溫加熱到 1000°C，並由記錄器連續記錄其重量的變化。
3. 完成分析後，即可得熱重分析的圖譜



圖2. 5 Exstar 6000 TG/DTA 6200 熱重分析儀

2.9 BET 比表面積分析

表面積分析的技術，主要是利用氣體分子與樣品表面之間的凡得瓦爾作用力，測量系統內因吸附現象而改變之壓力，進一步推算出其表面積。

Brunauer、Emmett 與 Teller 於 1938 年提出由 Langmuir isothermal 衍生改變，推廣出多層分子等溫吸附計算公式，其為利用氣體吸附實驗得到之數據來推算樣品的表面積，稱為 BET 法。本研究委託中央研究院精密儀器中心以型號: HORIBA SA-9600 Series Surface Area Analyzers 比表面積分析儀進行量測。

分析步驟如下：

1. 量測前先將放置樣品的容器保持在某固定溫度進行除水之前處理，經過前處理後再放入吸附氣體(氮氣)。
2. 當吸附氣體在壓力 P 時達到平衡的樣品吸附量，對壓力 P/P_0 作圖，即可得到等溫吸附曲線。

2.10 SQUID 磁性分析

分析步驟如下：

將所得的鐵金核殼奈米粒子粉體和原磁性奈米粒子(2.55mg 與 5.25 mg)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-6 萬高斯到 6 萬高斯，以得固定化前後之飽和磁化量、殘留磁化量和保磁力等磁性特性。本研究委託國立成功大學精密儀器中心以型號:美國 Quantum Design MPMS SQUID VSM 系統進行量測。

2.11 拉曼光譜儀分析

當電磁波通過樣品時，會與原子核周圍的電子作用，使得電子躍遷到較高能階態(虛態)，如圖 2.6。當虛態的電子回到原來的基態時，伴隨著能量的釋放，而釋放出來的能量則以散射光形式釋出。當釋放出的散射光頻率與入射光相同時，無吸收能量，為彈性散射，稱為瑞利散射(Rayleigh scattering)。若電子由基態激發至虛態，再由虛態回到振動能階較高的基態時，會釋放出頻率較入射光小的散射光，此時稱為史托克散射(Stokes scattering)。若是由較高的振動能階激發至虛態，而回到基態時，會散射出頻率較入射光大的散射光，此時為反史托克散射(Anti-Stokes scattering)這些散射光譜稱為拉曼光譜(Raman

spectrum)，由於光譜中頻率改變對應分子振動-轉動能階差，所以拉曼光譜可提供分子結構相關資訊。

分析步驟如下：

1. 將製備完的鐵金核殼奈米粒子粉體，置於以清洗完畢的載玻片上，並且在樣品上方覆蓋一片蓋玻片，進行測量。
2. 所使用的雷射波長：532 nm，雷射孔徑大小：1.2 mm，測量範圍：100~2000 wavenumber (cm^{-1})，偵測時間：1 分鐘，frame 數：60 次。

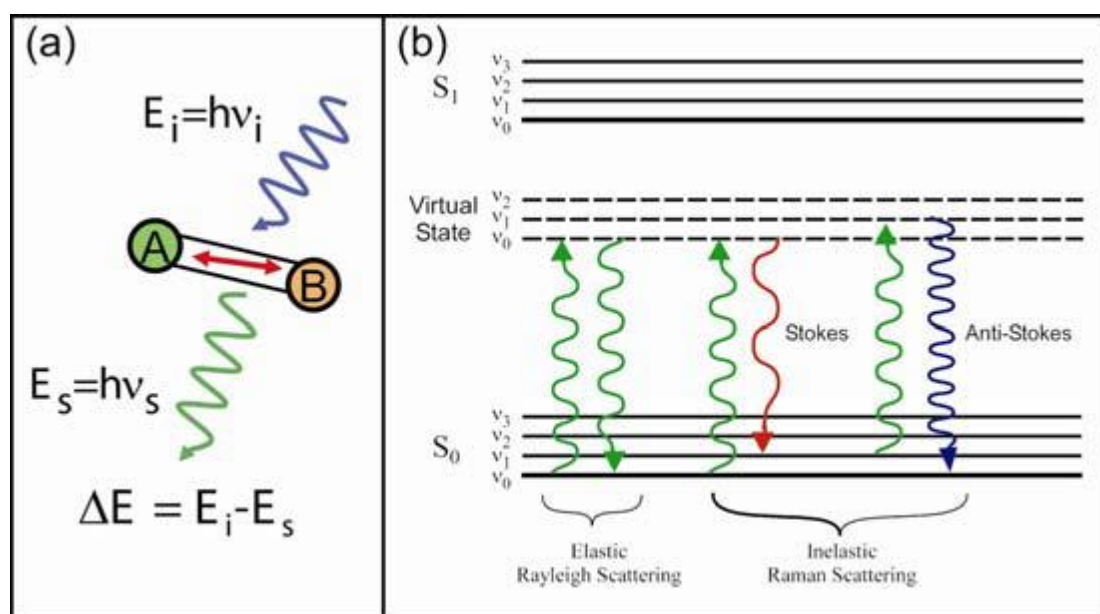


圖 2.6 (a) 拉曼散射示意圖與 (b) 拉曼散射光譜能階機制示意圖

第三章 鐵奈米顆粒的製備特性鑑定

3.1 水熱合成法製備氧化鐵奈米粒子

目前奈米 Fe_3O_4 的製備方法有很多，本研究使用水熱合成法製備，此方法圖為 Fe_3O_4 奈米粒子之材料鑑定與特性分析 TEM 影像圖。圖中得知磁性奈米粒子為一單分散且為許多粒徑較小的鐵粒子聚集而成的團狀物，由 XRD 粒徑分析每顆團聚的鐵粒子平均粒徑為12.7 nm。以水熱合成法所製備之 Fe_3O_4 奈米粒子之 TEM 平均粒徑約為220 nm。

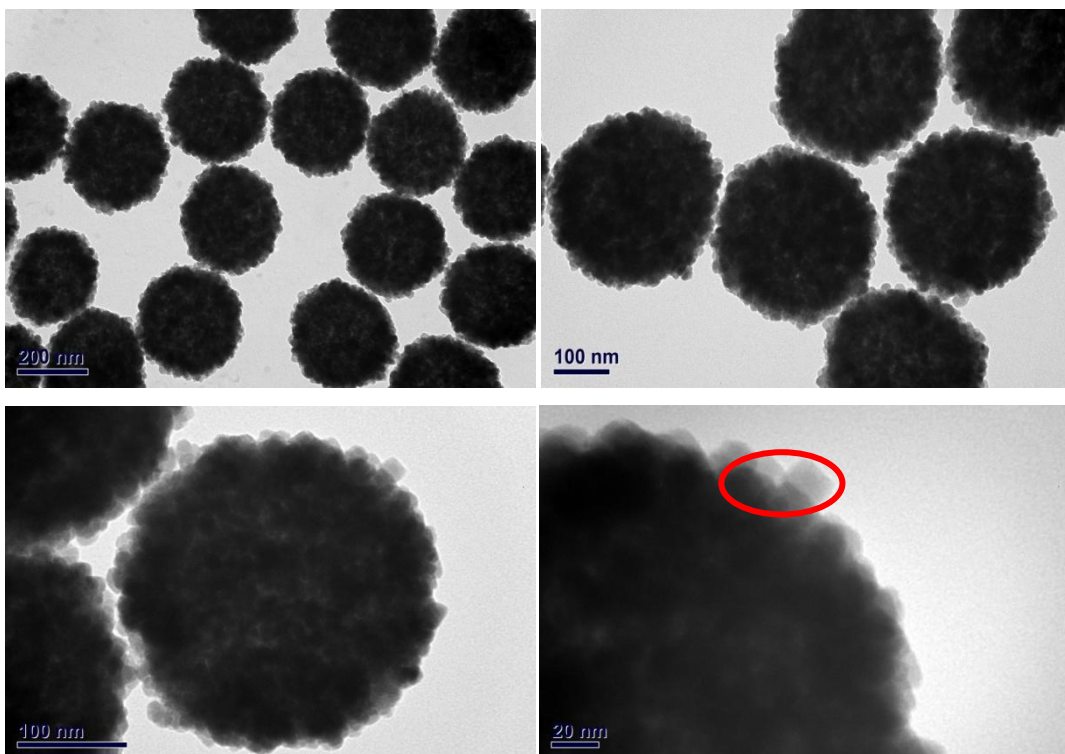


圖 3.1 利用水熱法合成鐵奈米粒子 TEM 圖

3.1.1 水熱合成法製備氧化鐵奈米粒子之還原機制

首先，鐵的前驅物三氯化鐵 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解於水與檸檬酸鈉。其次，溶液中溶解物種藉由檸檬酸鈉進行還原反應， Fe_3O_4 的奈米微粒 nucleations 形成。尿素(Urea)在水熱反應中因高溫而熱分解釋放出氨，使反應環境為鹼性。進一步反應，polyacrylamide 作為凝聚劑 (capping agent) 與保護劑角色使 Fe_3O_4 的奈米粒子成長成熟。

為了得到分散性良好，形態均一的鐵奈米粒子，檸檬酸鈉與聚丙烯胺扮演的重要的角色，若速率過快，則會造成粒子成長不完全，形態不均勻的現象。反應中，由於剛初步還原成核，溶液呈現超飽和的狀態，為了降低粒子的高表面能，粒子與粒子之間開始聚集成較大的球核。在這個階段，檸檬酸鈉與聚丙烯胺的影響為粒子是否能成為微球(Microsphere)形狀的關鍵-檸檬酸鈉，本身帶有螯合基，可以與鐵離子 (Fe^{3+} 、 Fe^{2+}) 形成穩定形成配位錯合物^{64,65}，大幅減少的可用性自由鐵離子在水溶液中，導致在一個緩慢的反應，使粒子能穩定的成核。PAM 由於大量醯胺配位基能吸附於粒子表面，穩定初步成核的粒子。另一方面，聚丙烯胺使溶液的黏度變得更大，粘度增加會減緩反應速度，使粒子能穩定的成核。

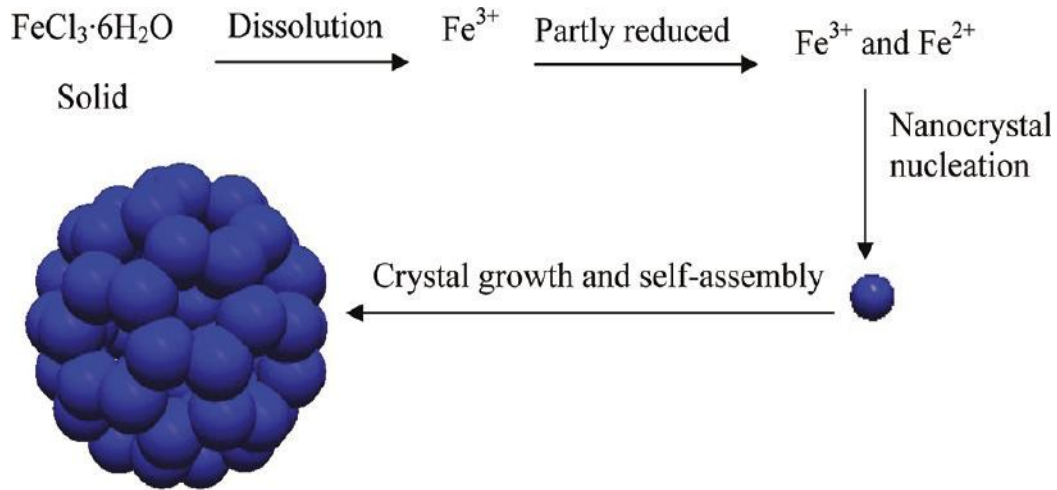


圖 3.2 Fe_3O_4 奈米粒子生成反應機制⁶⁶

3.2 改變反應條件製備氧化鐵奈米粒子

3.2.1 改變反應條件(還原劑濃度)製備氧化鐵奈米粒子

本研究使用水熱合成法來製備顆粒均一的磁鐵礦奈米粒子，並探討還原劑(檸檬酸鈉)濃度及凝聚劑(穩定劑)濃度(polyacrylamide)對粒子形態的影響，藉由 TEM 圖像找出各濃度合成磁鐵礦奈米粒子最佳實驗條件。圖(A1~A6)所示為利用不同濃度的檸檬酸鈉(0, 0.875, 2.625, 3.50, 5.25, 8.75 mmole)利用水熱合成法在水相環境中所製備而得的磁鐵礦奈米粒子 TEM 圖像。由 TEM 圖像清楚看出奈米鐵的顆粒型態隨著添加還原劑(檸檬酸鈉)濃度的增加而型態呈現微球形狀的趨勢，顯示濃度 2.625 mmole 以上的檸檬酸鈉有助於奈米鐵的顆粒型態分布的均一性。

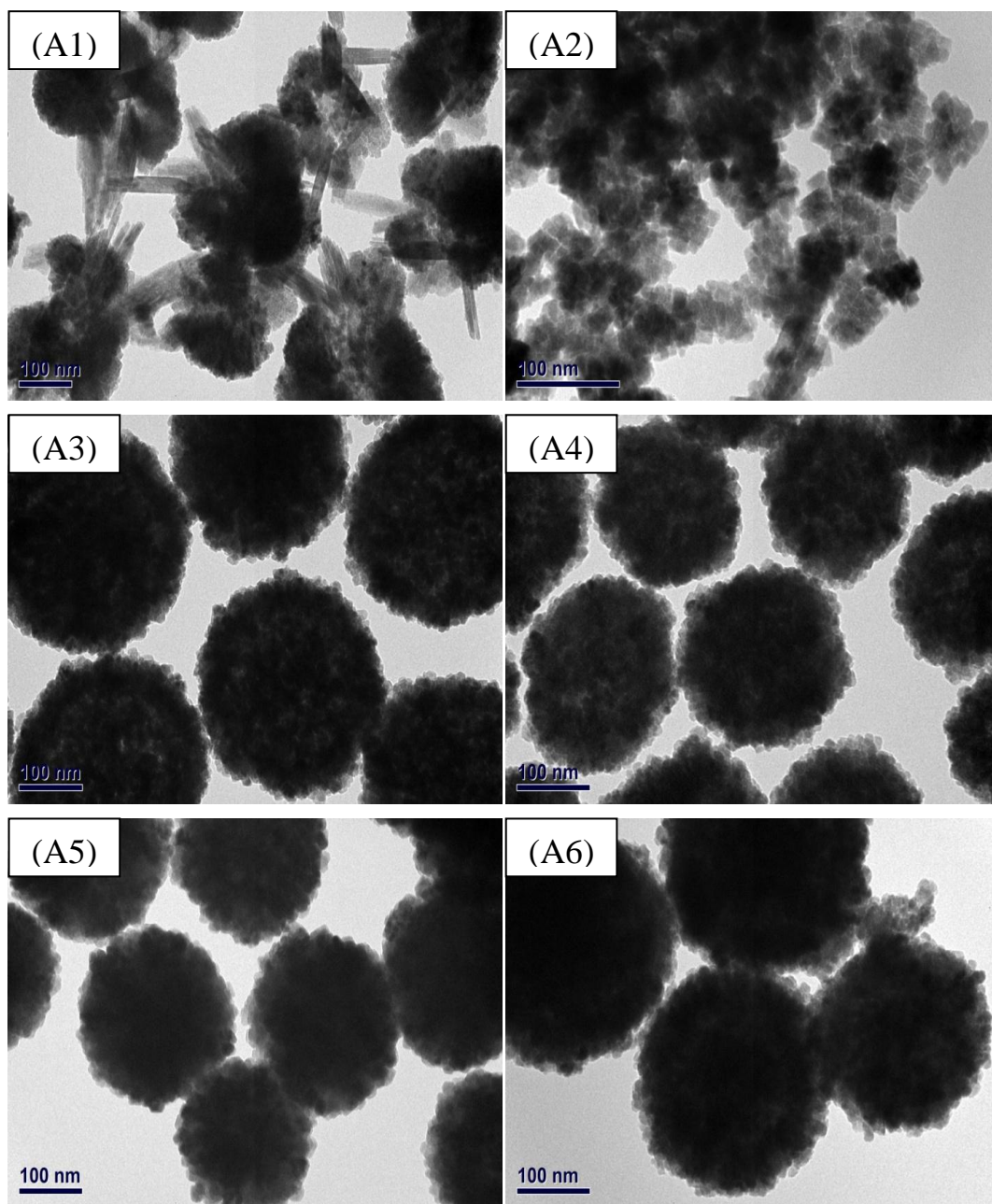


圖 3.3 利用水熱法合成在不同還原劑濃度下觀測鐵奈米粒子 TEM

圖 (A1) 0 mmole、(A2) 0.875 mmole、(A3) 2.625 mmole、(A4) 3.5 0 mmole、(A5) 5.25 mmole、(A6) 8.75 mmole。

3.2.2 改變反應條件(polyacrylamide 濃度)製備氧化鐵奈米粒子

圖(B1~B6)所示為利用不同濃度的 polyacrylamide (0, 2.5, 5.0, 7.5, 10, 12.8 g/L)。TEM 圖像清楚看出奈米鐵的顆粒型態添加 polyacrylamide 濃度的增加而型態呈現微球形狀的趨勢，顯示濃度 2.5 g/L 以上的 polyacrylamide 有助於奈米鐵的顆粒型態均一性。

FeCl₃ · 6H₂O	Sodium Citrate	Urea	polyacrylamide
1.75 mmol	0 mmol	5.25 mmol	0.262 g (7.50 g/L)
1.75 mmol	0.875 mmol (0.025 M)	5.25 mmol	0.262 g (7.50 g/L)
1.75 mmol	2.625 mmol (0.075 M)	5.25 mmol	0.262 g (7.50 g/L)
1.75 mmol	3.50 mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0.262 g (7.50 g/L)
1.75 mmol	5.25 mmol (0.15 M)	5.25 mmol	0.262 g (7.50 g/L)
1.75 mmol	8.75 mmol (0.25 M)	5.25 mmol	0.262 g (7.50 g/L)

FeCl₃ · 6H₂O	Sodium Citrate	Urea	polyacrylamide
1.75 mmol	3.50 mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0 g
1.75 mmol	3.50mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0.0875 g (2.5 g/L)
1.75 mmol	3.50 mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0.175 g (5 g/L)
1.75 mmol	3.50 mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0.2625g (7.5 g/L)
1.75 mmol	3.50 mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0.35g (10 g/L)
1.75 mmol	3.50 mmol (0.1 M)	5.25 mmol	0.45g (12.8 g/L)

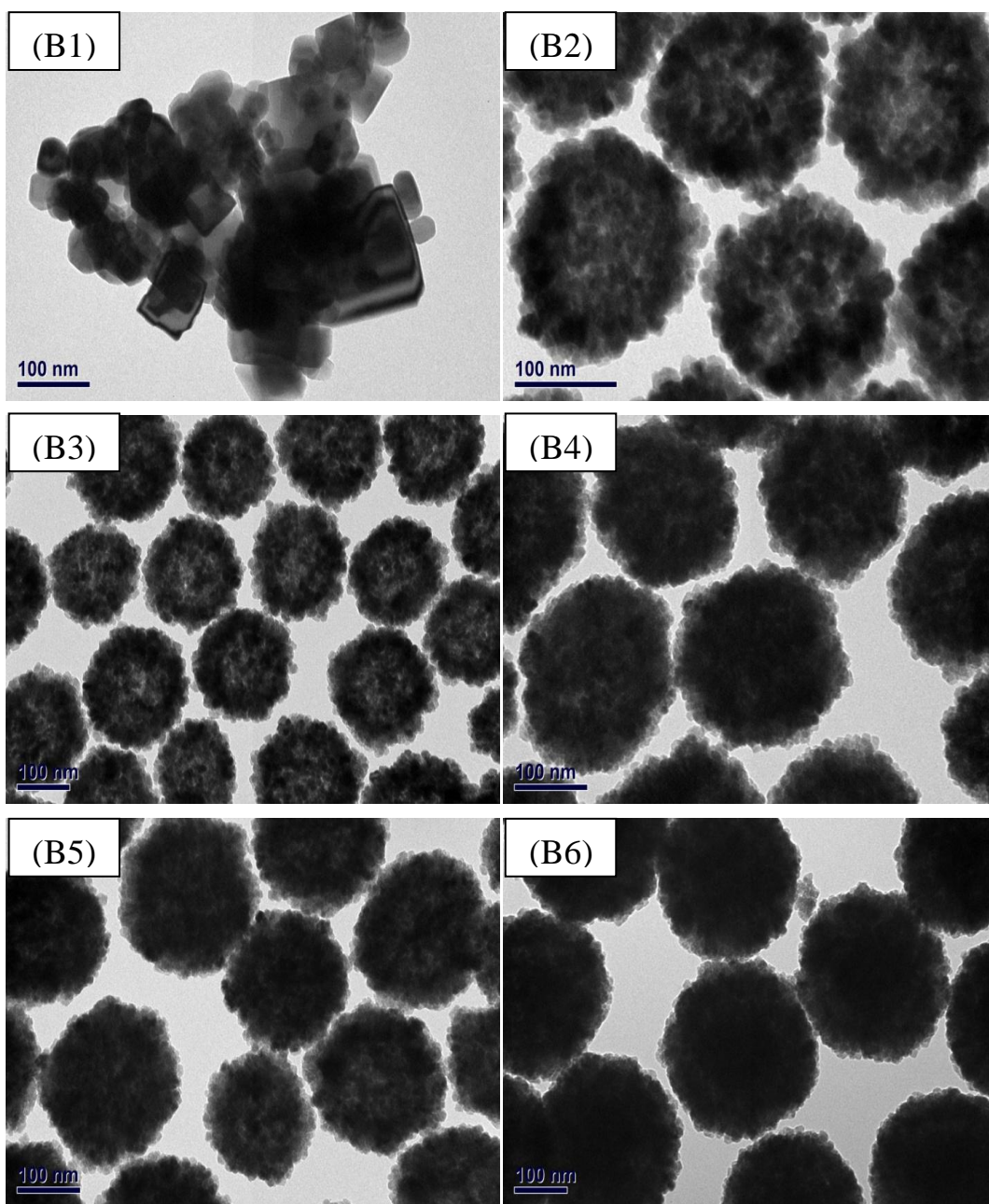


圖 3.4 水熱法合成在不同 polyacrylamide 濃度觀測鐵奈米粒子 TEM
圖 (B1) 0 g/L、(B2) 2.5 g/L、(B3) 5 g/L、(B4) 7.5 g/L、(B5) 10 g/L、
(B6) 12.8 g/L。

3.3 氧化鐵奈米粒子表面胺基改質之鑑定

3.3.1 Ninhydrin 顯色鑑定

本實驗中使用到 3-aminopropyltrimethoxysilane. (APTMS) 帶有胺基化合物進行鐵奈米粒子表面改質。因此我們利用 Ninhydrin 與一級胺基反應後會產生藍紫色的產物，進行巨觀的顏色鑑定。此顏色在 570 nm 波長的吸收度，與產物濃度成正比的關係，也可以求出測試氧化鐵奈米粒子表面上的 APTMS 與 Ninhydrin 所反應的一級胺基含量。Ninhydrin 與一級胺基的反應機制如圖所示：

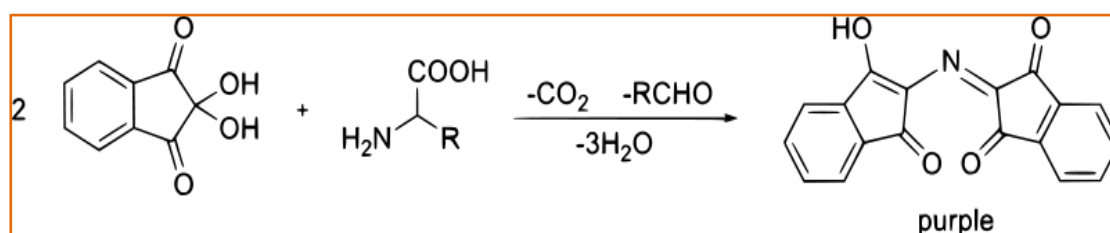


圖 3.5 Ninhydrin 與一級胺基的反應機制

如圖 3.6 所示，(A) Fe₃O₄ 奈米粒子本身並無經過表面改質，在茚三酮顯色測定中並無發現有顏色的變化，(B) Fe₃O₄ - APTMS 由於改質後的四氧化三鐵奈米粒子表面帶有一級胺(—NH₂)官能基，因此呈現藍紫色，(C) Fe₃O₄@Au 在圖中呈現淺藍紫色是因四氧化三鐵奈米粒子表面雖擔載了金奈米粒子，但仍有無使區域仍有裸露的一級胺(—NH₂)官能基，故在顯色測定中能呈現較淺的藍紫色現象。因此，

我們經由茚三酮的顯色判定得知，四氧化三鐵奈米粒子表面是具有經過 APTMS 修飾，並且以粒子表面裸露出一級胺(-NH_2)官能基，與金奈米粒子進行共價鍵結，形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 複合材料奈米粒子。

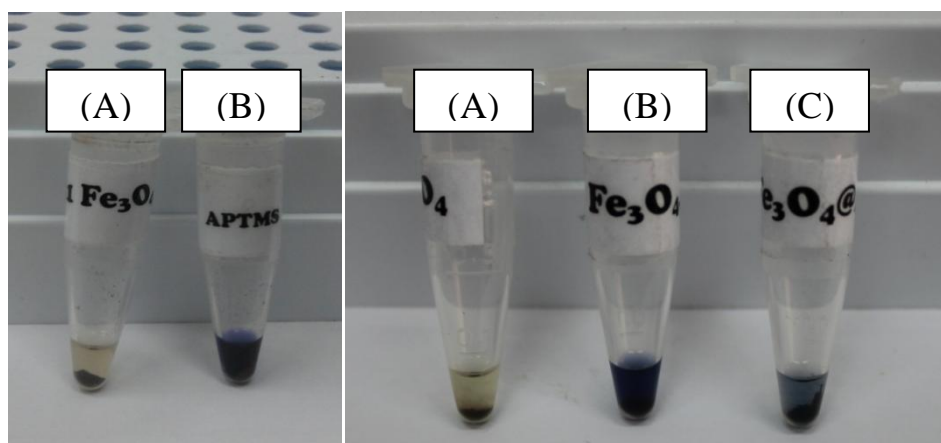


圖 3. 6 Ninhydrin Test 顯色結果(A) Fe_3O_4 , (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{APTMS}$, (C) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$

3.3.2 FT-IR 官能基分析

由 FT-IR 分析可進一步確認 3-aminopropyltrimethoxysilane. (APTMS)是否已接附在鐵奈米粒子上。圖為 Polyacrylamide、磁性奈米粒子和含有 APTMS 的磁性奈米粒子及之 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 之 FT-IR 圖譜。

圖 3.8 的 FT-IR 分析圖譜得知，在磁性奈米粒子和含有 APTMS 的磁性奈米粒子及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 的 FT-IR 圖譜上皆含有一 Fe-O 的特徵峰，其位置出現在 $\sim 570\text{ cm}^{-1}$ 處。而在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 有微弱的 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{C}-\text{N}$ 波峰分別出現在 1704 和 1439 cm^{-1} ，顯示有 Polyacrylamide 存在奈米粒子表面。含有 APTMS 的磁性奈米粒子及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 的 FT-IR 圖譜上含有一 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 的特徵峰，其位置出現在 $1097\text{ cm}^{-1} \sim 1113\text{ cm}^{-1}$ 兩處，因此可確認出 APTMS 已固定化在磁性奈米粒子上。

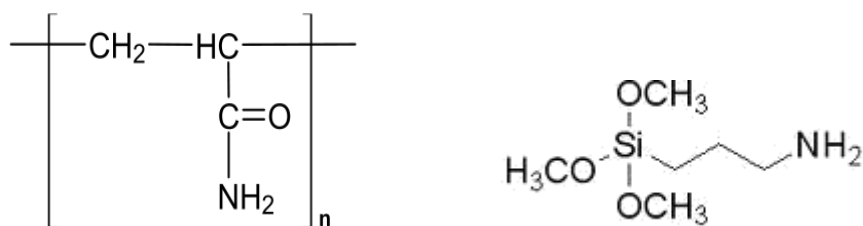


圖 3. 7(左) Polyacrylamide、(右) 3-aminopropyltrimethoxysilane

表 3. 1 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APTMS}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$ 特徵訊號峰

Vibrational assignment	Infrared frequency (cm^{-1})
$\delta \text{Fe-O}$	$\sim 570 \text{ VS}$
$\nu \text{Si-O-C}$	$1097\sim 1113 \text{ W}$
$\nu \text{C-N}$	$\sim 1400 \text{ W}$
$\nu \text{C=O}$	$\sim 1690 \text{ M}$
$\nu_a \text{NH}_2$ & $\nu_s \text{NH}_2$	$3390\sim 3470 \text{ M}$

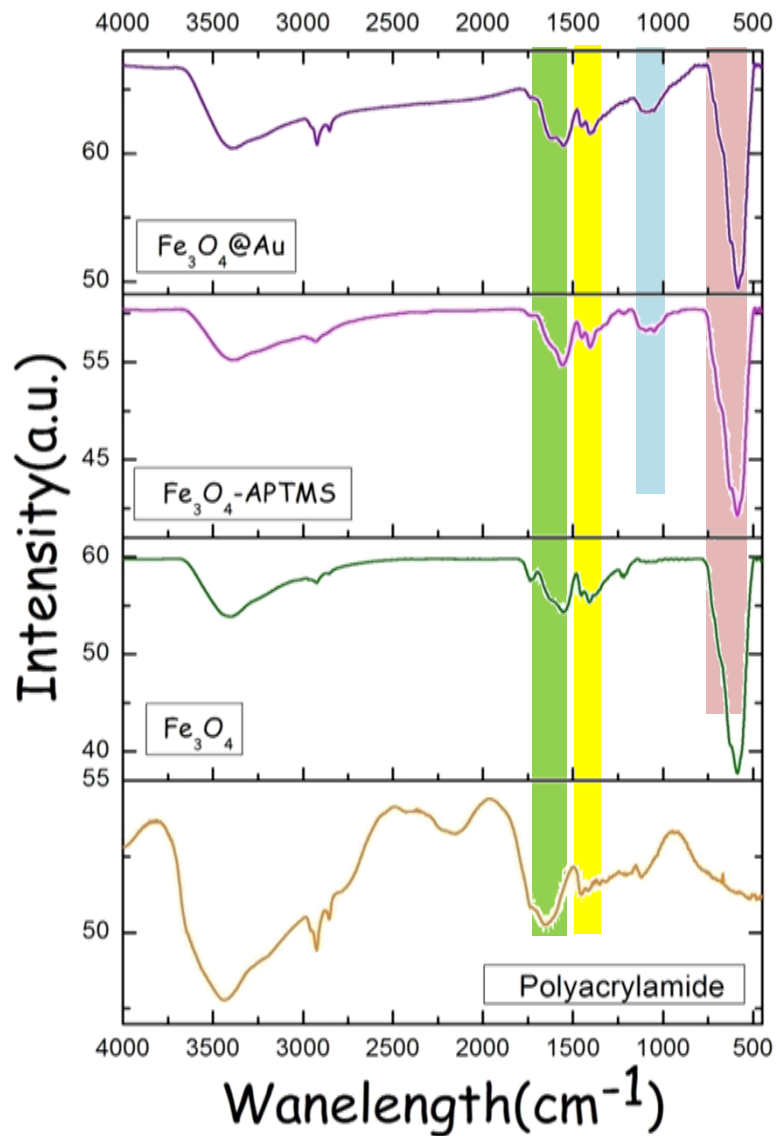


圖 3.8 FT-IR 圖譜(A) Polyacrylamide (B) Fe_3O_4 磁性奈米粒子 (C)

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APTMS}$ 磁性奈米粒子(D) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$

3.3.3 (TGA) 熱重損失分析

圖 3.9 為利用水熱法所合成鐵奈米粒子與表面胺基改質的鐵奈米粒子在空氣煅燒下的熱重分析圖。由此圖可知，磁鐵礦奈米粒子在低溫 20°C 下升高至 200°C 時，重量開始減少，說明表面的 H₂O 已完全被分解，同時，在此溫度區段（200°C~400°C），大約有 7.1~8.7% 的重量損失，說明表面的 Polyacrylamide (PAM) 及 APTMS 已完全被分解，重量損失隨著 APTMS 的量而有不同。因此，可間接確認出 APTMS 有接附在鐵磁性奈米粒子上。

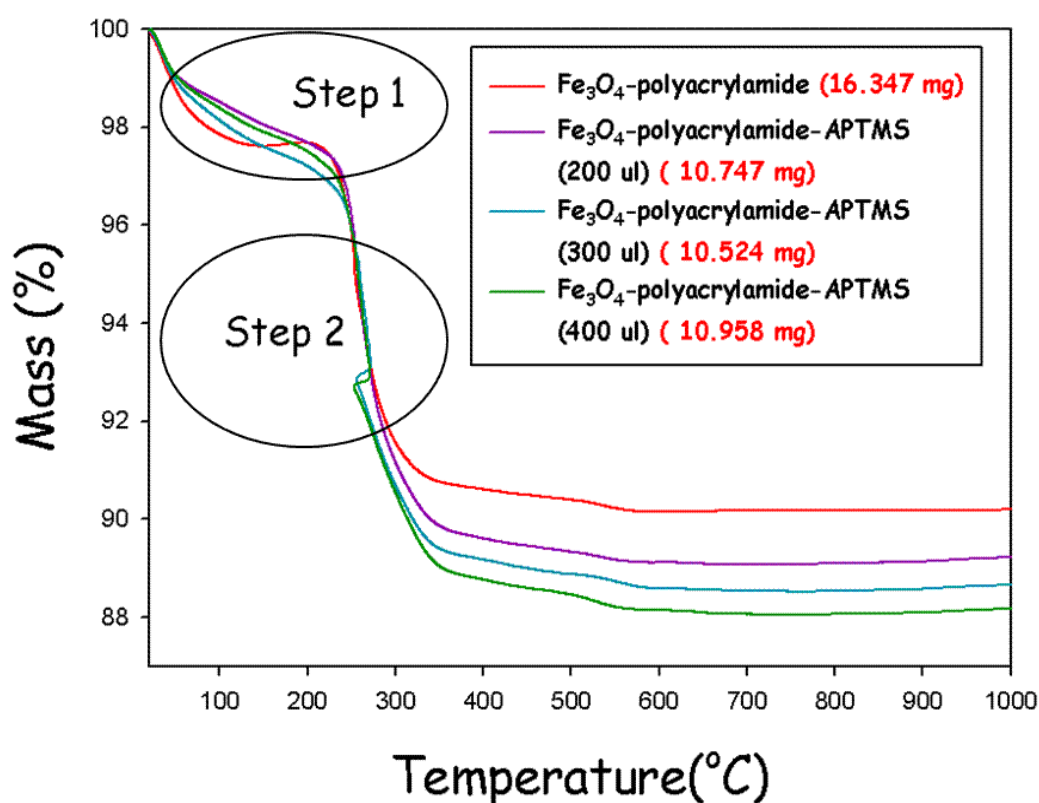


圖 3.9 鐵奈米粒子與表面胺基改質的鐵奈米粒子在空氣煅燒下的熱重分析

表 3.2 磁鐵礦奈米粒子在空氣煅燒下的熱重分析數據

Sample	Dehydration /hydroxylation (adsorption water)		Depolyacrylamide /APTMS	
	% mass-loss (step 1)	Temp (°C)	% mass-loss (step 2)	Temp.(°C)
-				
Fe ₃ O ₄ -PAM	2.3%	146	7.1%	200/382
Fe ₃ O ₄ -PAM-APT MS (200 ul)	2.3%	196	7.9%	202/380
Fe ₃ O ₄ -PAM-APT MS (300 ul)	2.7%	186	8.2%	193/415
Fe ₃ O ₄ -PAM-APT MS (400 ul)	2.5%	201	8.7%	211/413

3.4 水相條件製備金奈米粒子

本研究利用水相技術來製備均勻分散的金奈米顆粒，並藉由還原劑量的調控來製備不同粒徑大小的奈米材料，在製備上，利用四羥甲基氯化磷（THPC）作為還原劑，四氯金酸作為金奈米材料的前驅物，再以氫氧化鈉作為的溶劑，於不同還原劑量下進行反應，以合成不同粒徑的金奈米粒子。

圖 3.10 在不同反應濃度下利用 THPC 為還原劑所得之金奈米粒子 TEM 圖，此法所製備而得的金奈米顆粒的尺度相當均勻，且顆粒間分散性良好。在相同的製備條件下(下表)，調控還原劑量由 400 μ L 增加至 2200 μ L，金奈米顆粒的平均粒徑大小即可由 2 nm 增加至 10 nm。金奈米顆粒粒徑隨降低而增加的主要原因為在低還原劑量時，溶液中所還原產生的金核種顆粒數較少，因此有相對多的前驅物可附著在金核種表面繼續成長，進而形成較大的金奈米顆粒。

article size (nm)	HAuCl ₄ (20mM)	THPC (0.948%)	NaOH (11mM)
2	3.0(ml)	2200(μ l)	95
4	3.0(ml)	1600(μ l)	95.4
6	3.0(ml)	1200(μ l)	95.8
8	3.0(ml)	800(μ l)	96.2
10	3.0(ml)	400(μ l)	96.6

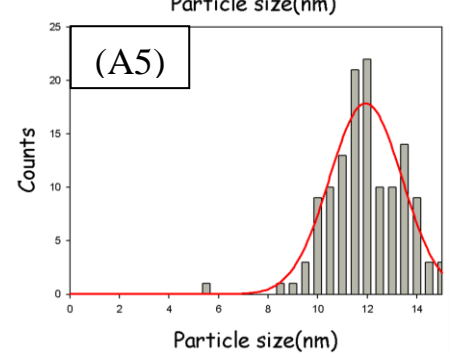
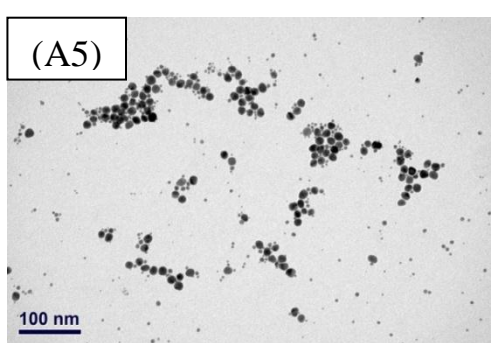
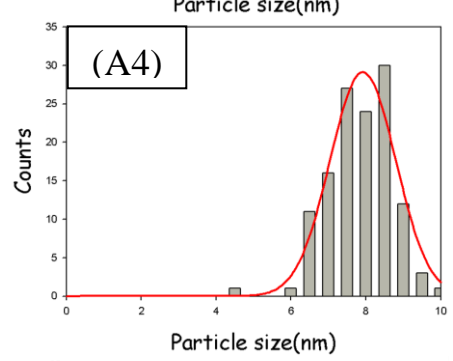
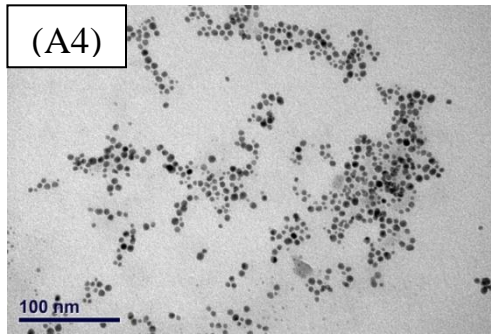
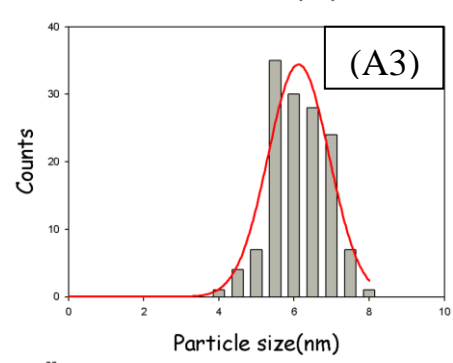
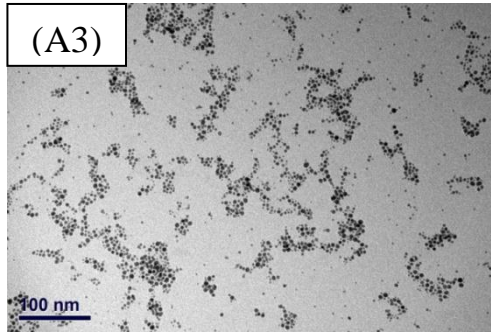
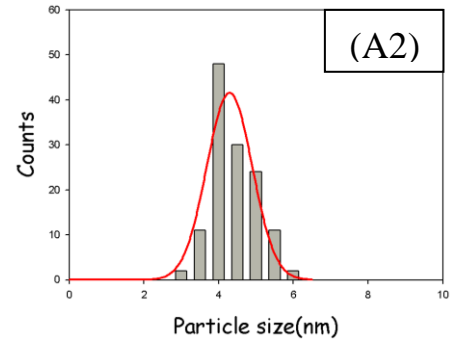
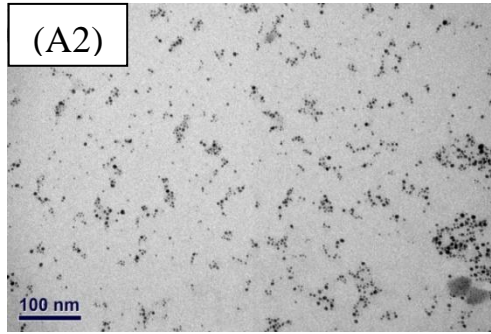
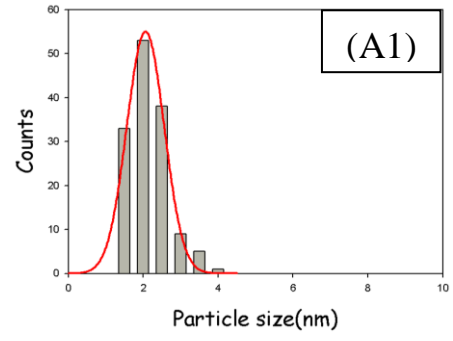
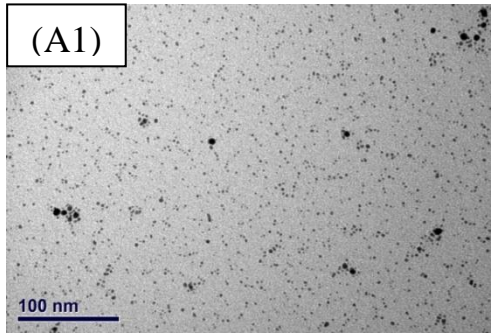


圖 3.10 利用水相技術在不同下製備不同尺度之金奈米粒子 TEM 與粒徑統計圖：(A1~ A5) 分別為 Au- 2 nm, Au- 4 nm, Au- 6 nm, Au- 8 nm, Au- 10 nm。

表 3.3 不同金奈米粒子的粒徑分析數據

THPC-Au	TEM
2 nm	2.01± 0.73 nm
4 nm	4.16± 0.60 nm
6 nm	5.87± 0.74 nm
8 nm	7.57± 0.83 nm
10 nm	11.75± 1.52 nm

3.5 水相條件製備 Fe₃O₄@Au 奈米粒子

由 3.1.1 節與 3.1.2 節之探討確定水熱合成法可以有效製備粒徑均勻且分散性良好的鐵奈米粒子，因此選擇反應條件最佳的條件來製備並合成不同粒徑的與磁鐵礦結合來觀測 Fe₃O₄@Au 的形貌。在 TEM 圖像顯示，鐵粒子表面上接覆許多小的金奈米粒子，可間接證明 Fe₃O₄ 奈米粒子表面是確實有經過 APTMS 表面改質，。

圖 3.11 以不同粒徑金奈米顆粒為核種製備 Fe₃O₄@Au 異核結構的 TEM 圖，其中金奈米顆粒的理論尺度大小分別是 2、4、6、8、10 nm 圖 (C1)~ (C5)。金粒子接附在四氧化三鐵奈米粒子上面時，金粒子仍然保持分散的狀態，其平均粒徑列於表 3.4，與原金奈米粒子之平均粒徑差異不大。表示接附之程序並沒有明顯造成粒子聚集和改變粒

徑。由 TEM 與粒徑統計的觀測，成功的將不同大小的金奈米粒子擔載在四氧化三鐵奈米粒子表面，形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 複合奈米粒子。

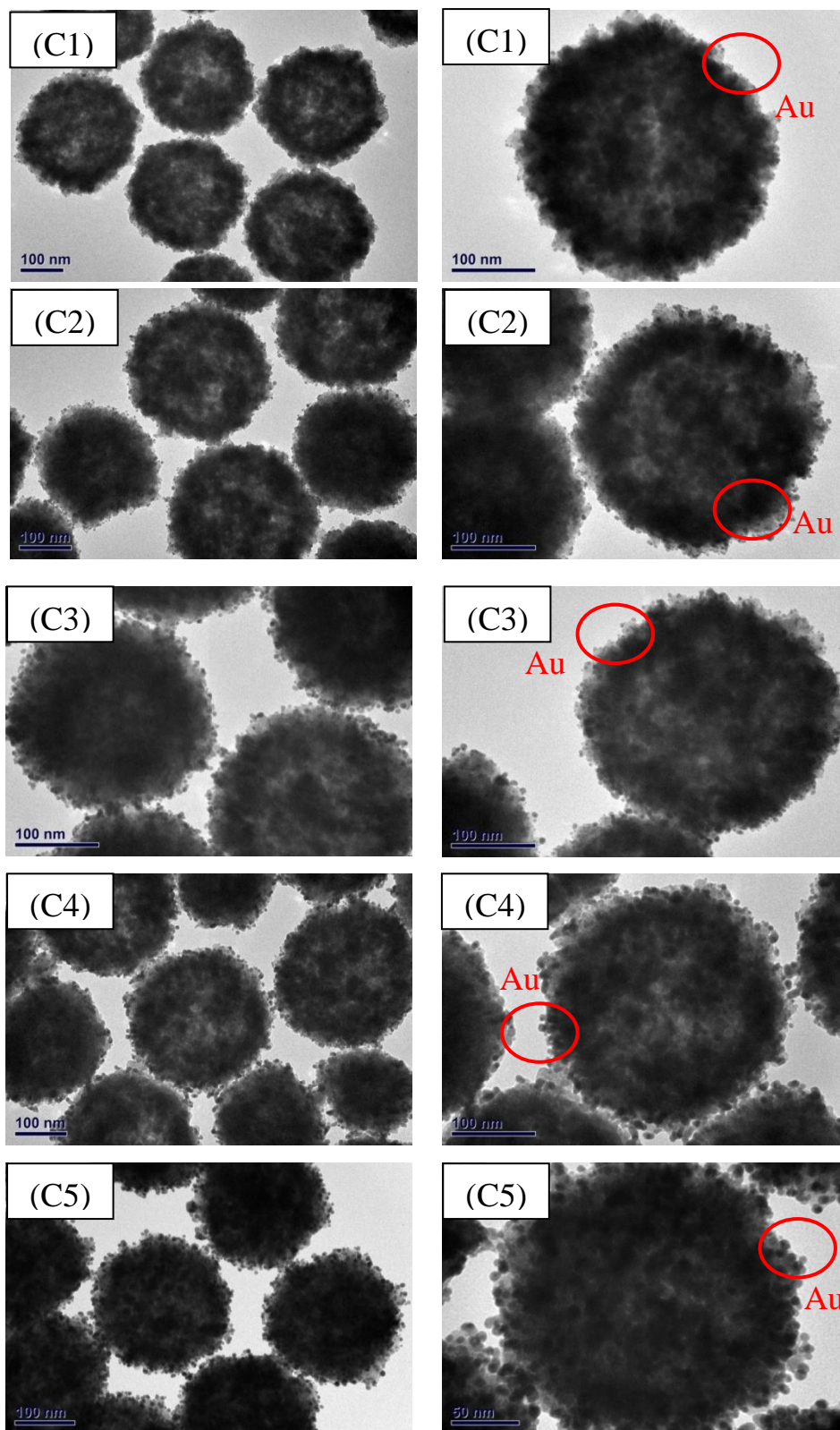


圖 3.11 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ TEM 圖:(C1~ C5)為 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ - 2 nm、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ - 4 nm、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ - 6 nm、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ - 8 nm、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ - 10 nm。

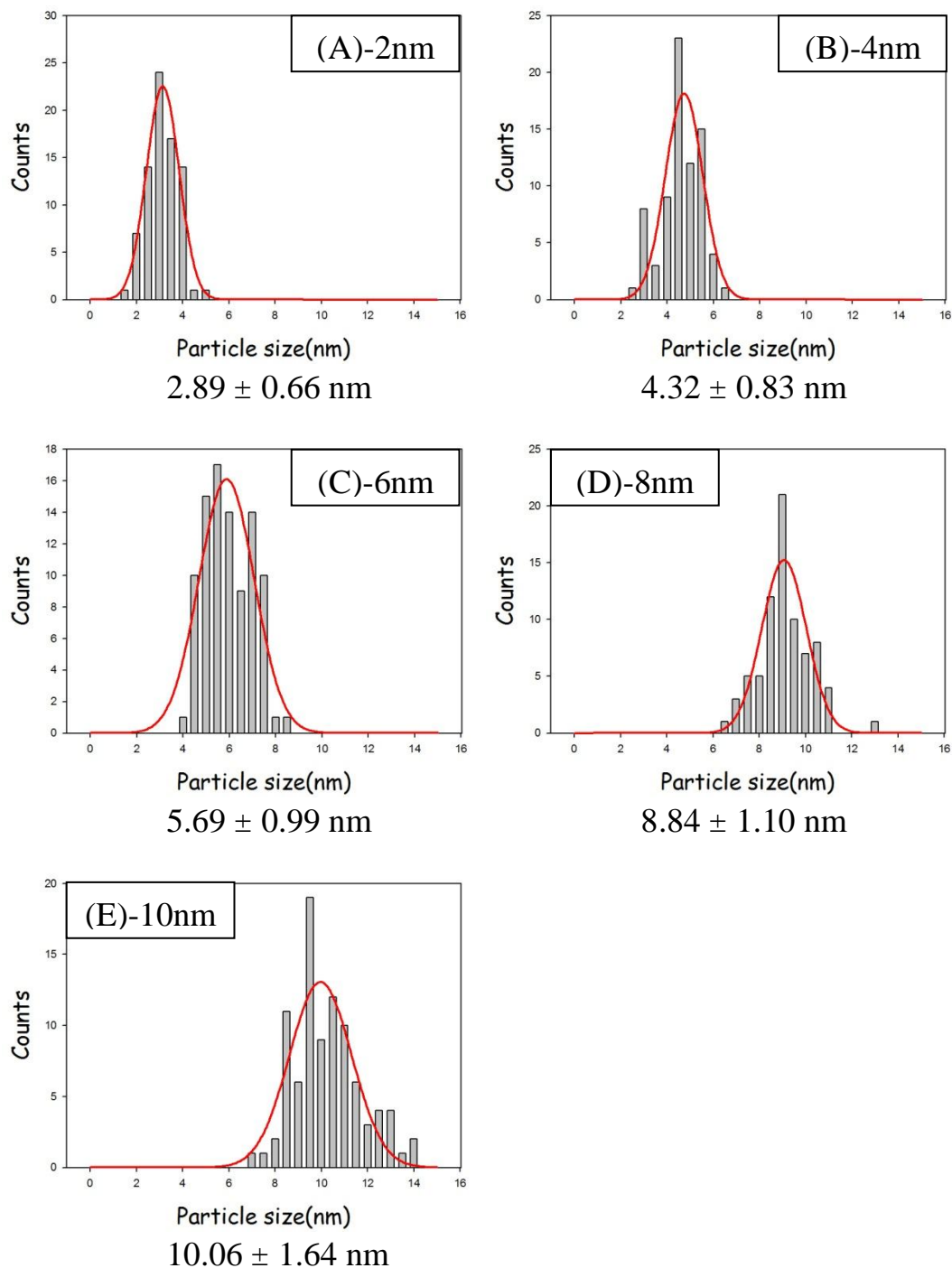


圖 3.12 (A~E)的粒徑分布圖所示為接附不同大小金奈米粒子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 異核結構的粒徑分布圖。

3.6 Fe₃O₄@Au 與 Fe₃O₄ XRD 分析

由3.1.1節之探討，水熱合成中我們改變了不同還原劑濃度，由 TEM 圖來觀測奈米粒子的型態由 XRD 圖譜中我們也可觀察到奈米微粒主要結構型態為何種化合物的晶像結構。

由文獻得之還原劑在無添加的條件下由 XRD 圖譜中可觀察到奈米微粒主要結構型態為 α -Fe₂O₃ (Rhombohedral) 結構，其主要的特徵峰為 α -Fe₂O₃ ($2\theta = 24.13^\circ, 33.14^\circ, 35.59^\circ, 40.83^\circ, 49.42^\circ, 63.93^\circ$) 當還原劑添加之後由 XRD 圖譜中可觀察到奈米微粒主要結構型態為 Fe₃O₄ 結構，其主要的特徵峰 Fe₃O₄ ($2\theta = 18.31^\circ, 30.12^\circ, 35.48^\circ, 37.11^\circ, 43.12^\circ, 53.49^\circ, 57.03^\circ, 62.62^\circ$) 這些特徵峰可由 JCPDS#892801 與 JCPDS#750033 資料庫比對得到結果。圖譜得知在 SC 濃度 2.625 mmol 時，JCPDS 可標記出四氧化三鐵的訊號峰，而三氧化二鐵訊號並無出現在圖譜中，故合成條件中，為了得到具有磁性的四氧化三鐵奈米粒子，我們選擇 SC 濃度 2.625 mmol 作為本次實驗研究的合成條件。

為鑑定製備的磁性奈米級四氧化三鐵 (Fe₃O₄) 與 接附不同大小的金奈米粒子的 Fe₃O₄@Au 核殼奈米粒子之元素組成及晶格型態，其利用 XRD 進行分析。如圖所示，由 JCPDS#040784 資料庫比對 XRD 圖譜中可觀察到金奈米粒子主要的特徵峰 Au ($2\theta = 38.18^\circ$,

44.39°, 64.57°, 77.54°)。由圖譜得知，隨著擔載在四氧化三鐵奈米粒子表面的金奈米粒子粒徑越大，圖譜中金奈米粒子($2\theta = 38.18^\circ$)的半高寬呈現變窄的現象。

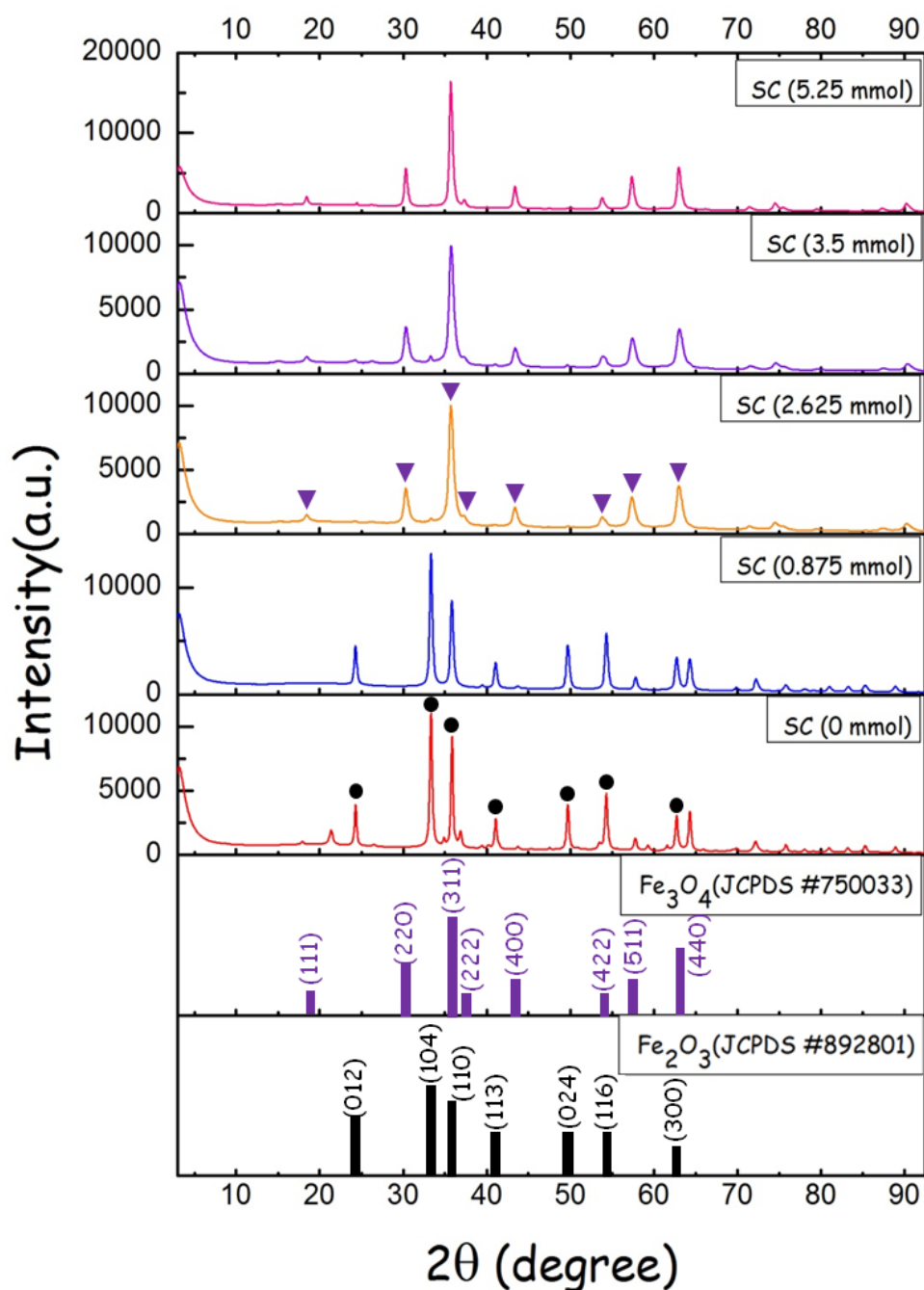


圖 3.13 添加不同量還原劑反應條件的磁性奈米粒子(α - Fe_2O_3 與 Fe_3O_4)之 XRD 訊號圖

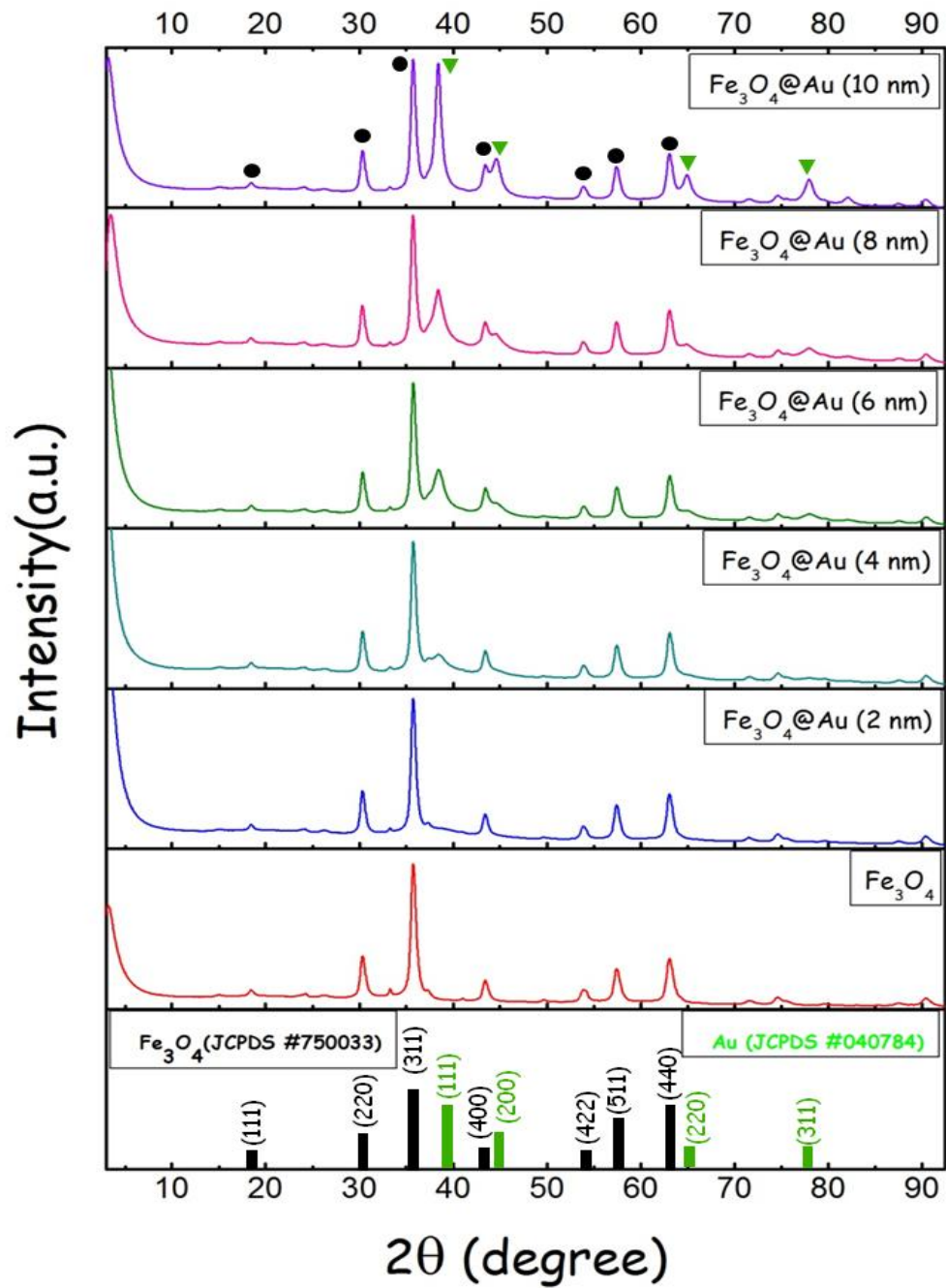


圖 3. 14 磁性奈米粒子和接付金奈米粒子的磁性奈米粒子之 XRD 訊號

圖

然而，接附不同大小的金奈米粒子由 XRD 圖譜中觀察到半高寬逐漸變窄的現象。由計算公式 Debye-Scherrer formula，代入半高寬值可求得金奈米粒子粒徑大小，與 TEM 的粒徑統計比對，於表呈現。其中，因 2nm 大小的金奈米粒子所提供的半高寬訊號不明顯，在數據處理中無法進行分析，其餘大小的金奈米粒子皆可與 TEM 粒徑統計分析進行相比較。

表 3.4 負載不同大小金奈米粒子的 Fe₃O₄@Au

TEM 與 XRD 粒徑分析比較

TEM	XRD (Debye-Scherrer formula)
2.89 ± 0.66 nm	-
4.32 ± 0.83 nm	3.84
5.69 ± 0.99 nm	6.43
8.84 ± 1.10 nm	8.16
10.06 ± 1.64 nm	10.05

3.7 Fe₃O₄@Au 與 Au 光學性質分析

圖 3.15 為利用 UV-Vis 進行金奈米顆粒的光學特性量測結果，由圖分析，2 nm 金奈米顆粒的表面電漿共振波峰位於 500 nm，隨著奈米顆粒尺度的增加，當金奈米顆粒粒徑增加至 10 nm，吸收波長即紅位移至 520 nm，金奈米粒子具有表面電漿共振的特性，其吸收波峰會隨著金奈米顆粒的增加而有紅位移的現象，此光學特性為金奈米顆

粒物化性質。

另外，金奈米粒子是否有接附在鐵奈米粒子的關係可由光學特性得知。當與鐵奈米粒子形成異質結構時，金奈米粒子其表面電漿共振波峰會變寬由圖得知 8 nm 紅位移至 593 nm，10 nm 位移至 600 nm，造成金奈米顆粒 SPR 紅位移且吸收較弱的可能原因主要是因為金奈米顆粒在異質結構中的吸收被磁鐵礦稀釋的影響。

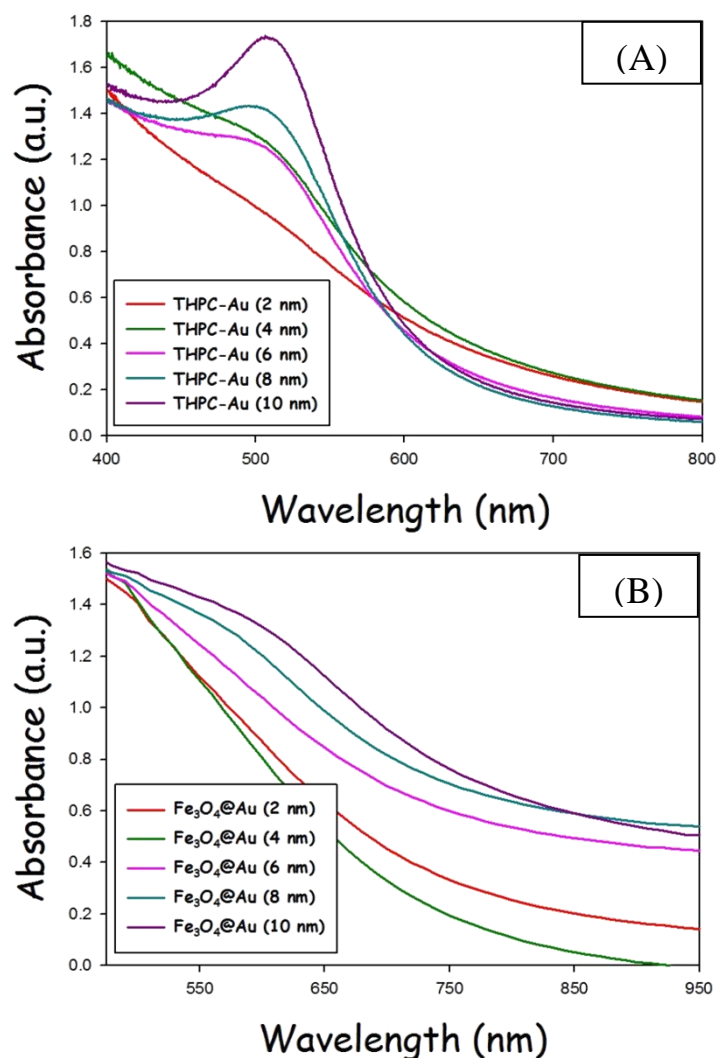


圖 3.15(A) 單純金奈米粒子與 (B) Fe₃O₄@Au 異質結構的 UV-Vis 光譜圖

3.8 選區繞射 Fe_3O_4 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 奈米粒子

圖 (a) 和 (b) 分別為 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 異核結構之 SAED 圖，由繞射環內到外之米勒指數， Fe_3O_4 分別為 (111)、(220)、(311)、(400) 和 (422) 的晶格面。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 由圖中得分別為 (220)、(311)、(111) 和 (311)。利用環狀繞射圖以驗證某種已知晶體之存在與否，由於我們製作之試片為多晶結構，當電子束同時照射於許多晶粒上，繞射圖會呈現環狀之圖形，其原理與 XRD 粉末繞射相同。其式子為：

$$L \lambda = d R$$

其中 R 為底片上繞射環之半徑長度， λ 為電子波長， L 為試片與照相底片之距離，亦為 TEM 攝影機長度，而 d 則為晶面間距。 λ 與 L 為已知參數，接著測出繞射環之半徑 r ，帶入式後可得到晶面間距 d 。再藉由 JCPDS 繞射資料卡逐一比對 d 值，既可判斷是否為該晶體。

Fe_3O_4 在每一個繞射環半徑，分別為 4.77、2.93、2.50、2.09、和 1.61 (Å) 以及接附金奈米粒子(10 nm)的 Fe_3O_4 在每一個繞射環半徑，分別為 2.93、2.56、2.21 和 1.12 (Å)。所有計算出來的結果整理於表 3.5 中，雖然與理論值有點相差異，推測是因為在進行選區電子繞射時是針對較大範圍之樣本進行掃描，並非只是單一顆 Fe_3O_4

粒子，所以實際值與理論值之間就會有所差異。

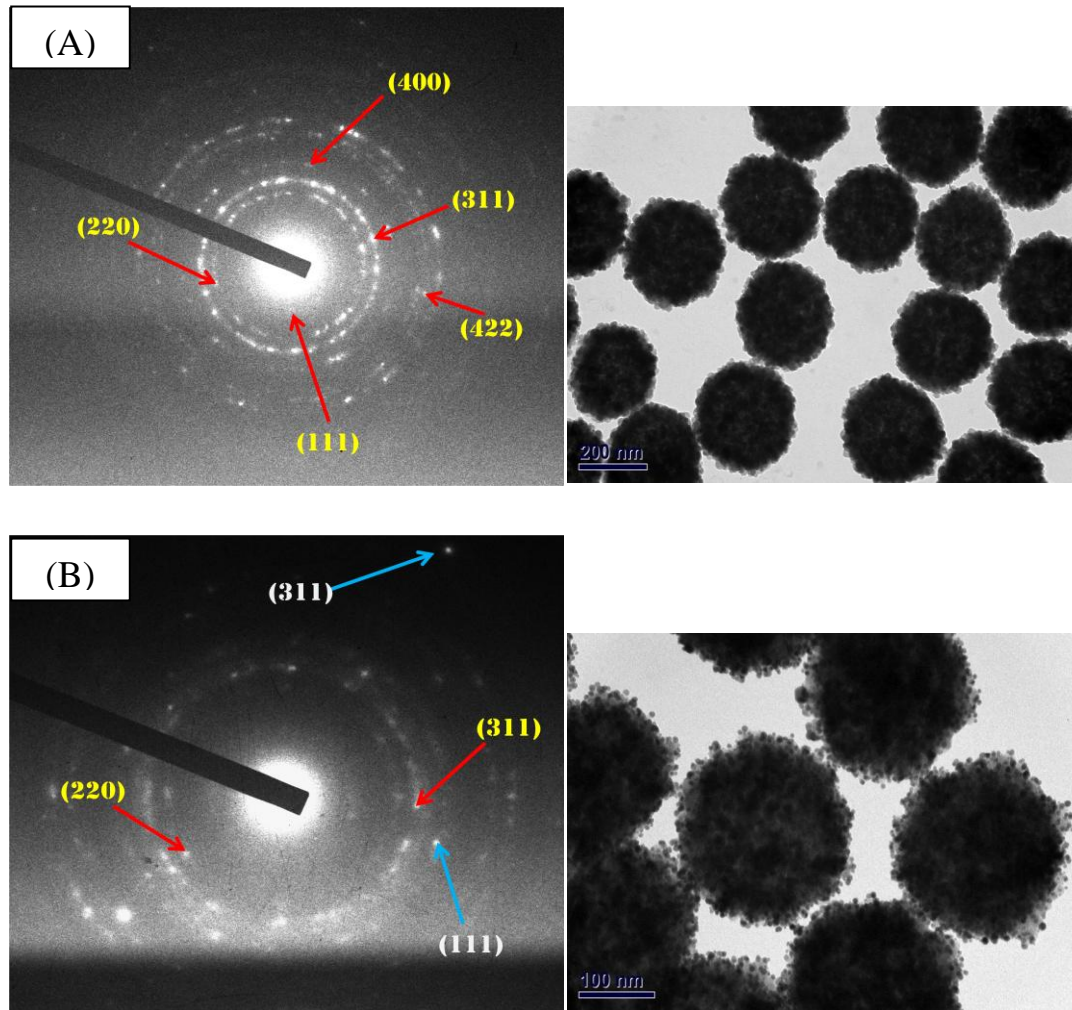


圖3. 16選區電子繞射 (SAED) 與 (TEM) 圖 (a) Fe_3O_4 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$

表3. 5氧化鐵 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 之 SAED 繞射值

		Diffraction ring				
Fe_3O_4 R (\AA) - JCPDS		4.82 ⁽¹¹¹⁾	2.93 ⁽²²⁰⁾	2.49 ⁽³¹¹⁾	2.05 ⁽⁴⁰⁰⁾	1.65 ⁽⁴²²⁾
Fe_3O_4 SAED result-d (hkl) (\AA)		4.77	2.93	2.50	2.09	1.61
Au R (\AA) - JCPDS		2.31 ⁽¹¹¹⁾	1.99 ⁽²⁰⁰⁾	1.37 ⁽²²⁰⁾	1.14 ⁽³¹¹⁾	1.08 ⁽²²²⁾
$\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ SAED result-d (hkl) (\AA)	Fe_3O_4		2.93	2.50		
	Au	2.31			1.12	

3.9 表面積(BET)分析 Fe₃O₄ 奈米粒子

為探討微孔隙體積及奈米微粒之比表面積，利用 BET-N₂ 比表面積分析儀，測定本研究之磁性奈米級四氧化三鐵 (Fe₃O₄)，表3.17 為 Fe₃O₄ 之 BET-N₂ 分析結果，測得其 SSA 為 47.69 m²/g，孔洞體積為 0.152 cm³/g，雖然在量測結果顯示有遲滯曲線的現象，而在 BJH 孔洞分析測量結果並沒有孔洞的數據分部，我們推測是 Fe₃O₄ 粒子與粒子之間的空隙造成遲滯曲線的生成，不過孔洞的有無在本研究並不列入主要探討。下表結果與文獻⁶⁷之結果相似。

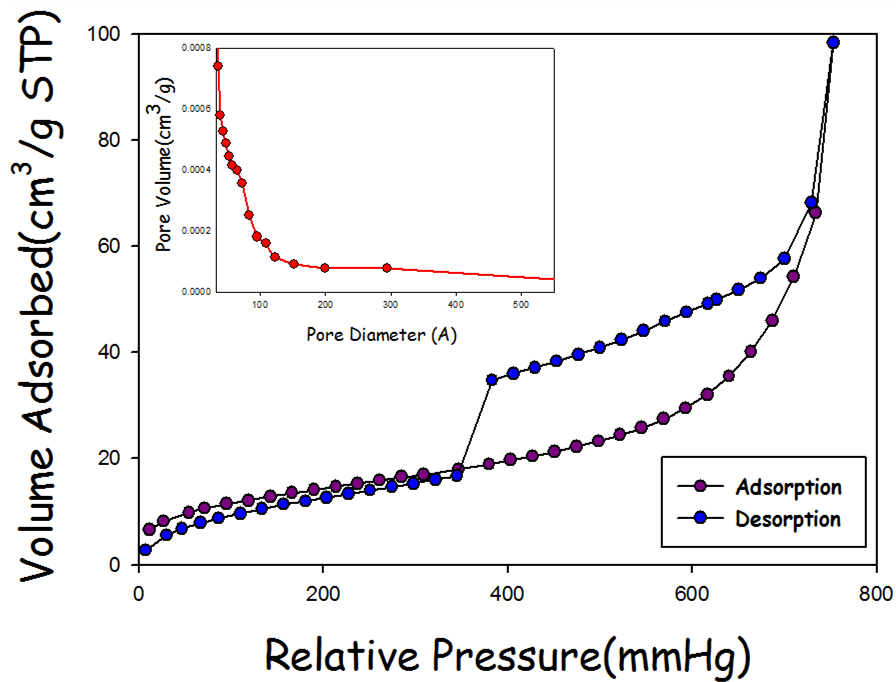


圖 3.17 Fe₃O₄ 的比表面積分析儀分析數據與文獻對照

Sample	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Temp.(K)
Fe ₃ O ₄	47.69	0.152	77.37
⁶⁷ Fe ₃ O ₄	56.7	0.219	77

3.10 磁性分析 Fe_3O_4 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 奈米粒子

圖 3.18 所示為微球型的 Fe_3O_4 與接附不同大小的金奈米粒子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 異核結構的磁滯曲線圖形。此分析是利用超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)來鑑定所製備的磁性奈米微粒，使用的磁場從-60000 gauss 至60000 gauss。由圖可看出兩者都具有極弱的磁滯現象，顯示兩者非常接近超順磁特性。因粒子奈米尺度，磁區為單磁區所造成。其中，微球型的 Fe_3O_4 奈米粒子其飽和磁化量(M_s)為 71.5 emu/g，而磁性奈米粒子接附不同大小金奈米粒子後之飽和磁化量(M_s)分別為 72.1 emu/g (2nm)，69.2 emu/g (4nm)，69.7 emu/g (6nm)，60.7 emu/g (8nm) 和 61.5 emu/g (10nm)。

本研究所製備而得的鐵磁奈米粒子其飽和磁化量低於塊材磁鐵礦(90 emu/g)，但所得到的飽和磁化量值其他用類似方法文獻其數值是相近的。金奈米粒子本身帶有反磁性且擔載磁性奈米粒子後，造成飽和磁化量稍為比原磁性奈米粒子低一些。由於表面改質時表面上帶有胺基的化合物，從 FTIR 圖譜中顯示 $-\text{NH}_2$ 配位體會出現在粒子表面上，而抑制磁矩。如圖 3.18 擔載不同大小金粒子，飽和磁化量的趨勢是下降的，尺寸差異不大時 (2 nm) 並無明顯的現象，在 4 nm 尺寸差距時很明顯的觀測到飽和磁化量之間的差異。

本研究製備之 Fe_3O_4 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 具有超順磁特性，可使用磁性分離輕易達到回收之目的，催化實驗具有回收便利的優點，符合綠色化學的性質，圖 3.19 觀測經由外加磁場分離已接附不同大小的金奈米粒子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ ，即便是擔載不同大小金奈米粒子，在外加磁場的情況下仍保持良好的磁性分離效果。

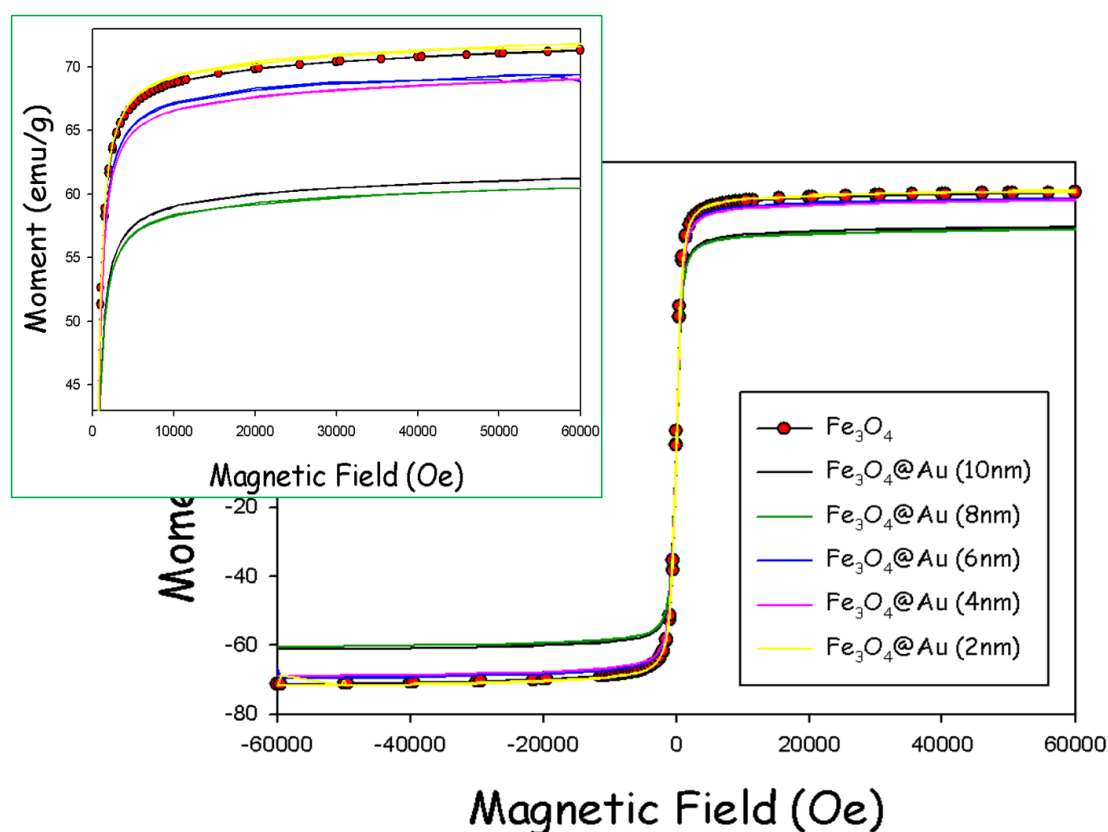
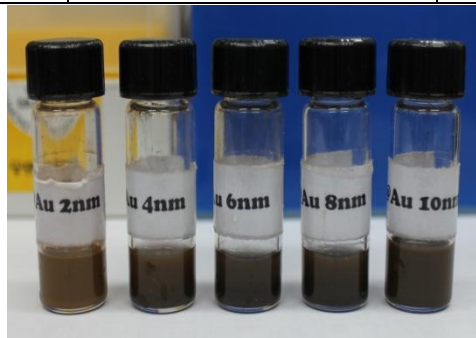


圖 3.18 在 25 °C 下 (A) 磁性奈米粒子 (B) 含有接附 Au (2, 4, 6, 8, 10 nm) 的磁性奈米粒子之磁滯曲線圖形。

表 3. 6 Fe_3O_4 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 的磁性分析結果

Particle	Magnetization (emu/g)	Temperature (°C)
Fe_3O_4	71.5	300K
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ (2 nm)	72.1	300K
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ (4 nm)	69.2	300K
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ (6 nm)	69.7	300K
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ (8 nm)	60.7	300K
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ (10 nm)	61.5	300K



外加磁場 ↓ 磁性分離

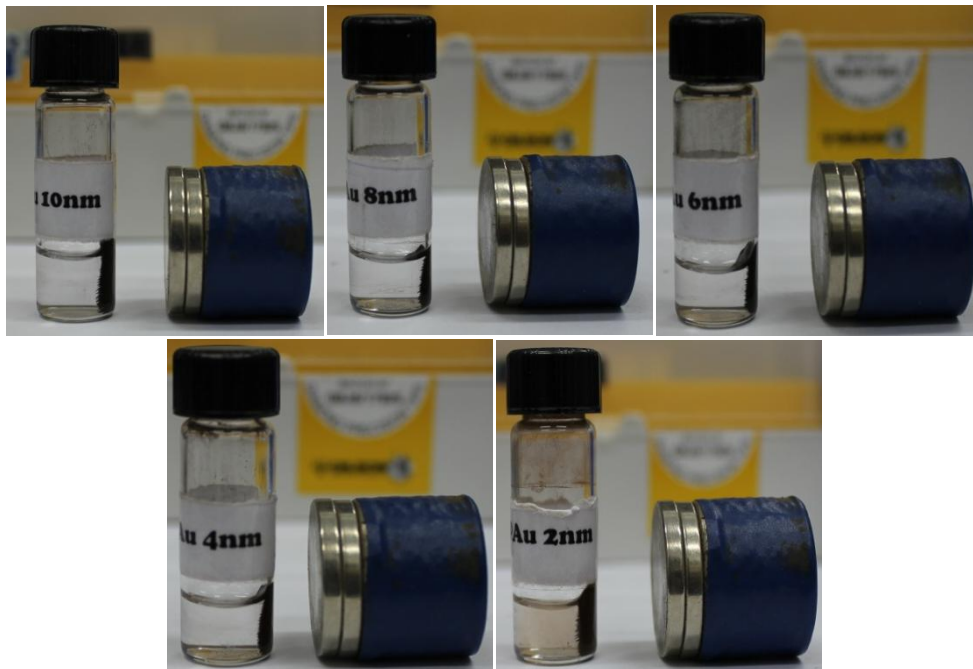


圖 3.19 擔載不同尺寸大小金奈米粒子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 核殼奈米粒子，經由外加磁場分離的示意圖。

第四章 Fe₃O₄@Au 奈米粒子的催化性能

本研究中，以硝基酚還原成胺基酚之試驗分析金奈米粒子的觸媒活性，此氧化還原的催化程序可以電化學機制加以說明，催化反應之示意圖如圖所示。金奈米粒子作為硝基酚離子(氧化劑)與 BH₄⁻(還原劑)之間的電子轉驛站，並且電子會經由金奈米粒子本體傳送。本研究以4-硝基酚作為結合金奈米粒子之磁性奈米載體的催化速率常數分析。當 4-NP 在 NaBH₄ 添加後，溶液顏色由淡黃色轉為深黃色，表示有 4-NP 的離子態生成，其最大吸收峰的位置會由 317 nm 移到 400nm。在沒有觸媒存在下，4-NP 與 BH₄⁻ 並不會有還原反應發生，然而加入結合金奈米粒子之磁性奈米載體，其溶液顏色明顯變淡，最後變為澄清透明，表示 4-NP 已被還原成4-胺基酚（4-AP）。

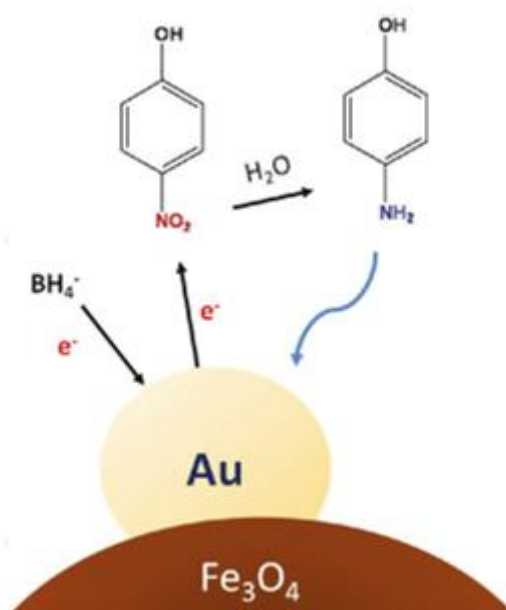


圖4.1金奈米粒子催化還原硝基酚之示意圖

本研究先以紫外可見吸收光譜 (UV-vis) 即時量測硝基酚濃度的變化。圖為4-硝基苯酚在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 異質結構催化下，吸收波峰隨時間變化情形，對4-硝基酚而言，原吸收波峰在 317 nm，當 4-NP 在 NaBH_4 添加後，溶液顏色由淡黃色轉為深黃色，表示有 4-NP 的離子態生成，其最大吸收峰的位置會由 317 nm 移到 400nm。在沒有觸媒存在下，4-NP 與 BH_4^- 並不會有還原反應發生，然而加入結合金奈米粒子之磁性奈米載體，其溶液顏色明顯變淡，紫外可見光譜中 400 nm 處的吸收峰逐漸降低，而4-胺基苯酚可在 295 nm 處生成明顯的特徵吸收。最後變為澄清透明，表示 4-NP 已被還原成 4-AP。

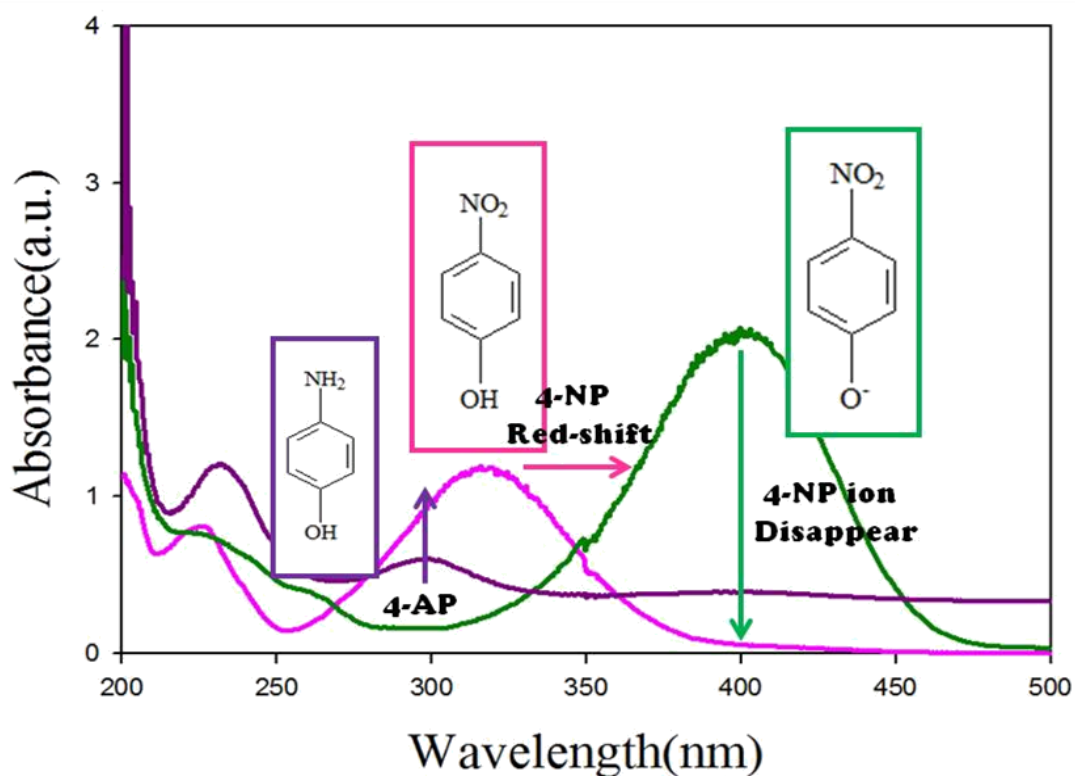


圖4.2催化還原硝基酚之 UV-Vis 示意圖

4.1 接附載體奈米結構與單純奈米粒子的反應速率分析

圖光譜記錄的間隔為 0.5 sec，採用不同大小的純 Au 奈米粒子 (2、4、6、8、10 nm) 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 複合奈米結構催化 4-NP 還原反應過程中的紫外可見光譜峰逐漸增強，表明4-硝基苯酚開始向4-氨基苯酚轉變。圖和 的對比實驗中加入到反應溶液中催化劑中 Au 的量相同。不同大小的純 Au 奈米粒子與 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 負載型催化劑體系，4-硝基苯酚的吸收波峰隨時間變化情形，作動力學數據分析。由下表，單純的金屬催化劑相比負載載體上的貴金屬催化劑具有更高的催化活性。

此外，由下圖的動力學圖譜可清楚的在波長 225 nm、243 nm、280 nm 和 312 nm 位置，顯示反應中所生成的 4-AP 產物。在加入催化劑進行反應後，波長 312 nm 位置的 4-AP 產物生成訊號現象也可反映此反應的效能與速率現象。圖 A1 與 A2 為接負載體(2 nm 與 10 nm)的催化劑而B1與B2為單純金奈米催化粒子(2 nm 與 10 nm)，在相同時間、反應濃度條件下顯示單純金奈米粒子的 4-AP 產物生成訊號相當高，此現象也可間接判斷此反應的速率現象與催化的能力比較。

為瞭解硝基酚化合物在 Au 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 催化劑存在環境中的反應速率，利用擬一級動力學(pseudo-first-order kinetics)來評估

與計算硝基酚化合物進行還原反應的速率常數。實驗中，由於硼氫化鈉的濃度(1M)遠高於硝基酚類(10^{-2} M)，故在反應時間內可視為常數。4-硝基酚在時間 t 內的濃度記為 C_t ，初始濃度($t=0$) 標為 C_0 ，由 $\ln(C_t / C_0)$ 對時間的線性關係圖即可求出硝基酚類化合物的擬一階反應速率常數值(k_{obs})。

$$\frac{dC_{NP}}{dt} = -k_{obs} C_{NP} \quad \ln C_t / C_0 = -k_{obs} t$$

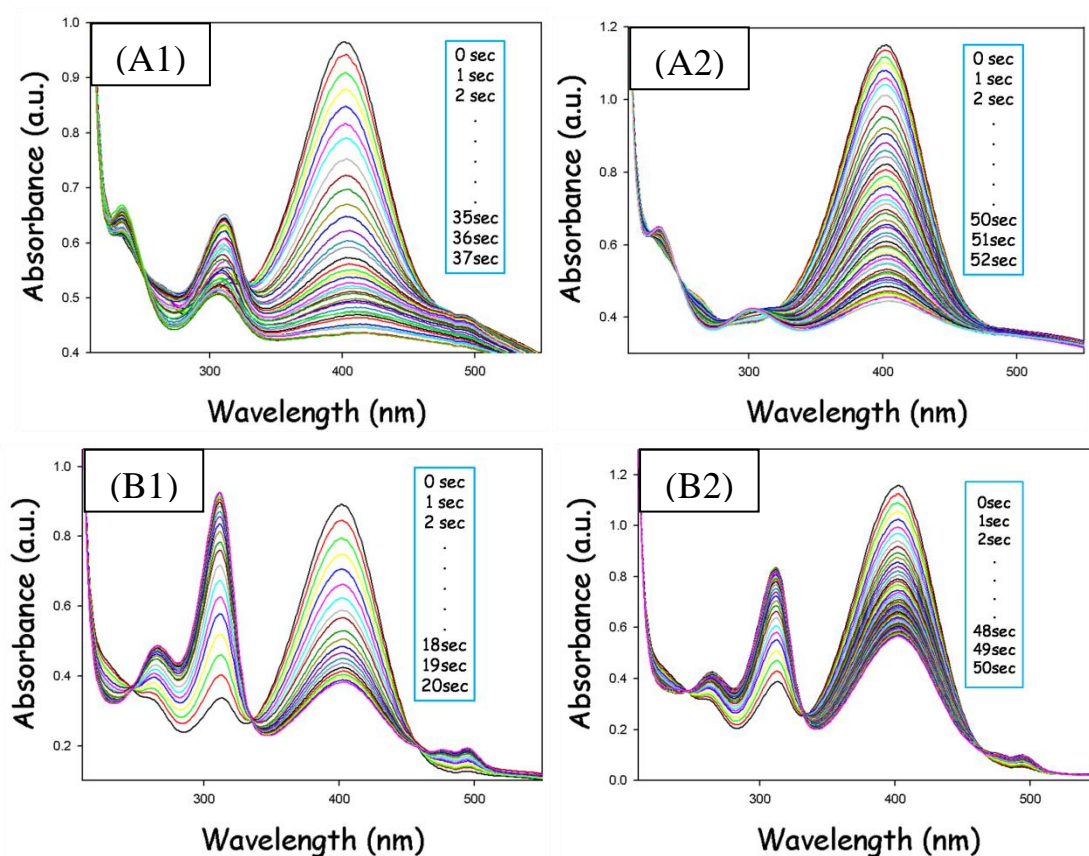


圖4. 3 $Fe_3O_4@Au$ 與金粒子4-硝基苯酚反應動力學圖譜(A1) $Fe_3O_4@Au-2nm$ (A2) $Fe_3O_4@Au-10 nm$ (B1) $Au-2 nm$ (B2) $Au-10 nm$

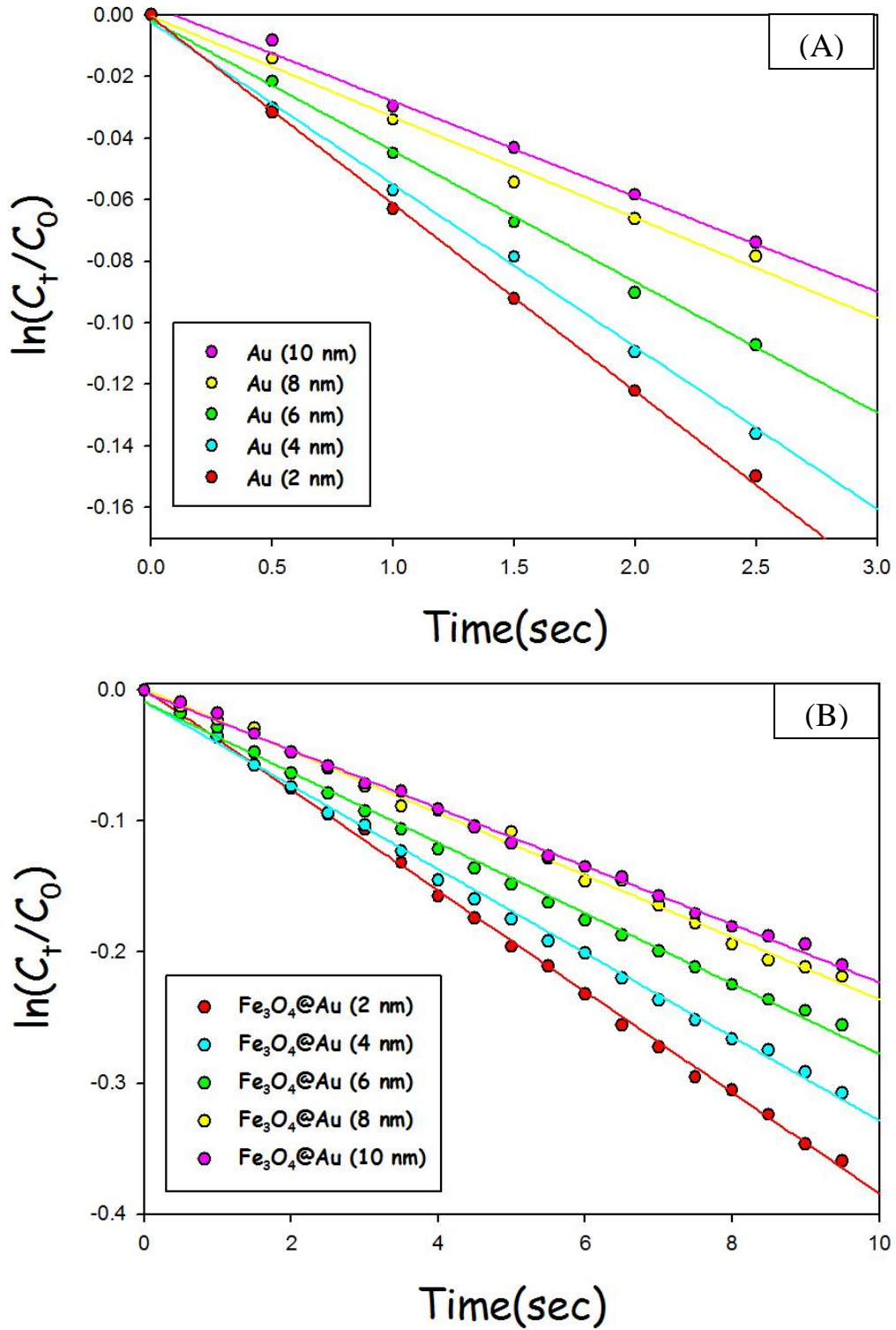


圖 4.4 在室溫下，(A)單純金觸媒(B)擔載不同粒徑的金奈米粒子的

$\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 對 4-NP 還原速率的影響；以 $\ln A$ 對 t 做圖

將所求得的 k 值與粒徑大小(表 4.1)作圖，得知在單純金奈米粒子與擔載在四氧化三鐵奈米粒子的金奈米粒子其 k 值隨著粒徑的增加而降低，由於奈米粒子的特性-表面效應，隨著粒徑越小，所提供的表面積越大，表面積越大所提供的催化活性位置也越多，在催化效率也隨之提高。數據中得知單純金奈米粒子 k 值高於擔載型的金奈米粒子，由於擔載型金奈米粒子提供了部分的表面積吸附於載體表面上，在同樣催化反應條件中，單純金奈米粒子提供的表面積大於擔載型的金奈米粒子，導致兩者反應速率常數之間的差異，因此證實觸媒的反應速率與表面積有絕對關係。

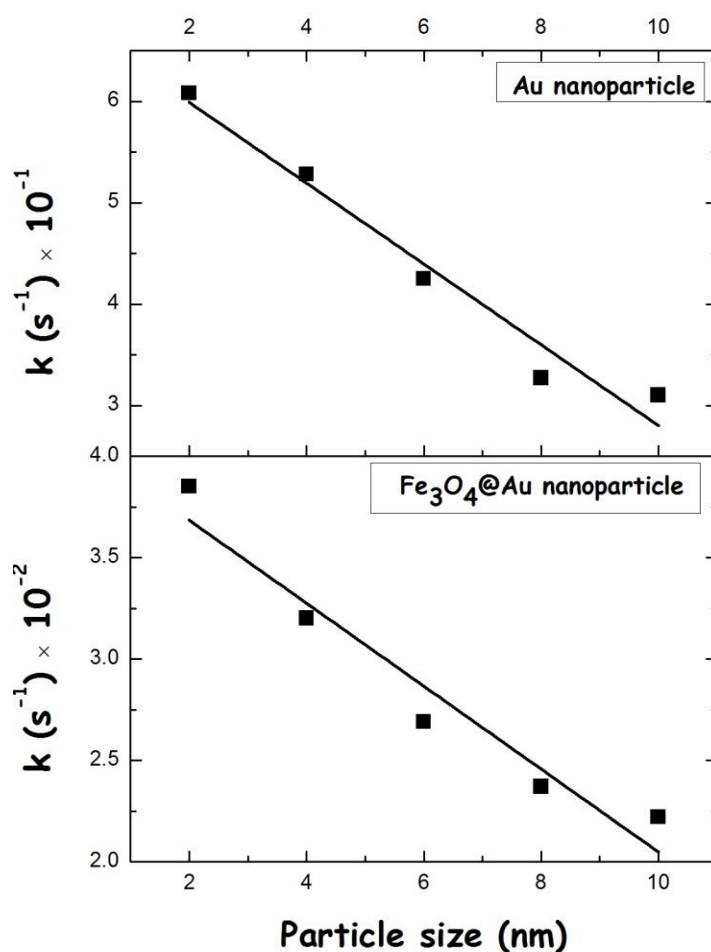


圖 4.5 比較接附載體金觸媒與單純金觸媒粒徑大小對反應速率常數

(k)做圖

表4.1載體(Fe₃O₄@Au)與無載體(Au)觸媒對 4-NP 反應速率數值

[4-NP]= 取10μl 濃度(10⁻² M)、[BH₄⁻]= 取200μl 濃度(1 M)

Sample	K (×10⁻²) (S⁻¹) Fe₃O₄@Au	K (×10⁻¹) (S⁻¹) Au
2 nm	3.85	3.10
4 nm	3.20	3.27
6 nm	2.69	4.25
8 nm	2.37	5.28
10 nm	2.22	6.08

4.2 改變催化劑劑量的反應速率分析

圖(A 與 B)為使用接附載體與單純金奈米粒子不同的觸媒使用量對 4-NP 還原速率的影響，隨著觸媒的量增加，4-NP 的還原速率也會增加，並以擬一階動力學進行分析，發現可得到很好的線性關係，表示結合金奈米粒子之磁性奈米載體還原 4-NP 之催化反應會遵循擬一級動力方程式，其擬一級速率常數於表 4.2。由圖 4.8 得知隨著催化劑量增加，k 值呈線性的成長。由於催化劑量增加，提供的表面積也越大，進而提高反應速率。

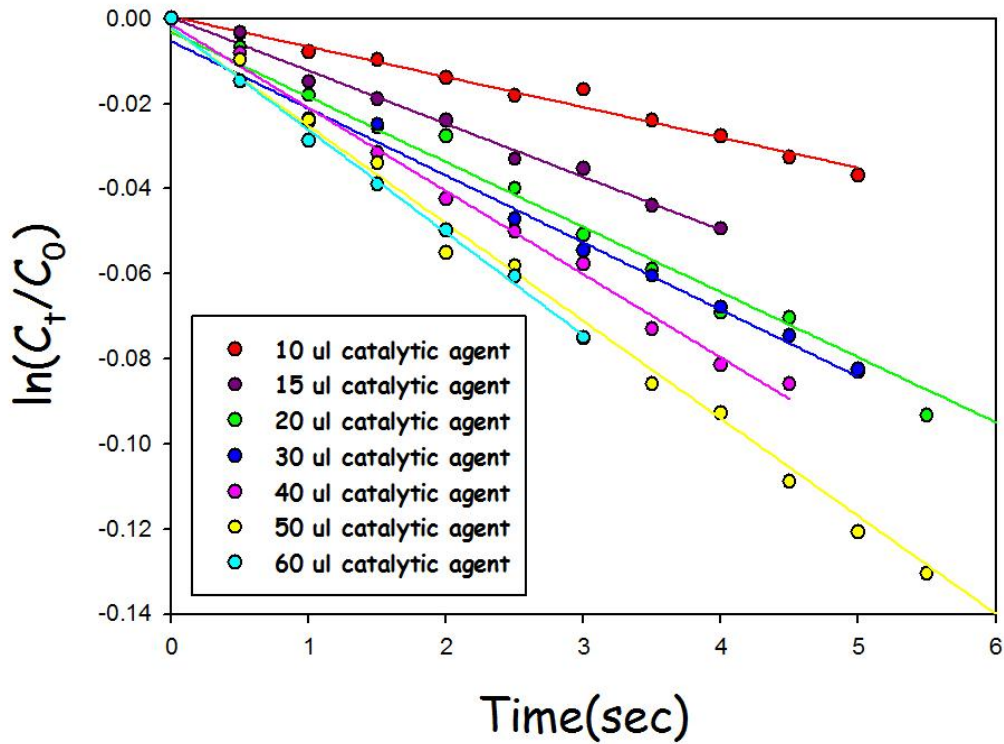


圖4.6 不同的觸媒使用量($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au-10nm}$)對 4-NP 還原速率的影響；以 $\ln A$ 對 t 做圖

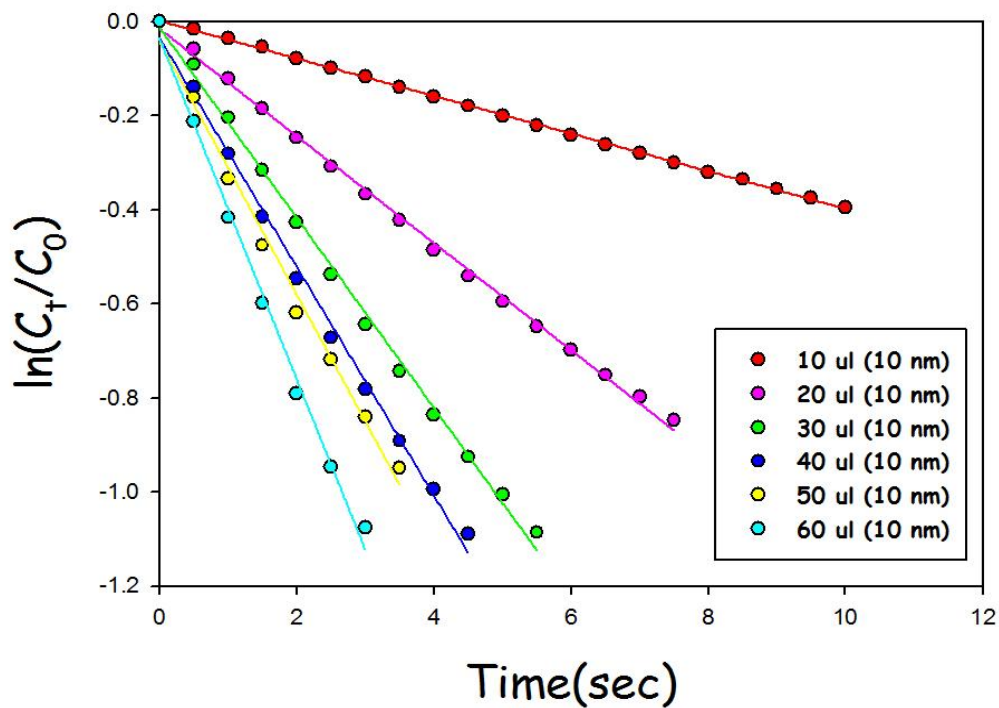


圖4.7 不同的觸媒使用量(Au-10 nm)對 4-NP 還原速率的影響；以 $\ln A$ 對 t 做圖

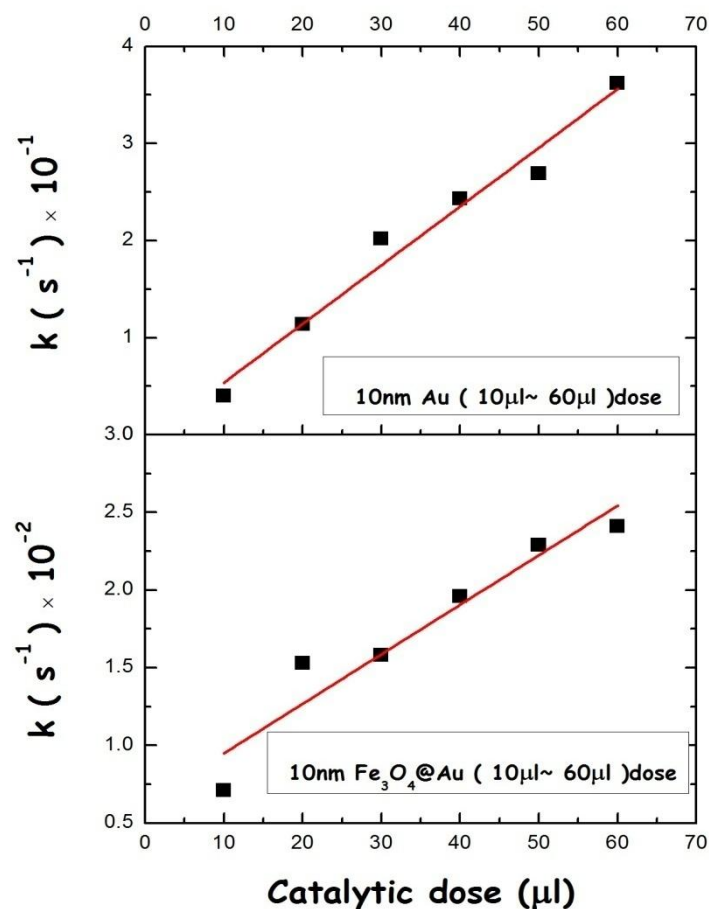


圖4.8 比較接附載體觸媒與單純金觸媒使用量(μl)對反應速率常數(k)做圖

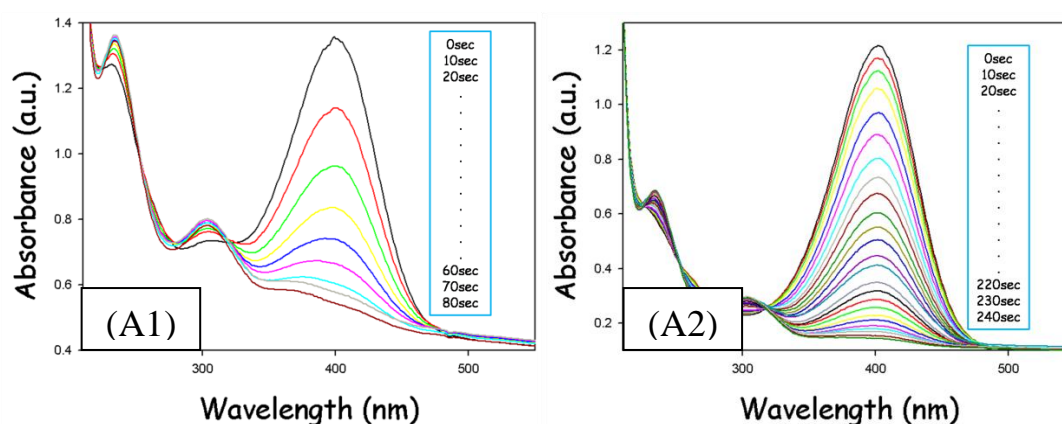
表4.2不同的觸媒使用量對 4-NP 反應速率的數值

[4-NP]= 取10μl 濃度(10^{-2} M)、[BH₄⁻]= 取200μl 濃度(1 M)

Dose(μl)	$K (\times 10^{-2}) (S^{-1})$ Fe ₃ O ₄ @Au-10nm	$K (\times 10^{-1}) (S^{-1})$ Au-10nm
10	0.71	0.399
20	1.53	1.138
30	1.58	2.02
40	1.96	2.43
50	2.29	2.69
60	2.41	3.62

4.3 觸媒回收使用次數探討

本研究製備之結合金奈米粒子之磁性奈米載體已證實對硝基酚具有催化還原的能力，為了證明此觸媒材料可重複使用，我們將催化還原後之觸媒以外加磁場回收，再以去離子水清洗 3 次，之後繼續進行硝基酚的催化還原反應。本研究所製備的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 異核結構同時具有催化和磁學性質，因此可以很容易地在催化還原反應後，利用外部磁鐵加以回收。由圖 4.9 可清楚看到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ (10 nm) 第一周期與第五周期的動力學圖譜，由此現象得知此奈米粒催化劑可以成功地回收被重複被使用於硝基酚類化合物的還原降解反應至少 5 連續週期，且其對硝基酚的催化效率均能穩定維持在 100% 左右。在實際的應用上，由於磁鐵礦的磁力回收性質，因此可在反應完成後，利用磁鐵將 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 奈米催化劑迅速地從水溶液中回收（圖 4.9），並再次分散至水溶液中進行下一個催化循環，以達到回收再利用之綠色科技目的。



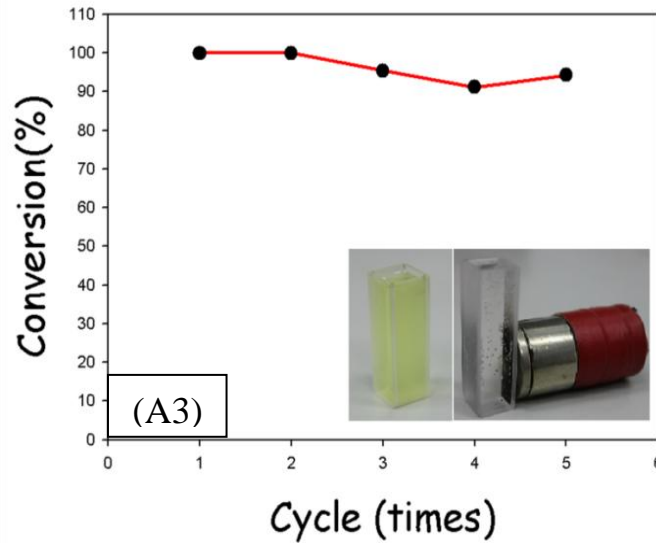


圖 4.9 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au(10\text{nm})$ 4-硝基苯酚催化反應回收次數動力學圖

(A1) recycle 1 (A2) recycle 5 (A3) 為 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 之轉換效率。

4.4 觸媒使用次數穩定性評估

在回收利用過程中， $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 奈米觸媒催化劑對硝基酚類化合物能維持5次以上100%的回收效率，但催化反應完全的時間也隨之增加，說明其反應速率隨使用週期的增加而略微降低。下表所示為 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au(10\text{nm})$ 於催化還原硝基酚之 Recycle 次數與 4-NP 還原速率的關係，經重複使用後，還原硝基酚類的速率常數會由 0.0293 sec^{-1} 下降至第五次回收的 0.0101 sec^{-1} ，說明結合金奈米粒子之磁性奈米載體在重複催化反應5次後，仍維持不錯的觸媒活性，表示觸媒載體在催化反應與分離過程中，造成損失與發生凝聚的情形較低，也表示穩定的金奈米粒子的失活或中毒現象低。

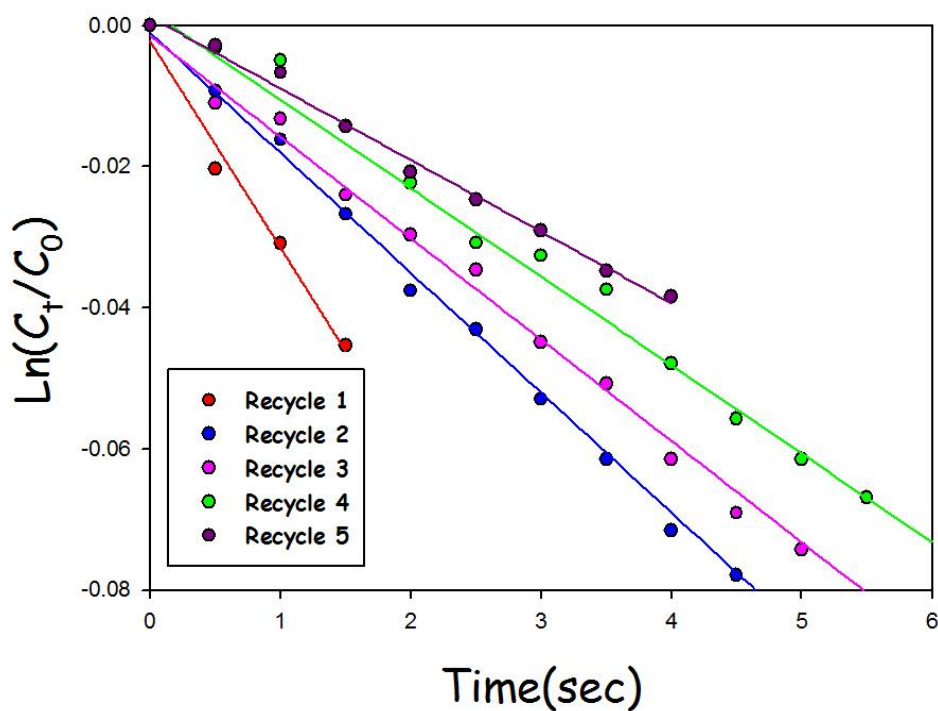


圖4. 10回收次數(Fe₃O₄@Au -10 nm)對 4-NP 還原速率的影響；以 ln A 對 t 做圖

表4. 3回收次數對 4-NP 反應速率的數值

[4-NP] = 取10 μ l 濃度(10⁻² M)、[BH₄⁻] = 取200 μ l 濃度(1 M)

Recycle number	K ($\times 10^{-2}$) (S⁻¹) Fe₃O₄@Au-10nm
Recycle 1	2.93
Recycle 2	1.70
Recycle 3	1.44
Recycle 4	1.25
Recycle 5	1.01

由文獻⁶⁸解釋得知此反應速率常數的下降原因為還原硝基酚的產物—胺基酚。胺基酚結構中的胺基(—NH₂)與金奈米顆粒表面具有相當優異的吸附能力，所以當硝基酚被轉換為胺基酚時，胺基酚即會吸附到 Fe₃O₄@Au 奈米粒子的表面上，進而降低金奈米顆粒表面的反應位址。

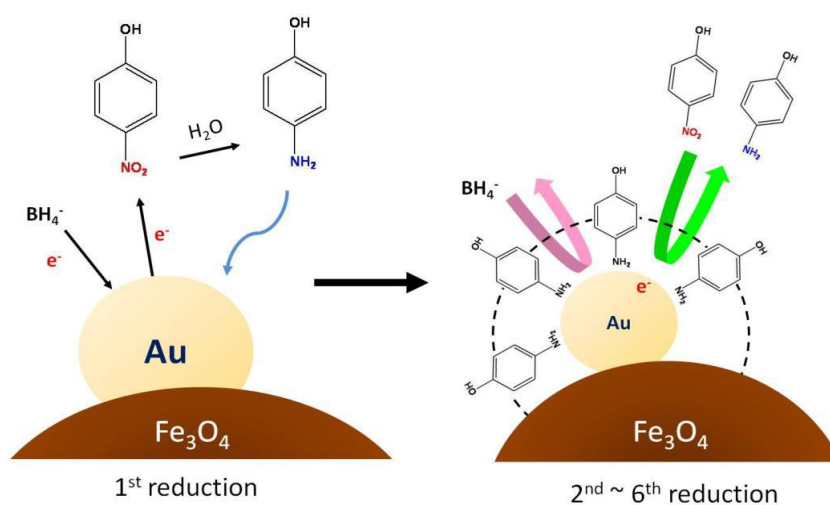


圖 4.11 文獻提出 Fe₃O₄@Au 參與硼氫化鈉還原硝基酚的催化機制

68。

4.5 表面拉曼增顯探討

表面增強拉曼散射 (Surface-enhanced Raman Scattering , SERS) 主要是奈米尺度的粗糙表面或顆粒所具有的光學增強現象，它可以將吸附在材料表面的分子的拉曼信號放大，因此在探測器的應用和單分子檢測方面有巨大的發展潛力⁶⁹⁻⁷³。本研究分析了 Fe₃O₄@Au 的表面增強拉曼散射對其作另一方向的應用端。

以奈米金屬金顆粒作為觸媒我們觀察到部份分子的拉曼散射光譜可產生巨大的增強效應。本實驗觀察對硫醇苯甲酸(4-MBA) : 4-Mercatobenzoic acid (1M) 濃度溶液裡添加不同大小的金奈米粒子 Fe₃O₄@Au 複合載體奈米粒子的表面增強拉曼散射 (Surface Enhanced Raman Scattering , SERS) 訊號強度的變化。

4-MBA 分子加入 Fe₃O₄@Au 溶液(分散於乙醇溶液) 時，會以硫醇與載體表面上的金奈米粒子形成硫金鍵。由於硫金鍵為共價鍵，鍵能約 45 KJ/mol，可確使 4-MBA 接上金奈米粒子的表面。4-MBA 分子含有苯環，苯環共振所提供較大的電子密度，因此利用拉曼光譜測量時會有較明顯的訊號。



實驗顯示，Fe₃O₄@Au 對 4-MBA 分子的振動模態^{74,75} 其中 1183.7 cm⁻¹ 為 ν_{CC} 的對稱伸縮振動，1285.9 cm⁻¹ 為 ν_{sCH} 的剪式

振動，而訊號最明顯的 1073.7cm^{-1} 與 1596.5cm^{-1} 為苯環的對稱伸縮振動 (ν_s Aromatic ring)，在 551.2cm^{-1} 與 628.3cm^{-1} 為四氧化三鐵所提供的拉曼訊號，實驗主要觀測訊號峰。

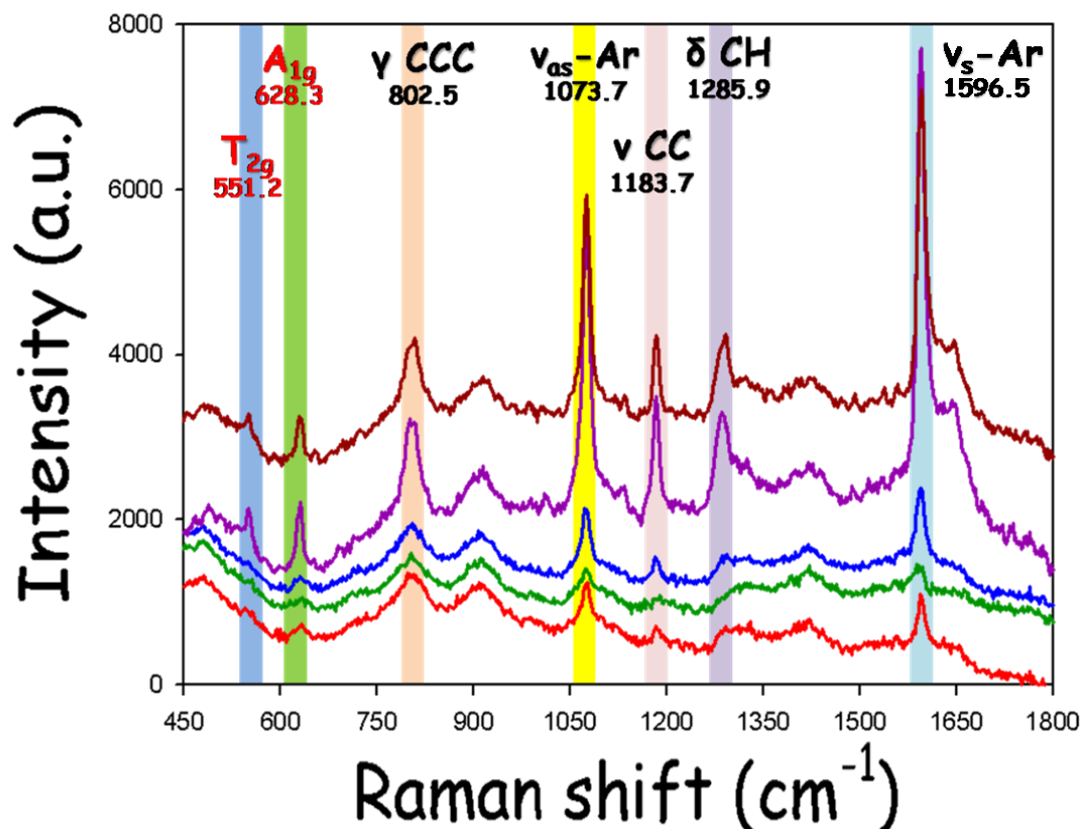


圖 4. 12 擔載不同粒徑金奈米粒子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 為 SERS 基質，測量 4-MBA(1M) 的 SERS 圖譜

要確定一種基底的增強能力，就必須計算出吸附在粒子表面上的分子吸附信號的表面增強因子。普遍的方法是採用吸附分子的 SERS 信號與拉曼信號的比值作為增強因子大小的衡量依據。SERS 的增強因子 (Enhancement factor) 定義為：

$$e_{EF} = \frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} \times \frac{C_{SERS}}{C_{Raman}}$$

I_{SERS} : 目標分子的 SERS 訊號強度 ; I_{Raman} : 目標分子的 Raman 訊號強度
 C_{SERS} : 目標分子在 SERS 的濃度 ; C_{Raman} : 目標分子在 Raman 的濃度

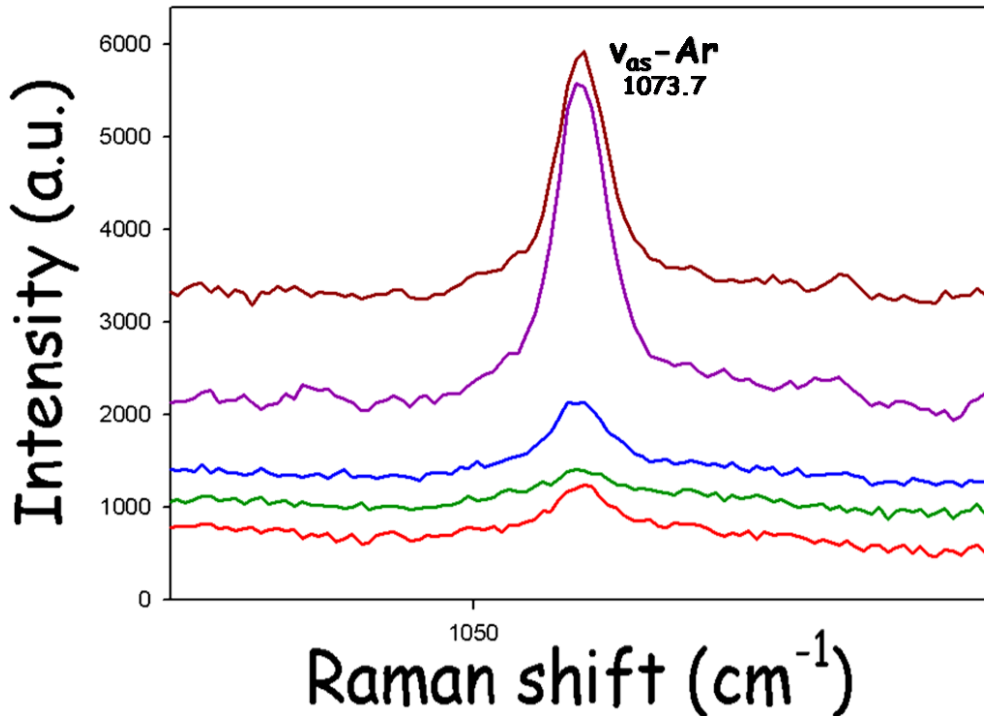


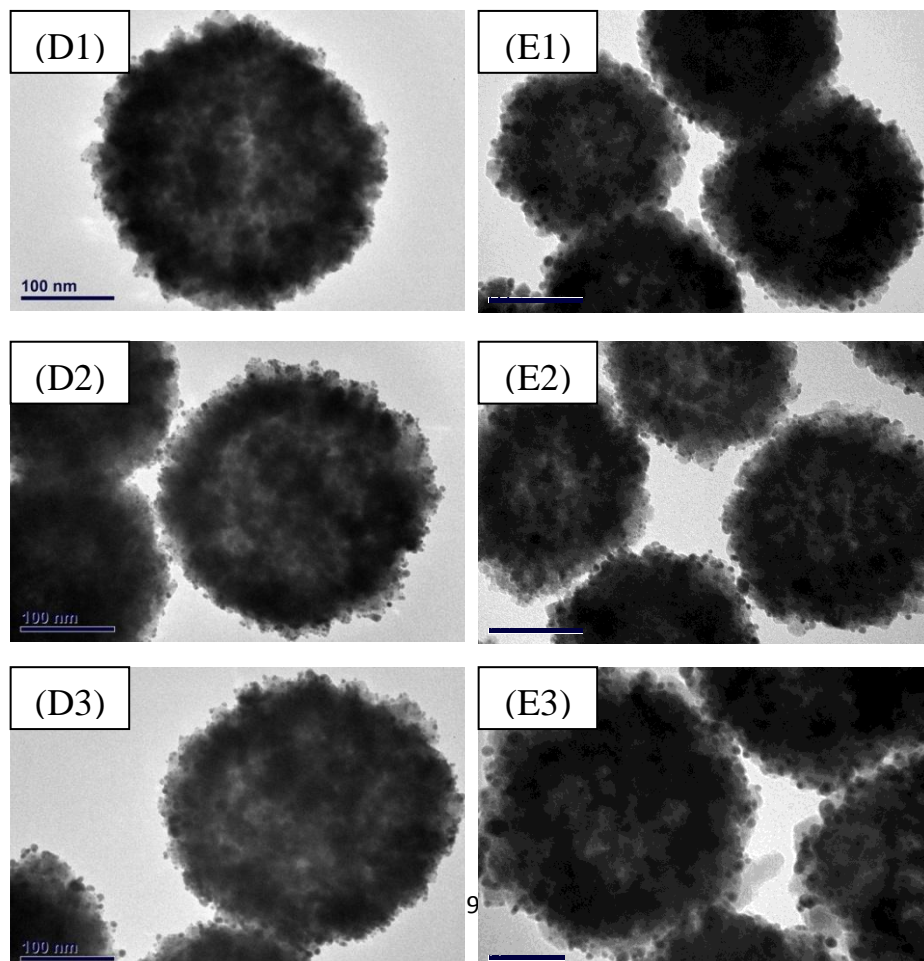
圖 4.13 為(圖 3.11) 接覆不同粒徑金奈米粒子的 $Fe_3O_4@Au$ 為 SERS 基質的 SERS 圖譜，取 1073.7 cm^{-1} 進行積分面積的放大圖譜。

數據分析中我們採取計算積分面積做定性的增強因子大小的判斷，以 1073.7 cm^{-1} 的訊號峰面積為探討訊號增強倍率的 I_{Raman} 。由圖 4.12 分析得知 $Fe_3O_4@Au$ (2, 4, 6, 8, 10 nm) 積分面積分別為 $6.92 \times 10^3\text{ a.u.}$, $5.12 \times 10^3\text{ a.u.}$, $1.08 \times 10^4\text{ a.u.}$, $3.87 \times 10^4\text{ a.u.}$, $3.30 \times 10^4\text{ a.u.}$, 數據中呈現隨著粒徑的增加，積分面積也線性的增加。

金屬奈米粒子作為 SERS 基底的必要條件是加入到粒子溶液中

的分子被吸附後，能引起一定程度的凝聚⁷⁶，這種凝聚可由紫外吸收光譜或 TEM, SEM 來判斷。雖然 SERS 有不少的優點，然而也有一些缺點。加入分析的分子後形成易沉降的聚集體，與實驗的初始條件中的顆粒大小、形狀、表面形貌等很難一致，導致奈米膠體溶液的聚集程度難以控制，因而拉曼信號的再現性差，難以進行不同光譜之間的比較。

本實驗透過 TEM 技術探討奈米金顆粒的尺寸大小或分佈情況，由圖 3.11(D1~D5)與圖 4.14(E1~E5)比較，發現四氧化三鐵載體表面的金奈米粒子皆有聚集的現象，以 2 nm 大小的聚集較嚴重，由於粒徑小，表面能大，不穩定的主因，造成表面增顯效應現象較 4 nm 大。



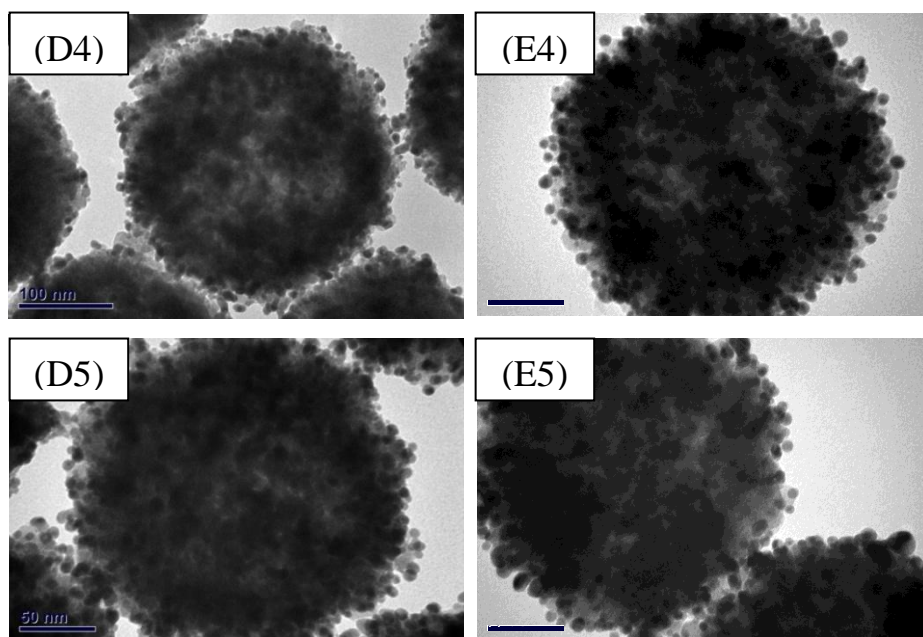


圖 4. 14 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 吸附 4-MBA 反應前(D1~ D5) 吸附 4-MBA 反應後(E1~ E5)的 TEM 圖分別為 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ - 2 nm, 4 nm, 6 nm, 8 nm, 10 nm。

利用四氧化三鐵載體表面的金奈米粒子來增強 4-MBA 分子之拉曼散射訊號，圖譜中觀測到鐵的 A_{1g} 與 T_{2g} 拉曼訊號⁷⁷，並且在 $750\text{ cm}^{-1} \sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 觀測到4-MBA的5種振動模態訊號峰。隨著粒徑的增加訊號增顯的現象^{78, 79}明顯的在圖譜中觀察到，在 8nm 與 10 nm 粒徑下具有較佳的增顯效果。

第五章 結論

研究的主要目的在於藉由金與磁鐵礦奈米材料的製備與合成，配製成具有高催化特性及回收再利用的多功能性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 異核結構奈米複合材料，並將之應用於水相環境中進行有機污染物催化處理，同時探討此奈米材料的催化與回收再利用特性。

研究成功地利用水熱合成法進行四氧化三鐵奈米粒子得的合成，並進行最佳條件的實驗研究，於 2.3.1 章節陳述。實驗合成出團簇型結構的的鐵奈米粒子，平均粒徑約為 220 nm。本研究在合成上改變金奈米粒子的尺寸與四氧化三鐵粒子接覆，可得到接覆不同大小金奈米粒子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 異核結構。經由四氧化三鐵的結合，而導致表面電漿共振會有紅位移現象產生，在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 飽和磁化量方面，可由擔載 10 nm 金奈米粒子的 61.5 emu/g，增加至 2 nm 的 71.5 emu/g，即便是擔載不同金奈米粒子的四氧化三鐵複合材料，在磁性的表現仍是不錯的。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 在硝基酚類化合物還原催化反應上，以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ (2 nm) 而言，其對硝基酚化合物擬一階反應速率常數為 3.85 S^{-1} ，而對於 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ (10 nm) 而言，其擬一階反應速率常數為 2.22 S^{-1} 。除此之外，所製備而得的奈米粒子具有磁性回收能力及高達 5 次以

上的再使用率。由於在回收率研究中得知 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 具有相優異的重複利用性，本研究也對金奈米粒子在表面催化的活性作為探討，其擬一階反應速率常數值僅由第一次的 2.93 S^{-1} 緩慢減少至第五次的 1.01 S^{-1} ，金奈米顆粒表面活性仍能維持 35%。

此外，本研究也將接覆不同粒徑金奈米粒子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 應用於表面增顯拉曼光譜，而訊號增強倍率隨著粒徑變大而增加。

參考文獻

- (1) 莊萬發 **1998**.
- (2) 劉吉平; 郝向陽; 林鴻明 **2003**.
- (3) 曹茂盛; 關長斌; 徐甲強 **2002**.
- (4) http://nano.nstm.gov.tw/01conception/conception02_02.asp.
- (5) Haryta, M. *The Chemical Record* **2003**, 3, 75.
- (6) Bond, G. C. *Molecules* **2012**, 17, 1716.
- (7) Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *Journal of Catalysis* **1989**, 115, 301.
- (8) Torres Sanchez, R. M.; Ueda, A.; Tanaka, K.; Haruta, M. *Journal of Catalysis* **1997**, 168, 125.
- (9) Kahlich, M. J.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J. *Journal of Catalysis* **1999**, 182, 430.
- (10) Daté, M.; Ichihashi, Y.; Haruta, M. *Jpn Pat Appl* **2000**, 158422.
- (11) Haruta, M. *Now and Future* **1992**, 7, 13.
- (12) Walters, R. D.; Weimer, J. J.; Smith, J. E. *Catal Lett* **1995**, 30, 181.
- (13) Aida, T.; Higuchi, R.; Niiyama, H. *Chem Lett* **1990**, 2247.
- (14) Takita, Y.; Imamura, T.; Mizuhara, Y.; Abe, Y.; Ishihara, T. *Appl Catal B: Environmental* **1992**, 1, 79.
- (15) Okumura, M.; Haruta, M.; Wang, X.; Kajikawa, O.; Okada, O. **2001**, 15.
- (16) Ueda, A.; Haruta, M. *Appl Catal B: Environmental* **1996**, 285, 81.
- (17) Ueda, A.; Haruta, M. *Gold Bull* **1999**, 32, 3.
- (18) Ueda, A.; Haruta, M. *Appl Catal B: Environmental* **1998**, 18, 115.
- (19) Yan, L.; Zhang, X.; Ren, T.; Zhang, H.; Wang, X.; Suo, J. *Chem Comm* **2002**, 860.
- (20) Sakurai, H.; Ueda, A.; Kobayashi, T.; Haruta, M. *J Chem Soc Chem Commun* **1997**, 271.
- (21) Andreeva, D.; Idakiev, V.; Tabakov, T.; Andreev, A. *Journal of Catalysis* **1996**, 158, 91.
- (22) Tabakova, T.; Idakiev, V.; Andreeva, D.; Mitov, I. *Appl Catal A: General* **2000**, 202, 336.
- (23) Sakurai, H.; Haruta, M. *Appl Catal A: General* **1995**, 127, 93.
- (24) Hayashi, T.; Tanaka, K.; Haruta, M. *Journal of Catalysis* **1998**, 178, 566.
- (25) Kalvachev, Y. A.; Hayashi, T.; Tsubota, S.; Haruta, M. *Journal of Catalysis* **1999**, 186, 228.
- (26) Uphade, B. S.; Akita, T.; Nakamura, T.; Haruta, M. *Journal of Catalysis* **2002**,

209, 331.

- (27) Stangland, E. E.; Stavens, K. B.; Andres, R. P.; Delgass, W. N. *Journal of Catalysis* **2000**, *191*, 332.
- (28) Jia, J.; Haraki, K.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Tamaru, K. *J Phys Chem* **2000**, *B104*, 11153.
- (29) Bond, G. C.; Sermon, P. A. *Gold Bull* **1973**, *6*, 102.
- (30) Bond, G. C.; Sermon, P. A. *J C S Chem Comm* **1973**, 444.
- (31) Okumura, M.; Akita, T.; Haruta, M. *Catal Today* **2002**, *74*, 265.
- (32) Bailie, J. E.; Abdullah, H. A.; Anderson, J. A.; Roehchester, C. H.; Richardson, N. V.; Hodge, N.; Zhang, J.-G.; Burrows, A.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *Phys Chem Chem Phys* **2001**, *3*, 4113.
- (33) Mohr, C.; Hofmeister, H.; Lucas, M.; Claus, P. *Chemie Ingenieur Techn* **1999**, *71*, 869.
- (34) Nkosi, B.; Adams, M. D.; Coville, N. J.; Hutchings, G. J. *Journal of Catalysis* **1991**, *128*, 378.
- (35) Duff, D. G.; Baiker, A. *Langmuir* **1993**, *9*, 2301.
- (36) Lin, S. D.; Bollinger, M.; Vannice, M. A. *Catal Lett* **1993**, *17*, 245.
- (37) Chang, C. K.; Chen, Y. J.; Yeh, C. T. *Appl. Catal. A : General* **1998**, *174*, 13.
- (38) Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *Journal of Catalysis* **1989**, *115*, 301.
- (39) Okumura, M.; Nakamura, S.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Azuma, M.; Haruta, M. *Catal Lett* **1998**, *51*, 53.
- (40) Okumura, M.; Haruta, M. *Chem Lett* **2000**, 396.
- (41) Kang, Y. M.; Wan, B. Z. *Applied Catalysis A: General* **1995**, *128*, 53.
- (42) 馬振基 **2003**.
- (43) Shylesh, S.; Schunemann, V.; Thiel, W. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3248.
- (44) <http://www.citie688.com/news/bencandy.php?fid=3&id=1216>.
- (45) Morey, G. W. *J. Am. Ceram. Soc* **1953**, *36*, 279.
- (46) Dawson, W. J. *Am. Ceram. Soc. Bull* **1988**, *67*, 1673.
- (47) Wada, S.; Suzuki, T.; Noma, T. *J. Ceram. Soc. Japan* **1995**, *103*, 1220.
- (48) Chittofrati, A.; Matijevic, E. *Colloids and Surf* **1990**, *48*, 65.
- (49) Demetsyanets, L. M.; Lopachev, A. N. **1973**.
- (50) Walton, R. I. *Chem. Soc. Rev* **2002**, *31*, 230.
- (51) Chen, C. J.; Lai, H. Y. *J. CSME* **2008**, *29*, 457.
- (52) Cheng, W.; Tang, K.; Qi, Y.; Sheng, J.; Liu, Z. *J. Mater. Chem* **2010**, *20*, 1799.
- (53) Fuliu, J.; Shanzhao, Z.; Binjiang, G. *Environ. Sci. Technol* **2008**, *42*, 6949.
- (54) Liu, S.; Jia, B.; Qiao, R.; Yang, Z.; Yu, Z.; Liu, Z.; Liu, K.; Shi, J.; Ouyang, H.;

- Wang, F.; Gao, M. *Mol. Pharmaceutics* **2009**, *6*, 1074.
- (55) Chen, W.; Yi, P.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Deng, Z.; Zhang, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4085.
- (56) Guo, Z.; Shao, C.; Zhang, M.; Mu, J.; Zhang, Z.; Zhang, P.; Chen, B.; Liua, Y. *J. Mater. Chem* **2011**, *21*, 12083.
- (57) Wang, C.; Yin, H.; Dai, S.; Sun, S. *Chem. Mater* **2010**, *22*, 3277.
- (58) Zhai, Y.; Zhai, J.; Wang, Y.; Guo, S.; Ren, W.; Dong, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7009.
- (59) Zhu, Y.; Shen, J.; Zhou, K.; Chen, C.; Yang, X.; Li, C. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1614.
- (60) Ge, J.; Huynh, T.; Hu, Y.; Yin, Y. *NANO LETTERS* **2008**, *8*, 931.
- (61) Shylesh, S.; Schunemann, V.; Thiel, W. R. *Angew. Chem. Int. Ed* **2010**, *49*, 3428.
- (62) Zhu, Y.; Stubbs, L. P.; Ho, F.; Liu, R.; Ship, C. P.; Maguire, J. A.; Hosmane, N. S. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 365.
- (63) Frey, N. A.; Peng, S.; Cheng, K.; Sun, S. *Chem. Soc. Rev* **2009**, *38*, 2532.
- (64) Hamm, R. E.; Jr, C. M. S.; Grant, D. M. *J. Am. Chem. Soc* **1954**, *76*, 2111.
- (65) Pham, A. N.; Waite, T. D. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 643.
- (66) Zhu, M.; Diao, G. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18923.
- (67) Cheng, W.; Tang, K.; Qi, Y.; Sheng, J.; Liu, Z. *J. Mater. Chem* **2010**, *20*.
- (68) Lin, F. H.; Doong, R. A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6591.
- (69) Premasiri, W. R.; Moir, D. T.; Klempner, M. S.; Krieger, N.; II, G. J.; Ziegler, L. D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 312.
- (70) Xu, F.; Zhang, Y.; Sun, Y.; Shi, Y.; Wen, Z.; Li, Z. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9977.
- (71) Wei, F.; Zhang, D.; Halas, N. J.; Hartgerink, J. D. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9158.
- (72) Sun, L.; Song, Y.; Wang, L.; Guo, C.; Sun, Y.; Liu, Z.; Li, Z. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1415.
- (73) Du, J.; Jing, C. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17829.
- (74) Xia, L.; Jia, Y.; Liu, G.; Yang, Z.; Chen, X.; Zhanga, H.; Sunb, M. *J. Raman Spectrosc* **2010**, *41*, 398.
- (75) Hunyadi, S. E.; Murphy, C. J. *J. Mater. Chem* **2006**, *16*, 3929.
- (76) Zhang, Y. X.; Zeng, H. C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6970.
- (77) Shebanova, O. N.; Lazor, P. *J. Raman Spectrosc* **2003**, *34*, 845.
- (78) Njoki, P. N.; Lim, I.-I. S.; Mott, D.; Park, H.-Y.; Khan, B.; Mishra, S.; Sujakumar, R.; Luo, J.; Zhong, C.-J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14664.
- (79) Fang, P. P.; Li, J. F.; Yang, Z. L.; Li, L. M.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *J. Raman*

Spectrosc **2008**, 39, 1679.