

目錄

中文摘要.....	I
致謝.....	III
目錄.....	V
圖目.....	VIII
表目.....	XII

第一章 緒論.....	1
1.1 奈米材料簡介.....	1
1.2 奈米材料之性質.....	2
1.2.1 奈米粒子表面效應.....	2
1.2.2 奈米量子效應.....	3
1.2.3 奈米粒子間之相互作用.....	7
1.2.4 奈米材料之物理化學性質.....	7
1.3 金奈米觸媒.....	9
1.3.1 金奈米粒子.....	9
1.3.2 金奈米觸媒的催化性質.....	11
1.4 本研究之目地.....	12
第二章 實驗步驟及儀器分析原理.....	13
2.1 化學藥品.....	13
2.2 合成金奈米粒子之實驗步驟.....	14
2.2.1 以檸檬酸三鈉鹽為還原劑.....	14
2.2.2 以硼氫化鈉加檸檬酸三鈉鹽為還原劑.....	15
2.3 儀器分析之原理.....	16
2.3.1 紫外光/可見光吸收光譜儀.....	16

2.3.2	循環伏安儀.....	19
2.3.3	原子力顯微鏡.....	20
2.3.4	掃描式電子顯微鏡.....	23
2.4	超高真空系統.....	25
2.4.1	真空系統之儀器.....	25
2.4.2	X 光光電子發射能譜學.....	27
2.4.3	程溫脫附法.....	29
2.4.4	真空系統製備.....	30
2.4.5	真空系統之樣品傳送過程.....	31
2.4.6	數據處理.....	31
2.5	電化學系統.....	33
2.5.1	電化學系統之特性.....	33
2.5.2	電位與電流之變化.....	34
2.5.3	電極表面之結構.....	35
2.5.4	電化學之裝置.....	36
2.5.5	電化學實驗之步驟.....	36
第三章	結果與討論.....	38
3.1	金奈米粒子之合成.....	38
3.1.1	紫外光/可見光吸收光譜儀 (UV) 分析.....	38
3.1.2	掃描式電子顯微鏡 (SEM) 之分析.....	41
3.1.3	原子力顯微鏡 (AFM)	43
3.1.4	合成金奈米粒子之反應機制.....	45
3.2	金奈米粒子對甲醇之催化效應.....	46
3.2.1	金奈米粒子在酸性及鹼性水溶液之電化學分析.....	46
3.2.2	金奈米粒子對甲醇濃度之 CV 及 I-t curve.....	48
3.2.3	金奈米粒子對甲醇反應之反應機制及產物.....	54
3.3	金奈米粒子對一氧化碳之催化反應.....	55

3.3.1 金奈米粒子對飽和一氧化碳之 CV 與反應速率分析.....	55
3.3.2 金奈米粒子對飽和一氧化碳反應之反應機制...	59
3.4 超高真空下金奈米粒子與硫分子反應之分析.....	61
3.4.1 金奈米粒子之光電子能譜分析.....	61
3.4.2 金奈米粒子與硫分子反應之光電子能譜分析...	65
3.4.3 金奈米粒子與硫分子反應之程溫脫附法.....	69
第四章 結論.....	77
第五章 參考文獻.....	81



圖目

圖 1-1 奈米粒子之大小與原子分布於表面之比例關係.....	2
圖 1-2 界面張力與粒子相對大小之關係.....	3
圖 1-3 由單分子雙分子至奈米粒子與半導體之價帶與導電帶之示意圖.....	5
圖 1-4 銻化砷(InAs)半導體奈米晶粒之螢光光譜的程溫脫附.....	5
圖 1-5 鐵原子於銅之(111)面上之圓行排列.....	6
圖 2-1 以檸檬酸三鈉鹽還原金奈米粒子之流程圖.....	14
圖 2-2 硼氫化鈉加檸檬酸三鈉鹽為還原劑還原金奈米粒子之流程圖.....	15
圖 2-3 吸收紫外光/可見光之電子躍遷圖.....	18
圖 2-4 紫外光/可見光波長分布圖.....	18
圖 2-5 時間與電位掃描關係圖.....	19
圖 2-6 電位與電流之關係圖.....	20
圖 2-7 原子力顯微鏡之原理.....	21
圖 2-8 掃描式電子顯微鏡之電子訊號.....	24
圖 2-9 超高真空系統.....	25
圖 2-10 程溫脫附法之數據擷取流程圖.....	30
圖 2-11 鉑電極在稀硫酸溶液中進行電解反應所得電流-電位關係圖.....	35
圖 2-12 離心後使用掃描式電子顯微鏡顯示均勻大小之 16 nm 金奈米粒子.....	37
圖 2-13 金奈米粒子於電化學系統下的製備流程圖.....	37
圖 3-1 以加入不同量硼氫化鈉與檸檬酸三鈉鹽為還原劑所製備金奈米粒子的紫外光/可見光光譜圖.....	39
圖 3-2 以加入不同量檸檬酸三鈉鹽為還原劑所製備金奈米粒子的紫	

	外光/可見光光譜圖.....	40
圖 3-3	離心 16 nm 金奈米粒子的紫外光/可見光光譜圖.....	41
圖 3-4	金奈米粒子的 SEM 圖(a) 加入 2 ml 檸檬酸三鈉鹽粒徑 (b) 加入 0.5 ml 檸檬酸三鈉鹽粒徑約.....	42
圖 3-5	為加入 3 ml 硼氫化鈉檸檬酸三鈉鹽的混合溶液的 SEM 圖, 金奈米粒子粒徑約 10 nm.....	43
圖 3-6	為金奈米粒子 16.5 nm 之 AFM 剖面分析.....	44
圖 3-7	(a) 為金奈米奈粒子 10 nm 之 AFM 剖面分析 (b) 為金奈米奈粒子 10 nm 之 3-D 圖形.....	44
圖 3-8	金離子還原的兩個過程.....	46
圖 3-9	(a) 金奈米粒子/ glassy carbon(GC)為電極, 在 0.1 M NaOH 之循環伏安圖 (b) 金奈米粒子/ glassy carbon(GC)為電極在 0.1 M HClO ₄ 之循環伏安圖.....	47
圖 3-10	(a) 在 0.1 M NaOH 電解液中, 10 nm 金奈米粒子/GC 對不同甲醇濃度之循環伏安圖(b) 16 nm 之金奈米粒子/GC 對不同甲醇濃度之循環伏安圖.....	49
圖 3-11	(a) 0.1 M NaOH 電解液中 10 nm 金奈米粒子/GC 對不同甲醇濃度之電流與時間關係圖(b) 16 nm 之金奈米粒子/GC 對不同甲醇濃度之電流與時間關係圖.....	50
圖 3-12	在 0.1 M NaOH 電解液中 10 nm 之金奈米粒子/GC 在不同電位下之電流變化情形.....	51
圖 3-13	在相同電位(-0.3 V), 相同甲醇濃度(3M)下, 對於不同大小之金奈米粒子/GC 之電流與時間關係圖.....	51
圖 3-14	在 0.1 M NaOH 電解液中 10 nm 金奈米粒子/GC 於固定甲醇濃度(2M)並改變掃描速率之循環伏安圖.....	52
圖 3-15	(a) E ₂ 與掃描速率 v ^{1/2} 成正比(b) E ₃ 與掃描速率 v 成正比.....	53

圖 3-16	在 0.1 M HClO ₄ 溶液與飽和一氧化碳的電解液中，不同大小之金奈米粒子/GC 循環伏安圖.....	56
圖 3-17	log K _{app} 對電位的關係圖.....	57
圖 3-18	在 0.1 M HClO ₄ 電解液下，10 nm 金奈米粒子/GC 電極所能吸附的飽和一氧化碳含量的量測.....	58
圖 3-19	金奈米粒子/GC 對飽和一氧化碳反應之步驟.....	60
圖 3-20	在約 500 K, 400 μ 的操作條件下，固態電解電池所產生的 S _X (X= 1-8)氣體成份圖.....	62
圖 3-21	16 nm 金奈米粒子/HOPG 的全區域 XPS 圖.....	64
圖 3-22	16 nm 金奈米粒子/HOPG, SiO ₂ 及 S ₂ 在光能量 255 eV 下所得到的全區域 XPS 圖.....	64
圖 3-23	吸附 S ₂ 不同量於 16 nm 金奈米粒子表面上/HOPG 之全區域 XPS 能譜.....	65
圖 3-24	S 2p XPS 能譜解析(peak fitting)，金奈米粒子的大小與 S ₂ 吸附量.....	66
圖 3-25	16 nm 金奈米粒子吸附 S ₂ 後 S 2p 能譜對溫度的變化情形..	68
圖 3-26	30 nm 金奈米粒子吸附 S ₂ 後 S 2p 能譜對溫度的變化情形..	68
圖 3-27	為 S ₂ 在 10 nm 金奈米粒子表面的脫附反應.....	69
圖 3-28	10 nm 金奈米粒子經過三次脫附反應後的 AFM sectional analysis.....	70
圖 3-29	金單晶 Au(111)吸附硫分子的脫附反應(A)為硫分子三種鍵結狀態 (B)為硫的同素異構物之脫附反應.....	72
圖 3-30	硫吸附在金奈米粒子表面上的脫附圖譜 (A) 第一次脫附反應 (B) 第二次脫附反應.....	73
圖 3-31	為 S ₂ 在 30 nm 金奈米粒子表面的熱脫附反應，偵測的脫附物種為 S ₂	74
圖 3-32	硫吸附在金奈米粒子表面上的脫附圖譜(A) 第一次脫附反	

應 (B) 第二次脫附反應.....76



表目

表一 金奈米粒子常見之化學製備法.....	10
表二 使用之化學藥品.....	13
表三 超高真空儀器總覽.....	26
表四 紫外光/可見光光譜與金奈米粒子粒徑大小比較.....	40
表五 金奈米粒子與一氧化碳催化之反應速率.....	57
表六 單位量一氧化碳與金原子的數目比較.....	59
表七 硫吸附在 10 nm 金奈米粒子表面上之 XPS 束縛能值.....	63
表八 硫吸附在 16 nm 金奈米粒子表面上之 XPS 束縛能值.....	63

