

中華民國第 58 屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

高級中等學校組 化學科

探究精神獎

050204

觸媒紙合成暨可重複使用之探究

學校名稱：國立臺灣師範大學附屬高級中學

作者： 高二 潘世瑜 高二 林姝廷	指導老師： 陳建廷
-------------------------	--------------

關鍵詞：奈米銀、觸媒紙、催化劑

## 摘要

目前大部分有機實驗使用的催化劑為貴重金屬，例如 Pd, Pt, Ag 等，成本高且使用後難以回收，因此，我們研究於將奈米銀粒子合成在濾紙上的技術，使用微量移液管直接將定量硝酸銀溶液滴於濾紙上，其後利用浸泡  $\text{NaBH}_4$  還原奈米銀粒子，所合成的金屬奈米銀粒子的反應表面積較大，具有良好的催化性質。此外，利用合成奈米粒子於濾紙上，濾紙反應完僅需洗淨烘乾，附著於其上的奈米粒子即可再進行催化，達到可重複使用的效果，避免一般有機實驗催化劑無法重複使用的狀況，減少資源浪費。

我們藉由 4-NP(4-硝基苯酚)→4-AP(4-氨基苯酚)有機反應，經化學動力學探討觸媒紙催化效果，製備較一般催化劑低成本、製作簡易、催化效果佳且可重複使用的觸媒紙。

## 壹、研究動機

目前大部分有機實驗進行所需催化劑皆為貴重金屬，使用後的金屬粉末成本高且難以回收，造成資源浪費，實為現在進行催化反應時的兩大難題。

後來，從化學課本中得知奈米科技，讓我們明白奈米科技對於現在以及未來的重要性。奈米材料的其中一特性為，當一般粒子變成奈米時，其表面積和體積的比值會大幅增加，使得接觸面積大幅增加，十分有利於增加反應面積，進而大幅提高反應速率。

綜合以上，我們發現可以將金屬奈米粒子合成於紙上，藉由奈米粒子表面積大，以及粒子附著於紙上後，觸媒紙可重複進行催化反應，解決高成本與無法重複使用的問題。至於合成的紙，我們則選擇使用實驗室最常見的濾紙，以便同時達到製作簡易的目標。

## 貳、研究目的





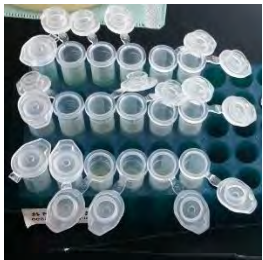
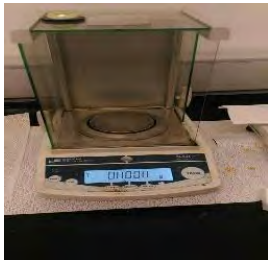
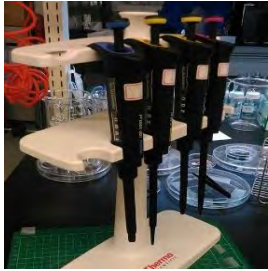

本研究的目的為藉由簡易操作，合成低成本、催化效果佳且可重複使用的觸媒紙。

## 參、研究設備及器材

### 一、實驗藥品

硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )	酒精( $\text{EtOH}$ )
DI 水	丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )
4-硝基苯酚(4-NP)	異丙醇(IPA)
硼氫化鈉( $\text{NaBH}_4$ )	

### 二、實驗器材

離心管 (centrifuge tube)		層析用濾紙 (filter paper) (1 cm x 1 cm)	
銀 (silver)		培養皿 (petri dish)	
微量離心管 (Micro-centrifuge tube)		電子秤 (Electronic scales)	
微量移液管 (finnpipette)		氮氣槍 (Nitrogen gun)	

<p>分度吸量管 (Graduated pipet)</p>		<p>計時器 (timer)</p>	
<p>樣品瓶 (vial)</p>		<p>烘箱 (drying oven)</p>	
<p>拭鏡紙 (delicate task wiper)</p>		<p>超音波震盪儀 (ultrasonic cleaner)</p>	
<p>鑷子 (tweezers)</p>		<p>振盪機 (vortex mixer)</p>	
<p>美工刀 (cutting knife)</p>		<p>恆溫槽 (water bath)</p>	
<p>光譜儀 (spectrometer)</p>		 <p>石英管(管徑：1 cm)</p>	

## 肆、研究過程或方法

### 一、實驗原理

#### (一)奈米銀合成原理

金屬奈米粒子的合成通常為金屬離子加上適當的還原劑，在此實驗中，我們參考文獻<sup>1</sup>並挑選硝酸銀和硼氫化鈉作為金屬離子和還原劑，一開始先讓銀離子( $\text{Ag}^+$ )吸附於濾紙孔隙中，再將濾紙浸泡硼氫化鈉( $\text{NaBH}_4$ )溶液中，利用  $\text{NaBH}_4$  還原力，將  $\text{Ag}^+$  還原為銀奈米粒子在濾紙上，合成觸媒紙。



#### (二)催化有機反應：4-NP→4-AP

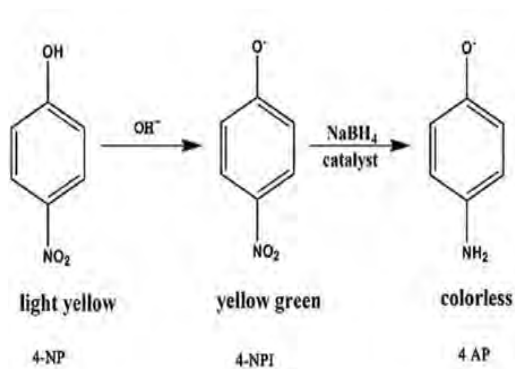


圖 1.

參考資料來源：

Process of the conservation from 4-NP to 4-AP

[https://www.google.com.tw/search?q=4-NP%E2%86%924-AP&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj2yK6pkbnZAhUBSJQKHSr2AfkQ\\_AUICygC&biw=1498&bih=720#imgrc=UjOgA\\_cjSLJMoM:](https://www.google.com.tw/search?q=4-NP%E2%86%924-AP&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj2yK6pkbnZAhUBSJQKHSr2AfkQ_AUICygC&biw=1498&bih=720#imgrc=UjOgA_cjSLJMoM:)

本研究利用 4-NP→4-AP 有機反應進行觸媒紙催化效果的檢測。藉由催化劑使 4-NP 轉換成 4-AP，所得 4-氨基苯酚(4-AP)是合成染料、醫藥和農藥等精細化學品的重要中間體，用途多且重要。4-NP→4-AP 為有機反應中相當重要及常見的反應，故使用 4-NP→4-AP 為催化效果檢測的示範。

參考圖 1， $\text{NaBH}_4$  在水溶液夜中會產生強  $\text{OH}^-$ ，此  $\text{OH}^-$  會讓 4-NP 上的 -OH 基失去  $\text{H}^+$ ，產生的中間產物 4-NPI 有位於波長 400 nm 的吸收峰，在經過  $\text{NaBH}_4$  和銀的催化下會產生位於 317 nm 有吸收峰的產物 4-AP，根據比爾定律，吸收值正比於濃度，可以透過吸收值的變化去探討此反應的催化特性及動力學，進而去測試此觸媒紙的效果。

### (三)檢測原理

#### 1. 光譜分析

觸媒紙催化 4-NP→4-AP 效果以吸收光譜  
檢測。

由比爾定律(Beer's Law)：

$$A = \epsilon bc$$

其中 A 為光的吸收度， $\epsilon$  為莫耳吸收係  
數( $M^{-1}cm^{-1}$ )，b 為光徑長(cm)，c 為濃度(M)。

圖 2 中，波長 317 nm 處為 4-NP 吸收值波峰，400 nm 處為 4-NP 反應過程中間產物(4-NPI)吸收值波峰，300 nm 處為 4-AP 吸收值波峰，理論上隨著反應進行，4-NP 及中間產物的吸收值會逐漸下降，而 4-AP 吸收值逐漸上升。由於中間產物吸收值變化最明顯，分析數據時以其吸收值推算催化效果。

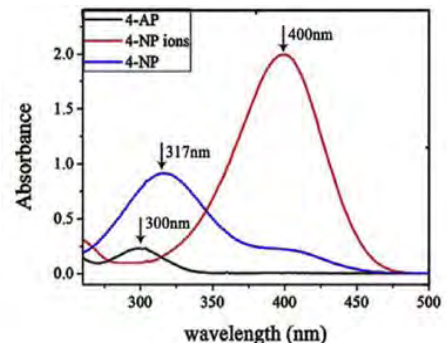


圖 2.

參考資料來源：同圖 1

#### 2. 數據統計

由於 4-NP→4-AP 反應中，文獻<sup>2</sup>指出其反應速率式為：

$$r = k[4 - NP][NaBH_4]$$

又因實驗中  $NaBH_4$  溶液過量，此反應為擬一級反應，故可改寫為：

$$r = k'[4 - NP]$$

$$\rightarrow \frac{d[4 - NP]}{dt} = -k'[4 - NP]$$

將此積分後可得：

$$\rightarrow \int_{C_0}^{C_t} \frac{d[4-NP]}{[4-NP]} = \int_0^t -k' dt = -k't \quad (C_0 \text{ 為初濃度，} C_t \text{ 為 } t \text{ 分鐘後的濃度)}$$

$$\rightarrow \ln \frac{C_t}{C_0} = -k't$$

$$\rightarrow -\ln \frac{C_t}{C_0} = k't$$

又由 Beer's Law( $A = \epsilon bc$ )得 A 正比於 C

故以  $-\ln \frac{A_t}{A_0}$  為 y 軸 (其中  $A_0$  為初始吸收值， $A_t$  為該時間點吸收值)，以時間(t)

為 x 軸，所得斜率即為反應常數  $k(\text{min}^{-1})$ 。得 k 值越大代表觸媒紙催化效果越佳。

## 二、實驗流程



### 三、實驗步驟

#### (一) 探討有無還原劑合成觸媒紙效果

1. 裁剪並清洗濾紙：

將濾紙裁剪成 1x1 cm，再使用 DI 水、EtOH、acetone、IPA 清洗濾紙並將清洗後的濾紙放入烘箱烘乾

2. 配藥：

AgNO<sub>3</sub>：由母液 100 mM 稀釋至 20 mM

NaBH<sub>4</sub>：200 mM(參考文獻<sup>3</sup>，NaBH<sub>4</sub>濃度皆為 AgNO<sub>3</sub> 10 倍)

3. 將濾紙放入 AgNO<sub>3</sub> 溶液，並放入 70 °C 熱水浴中浸泡 30 分鐘

(1) 有還原劑：使用 DI 水、EtOH 沖洗後浸泡 200 mM NaBH<sub>4</sub> 15 分鐘

(2) 無還原劑：直接取出

4. 泡 DI 水 20 分鐘後，拿出並放入烘箱烘乾待檢測

5. 利用有機反應 4-NP→4-AP 檢測觸媒紙催化效果

(1) 配藥：0.5 M NaBH<sub>4</sub> 0.4 mL + 5 mM 4-NP 1.6 mL 共 2 mL 水溶液(參考文獻<sup>3</sup>)  
(4-NP、NaBH<sub>4</sub> 需先震盪混合均勻)

(2) 取各 4-NP 溶液 20 μL 於微量離心管後並加水至 1 mL 當作反應起始點，並吸取 600 μL 至口徑 1 cm 石英管內後，放入光譜儀中測其 200 nm~600 nm 吸收值

(3) 將烘乾後的觸媒紙或其他催化劑加入反應溶液中，之後依 10 分鐘、20 分鐘、40 分鐘、60 分鐘取 20 μL 反應溶液於微量離心管並加水至 1 mL，並吸取 600 μL 至口徑 1 cm 石英管內後，放入光譜儀中測其 200 nm~600 nm 吸收值

#### (二) 探討不同製作觸媒紙方法對有機反應催化效果及穩定性

1. 裁剪並清洗濾紙：

將濾紙裁剪成 1x1 cm，再使用 DI 水、EtOH、acetone、IPA 清洗濾紙並將清洗後的濾紙放入烘箱烘乾

2. 配藥：

AgNO<sub>3</sub>：由母液 100 mM 稀釋至 20 mM



NaBH<sub>4</sub> : 200 mM

3. 不同製備觸媒紙方法：

- (1) 70 °C，將濾紙浸泡 AgNO<sub>3</sub> 溶液 30 分鐘後，直接取出
- (2) 70 °C，將濾紙浸泡 AgNO<sub>3</sub> 溶液 30 分鐘後，以 EtOH、DI 水沖洗
- (3) 70 °C，將濾紙浸泡 AgNO<sub>3</sub> 溶液 30 分鐘後，泡水振盪 20 分鐘
- (4) 室溫下，滴 15 μL 硝酸銀，靜置 30 分鐘
- (5) 室溫下，滴 20 μL 硝酸銀，靜置 30 分鐘

4. 將濾紙浸入 200 mM NaBH<sub>4</sub> 15 分鐘

5. 從 NaBH<sub>4</sub> 中拿出濾紙，泡 DI 水 20 分鐘後，拿出並放入烘箱烘乾待檢測

6. 同(一)-5，檢測觸媒紙催化效果

(三) 尋找觸媒紙最佳催化效果條件

1. 裁剪並清洗層析濾紙：

將濾紙裁剪成 1x1 cm，再使用 DI 水、EtOH、acetone、IPA 清洗濾紙並將清洗後的濾紙放入烘箱烘乾

2. 配藥：

AgNO<sub>3</sub> : 10 mM、20 mM、50 mM、100 mM

NaBH<sub>4</sub> : 100 mM、200 mM、500 mM、1000 mM

3. 滴 15 μL 硝酸銀於濾紙上

- (1) 調整浸泡硝酸銀濃度：10 mM、20 mM、50 mM、100 mM 靜置 30 分鐘
- (2) 調整靜置滴有 50 mM 硝酸銀時間：10 分鐘、20 分鐘、30 分鐘、60 分鐘

4. 將靜置後濾紙取出，分別放入濃度為其 10 倍的 NaBH<sub>4</sub> 15 分鐘

5. 濾紙從 NaBH<sub>4</sub> 中拿出，泡 DI 水 20 分鐘後，拿出並放入烘箱烘乾待檢測

6. 同(一)-5，檢測觸媒紙催化效果

(四) 探討觸媒紙可重複性及其催化效果變化

1. 裁剪並清洗濾紙：

將濾紙裁剪成 1x1 cm，再使用 DI 水、EtOH、acetone、IPA 清洗濾紙並將清洗後的濾紙放入烘箱烘乾

2. 配藥：  
AgNO<sub>3</sub>：由母液 100 mM 稀釋至 50 mM  
NaBH<sub>4</sub>：分別配製 500 mM
3. 分別將 15 μL AgNO<sub>3</sub> 滴上濾紙，並靜置 10 分鐘
4. 將濾紙泡入 500 mM NaBH<sub>4</sub> 中 15 分鐘
5. 濾紙從 NaBH<sub>4</sub> 中拿出，泡 DI 水 20 分鐘後，拿出並放入烘箱烘乾待檢測
6. 同(一)-5，檢測觸媒紙催化效果
7. 催化 4-NP→4-AP 反應 70 分鐘時從溶液取出，以 DI 水沖洗掉有機物質後放入烘箱烘乾，再重複催化有機反應，探討其重複性及催化效果

#### (五) 一般催化劑與觸媒紙比較

1. 裁剪並清洗濾紙：  
將濾紙裁剪成 1x1 cm，再使用 DI 水、EtOH、acetone、IPA 清洗濾紙並將清洗後的濾紙放入烘箱烘乾
2. 配藥：  
AgNO<sub>3</sub>：由母液 100 mM 稀釋至 50 mM  
NaBH<sub>4</sub>：分別配製 500 mM
3. 分別將 15 μL AgNO<sub>3</sub> 滴上濾紙，並靜置 10 分鐘
4. 將濾紙泡入 500 mM NaBH<sub>4</sub> 中 15 分鐘
5. 濾紙從 NaBH<sub>4</sub> 中拿出，泡 DI 水 20 分鐘後，拿出並放入烘箱烘乾待檢測
6. 準備銀粉：  
使用美工刀將銀絲 0.01 g 削成碎末狀待檢測
7. 同(一)-5，檢測觸媒紙與銀粉催化效果

## 伍、研究結果

### 一、探討有無還原劑合成觸媒紙效果

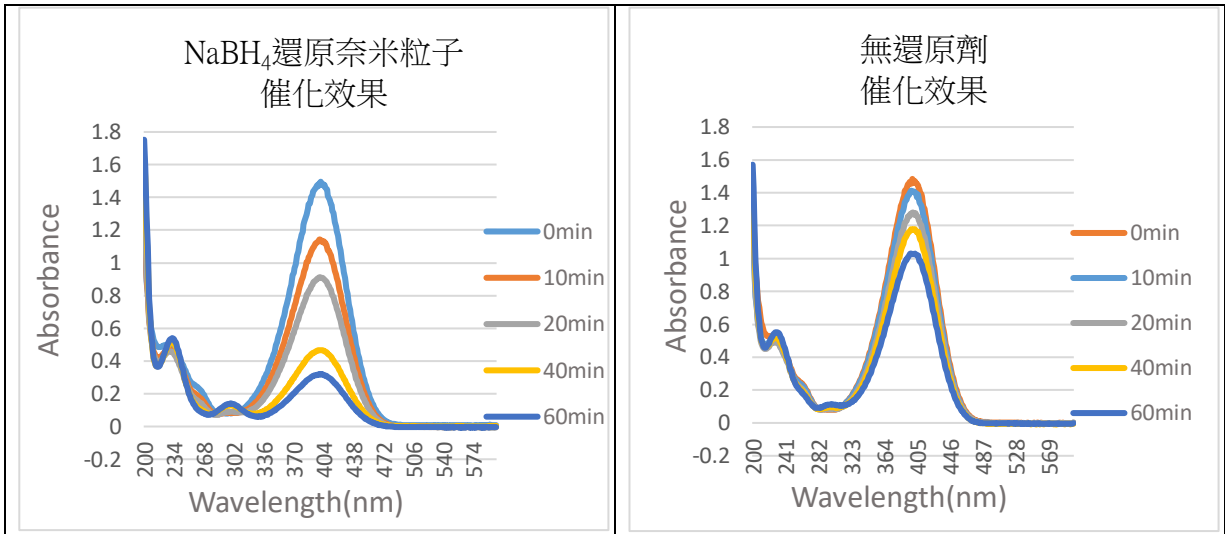


表 1. 有無還原劑的濾紙催化有機反應吸收值

(70 °C 下，將層析用濾紙浸泡 20 mM 硝酸銀溶液 30 分鐘，分別使用還原劑 NaBH<sub>4</sub> 與直接取出後，再泡水 20 分鐘烘乾檢測。)

由表 1 可看出有還原劑的觸媒紙催化有機反應，4-NPI 吸收峰(400 nm 處)明顯隨時間下降較快、較多。

### 二、探討不同製作觸媒紙方法對有機反應催化效果及穩定性



表 2. 不同方法處理觸媒紙 催化有機反應前顏色辨識

(70 °C，浸泡 20 mM AgNO<sub>3</sub> 溶液 30 分鐘後，經不同方法處理，再浸泡 200 mM NaBH<sub>4</sub>)

(一) 由表 2 可看出(1)的三張紙顏色最不均勻，(2)、(3)三張紙的顏色較均勻，但顏色都比較淡。

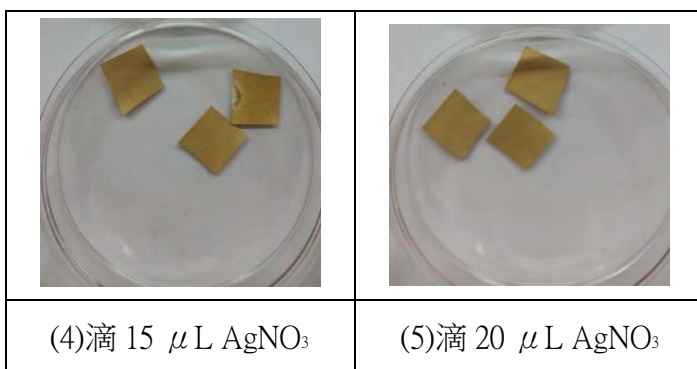


表 3. 滴不同量硝酸銀 催化有機反應前顏色辨識  
(滴 20 mM  $\text{AgNO}_3$  後，直接浸泡還原劑  $\text{NaBH}_4$ )

(二) 由表 3 可看出三張紙顏色皆較深，且相差不大。

(三) 由於(1)將濾紙直接泡入  $\text{NaBH}_4$  三張觸媒紙顏色差太多，以此方法附著奈米銀粒子於觸媒紙的效果差異很大，以下僅針對其餘 4 種方法進行有機反應催化。

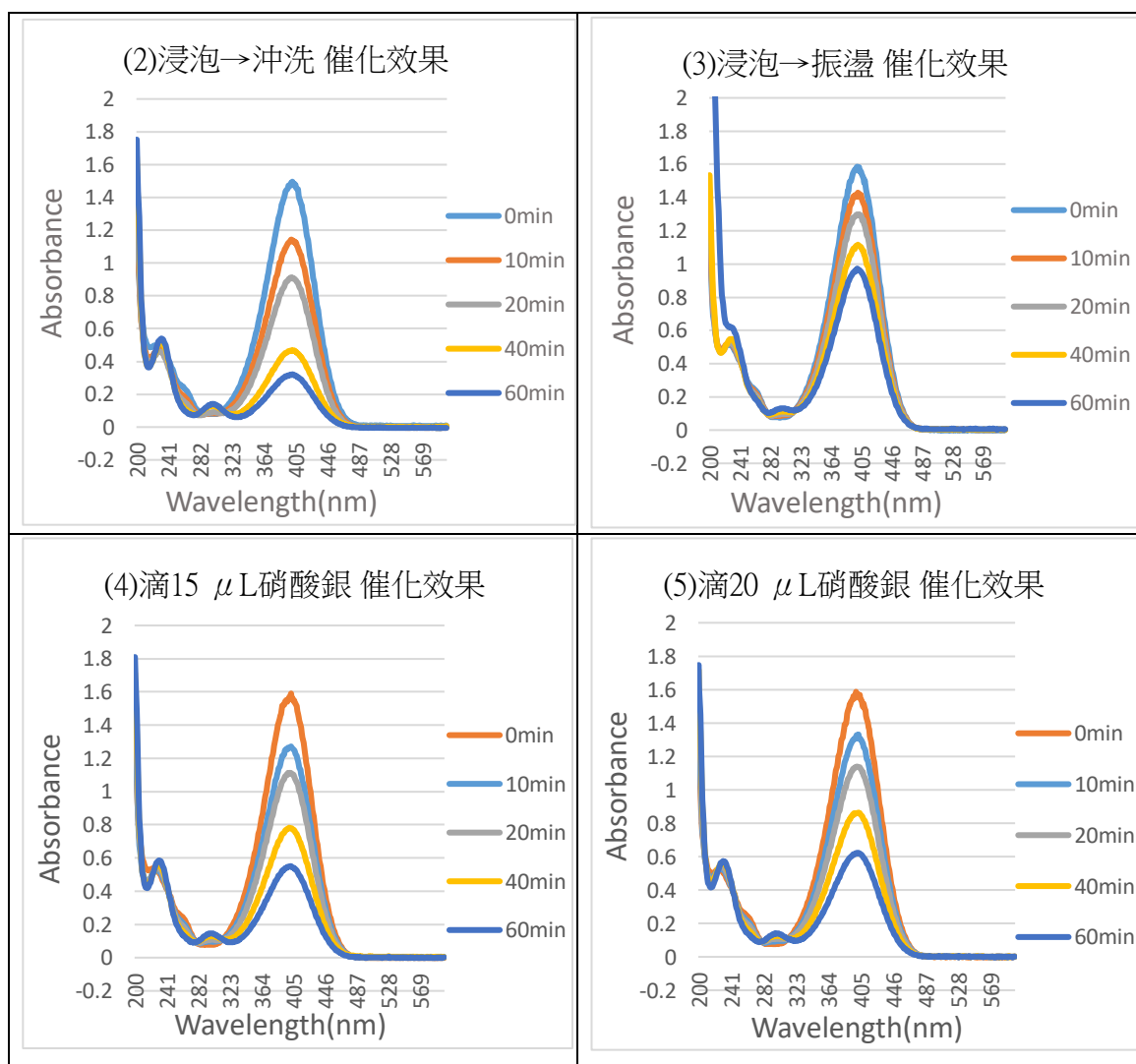


表 4. 不同方法製備觸媒紙催化有機反應吸收值

(四) 由表 4，可看出 4-NPI 吸收峰隨時間而下降，且(2)、(4)、(5)的下降速度皆較快，故需進一步討論其 k 值大小以及穩定性。

(五) 由討論 k 值大小以及穩定性，後續實驗將以(4)滴 15  $\mu\text{L}$  硝酸銀進行。

### 三、尋找觸媒紙最佳催化效果條件

#### (一) 調整硝酸銀濃度

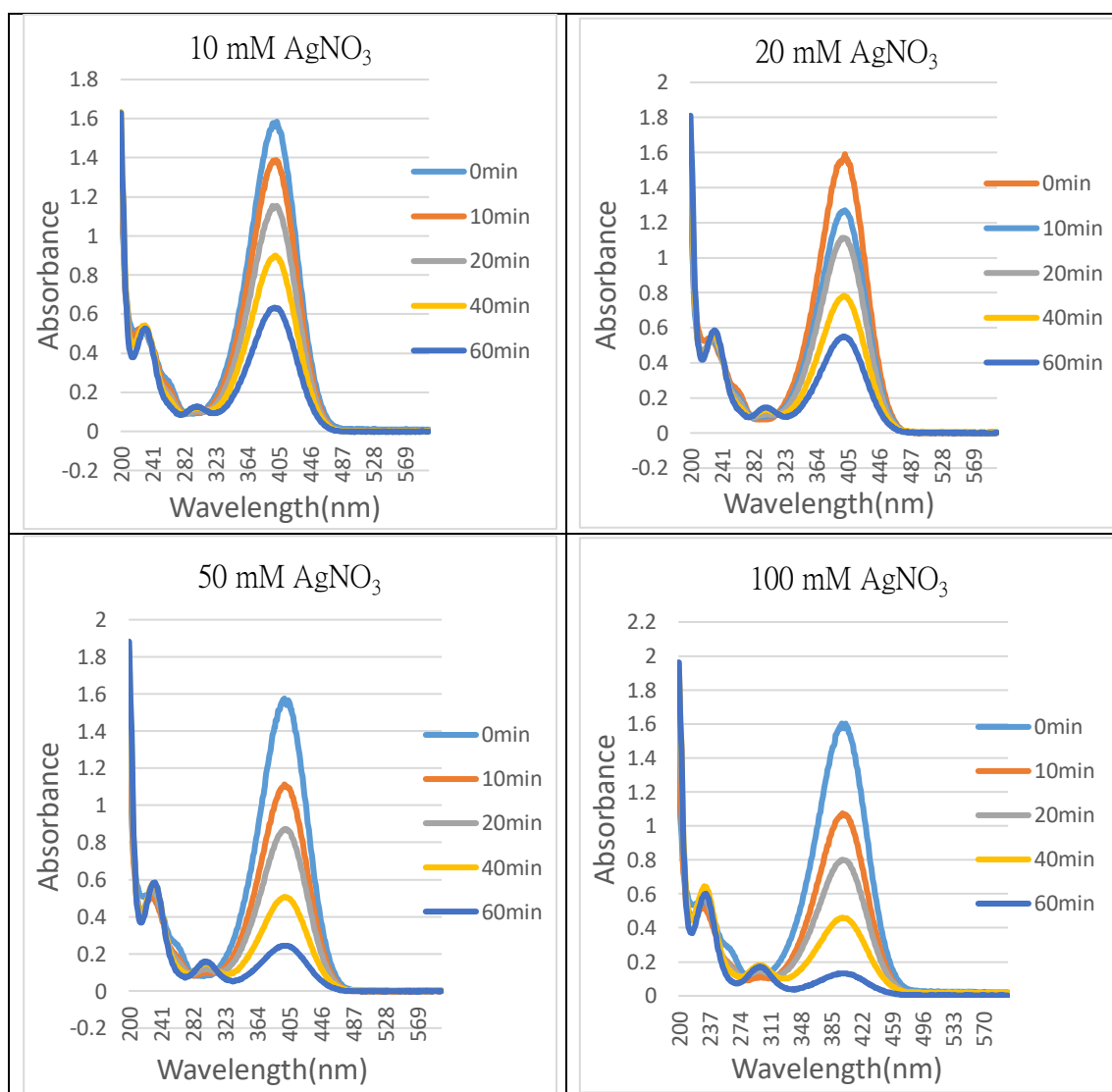


表 5. 不同硝酸銀濃度製備觸媒紙催化有機反應吸收值

(濾紙滴 15  $\mu\text{L}$  不同濃度硝酸銀，靜置 30 分鐘，再泡入濃度為硝酸銀 10 倍的  $\text{NaBH}_4$ )

1. 由表 5，可看出 4-NPI 吸收峰隨時間而下降，且隨濃度增加下降越多。
2. 由討論 k 值及比較催化效果，後續實驗將以 50 mM  $\text{AgNO}_3$  進行。

(二) 調整靜置濾紙時間：

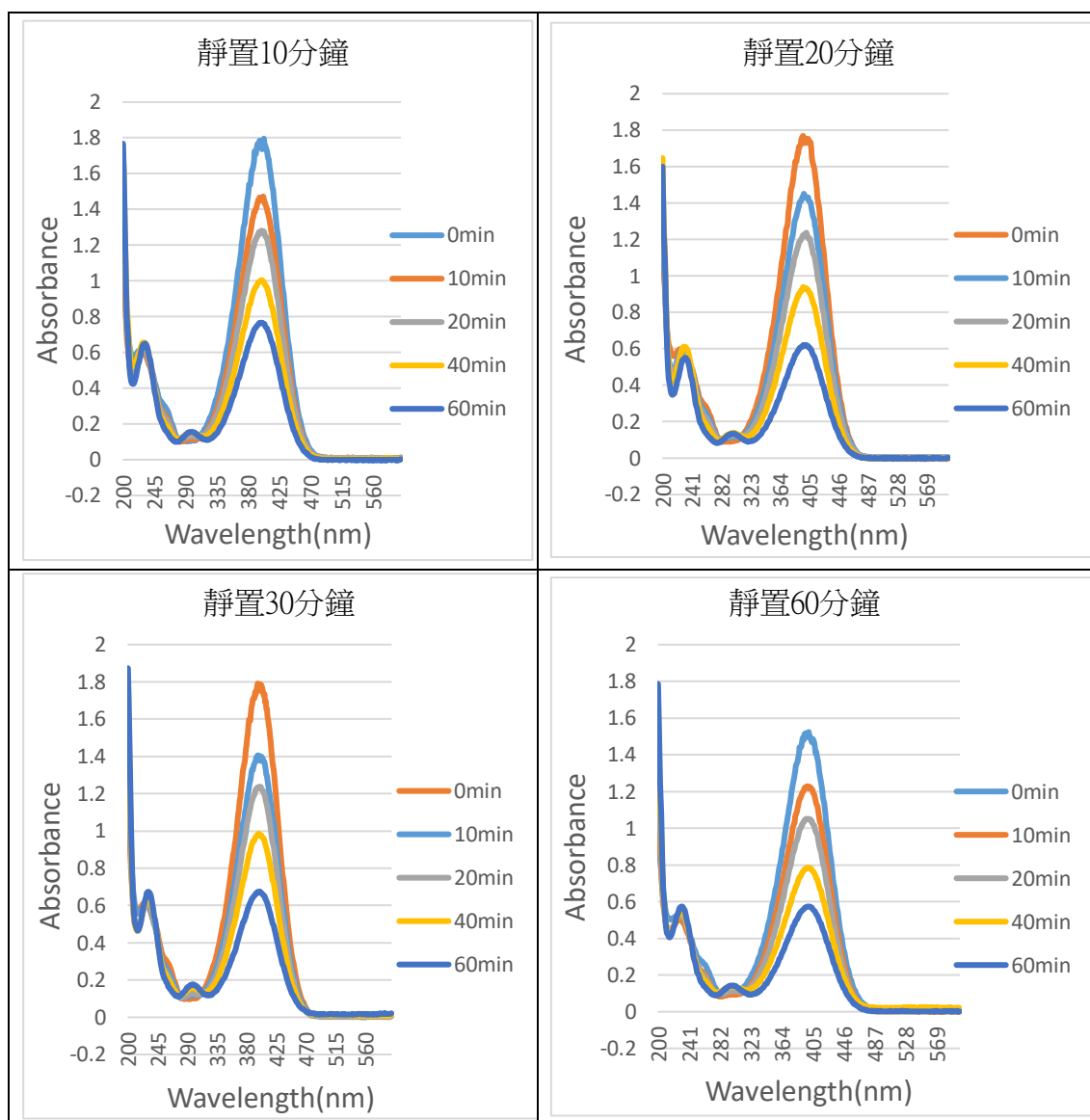
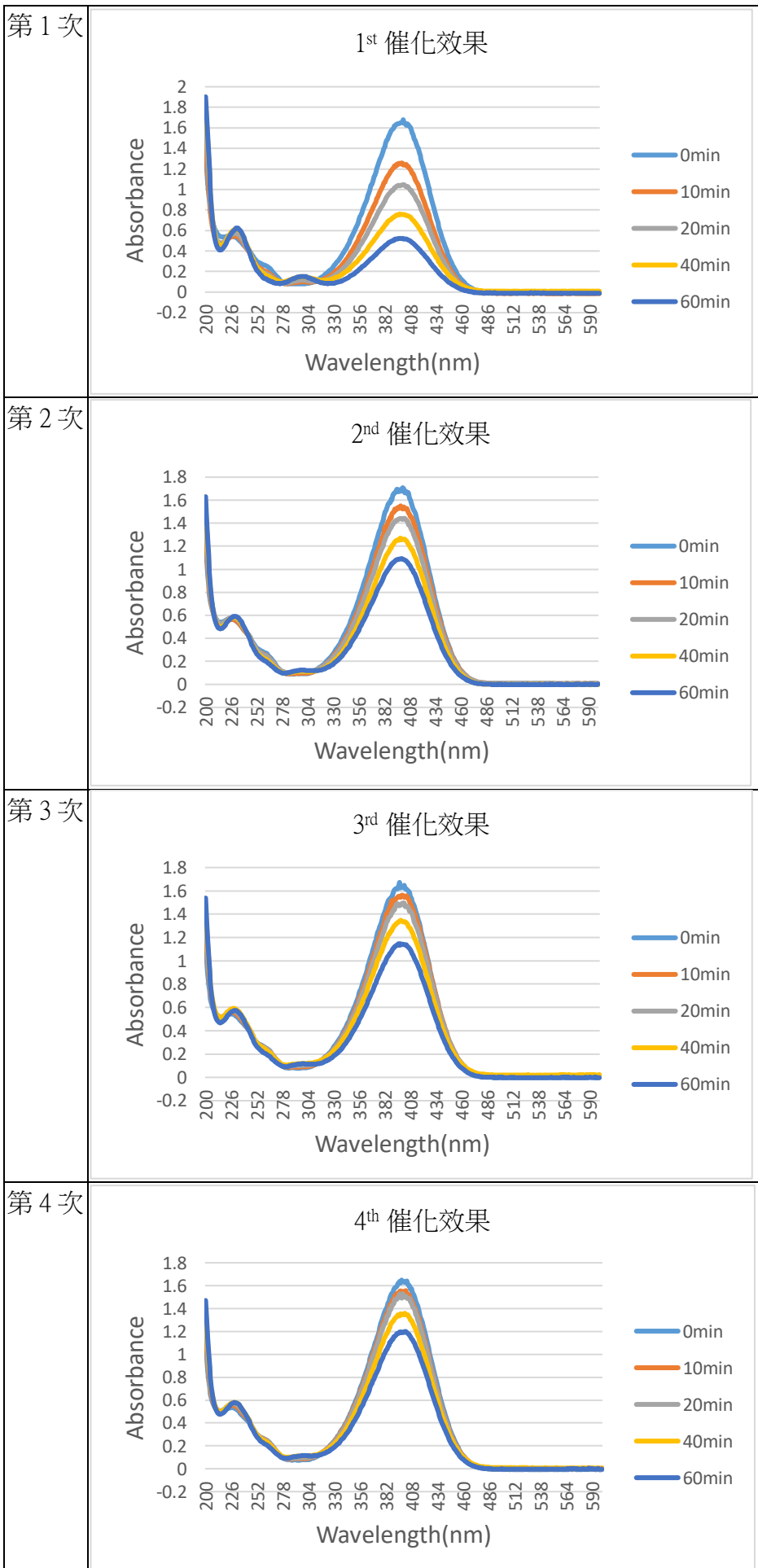


表 6. 滴有硝酸銀濾紙靜置不同時間製備觸媒紙催化有機反應吸收  
(濾紙滴 15  $\mu$ L 50 mM 硝酸銀，靜置不同時間，再泡入 500 mM NaBH<sub>4</sub>)

1. 由表 6，可看出 4-NPI 吸收峰隨時間而下降，但無法明顯看出隨靜置時間改變，反應吸收值下降的快慢，需進一步討論其 k 值。
2. 由討論 k 值得知，靜置時間催化效果相差不大，故後續實驗僅靜置 10 分鐘。

四、探討觸媒紙可重複性及其催化效果變化



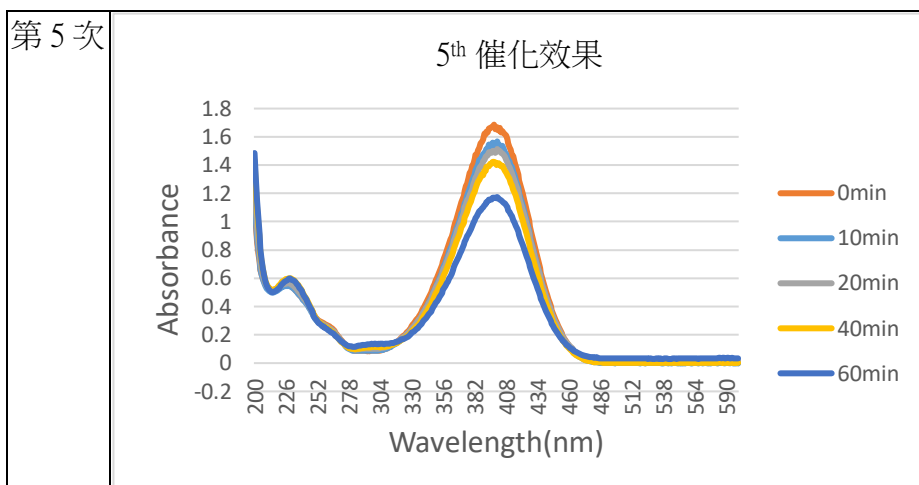


表 7. 觸媒紙重複使用催化有機反應吸收值

(滴 15  $\mu$ L 50 mM  $\text{AgNO}_3$  於濾紙後，靜置 10 分鐘，再浸入 500 mM  $\text{NaBH}_4$ )

由表 7，可看出重複反應 5 次後，有機反應 4-NPI 吸收峰仍隨時間下降，代表觸媒紙經 5 次使用後依然有催化效果。

#### 五、一般催化劑與觸媒紙比較

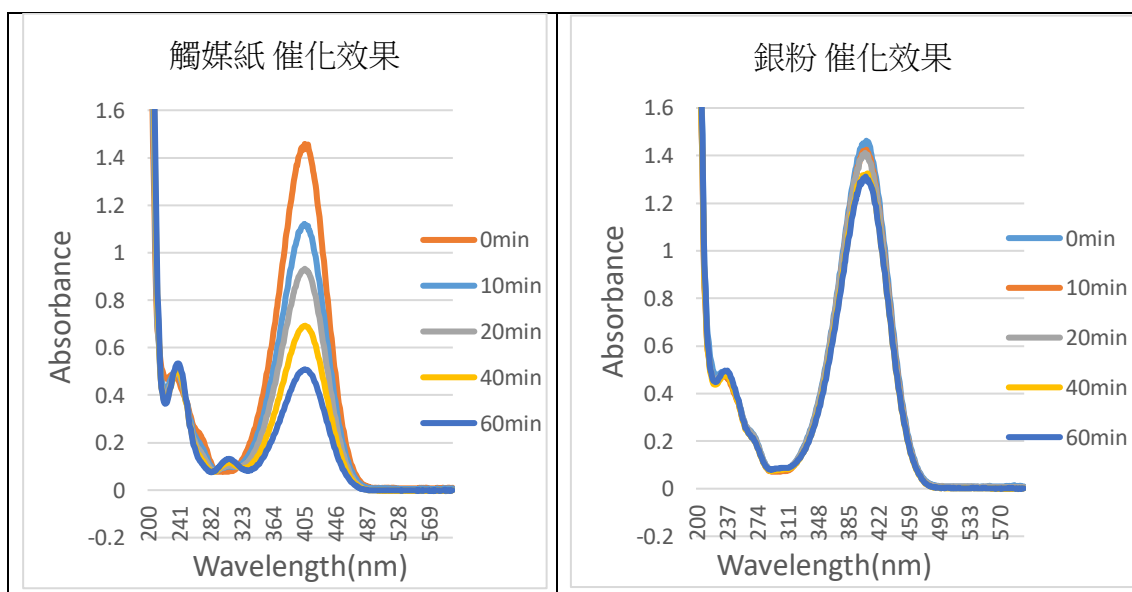


表 8. 觸媒紙、銀粉(0.01 g)催化有機反應吸收值

由表 8，可看出觸媒紙催化有機反應的 4-NPI 吸收峰，下降速度較銀粉快很多。



## 陸、討論

### 一、探討有無還原劑合成觸媒紙效果

(一) 由有機反應 4-NPI 吸收值求得 k 值：

反應時間		0 min	10 min	20 min	40 min	60 min
有還原劑	Absorbance	1.496095	1.143112	0.913554	0.467016	0.319829
	$-\ln(A_t/A_0)$	0	0.269104	0.493271	1.16425	1.542827
無還原劑	Absorbance	1.484223	1.413053	1.27852	1.177711	1.030351
	$-\ln(A_t/A_0)$	0	0.049139	0.149188	0.231319	0.364992

表 9. 有、無還原劑觸媒紙吸收值與取 $-\ln(A_t/A_0)$ 數值

1. 由實驗結果表 1，可得到 0、10、20、40、60 分鐘時，4-NPI 的吸收峰(約波長 400 nm 處)，並將其取 $-\ln(A_t/A_0)$ ，得表 9( $A_0$ 、 $A_t$ 分別為 0 分鐘、所求時間點的吸收值)。
2. 以 $-\ln(A_t/A_0)$ 為縱座標，有機反應進行時間為橫坐標。分別將各時間點對應值描於表 10，利用 excel 圖表繪製五點的趨勢線，並可得其趨勢線公式，由實驗原理-數據統計處已推得趨勢線斜率即為該反應 k 值。
3. 由圖 3，無還原劑觸媒紙催化有機反應 k 值為  $0.006(\text{min}^{-1})$ ，而有還原劑觸媒紙 k 值為  $0.027(\text{min}^{-1})$ 。

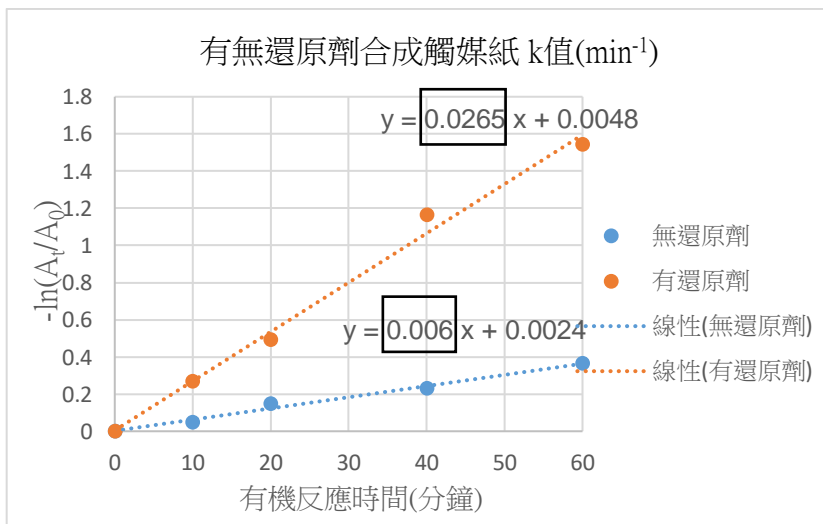


圖 3. 有無還原劑合成觸媒紙催化有機反應換算 k 值( $\text{min}^{-1}$ )

- (二) 由(一)，可得知固定其他條件下，觸媒紙浸泡完硝酸銀後再浸泡還原劑  $\text{NaBH}_4$  的  $k$  值，遠大於無還原劑的觸媒紙。由此可知，若在短時間內要完成製備觸媒紙，達簡易操作目的，即需要還原劑參與反應促使奈米粒子合成於濾紙上。
- (三) 由(一)、(二)，後續製備觸媒紙反應都將使用還原劑( $\text{NaBH}_4$ )，以利於短時間內合成較高效能的觸媒紙。

## 二、探討不同製作觸媒紙方法對有機反應催化效果及穩定性

- (一) 由表 2，觸媒紙催化有機反應前顏色辨識，可看出(1)浸泡完硝酸銀溶液後，直接放入  $\text{NaBH}_4$  溶液中，其三張紙顏色有明顯差異，表示觸媒紙未經處理直接放入溶液，合成效果差異相當大，主要推測為各張紙上殘餘硝酸銀溶液無法控制，導致還原出的奈米銀粒子量相差很大，對有機反應的催化並不穩定。
- (二) 由表 2，可看出(2)、(3)、(4)、(5)所製備觸媒紙催化有機反應前，三張紙顏色沒有明顯差異，因此進一步將觸媒紙進行有機反應  $4\text{-NP} \rightarrow 4\text{-AP}$  催化，並將其反應溶液放入光譜儀中測吸收值，各反應  $k$  值整理於表 10、表 11。

	$k$ 值( $\text{min}^{-1}$ ) (平均 $\pm\sigma$ )
(2)以 EtOH、DI 水沖洗	$0.022 \pm 0.0020$
(3)泡水並振盪 20 分鐘	$0.008 \pm 0.0004$

表 10.  $70^\circ\text{C}$ ，浸泡  $20\text{ mM AgNO}_3$  30 分鐘，不同處理後放入  $200\text{ mM NaBH}_4$  觸媒紙催化有機反應  $k$  值( $\text{min}^{-1}$ )

(三) 由表 10 可得知：

1. 浸泡完硝酸銀溶液後，單純以 EtOH、DI 水沖洗，推測清洗過程容易有人為操作誤差，無法完全控制殘留於濾紙上的硝酸銀，導致造成每張濾紙奈米銀粒子附著量差異較大。
2. 以泡水震盪處理，雖然縮小了三張紙催化效果的差異，但  $k$  值明顯較小，推測因為振盪過程造成銀粒子從濾紙上掉入水中，造成觸媒紙上的奈米銀粒子較少，催化效果降低。

	k 值( $\text{min}^{-1}$ ) (平均 $\pm\sigma$ )
(4)滴 15 $\mu\text{L}$ $\text{AgNO}_3$	0.017 $\pm$ 0.0003
(5)滴 20 $\mu\text{L}$ $\text{AgNO}_3$	0.015 $\pm$ 0.0010

表 11. 室溫下，滴不同量 20 mM  $\text{AgNO}_3$ ，靜置 30 分鐘後放入 200 mM  $\text{NaBH}_4$  觸媒紙催化有機反應 k 值( $\text{min}^{-1}$ )

(四) 由表 11 可得知：

1. (4)滴 15  $\mu\text{L}$   $\text{AgNO}_3$  催化效果較高，且標準差最小，最具穩定性。
2. (5)滴 20  $\mu\text{L}$   $\text{AgNO}_3$  催化效果較滴 15  $\mu\text{L}$   $\text{AgNO}_3$  低，實驗時發現滴 20  $\mu\text{L}$   $\text{AgNO}_3$  溶液於濾紙上時，會有少量溶液無法完全被濾紙吸收，推測因濾紙無法吸附所有  $\text{AgNO}_3$  溶液，每片濾紙上的銀粒子數量不同而造成誤差並降低催化效果。

(五) 綜合以上，探討不同製作觸媒紙方法對有機反應催化效果和穩定性，可得出滴 15  $\mu\text{L}$   $\text{AgNO}_3$  溶液，靜置 30 分鐘後，直接放入  $\text{NaBH}_4$  溶液，其催化效果較好，且穩定性最高，為製作觸媒紙的最佳方法，因此我們將以此方法進行之後實驗，進行後續實驗尋找製備觸媒紙最佳催化效果條件。

### 三、尋找觸媒紙最佳催化效果條件

(一) 調整硝酸銀濃度：由表 5 所得各時間的 4-NPI 吸收峰計算出 k 值

$\text{AgNO}_3$ 濃度	10 mM	20 mM	50 mM	100 mM
k 值( $\text{min}^{-1}$ ) (平均 $\pm\sigma$ )	0.016 $\pm$ 0.0015	0.017 $\pm$ 0.0003	0.03 $\pm$ 0.0002	0.03 $\pm$ 0.0003

表 12. 不同濃度製備觸媒紙催化有機反應 k 值( $\text{min}^{-1}$ )

(滴 15  $\mu\text{L}$  硝酸銀靜置 30 分鐘，泡入濃度為硝酸銀 10 倍的  $\text{NaBH}_4$  溶液中。)

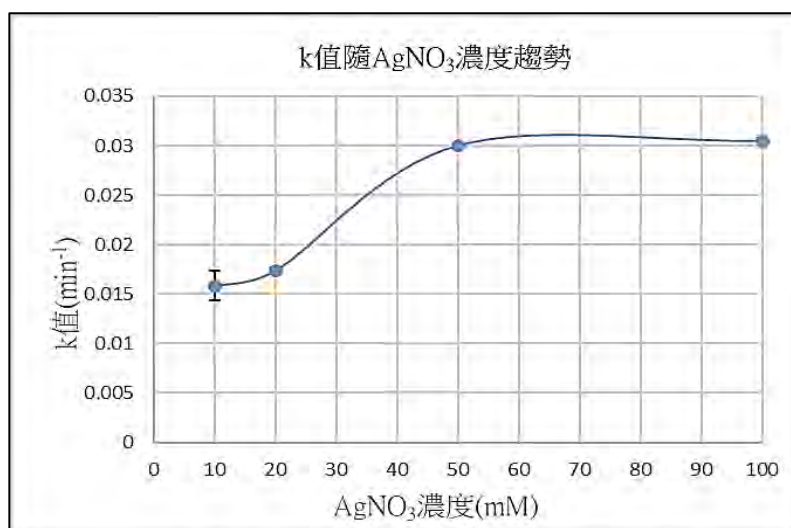


圖 4. 不同 AgNO<sub>3</sub> 濃度對 k 值(min<sup>-1</sup>)趨勢

1. 由表 12, 可得知觸媒紙對於 4-NP→4-AP 有機反應催化效果有隨著濃度增加而增加的趨勢, 進一步將表 12 的數據整理, 繪製硝酸銀濃度和 k 值大小關係圖, 得圖 4。
2. 由圖 4, 可發現在 10 mM 至 50 mM 之間, k 值隨硝酸銀濃度增加有明顯上升趨勢。
3. 在 50 mM 之後, 催化有機反應所得 k 值的上升幅度趨緩, 至 100 mM 時幾乎沒有繼續上升, 曲線弧度趨平, 推測觸媒紙催化有機反應, 約在硝酸銀濃度 50 mM 時接近飽和。
4. 在催化效果及觸媒紙製作成本考量下, 欲取得催化效果高且成本低的製備方法, 決定使用濃度為 50 mM 的硝酸銀繼續進行後續實驗。

(二) 調整靜置濾紙時間: 由表 6 所得各時間的 4-NPI 吸收峰計算出 k 值

靜置時間	10 分鐘	20 分鐘	30 分鐘	60 分鐘
k 值(min <sup>-1</sup> )	0.014	0.017	0.016	0.017
(平均±σ)	±0.0014	±0.0012	±0.0011	±0.003

表 13. 滴有硝酸銀濾紙靜置不同時間 催化有機反應 k 值(min<sup>-1</sup>)

(滴 15 μL 50 mM 硝酸銀靜置不同時間, 再泡入 500 mM NaBH<sub>4</sub> 溶液 15 分鐘)

1. 由表 13, 無法明顯看出 k 值隨靜置時間改變而變化的趨勢。

- 由於每張濾紙上，所滴硝酸銀溶液濃度和量皆相同，扣除人為操作時產生誤差，以及靜置時間蒸發的量，推論影響很小。後得實驗結果與預想一致，靜置時間對催化效果影響不大。
- 在靜置時間不會影響催化效果的情況下，後續實驗將以靜置 10 分鐘進行，以利於短時間內完成製備觸媒紙，達簡易操作目的。

#### 四、探討觸媒紙可重複性及催化效果

由表 7 所得各時間的 4-NPI 吸收峰計算出 k 值

反應次數	1	2	3	4	5
k 值( $\text{min}^{-1}$ ) (平均 $\pm\sigma$ )	0.017 $\pm 0.0015$	0.007 $\pm 0.0004$	0.006 $\pm 0.0007$	0.005 $\pm 0.0002$	0.006 $\pm 0.0002$

表 14. 重複使用觸媒紙 催化有機反應 k 值( $\text{min}^{-1}$ )

(濾紙滴 15  $\mu\text{L}$  50 mM 硝酸銀 10 分鐘，泡入 500 mM  $\text{NaBH}_4$  溶液 15 分鐘)

(有機反應催化 70 分鐘將觸媒紙取出，沖水烘乾後再催化下個反應)

(一) 由表 14 可看出經五次反應後，觸媒紙仍有催化效果，可重複使用。進而將表 14 的數據整理成長條圖(圖 5)。

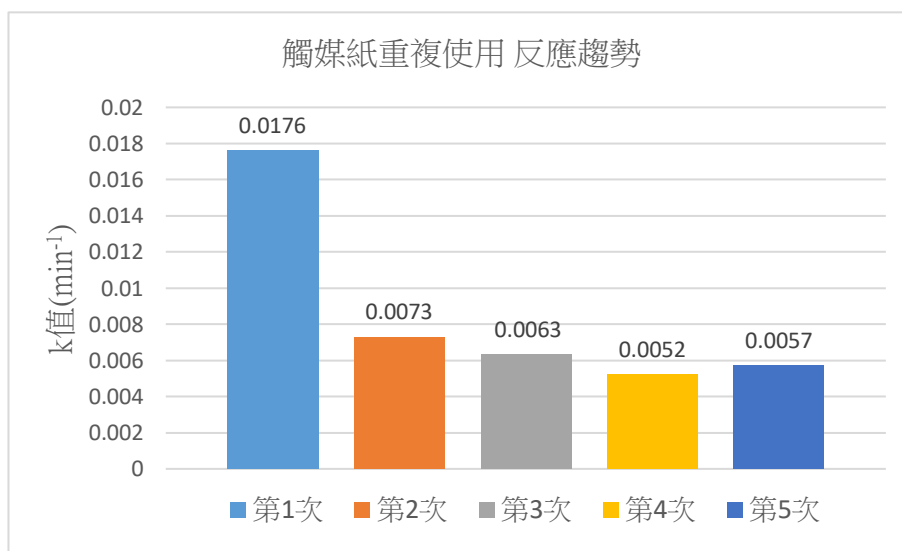


圖 5. 重複使用觸媒紙 催化有機反應 k 值( $\text{min}^{-1}$ )長條圖

由圖 5 可看出：

1. 第一次的 k 值相較後幾次大很多，實驗完後將觸媒紙取出，並將反應完的廢液收集在一個燒杯中，過一段時間後會發現本來黃色的溶液(4-NPI 溶液)，變為透明(4-AP 溶液)，可得知第一次反應過程中有奈米銀粒子由紙上脫落至反應溶液中，導致之後反應 k 值降低。
2. 第二次到第五次的 k 值變化不大，推測為未吸附好的奈米銀粒子多已在第一次反應時脫落，因此後幾次反應觸媒紙上可催化的銀奈米粒子差異不大，由目前實驗確認觸媒紙至少可重複使用五次。

## 五、一般催化劑與觸媒紙比較

(一) 製備觸媒紙利用硝酸銀生成銀奈米粒子，所製備一張觸媒紙銀的含量為：

$$0.1\text{M} \times 0.001\text{L} \times \frac{15\mu\text{L}}{2000\mu\text{L}} \times \frac{107.86}{169.87} \times 107.86 \approx 0.00005\text{g}=0.05\text{mg}$$

而銀粉重量為 0.01 g，即觸媒紙所需銀含量重量的 200 倍。

(二) 將觸媒紙和銀粉催化反應所得 k 值整理於表 15(由表 8 所得各時間的 4-NPI 吸收峰計算出 k 值)，可得知：

	k 值(min <sup>-1</sup> ) (平均±σ)
觸媒紙	0.017±0.0004
銀粉 0.01 g	0.002±0.0003

表 15. 觸媒紙、銀粉 催化有機反應 k 值(min<sup>-1</sup>)

1. 觸媒紙和銀粉對 4-NP→4-AP 有機反應皆有催化效果。
2. 雖然銀粉重量已是觸媒紙的 200 倍，但觸媒紙的催化效果仍優於銀粉相當多，可得知表面積為催化效果快慢主因，由於所製備觸媒紙上附著的是奈米級的銀粒子，可反應面積遠大於銀粉，進而達到低成本、高催化效果的目的。

(三) 觸媒紙催化效果較佳，且銀粉反應後難以回收，而觸媒紙可以重複使用。

## 六、未來研究方向

(一) 製備觸媒紙時溫度控制：目前實驗最佳製備方法為，利用微量移液管將硝酸銀溶液滴在濾紙後靜置，因需要人為使用微量移液管滴溶液，為達簡易製作目的，不在熱水浴槽進行，故本研究選擇在室溫下靜置濾紙，奈米銀粒子合成實驗誤差，極有可

能來自實驗當時溫度，因此之後可嘗試在定溫環境下，探討溫度與觸媒紙催化效果。

- (二) 使用不同金屬奈米粒子製備觸媒紙：就 4-NP→4-AP 有機反應，可催化的金屬粒子除了銀之外，尚有金(Au)、鉑(Pt)等，未來可嘗試合成不同金屬奈米粒子的觸媒紙，並探討不同金屬奈米粒子合成在濾紙上的催化效果。
- (三) 利用觸媒紙催化其他有機反應：本研究目前單就催化 4-NP→4-AP 有機反應探討觸媒紙的催化效果，未來可實驗不同有機反應，使觸媒紙運用範圍更加廣泛。
- (四) 使用不同紙作為觸媒紙：目前製備觸媒紙的紙為實驗室較常見的濾紙，之後可就紙的成分與材質進行進一步的探討，也可尋找質地更厚的紙張，因其較不易破損，在重複性的部分應能達到更穩定的效果。
- (五) 簡易檢測硝基酚的方法：藉由觸媒紙作為催化劑增快反應速率的特性，未來可嘗試將溶液滴在觸媒紙上，由於溶液顏色的變化容易觀察，可增加生活實用性，簡易檢測出有機物存在。

## 柒、結論

- 一、以低時間成本為考量，合成觸媒紙時需加入還原劑( $\text{NaBH}_4$ )，增加奈米銀粒子還原量。
- 二、從實驗的結果可以發現，滴 15  $\mu\text{L}$  硝酸銀於觸媒紙，其催化效果最穩定。
- 三、觸媒紙硝酸銀濃度在 50 mM 時，合成於觸媒紙上的奈米銀粒子達飽和，為合成最佳濃度，可達到低成本和高催化效果。
- 四、觸媒紙催化效果並不隨滴有硝酸銀濾紙的靜置時間有明顯改變，故選擇實驗中最短時間 10 分鐘，降低時間成本。
- 五、目前實驗可確認觸媒紙至少可重複使用五次，並在催化第二次反應後催化效果趨於穩定。
- 六、由前述條件製備觸媒紙較銀粉催化效果好很多，且觸媒紙可重複使用，而一般催化劑較難以回收。

## 捌、參考資料

1. Mulfinger, Lorraine, et al. (2007). Synthesis and study of silver nanoparticles. *Journal of chemical education*, 84(2), 322.
2. Geng, Qingrui, Jianzhong Du. (2014). Reduction of 4-nitrophenol catalyzed by silver nanoparticles supported on polymer micelles and vesicles. *RSC Advances*, 4(32), 16425-16428.
3. Dankovich, Theresa A., Derek G. Gray. (2011). Bactericidal paper impregnated with silver nanoparticles for point-of-use water treatment. *Environmental science & technology*, 45(5), 1992-1998.
4. 葉名倉 (2014)· 基礎化學[二]· 台南市：南一書局。
5. 翁鴻山 (2003 年 10 月 15 日)· 生活中的神燈 – 觸媒：反應中的紅娘· 取自 <https://scitechvista.nat.gov.tw/c/HdBu.htm>
6. 朱洪法、楊汝琳 (2000)· 金屬催化劑· 中國大百科全書智慧藏· 取自 <http://163.17.79.102/%A4%A4%B0%EA%A4j%A6%CA%AC%EC/Content.asp?ID=39516>
7. 美國約翰霍普金斯大學的納米金屬催化劑研究可能為電動汽車帶來更好的燃料電池 (2017 年 12 月 21 日)· 騰訊網· 取自 <http://new.qq.com/omn/20171221/20171221B0L3TF.html>



## 【評語】 050204

學生們將切成小片的層析濾紙加到不同濃度的加熱硝酸銀溶液中並加進  $\text{NaBH}_4$  還原劑形成奈米銀粒子於濾紙上，再以此濾紙浸泡至 4-nitrophenol 溶液中進行多次的此分子之還原反應，雖然第二次之後的濾紙反應效果大幅下降，學生已展現其獨特的探究精神。建議嘗試不同材質做為基板。

# 摘要

目前大部分有機實驗使用的催化劑為貴重金屬，例如Pd, Pt, Ag等，成本高且使用後難以回收，因此，我們研究於將奈米銀粒子合成在濾紙上的技術，使用微量移液管直接將定量硝酸銀溶液滴於濾紙上，其後利用浸泡NaBH<sub>4</sub>還原奈米銀粒子，所合成的金屬奈米銀粒子的反應表面積較大，具有良好的催化性質。此外，利用合成奈米粒子於濾紙上，濾紙反應完僅需洗淨烘乾，附著於其上的奈米粒子即可再進行催化，達到可重複使用的效果，避免一般有機實驗催化劑無法重複使用的狀況，減少資源浪費。

我們藉由4-NP(4-硝基苯酚)→4-AP(4-氨基苯酚)有機反應，經化學動力學探討觸媒紙催化效果，製備較一般催化劑低成本、製作簡易、催化效果佳且可重複使用的觸媒紙。

## 壹、研究動機

目前大部分有機實驗進行所需催化劑皆為貴重金屬，使用後的金屬粉末成本高且難以回收，造成資源浪費，實為現在進行催化反應時的兩大難題。

後來，從化學課本中得知奈米科技，雖篇幅不多，卻很明確的讓我們明白，奈米科技對於現在以及未來的重要性。奈米材料的其中一特性為，當一般粒子變成奈米時，其表面積和體積的比值會大幅增加，使得接觸面積大幅增加，十分有利於增加反應面積，進而大幅提高反應速率。

綜合以上，我們發現可以將金屬奈米粒子合成於紙上，藉由奈米粒子表面積大，以及粒子附著於紙上後，觸媒紙可重複進行催化反應，解決高成本與無法重複使用的問題。至於合成的紙，我們則選擇使用實驗室最常見的濾紙，以便同時達到製作簡易的目標。

## 貳、研究目的

本研究的目的為藉由簡易操作，合成低成本、催化效果佳且可重複使用的觸媒紙。

## 參、研究設備及器材

### 一、實驗藥品

硝酸銀 (AgNO <sub>3</sub> )	DI水	4-硝基苯酚 (4-NP)	硼氫化鈉 (NaBH <sub>4</sub> )	酒精 (EtOH)	丙酮 (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	異丙醇 (IPA)	銀
--------------------------	-----	---------------	---------------------------	-----------	---	-----------	---

### 二、實驗器材

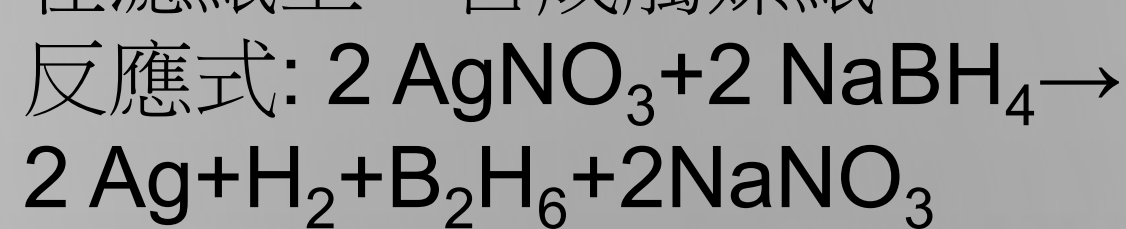
離心管	微量離心管	光譜儀	微量移液管	分度吸量管	樣品瓶	拭鏡紙	鑷子	美工刀
層析用濾紙	培養皿	電子秤	氮氣槍	計時器	烘箱	超音波震儀	振盪機	恆溫槽

## 肆、研究過程或方法

### 一、實驗原理

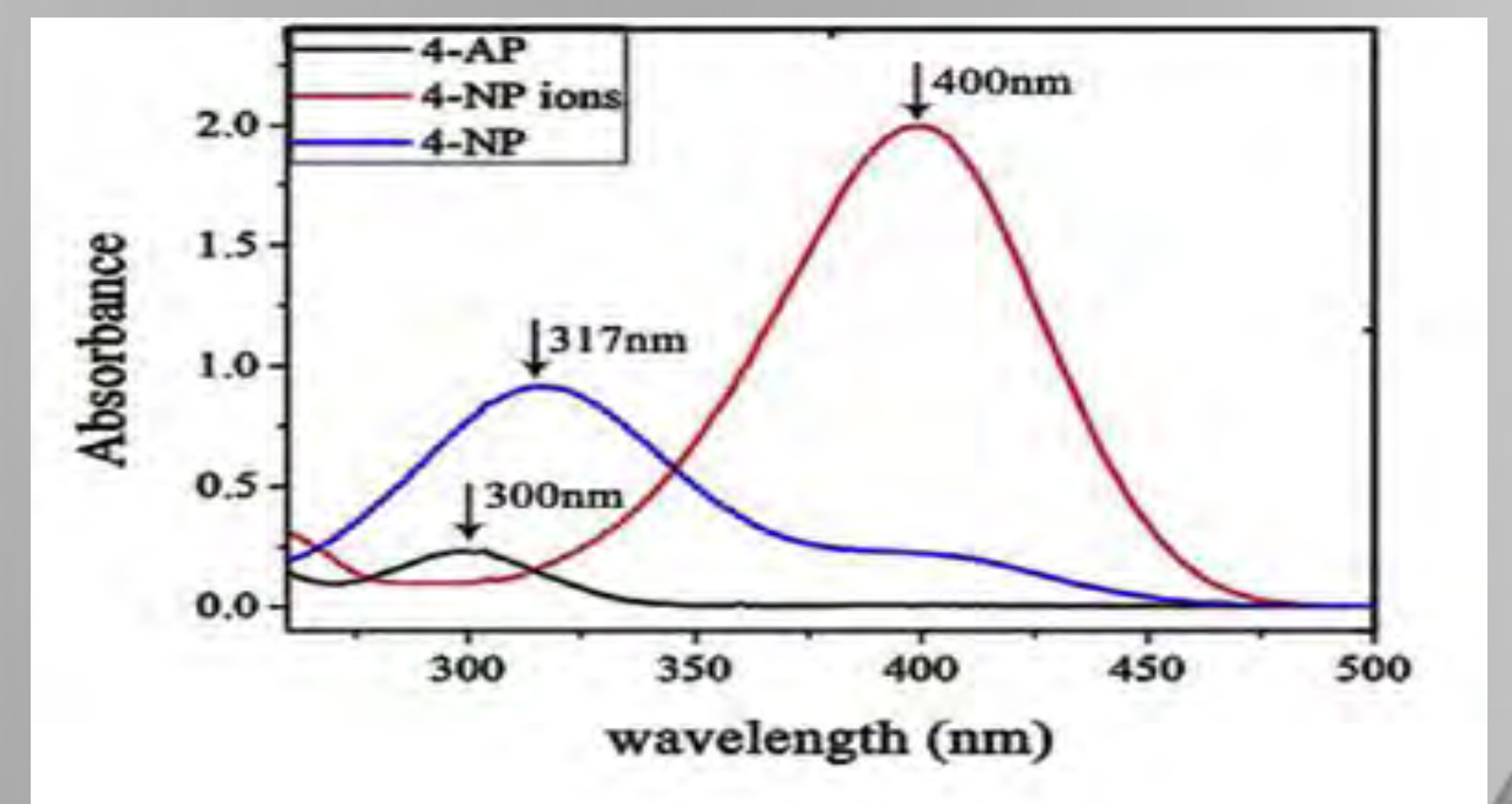
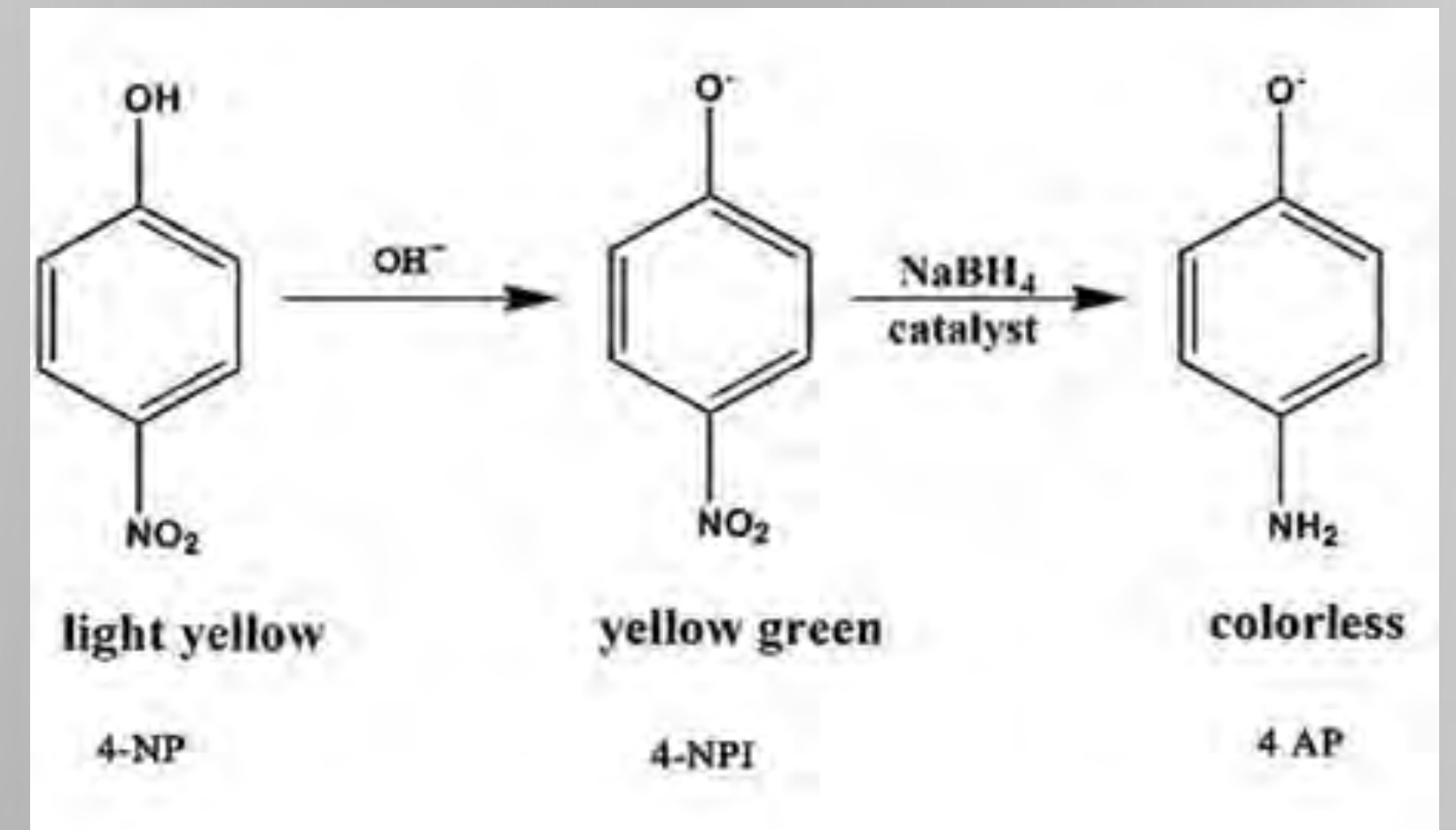
#### (一)奈米銀合成原理

金屬奈米粒子的合成通常為金屬離子加上適當的還原劑，在此實驗中，我們參考文獻並挑選硝酸銀和硼氫化鈉作為金屬離子和還原劑，一開始先讓銀離子(Ag<sup>+</sup>)吸附於濾紙孔隙中，再將濾紙浸泡硼氫化鈉(NaBH<sub>4</sub>)溶液中，利用NaBH<sub>4</sub>還原力，將Ag<sup>+</sup>還原為銀奈米粒子在濾紙上，合成觸媒紙。



#### (二)催化有機反應：4-NP→4-AP

參考右圖，NaBH<sub>4</sub>在水溶液中會產生強OH<sup>-</sup>，此OH<sup>-</sup>會讓4-NP上的-OH基失去H<sup>+</sup>，產生的中間產物4-NPI有位於波長400nm的吸收峰，在經過NaBH<sub>4</sub>和銀的催化下會產生位於317nm有吸收峰的產物4-AP，根據比爾定律，吸收值正比於濃度，可以透過吸收值的變化去探討此反應的催化特性及動力學，進而去測試此觸媒紙的效果。

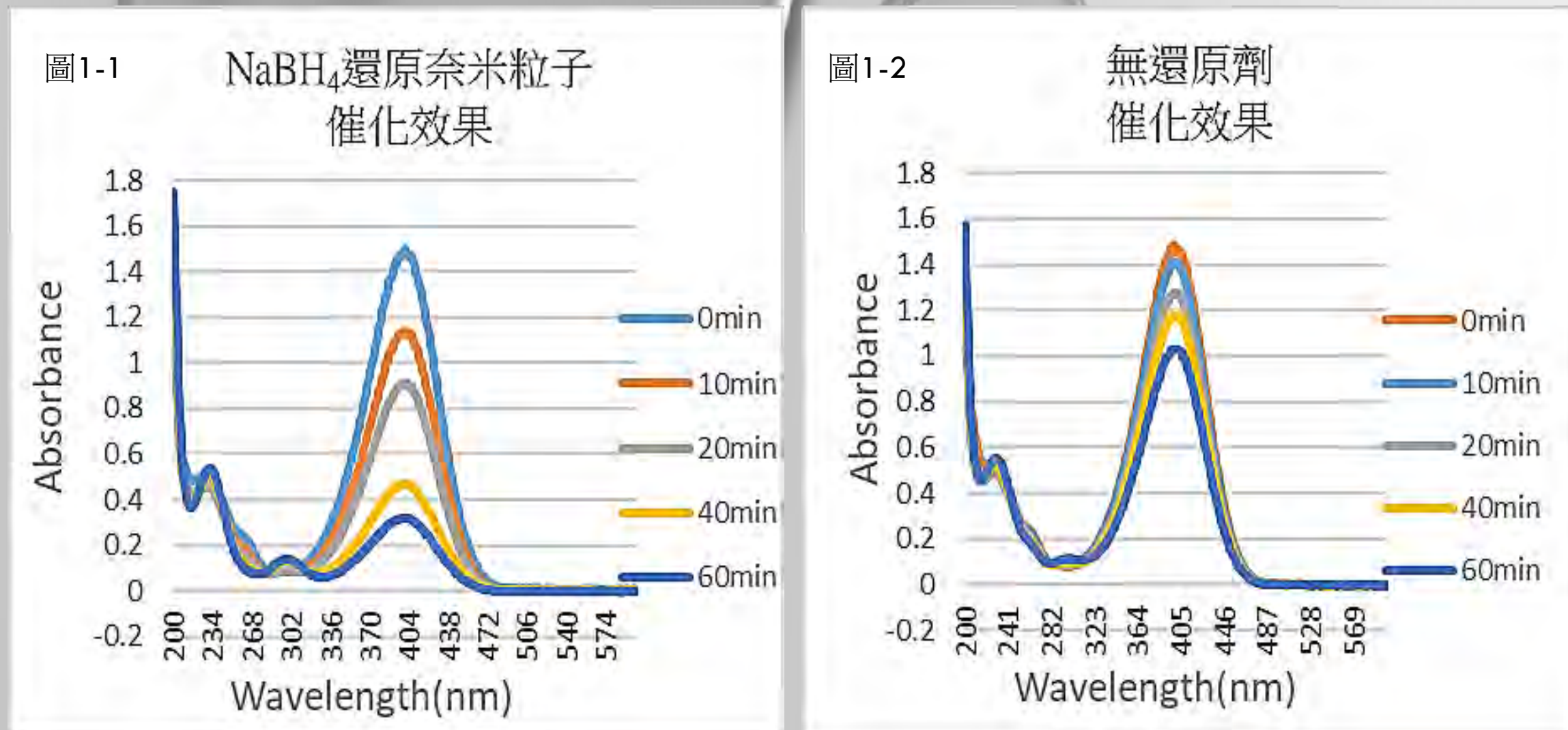


### 二、實驗流程及步驟



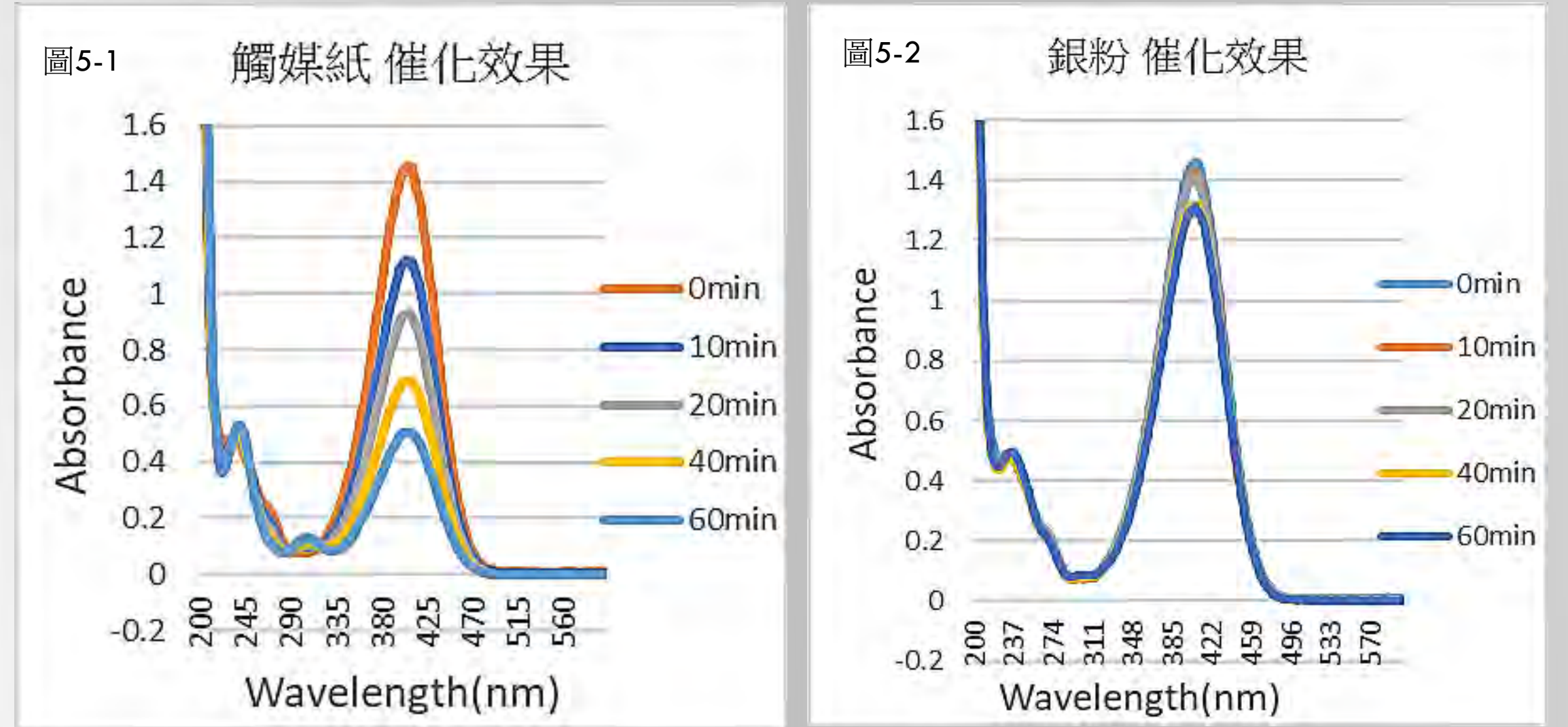
# 伍、研究結果

## 一、探討有無還原劑合成觸媒紙效果



→有還原劑的觸媒紙，4-NPI吸收峰明顯下降較快

## 五、一般催化劑與觸媒紙比較



→觸媒紙4-NPI吸收峰下降速度較銀粉快很多

## 二、探討不同方法製作觸媒紙催化效果及穩定性

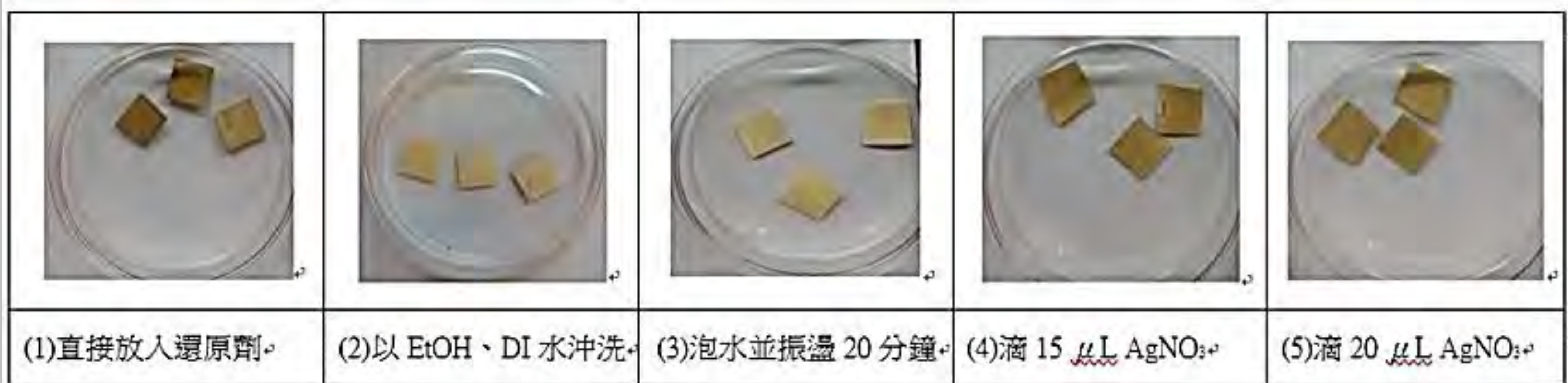
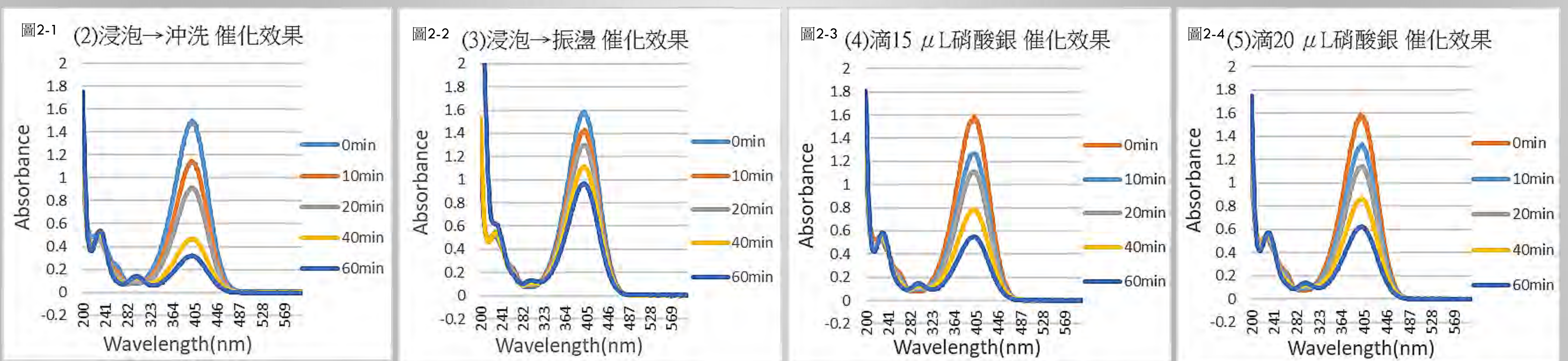


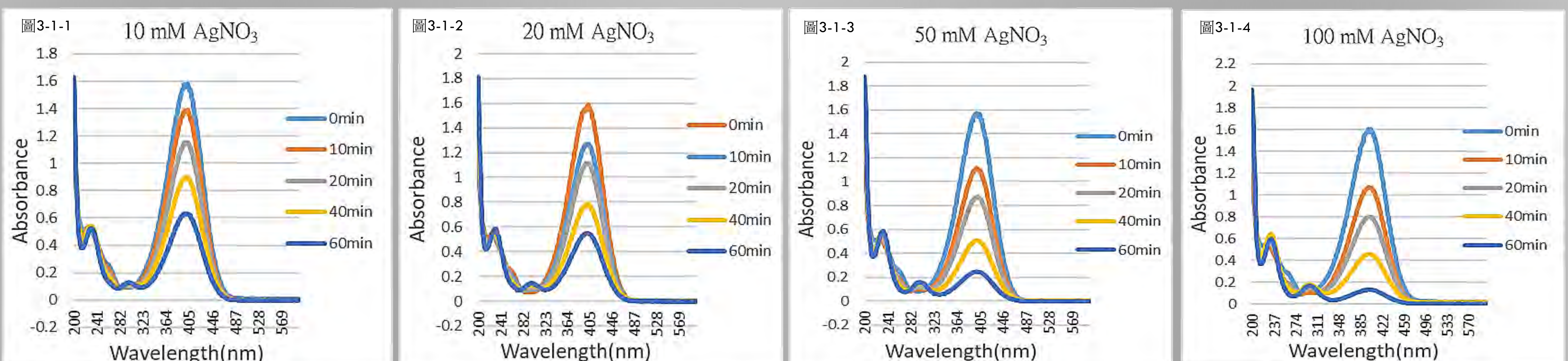
表1



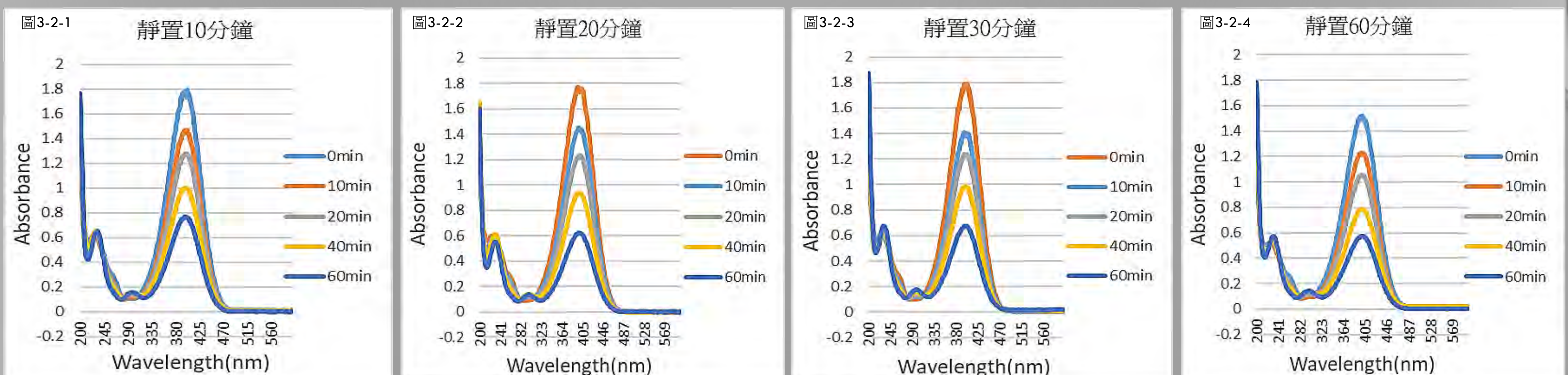
→(1) 直接浸入NaBH<sub>4</sub>三張紙顏色差太多，奈米銀粒子附著效果差異過大，故不進行反應檢測

## 三、尋找觸媒紙最佳催化效果條件

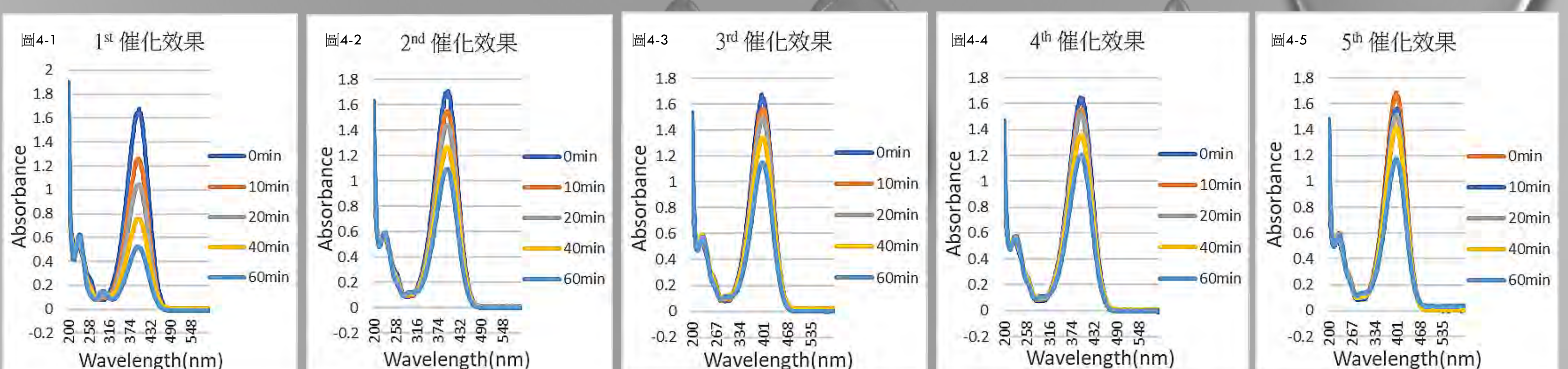
(一)調整硝酸銀濃度：4-NPI吸收峰隨時間而下降，且隨濃度增加下降越多



(二)調整靜置濾紙時間：無法明顯看出隨靜置時間改變，反應吸收值下降的快慢，需進一步討論其k值



## 四、探討觸媒紙可重複性及催化效果



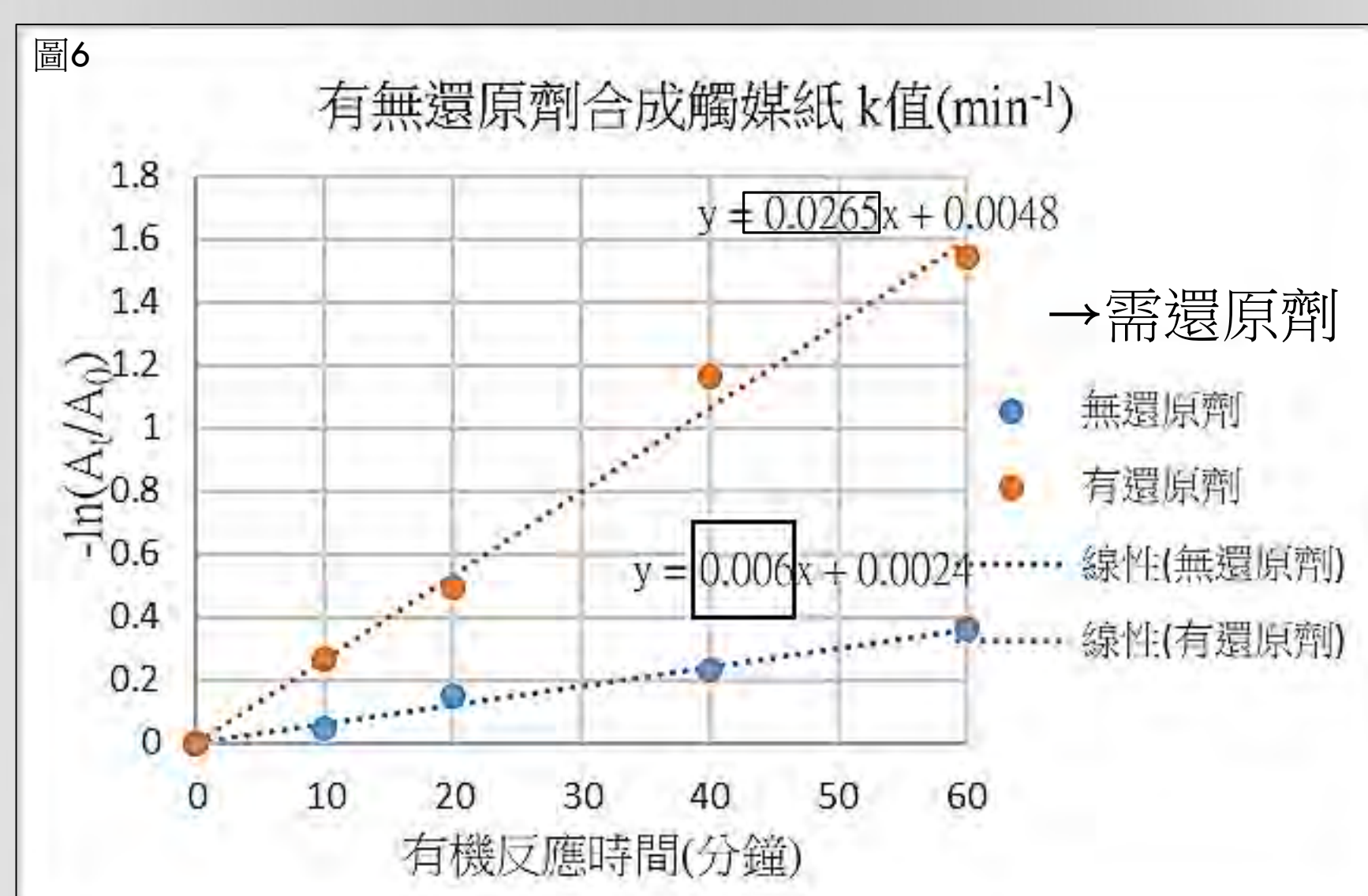
→重複反應5次後，有機反應4-NPI吸收峰仍隨時間下降，代表觸媒紙經5次使用後依然有催化效果

# 陸、討論

## 一、探討有無還原劑合成觸媒紙效果

反應時間		0 min	10 min	20 min	40 min	60 min
有還原劑	Absorbance	1.496095	1.143112	0.913554	0.467016	0.319829
	$-\ln(A_t/A_0)$	0	0.269104	0.493271	1.16425	1.542827
無還原劑	Absorbance	1.484223	1.413053	1.27852	1.177711	1.030351
	$-\ln(A_t/A_0)$	0	0.049139	0.149188	0.231319	0.364992

表2



## 二、探討不同方法製作觸媒紙催化效果及穩定性

方法	k值(min <sup>-1</sup> ) (平均±σ)	結論
以EtOH、DI水沖洗	0.022±0.0020	人為誤差→穩定性差
泡水並振盪20分鐘	0.008±0.0004	銀粒子掉出→效果差
滴15 μL AgNO <sub>3</sub>	0.017±0.0003	催化效果佳且穩定
滴20 μL AgNO <sub>3</sub>	0.015±0.0010	滴溶液稍多→誤差

表3

換算k值：

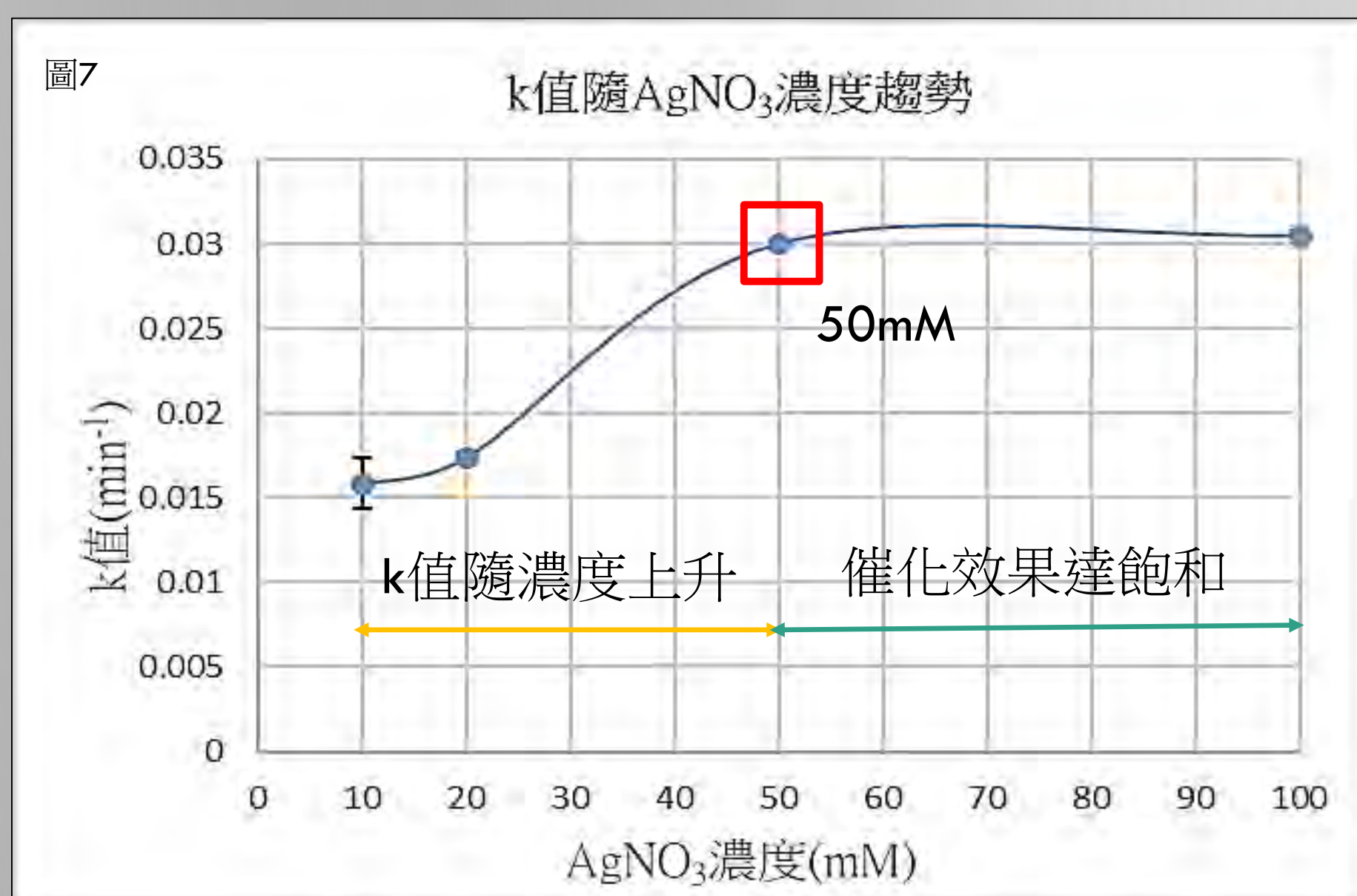
- 由圖1-1、1-2，得各時間點4-NPI的吸收峰，並取 $-\ln(A_t/A_0)$ 得表2
- 將各時間點對應值描於圖6
- 趨勢線斜率即為k值(min<sup>-1</sup>)

## 三、尋找觸媒紙最佳催化效果條件

### (一)調整硝酸銀濃度

AgNO <sub>3</sub> 濃度	10 mM	20 mM	50 mM	100 mM
k值(min <sup>-1</sup> ) (平均±σ)	0.016 ±0.0015	0.017 ±0.0003	0.03 ±0.0002	0.03 ±0.0003

表4



### (二)調整靜置濾紙時間

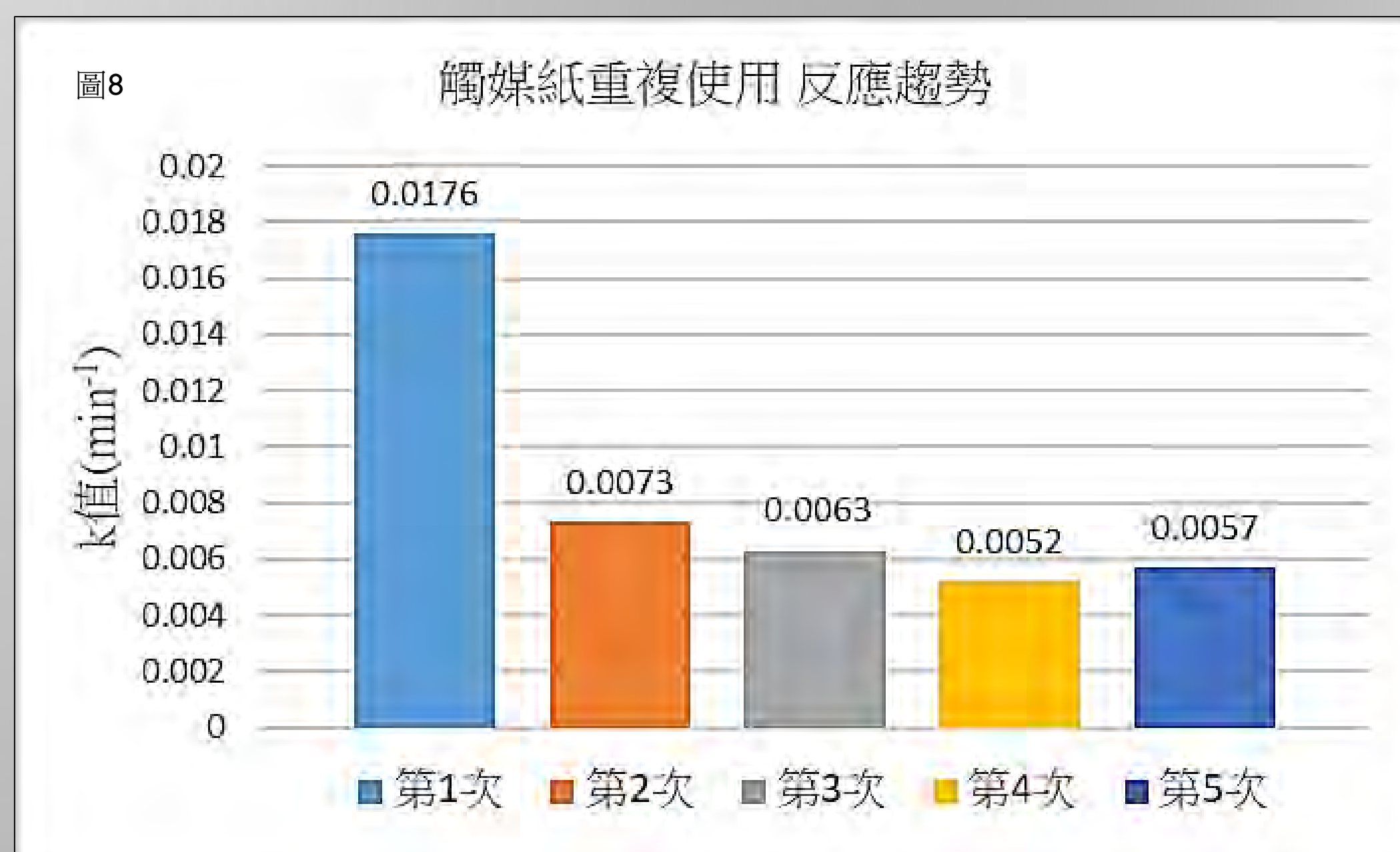
靜置時間	10分鐘	20分鐘	30分鐘	60分鐘
k值(min <sup>-1</sup> ) (平均±σ)	0.014 ±0.0014	0.017 ±0.0012	0.016 ±0.0011	0.017 ±0.003

表5

## 四、探討觸媒紙可重複性及催化效果

反應次數	1	2	3	4	5
k值(min <sup>-1</sup> ) (平均±σ)	0.017 ±0.0015	0.007 ±0.0004	0.006 ±0.0007	0.005 ±0.0002	0.006 ±0.0002

表6



- 至少可重複使用5次
- 第2次反應後，k值穩定，推測剩餘粒子皆吸附好於觸媒紙上

## 五、一般催化劑與觸媒紙比較

	k值(min <sup>-1</sup> ) (平均±σ)
觸媒紙	0.017±0.0004
銀粉0.01 g	0.002±0.0003

表7

一張觸媒紙銀的含量：

$$0.1M \times 0.001mL \times \frac{15\mu L}{2000\mu L} \times \frac{107.86}{169.87} \times 107.86 \approx 0.00005g = 0.05mg$$

觸媒紙催化效果較銀量為200倍的銀粉佳

## 柒、結論

- 以低時間成本為考量，合成觸媒紙時需加入還原劑(NaBH<sub>4</sub>)，增加奈米銀粒子還原量。
- 從實驗的結果可以發現，滴15 μL硝酸銀於觸媒紙，其催化效果最穩定。
- 觸媒紙硝酸銀濃度在50 mM時，合成於觸媒紙上的奈米銀粒子達飽和，為合成最佳濃度，可達到低成本和高催化效果。
- 觸媒紙催化效果並不隨滴有硝酸銀濾紙的靜置時間有明顯改變，故選擇實驗中最短時間10分鐘，降低時間成本。
- 目前實驗可確認觸媒紙至少可重複使用五次，並在催化第二次反應後催化效果趨於穩定。
- 由前述條件製備觸媒紙較銀粉催化效果好很多，且觸媒紙可重複使用，而一般催化劑較難以回收。