

研究工作詳述

二十年前大部份的研究人員都不認為金屬金是活性高的觸媒，因為金的表面不易吸附氣體分子或進行化學反應，因此可長久保持光澤且不易氧化，所以日常生活中金廣泛作為貨幣或飾品的材料。但是 1987 年 Masatake Haruta(春田正毅，日本 AIST 前資深研究主管，三年前退休轉任東京首都大學講座教授)等人在 Chem Lett (1987)¹ 發表的研究論文及其隨後的幾篇文章改變了這種想法。他們發現奈米尺寸的金，其化學及物理性質與塊材金不同。奈米金在低溫或低於攝氏零下的溫度能有效催化一氧化碳的氧化，而且催化活性隨粒子大小而變，也隨擔載奈米金的載體而異。這個新發現開啓了一門科學家未知的領域，近二十年有許多專家學者投入研究，累積了一些成果。因此 Prof. G. C. Bond 及 (The late) Dr. D. T. Thompson 兩位英國的資深研究學者於 1999 年在 Catal. Rev. Sci. Eng. (1999)² 發表了一篇回顧型論文，距今(2009 年 12 月) 雖僅十年，但已被 844 篇 SCI 文章引用，顯示相關研究之熱烈。2005 年 Applied Catalysis A: General Volume 291 也發行了一份專輯(由 G. J. Hutchings 及 M. Haruta 主編)，內含 30 篇論文，顯彰 2000 年之後幾年的進展。最近 Prof. G. C. Bond、Dr. D. T. Thompson 以及法國的 Prof. C. Louis 更是合著了一本“Catalysis by Gold”新書³，嘗試以全方位的方式呈現近二十年金觸媒在基礎及應用方面的發展，也嘗試引伸出未來研究的趨勢。所有這些都顯示奈米金觸媒的性質及應用性在學術界及工業界受到重視的程度，也顯示出尚有許多待發掘及研究探討的部份。

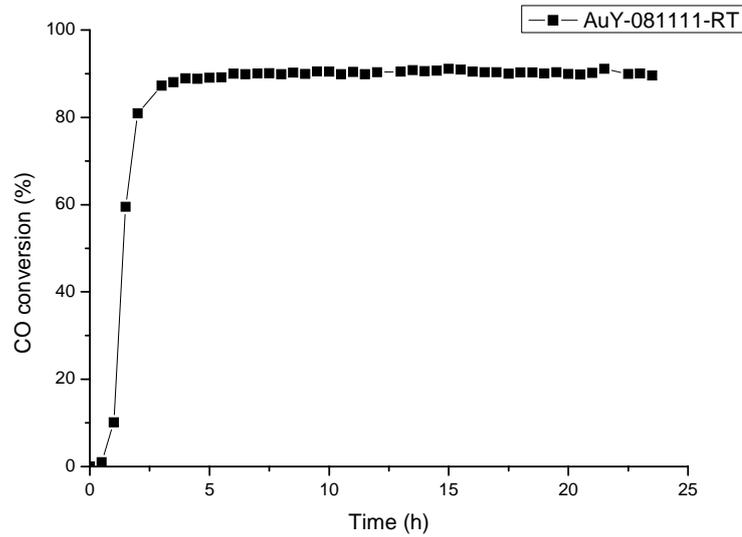
敝研究室是自 1992 年起開始研究奈米金觸媒，目前已發表 12 篇國際期刊論文⁴⁻¹⁵ 以及包含一篇美國專利的 4 篇專利¹⁶⁻¹⁹。曾研究奈米金觸媒擔載在 Y-type 沸石或 TiO₂ 上行一氧化碳的氧化反應^{4-9,12,13}，該項成果可應用於空氣濾清器及去除一氧化碳的防毒口罩；有關擔載在 TiO₂ 上的金觸媒也可在富氫系統中行選擇性的氧化一氧化碳反應(preferential oxidation of CO, PROX)^{11,14}，該成果可應用於燃料電池(PEMFC)所需的製氫系統；敝研究室近年並研發奈米金擔載在 CeO₂ 上行水煤氣反應²⁰，該成果已在 2009 年第二十七屆台灣觸媒及反應工程研討會中做過口頭報告，並榮獲壁報佳作獎。值得一提的是，敝研究室在 2005 年受邀於 M. Haruta，在 Applied Catalysis A: General Volume 291 奈米金專輯中發表了一篇與沸石有關的奈米金論文¹²，該篇文章是除了日本外亞洲唯一的一篇研究報告。而有關其他的國際合作服務方面，敝人是 2006 年在愛爾蘭舉辦之 Gold Conference 中的觸媒委員之一，2007 年曾邀請及安排 M. Haruta 到台灣參訪，並對台灣觸媒界作一系列的演講。近年並嘗試與 M. Haruta 建立研究合作關係，共同鑑定敝研究室所研發出的奈米金觸媒，該奈米金是擔載在 Y-type 沸

石上。

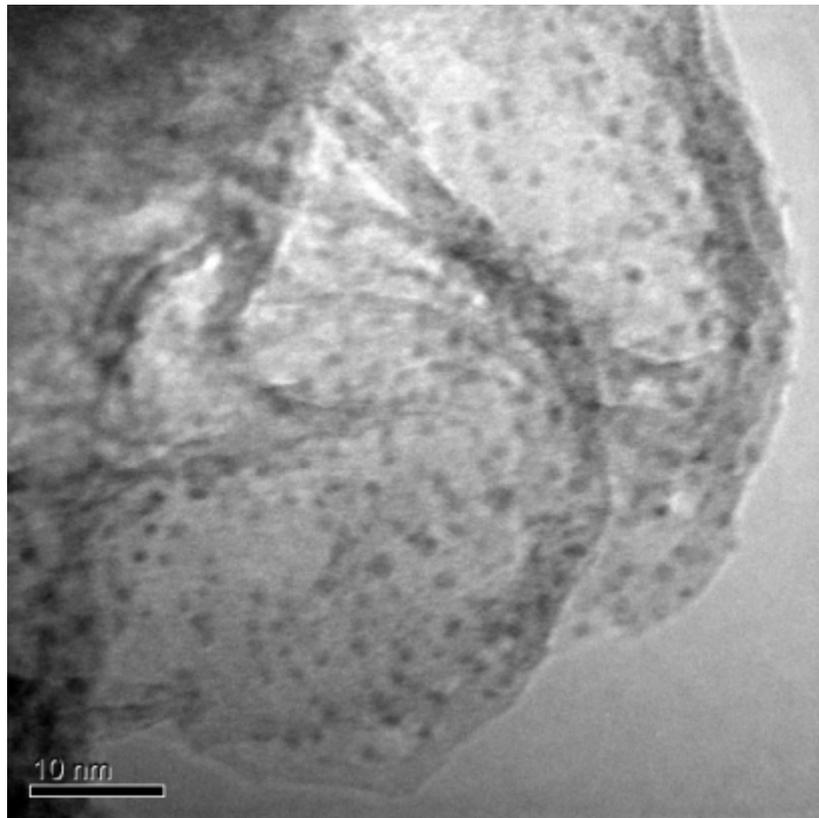
Y-type 沸石是含微孔洞的氧化矽氧化鋁結晶材料，具備三種(supercage, sodalite cage, and hexagonal prism)小於 2 nm(奈米)的孔洞及孔徑²¹。Supercage 的開口是 0.74 nm，孔洞內的直徑是 1.2 nm；sodalite cage 開口是 0.26 nm，孔洞內的直徑是 0.66 nm；hexagonal prism 的孔徑甚至是小於 sodalite cage 的開口。雖然許多研究室已在國際期刊發表有關製備及鑑定 2 nm 以上或 2 nm 左右固態奈米金觸媒的研究成果，但是 1 nm 左右固態奈米金觸媒則少有人報導。如果奈米金能製備在 Y-type 沸石內，金顆粒之粒徑應不大於 1.2 nm。由於敝研究室是在水溶液內將含氯之奈米金化合物製備在 Y-type 沸石內，一般認為含氯之奈米金化合物是帶負電，是不可能與 Y-type 沸石內眾多的陽離子行離子交換程序，因此含氯之奈米金化合物到底是否能進入 Y 沸石孔洞內形成隨後的固態奈米金？是由何種機制？仍是科學界待了解的問題。

針對製備奈米金於 Y-type 沸石上，依據近年國際期刊所發表的論文大約可看到兩種製程，一種是依照敝研究室在 2002 年及 2003 年所發表的程序^{7,8,22}，另一種是先合成含銨基的陽離子金錯合物，然後再將該錯合物以陽離子交換程序製備在 Y-type 沸石上²³。綜合各數據可清楚看到，第二種程序雖然使用較濃的金溶液，但是能載負在 Y-type 沸石上的金量卻明顯少於第一種程序，而且第二種程序的奈米金催化一氧化碳氧化活性是遠小於第一種程序的奈米金，因此敝研究室過去所發表的製備程序已有其一定的價值，未來期望能研究奈米金擔載於 Y-type 沸石上的微觀機制，以期在基礎科學及應用學領域上做進一步的貢獻。

最近兩年敝研究室應 Haruta 之請又開始研究奈米金製備在奈米金製備在 Y-type 沸石程序，但是一開始遇到無法再現先前研究成果之苦，隨後在掌握更多新的因果關係後已能製備出最佳的觸媒，該觸媒在初始活化後不但具備高活性而且具備穩定性(如圖一所示)。由 HRTEM 的驗證顯示該 Y-type 沸石內確實能有許多奈米金，其顆粒大小是在 1 nm 左右(如圖二所示)，該奈米金應是全部或是部份在 Y-type 沸石的孔洞內，否則在洞外較無限制的空間及極少的外表面積上，應該會成長成大於 2 nm 左右的顆粒(如圖二所示部份較大型的顆粒)。該項 HRTEM 成果不同於敝研究室 2005 年在 Applied Catalysis 發表的成果(由目前任教於成大之林弘萍教授在丹麥量測)^{12,24}，在幾年前的 HRTEM 圖片中只看到幾顆 1 nm 左右的金，因此最近敝研究室已改良出更有效的方式製備出 1 nm 左右高活性且穩定的金於 Y-type 沸石孔洞。



圖一. CO conversion to CO₂ over 0.0005g nanogold in Y-type zeolite (prepared by new method) at 0°C (1% CO at reactor inlet and 33ml/min total volumetric flow rate)



圖二. 奈米金擔載在 Y-type 沸石上

但是目前科學界量測奈米金顆粒大小主要是藉由高能量的 TEM 或 HRTEM，兩者都是由電子束穿透固體表面來做量測。1 nm 左右的顆粒必須使用 HRTEM 來觀察，而 HRTEM 的能量要比 TEM 強

許多，因此敝研究室在操作 HRTEM 時偶而會看到金在擔體表面移動及聚集的現象，換句話說，圖二顯示的奈米金顆粒有可能比真實的來得大。為了解決這個問題，敝研究室最近開始使用反射式的紫外及可見光譜量測金的表面電漿波長，嘗試推估金顆粒大小。與電子束的能量比，紫外及可見光的能量是微乎其微，因此量測中應是可以大量減少奈米金在擔體表面的移動及凝聚。而金的表面電漿波長是金顆粒大小及周圍介質之介電系數的函數，所以在取得金顆粒周圍介質之介電係數後，可以推算金顆粒的大小。該項研究仍在緩慢進行當中，而目前國際間就擔載在固體上的奈米金而言，尚沒有任何相關報導，敝研究室期望未來能完成該項工作以利正確估計 1 nm 左右的金顆粒。

Lambert *et al.*(Cambridge, UK)在 2008 年 Nature 期刊報導含 55 個原子之奈米金的催化效應²⁵，HRTEM 量測顯示該奈米金約 1.4 nm 大小。他們發現其催化活性(epoxidation or partial oxidation of styrene)要比 2 nm 及 2 nm 以上奈米金的活性要高出許多，顯示小的奈米金可以吸附及活化氧分子而形成氧原子，該氧原子極易行環氧化或部份氧化反應。但是 Lambert *et al.*沒有製備出小於 1.4 nm 大小之奈米金，事實上敝研究室並不認同他們由 HRTEM 所測到的奈米金大小是正確的，也不認為依 HRTEM 及催化效應結果所推論的想法是有足夠的實驗證據為佐證。所以敝研究室未來期望檢驗含 1 nm 奈米金之 Y-type 沸石的部份氧化催化活性(epoxidation or partial oxidation of styrene)，並期望進一步研發製程，使該 1 nm 左右之奈米金也能穩定擔載在其他擔體上(例如二氧化矽、氮化硼、二氧化鈦、二氧化鈷、石墨...)，因而可進一步研究 1 nm 左右奈米金之催化活性，並研究不同擔體對 1 nm 左右奈米金之催化活性影響。

Lambert *et al.*是在 2008 年提出小於 2 nm 之奈米金具高催化活性行環氧化及部分氧化反應(epoxidation or partial oxidation)²⁵，事實上早於及晚於 2008 年已有許多期刊論文呈現相關反應在奈米金上的結果²⁶⁻³²，例如今年(2009)Hutchings *et al.*在 Green Chemistry 發表環辛烷的環氧化(epoxidation)反應³¹，Oyama *et al.*在 J. Catalysis 發表丙烯環氧化反應³²，只是各研究室所製備的奈米金大都是大於 2 nm，尚未能進入小於 2 nm 的領域。有關丙烯環氧化這項大型工業級的反應，Haruta 是早於 1998 年就已開始發表研究結果^{26,27}，只是顯示丙烯的轉化率過低(<2%)，而且觸媒會隨時間失活。之後 Delgass 使用 TS-1 為擔體以擔載金，則發現可以改善相關的催化活性。但是近年從 Haruta 予敝研究室或是敝研究室在 Delgass 的留學生(李文聖先生)，都提到他們的實驗室有重複相同結果的困難。TS-1 是具備 Ti 原子的 silicalite 沸石，其孔徑僅 0.55 nm，是比 Y-type 沸石 0.74 nm 的孔洞開口還要來得小，因此奈米金應該是更難進入 TS-1 內，應是有更多的製程變因需要釐清，可是相關實驗室過去數年並未往

如何做 1 nm 以下之奈米金這個方向去下功夫，所以一定有許多研究盲點。敝研究室期望未來完成 1 nm 左右奈米金之催化活性後，將繼續研發 0.5 nm 左右之奈米金之製備，期望設計出方法能將小於 0.5 nm 左右之奈米金控制在 TS-1 孔道內或是孔道外，以比較孔道內外對催化反應的影響。並將製備較大的金(> 2 nm)於 TS-1 孔道外，以比較同樣在孔道外，金顆粒大小(<0.5 nm, 1 nm, 1.4 nm, and >2 nm...)對催化反應的影響。期望相關研究能對奈米金領域及催化領域做些貢獻。

要製備出 1 nm 左右或是小於 1 nm 之固體奈米金，有兩項大問題要解決，其一是要能製備出來，其二是在之後的處理程序、保存程序及催化反應當中不會使其變質或長大。由於敝研究室已能在 Y-type 沸石內製備出 1 nm 左右之奈米金，所以對於前者已有心得及經驗，只需在既有的方向繼續研究。但對於後者，近年雖已開始研究，但是仍有許多待努力的空間，例如最近承接國科會產學計畫，研究如何貯存奈米金觸媒(擔載於 TiO₂ 上)因此能免於貯存後催化活性減少的問題，即是屬於奈米金保存程序的研究¹⁵。另外，近期敝研究室發現擔載於 Y-type 沸石上的奈米金觸媒，在行一氧化碳氧化反應時有熱傳不夠快的問題，因此觸媒表面的溫度要比周圍環境的要來得高，雖會使催化活性更高，但也造成奈米金短時間內急遽成長而接著失去高活性，該項研究仍在進行當中，初步結果已展示於今年(2009 年)在高雄大學舉辦之台灣觸媒及反應工程研討會上³³。該項議題雖然首次由敝研究室得到驗證，但已可顯示未來在設計及製備高活性 1 nm 左右或是小於 0.55 nm 奈米金觸媒時必須小心釐清的地方。

敝研究室未來幾年期望由以下幾方面繼續研究奈米金觸媒

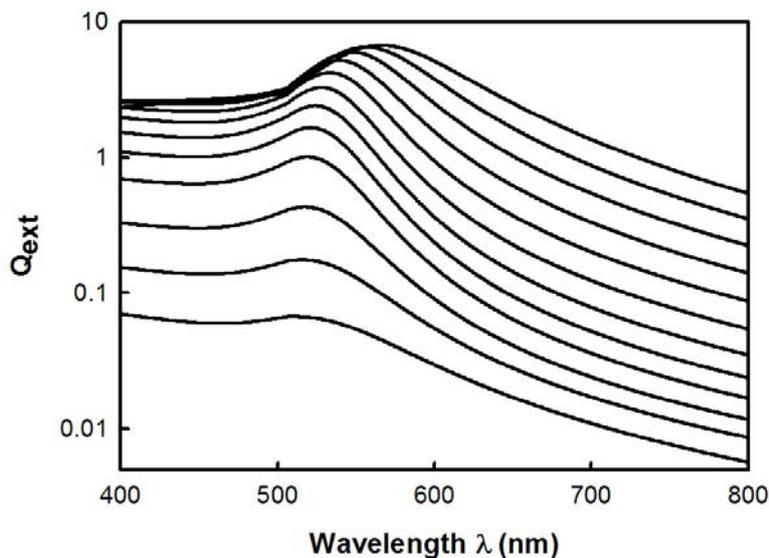
1. 研究由金的表面電漿波長來推估金顆粒之平均粒徑。
2. 研究 1 nm 金在 Y-type 沸石內地成長機制以及 Y 沸石(擔體)性質對負載金的影響。
3. 繼續釐清奈米金觸媒上熱傳效應對觸媒活性及穩定性的影響。
4. 嘗試研發程序以製備小於 0.55 nm 金於 TS-1 或 Silicalite 內。
5. 嘗試設計及研發程序以製備 1 nm 金或小於 0.55 nm 金於不同的擔體上(例如二氧化矽、氮化硼、二氧化鈦、二氧化鈣、石墨...)
6. 鑑定不同的擔體上 1 nm 或小於 0.55 nm 金之催化活性，並嘗試與其他較大型金(例如 Lambert *et al.* 之 1.4 nm)之活性做比較。
7. 建立模擬系統以了解奈米金的催化行為，以利評估及設計奈米金觸媒。

以下是簡略介紹敝研究室正在進行的部份研究：

(1) 研究由金的表面電漿之波長來推估金顆粒大小

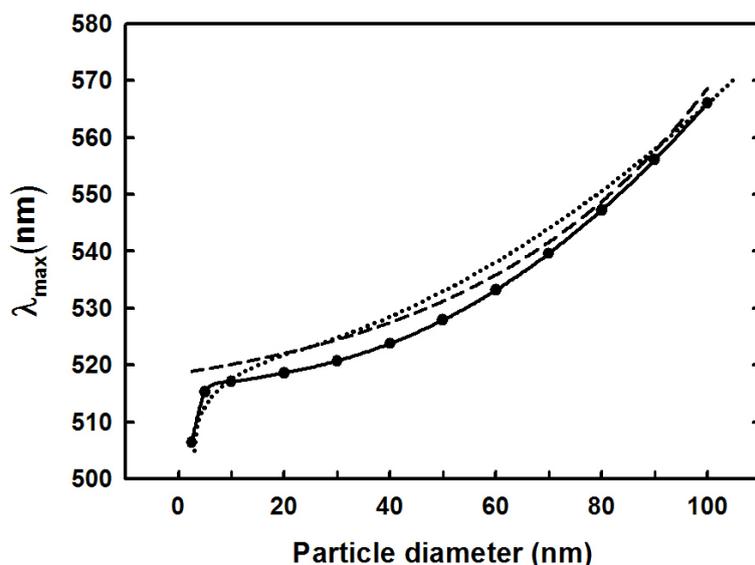
Haiss *et al.*已建立較完整的數學模式來估計溶液中奈米金的表面電漿吸收強度³⁴，已能定量顯示電漿強度是入射光的波長、金顆粒的粒徑、金之介電係數、及周圍介質之介電係數的函數。由於該模式所估計的結果與實驗數據有很好的吻合度，敝研究室將藉由該模式以及所估計的各介電係數來理論推算表面電漿強度是如何隨著入射光的波長與金顆粒之粒徑變化而變；換句話說，在各固定的金顆粒粒徑值下，應該可以模擬出表面電漿強度隨入射光波長而變的各(紫外及可見光譜)吸收光譜圖，在與實驗量測所得的表面電漿吸收光譜圖相對應後，由比較理論推算與實驗結果最相近的光譜圖即能決定出金顆粒的平均粒徑。

以下是敝研究室針對水溶液中之奈米金，依據 Haiss *et al.*的較完整的數學模式³⁴以及文獻中估計奈米金介電係數的方式^{35,36}所做的模擬，其中 extinction efficiency 是正比於電漿吸收強度，



圖三 Calculated extinction efficiency (Q_{ext}) in dependence of for particle diameters of 2.5, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 nm (from bottom to top).

將圖三中每個光譜最高吸收值相對應的波長(λ_{max})與金顆粒之粒徑值(diameter)作圖，結果顯示於圖四(solid curve)。圖四另外有兩條曲線，其一是根據實驗數據(dotted curve)，其二是 Haiss *et al.*的(dashed curve)模擬結果³⁴。圖四顯示在奈米金顆粒小於 20 nm 的區域，敝研究室由於用了較佳的方式估計奈米金介電係數，因此模擬的結果要比 Haiss *et al.*的較能反映實驗現象。



圖四 Position of λ_{\max} as a function of the particle diameter for gold nano-particles in water. Solid curve is the position of λ_{\max} in Figure 2 (圖二). Dashed curve is an exponential fit to the theoretical data for $d > 25$ nm in literature³⁴. Dotted curve represents the fitting curve of experimental data collected by Khlebtsov³⁶.

針對擔載在固體上的奈米金，其周圍環境(包含固體及空氣)的介電係數要比(圖三數據中的)水溶液的難以估計，所以敝研究室未來將研究如何正確的估計擔載型奈米金周圍環境的介電係數，之後將用 Haiss *et al.*的較完整的數學模式³⁴，在各固定的金顆粒之粒徑值下，來模擬表面電漿強度如何隨入射光波長而變的各理論數據。在以光譜最高吸收值相對應的波長(λ_{\max})與金顆粒之粒徑值(diameter)作出理論關係圖後，將由實驗所獲得的表面電漿光譜 λ_{\max} 值與該理論關係圖相對應而求得擔載型奈米金顆粒的平均粒徑(diameter)。

(2) 釐清 1 nm 金在 Y-type 沸石內的成長機制以及 Y 沸石(擔體)性質對負載金的影響

敝研究室在 2002 年及 2003 年所發表的兩篇奈米金論文中已揭示一種有效的方式，將奈米金載負在經氫氧化鈉溶液修飾後的 HY 沸石上^{7,8}，2005 年敝研究室的論文中已顯示該觸媒含有 1 nm 之奈米金，而 1 nm 奈米金之多寡是與 Y 沸石骨架內的鋁含量有關¹²。由於骨架內的鋁是 Y 沸石上的陽離子交換基，所以敝研究室過去一直認為金載負程序應該是與離子交換有關。以下是敝研究室製備奈米金擔載於 Y-type 沸石上的一般方式：

1. HY 置於 NaNO_3 溶液中，以氫氧化鈉溶液滴定至 pH 6 直到穩定態後，過濾，乾燥後收集粉體；

2. 準備 AuCl_4^- 溶液，並以氫氧化鈉溶液滴定至 pH 6 直到穩定態；
3. 將步驟 1 之粉體置於步驟 2 之金溶液中，攪拌加熱至 80°C ；
4. 降溫，過濾，水洗，乾燥後收集含金之粉體。

HY 是屬於 Y-type 沸石，其離子交換基上含的是 H^+ 陽離子，因此是固體酸。如果直接將 HY 置於步驟 2 之金溶液中，會使溶液 pH 值低於所設定的 6，所以步驟 1 的設計是為了穩定步驟 3 中溶液的 pH 值，也因此由該程序所做出 Y-type 沸石上的奈米金要比敝研究室之前(2000 年前)⁴⁻⁶ 的催化活性要來的高而且更穩定。但是仍有兩大主要事項有待釐清，其一是金在 Y-type 沸石內的成長機制，其二是 Y 沸石(擔體)性質對負載金的影響。

有關金在 Y-type 沸石內的成長機制，敝研究室過去認為金的載負程序應是與離子交換有關，但是該論述目前尚未被普遍接受，其主要原因在於沸石是陽離子交換基，而 pH 6 水溶液中的金一般的認知是 $\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ ，是帶負價，因此不可能做陽離子交換。但是依據敝研究室的計算，由於 Cl^- 的存在使 $\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ 的直徑應是大於 Y 沸石 0.74 nm 之開口，因此不可能以 $\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ 的形狀進入 Y 沸石的孔洞，很有可能是在溶液加溫至 80°C 的過程中 $\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ 因熱效應而分解成較小的 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 及 Cl^- ，之後 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 進入孔洞與 Y 沸石上的 H^+ 反應成 $\text{Au}(\text{OH})_2^+$ 與 H_2O ，而 $\text{Au}(\text{OH})_2^+$ 就滯留在 Y 沸石之陽離子交換基上。以上的觀點必須由實驗來確認溶液在升溫至 80°C 的過程中，大約是在那個溫度範圍(室溫、 40°C 、 50°C 、 60°C 、 70°C 、或 80°C)開始使 $\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ 大量分解成 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 及 Cl^- ，因而使 Y 沸石上金的載負量可以大量增加，並使 Y 沸石上 Cl^- 與 Au 的比例大量減少。換句話說，如果實驗能確證出敏感的溫度影響區域，就能提供學術界有關溶液溫度可以控制 $\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ 是否能分解成 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 及 Cl^- ，也就能提供出金在 Y-type 沸石內更可信的成長機制。

以上的實驗系列在製備出各樣品後，可以在 HF 水溶液中分解含金之 Y 沸石，由 A.A. 及 IC (Ion Chromatography) 量測金及氯的濃度，進而決定 Y 沸石上金的載負量以及 Cl^- 與 Au 的比例。有關金顆粒在各樣品上的粒徑及平均粒徑則分別由 HRTEM 量測及表面電漿之波長來推估。

有關 Y 沸石(擔體)性質對負載金的影響？敝研究室認為該項主題在過去應該尚未完全釐清，否則過去兩年就不會有奈米金擔載於 Y-type 沸石上無法再現的問題。近期敝研究室發現，氫氧化鈉溶液修飾後的 HY 沸石，其乾燥程序即會影響隨後負載金的程序，因此在未來的研究中，敝研究室將應用 Solid State NMR、TGA、XRD 及其他儀器來鑑定乾燥程序對修飾後之 HY 沸石的影響，以及對擔載金的影響。另外，在之前的研究中已發現，如果 Y 沸石骨架內的鋁含量(陽離子交換基)過少，將僅有少量的

金可被擔載於 Y 沸石上，而且這些金幾乎沒有催化活性。可是未來做研究室期望研究金擔載於 Silicalite 或 TS-1 的催化活性，Silicalite 或 TS-1 都不含鋁，因此如何改良製程以使高活性的金擔載於不含鋁的 SiO₂ 表面(Silicalite 或 TS-1 的主要成份)，就成為本研究的重要課題之一。在研究 Silicalite 或 TS-1 前，做研究室將先研究僅具少量鋁的 Y 沸石，如果研究成功，則可將相關因素應用於 Silicalite 或 TS-1 上。

(3) 鑑定及模擬各觸媒的物理性質及催化活性(一氧化碳氧化及環氧化反應)

在鑑定的部分，本研究預期將至少會使用到以下幾項儀器。利用原子吸收光譜 (AA) 檢測觸媒的整體金含量。利用高倍穿透式電子顯微鏡 (HRTEM) 量測及表面電漿之波長推估並統計觸媒上的金顆粒大小，並比較顆粒大小的變化與差異。利用 X-Ray 光電子分光儀 (XPS) 來分析觸媒表面上金的鍵能 (Binding Energy, BE) 以及不同價態的元素組成比例。此外，由於 1 nm 大小的金應該具備半導體性質，所以在催化反應鑑定方面，除了將測試一氧化碳氧化反應外^{4-9,12,13}，並將測試光催化水分解反應¹⁰。

在模擬催化活性的部分，期望由 first principles calculations and molecular dynamics simulations 來模擬奈米金表面上的催化反應行為。

參考文獻

1. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chem. Lett.*, 405 (1987).
2. G. C. Bond and D. T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 41, 319 (1999).
3. G. C. Bond, C. Louis and D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Imperial College Press, 2006.
4. Y.-M. Kang and B.-Z. Wan, *Applied Catalysis*, 128, 53 (1995).
5. Y.-M. Kang and B.-Z. Wan, *Catalysis Today*, 26, 59 (1995).
6. Y.-M. Kang and B.-Z. Wan, *Catalysis Today*, 35, 379 (1997).
7. J.-N. Lin, J.-H. Chen, C.-Y. Hsiao, Y.-M. Kang and B.-Z. Wan, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36/1, 19 (2002).
8. J.-N. Lin and B.-Z. Wan, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41, 83 (2003).
9. J.-N. Lin and B.-Z. Wan, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 35/2, 149 (2004).
10. Y.-W. Tai, J.-S. Chen, C.-C. Yang and B.-Z. Wan, *Catalysis Today*, 97, 95 (2004).
11. W.-Y. Yu, C.-P. Yang, J.-N. Lin, C.-N. Kuo and B.-Z. Wan, *Chemical Communications*, 354 (2005).
12. J.-H. Chen, J.-N. Lin, Y.-M. Kang, W.-Y. Yu, C.-N. Kuo and B.-Z. Wan, **invited**, *Applied Catalysis A: General*, 291, 162 (2005).
13. C.-N. Kuo, H.-F. Chen, J.-N. Lin and B.-Z. Wan, *Catalysis Today*, 122, 270 (2007).
14. W.-Y. Yu, W.-S. Lee, C.-P. Yang and B.-Z. Wan, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*,

- 38, 151 (2007).
15. W.-S. Lee, B.-Z. Wan, C.-N. Kuo, W.-C. Lee and S. Cheng, *Catalysis Communications*, 8, 1604 (2007).
 16. 康義明，萬本儒，” 一氧化碳氧化之金觸媒的製備方法”，中華民國發明專利第 65742 號。
 17. B.-Z. Wan and Y.-M. Kang, "Preparation of Supported Gold Catalysts for Carbon Monoxide Oxidation," *US Patent 5,550,093*.
 18. 萬本儒，蕭志揚，康義明，” 製備催化一氧化碳氧化反應之金鐵鋁矽觸媒的方法”，中華民國發明專利第 97979 號。
 19. 萬本儒，陳皇甫，林俊男，郭建男，游文岳，”去除一氧化碳之含奈米金纖維製備方法”，中華民國發明專利第 I239856 號。
 20. T.-W. Kao, Y.-R. Lin and B.-Z. Wan, “Pretreatment Effects on Au/CeO₂ Catalyst for Water-Gas-Shift Reaction”, 第 27 屆台灣觸媒及反應工程研討會，國立高雄大學，高雄 (2009).
 21. B. Bhatia, *Zeolite Catalysis: Principle and Applications*, CRC Press, 1990.
 22. L. Wang, Y. Shen, M. Jia and B. Zhaorigetu, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 97, 125 (2009).
 23. A. Simakov, I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, M. Avalos, M. H. Farias, E. Smolentseva, *Catalysis Communications*, 9, 1277 (2008).
 24. Measured by Prof. Hong-Pin Lin and supported by CTCI Foundation in Taiwan.
 25. M. Turner, V. B. Golovko, O. P. H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M. S. Tikhov, B. F. G. Johnson and R. M. Lambert, *Nature*, 981 (2008).
 26. T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catalysis*, 178, 566 (1998).
 27. M. Haruta, B. S. Uphade, S. Tsubota, A. Miyamoto, *Res. Chem. Intermed.*, 24, 329 (1998).
 28. N. Yap, R. P. Andres and W. N. Delgass, *J. Catalysis*, 226, 156 (2004).
 29. L. Cumarantunge and W. N. Delgass, *J. Catalysis*, 232, 38 (2005).
 30. B. Taylor, J. Lauterbach, and W. N. Delgass, *Catalysis Today*, 123, 50 (2007).
 31. S. Bawaked, N. F. Dummer, N. Dimitratos, D. Bethell, Q. He, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, *Green Chem.*, 11, 1037 (2009).
 32. T. Liu, P. Hacırlıoğlu, S. T. Oyama, M.-F. Luo, X.-R. Pan and J.-Q. Lu, *J. Catalysis*, 267, 202 (2009).
 33. Y.-H. Chen, S.-T. Liu and B.-Z. Wan, “Heat Transfer Effect on Catalytic Activity of Au/Y for CO Oxidation”, 第 27 屆台灣觸媒及反應工程研討會，國立高雄大學，高雄 (2009).
 34. W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard and D. G. Fernig, *Analytic Chem.*, 79, 4215 (2007).
 35. N. G. Khlebtsov, V. A. Bogatyrev, L. A. Dykman and A. G. Melnikov, *J. of Colloid and Interface Science*, 180, 436 (1996).
 36. N. G. Khlebtsov, *Analytic Chem.*, 80, 6620 (2008).
 37. B.-Z. Wan and T.-C. Yang, *J. of the Chinese Chemical Society*, 37, 255 (1990).
 38. B.-Z. Wan, R. G. Anthony, C. Saldarriaga, J. Perez, V. P. Shiralkar and A. Clearfield, *J Catalysis*, 128, 458 (1991).
 39. B.-Z. Wan and H.-M. Chu, *J. of the Chem. Soc.-Fara. Trans.*, 88, 2943 (1992).
 40. B.-Z. Wan and C.-Y. Kao, *Science and Technology in Catalysis*, 92, 161 (1995).