

中華民國 第 50 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 化學科

第三名

040201

綠色化學－尿布變黃金的真相探索

學校名稱：國立嘉義高級中學

作者： 高二 羅文斌 高二 吳冠融 高二 鄭楚玄	指導老師： 鄭榮泉
-----------------------------------	--------------

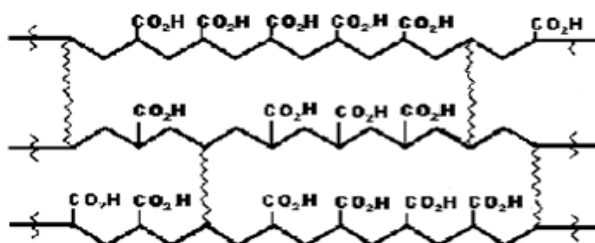
關鍵詞：聚丙烯酸 (PAA)、聚丙烯酸鈉 (SPA)、奈米銀

摘要

聚丙烯酸(PAA)是尿布中吸水成份，我們發現其結構上的羧基能螯合 Ag^+ ，並成功利用甲醛將 Ag^+ 還原成奈米銀。但我們意外發現螯合 Ag^+ 的 PAA 白色粉末在沒有其他還原劑存在下也會漸漸變成黃色，與「利用甲醛還原製得的奈米銀」顏色十分相似。本實驗即揭開此粉末變色真相，希望能在不使用額外還原劑下，直接以 PAA 將螯合的 Ag^+ 製成奈米銀，不僅具環保與實用價值，更能使奈米銀製程朝向綠色化學。我們透過水溶性聚丙烯酸鈉(SPA)在均相中進行變色機制探討及影響變因的研究，找出有利的反應條件，再應用於 PAA。研究證實 **PAA 能將螯合的 Ag^+ 同步還原成奈米銀，反應機制與檸檬酸鈉作用模式相似，而提升濃度、溫度或照光有利於反應，酸性條件則不利，照各種色光也有所差異。**

壹、研究動機

聚丙烯酸是尿布中吸水成份，若被隨地丟棄勢必對環境造成污染。我們利用其結構上的 $-\text{COOH}$ 螯合水中重金屬離子，並成功利用甲醛將螯合的 Ag^+ 還原製成奈米銀。然而，在實驗過程中我們意外發現一種現象，即已螯合 Ag^+ 的 PAA 白色粉末在保存數天後竟會漸漸轉為黃色，對於這個現象，我們推測黃色 PAA 粉末可能是形成奈米銀所致，換句話說，**PAA 有可能本身除了具有螯合功能外，也具有還原力能將螯合的 Ag^+ 同步還原成奈米銀並包覆於其中。**假如上述我們所做的推測能被證實，便可在**不使用甲醛作為還原劑的條件下，直接利用 PAA 將螯合的 Ag^+ 還原成奈米銀，將使奈米銀的製程朝向綠色化學的需求。**



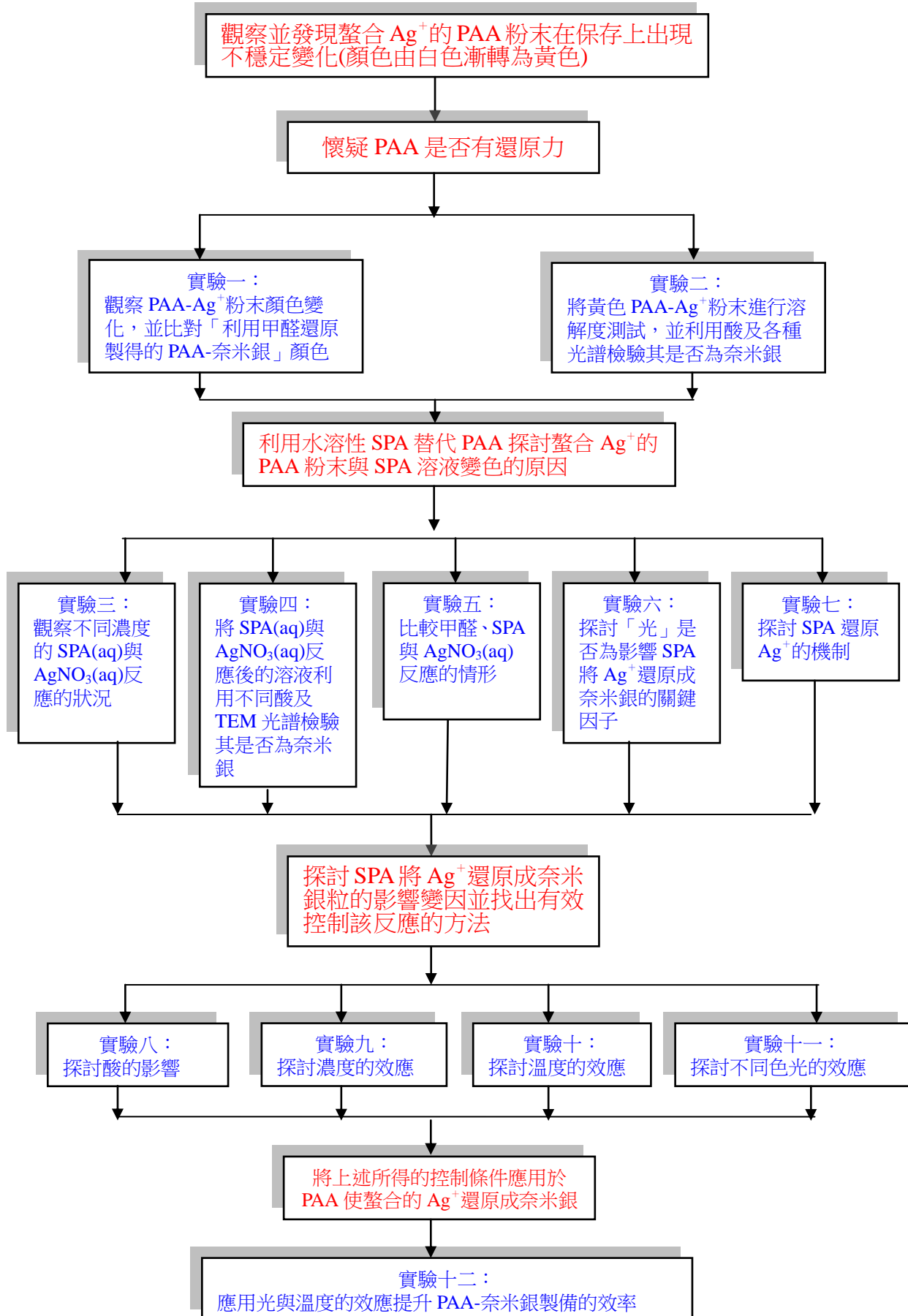
貳、研究目的

- 一、檢驗黃色粉末是否為奈米銀。
- 二、利用水溶性 SPA 替代 PAA 探討螯合 Ag^+ 的 PAA 粉末與 SPA 溶液變色的原因。
- 三、探討 SPA 將 Ag^+ 還原成奈米銀粒的影響變因。
- 四、應用光與溫度的效應提升 PAA-奈米銀製備的效率。

參、研究設備及器材

設備	電子天秤、燒杯、量瓶、濾紙、漏斗、滴管、烘箱、分度吸量管、玻棒、數位相機、TEM(穿透式電子顯微鏡)、可見光吸收光譜儀、檯燈、色板、恆溫槽
藥品	聚丙烯酸、聚丙烯酸鈉、 AgNO_3 、甲醛、 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 、檸檬酸鈉、乙醇、氯仿、丙酮

肆、實驗流程



伍、研究過程與結果討論

一、檢驗黃色粉末是否為奈米銀

實驗一：觀察 PAA-Ag⁺ 粉末顏色變化，並比對「利用甲醛還原製得的 PAA-奈米銀」顏色

1. 製備螯合 Ag ⁺ 的 PAA	0.5g 聚丙烯酸加入 0.1M 100mL 的 AgNO ₃ 水溶液中，反應 20 分鐘後，過濾，以蒸餾水、丙酮清洗，自然乾燥後放於拉鍊袋中室溫保存。
2. 製備 PAA 奈米銀	將已螯合 Ag ⁺ 的 PAA 分別加入 10%、20%、30% 10mL 甲醛水溶液中，反應 1 小時後過濾，以蒸餾水、丙酮清洗，自然乾燥後放於拉鍊袋中室溫保存。

結果：

1. 數位相機紀錄已螯合 Ag⁺ 的 PAA 粉末在保存上出現的顏色變化



PAA(聚丙烯酸)



剛螯合 Ag⁺ 的 PAA



螯合 Ag⁺ 的 PAA 放置 2 天



螯合 Ag⁺ 的 PAA 放置 2 個月

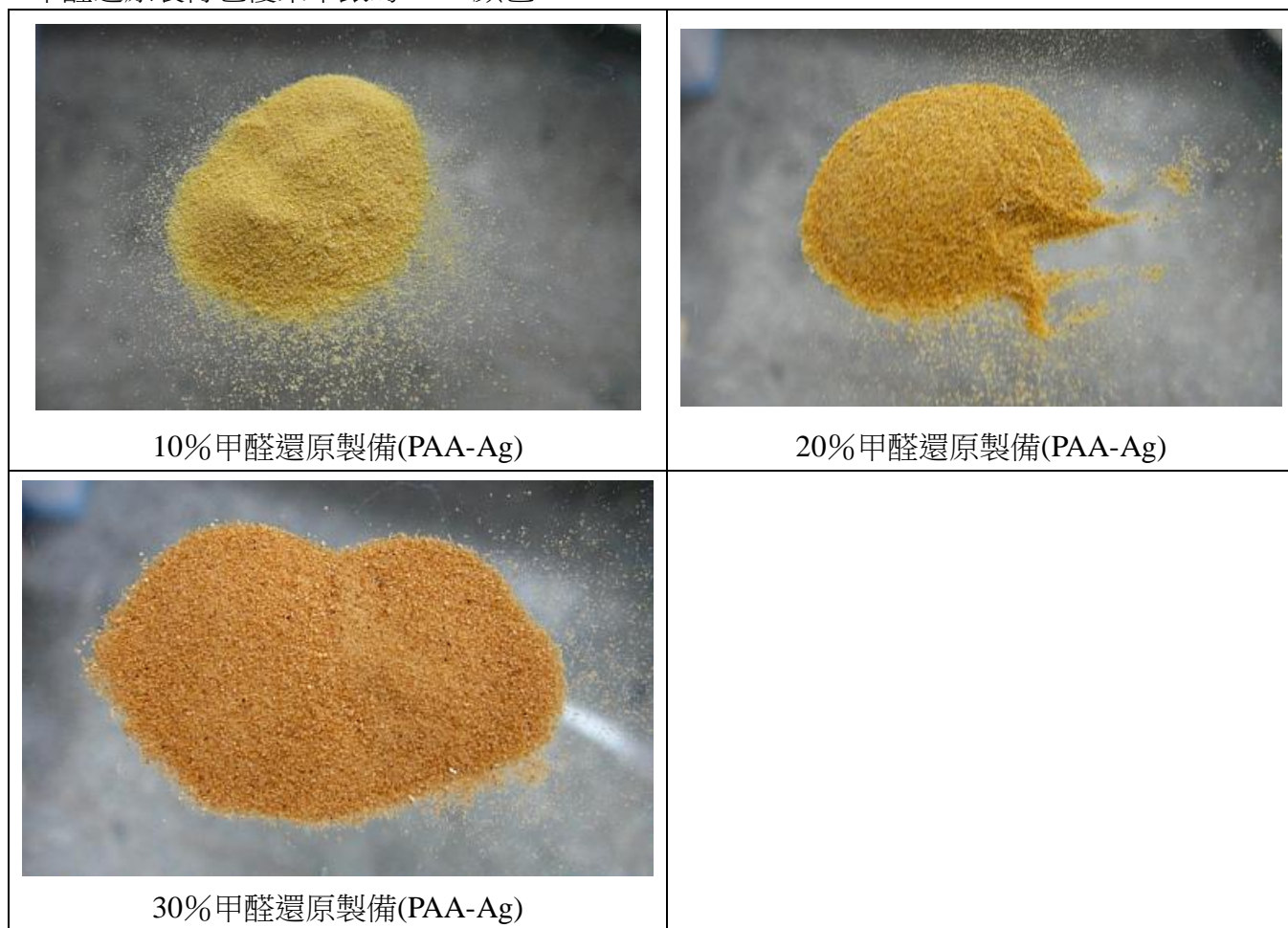


螯合 Ag⁺ 的 PAA 放置 6 個月



螯合 Ag⁺ 的 PAA 放置 9 個月

2. 甲醛還原製得包覆奈米銀的 PAA 顏色



結果討論：

1. 螯合 Ag^+ 的 PAA 粉末其顏色變化(白色→淡黃色→黃色)與「利用甲醛還原製得的 PAA-奈米銀粉末」顏色相近，依「表面電漿共振」原理，黃色是奈米銀所獨有的顏色。因此，我們懷疑 PAA 可能本身就具有還原力能將螯合的 Ag^+ 同步還原成奈米銀。

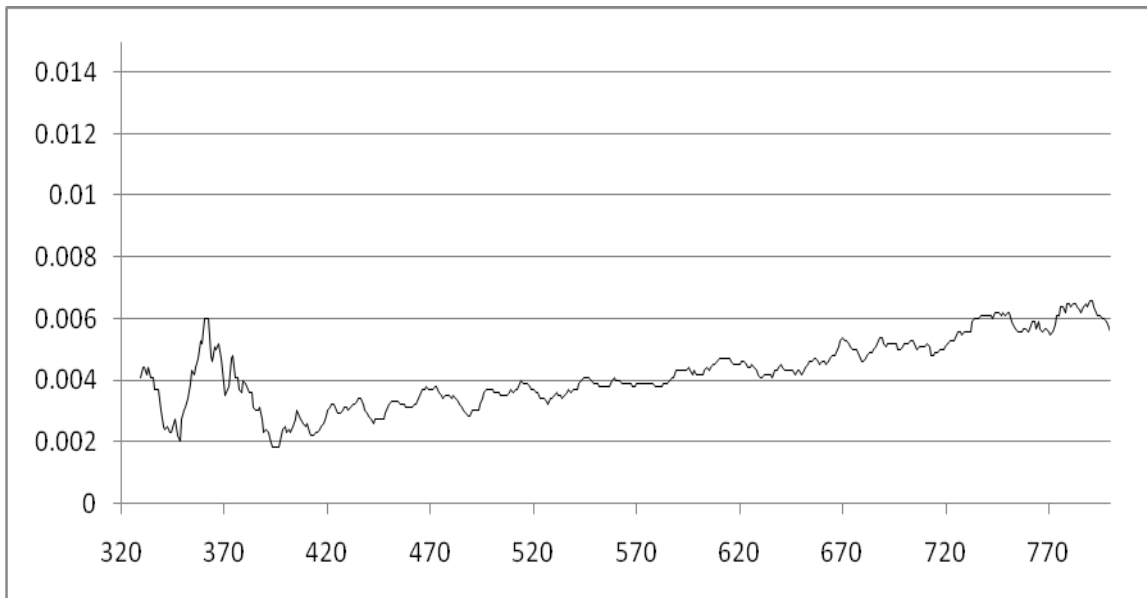
實驗二：將黃色粉末進行溶解度測試，並利用各種酸及光譜檢驗其是否為奈米銀

1. 各取少許粉末加入 2ml 的各種試劑中，觀察其反應的狀況。
2. 進行 TEM、反射式 UV-Vis 吸收光譜測定。

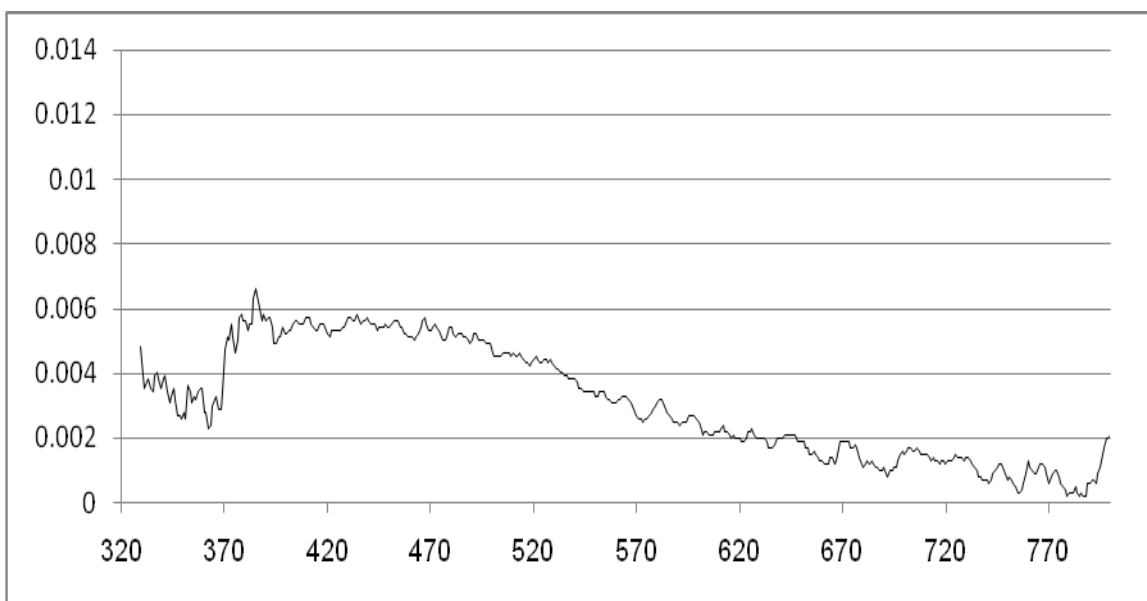
結果：

	HNO_3	H_2SO_4	HCl	水	乙醇	氯仿
黃色 Ag^+/PAA 變化	溶解 黃色漸漸 轉為無色	溶解 黃色漸漸 轉為無色	無法溶解 保持 黃色粉狀	無法溶解 保持 黃色粉狀	無法溶解 保持 黃色粉狀	無法溶解 保持 黃色粉狀

※黃色 Ag^+/PAA 粉末 TEM 測定結果請參見附錄 P.30 !



PAA 粉末的反射式 UV-Vis 吸收光譜



黃色 Ag^+ /PAA 粉末的反射式 UV-Vis 吸收光譜

結果討論：

1. 溶解度測試顯示樣品無法以上述溶劑溶解，導致無法以液相狀態測定穿透式吸收光譜，而必須採用反射式 UV-Vis 吸收光譜測定其吸收峰位置。
2. 黃色粉末皆能和 HNO_3 及 H_2SO_4 進行反應造成顏色由黃色轉為無色，但不與 HCl 反應而保持黃色，根據銀能與強氧化力酸進行反應的原理，顯示黃色粉末應為銀粒子，而不是原本整合的 Ag^+ 。
3. 反射式吸收光譜顯示黃色 PAA- Ag^+ 粉末與原本 PAA 確實在 400nm 附近有吸收峰的差異，根據銀奈米粒子的特定吸收波帶大約在 410 nm，我們認為黃色粉末應為包覆奈米銀的 PAA。

4. TEM 圖顯示確實皆為奈米銀，屬於球形銀，粒徑整理如下：

放置 6 個月的黃色粉末	10% 甲醛還原奈米 Ag	20% 甲醛還原奈米 Ag	30% 甲醛還原奈米 Ag
9.3nm~23.3nm	16.3nm~20.9nm	9.3nm~18.6nm	4.7nm~14.0nm
<p>TEM 數據顯示以甲醛為還原劑所製得奈米銀粒徑分布較集中，而 PAA 還原製得奈米銀粒徑分布較廣且粒子數目並不多，我們認為其可能是因為甲醛為強還原劑，在快速還原作用下，成核點較多，粒徑較一致性分布，而 PAA 還原能力較弱，成核點較少，導致粒徑分布較不一致。</p>			

二、利用水溶性 SPA 替代 PAA 探討螯合 Ag^+ 的 PAA 粉末與 SPA 溶液變色的原因

由於 PAA 與 $AgNO_{3(aq)}$ 的反應屬於非均相系統，我們考量其反應速率較慢且須克服溶解度與鑑定儀器使用上的不便性，於是決定先以水溶性 SPA 替代 PAA，在均相水溶液系統中進行變色機制的探討及影響變因的研究。

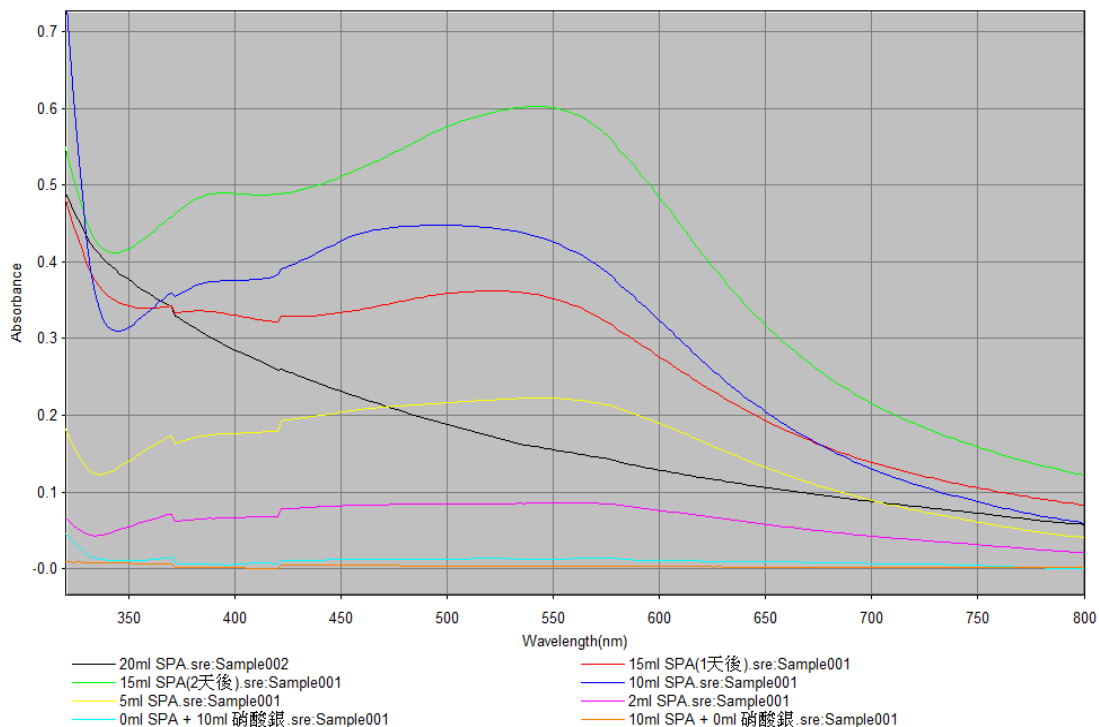
實驗三：觀察不同濃度的 $SPA_{(aq)}$ 與 $AgNO_{3(aq)}$ 反應的狀況

1. 配製如下 6 組溶液進行反應，觀察並紀錄其吸收光譜變化。

	第 1 組	第 2 組	第 3 組	第 4 組	第 5 組	第 6 組
0.1M $AgNO_{3(aq)}$	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml
0.1% $SPA_{(aq)}$	20ml	15ml	10ml	5ml	2ml	0ml
蒸餾水	0ml	5ml	10ml	15ml	18ml	20ml

結果：

0.1% $SPA_{(aq)}$	20ml	15ml	10ml	5ml	2ml	0ml
放置 2 天後 溶液外觀	深紫色 有凝聚現象	深紫色	紫色	紫色	淡紫色	透明無色



2 天後 UV-Vis 吸收光譜

結果討論：

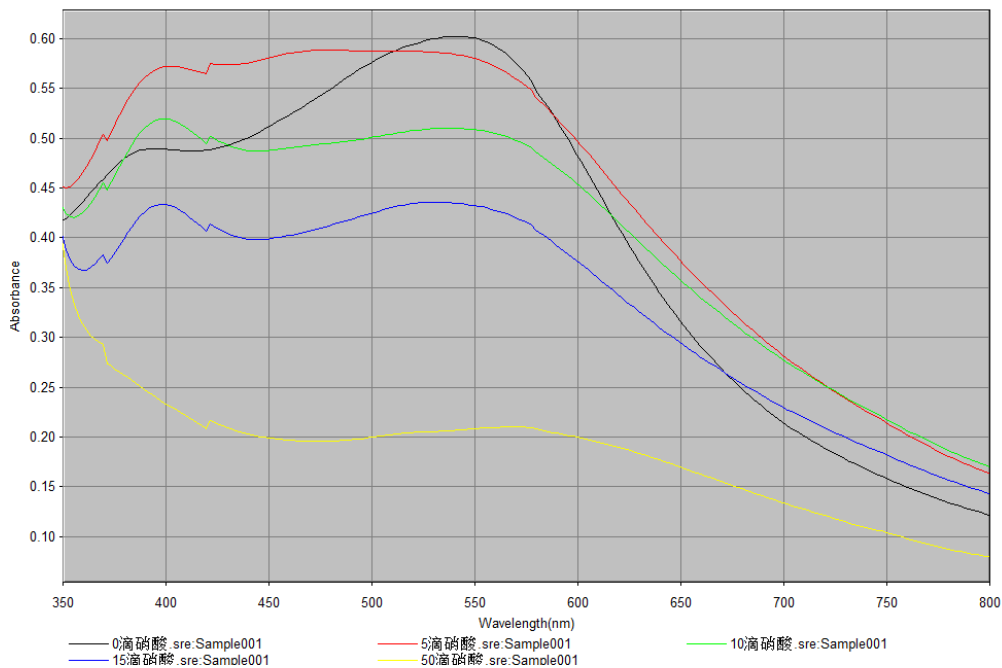
- 如同 PAA 一樣， $SPA_{(aq)}$ 也會與 Ag^+ 反應造成顏色由無色變為紫色，而且 SPA 濃度愈高，溶液顏色愈深。
- 光譜顯示在 390nm~540nm 範圍內有明顯吸收峰變化，此波帶屬於銀奈米粒子的吸收峰，且吸收強度隨著 SPA 使用濃度增加而逐漸增強，與顏色的變化吻合。
- 「0.1M $AgNO_{3(aq)}$ + 15 毫升 $SPA_{(aq)}$ 」這組實驗中吸收度屬於最大，因此後續的研究均以這一組濃度進行探討。
- 依據溶液顏色和光譜在 390 nm 及 540 nm 附近存在一較寬的吸收峰的結果，推測其可能為不同粒徑的奈米銀混合形成。

實驗四：將 SPA_(aq) 與 AgNO_{3(aq)} 反應後的溶液利用不同酸及光譜檢驗其是否為奈米銀

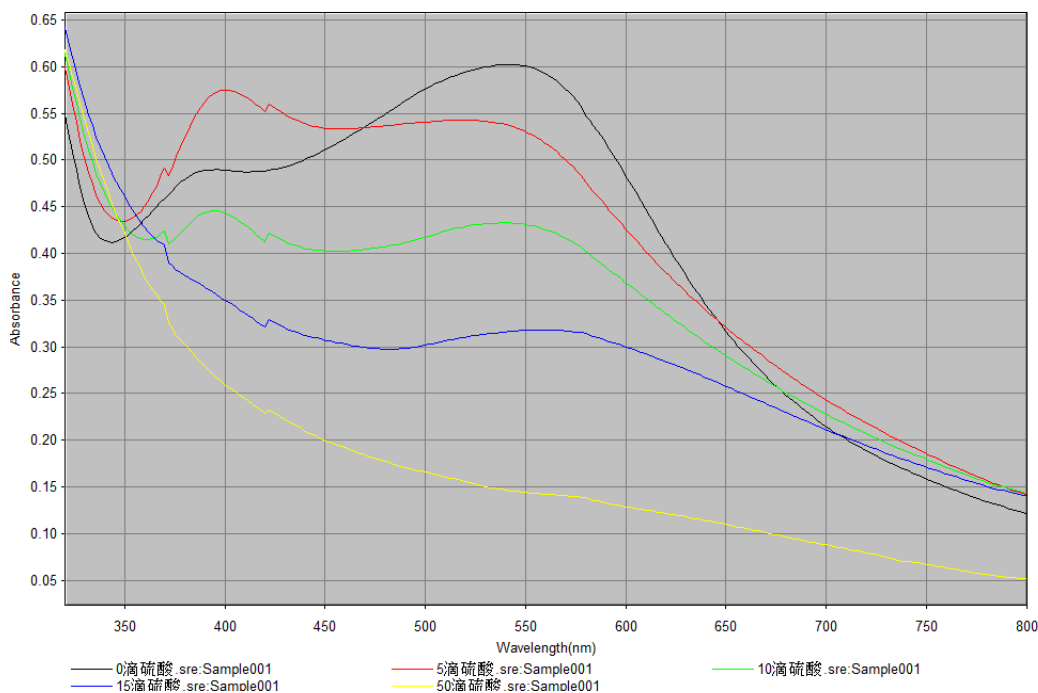
1. 將反應一天後的紫色溶液進行 TEM 測定。
2. 反應 2 天後的第 2 組溶液，各取 2 ml 依序加入濃硝酸、濃硫酸、濃鹽酸，並測量吸收光譜。

結果：

	濃 HNO _{3(aq)}	濃 H ₂ SO _{4(aq)}	濃 HCl _(aq)
溶液外觀	紫色溶液漸漸轉為透明無色，管壁上有氣泡附著	紫色溶液漸漸轉為透明無色，管壁上有氣泡附著	有白色沉澱形成，溶液最後變成灰紫色混濁



加入濃 HNO_{3(aq)} 的 UV-Vis 吸收光譜



加入濃 H₂SO_{4(aq)} 的 UV-Vis 吸收光譜

※紫色 Ag⁺/SPA 溶液 TEM 測定結果請參見附錄 P.34 !

結果討論：

1. 紫色的 SPA 溶液皆會與 HNO_3 和 H_2SO_4 反應造成顏色轉為無色，而 390nm~540nm 間的吸收峰強度也隨這兩種酸加入的滴數量逐漸減弱，但與 HCl 無上述現象發生，僅產生灰紫色混濁(如右照片，保留原溶液中紫色的部分)。根據銀能與強氧化力酸反應，而不受非氧化力酸作用的原理，可推測紫色溶液是奈米銀所致，其會受強氧化力酸作用氧化形成 Ag^+ ，而鹽酸因不具氧化力僅能與溶液中原殘留的 Ag^+ 產生白色 AgCl 沉澱。



2. 由吸收光譜的變化我們額外發現一個有趣的現象，當 HNO_3 或 H_2SO_4 加入約 10 滴時，雙峰的吸收強度呈現一增一減的變化，即 540 nm 強度會逐漸減弱，而 390 nm 強度反而增強，此現象我們認為可能強氧化力的酸先與粒徑大的奈米銀進行反應，進而轉成粒徑小的奈米銀，當強氧化酸使用過量時便將奈米銀完全作用。這個意外發現也提供了我們另一個想法，即將來或許可在已製備好的奈米銀溶液中利用加入氧化力酸的方式以有效控制其粒徑或型態。

3. TEM 圖顯示紫色的 SPA 溶液確實為不同粒徑大小的球形奈米銀混合而成，呈現雙群分布現象。

分布比率	很多	少	多	極少
粒徑範圍	4.7nm~14.0nm	18.6nm~27.9nm	37.2nm~44.2nm	46.5nm~65.1nm

根據奈米銀粒徑大小分散狀況與 UV-Vis 光譜吸收峰特性完全吻合，可推測光譜中在 390nm~520nm 範圍內存在明顯吸收強度乃是不同粒徑大小的奈米銀吸收所致，而位於 390 nm 附近的吸收峰主要應為 4.7nm~14.0nm 粒徑小的奈米銀所產生的吸收效應，位於 520 nm 附近的吸收峰則應為 37.2nm~44.2nm 粒徑大的奈米銀吸收所致。

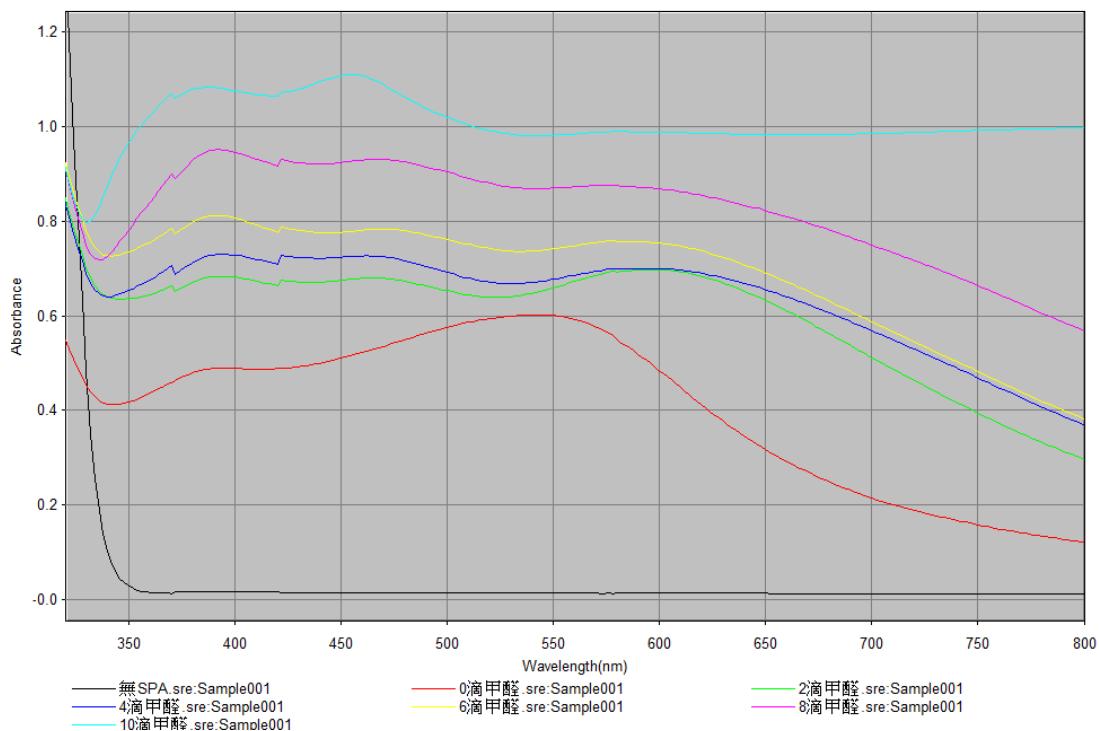
實驗五：比較甲醛、SPA 與 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 反應的情形

1. 配製第 2 組溶液，分別加入不同滴數的 $\text{HCHO}(\text{aq})$ 進行反應，紀錄其吸收光譜變化。

2. 對照組：0.1M $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 10ml 加入 6 滴 $\text{HCHO}(\text{aq})$ 及 20ml 蒸餾水進行反應。

結果：

0.1M $\text{AgNO}_3(\text{aq})$	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml
0.1% SPA	0ml	15ml	15ml	15ml	15ml	15ml	15ml
$\text{HCHO}(\text{aq})$	6 滴	0 滴	2 滴	4 滴	6 滴	8 滴	10 滴
放置 2 天後的溶液外觀	透明無色	深紫色	深褐色	深褐色	深褐色	深褐色	深褐色
杯壁有無銀鏡	有，大量	否	有，少量	有，少量	有，少量	有，少量	有，少量



2 天後 UV-Vis 吸收光譜

結果討論：

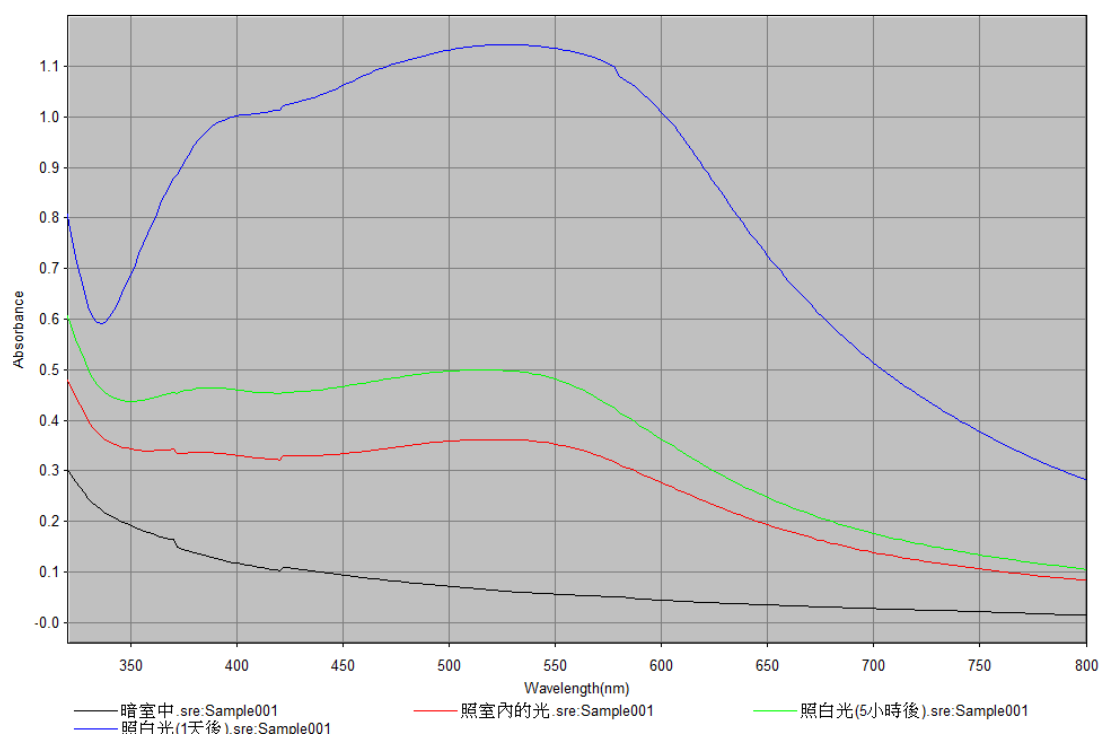
- 1.無 SPA 存在下，加入強還原劑 HCHO 還原 Ag^+ ，杯壁會產生大量銀鏡析出，溶液呈現透明無色，光譜顯示無奈米銀生成，但在 SPA 存在下加入 HCHO，僅少量銀鏡析出，溶液呈現深褐色，光譜顯示奈米銀吸收峰存在，此現象反映出 SPA 具有螯合並保護奈米銀的功能。
- 2.由於 HCHO 屬於強還原劑，根據一般文獻資料得知，在製備奈米銀時若使用 $\text{HCHO}_{(\text{aq})}$ 為還原劑，則 $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ 濃度通常控制為 10^{-3}M 。本實驗 $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ 濃度使用 0.1M，明顯過量，可能因此造成反應速率較快，奈米銀即使在 SPA 保護下也有少部分聚集成較大粒徑，造成少量銀鏡析出。
- 3.在無添加 $\text{HCHO}_{(\text{aq})}$ 情況下，SPA 與 Ag^+ 反應溶液呈現紫色，無銀鏡析出，光譜顯示奈米銀的吸收特徵，顯示 SPA 還原力較 HCHO 弱，並佐證 SPA 具有螯合功能，也能同步還原 Ag^+ 成奈米銀。

實驗六：探討「光」是否為影響 SPA 將 Ag^+ 還原成奈米銀的關鍵因子

1. 配製第 2 組溶液，分別以日光燈管近距離照射及放入不透明盒子裡(即暗室中)進行反應，觀察並紀錄其吸收光譜變化。
2. 將照白光反應一天後的深紫色溶液進行 TEM 測定。

結果：

照度	暗室中(0 lux)	室內的光(60 lux)	照白光(1144 lux)
放置 1 天後的溶液外觀	溶液呈現極淡紫色	紫色	深紫色



1 天後 UV-Vis 吸收光譜

※照白光反應的 TEM 測定結果請參見附錄 P.35 !

結果討論：

1. 如我們所預期的，「光」為啟動此反應的重要因子。無照光組外觀上幾無變化，而照白光組在 5 小時後的光譜中吸收峰的強度已超過照室內光一天後的實驗結果。
2. 照白光一天後的溶液顏色與直接放在室內的有明顯差異，呈深紫色，光譜中吸收峰的強度也約高出 3 倍左右，而且奈米銀特性吸收峰位置有些微的紅移，可見強光會提升 SPA 對 Ag^+ 的還原作用，有助於奈米銀的成長，但奈米銀濃度增多，易造成奈米銀聚集成較大粒徑。

3. TEM 圖顯示深紫色的 SPA 溶液確實為不同粒徑大小的球形奈米銀混合而成，且呈現雙群分布現象，粒徑有偏大的情況，其分布狀況整理如下：

分布比率	很多	少	多	極少
粒徑範圍	9.3nm~14.0nm	30.2~32.6nm	41.9nm~58.1nm	72.1nm~93.0nm

此結果與 UV-Vis 光譜吸收峰特性完全吻合，光譜中吸收峰的強度明顯增強，吸收峰變得較寬且位置會移向較大波長，乃是奈米銀因凝聚作用聚集成較大粒徑或群聚成團所致。



實驗七：探討 SPA 還原 Ag⁺的機制

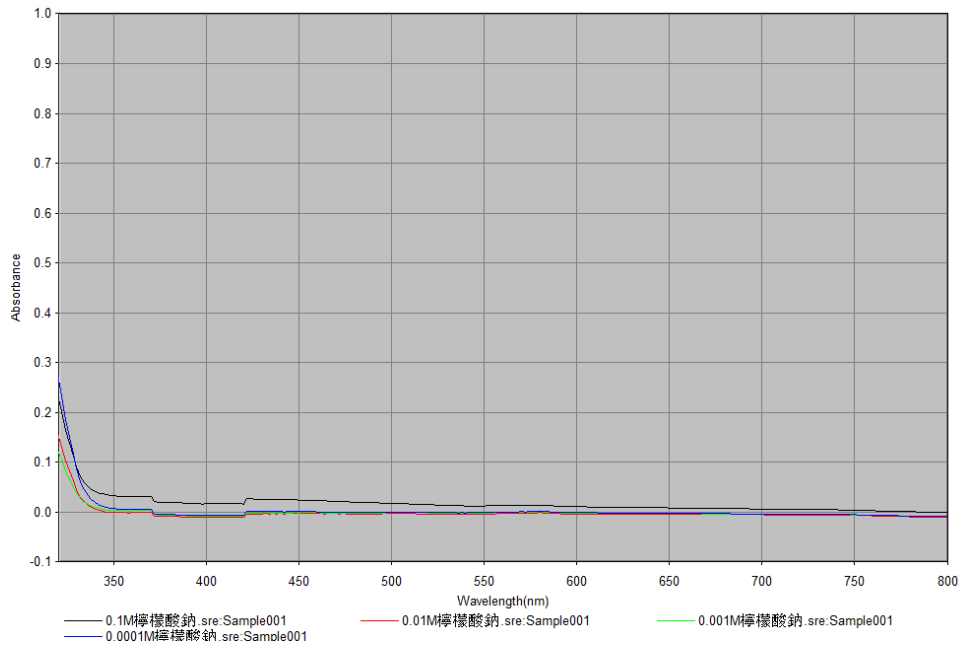
檸檬酸鈉同時具備還原劑和穩定劑的特性，其可還原銀離子成奈米銀。研究檸檬酸鈉的結構特徵發現其與 PAA 或 SPA 均具有—COOH，因此想透過研究檸檬酸鈉與 Ag⁺反應的狀況來說明 SPA 還原 Ag⁺的機制。

1. 取 10⁻¹M、10⁻²M、10⁻³M、10⁻⁴M 的檸檬酸鈉(aq) 20mL 分別加入 0.1M AgNO₃(aq) 10mL 進行反應，觀察其光譜變化。
2. 將反應 7 天後的黃色沉澱物乾燥後，進行反射式 UV-Vis 吸收光譜及 HNO₃ 反應的檢測。

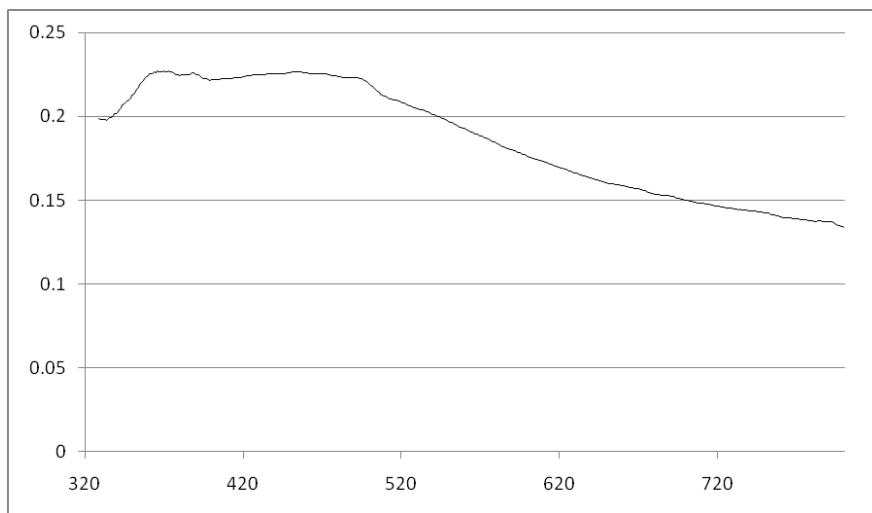
結果：

表：10⁻¹M、10⁻²M、10⁻³M 以及 10⁻⁴M 的檸檬酸鈉與 0.1M AgNO₃(aq) 反應的狀況

	10 ⁻¹ M	10 ⁻² M	10 ⁻³ M	10 ⁻⁴ M
混合後 5 分鐘的溶液外觀	溶液透明，底部有大量白色沉澱	溶液透明，底部有大量白色沉澱	溶液混濁，底部有白色沉澱	溶液透明，底部有少量白色沉澱
放置 1 天後的溶液外觀	溶液透明，底部有大量白色沉澱	溶液透明，底部有大量白色沉澱	溶液透明，底部有白色沉澱	溶液透明，底部有少量白色沉澱
				
放置 7 天後的溶液外觀	溶液淡黃色 底部有黃褐色沉澱	溶液淡黃色 底部有黃褐色沉澱	溶液透明無色 底部有黃褐色沉澱	溶液透明無色 底部有黃褐色沉澱
				
沉澱物加入 HNO ₃ (aq)	黃褐色轉變為透明無色	黃褐色轉變為透明無色	黃褐色轉變為透明無色	黃褐色轉變為透明無色



溶液放置 7 天後的 UV-Vis 吸收光譜



黃色沉澱物的反射式 UV-Vis 吸收光譜

結果討論：

- 1.加入檸檬酸鈉(aq)可發現其會與 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 產生大量白色沉澱，造成溶液中檸檬酸鈉與 Ag^+ 的濃度降低，溶液部分並未觀察到明顯的顏色變化發生，吸收光譜亦無顯示奈米銀生成的特性吸收峰，因此我們無法從溶液部分觀察並印證檸檬酸鈉還原銀離子成奈米銀的事實。
- 2.溶液放置七天後，我們觀察底部的沉澱物會發現由原先的白色漸漸變為黃褐色，此現象與螯合 Ag^+ 的 PAA 粉末的顏色變化似乎相近，我們認為 SPA 及 PAA 還原 Ag^+ 的機制應該與檸檬酸鈉相似。因此將此黃褐色沉澱物乾燥後，以光譜測定及加 HNO_3 檢測進行追蹤探討。
- 3.黃褐色粉末加入 HNO_3 後顏色最後轉為無色，此反應現象與黃色 PAA 奈米銀粉末相似，根據銀能與強氧化力酸進行反應的原理，可推測黃褐色粉末應為奈米銀。
- 4.反射式吸收光譜顯示 360~460nm 附近確實有吸收峰存在，根據表面電漿共振原理，銀奈米粒子的特定吸收波帶大約就在 410 nm，因此我們認為檸檬酸鈉確實能將銀離子還原成奈米銀。

三、探討 SPA 將 Ag^+ 還原成奈米銀粒的影響變因並找出有效控制該反應的方法

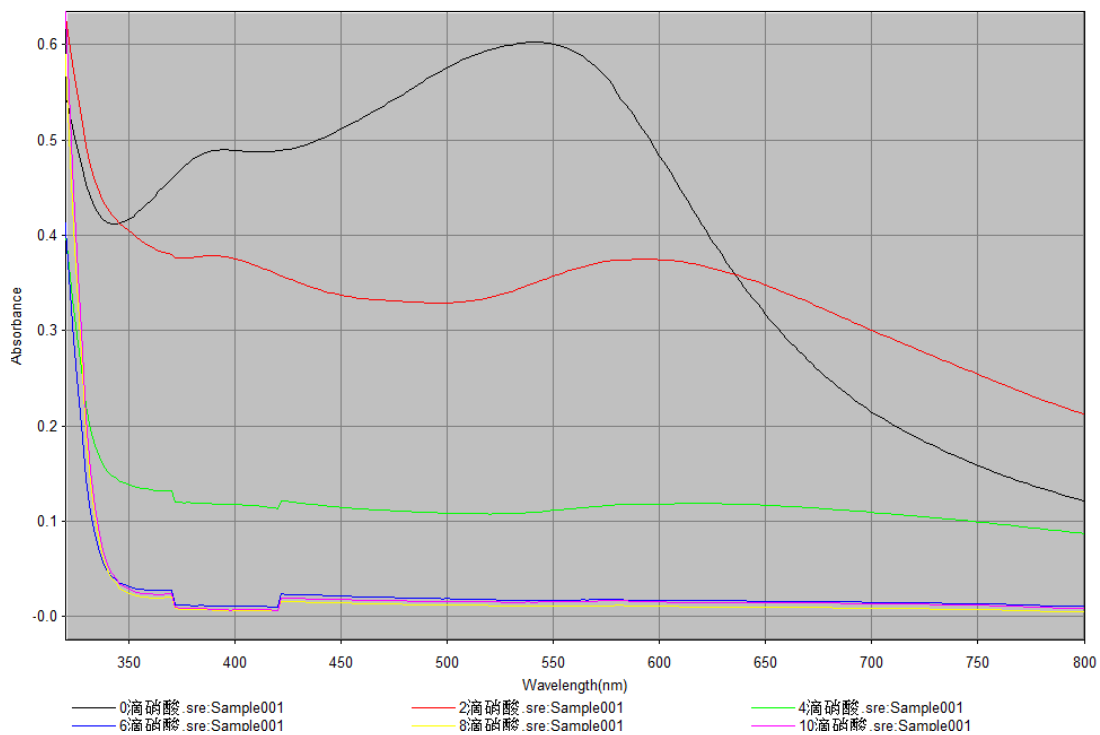
實驗八：探討酸的影響

1. 配製第 2 組溶液，分別加入 2、4、6、8、10 滴濃 $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ 進行反應，觀察並紀錄其光譜變化。

結果：

表：有濃 $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ 存在下的反應狀況

$\text{HNO}_{3(\text{aq})}$	0 滴	2 滴	4 滴	6 滴	8 滴	10 滴
溶液 pH 值	7~8	3	3	3	2	2
混合後 5 分鐘的溶液外觀	有白色絲狀物懸浮其中	有白色絲狀物懸浮其中	有白色絲狀物懸浮其中	有白色絲狀物懸浮其中	有白色絲狀物懸浮其中	有白色絲狀物懸浮其中
放置 2 天後的溶液外觀	溶液呈深紫色	底部有紫色顆粒沉澱	底部有紫色顆粒沉澱	底部有紫色顆粒沉澱	底部有紫色顆粒沉澱	底部有紫色顆粒沉澱



2 天後 UV-Vis 吸收光譜

結果討論：

1. 在添加 HNO_3 的情況下， $\text{SPA}_{(\text{aq})}$ 與 Ag^+ 反應溶液顏色幾乎保持無色或變為極淡紫色，底部出現紫色顆粒沉澱，光譜呈現特性吸收峰強度會因 HNO_3 使用濃度增加而明顯減弱，且 540nm 的吸收峰有移向較大波長現象且變得較寬，顯示在酸性條件下反應不利於 SPA 將 Ag^+ 還原成奈米銀。

實驗九：探討濃度的效應

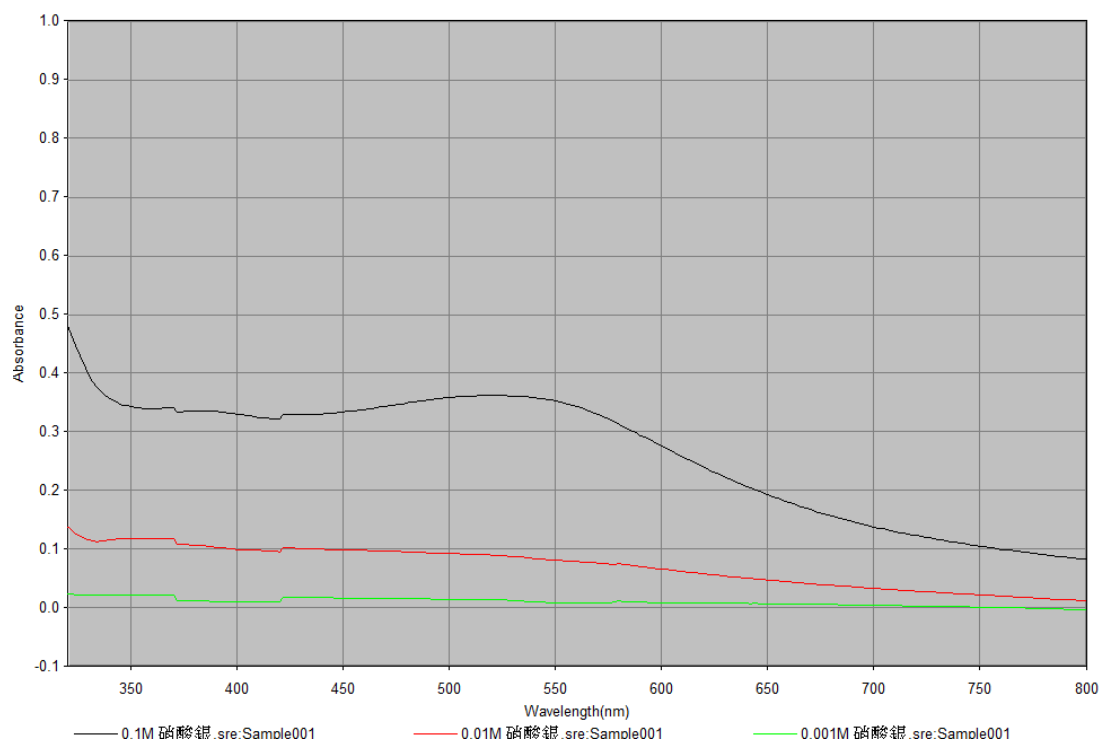
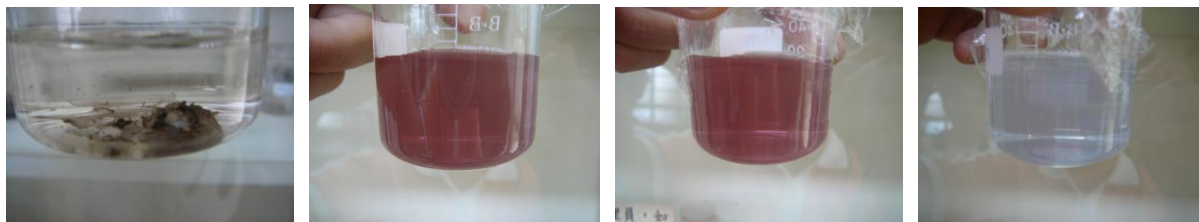
1. 配製如下 4 組溶液進行反應，觀察並紀錄其吸收光譜變化。

AgNO _{3(aq)} 10ml	1M	10 ⁻¹ M	10 ⁻² M	10 ⁻³ M
0.1% SPA _(aq)	15ml	15ml	15ml	15ml
蒸餾水	5ml	5ml	5ml	5ml

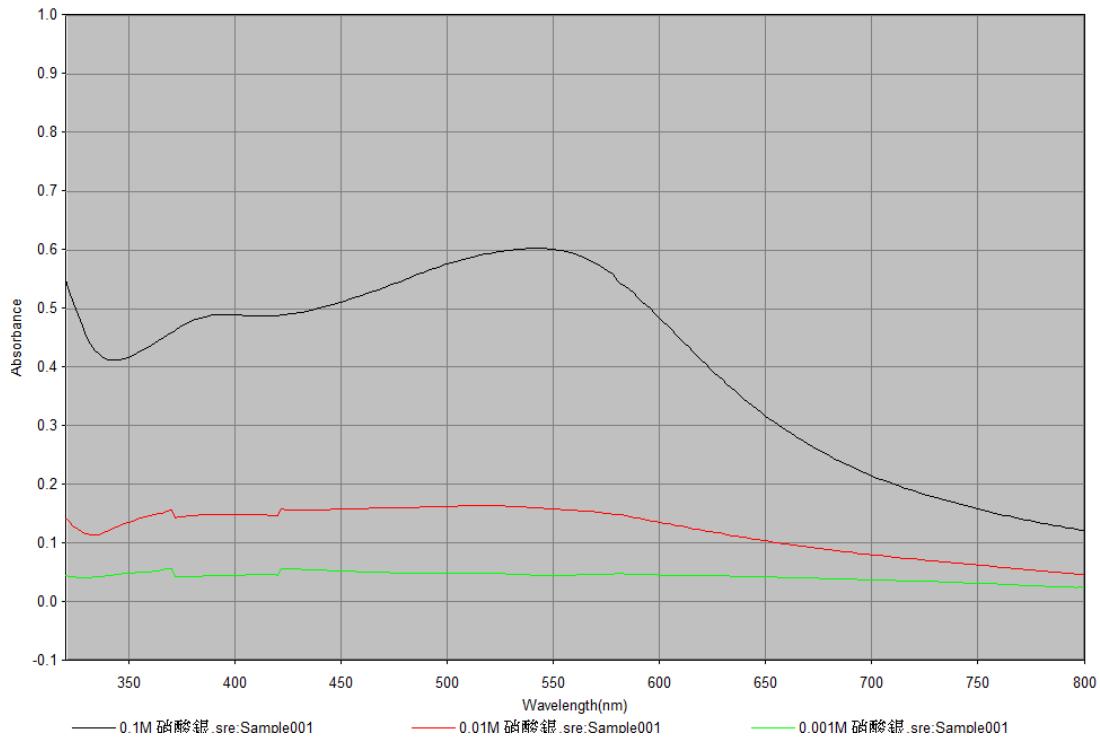
結果：

表：不同濃度 AgNO_{3(aq)} 反應的狀況

	1M	10 ⁻¹ M	10 ⁻² M	10 ⁻³ M
混合後 5 分鐘的溶液外觀	有白色透明絲狀物懸浮其中	有白色透明絲狀物懸浮其中	有白色透明絲狀物懸浮其中	有白色透明絲狀物懸浮其中
放置 1 天後的溶液外觀	溶液透明 底部有白色膠塊	紫色	紫色	幾乎透明
放置 2 天後的溶液外觀	溶液淡黃色 底部有紫色膠塊	深紫色	深紫色	淡紫色



1 天後 UV-Vis 吸收光譜



2 天後 UV-Vis 吸收光譜

結果討論：

- 1.由實驗結果可發現 AgNO_3 濃度控制在 10^{-1}M 對於奈米銀的形成是較適合的條件，若濃度太低(10^{-3}M)則因 SPA 的還原力較弱導致生成的奈米銀濃度極低，若濃度過高(1M)則 SPA 螯合過量 Ag^+ 導致溶解度降低而凝聚成紫色膠塊。
- 2.反應時間的關係，可發現反應 2 天的溶液顏色較深紫，光譜中的吸收峰有紅移且吸收強度有增強的現象，顯示反應進行愈久會導致還原生成的奈米銀愈多，奈米銀易聚集成較大粒徑，反而不利於製得穩定的奈米銀溶液。

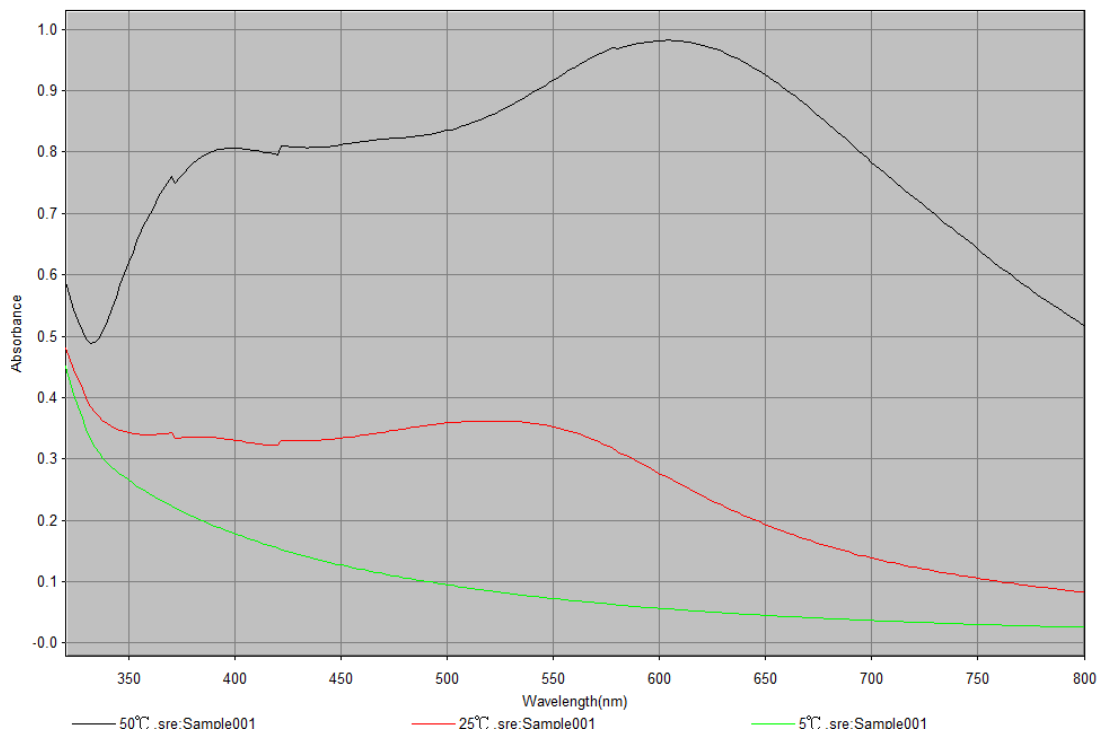
實驗十：探討溫度的效應

- 1.配製第 4 組溶液，分別以 50°C ， 25°C 及 5°C 下進行反應，觀察並紀錄其吸收光譜變化。

結果：

	50°C	25°C	5°C
混合後 5 分鐘的溶液外觀	有白色透明絲狀物懸浮其中	有白色透明絲狀物懸浮其中	有白色透明絲狀物懸浮其中
放置 1 天後的溶液外觀	深紫色	紫色	透明無色





1 天後 UV-Vis 吸收光譜

結果討論：

1. 低溫下反應溶液外觀幾無變化，而高溫下反應溶液顏色變為深紫色，吸收峰強度明顯超過室溫反應，而且吸收峰位置有紅移現象，由原本 520 nm 轉至 600 nm 附近，此現象推測高溫會提升 SPA 對 Ag^+ 還原作用，加速奈米銀的成長，但可能因反應速率較快，造成奈米銀聚集成較大粒徑或群聚成團。

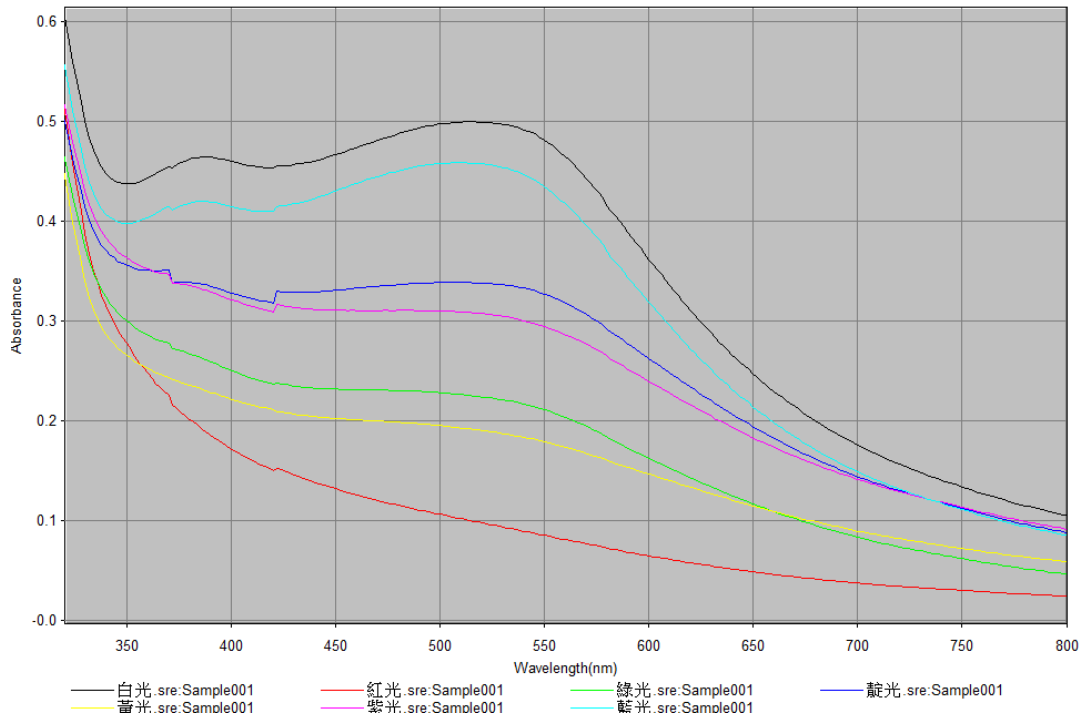
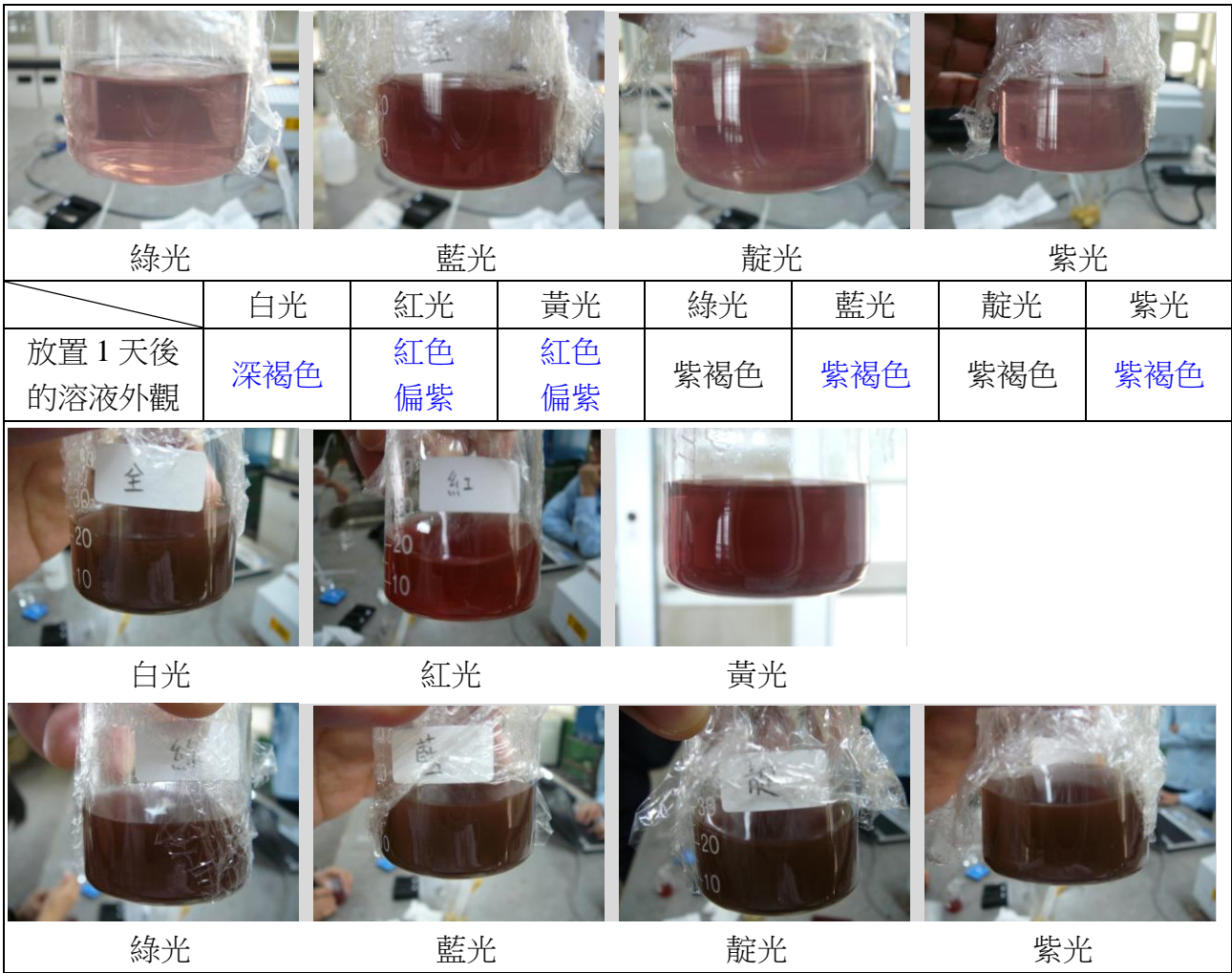
實驗十一：探討不同色光的效應

實驗六已確定「光」為影響反應的重要因素，因此以不同色光進行深入探討，從溶液顏色深淺及吸收峰強度來研究各種色光的差異性。

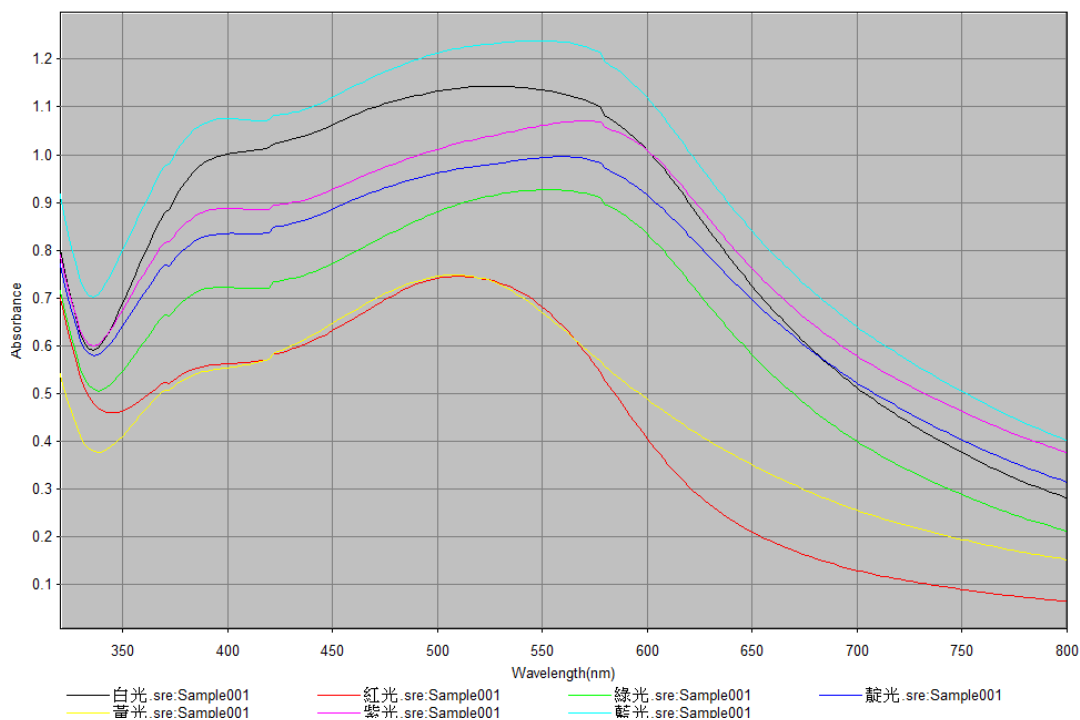
1. 第 2 組溶液分別以不同色板遮蓋於溶液上方，在檯燈照射下讓不同色光通入溶液進行反應，觀察並紀錄其吸收光譜。
2. 測定各色板的吸收光譜並利用照度計測定照度值。
3. 照紅色光反應後的紅色偏紫溶液進行 TEM 測定。

結果： 表：不同色光下反應的狀況

	白光	紅光	黃光	綠光	藍光	靛光	紫光
放置 5 小時後的溶液外觀	紫色	幾乎透明	幾乎透明	淡紫色	紫色	淡紫色	淡紫色
	白光	紅光	黃光				



※5 小時後 UV-Vis 吸收峰強度順序：白光 > 藍光 > 靛光 > 紫光 > 綠光 > 黃光 > 紅光



※1 天後 UV-Vis 吸收峰強度順序：藍光 > 白光 > 紫光 > 靛光 > 綠光 > 黃光 > 紅光

※照紅色光反應的 TEM 測定結果請參見附錄 P.36 !

結果討論：

1. 從顏色變化及吸收峰強度可發現各種色光造成結果確實有所差異。照紅色、黃色光奈米銀生成速率最慢，特性吸收峰位置為 390nm 及 510nm 左右，吸收峰強度屬最低；照白光及藍色光奈米銀生成速率屬於最快，反應 5 小時後溶液均已呈現紫色，特性吸收峰位置約為 390nm 及 510nm~520nm 左右，吸收峰強度依序為白光 > 藍色光，但反應一天後溶液呈現深褐色或紫褐色，特性吸收峰位置有紅移現象發生，藍色光者移至 548nm，白光者移至 546nm，而吸收峰強度變為藍色光 > 白光，根據此結果可推測照藍色光對於促進奈米銀生成反應最為有利。

2. 造成上述結果可能與兩個因素有相關性：

(1) 光通過各色板的照度：

利用照度計測量各色光的照度						
白光	紅光	黃光	綠光	藍光	靛光	紫光
1144 lux	196 lux	1055 lux	663 lux	583 lux	125 lux	434 lux
■ 照度值順序：白光 > 黃光 > 綠光 > 藍光 > 紫光 > 紅光 > 靛光						
■ 光譜吸收峰強度順序：藍光 > 白光 > 紫光 > 靛光 > 綠光 > 黃光 > 紅光						

→ 我們認為光通過各色板的照度值大小並非啟動此反應的決定因素。

(2) 各色光的波長：光譜請參見附錄 P.37 !

UV-Vis 吸收光譜測量通過溶液的各色光波長					
紅光	黃光	綠光	藍光	靛光	紫光
626~800nm	514~800nm	476~554nm	368~512nm 692~800nm	394~470nm 682~800nm	408~464nm 630~800nm

由實驗發現以波長為 626~800nm 或 514~800nm 的紅光及黃光照射時對紫色溶液的生成反應較慢，反應 5 小時後的溶液外觀幾乎維持透明無色，但是以波長為 368~512nm 或 394~470nm 或 408~464nm 的藍光、靛光及紫光照射時能加速紫色溶液的生成，尤其藍色光具有 368~390nm 區段波長其效果最佳，反應 5 小時後的溶液外觀已呈現紫色。根據我們的推測 390 nm 吸收峰主要為粒徑小的奈米銀的吸收效應，而 520 nm 的吸收峰表示為粒徑大的奈米銀，我們認為反應初期 SPA 還原 Ag^+ 生成粒徑較小的奈米銀，在能量上可能剛好需要 400nm 以下的短波長光能(藍色色板讓光通過 368~390nm 區段)來啟動，但當粒徑小的奈米銀一旦形成後，提供能量較高的光源便能加速奈米銀的成長，奈米銀濃度快速增加，造成奈米銀易聚集成較大粒徑，故溶液最後大多變為深紫色或紫褐色。

3. 由於照紅色光奈米銀生成速率最慢，溶液呈現紅色偏紫，吸收峰強度最低，我們認為其粒徑可能會較小且均一，將此溶液進行 TEM 測定。

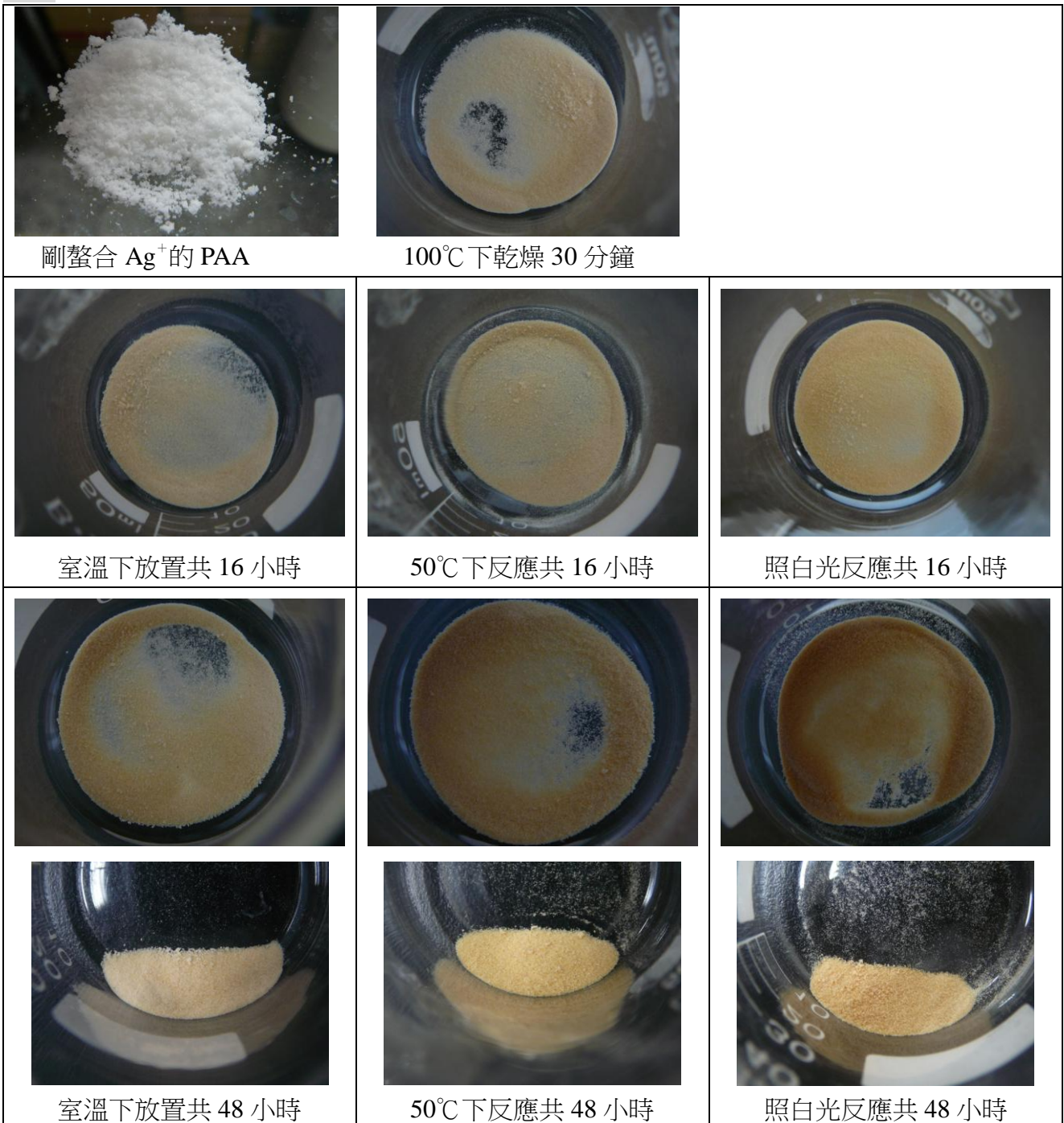
TEM 圖顯示粒徑呈現三群分布現象，粒徑較小且均一				
分布比率	多	多	多	極少
粒徑範圍	4.7nm~14.0nm	14.0nm~27.9nm	37.2nm~41.9nm	46.5nm~60.5nm
照紅色光的奈米銀粒徑較照室內光者稍大，但較照白光者小，凝聚現象無照白光者嚴重，其粒徑較集中於 27.9nm 及 37.2nm，屬於中等大小奈米銀粒，我們認為這是一個很好的實驗結果，未來若縮短反應時間，生成的奈米銀或許可避免凝聚現象發生，而製得粒徑均一的奈米銀粒子。				

四、應用光與溫度的效應提升 PAA-奈米銀製備的效率

實驗十二：利用光與溫度的效應提升 PAA-奈米銀製備的效率

1. 製備整合 Ag^+ 的 PAA	1.0g 聚丙烯酸加入 0.1M 200mL 的 AgNO_3 水溶液中，反應 1 小時後，過濾，以蒸餾水與丙酮清洗，再於 100°C 下烘乾 30 分鐘。
2. 分別在室溫、 50°C 及白光照射下進行反應，利用數位相機紀錄顏色變化以作為 PAA-奈米銀生成速率的差異。	
3. 將各黃色 PAA-Ag 粉末進行 TEM 測定以比較各奈米銀粒徑差異。	

結果：



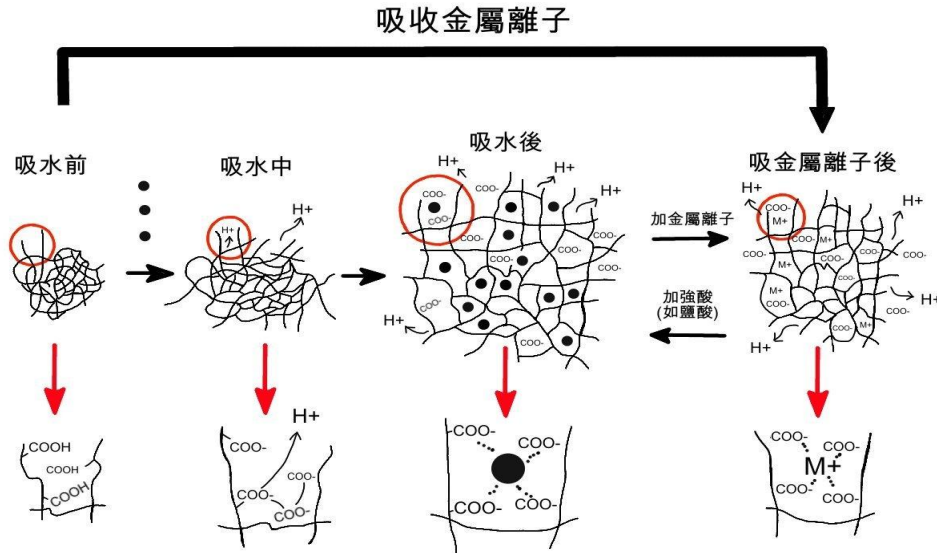
TEM 測定三者粒徑： TEM 測定結果請參見附錄 P.38~40 !		
室溫下放置共 48 小時	50°C 下反應共 48 小時	照白光反應共 48 小時
4.65~6.98nm	6.98~13.95nm	16.28~18.60nm 及 25.58~32.56nm

結果討論：

- 1.由結果可發現三種反應狀況明顯有所差異，照白光者呈現深黃色，平均粒徑為 17.44nm 及 29.07nm，50°C 反應者呈現黃色，粒徑為 10.47nm，室溫反應者呈現淡黃色，粒徑為 5.82nm，顯見進行照光或提升溫度的確可增進 PAA 還原 Ag^+ 形成奈米銀的速率，可用於提升製備奈米銀的效率，縮短反應時程，另外，此結果也清楚顯示我們可在不額外使用還原劑的情形下，只用 PAA 便能製備出特定粒徑的奈米銀。
- 2.與 SPA 溶液系統比較，不管是以照光或提高溫度的方式加速奈米銀的製備，PAA 製得的奈米銀顏色仍然呈現黃色，粒徑較小且相近，此顯示這兩種方式不僅能提升 PAA 奈米銀製備效率也能使奈米銀粒徑得到有效的控制。

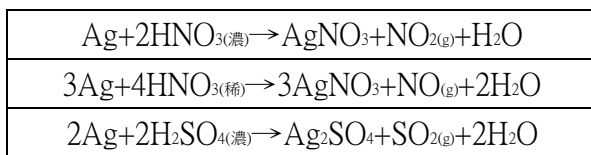
陸、綜合討論

1. 聚丙烯酸或聚丙烯酸鈉結構中的 —COO^- 對金屬離子而言是一種具有螯合作用的官能基。我們構想其吸水與螯合離子的概念圖如下：



2. 依據「表面電漿共振」原理，銀奈米粒子的特定吸收波帶大約在 410 nm，溶液呈黃褐色，但此現象會隨著粒徑大小、形狀及分散溶劑的不同而有所差異，當奈米銀粒子顆粒變大或群聚成團時，吸收峰位置會移向較大波長且吸收峰會變寬。由吸收光譜測定可發現 PAA 黃色粉末在 390nm 附近有一較寬的吸收峰存在，而 SPA 紫色溶液分別在 390 nm 及 540 nm 附近有一較寬的雙峰存在，皆屬於銀奈米粒子的吸收波帶，因此我們認為 Ag^+ 受 PAA 或 SPA 螯合並還原形成的銀粒屬於奈米級，且有可能形成不同粒徑的奈米銀混合在一起。

3. 根據下列反應式得知，銀能與強氧化力酸進行反應，而不與非氧化力的酸作用。

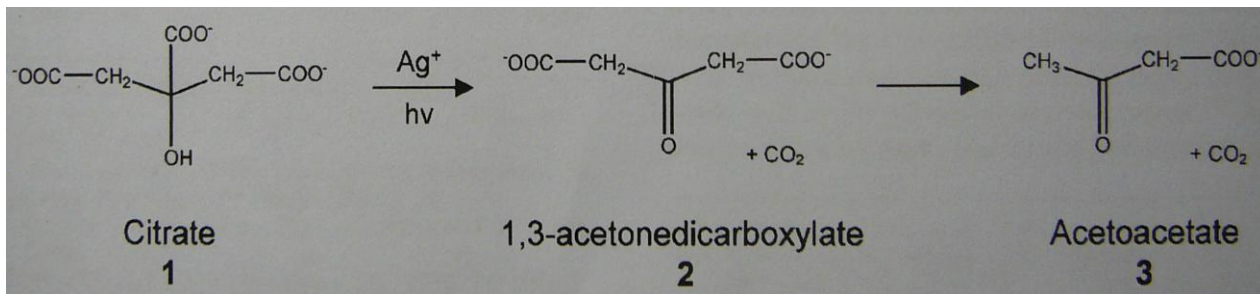


我們分別利用 HNO_3 、 H_2SO_4 和 HCl 檢測並應證黃色粉末及紫色溶液乃是奈米銀形成所致，而非原本螯合的 Ag^+ 。由實驗結果可發現兩者的確能和 HNO_3 及 H_2SO_4 進行反應造成顏色轉變為透明無色，但不與 HCl 作用而保持原來的顏色。又依光譜變化可發現當 HNO_3 或 H_2SO_4 逐滴加入時，540nm 的吸收峰強度會漸漸減弱，最後甚至吸收峰消失，此結果明顯表示能與強氧化力酸作用者應為奈米銀。

4. TEM 圖顯示 PAA 黃色粉末及紫色的 SPA 溶液確實為球形奈米銀形成所致。黃色 PAA 粉末的奈米銀粒徑較小且較相近，而紫色的 SPA 溶液由不同粒徑大小的奈米銀混合而成，粒徑大的的奈米銀分布比率較多，此現象可能是 PAA 與 Ag^+ 的反應屬於非均相系統，反應碰撞頻率較低且聚合物分子鏈在固態時隔離效果較佳，致使還原 Ag^+ 形成的奈米銀不易產生凝聚作用。照白光的奈米銀粒徑大於照室內光及紅色光者，而且有群聚成團的現象發生，而照紅色光的奈米銀粒徑呈現三群分布現象，其較照室內光者稍大，但比照白光者小，凝聚

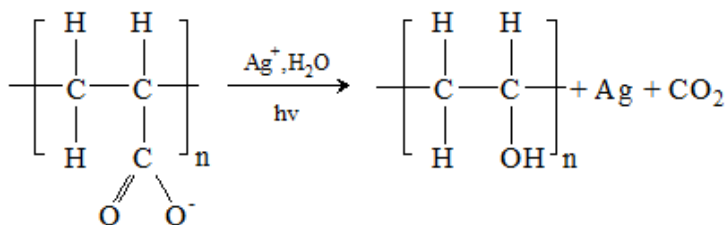
現象也不像照白光者嚴重，平均粒徑屬於中等大小，由此結果我們得知進行照光確實會加速 SPA 將 Ag^+ 還原成奈米銀的速率，造成奈米銀濃度迅速增多，易聚集成較大粒徑或群聚成團。

5. 根據文獻資料得知，檸檬酸鈉同時具備還原劑和穩定劑的特性，其反應機制如下：

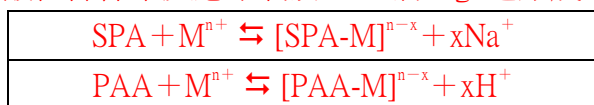


(摘自 *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 26.)

由於檸檬酸鈉的結構特徵與 PAA 或 SPA 一樣均具有一 COOH ，因此透過檸檬酸鈉與 Ag^+ 反應的狀況來作為我們說明 PAA 或 SPA 還原 Ag^+ 成奈米銀的參考點。由實驗發現檸檬酸鈉_(aq) 與 Ag^+ _(aq) 產生的沉澱物其顏色變化如同 PAA 螯合 Ag^+ 的粉末一樣，會由白色漸漸轉為黃褐色，加入強氧化力酸的 HNO_3 也發現黃褐色粉末漸漸會轉變為透明無色，以反射式 UV-Vis 吸收光譜測定可發現在 410nm 附近確實有一奈米銀吸收峰存在，因此我們認為 SPA 或 PAA 還原 Ag^+ 的機制可能與檸檬酸鈉的模式相似。其次，我們比較 SPA 與強還原劑 HCHO 還原 Ag^+ 的狀況，發現 SPA 具有較弱的還原力，還原 Ag^+ 的反應速率較慢，無銀鏡析出，顯示 SPA 具有螯合並保護奈米銀的功能。另外，我們證實「光」為啟動此反應的重要因子，強光可提升 SPA 對 Ag^+ 的還原作用，有助於奈米銀的生長。綜合上述的實驗結果，我們提出如下的反應推論：



6. 在酸性條件下反應不利於 SPA 將 Ag^+ 還原成奈米銀。根據 SPA 螯合離子反應式：



我們認為在酸性條件下會促使反應逆向進行，造成 SPA 失去對離子螯合作用，因此 Ag^+ 在失去 SPA 的保護下，受 SPA 還原作用形成的奈米銀易聚集成粒徑較大銀粒而沉澱於底部。

7. 光與溫度皆為啟動此反應的重要因素，提升溫度或進行照光皆會加速 SPA 將 Ag^+ 還原成奈米銀的速率，造成溶液顏色變為深紫色，吸收峰強度明顯大於室溫情況。但是以這兩種方式促進反應速率增快，相對的也造成奈米銀濃度迅速增多，奈米銀易聚集成較大粒徑或群聚成團，由吸收光譜可發現在 390 nm 及 520 nm 間的吸收峰會變得較寬且位置移向較大波長，尤其是高溫的紅移現象更為顯著，由原為 520 nm 的吸收峰移至 600 nm；而 TEM 測定結果更直接證明了這種現象的發生，照白光所得的奈米銀粒徑明顯大於一般自然情況，而且產生群聚的現象。

8.照各種色光的實驗結果確實有所差異。

UV-Vis 光譜吸收峰強度順序	
反應 5 小時	白光 > 藍光 > 靛光 > 紫光 > 綠光 > 黃光 > 紅光。
反應 1 天後	藍光 > 白光 > 紫光 > 靛光 > 綠光 > 黃光 > 紅光。 吸收峰位置有紅移現象發生，反應後溶液顏色除了照紅色光及黃色光呈現紅色偏紫外，其餘均已變為深紫色或紫褐色，藍光、靛光及紫光對紫色溶液生成會產生有利的幫助，尤其是藍色光效果最佳。
此實驗結果我們認為反應初期 SPA 要還原 Ag^+ 生成粒徑較小的奈米銀，在能量上需要短波長的光能來啟動，而藍色色板恰好讓光通過 368~390nm 區段的波長，故溶液變色效果最顯著，但當粒徑小奈米銀一旦形成後則能量較高的光源便可加速奈米銀的成長，使奈米銀濃度快速增加，造成奈米銀聚集成較大粒徑，故溶液最後大多變為深紫色或紫褐色。	

柒、結論

本實驗揭開了螯合 Ag^+ 的 PAA 粉末變色的真相，在不使用額外還原劑下，以 PAA 將螯合的 Ag^+ 製成奈米銀，不僅具環保與實用價值，更能使奈米銀製程朝向綠色化學。

1. 黃色 Ag^+ /PAA 粉末及紫色 Ag^+ /SPA_(aq) 溶液皆是奈米銀形成所致，研究證實兩者均能將螯合的 Ag^+ 同步還原成奈米銀。
2. SPA 或 PAA 具有較弱的還原力，其還原 Ag^+ 的機制可能與檸檬酸鈉的模式相似。
3. TEM 圖顯示 PAA 確實包覆著球形奈米銀，紫色的 SPA 溶液為不同粒徑的奈米銀混合而成

PAA 包覆著球形奈米銀，其粒徑較小且較均一			
放置 6 個月的黃色粉末	10% 甲醛還原奈米 Ag	20% 甲醛還原奈米 Ag	30% 甲醛還原奈米 Ag
9.3nm~23.3nm	16.3nm~20.9nm	9.3nm~18.6nm	4.7nm~14.0nm

紫色的 SPA 溶液則為不同粒徑大小的球形奈米銀混合而成，照紅色光的奈米銀粒徑較照室內光者稍大，但比照白光者小，凝聚現象不像照白光者嚴重，平均粒徑屬於中等大小					
室溫	分布比率	很多	少	多	極少
	粒徑範圍	4.7nm~14.0nm	18.6nm~27.9nm	37.2nm~44.2nm	46.5nm~65.1nm
照白光	分布比率	很多	少	多	極少
	粒徑範圍	9.3nm~14.0nm	30.2nm~32.6nm	41.9nm~58.1nm	72.1nm~93.0nm
照紅光	分布比率	多	多	多	極少
	粒徑範圍	4.7nm~14.0nm	14.0nm~27.9nm	37.2nm~41.9nm	46.5nm~60.5nm

4. 增加 SPA 或 AgNO_3 濃度有利於 SPA 將 Ag^+ 還原成奈米銀，但在酸性條件下反應則不利。
5. 提升溫度或進行照光皆可促進 SPA 將 Ag^+ 還原成奈米銀的速率，但奈米銀濃度迅速增多，易聚集成較大粒徑或群聚成團。
6. 照各種色光對於奈米銀生成的效果順序：藍光 > 紫光 > 靛光 > 綠光 > 黃光 > 紅光。
7. 我們認為提升奈米銀製備效率、控制粒徑並製得穩定的奈米銀，可採用下列方式：

SPA 奈米銀溶液的製備	(1) 使用白光照射或加熱進行反應後，再將製得的奈米銀溶液加入少量氧化力酸(如硝酸或硫酸)有效控制或修飾其粒徑大小或不同型態。 (2) 縮短白光照射或加熱反應溶液的時間，再將製得的奈米銀溶液置於暗室中或低溫下保存可避免奈米銀聚集成團。 (3) 利用波長較長的紅色光或黃色光照射溶液並縮短反應時間，再將製得的奈米銀溶液置於暗室中或低溫下保存。
PAA 奈米銀粉末的製備	使用白光照射或加熱進行反應並控制反應時間，可有效控制其粒徑大小。

捌、參考資料

- 一、中華民國第四十九屆高中化學組科展作品
- 二、Can Xue.*J.Am.Chem.Soc.* 2008,130,26.
- 三、羅大倫：微奈米材料的綠色合成法，CHEMISTRY.2007 Vol.65.No.4
- 四、周更生、李賢學、高振裕、盧育杰：科學發展，2006年12月，408期

【評語】 040201

本作品發現聚丙烯酸吸附硝酸銀後顏色逐漸轉為黃色，經甲醛還原吸附硝酸銀實驗，結論為聚丙烯酸為還原劑將銀離子還原為銀奈米粒子，實驗上所觀察到銀奈米粒子形成屬特殊之發現。但關於聚丙烯酸作為還原劑之推論，應再進一步設計實驗驗證。