

# 中華民國第 52 屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

---

高中組 化學科

第三名

040205

金黃奈米銀性質探討及在纖維製作的應用

學校名稱：國立嘉義高級中學

作者： 高二 巫明擇 高二 陳浩恩	指導老師： 鄭榮泉 洪瑞鼎
-------------------------	---------------------

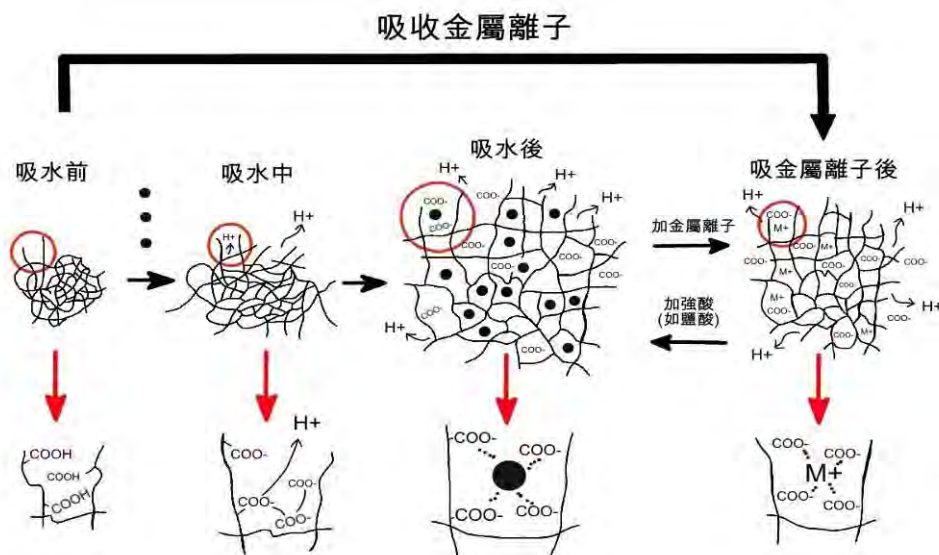
關鍵詞：聚丙烯酸(PAA)、耐綸、奈米銀

## 摘要

聚丙烯酸(PAA)是尿布中吸水成份，我們發現其—COOH能螯合水中 $\text{Ag}^+$ ，並在不添加其他還原劑的狀況下，成功地以照光或加熱方式製備出PAA-奈米銀粉末，而加熱方式僅需花費數十分鐘便能製得粒徑小且均一的奈米銀，大幅度縮短製程時間，深具環保與實用價值。製得PAA-奈米銀屬於固相粉末，我們發現 $0.1\text{M NaOH}_{(\text{aq})}$ 及有機胺能有效將其溶解，而且有機胺溶解效果比 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 更好。奈米銀溶液穩定性探討發現添加強電解質會造成奈米銀表面的電荷被減少，造成奈米銀粒子聚集，但添加非電解質醣類卻因其結構中具有-OH官能基及醛基能有效保護奈米銀，增加奈米銀溶液的穩定性。應用PAA-奈米銀溶液於抗菌纖維的製作，發現以添加方式將 $0.1\text{M NaOH}_{(\text{aq})}$ /PAA-奈米銀溶液加入於反應原料中製作耐綸纖維的方式最為合適。

## 壹、研究動機

在物資與能源逐漸缺乏的年代，有效利用資源成為重要的課題。聚丙烯酸(PAA)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PAA結構上的—COOH(羧基)螯合水中 $\text{Ag}^+$ ，並在不添加其他還原劑的條件下，成功找到將螯合 $\text{Ag}^+$ 的PAA還原成奈米銀的方法，使得奈米銀製程朝向綠色化學的需求，因而以「尿布變黃金的真相探索」作品榮獲第50屆全國科展第三名。由於我們製得PAA-奈米銀屬於固相粉末，有鑑於進行其性質研究時儀器鑑定上的不便性以及增進其未來應用的廣泛性，我們希望能找到適合溶解此粉末的溶劑，並進一步研究其性質以及將其應用於抗菌纖維的製作。



## 貳、研究目的

- 一、製備 PAA-奈米銀並比較照光與加熱效應差異。
- 二、探討 PAA-奈米銀在強酸、強鹼及有機溶劑的溶解性。
- 三、探討 PAA-奈米銀在各種有機胺及氨水的溶解性。
- 四、探討利用光熱效應製得 PAA-奈米銀粉末之溶解性質差異。
- 五、探討酸、鹼、鹽及糖等添加物對 PAA-奈米銀溶液穩定性的影響。
- 六、將 PAA-奈米銀溶液應用於耐綸纖維製作。
- 七、實際測試以尿布製作奈米銀的效果。

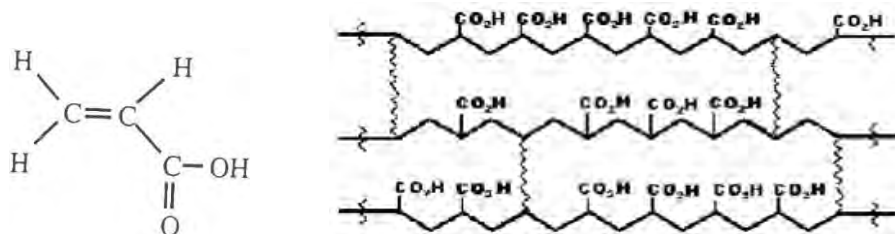
## 參、研究設備及器材

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、光學顯微鏡、載玻片
藥品	聚丙烯酸、AgNO <sub>3</sub> 、HNO <sub>3</sub> 、HCl、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、乙醇、氯仿、丙酮、醋酸、乙酸乙脂、正己烷、己二醯二氯、氫氧化鈉、己二胺、葡萄糖、半乳糖、果糖、蔗糖、乳糖、麥芽糖、氨水、甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、NaCl

## 肆、研究原理

### 一、超級吸水高分子介紹 (參考 余岳川：生活與化學)

超級吸水高分子擁有優越的保水性，其吸水能力為自身的數十倍甚至千倍。最常見的是聚丙烯酸(簡稱 PAA)，它是由丙烯酸(CH<sub>2</sub>CHCOOH)聚合而成，結構分別如下：



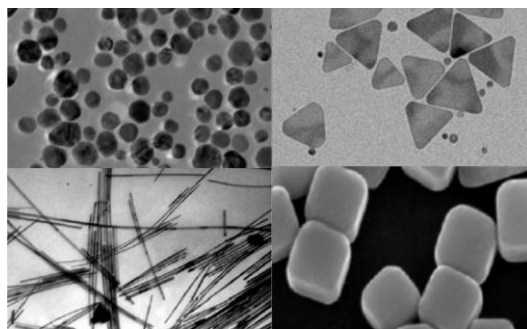
這種聚合物的構造主要是以含有離子性基(羧基—COOH)的單體經過適度輕微的交聯而成，透過水中的高分子電解質的離子電荷相斥而引起分子的伸展，加上由交聯結構及氫鍵引起的阻力擴張之相互作用，使其能吸收本身重量 800 倍的蒸餾水。

當 PAA 吸水時，主要是因為 PAA 內、外鹽的濃度不同，水才能由外滲透至 PAA 中，又由於 PAA 是網狀聚合物，水進入其中時，聚丙烯酸上的氫離子便會開始解離，促使 PAA 上只剩下一COO<sup>-</sup> 殘留，接著原本排列緊密的 PAA 便因陰離子和陰離子間的斥力開始膨脹，水分子因與羧基產生氫鍵，所以可以安然地留在 PAA 不流失。

### 二、奈米銀介紹 (參考 周更生：科學發展)

奈米銀的製備乃是在 AgNO<sub>3</sub> 存在下加入還原劑(HCHO 或 NaBH<sub>4</sub>)還原之，會呈現銀奈米粒子之黃褐色溶液，再以界面活性劑微胞穩定之，避免銀奈米粒子聚集造成顆粒變大而沉澱。

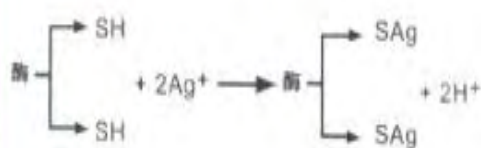
奈米銀製作過程中，最重要關鍵在於避免銀粒繼續長大，或者因凝聚而變大，目前已有不少化學技巧可使用，例如應用各種保護劑吸附在微粒表面上以抑制其成長或凝聚。其中，有些保護劑因會選擇性地吸附在特定晶面上，故銀微粒具有特殊的形狀，如球形銀(左上)；三角形銀(右上)；銀絲(左下)；方塊銀(右下)



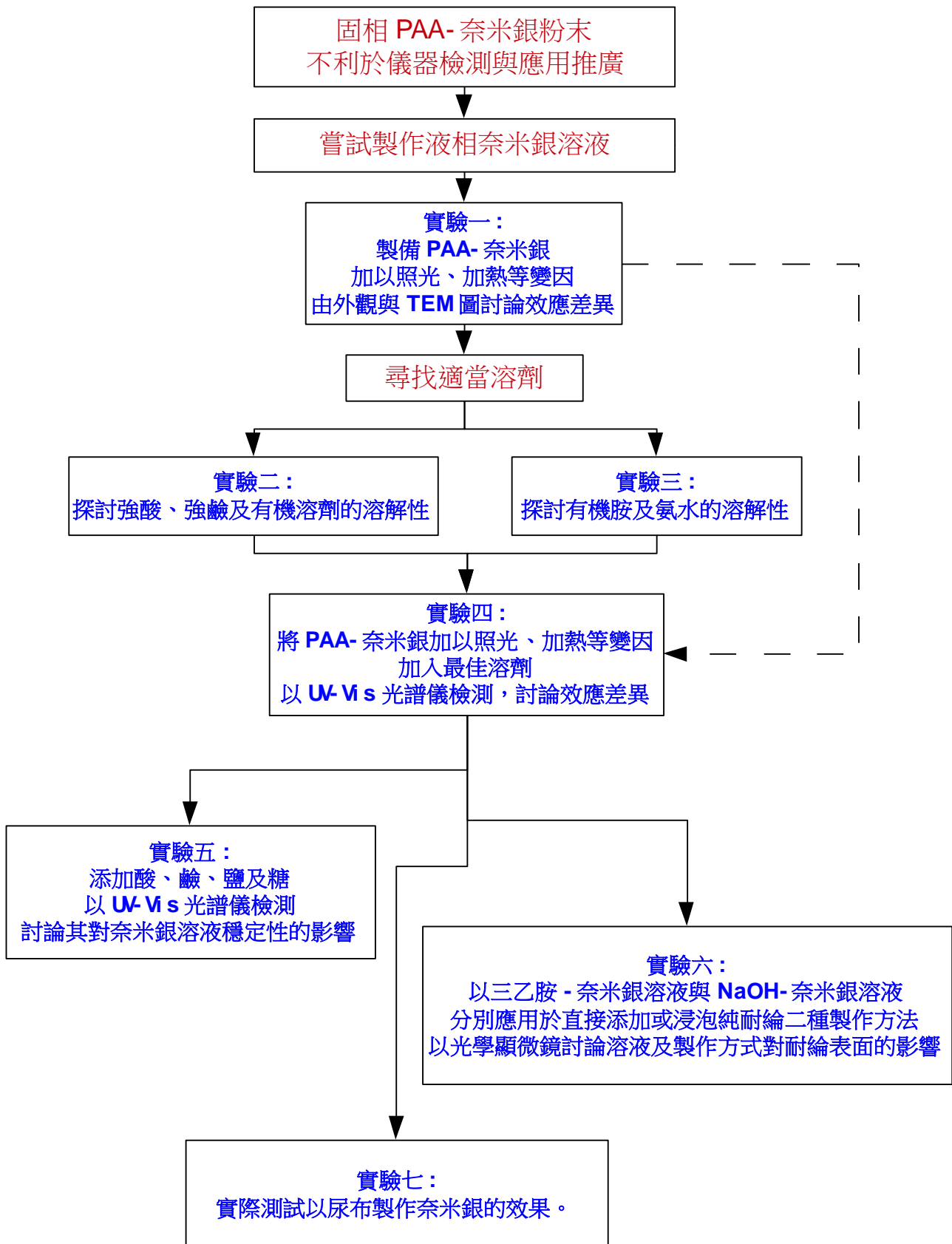
奈米粒子在吸收光譜中會有一特定的吸收波帶，稱為「表面電漿共振」，這是因為當金屬粒子粒徑遠小於入射光波長時，表面電子因受到入射光激發，引起集體式的偶極振盪，造成表面電子偏極化的現象。銀奈米粒子的特定吸收波帶大約在 410 nm，溶液呈黃褐色。這種表面電漿共振現象會隨著金屬的種類、粒徑、形狀及分散溶劑的不同而有所差異，在稀釋狀態下，黃色是奈米銀所獨有，若濃度增加，外觀顏色則漸由黃褐色變為墨綠色。

銀離子具有很好的殺菌效果，其抗菌原理乃是銀離子在接觸細菌後，因細胞膜帶負電荷，而銀離子帶正電荷，二者會產生電荷吸附而牢固結合，銀離子便穿透細胞膜進入細菌體內，與蛋白質上的硫氫基(-SH)產生化學反應，造成蛋白質凝固，從而造成細菌死亡。此外，由於銀離子具有較高的還原電位，當細菌被消滅後又會從細菌的屍體上游離出來，持續對細菌重複上述作用，直至所有細菌被消滅。

奈米銀的抗菌效果又是如何達成的呢？其抗菌機制為何？學者傾向的解釋是金屬粒子表面有一層氧化物，氧化銀在水中會水解成銀離子與氫氧根離子，其中溶出的銀離子便是造成抗菌效果的根源。2004 年 Sondi 等人曾使用自行合成的奈米銀粒子做為抗菌劑，測試它對大腸桿菌的抗菌效果。研究結果顯示與奈米銀接觸的大腸桿菌，細胞壁上產生了許多小孔洞，奈米銀粒子則累積在細胞壁上。細胞壁形成孔洞之後會使得細胞壁的透過度顯著增加，最後造成細胞的死亡。



## 伍、研究過程及方法



## 一、製備 PAA-奈米銀並比較照光與加熱效應差異

1. 將 1.0g 聚丙烯酸加入 0.1M 200mL 的  $\text{AgNO}_3$  水溶液中，反應 1 小時後，過濾，以蒸餾水與丙酮清洗，再於  $100^\circ\text{C}$  下烘乾 30 分鐘。
2. 將粉末分別在 27W 白光照射及  $50^\circ\text{C}$  加熱下進行反應並利用數位相機紀錄 PAA-奈米銀顏色變化。
3. 將所得黃色 PAA-Ag 粉末進行 TEM 測定奈米銀粒徑。

## 二、探討 PAA-奈米銀在強酸、強鹼及有機溶劑的溶解性

1. 將照光 48hr 所得的黃色 PAA-奈米銀粉末各取 0.01 克分別溶於 10mL 的水、乙醇、甲醇、氯仿、丙酮、乙酸乙酯、濃  $\text{HNO}_3$ 、濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$  中測定其溶解性質。
2. 將照光 48hr 所得的黃色 PAA-奈米銀粉末各取 0.01 克分別溶於 10mL 的  $5\text{M}$ 、 $3\text{M}$ 、 $1\text{M}$ 、 $10^{-1}\text{M}$ 、 $10^{-2}\text{M}$ 、 $10^{-3}\text{M}$ 、 $10^{-4}\text{M}$ 、 $10^{-5}\text{M}$ 、 $10^{-6}\text{M}$   $\text{NaOH}$  水溶液中測定其溶解性質。
3. 利用 UV-Vis 吸收光譜偵測各溶液奈米銀濃度的變化特性。

## 三、探討 PAA-奈米銀在各種有機胺及氨水的溶解性

1. 將照光 48hr 所得的黃色 PAA-奈米銀粉末各取 0.01 克分別溶  $10^{-1}\text{M}$  10mL 的甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、己二胺、氨水測定其溶解性質。
2. 利用 UV-Vis 吸收光譜偵測各溶液奈米銀濃度的變化特性。

## 四、探討利用光熱效應製得 PAA-奈米銀粉末之溶解性質差異

1. 將利用照光及  $50^\circ\text{C}$  加熱不同時間製得的黃色 PAA-奈米銀粉末各取 0.01 克分別溶於  $10^{-1}\text{M}$  10mL 的三乙胺水溶液中測定其溶解性質。
2. 利用 UV-Vis 吸收光譜偵測各溶液奈米銀濃度的變化特性。

## 五、探討酸、鹼、鹽及糖等添加物對 PAA-奈米銀溶液穩定性的影響

1. 各取  $10^{-1}\text{M}$   $\text{NaOH}$  溶解所得的 PAA-奈米銀水溶液 3mL 逐滴加入濃硫酸、 $1\text{M}$  醋酸、 $1\text{M}$  氨水、 $1\text{M}$   $\text{NaCl}$ 、 $1\text{M}$  葡萄糖、 $1\text{M}$  蔗糖、 $1\text{M}$  麥芽糖等溶液
2. 待其反應 3 分鐘後，利用 UV-Vis 吸收光譜偵測各溶液奈米銀濃度的變化特性。

## 六、將 PAA-奈米銀溶液應用於耐綸纖維的製作

1. 純耐綸的製作：
  - (1) 配製  $0.25\text{M}$  的  $\text{NaOH}$ -1, 6-己二胺溶液，標示為 A 溶液。
  - (2) 配製等量的  $0.25\text{M}$  的正己烷-己二醯二氯溶液，標示為 B 溶液。
  - (3) 取等體積 10ml 的 A、B 兩溶液，將 B 溶液沿杯壁小心倒入 A 溶液，在兩溶液界面處產生耐綸，以絲狀、面狀、糊狀三種方式抽取。
2. 添加  $\text{NaOH}$ -奈米銀溶液：
  - (1) 將  $\text{NaOH}$ -奈米銀溶液與  $0.25\text{M}$  的  $\text{NaOH}$ -1, 6-己二胺溶液以 1:1 的比例混合，標示為 C 溶液。
  - (2) 取 B 溶液與 C 溶液各 10ml，合成耐綸，以絲狀、面狀、糊狀三種方式抽取。

### 3.添加 三乙胺-奈米銀溶液：

(1) 將三乙胺-奈米銀溶液與0.25M的 NaOH-1,6-己二胺溶液以1:1的比例混合，標示為 D 溶液。

(2) 取B溶液與D溶液各10ml，合成耐綸，以絲狀、面狀、糊狀三種方式抽取。

### 4.浸泡 NaOH-奈米銀溶液：

(1)將面狀純耐綸泡入 NaOH-奈米銀溶液 2天，取出後以蒸餾水沖洗，平鋪於載玻片上。

### 5.浸泡 三乙胺-奈米銀溶液：

(1)將面狀純耐綸泡入 三乙胺-奈米銀溶液 2天，取出後以蒸餾水沖洗，平鋪於載玻片上。

## 七、實際測試以尿布製作奈米銀的效果。

1.取出包裹在尿布中的吸水纖維。

2.淋上尿液

3.將吸收尿液的纖維放入大量蒸餾水中，充分攪拌清洗以去除尿液。

4.取出適量的膠體

(1)使 1.0g 聚丙烯酸吸飽水，測得約 350g。

(2)從洗去尿液的吸水纖維中取出 350g，進行接下來的實驗。

5.將 350 克吸水纖維加入 0.1M 200mL 的  $\text{AgNO}_3$  水溶液中，反應 1 小時後，過濾，以蒸餾水與丙酮清洗，得到褐色的纖維與方塊狀結晶顆粒，保存一部分樣本。

6.將剩下的棉絮與顆粒以  $100^\circ\text{C}$  烘乾 30 分鐘。

7.將四種樣本(未烘乾棉絮、未烘乾顆粒、已烘乾棉絮、已烘乾顆粒)分別溶於  $10^{-1}\text{M}$  10ml 三乙胺水溶液中，利用 UV-Vis 吸收光譜偵測各溶液奈米銀濃度的變化。




## 陸、研究結果與討論

### 一、製備 PAA-奈米銀並比較照光與加熱效應差異



結果：

	照白光 12hr	照白光 24hr	照白光 36hr	照白光 48hr
粉末外觀	深黃褐色 顏色深淺不一 粉末顆粒較大	深黃褐色 顏色深淺不一 粉末顆粒較大	咖啡色 顏色深淺不一 粉末顆粒較大	咖啡色 顏色深淺不一 粉末顆粒較大
	加熱 12hr	加熱 24hr	加熱 36hr	加熱 48hr
粉末外觀	米白色 顏色均勻 粉末細緻	米黃色 顏色均勻 粉末細緻	米黃色 顏色均勻 粉末細緻	淡黃色 顏色均勻 粉末細緻



  

		
PAA(聚丙烯酸)	剛整合 Ag <sup>+</sup> 的 PAA	100°C 下乾燥 30 分鐘

	
照白光 12hr	50°C 加熱 12hr

	
照白光 24hr	50°C 加熱 24hr





照白光 36hr



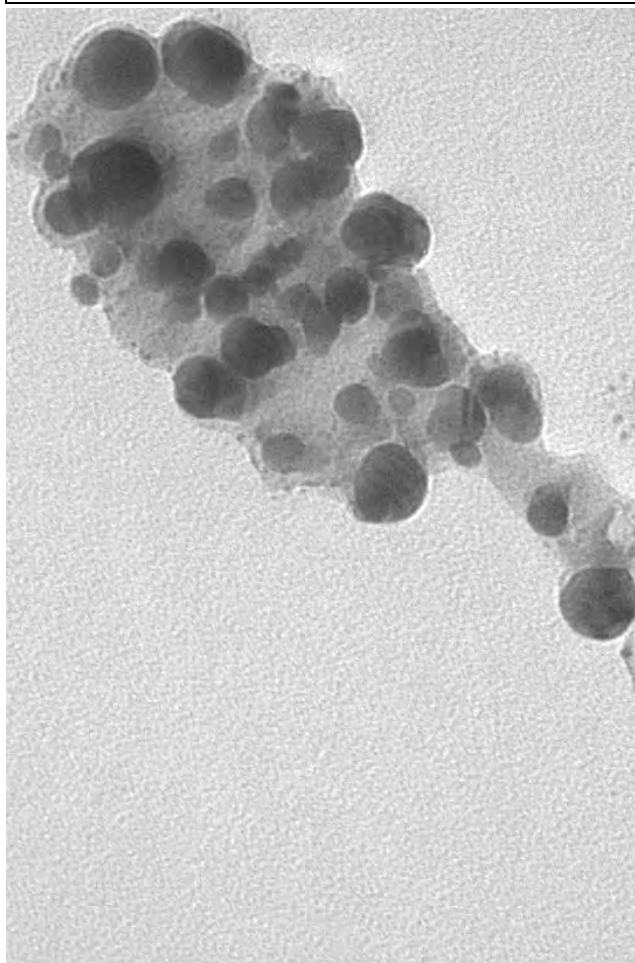
50°C加熱 36hr



照白光 48hr

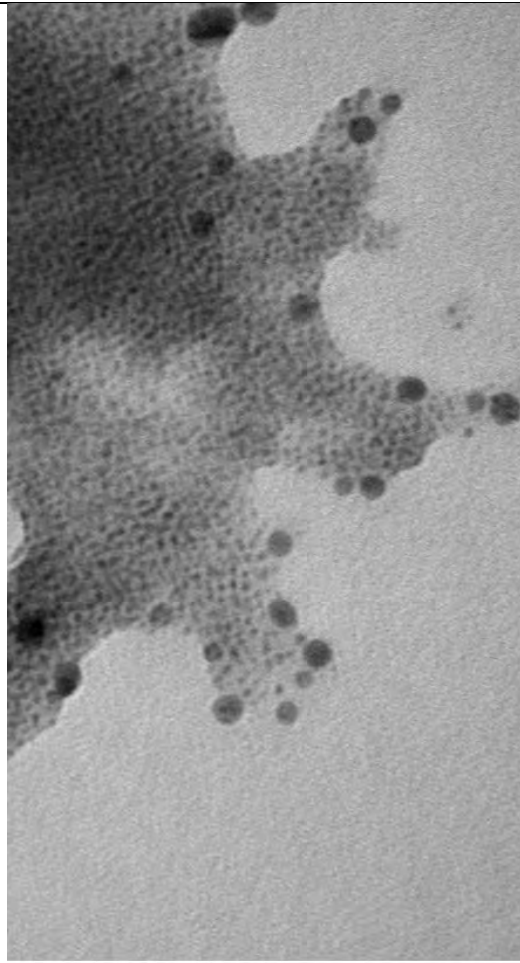


50°C加熱 48hr



100 nm

照白光 48hr 的 PAA-奈米銀 TEM 圖

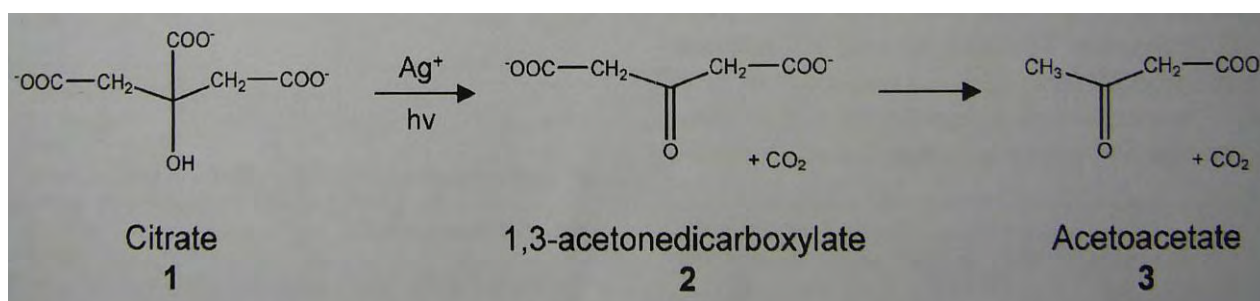


100 nm

50°C加熱 48hr 的 PAA-奈米銀 TEM 圖

## 結果討論：

1. 由固體顏色變化及 TEM 測定結果證實此粉末為**球形奈米銀**，清楚顯示我們可以將螯合  $\text{Ag}^+$  的 PAA 在不需額外添加還原劑的狀況下，**只進行照光或加熱便可製備出特定粒徑的 PAA-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。
2. 進行照光或加熱均能有效提升 PAA 製備奈米銀的速率。以照光方式製備奈米銀的反應速率較快，奈米銀顏色較深，顆粒較粗，其平均粒徑較大，但由於粉末表面與內層的銀離子接收到的光能有所差異，造成製得的 PAA-奈米銀有兩種不同粒徑分別約為 17nm 及 29nm。而加熱方式製備奈米銀的反應速率雖然較緩慢，但由於粉末內外層均勻受熱，其製得的奈米銀顆粒較細緻，平均粒徑較小且均一約為 10nm。
3. 我們搜尋文獻資料，發現目前尚未有相關研究是利用 PAA 直接製得奈米銀，所以對於我們利用 PAA 製備奈米銀的真正反應原理還是有待於進一步的追蹤研究證實。不過，透過我們之前的一些研究結果我們認為奈米銀形成的原因可從兩個方向探討：  
(1) PAA 因與檸檬酸鈉都具有  $-\text{COO}^-$ ，可能本身具有微弱的還原力，其還原  $\text{Ag}^+$  的**機制相似於檸檬酸鈉的模式**。




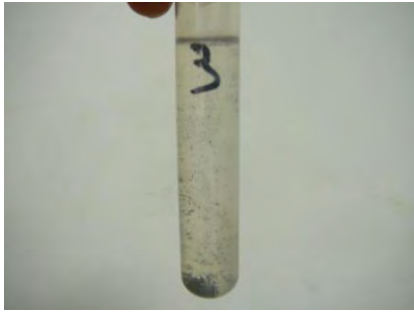


(摘自 *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 26.)

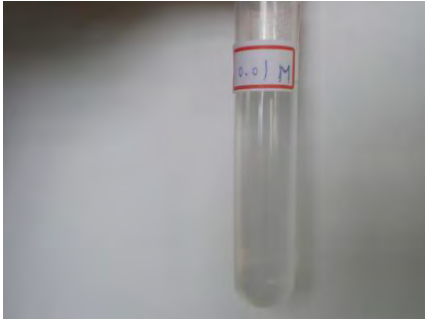




- (2) 業者由單體丙烯酸製備 PAA 的過程中可能添加還原劑(推測為維他命 C)，其可能殘留並包覆於 PAA 中，因此可將螯合  $\text{Ag}^+$  的 PAA 還原成奈米銀。

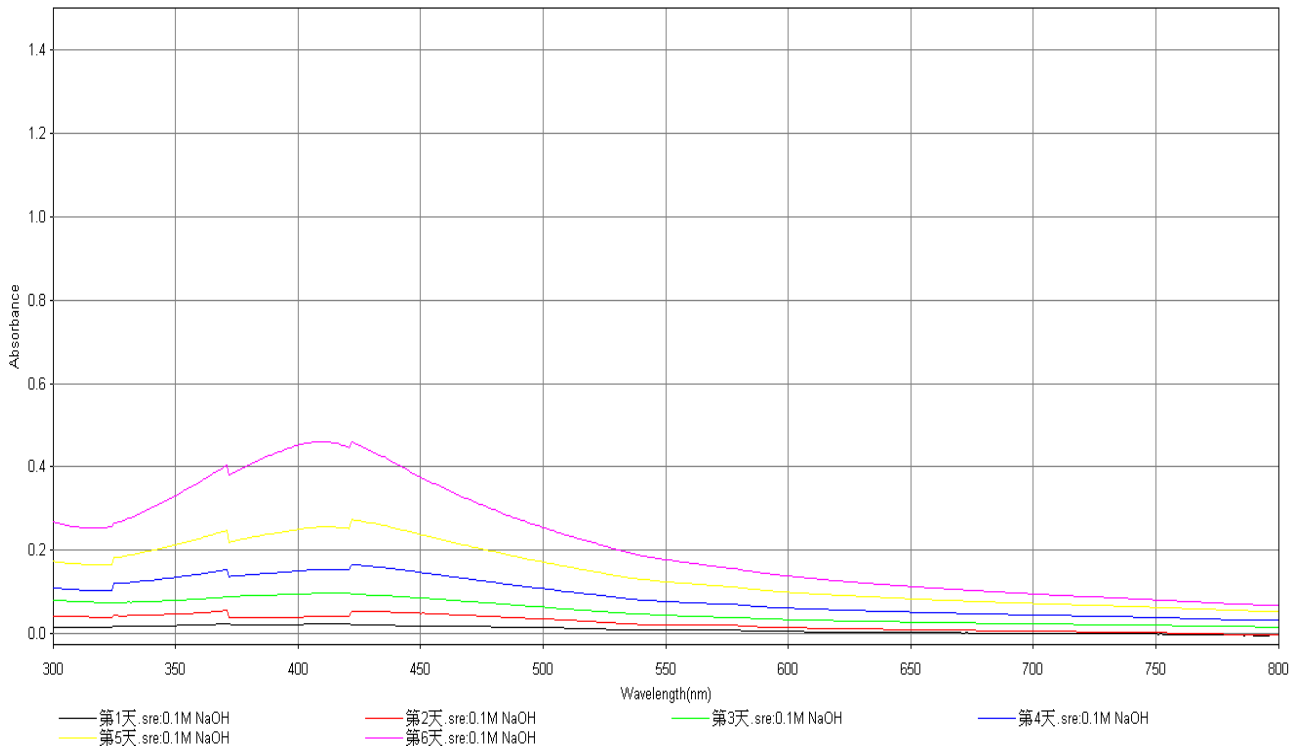
## 二、探討 PAA-奈米銀在強酸、強鹼及有機溶劑的溶解性

結果：

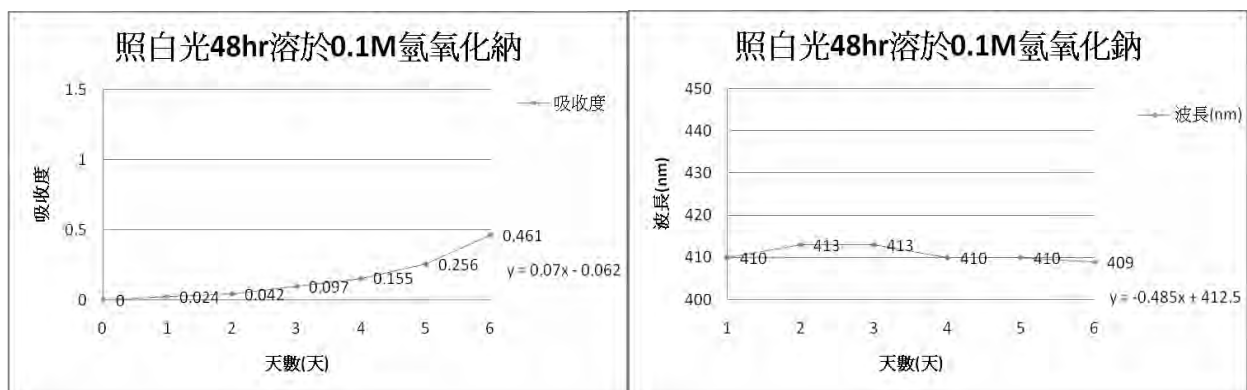
	水	乙醇	甲醇	氯仿	丙酮	乙酸乙酯	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl
黃色 PAA-奈米銀 變化	無法溶解 保持黃色 粉狀	無法溶解 保持黃色 粉狀	無法溶解 保持黃色 粉狀	無法溶解 保持黃色 粉狀	無法溶解 保持黃色 粉狀	無法溶解 保持黃色 粉狀	溶解 黃色 漸漸 轉為 無色	溶解 黃色 漸漸 轉為 無色	無法溶解 保持黃色 粉狀

	溶液色澤及固體粉末變化現象	
5M NaOH	<p>不易溶解 溶液呈淡紫色 管壁附著黑色顆粒沉澱 廷得耳效應不明顯</p>	
3M NaOH	<p>不易溶解 溶液呈淡紫色 管壁附著黑色顆粒沉澱 廷得耳效應不明顯</p>	
1M NaOH	<p>不易溶解 溶液呈淡紫色 管壁附著黑色顆粒沉澱 廷得耳效應不明顯</p>	
10 <sup>-1</sup> M NaOH	<p>溶解 溶液呈黃褐色 粉末顆粒膨大，顏色轉 為褐色 廷得耳效應明顯</p>	

<p>10<sup>-2</sup>M NaOH</p>	<p>不易溶解 澄清無色 保持黃色粉末 廷得耳效應不明顯</p>	
<p>10<sup>-3</sup>M NaOH</p>	<p>不易溶解 澄清無色 保持黃色粉末 廷得耳效應不明顯</p>	
<p>10<sup>-4</sup>M NaOH</p>	<p>不易溶解 澄清無色 保持黃色粉末 廷得耳效應不明顯</p>	
<p>10<sup>-5</sup>M NaOH</p>	<p>不易溶解 澄清無色 保持黃色粉末 廷得耳效應不明顯</p>	
<p>10<sup>-6</sup>M NaOH</p>	<p>不易溶解 澄清無色 保持黃色粉末 廷得耳效應不明顯</p>	



PAA-奈米銀 溶於 0.1M NaOH

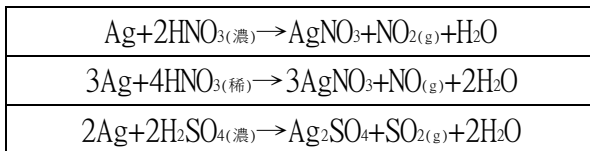


最強吸收峰的吸收度-天數

最強吸收峰的波長-天數

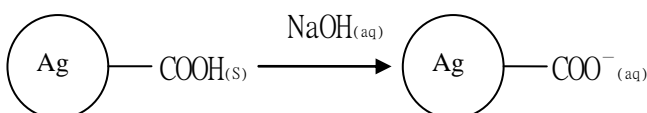
結果討論：

1. 根據銀能與強氧化力酸進行反應，而不與無氧化力的酸作用原理。

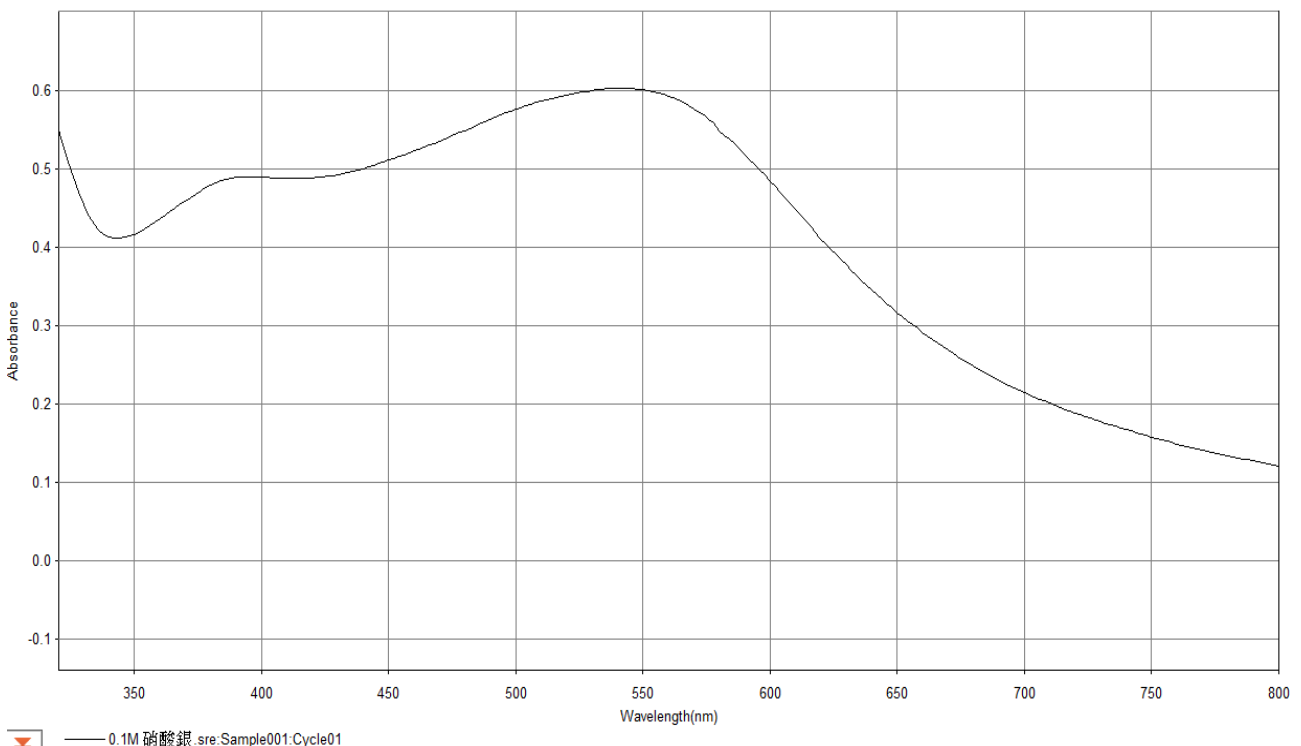
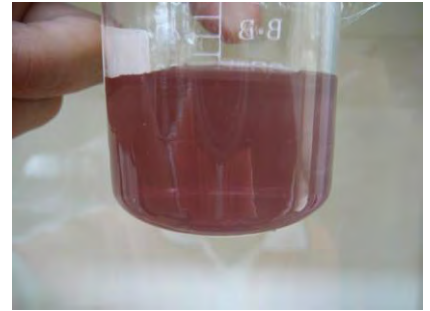


因此 PAA-奈米銀溶於  $\text{HNO}_3$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的現象推測乃是這兩種強氧化力酸將奈米銀氧化成  $\text{Ag}^+$  所致，而鹽酸因不具氧化力故無法溶解 PAA-奈米銀。

2. 以 NaOH 水溶液作為溶解試劑的構想乃是根據我們之前以水溶性聚丙烯酸鈉(SPA)在均相中成功製得液相奈米銀溶液的研究觀察，因此我們認為固相 PAA-奈米銀粉末可藉由酸鹼中和方式成功地將其轉成液相 SPA-奈米銀溶液 (Sodium Polyacrylate, 聚丙烯酸鈉)，並利用聚合物結構中的  $-\text{COO}^-$  將奈米銀保護。其模型我們推測如下：



3. 實驗發現以 0.1M 的  $\text{NaOH}_{(aq)}$  溶解 PAA-奈米銀為最佳濃度，溶解後溶液呈現黃褐色溶液，與 PAA-奈米銀粉末顏色相近，且以雷射光照射溶液有明顯廷得耳效應。而 1M~5M 的  $\text{NaOH}_{(aq)}$  會造成試管壁有灰黑色沉澱，推測可能為  $\text{NaOH}$  濃度過高會造成奈米銀失去 PAA 保護而凝聚成大型銀粒子。而  $10^{-2}\text{M}$ ~ $10^{-6}\text{M}$  的  $\text{NaOH}_{(aq)}$  無法溶解奈米銀，推測可能為  $\text{NaOH}$  濃度不足無法有效將 PAA 作用成 SPA。
4. UV-Vis 吸收光譜顯示在 410nm 附近有奈米銀的特性吸收峰與文獻資料吻合，顯示黃褐色溶液確實為奈米銀溶液。而溶解過程中 410nm 吸收峰的強度逐漸增加，表示奈米銀溶液濃度逐漸增多，最大吸收峰波長位置穩定維持 410nm 附近，可見溶解期間奈米銀粒徑能為維持一定大小，並無發生小粒子聚集而造成粒徑變大的現象，因此以  $\text{NaOH}_{(aq)}$  溶解 PAA-奈米銀使其轉成液相溶液系統是合適且為穩定的溶劑，並可藉由結構中  $-\text{COO}^-$  的保護使奈米銀溶解過程中能維持性質的穩定。
5. 相較於我們利用水溶性聚丙烯酸鈉(SPA)與  $\text{AgNO}_{3(aq)}$  在均相系統中反應製得的奈米銀溶液，顏色呈現紫色，吸收光譜顯示在 390 nm 及 540 nm 附近各有一較寬的吸收峰，表示製得的奈米銀屬於粒徑不均且為粒徑較大的奈米銀混合液(由 TEM 測定約 37nm~44nm 的奈米銀)。此現象顯示在製程方面我們先以 PAA 製備粒徑較小且較均一的固態奈米銀粉末，再以 0.1M  $\text{NaOH}_{(aq)}$  溶解為液相奈米銀屬於較佳的製程方式。


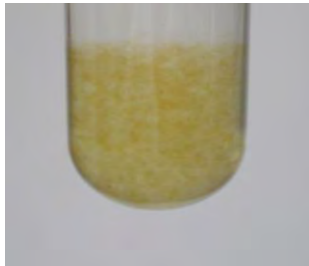

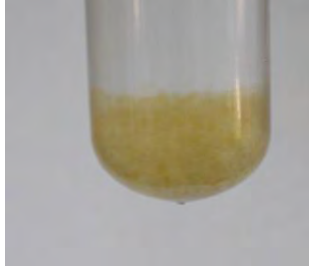










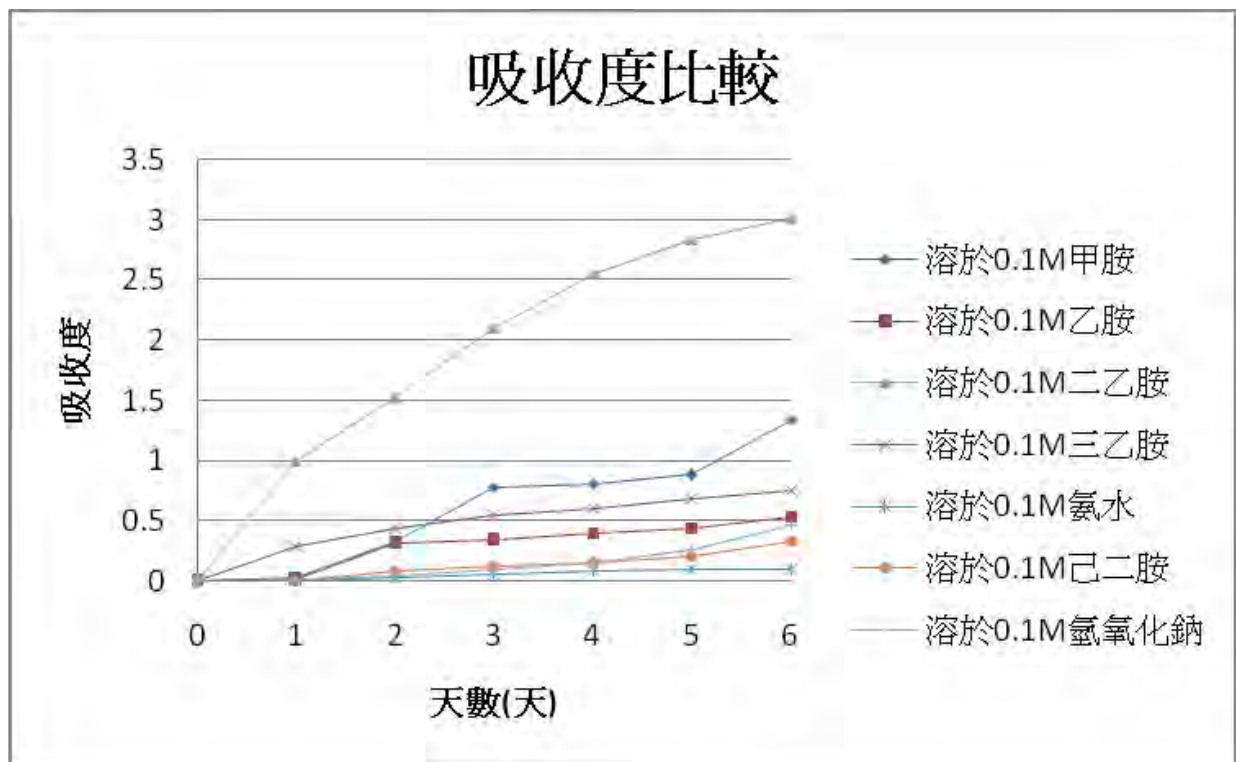
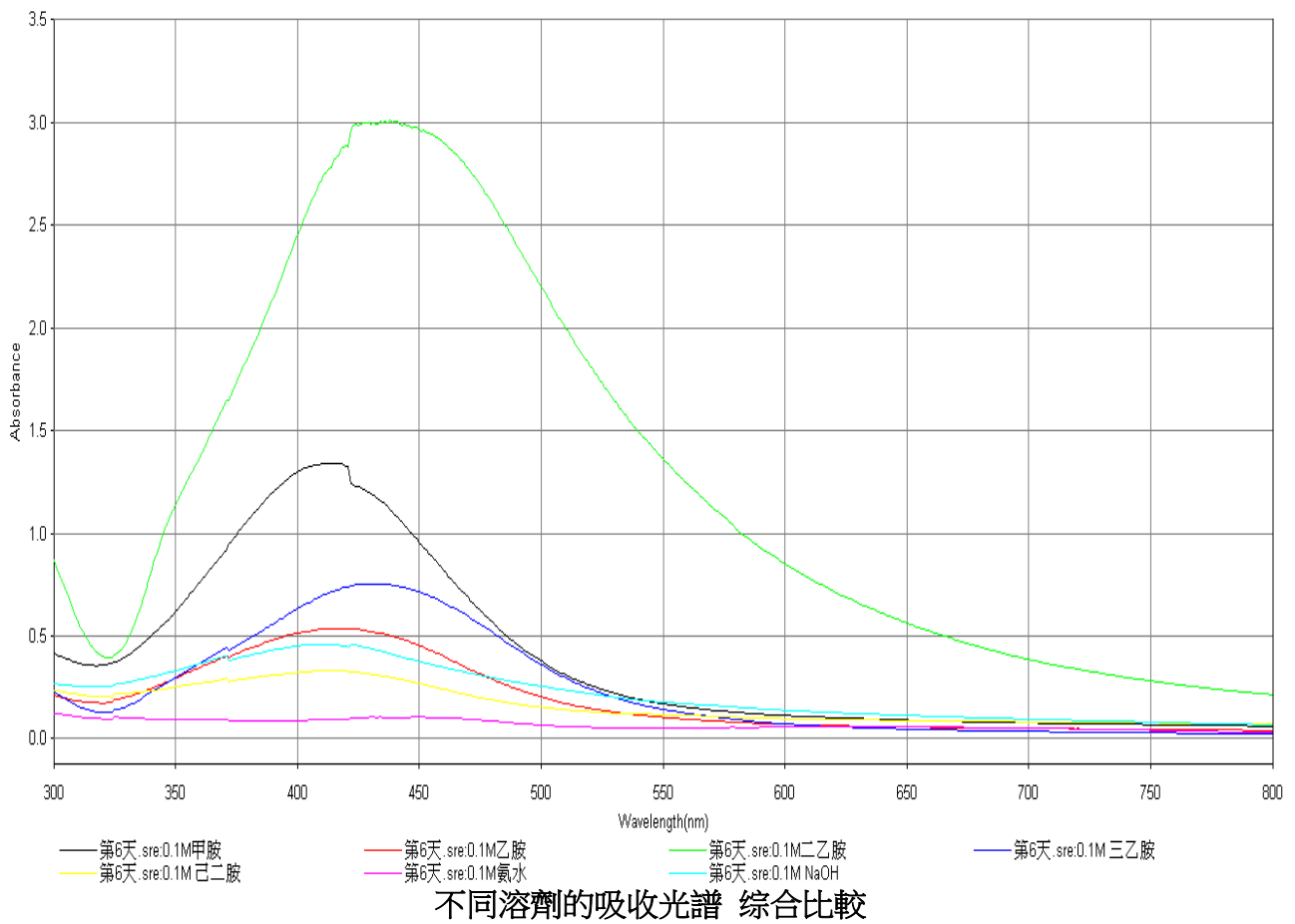
— 0.1M 硝酸銀 .sre.Sample001:Cycle01

SPA<sub>(aq)</sub>與 AgNO<sub>3(aq)</sub>反應的 UV-Vis 吸收光譜

### 三、探討 PAA-奈米銀在各種有機胺及氨水的溶解性

結果：(詳見附錄一)

0.1M		溶液色澤及固體粉末變化現象	
甲胺	<p>溶解 溶液呈黃色 粉末顆粒膨大成膠體狀態 廷得耳效應明顯</p>		
乙胺	<p>溶解 溶液呈黃色 粉末顆粒膨大成膠體狀態 廷得耳效應明顯</p>		
二乙胺	<p>溶解 溶液呈紅褐色渾濁 粉末轉為深褐色 廷得耳效應明顯</p>		
三乙胺	<p>溶解 溶液呈黃色澄清 粉末轉為深褐色 廷得耳效應明顯</p>		
己二胺	<p>溶解 溶液呈黃色 粉末顆粒膨大成膠體狀態 廷得耳效應明顯</p>		
氨水	<p>溶解 溶液呈淡黃綠色 粉末顆粒膨大成膠體狀態 廷得耳效應明顯</p>		

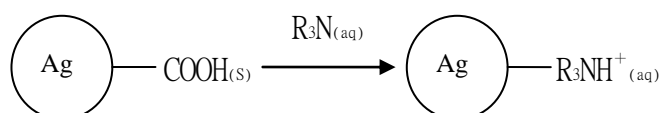


最強吸收峰的吸收度-天數



## 結果討論：

1. 由 0.1M  $\text{NaOH}_{(aq)}$  能有效溶解 PAA-奈米銀的實驗結果讓我們聯想是否有機胺或氨水也是可行的試劑。因此我們嘗試以碳數少的有機胺才進行溶解性實驗。
2. 有機胺溶解 PAA-奈米銀的現象大致上相似於 0.1M 的  $\text{NaOH}_{(aq)}$ ，溶解後溶液大多呈現黃色，且有明顯廷得耳效應。吸收光譜顯示奈米銀的特性吸收峰大約在 410nm 或 430nm 附近，而溶解過程中吸收峰的強度也逐漸增強，表示奈米銀溶液濃度逐漸增多，最大吸收峰波長位置穩定維持在 410nm 或 430nm 附近，可見溶解期間奈米銀粒徑能為維持一定大小，此結果顯示以有機胺溶解 PAA-奈米銀亦為合適且為穩定的溶劑。
3. 由吸收光譜中最大吸收峰強度及溶液顏色隨溶解時間的變化狀況觀察可發現有機胺中二乙基胺溶解速率屬於最快，但溶液顏色呈現紅褐色渾濁，其次為甲胺與三乙基胺。由外觀比較，甲胺溶液有金黃色膠體沉澱的現象，而三乙基胺溶液則呈金黃色澄清。從吸收光譜可發現三乙基胺溶解出來的奈米銀粒徑較一致，粒徑大的奈米銀濃度明顯較少。而已二胺及氨水溶解狀況較差，氨水造成的溶液顏色也相當特殊，呈現淡黃綠色，此現象有待於後續進一步追蹤研究。綜合溶液色澤、粒徑大小、反應速度等結果，我們認為三乙胺為最佳的 PAA 奈米銀溶劑。
4. 相較於  $\text{NaOH}$  水溶液的系統，胺類的溶解速度一般大於  $\text{NaOH}$ ，而且以三乙胺溶解後所得的黃色溶液較為透明澄清，至於吸收峰波長位置移動至 430nm 附近，我們認為此與奈米粒子在不同的溶劑中所產生的表面電漿共振現象有關。綜合溶液色澤、溶解速度等差異，我們認為三乙胺比  $\text{NaOH}$  水溶液更適合做為 PAA 奈米銀溶劑，因此若欲製備粒徑較小且穩定的 PAA-奈米銀溶液，除了將 PAA-奈米銀粉末以 0.1M  $\text{NaOH}_{(aq)}$  進行溶解配製外，亦可選用溶解速率較快的三乙基胺水溶液作為溶劑。
5. 由於 0.1M 有機胺的鹼性強度並沒有大於 0.1M  $\text{NaOH}_{(aq)}$ ，但胺類的溶解速度卻明顯高於  $\text{NaOH}$ ，我們認為有機胺溶解 PAA-奈米銀的原理應不同於  $\text{NaOH}$  的狀況。根據文獻資料得知有機銨鹽可做為奈米銀的保護劑，我們認為有機胺可能本身可扮演奈米銀的保護劑功能，推測其可能先中和 PAA 結構中的  $\text{COOH}$  產生銨鹽，再將粒徑小的奈米銀脫離 PAA 包覆並加以保護，進而達到集中並縮小粒徑的功用。其模型我們推測如下：



根據此模型我們可解釋二乙基胺鹼性強度較強，造成其溶解速率最快；乙基胺雖鹼性雖然比三乙基胺強但因碳鏈短，親油性較差，故溶解速率較三乙基胺慢。

#### 四、探討利用光熱效應製得 PAA-奈米銀粉末之溶解性質差異

結果：(詳見附錄二)

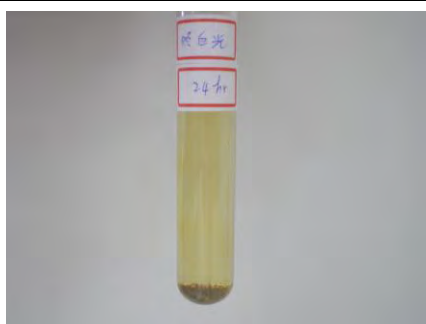
	照白光 12hr	照白光 24hr	照白光 36hr	照白光 48hr
溶於三乙基胺	溶液呈 <b>金黃色</b> ( <b>偏橘黃</b> )澄清液	溶液呈 <b>金黃色</b> 澄清液	溶液呈 <b>金黃色</b> 澄清液	溶液呈 <b>金黃色</b> 澄清液
	50°C加熱 12hr	50°C加熱 24hr	50°C加熱 36hr	50°C加熱 48hr
溶於三乙基胺	溶液呈 <b>橘黃色</b> 澄清液	溶液呈 <b>橘黃色</b> 澄清液	溶液呈 <b>橘黃色</b> 澄清液	溶液呈 <b>橘黃色</b> 澄清液



照白光 12hr



50°C加熱 12hr



照白光 24hr



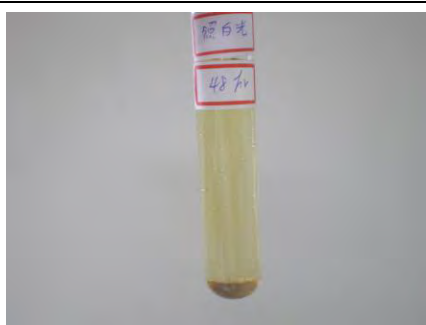
50°C加熱 24hr



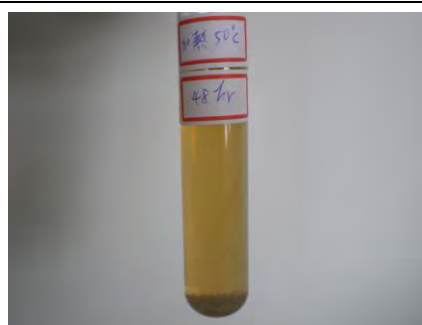
照白光 36hr



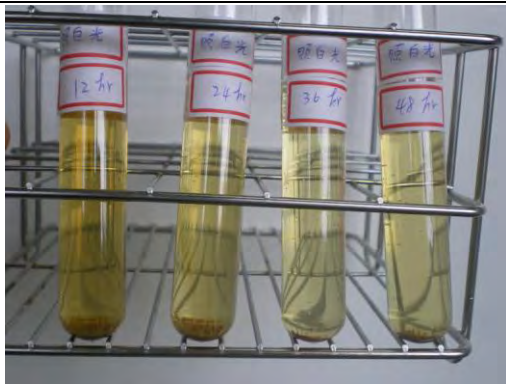
50°C加熱 36hr



照白光 48hr



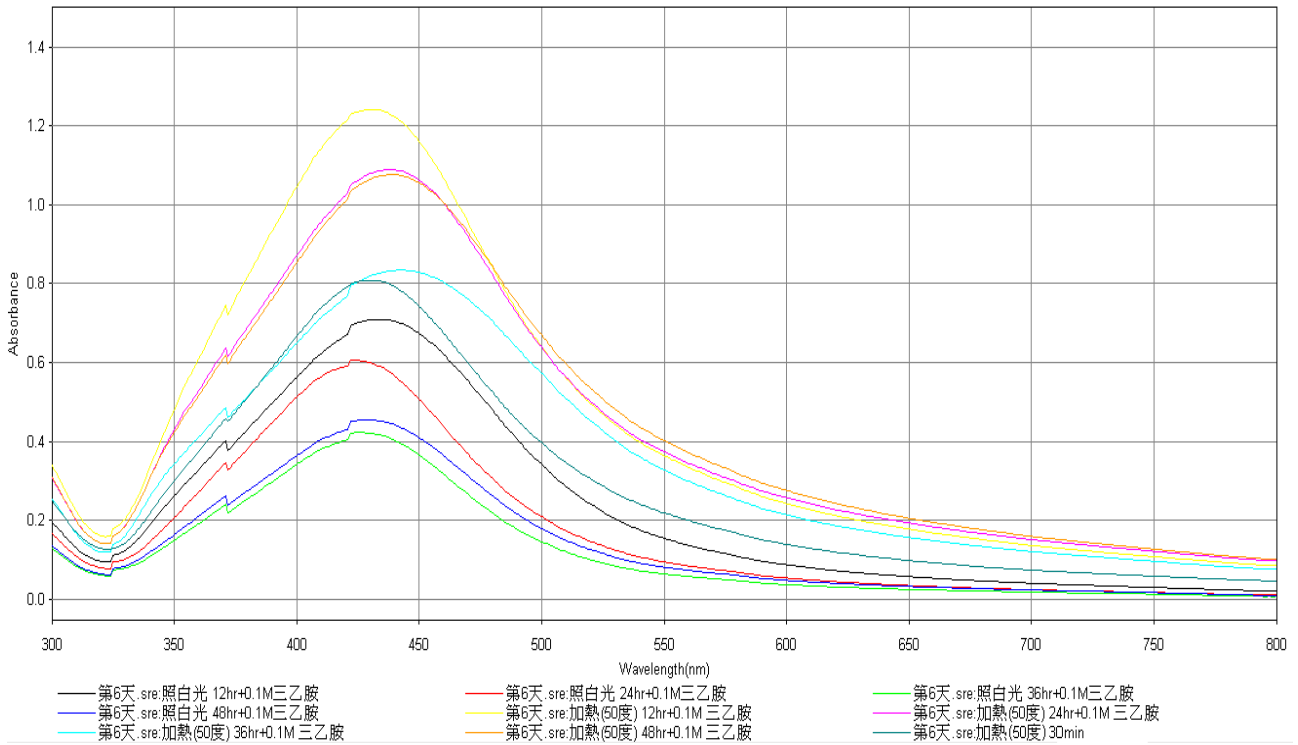
50°C加熱 48hr



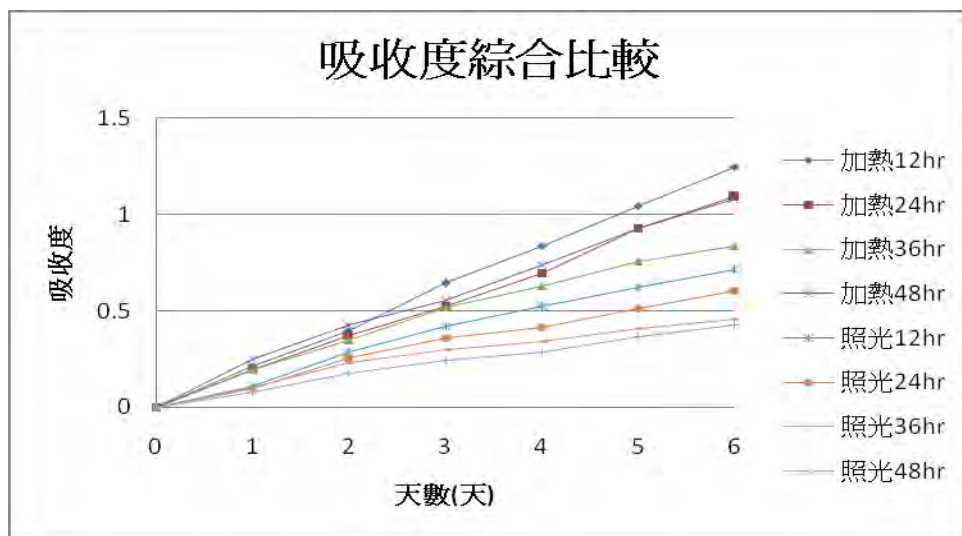
照白光 12hr~48hr 比較



50°C加熱 12hr~48hr 比較



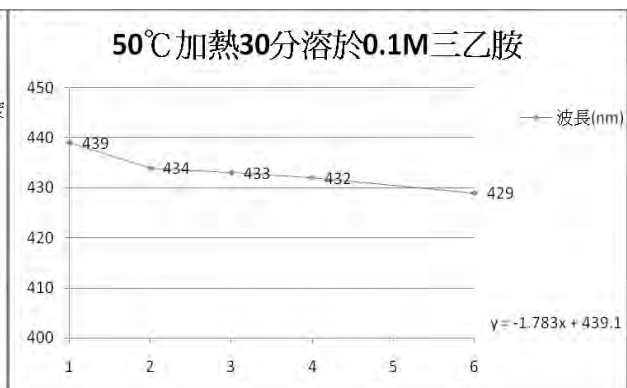
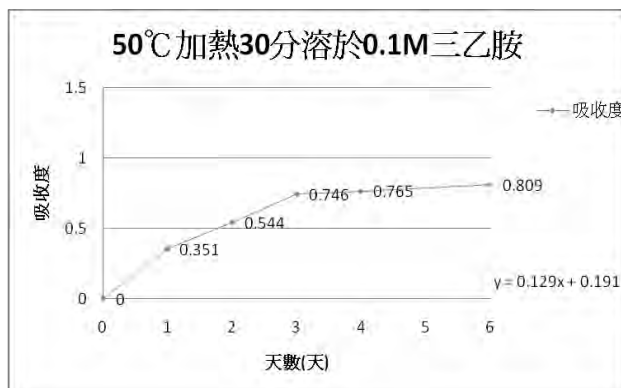
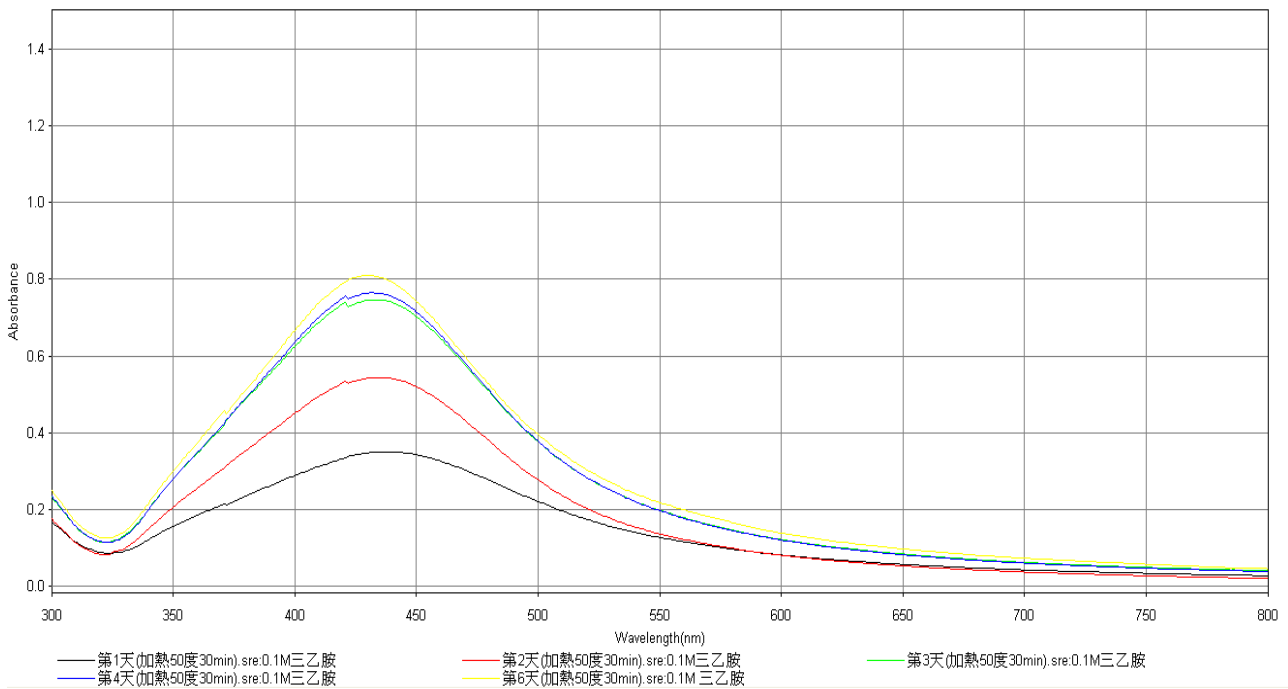
照光&加熱 綜合比較



照光&加熱-天數 綜合比較

## 結果討論：

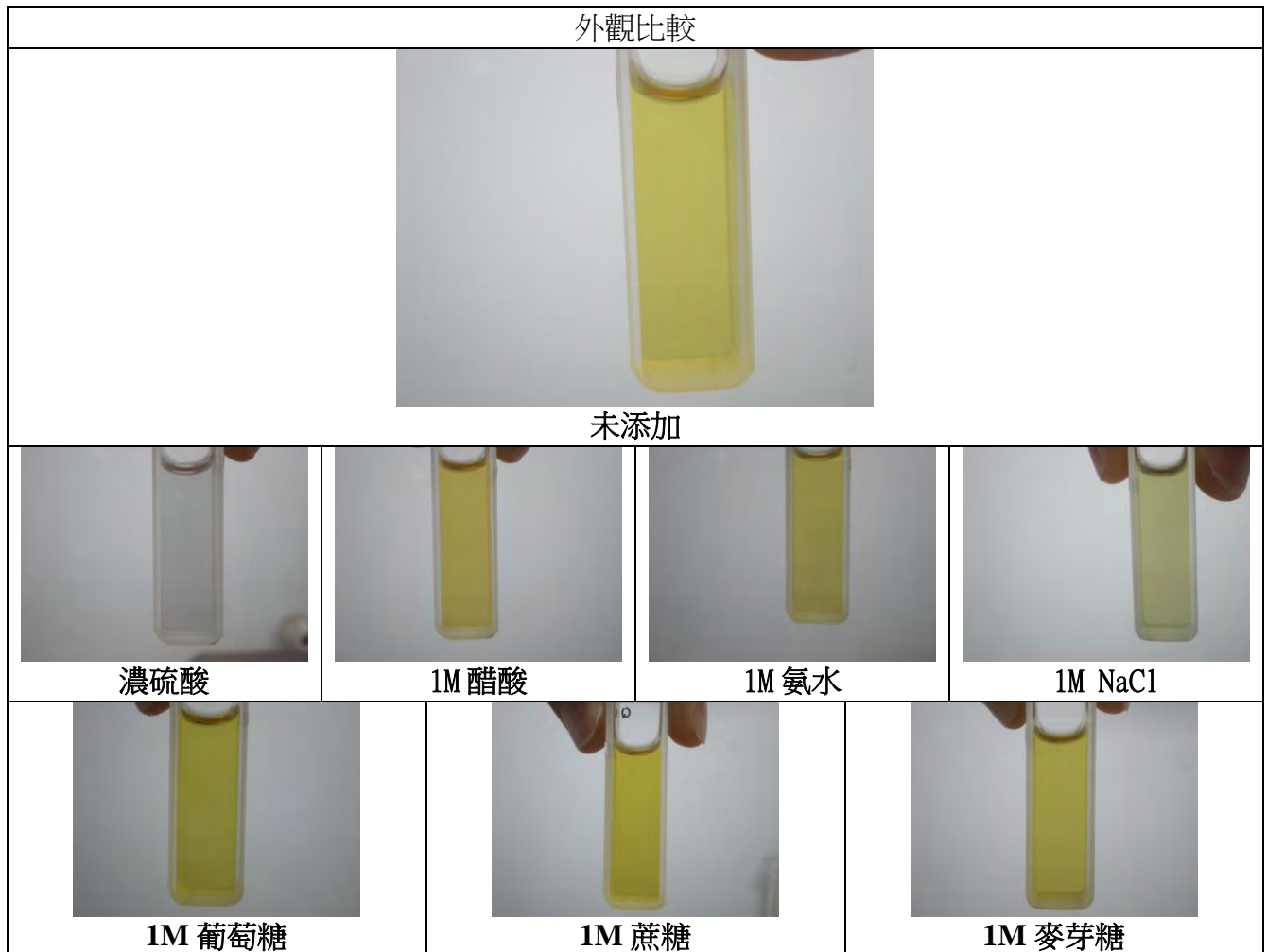
1. 從溶液顏色及光譜吸收峰強度變化可發現照光或加熱製程時間最久的 48hr 粉末，其溶液中奈米銀濃度並沒有最多，反倒是製程時間最短為 12hr 的粉末，其溶解的奈米銀溶液濃度變化最為顯著。我們認為光熱會使聚合物產生交聯作用並使奈米銀粒徑增大，粒徑大的奈米銀被交聯的聚合物鏈束縛而不易脫離，粒徑小的奈米銀在溶解過程會優先被三乙基胺溶解並獲得穩定保護。
2. 比較照光與加熱方式的差異，從吸收光譜變化可發現加熱方式製得的奈米銀其溶解速率都明顯優於照光方式，而且加熱時間最短的粉末其溶解速率最快。對照 TEM 的測定結果可發現加熱方式所得的奈米銀粒徑確實較小且均一約為 10nm，而照光方式的奈米銀粒徑較大，分布不平均分別約為 17nm 及 29nm，因此可證實粒徑小的奈米銀在溶解過程可優先被溶解形成穩定的奈米銀溶液。
3. 此實驗結果提供了我們一個重要訊息，在 PAA-奈米銀製程上可能不需花費太長的反應時間，我們僅需加熱數十分鐘或 1 個小時便可成功製得 PAA-奈米銀，大幅減少製程時間。為了印證這個推論，我們進一步將 50°C 只加熱 30 分鐘的淡黃色 PAA-奈米銀粉末溶於三乙基胺溶劑進行光譜追蹤及顏色觀察，由吸收峰的強度變化顯示其溶解速率確實比加熱 12hr 的粉末更為快速，佐證我們的推論。
4. 綜合以上研究結果可得知我們欲快速製得平均粒徑小且高穩定性的 PAA-奈米銀溶液，最佳製程方法宜採用加熱方式。

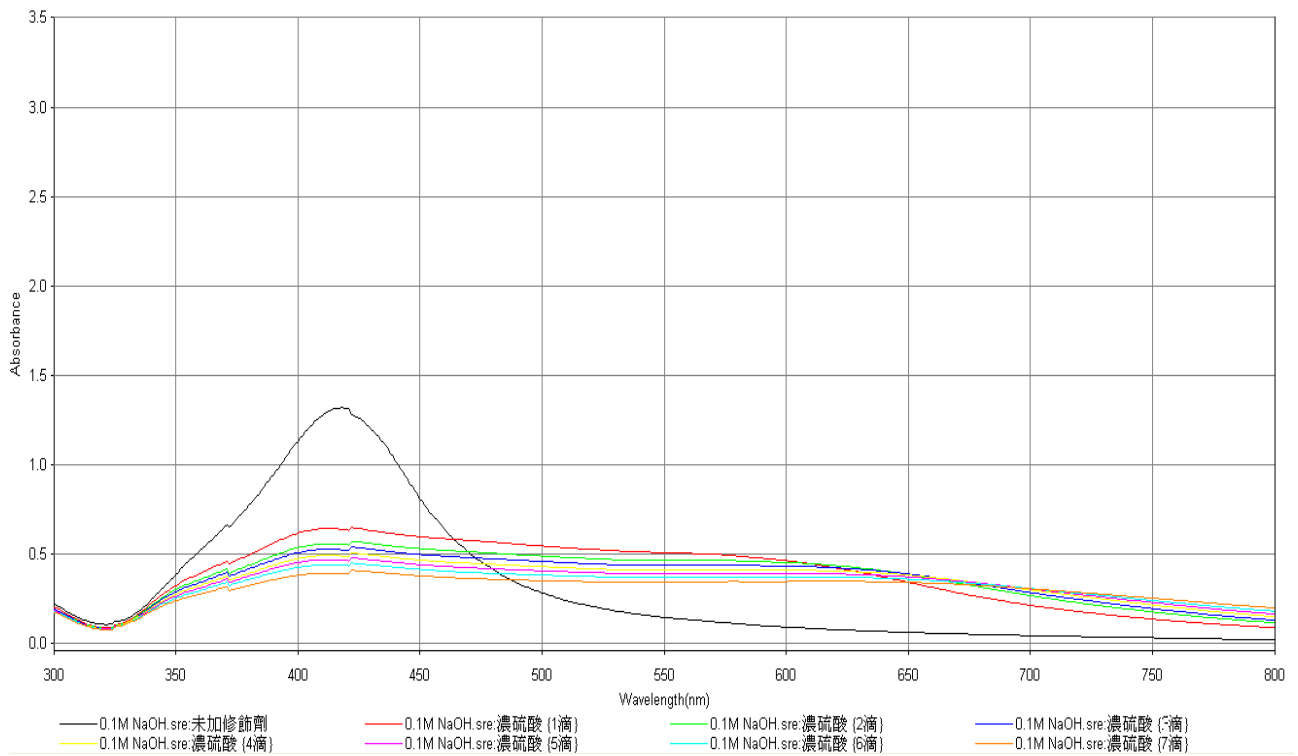


五、探討酸、鹼、鹽及糖等添加物對 PAA-奈米銀溶液穩定性的影響

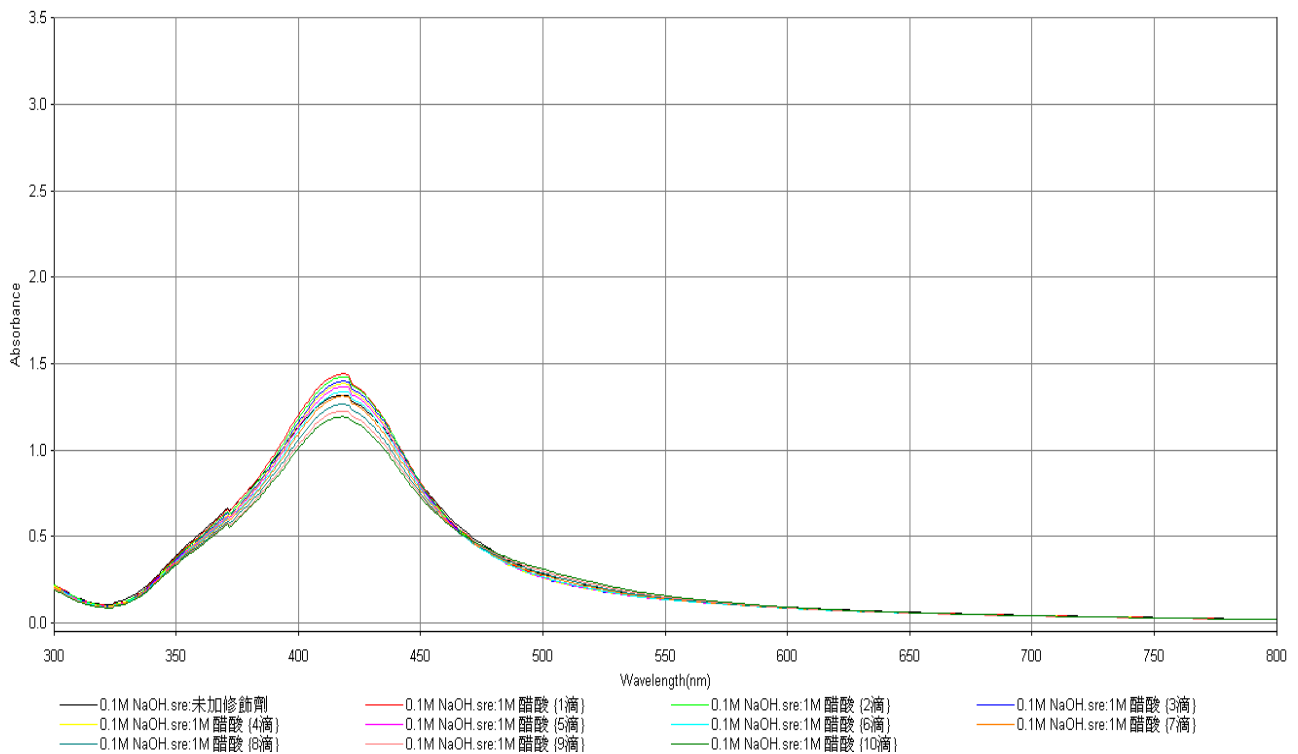
結果：

	未添加	濃硫酸	1M 醋酸	1M 氨水	1M NaCl	1M 葡萄糖	1M 蔗糖	1M 麥芽糖
色澤	金黃色	黃色→ 透明無色	外觀無 顯著變 化	外觀無 顯著變 化	黃色→ 淡黃色	黃色加 深	黃色加 深	黃色加 深

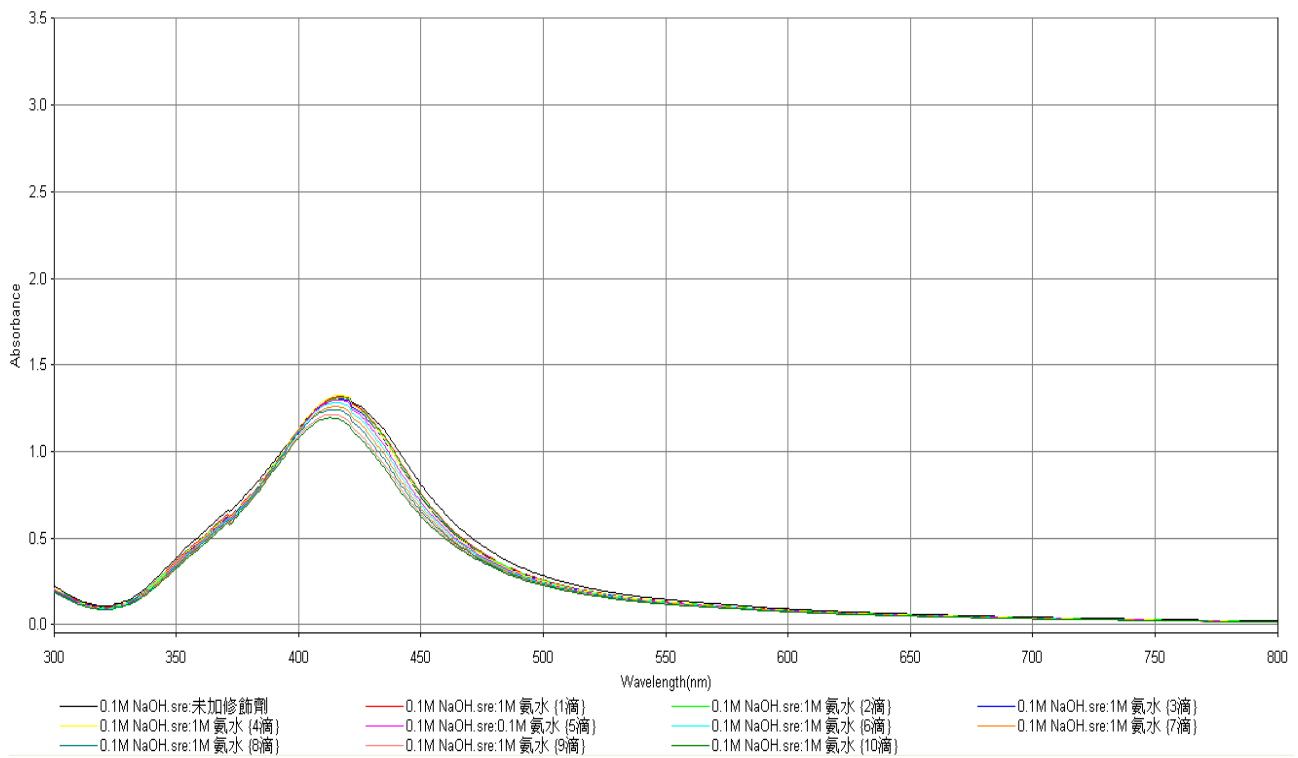




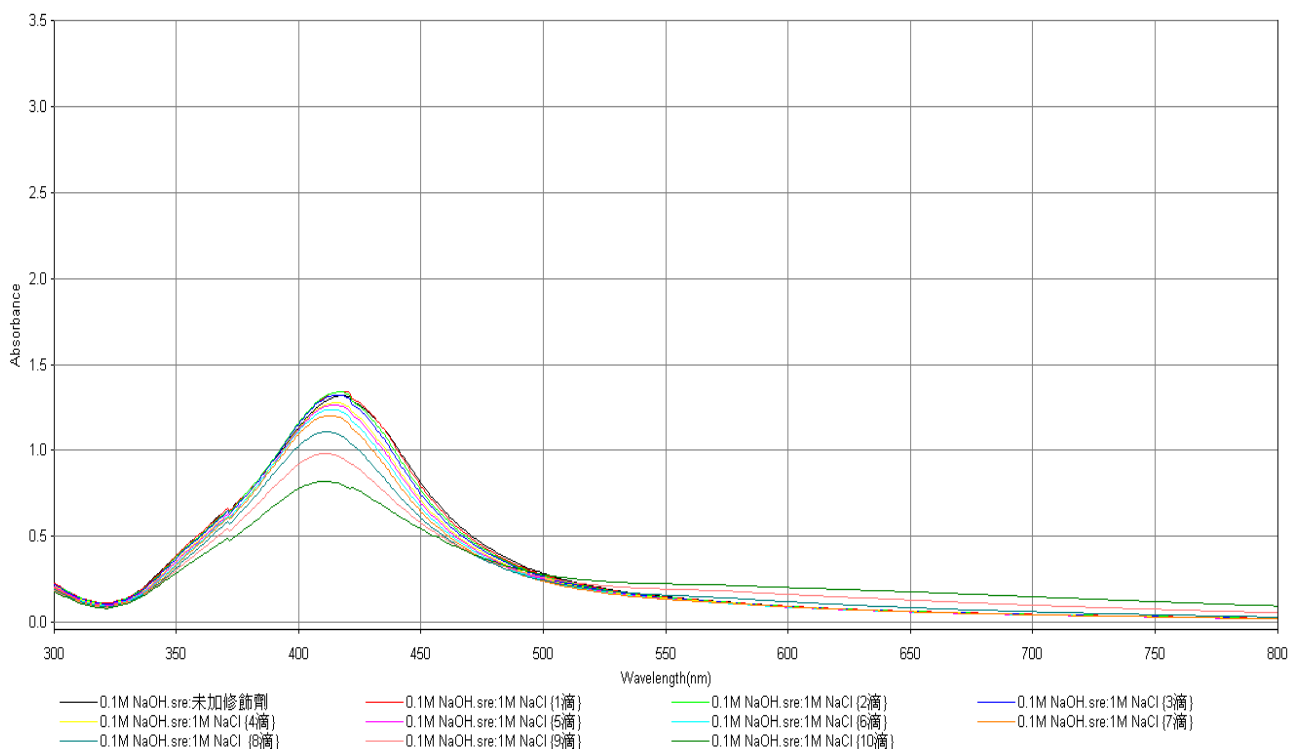
濃硫酸 滴入 PAA-奈米銀溶液的 UV-Vis 光譜



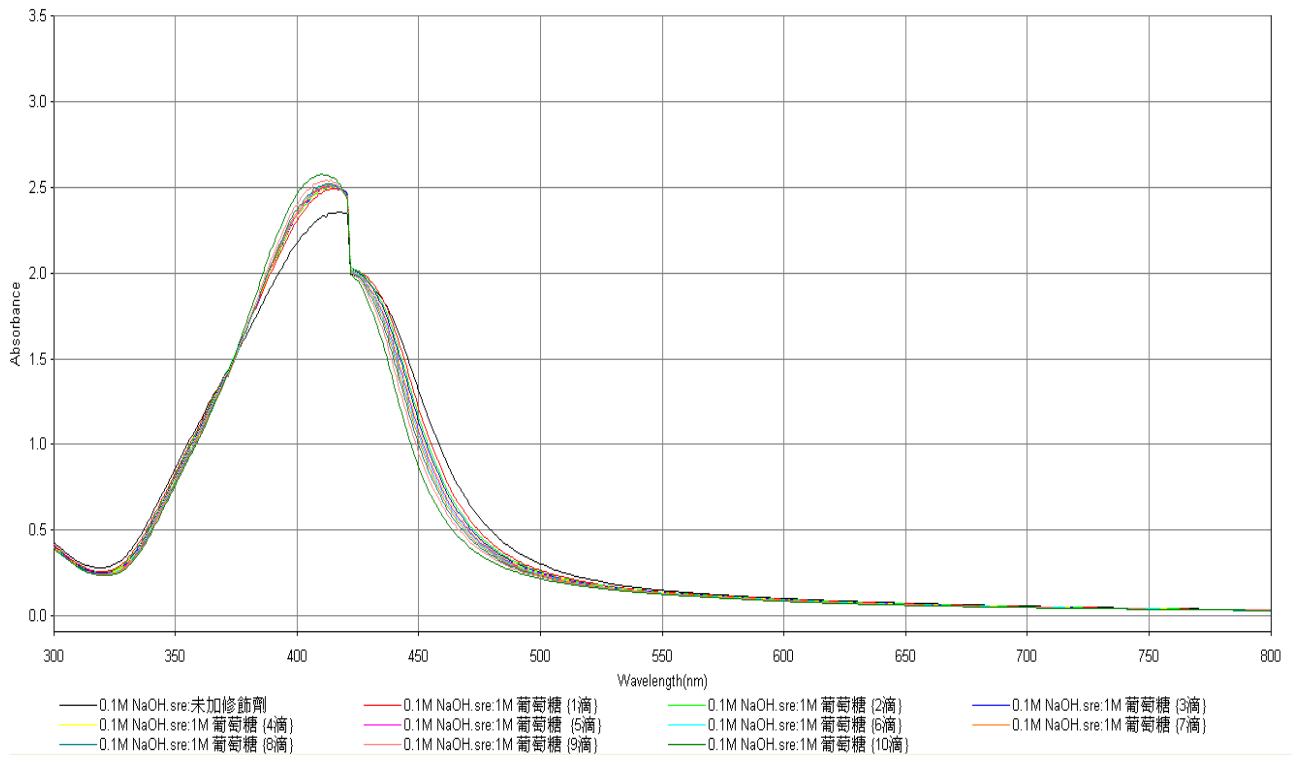
1M 醋酸 滴入 PAA-奈米銀溶液的 UV-Vis 光譜



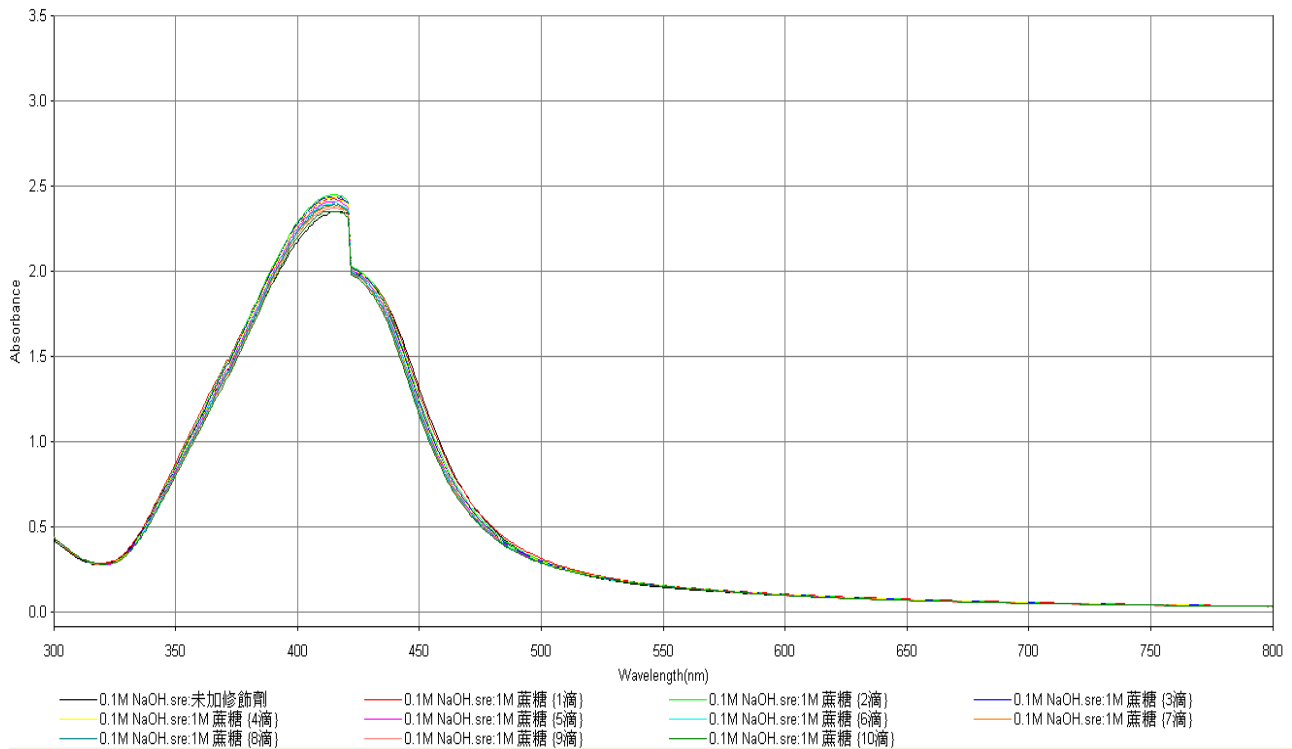
1M 氨水 滴入 PAA-奈米銀溶液的 UV-Vis 光譜



1M NaCl 滴入 PAA-奈米銀溶液的 UV-Vis 光譜

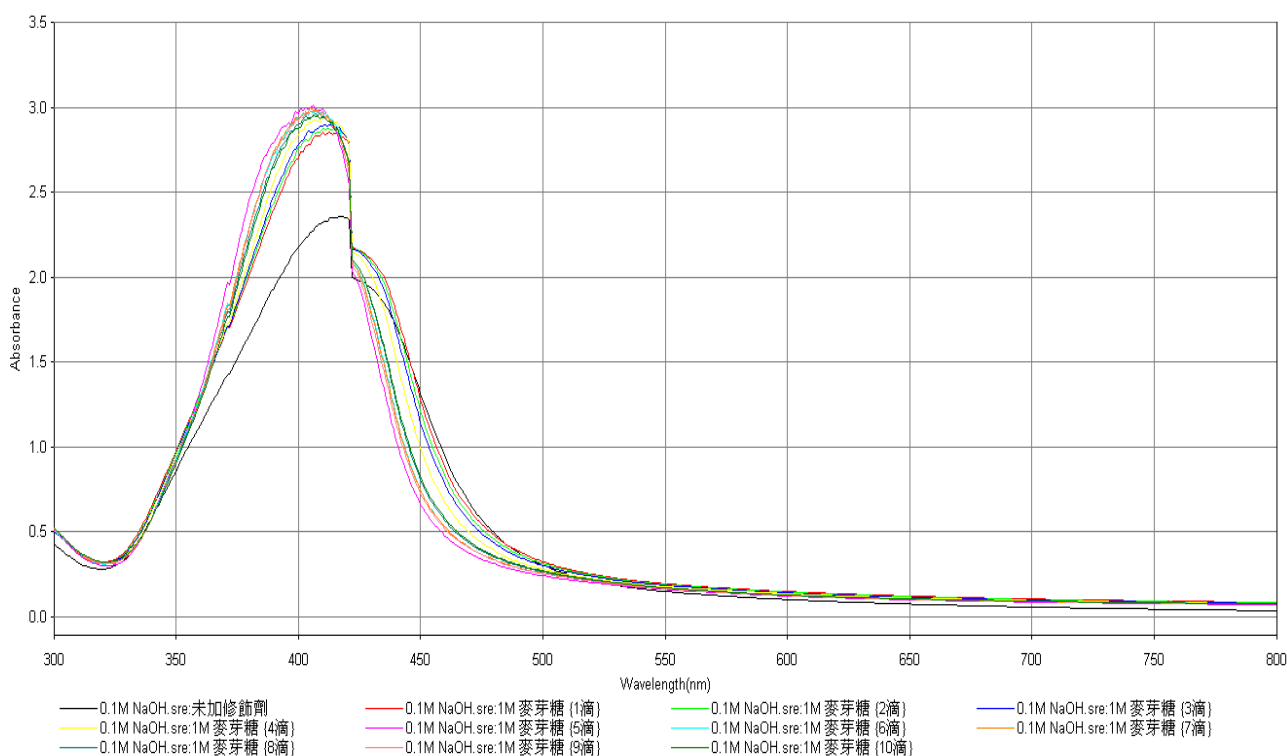


1M 葡萄糖 滴入 PAA-奈米銀溶液的 UV-Vis 光譜



1M 蔗糖 滴入 PAA-奈米銀溶液的 UV-Vis 光譜



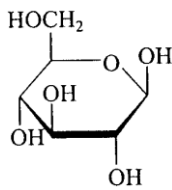


1M 麥芽糖 滴入 PAA-奈米銀溶液的 UV-Vis 光譜

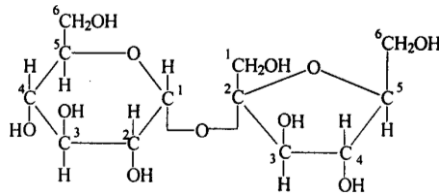
### 結果討論：

1. 添加濃硫酸造成溶液顏色迅速由黃色→透明無色，吸收光譜顯示410nm的吸收峰強度先減弱，且吸收峰分布變為極寬，而當濃硫酸再逐滴加入則所有吸收峰強度全部下降。由於濃硫酸屬於強酸且具有強氧化力，我們推測最初濃硫酸加入可能先中和奈米銀表面的電荷並減低溶液鹼性，使PAA-奈米銀失去保護作用，造成奈米銀粒子聚集，因此溶液中存在著各種大小的奈米銀粒子，但當加入更多的濃硫酸時便利用其強氧化力將奈米銀氧化成 $Ag^+$ 使溶液成為透明無色。
2. 添加醋酸與氨水形成的溶液顏色及奈米銀的吸收峰強度變化不明顯，由於醋酸與氨水均屬弱電解質，我們推測可能其解離的離子數目極少，添加後並未使奈米銀表面的電荷及溶液鹼性減少，因此 PAA-奈米銀仍能維持其穩定的狀態。
3. 添加NaCl所造成的現象類似於濃硫酸，只是變化速率稍微緩慢一些。由於NaCl屬於強電解質，我們推測NaCl解離的離子會減少奈米銀表面的電荷，使奈米銀失去保護作用並聚集，因此溶液中存在著各種大小的奈米銀粒子，也因NaCl存在可能催化空氣中的氧氣將奈米銀慢慢氧化成 $Ag^+$ ，最後觀察到溶液顏色轉淡。
4. 添加非電解質醣類所造成實驗結果令我們感到意外，添加葡萄糖後黃色溶液顏色變得更深，吸收光譜中 410nm 附近的特性吸收峰強度有增強且往短波長移動的趨勢。由葡萄糖的結構分析發現其具有五個-OH 及一個半縮醛，我們認為此現象應與醛基及-OH 基存在有關，根據文獻資料得知-OH 官能基可做為奈米銀保護劑，醛基具有還原性功能，推測葡萄糖在鹼性環境下可能利用醛基將溶液中  $Ag^+$  還原成微小奈米銀，並以-OH 基保護粒徑小奈米銀避免奈米銀聚集。
5. 為了印証我們的想法，我們進一步以結構中分別不具有醛基但具 8 個-OH 的蔗糖以及具有一個醛基且具 8 個-OH 的麥芽糖來進行實驗。添加蔗糖後可發現溶液顏色及吸收峰位置沒有明顯變化，但在 410nm 的吸收峰強度卻有增強趨勢，不過變化趨勢仍小於葡萄糖。而添加麥芽糖後造成的變化類似於葡萄糖，黃色溶液顏色也加深，吸收光譜中 410nm 附近的特

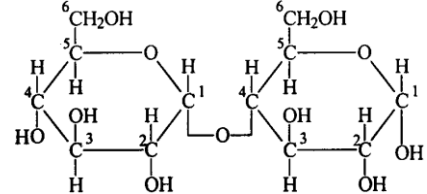
性吸收峰位置有往短波長移動的趨勢，但吸收峰強度增加幅度比葡萄糖更為顯著。透過此實驗結果我們可確認-OH 官能基具有保護奈米銀的功能，使奈米銀粒徑集中，增加奈米銀溶液的穩定性，而醛基的存在會促進溶液中的  $Ag^+$  還原成微小奈米銀，造成光譜中奈米銀特性的位置有往短波長移動的現象。



葡萄糖



蔗糖







麥芽糖

6. 添加非電解質醣類所造成的有趣現象，不儘提供了我們一個穩定奈米銀溶液的控制方法，也引起我們進一步的創意構想，我們能否以奈米銀特性吸收峰的變化特徵作為還原性及非還原性糖類的判斷依據，後續值得追蹤探討，以提升奈米銀實用價值。

## 六、將 PAA-奈米銀溶液應用於耐綸纖維製作

實驗過程：

<p>純耐綸</p> 		
<p>抽取純耐綸</p>		
 <p>絲狀樣本</p>	 <p>面狀樣本</p>	 <p>糊狀樣本</p>

加入 5ml NaOH-奈米銀溶液



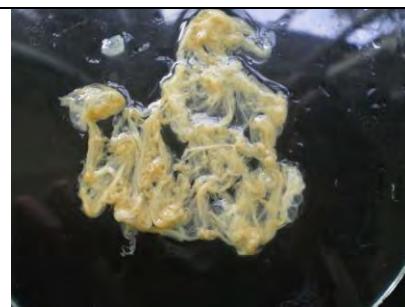
抽取 奈米銀-NaOH 耐綸



絲狀樣本



面狀樣本



糊狀樣本

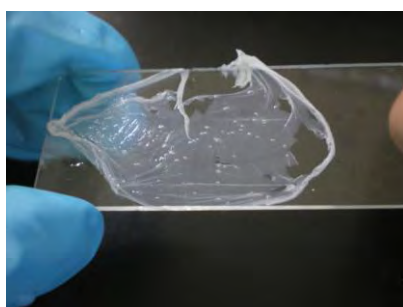
加入 5ml 三乙胺-奈米銀溶液



抽取 奈米銀-三乙胺 耐綸



絲狀樣本

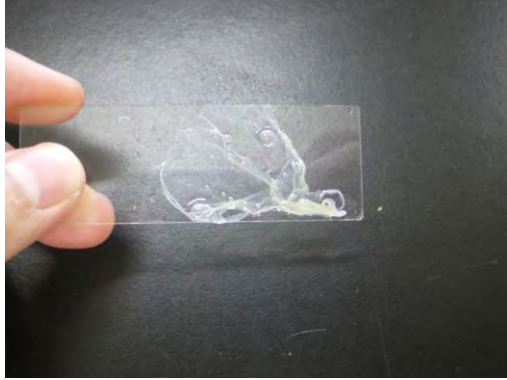


面狀樣本



糊狀樣本

純耐綸 浸泡 奈米銀-NaOH 溶液



浸泡前



浸泡 2 天



取出後，以蒸餾水沖洗



面狀成品

純耐綸 浸泡 奈米銀-三乙胺 溶液



浸泡前



浸泡 2 天

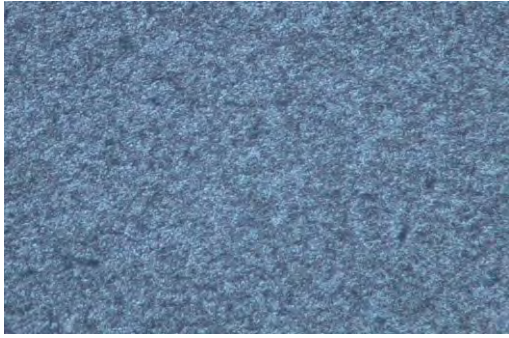

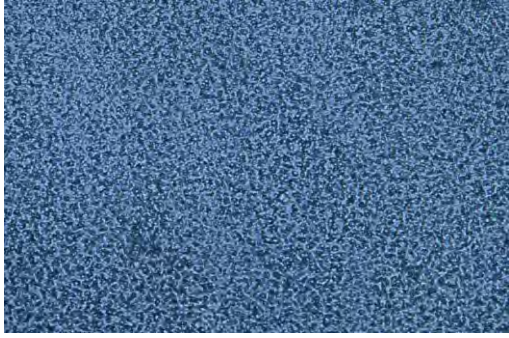

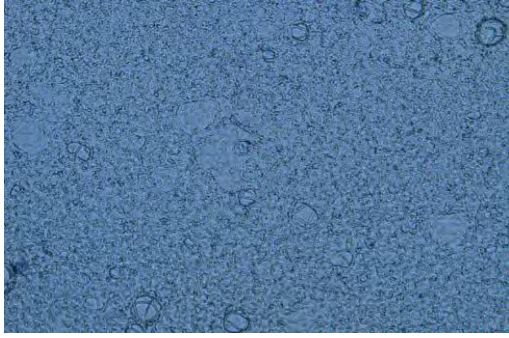
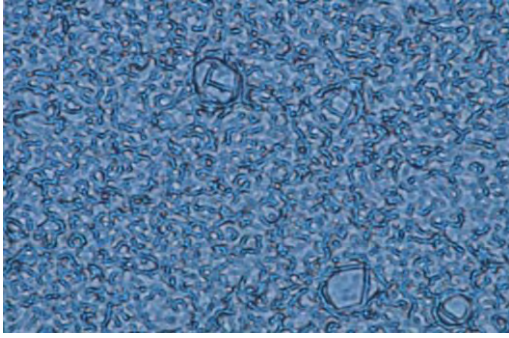
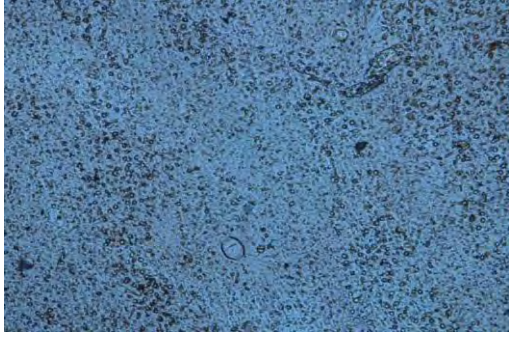
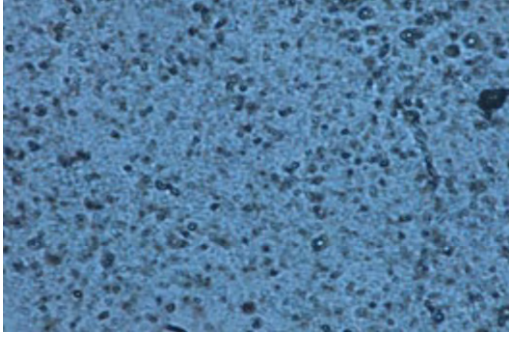
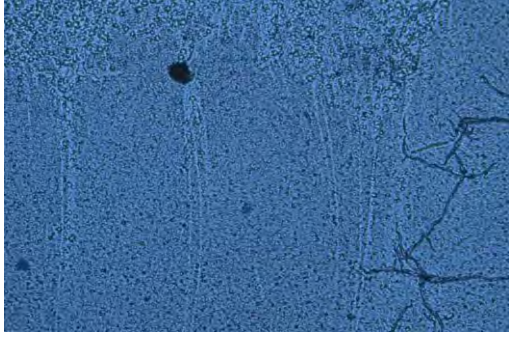
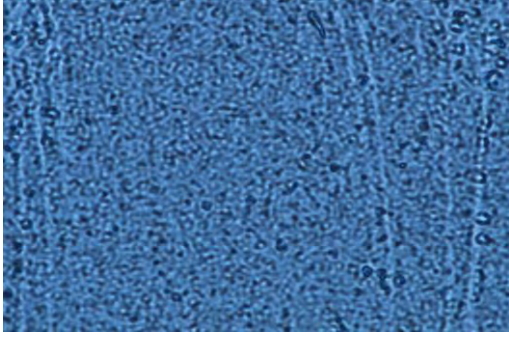


取出後，以蒸餾水沖洗



面狀成品

結果：

	400 倍	1000 倍
純耐綸		
加入 5ml NaOH 溶液		
加入 5ml 三乙胺溶液		
純耐綸 浸泡 NaOH 溶液		
純耐綸 浸泡 三乙胺溶液		

	純耐綸	加入 5ml 奈米銀-NaOH 溶液	純耐綸 浸泡 奈米銀-NaOH 溶液	加入 5ml 奈米銀-三乙胺 溶液	純耐綸 浸泡 奈米銀-三乙胺 溶液
抽取狀況	有彈性 不易斷裂	有彈性 不易斷裂	X	脆弱 易斷裂	X
表面狀態	均質平滑	球狀突起(密集)	球狀突起(稀疏)	有多處破洞 絲狀突起(密集)	球狀突起(密集)
耐綸外觀	純白色	黃褐色	黃褐色	淡黃色	淡黃色

### 結果討論：

- 一般製作具有抗菌效果又耐水洗的奈米銀纖維材料主要採用下列兩種方式。
  - 最常見的是在布料染整時以奈米銀懸浮液為染料，把布料放入奈米銀懸浮液中浸漬，利用加壓使懸浮液均勻吸收到纖維內，再控制乾燥過程把奈米銀微粒固定在布料纖維上。
  - 另一種處理方式是直接在纖維表面上還原出奈米銀微粒，通常採用電漿及紫外光對纖維進行表面改質，再把纖維浸漬在硝酸銀水溶液中，使銀離子與纖維表面上的官能基螯合後，加入還原劑使銀離子還原成金屬粒子，並且直接連結在纖維表面上。
- 由於我們製得的 PAA-奈米銀溶液乃是以高分子聚合物作為保護劑，其結構與耐綸同屬於高分子聚合物鏈，因此我們認為將兩者結合在一起其之間產生的作用力絕對會優於其他以檸檬酸鈉或  $\text{NaBH}_4$  作為保護劑的情況，可製作出具有抗菌效果又耐水洗的奈米銀纖維材料。我們共進行四種不同實驗的方法來製作抗菌纖維，分別以 0.1M  $\text{NaOH}_{(aq)}$  與三乙基胺<sub>(aq)</sub> 製得的 PAA-奈米銀溶液將其添加於反應物原料中或浸泡於已聚合的耐綸纖維中。
- 實驗結果發現以添加 0.1M  $\text{NaOH}_{(aq)}$ /PAA-奈米銀溶液至反應原料中製作纖維的方式最為合適，製得的纖維表面呈現黃褐色，經蒸餾水反覆浸泡清洗黃褐色並不會發生褪去，顯示纖維與奈米銀結合力不錯。另外，此纖維經外力作用也不易產生斷裂代表具良好彈性，以光學顯微鏡觀測表面狀態顯示質地平坦，與無奈米銀吸附的耐綸纖維表面性質相近。而添加 0.1M 三乙基胺<sub>(aq)</sub>/PAA-奈米銀溶液製得的耐綸纖維品質較差，其與奈米銀結合力不佳，將纖維浸泡於蒸餾水中黃褐色迅速褪去，施以外力作用容易產生斷裂，以光學顯微鏡觀測表面狀態顯示多處破洞，有絲狀突起。造成此現象的原因可能與有機胺溶解 PAA-奈米銀原理有相關性，我們推測可能是奈米銀的保護劑在溶解過程中已由 PAA 換成銨鹽，而銨鹽與纖維作用力較弱，導致結合力不佳。利用浸泡的方式所製得的耐綸纖維品質也不如添加 0.1M  $\text{NaOH}_{(aq)}$  的情況，浸泡後的 PAA-奈米銀之  $\text{NaOH}$  溶液顏色由黃褐色轉變成墨綠色，表示耐綸纖維上某種成分會造成 PAA-奈米銀溶液產生變質。

### 七、實際測試以尿布製作奈米銀的效果。

#### 結果：(詳見附錄三)

- 即使以已使用過的尿布進行測試，仍能有效地製成奈米銀。
- 以尿布製作奈米銀的速度更為快速，推測是因為工業用吸水粉含有較高比例的維他命 C，因此更加縮短了銀離子還原成奈米銀的反應時間。

## 柒、結論

在目前高中職正大力推行奈米材料課程之際，本實驗所研究出來的奈米銀簡易製程方法，在實驗器材使用上具簡單性，成本低，實驗操作上既安全又具便利性，相信未來在高中職奈米實驗課程設計中可作為示範推廣教材，在商業上更具環保與實用開發價值。本研究結果有：

1. 我們利用 PAA 結構上的—COOH(羧基)螯合水中  $\text{Ag}^+$ ，並在不添加其他還原劑的狀況下，成功的以照光或加熱方式製備出特定粒徑的 PAA-奈米銀粉末，並發現採用加熱方式僅需花費數十分鐘便能製得粒徑小且均一的奈米銀，大幅度縮短製程時間，不僅具環保與實用價值，更能使奈米銀製程朝向綠色化學。
2. 我們成功找到適合溶解 PAA-奈米銀粉末的溶劑，不僅增加了奈米銀性質研究的便利性，更可實際應用於抗菌纖維的製作，使得奈米銀的應用性更為廣泛。
3. 以 0.1M  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  及有機胺為溶劑能有效溶解 PAA-奈米銀粉末。我們考量溶液穩定性及溶解速率，認為有機胺比  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  更適合最作為溶劑，而有機胺中又以三乙胺為最佳的 PAA 奈米銀溶劑。
4. PAA-奈米銀溶液穩定性的探討發現添加強電解質(濃硫酸與  $\text{NaCl}$ ) 會改變奈米銀的粒徑，奈米銀表面的電荷被中和，使 PAA-奈米銀失去保護作用，造成奈米銀粒子聚集。但若添加弱電解質(醋酸與氨水)則 PAA-奈米銀溶液仍能維持其穩定的狀態。添加非電解質醣類(葡萄糖、蔗糖與麥芽糖)的實驗結果令我們感到意外，醣類結構中具有-OH 官能基及醛基能有效保護奈米銀，促使奈米銀粒徑集中，增加奈米銀溶液的穩定性。
5. 將 PAA-奈米銀溶液應用於抗菌纖維的製作，發現採用添加方式將 0.1M  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  /PAA-奈米銀溶液加入於反應原料(己二胺與己二醯氯)中製作耐綸纖維的方式最為合適，製得的纖維表面呈現黃褐色，清洗時不易褪色，具良好彈性，質地平坦。

## 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、中華民國第五十屆高中化學組科展作品
- 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
- 五、侯鎮球：利用化學與電化學還原法製備銀奈米粒子，CHEMISTRY.2006 Vol.64.No.2
- 六、余岳川：生活與化學，台灣書店印行，民國 86 年。
- 七、Can Xue.*J.Am.Chem.Soc.* 2008,130,26.

**謝誌：**感謝嘉義大學邱秀貞教授、黃政良教授在光譜測量上的協助。

## 【評語】 040205

本作品以 PAA 吸附銀離子製備奈米銀，此部分成果已獲獎，  
延續部分則將 PAA 奈米銀以溶劑溶出並進一步結合耐綸高分子的  
合形成耐綸奈米高分子材料，此部分是本作品的特色，工作豐富，  
比較可惜的是耐綸奈米銀纖維後續應用還可再加成。