

# 中華民國第 53 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

高中組 生活與應用科學科

040806

奈米金屬粒子的研製及其後續應用

學校名稱：臺北市立大直高級中學

作者： 高二 陳彥辰 高二 鄭有容	指導老師： 陳秉貴
-------------------------	--------------

關鍵詞：奈米金屬粒子、金屬還原法、奈米銀

## 摘要

本研究主要利用最簡易的金屬還原法研製奈米銀及奈米氧化鐵粒子。而奈米銀主要在隱形的研究,因直徑 200~400nm 奈米粒子對部分紅外線波段有吸收的效果。所以本實驗針對這現象設計用熱電偶的探測設計來探討奈米銀在隱形上的研究。另外奈米氧化鐵將其應用在奈米藥物輸送的領域。主要是將藥物包裹奈米氧化鐵粒子,藉著外在磁場的導控達到患部治療,所以奈米氧化鐵的研製在本實驗是極為重要的。界面活性劑的選擇影響實驗很多,界面活性劑有防止奈米金屬粒子團聚的效果,所以無毒、成本及長效性是主要的考量。奈米銀填充於布料將可製作隱形衣及去毒製品。而奈米氧化鐵在後續的氧化處理及其表面沾黏物(藥物)的生長,將可製作奈米探針及藥物,是個很不錯的應用。

## 壹、研究動機

因為在暑假參加了奈米營隊,聽到了許多關於奈米技術的知識,所以我們想要對奈米有更深的認識和了解,因此決定自己研製奈米粒子,而且奈米在許多領域內都有很受重視的應用價值。由於奈米銀粒子可吸收可見線及紫外線波段部分光譜,具有隱身之效果。而奈米氧化鐵粒子由於其奈米級身段,可設計為攜帶藥物之載體(carrier)。所以我們與老師打算自行設計最簡單的方法製作奈米銀奈米粒子及奈米氧化鐵粒子。

除了傳統的測試方法( SEM、X-ray diffraction)外,我們也設計了一種簡易的雷射奈米粒子溶液繞射實驗希望可以快速粗略估算自己研發出的奈米粒子的直徑,以便後續之應用。

既然奈米粒子有那麼多的功能,對於以後的發展自然也有無限的可能性,經過反覆討論和資料的收集以及可行性的評估,還有很多很多的努力,我們希望這些實驗能讓我們奈米研究的視野再往上提升。

## 貳、研究目的

- 一、奈米金屬粒子研製之理論討論
- 二、奈米金屬粒子製作
- 三、界面活性劑之研究
- 四、奈米金屬粒子顆粒大小及均勻度實驗變因探討
- 五、奈米金屬粒子測試方法探討
  - SEM、X-ray diffraction、顆粒顏色辨識顆粒大小
- 六、奈米金屬粒子的後續應用探討

## 參、研究設備及器材

- 1.器材: 加熱攪拌器、加熱板、溫度控制器、溫度指示計、紅外線溫度測量器、紅外線加熱燈、紫外線照射燈、照度計、雷射筆、強磁鐵、濾紙、玻棒
- 2.原料: 界面活性劑(葡萄聚糖、二甘醇)、氯化鐵、氯化亞鐵、硫酸鐵、硫酸亞鐵、硝酸銀、醋酸銀、二氧化鈦水溶液、蒸餾水
- 3.借用: SEM、X-ray 繞射儀

## 肆、研究過程或方法

### 一、奈米氧化鐵

#### (一)實驗主反應槽

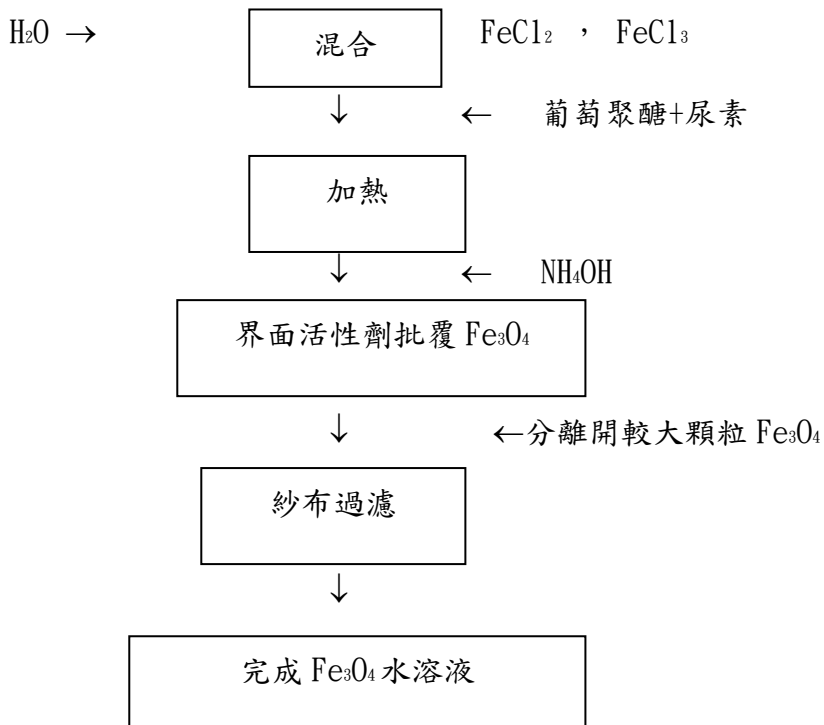
- 1.主反應槽內布放置  $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$  溶液與葡萄聚糖及尿素
- 2.激化作用相關溶液配置: $\text{NH}_4\text{OH}$  水溶液(界面活性劑)

#### (二)加熱系統

- 1.將主反應槽至於溫度控制器上方並以溫度計測量溫度變化
- 2.加熱並攪拌

#### (三)奈米氧化鐵的研製

- 1.混合  $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ ，並加入葡萄聚糖與尿素
- 2.加熱並攪拌
- 3.加入  $\text{NH}_4\text{OH}$ (界面活性劑)
- 4.將製成之溶液以紗布過濾，去除較大之氧化鐵



## 二、奈米銀

### (一)光觸媒激化實驗主反應槽

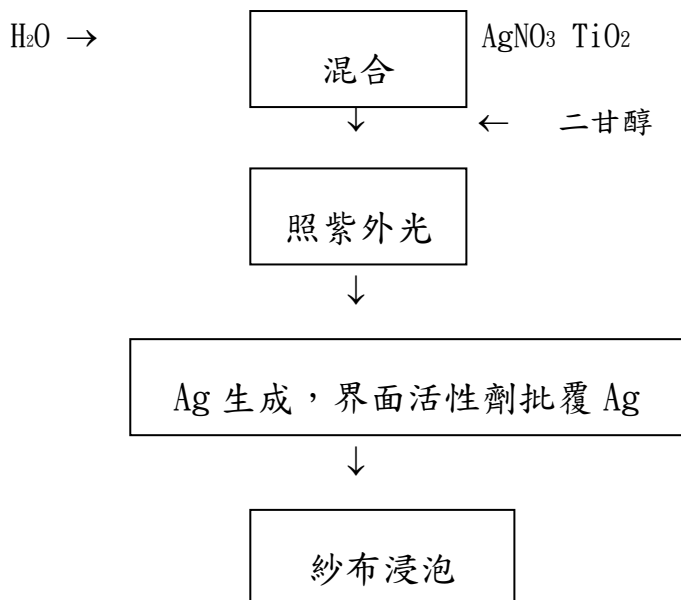
- 1.主反應槽內布放置  $\text{TiO}_2$  溶液
- 2.激化作用相關溶液配置:二甘醇(界面活性劑)、硝酸銀水溶液

### (二)紫外光照射系統

- 1.將實驗之主反應槽放置於紫外線燈管旁
- 2.紫外光照射

### (三)奈米銀的研製

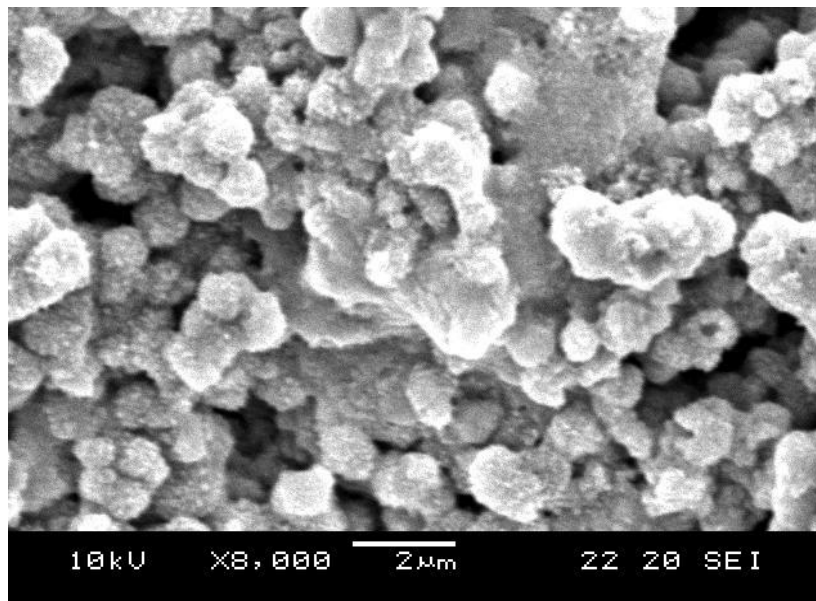
- 1.混合  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ ，並加入二甘醇(界面活性劑)
- 2.照射紫外光並攪拌
- 3.觀察容易顏色之變化
- 4.以紗布浸泡溶液



### 三、奈米粒子測量設計

#### (一)SEM(掃描式電子顯微鏡)奈米粒子顆粒大小測量:

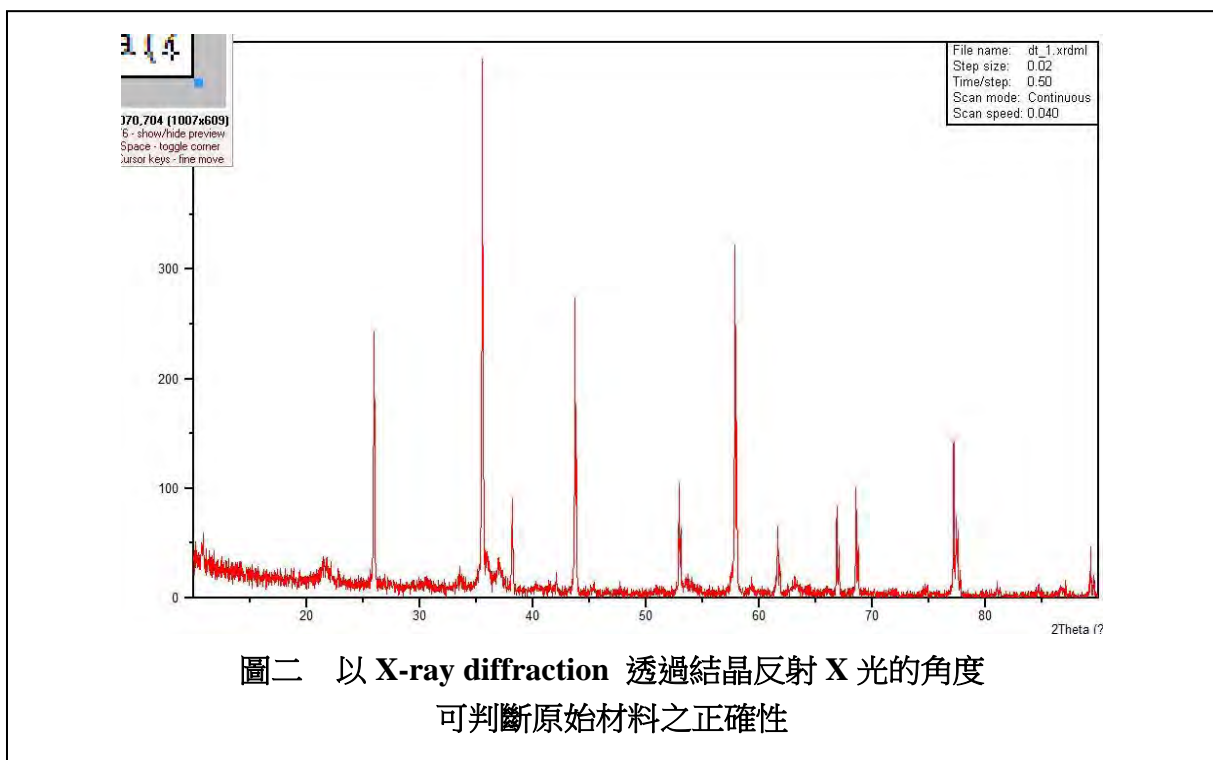
將(二)中紫外光激化形成之奈米銀顆粒溶液滴置於導電玻璃板上，在加熱板上以不同溫度烘乾，並以掃描式電子顯微鏡觀察拍照，以驗證奈米顆粒大小。



圖一 以 SEM 觀察估計奈米氧化鐵粒子大小  
可得知粒子大小約為 **100~200nm**

(二)X-ray diffraction(繞射)實驗—奈米粒子材料測定:

將(二)中紫外光激化形成之奈米銀顆粒溶液滴置於導電玻璃板上，在加熱板上以不同溫度烘乾，並用 X-ray 繞射機作角度循環繞射，利用不同材料之不同繞射角特性以判定實驗材料確為奈米銀。



(三)顆粒大小顏色辨識實驗設計:

不同濃度及顆粒粒徑下的奈米銀顆粒溶液可顯現出不同顏色，以區別於銀白色的銀金屬。



圖三 A 利用奈米氧化鐵顆粒溶液顏色可判斷顆粒大小變化  
由於粒子越細，透光度就會越低(光進去會繞射)，所以顏色越深，其粒子顆粒越小

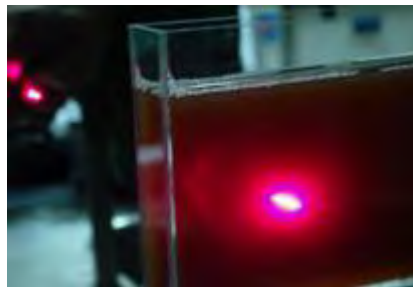
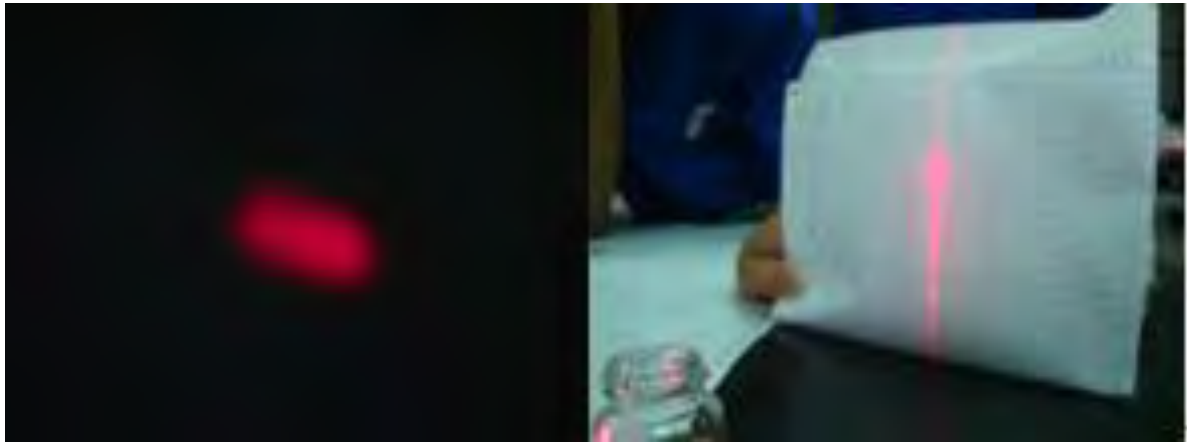


圖三 B 奈米銀粒子溶液顏色可判斷顆粒大小變化  
同上圖所說，顏色越深，其顆粒大小越小

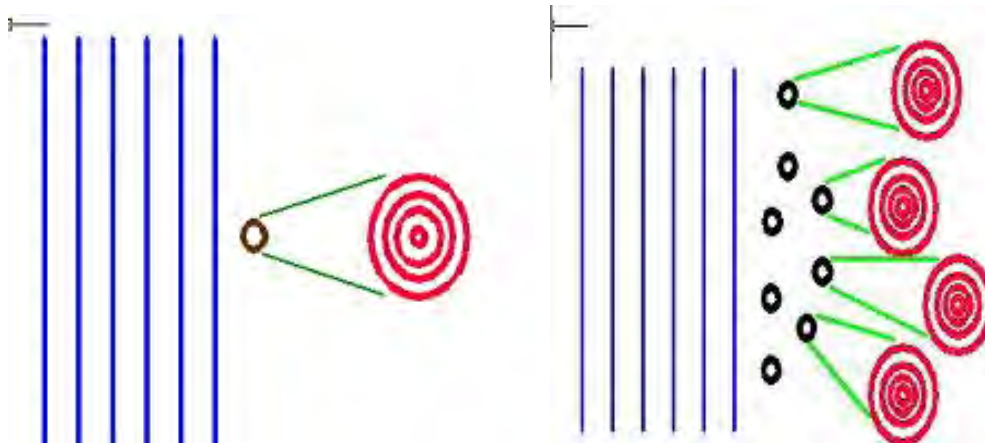


(四)自行設計輔助測試：

- 1.雷射繞射實驗—測知奈米顆粒大小
- 2.AFM(atomic force microscopic)測量—輔助測量顆粒均勻性
- 3.粒度均勻性測量。



圖四 A 自行設計之雷射繞射實驗---根據此測試可粗略估計本研究奈米氧化鐵粒徑大小



圖四 B 簡易光學繞射測試

繞射光斑可經由公式：簡易液體繞射實驗利用單狹縫繞射理論計算障礙物(粒子)直徑

$$\Delta x = 1.22 r \lambda / b$$

$\Delta x$ ：圓形繞射條紋間距

$r$ ：溶液槽至屏幕距離

$\lambda$ ：雷射光波長

$b$ ：奈米銀粒子直徑

最後即可估算出奈米銀粒子大小實驗

#### 四、鐵族奈米顆粒之生醫醫學應用探討—醫學探針初步研究

(一)鐵族奈米顆粒外覆生物化學材料，試行製作奈米探針及標靶實驗

#### 五、奈米銀的隱熱實驗

(一)將浸泡各濃度奈米銀之紗布照光

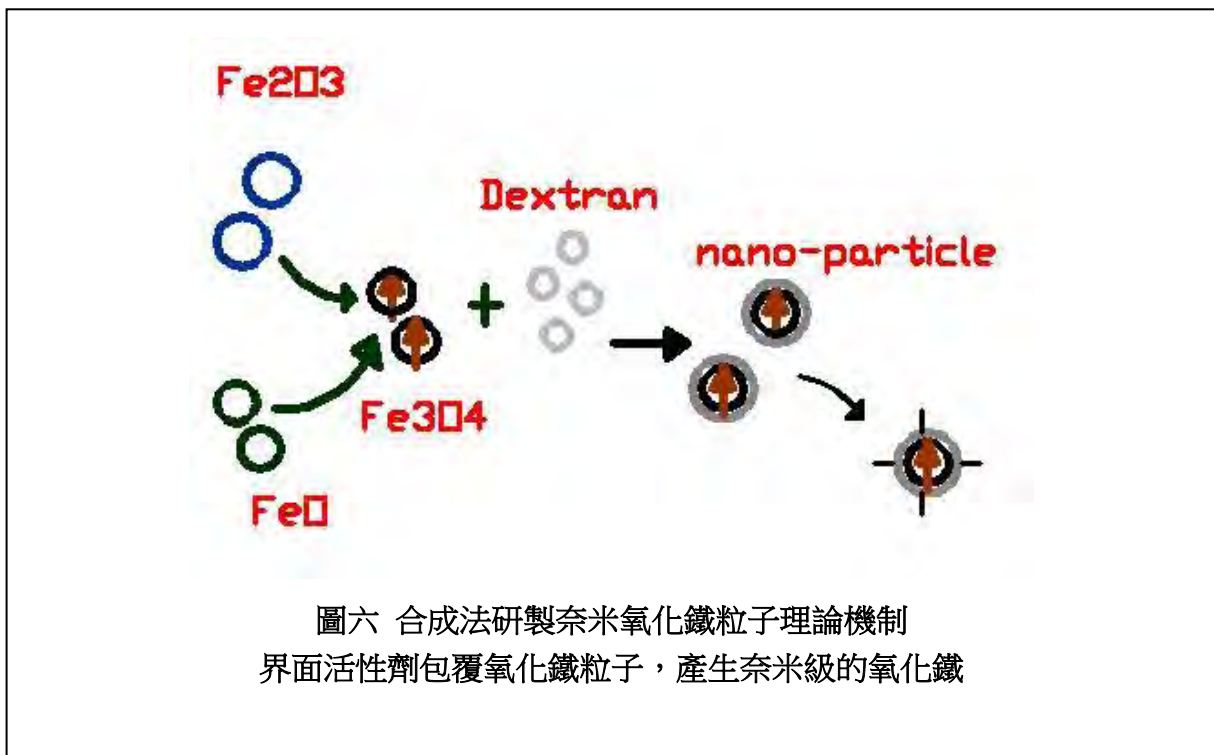
(二)觀察並紀錄紗布外側與內側溫度



圖五 浸泡各濃度奈米銀之紗布照光

## 伍、研究結果

- 一、利用奈米  $\text{TiO}_2$  光觸媒照射紫外光激化方式可於短時間內藉由氫氧自由基( $\bullet\text{OH}$ )及稍後所衍生的烷根自由基( $\bullet\text{R}$ )將硝酸銀水溶液中之銀離子還原成奈米銀，並受烷根自由基的群包而形成奈米銀顆粒。且生成速度極快。
- 二、本實驗奈米光觸媒激化法與相近的超聲波化學法(sonochemical)做初步比較得知，光觸媒激化法製造氫氧自由基( $\bullet\text{OH}$ )相對的簡單易實施。而超聲波化學法要將空氣穴激化成基氫氧自由基( $\bullet\text{OH}$ )除了需要超聲波源外，亦同時需要在高溫的環境下方可實現，所以難度提高很多。
- 三、根據本實驗的初步結果:照射紫外光功率大小、奈米  $\text{TiO}_2$  酸性溶液酸性溶液濃度及硝酸銀濃度等，都是影響奈米銀顆粒激化完成速率快慢之主要因素。
- 四、利用可見光(或 UV)吸收光譜技術可因奈米銀顆粒表面電漿共振現象而約在 400 ~ 500 Nm 處有吸收光譜產生，本研究亦產生此現象，這說明本實驗因光觸媒激化產生了奈米銀顆粒。
- 五、滴定鹼性液體氨水的速率過快會造成奈米氧化鐵顆粒過大及粒徑不均勻。
- 六、界面活性劑的分解溫度較低(90~110 度 C)的話，可使產生的奈米氧化鐵粒子團聚前早一步被界面活性劑包覆，可得較小的奈米氧化鐵顆粒。(圖六)



圖六 合成法研製奈米氧化鐵粒子理論機制  
界面活性劑包覆氧化鐵粒子，產生奈米級的氧化鐵

七、由於外覆界面活性劑之奈米金屬粒子屬奈米級粒子，質量極輕，所以形成的水容易可維持很久不易沉澱。(圖七)



圖七 界面活性劑批覆粒子  
上層：已批覆界面活性劑之奈米微粒子溶液  
(且此奈米立子溶液可維持懸浮很久)

八、界面活性劑的量值亦影響奈米金屬粒子產生速率。

九、在奈米金屬粒子製作過程中所顯現出階段性不同顏色得知代表不同大小之奈米金屬粒子。

十、將製作後得到之奈米金屬粒子水溶液予以烘乾後得其顆粒，可經由 X-ray 繞射實驗確定其微奈米等級。

## 陸、討論

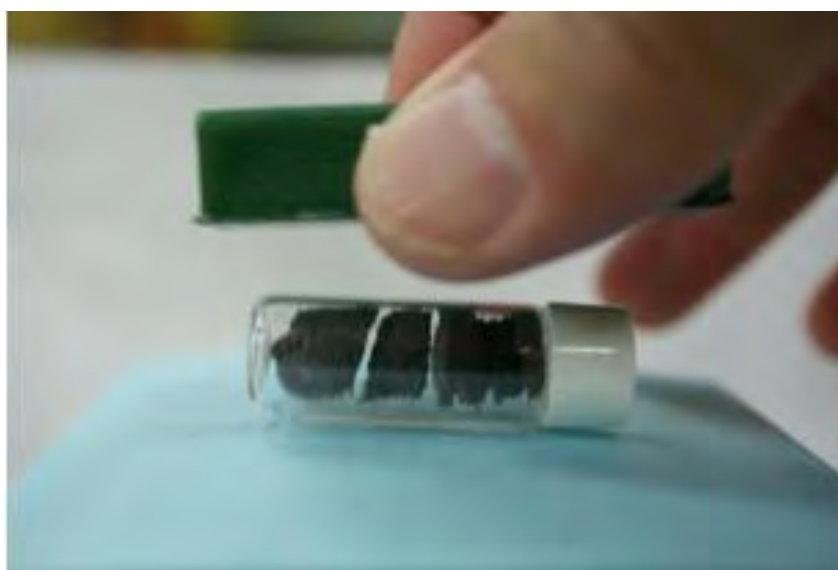
- 一、利用合成法研製奈米氧化鐵( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )粒子，要形成奈米級顆粒，最重要的事在於添加介面活性劑部分，尿素及葡萄糖聚糖分解的溫度需在於溫度範圍內(90-110°C)，已使在適當時機分解後的奈米微粒子批覆上界面活性劑，並長成一定大小的顆粒。
- 二、合成法氧化鐵的形成及界面活性劑的批覆的過程都需在鹼性環境中方能完成。所以鹼性氨水的滴定速率會影響奈米氧化鐵形成時的顆粒大小及顆粒均勻度。所以滴定步驟在合成法研製奈米氧化鐵顆粒不管在顆粒大小的界定或是所有顆粒的均勻度，扮演著很重要的角色。
- 三、產生奈米銀粒子的速率隨照射紫外燈功率而改變生成奈米銀速率大小，另外界面活性劑和其他材料加入的時機也會影響生成之速率以及生成之顆粒大小及均勻度。
- 四、影響奈米銀生成速率的決定於所摻雜的奈米  $\text{TiO}_2$  酸性溶液濃度及所添加的硝酸銀溶液濃度。
- 五、利用實驗過程中不同顏色溶液判定溶液顆粒大小是一個初步檢測的工具，而簡易光學繞射測試(繞射光斑測試)是一種較簡易的奈米粒子大小測試方法，其主要是利用傳統的光學繞射理論及計算以求得奈米顆粒直徑的方法。另外輔助的測試法還有掃描式電子顯微鏡(SEM)等。

- 六、對於奈米金屬粒子的應用，將奈米氧化鐵粒子製成超流體，利用觀察超流體之移動表現與非奈米級氧化鐵顆粒比較，可看出奈米氧化鐵超流體的移動是屬於顆粒級的接續動作。(圖八 A、B)
- 七、奈米銀最常應用在紅外線隱密防護上主要是奈米銀顆粒表面電漿共振現象(圖九 A,B,C)而約在 400~500nm 處有吸收光譜產生，所以具有此波段的隱形功能。



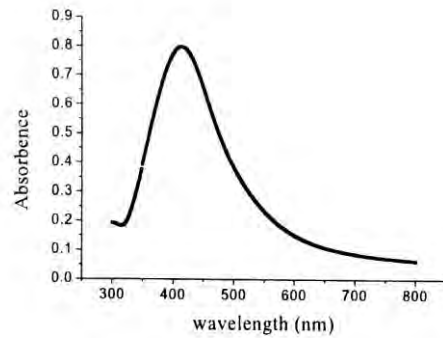
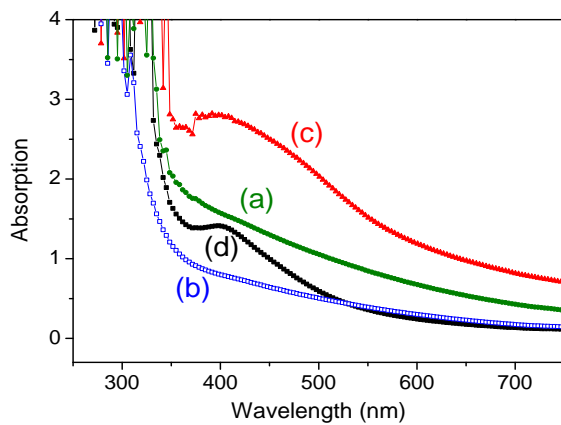
圖八 A

奈米氧化鐵粒子研製成超流體，利用外在磁鐵觀察其移動現象，為顆粒級接續運動，而非鐵粉的整體塊狀移動

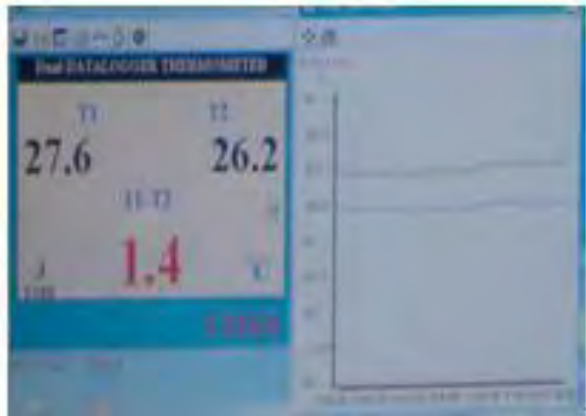


圖八 B

非奈米級氧化鐵粒子因為顆粒大塊，所以外加磁鐵觀察其移動現象，為整體塊狀運動

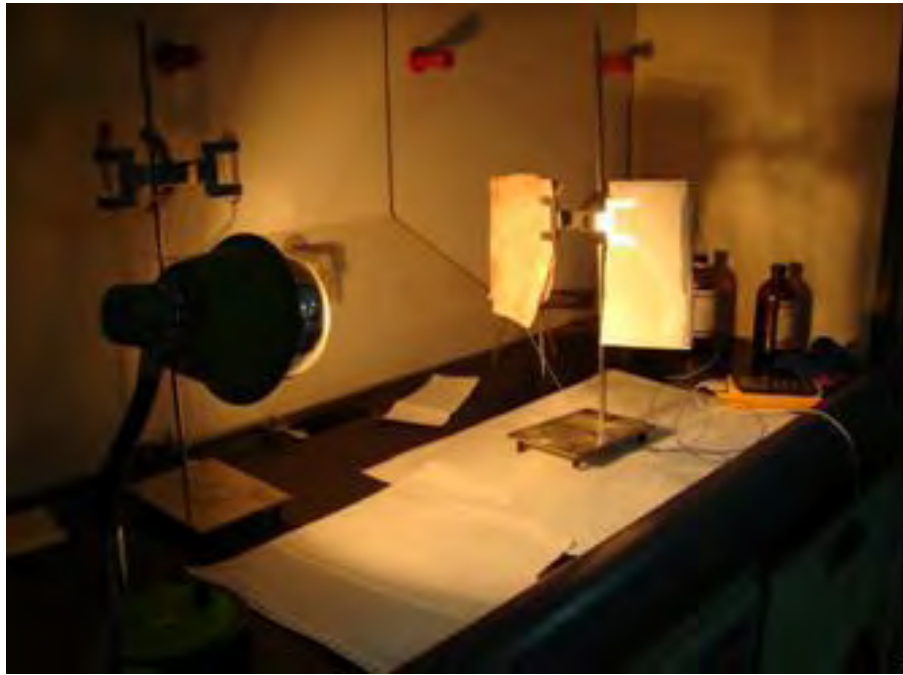


圖九 A 當金屬粒子粒徑遠小於入射光波長時表面電子因受到入射光的激發產生起集體式的偶極振盪造成表面電子偏極化，稱為「表面電漿共振」，這種表面電漿共振現象會隨著金屬的種類、粒徑、形狀及界面活性溶劑的不同而有所差異。黃色是奈米銀顆粒所獨有。所以為奈米銀在波長 410 奈米附近有。特有的光譜吸收峰值，如此即可驗證奈米銀顆粒之存在



圖九 B 利用紅外線加熱燈照射含奈米銀纖維(左圖右)及不含奈米銀纖維則含奈米銀纖維因對紅外光有吸收作用,所以溫度偵測值較高(右圖上)



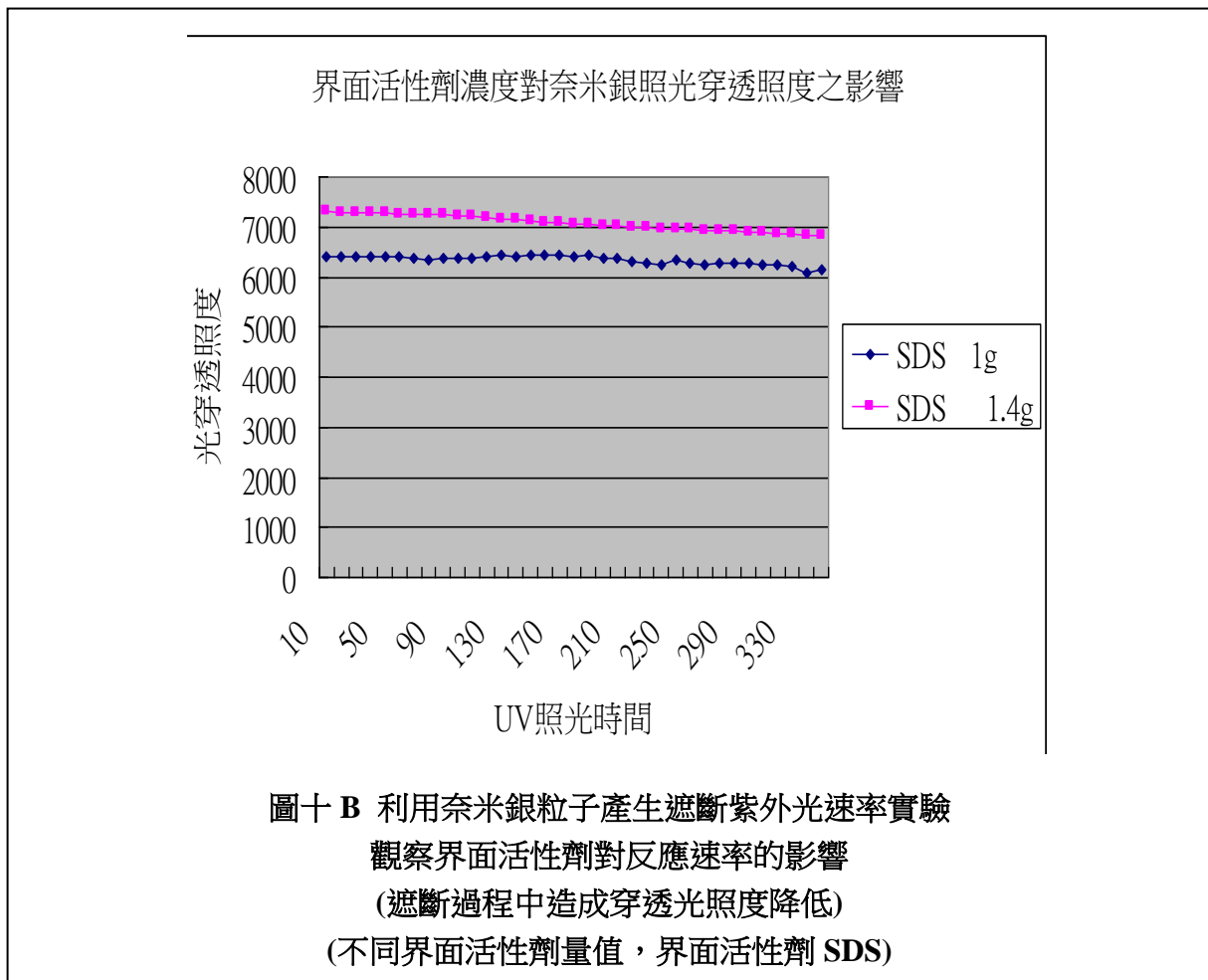


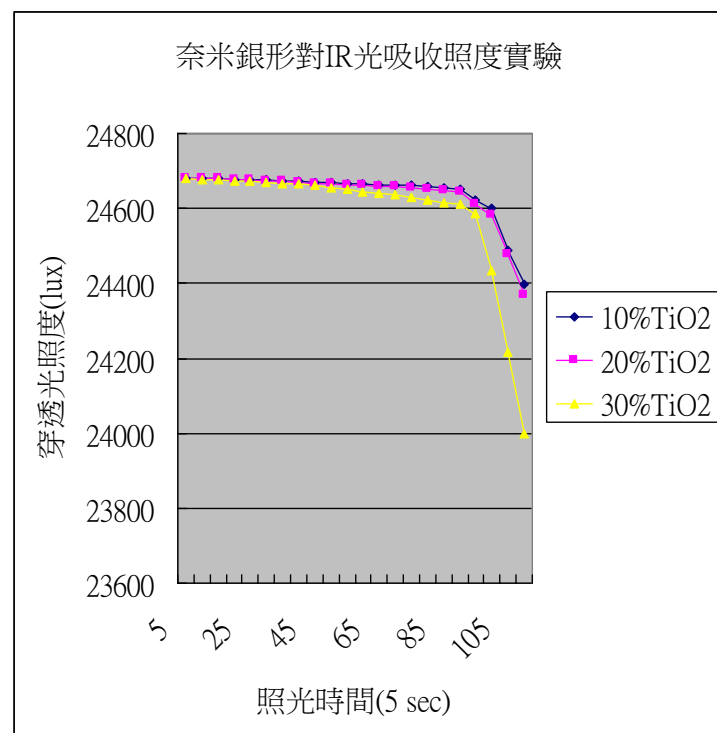
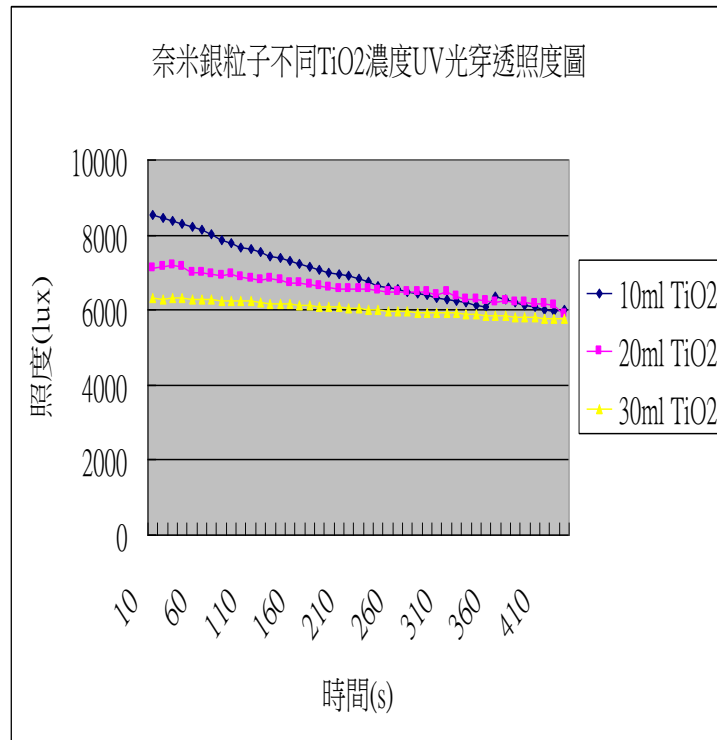
圖九 C 本實驗利用奈米銀的光譜繞射共振對紅外線部份波段有吸收作用所以分別在玻璃度上奈米銀顆粒纖維(下方)，及未度上光觸媒纖維，同時以紅外線加熱燈加熱，結果因為奈米銀的紅外線吸收，其薄膜上產生較高的溫度



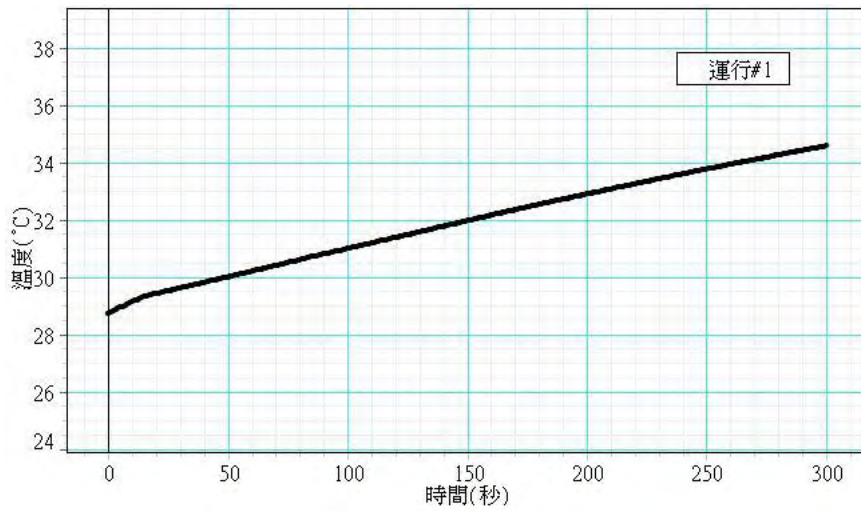
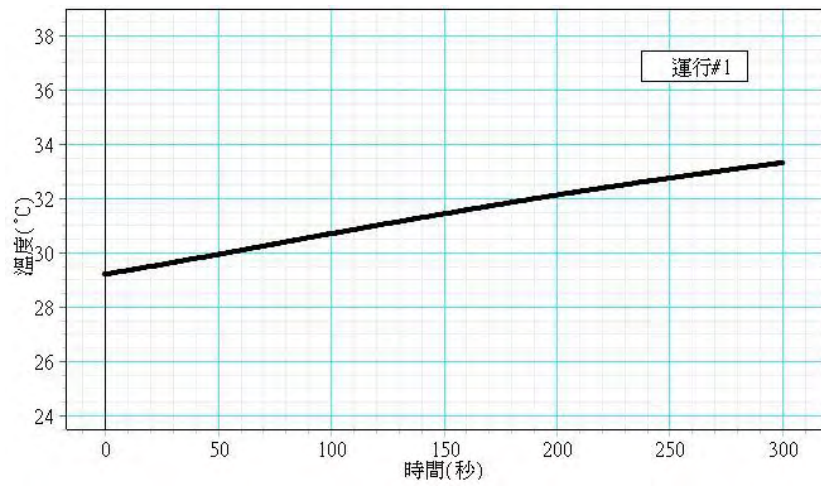
## 柒、結論

- 一、利用奈米光觸媒激化實驗製造奈米銀粒子，其效率比超聲波化學激化法超出甚多。
- 二、利用激化過程中溶液的顏色的變化觀測可以得知奈米金屬粒子的生成。再利用各 (X ray 繞射、掃描電子顯微鏡及光學繞射測試都可粗略估算出激化所生成奈米金屬粒子大小)。
- 三、經由本實驗研究的光斑繞射實驗可約略估算出利用光觸媒激化所產奈米銀顆粒大小計算結果本研究奈米銀顆粒直徑約為 50nm。
- 四、本研究包覆過界面活性劑的奈米氧化鐵顆粒，經測量歷經約為 100~200nm。
- 五、本實驗可藉由尿素及葡萄聚糖的分解溫度精密控制在 90~110°C，可將粒徑調小至所需範圍。
- 六、本實驗光觸媒激化奈米銀粒子產生速率與  $\text{TiO}_2$  溶液濃度及所加介面活性劑量值成遞增關係。(圖十 A,B)
- 七、本實驗奈米銀粒子製做成奈米銀薄膜後從事照射紅外線加熱燈加熱，由於奈米銀的紅外線吸光作用，可以使奈米銀薄膜不易被紅外線觀測到。(圖十一)





圖十 A 利用奈米銀粒子產生遮斷紫外光速率實驗  
 觀察 TiO<sub>2</sub> 濃度對反應速率之影響  
 (遮斷過程中造成穿透光照度降低)(不同 TiO<sub>2</sub> 溶液濃度)



圖十一 此二圖為奈米銀隱熱實驗之結果，  
 上圖為乾淨的布，下圖則為含有奈米銀的布的数据。  
 含有奈米銀的布溫度較高，推測是因為吸收較多的熱量。

## 捌、參考資料及其他

- (一) 呂宗昕 (民 92)。奈米科技與光觸媒(128-144 頁)。台北市:商周。
- (二) 室井宗一 (民 90)。紙塗布技術(25-30 頁 65-70 頁)。台北縣:高立。
- (三) 莊萬發 (民 87)。超微粒子理論應用 (81-95 頁)。台南市:復漢。
- (四) 馬遠榮 (民 91)。奈米科技(54-55 頁 154-156 頁)。台北市:商周。
- (五) 許溢适 (民 89)。新電池技術介紹 (184-190 頁)。板橋市:文笙。
- (六) Duncan J shaw (民 90)。膠體及介面化入門(7-12 頁)。台北縣:高立。
- (七) 郭清葵。物理雙月刊。二十三卷六期，12 月。
- (八) 宋麗賢(2005)。雙微乳液法製備奈米氧化鐵的研究及表徵。化學通報，68 卷。
- (九) Yoshiteru Mizukoshi. *J. of physical chemistry B* v.101(7033-7037)
- (十) Kenji Okitsu. *J. of physical chemistry B* v.101 (5470-572)
- (十一) Kenji Okitsu. *Chem. Mater.* V.8 (315-317)
- (十二) K.M.Lee (1992). *Synthesis and Characterization of stable colloidal FeO particles in water-in- oil microemulsions IEEE transactions on magnetics* vol.28 No.5 (3180-3182)
- (十三) Wanquan Jiang(2004). *Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles With narrow size distribution and biocompatible J. of Magnetism and Magnetic Materials* (210-214)
- (十四) Tadao sugimoto. *Formation of uniform spherical magnetite particles by Crystallization from ferrous hydroxide gels J. of colloid and interface science* vol.74 No.1 (227-242)
- (十五) H.E.Horng (2005). *Nanomagnetic particles for SQUID-Based magnetically labeled Immunoassay IEEE transaction on appalled superconductivity* Vol.15 No.2 (669-682)
- (十六) H.E.Horng (2006). *Magnetic nano-particles and their applications in immunoassays J.of Korean physical Society* vol.48 No.5 (999-1003)

## 【評語】 040806

本件作品偏重於奈米金屬粒子的研製，新創作較少，應用的部分應該要加強，才能顯現奈米在生活上的價值。