

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

第三名

050211

探討奈米金團簇之簡易合成性質與比較

學校名稱：嘉義縣私立協同高級中學

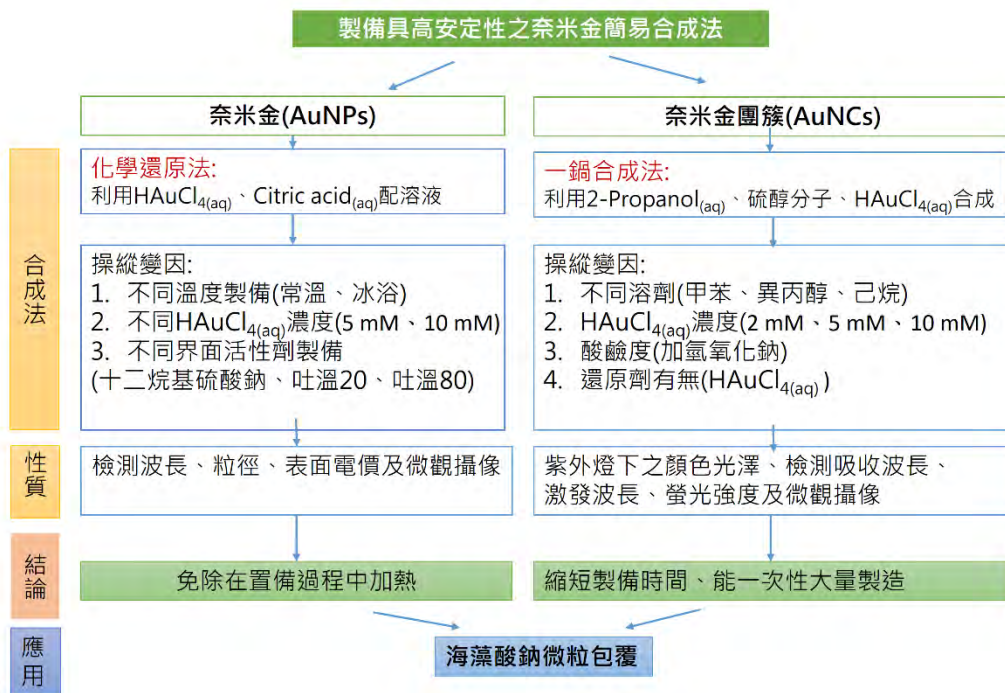
作者： 高二 林奕馨 高二 涂兆蓮	指導老師： 張財福
---------------------------------	------------------

關鍵詞：奈米金、奈米金團簇、簡易合成法

摘要

金是一種自然界的貴重金屬，是具有極安定、高生物相容性且具抗氧化特性的物質。當金的尺寸縮小到奈米等級時，其顏色與物化性質將有很大的改變，約 20 nm 左右的金奈米粒子在溶液中呈現紅色，其熔點降低，並具有很強的催化力。另外，當金奈米粒子的粒徑小於 3 nm 時在溶液中則呈現混濁白色，在紫外燈下會發出螢光色澤。

本研究中金奈米粒子之合成採用四氯金酸(HAuCl_4)與硼氫化鈉(NaBH_4)合成金奈米粒子，研究中將探討合成反應中之還原試劑種類及比例、溫度條件等變因，對合成金奈米粒子之粒徑、光學特性及安定性等基本性質的影響。更希望本研究能運用簡易合成法使金奈米粒子合成步驟簡化，並符合綠色化學及友善環境之核心理念。



壹、 研究動機

一、初試身手啟發對於奈米世界探究的興趣:

奈米在當代科學中扮演著舉足輕重的角色，我們團隊從高一開始就致力於探索奈米世界的奧妙，我們從研究金奈米粒子和銀奈米粒子的合成與基本性質，體認到奈米的奧妙，每一個實驗步驟及操作小細節都會影響奈米粒子的型態和性質，同時也體驗到實作的樂趣，激發了我們對於奈米世界探究的熱忱。

二、基礎化學課程發現「團簇(clusters)」之動人的螢光:

有了高一奈米粒子實作經驗，加上高中課程在基礎化學(二)第四單元中介紹了「奈米技術」，讓我們看見奈米粒子的各種不同螢光特性，了解到奈米世界不如我們想像的那麼簡單，原來世界上各種的合成法所製造出的奈米粒子性質其實大有玄機。我們團隊更深入搜尋認識到「團簇(clusters)」這個名詞，一顆顆原子聚集成奈米大小的雲，如此微小卻在紫外光下呈現出動人的螢光，所以我們決定從尺度較大的金奈米粒子出發，到探討尺度較小的奈米金團簇，但是看了許多文獻發現其合成法過程繁瑣，實際操作起來也是困難重重，因此我們決議試著改良朝一鍋式合成法，以達到省時及減少步驟之目的。另外，本研究也檢測金奈米團簇(AuNCs)之物化性質，並與金奈米粒子(AuNPs)互相比較，期望藉由這些實驗一步步深入奈米的世界，也期待激發出創新的新思維。

貳、 研究目的

- 一、改良傳統化學合成方法配製金奈米粒子及團簇溶液。
- 二、探討不同界面活性劑來製備金奈米粒子及團簇溶液，並探討其光學特性(波長、顏色)。
- 三、利用儀器判定金奈米粒子及團簇溶液之波長、粒徑、表面電性及表面型態。
- 四、利用不同條件製備(溶劑、濃度、酸鹼)等，調控及簡化金奈米粒子合成方法。
- 五、觀察及製備溶液在紫外燈下其顏色光澤及表面型態。
- 六、發展出具實際運用價值的應用基礎，如藥物在細胞或動物體內之影像追蹤系統等。

參、 研究設備及器材

器材與設備	微量滴管、微量吸管頭、塑膠比色槽、量筒、雷射筆、血清瓶 50 mL、量筒 15 mL、試管、刮勺、磁石攪拌子、試管架、滴管、手套、電磁加熱攪拌器、分光光度計、粒徑與介面電位分析儀、96孔檢測盤、相機、Elisa Reader(酵素免疫判讀
-------	---

	機)、螢光光譜儀、小畫家、電腦、冰塊、石英管、紫外燈、TEM
藥品	HAuCl ₄ 、Citric acid、去離子水、NaBH ₄ 、甲苯(C ₆ H ₆)、己烷(C ₆ H ₁₄)、異丙醇(C ₃ H ₈ O)、氫氧化鈉(NaOH)、11-巰基十一烷酸(MUA)、十二烷基硫酸鈉、吐溫 20(C ₅₈ H ₁₁₄ O ₂₆)、吐溫 80(C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆)、去離子水、海藻酸鈉(Alginate)、氯化鈣(CaCl ₂)

肆、實驗過程或方法

一、AuNPs 的合成

實驗一、AuNPs 之合成

1. 取反應瓶，加入磁石攪拌子和 5 mL 去離子水，調整轉速後，加入 0.5 mL 10 mM 的 HAuCl_{4(aq)}。
2. 加入 15 mL 的 Citric acid 溶液(0.3g Citric acid 加 30 mL H₂O)並緩緩滴入 NaBH_{4(aq)} (0.02g NaBH₄加 10 mL H₂O)。前 1 分鐘每 5 秒 1 滴。之後每 2 秒 1 滴，觀察顏色變化及完成。

二、探討 AuNPs 基本性質

實驗二、探討以不同溫度合成 AuNPs

1. 取反應瓶，放入盛有冰塊的容器做冰浴，加入磁石攪拌子和 5 mL 去離子水，調整轉速後，加入 0.5 mL 10 mM 的 HAuCl_{4(aq)}。
2. 分別加入 15 mL Citric acid (0.3g Citric acid 加 30 mL 的 H₂O)的溶液、十二烷基聚氧乙醚硫酸鈉(3 mL 加 30 mL H₂O)和去離子水(30 mL H₂O)，並緩緩滴入 NaBH_{4(aq)} (0.02 g NaBH₄加 10 mL H₂O)。前 1 分鐘每 5 秒 1 滴。之後每 2 秒 1 滴，觀察顏色變化及完成。

實驗三、探討以不同濃度的 $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ 合成 AuNPs

1. 取反應瓶，加入磁石攪拌子和 5 mL 去離子水，調整轉速後，加入 0.5 mL 5 mM 的 $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ 。
2. 加入 15 mL 的 Citric acid 溶液(0.3g Citric acid 加 30 mL H_2O)並緩緩滴入 $\text{NaBH}_{4(\text{aq})}$ (0.02g NaBH_4 加 10 mL H_2O)。前 1 分鐘每 5 秒 1 滴。之後每 2 秒 1 滴，觀察顏色變化及完成。

實驗四、探討以不同界面活性劑合成 AuNPs

1. 取反應瓶，加入磁石攪拌子和 5 mL 去離子水，調整轉速後，加入 0.5 mL 10 mM 的 $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ 。
2. 分別加入吐溫 20 (1 mL in 20 mL)、吐溫 80 (1.3 mL in 20 mL)、十二烷基硫酸鈉 (0.32 g in 20 mL) 各 15 mL，並緩緩滴入 $\text{NaBH}_{4(\text{aq})}$ (0.02 g NaBH_4 加 10 mL H_2O)。前 1 分鐘每 5 秒 1 滴。之後每 2 秒 1 滴，觀察顏色變化及完成。

實驗五、使用 ELISA Reader 作為 AuNPs 合成及波長鑑定

1. 開啟電源，儀器自訂校正。
2. 用微量滴管將樣品放入 96 孔檢測盤，在置入樣品槽中。
3. 在電腦上按 measure。
4. 且設定波長 300 μm - 700 μm
5. 按下 start。
6. 等待時間則完成，並另存波長圖和數據。

實驗六、使用粒徑與界面電位分析儀分析 AuNPs，評估不同條件對粒徑和電價之影響

1. 開啟電源，儀器自訂校正。
2. 用微量滴管將樣品放入比色槽，在置入樣品槽中。
3. 在電腦上再依照要測粒徑或電價選取測量開始按鈕。
4. 等待數分後，並將電腦上的圖另存檔案。

實驗七、TEM 攝像

1. 稀釋各溶液，輕輕點一滴在銅網上。

2. 陰乾一天，等待水分蒸發。
3. 將銅網送入 TEM 抽真空並攝像。

三、 AuNCs 的合成

實驗八、金奈米團簇之合成

1. 取反應瓶，加入磁石攪拌子和 8 g MUA in Toluene 溶液，調整轉速後，加入 2 mL 5 mM 的 $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ 。
2. 加入 2 mL 的 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ，再緩緩滴入 $\text{NaBH}_{4(\text{aq})}$ 。
3. 等待十分鐘即可。

實驗九、探討以替代溶劑合成 AuNCs

1. 取兩個反應瓶，個別加入磁石攪拌子和 8 g MUA in 2-Propanol 和 8 g MUA in Hexane，調整轉速後，加入 2 mL 5 mM 的 $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ 。
2. 加入 2 mL 的 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ，再緩緩滴入 $\text{NaBH}_{4(\text{aq})}$ 。
3. 等待十分鐘即可。

實驗十、探討不同合成條件合成 AuNCs

1. 變因一: 金離子濃度
 - (1) 取兩個反應瓶，個別加入磁石攪拌子和 8 g MUA in 2-Propanol，調整轉速後，各加入 2 mL 2 mM、10 mM 的 $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ 。
 - (2) 加入 2 mL 的 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ，再緩緩滴入 $\text{NaBH}_{4(\text{aq})}$ 。
 - (3) 等待十分鐘即可。
2. 變因二: 酸鹼度
 - (1) 取兩個反應瓶，個別加入磁石攪拌子和 8 g MUA in 2-Propanol，調整轉速後，各加入 5 mL 5 mM 的 $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ 。
 - (2) 緩緩滴入 $\text{NaBH}_{4(\text{aq})}$ 。
 - (3) 等待十分鐘即可。
3. 變因三: 有無還原劑

- (1) 取兩個反應瓶，個別加入磁石攪拌子和 8 g MUA in 2-Propanol，調整轉速後，各加入 5 mL 5 mM 的 $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ 。
- (2) 加入 2 mL 的 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ，其中一個反應瓶再緩緩滴入 $\text{NaBH}_{4(\text{aq})}$ 。
- (3) 等待十分鐘即可。

四、 AuNCs 的性質

實驗十一、在紫外燈下觀察其色澤

1. 將各溶液放入石英槽內。
2. 放置於紫外燈下，確保在黑暗下觀察。

實驗十二、用螢光光譜儀測量

1. 將各溶液稀釋到兆倍，取 1 mL 放入測光管並用拭鏡紙將表面水分擦乾。
2. 設定螢光之參數。
3. 按下”測量”開始檢測。
4. 將表格及圖表紀錄並儲存。

實驗十三、TEM 攝像

1. 稀釋各溶液，輕輕點一滴在銅網上。
2. 陰乾一天，等待水分蒸發。
3. 將銅網送入 TEM 抽真空並攝像。

五、 延伸應用(未來朝作為作為藥物在細胞或動物體內之影像追蹤系統等)

實驗十四、含 AuNCs 之海藻酸鈉微球製作

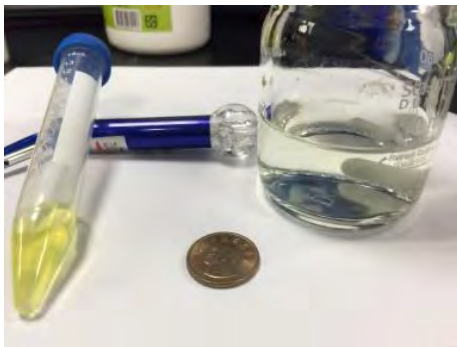
1. 配置 2% Alginate。
2. 配置 20% $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$ 。
3. 各取 300 μL 奈米金溶液的 1 號((檸檬酸、10 mM HAuCl_4)及奈米金團簇的二號(2-propanol、5 mM HAuCl_4)和 3 g 2 的 Alginate 以磁石攪拌子均勻攪拌。
4. 用包埋法及微流道製備微粒。

伍、 研究結果

一、 AuNPs 的合成

實驗一、 AuNPs 之合成

主要以 0.5 mL 10 mM 的 $\text{HAuCl}_4(\text{aq})$ 和 15 mL 的 Citric acid 溶液配置出的奈米金溶液，由圖一及圖二結果顯示合成後的奈米金溶液其外觀為均勻的酒紅色且無沉澱及聚集物，代表溶液中奈米金粒子平均分布。



圖一 HAuCl_4 (金黃外觀) 和 Citric acid 溶液(透明外觀)



圖二 奈米金溶液(均勻酒紅色)

二、 探討 AuNPs 基本性質

(一) 實驗二、探討以不同溫度合成 AuNPs

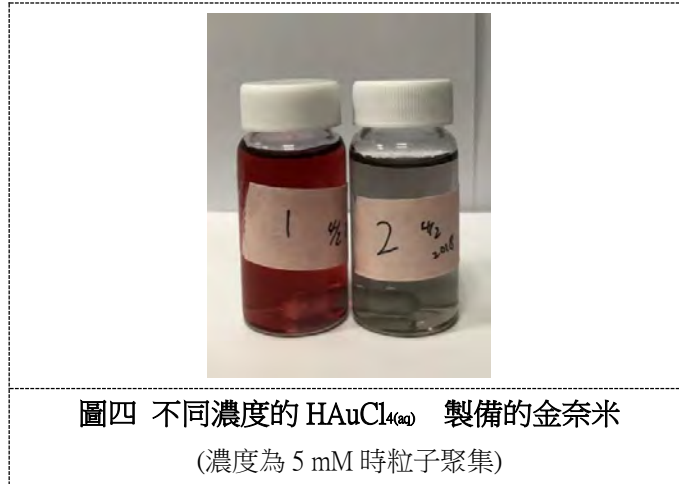
由圖三結果顯示，從溶液顏色可明顯看出，冰浴中製備的奈米金溶液(3 號)較常溫中製備的奈米金溶液(1 號)偏向紫紅色，但溶液皆無沉澱及聚集物，就巨觀而言，奈米粒子皆在溶液中均勻分布。



圖三 不同的溫度製備的金奈米都呈現均勻酒紅色

(二) 實驗三、探討以不同濃度的 $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ 合成 AuNPs

由圖四結果顯示，從溶液顏色可明顯看出，由 5 mM 的 $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ (2 號) 偏向灰濁色，雖溶液無沉澱及聚集物，此實驗沒有成功置備出金奈米溶液，初步推測此條件所製備之 AuNPs 粒徑偏大。



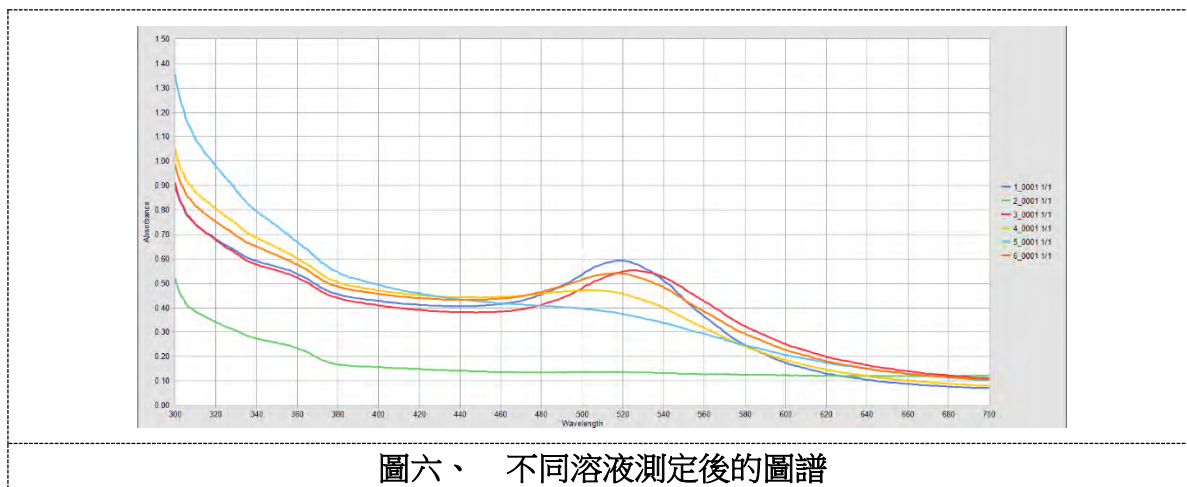
(三) 實驗四、探討以不同界面活性劑合成 AuNPs

由圖五結果顯示，從溶液顏色可明顯看出，由檸檬酸(1 號)、吐溫 20 (4 號)、吐溫 80 (5 號)、十二烷基硫酸鈉 (6 號) 所置備出的奈米金溶液皆偏紅色，其中，以吐溫 20 (4 號) 這組實驗條件，變色反應最快。



(四) 實驗五、使用 ELISA Reader 作為 AuNPs 合成及波長鑑定

由圖六及表一結果顯示，所製備成功之奈米金溶液，其吸光波長落在 500-530 nm 間，此結果與過去文獻所顯示奈米金吸光波長相符合。



圖六、 不同溶液測定後的圖譜

表一、 不同溶液測定後的波長

	波長(nm)
1(檸檬酸、10 mM HAuCl ₄)	519
2(檸檬酸、5 mM HAuCl ₄)	無明顯波峰
3(檸檬酸、10 mM HAuCl ₄ 冰浴)	525
4(吐溫 20)	502
5(吐溫 80)	無明顯波峰
6(十二烷基硫酸鈉)	516

(五)實驗六、使用粒徑與界面電位分析儀分析 AuNPs，評估不同條件對粒徑和電價之影響

1. 粒徑(Size)分析結果:

由表二可看出不同實驗條件所製備奈米金溶液之平均粒徑有所不同，其中以有加入界面活性劑之組別可合成之 AuNPs 粒徑可小於 20 nm，其中以吐溫 20 最小，其次是吐溫 80 及十二烷基硫酸鈉，因此，藉由本實驗可以發現一種簡易及新穎 AuNPs 之合成方法，可藉由加入日常生活常見之界面活性劑來取代化學試劑，符合本研究想達到綠色化學及友善環境之核心理念及研究目的。

表二、 不同實驗條件所製備奈米金溶液之平均粒徑

	size 1	size 2	size 3	average (nm)
1 (檸檬酸、10 mM HAuCl ₄)	72.38	81.9	66.8	73.69
2 (檸檬酸、5 mM HAuCl ₄)	218	246	244	236
3 (檸檬酸、10 mM HAuCl ₄ 冰浴)	48.65	53.63	52.99	51.76
4 (吐溫 20)	7.43	7.43	7.38	7.41
5 (吐溫 80)	8.93	9.06	9.05	9.01
6 (十二烷基硫酸鈉)	11.20	11.43	19.62	14.08

2. 界面電位(Zeta potential) 分析結果:

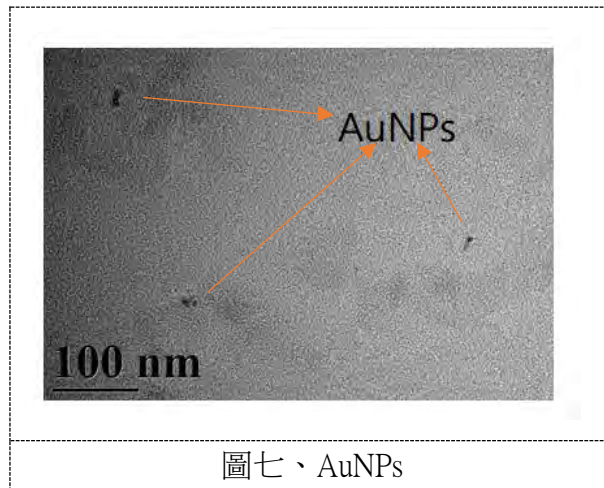
由表三可看出不同實驗條件所製備奈米金溶液，其平均界面電位皆帶負電，有助於加強奈米金溶液之安定性。

表三、 不同實驗條件所製備奈米金溶液之平均界面電位

	zeta 1	zeta 2	zeta 3	Average (mV)
1 (檸檬酸、10 mM HAuCl ₄)	-11.5	-9.1	-5.9	-8.85
2 (檸檬酸、5 mM HAuCl ₄)	-34.7	-35.9	-37	-35.87
3 (檸檬酸、10 mM HAuCl ₄ 冰浴)	-16.4	-16.4	-15.1	-15.97
4(吐溫 20)	-7.2	-7.92	-5.9	-7.02
5 (吐溫 80)	-0.68	-0.45	-1.14	-0.76
6 (十二烷基硫酸鈉)	-14.6	-26.7	-46.4	-29.23

(六)實驗七、TEM 攝像

由圖七結果顯示，所製備成功之奈米金溶液，其大小小於 20 nm。



圖七、AuNPs

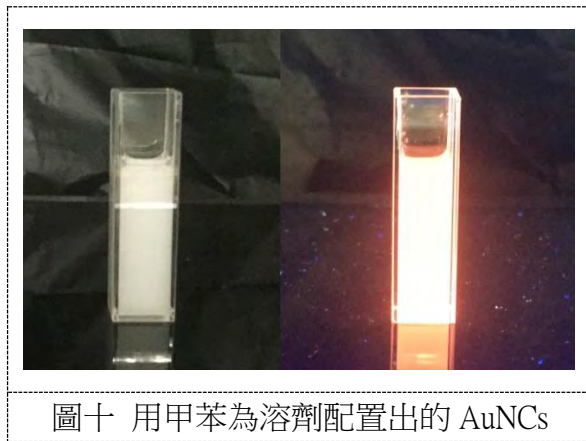
(七)實驗八、AuNCs 之合成



圖八 AuNCs 製備過程

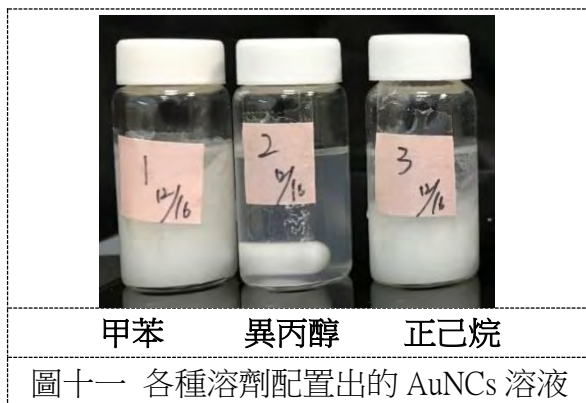


圖九 AuNCs 製備過程



圖十 用甲苯為溶劑配置出的 AuNCs

(八)實驗九、探討以替代溶劑合成 AuNCs



甲苯 異丙醇 正己烷

圖十一 各種溶劑配置出的 AuNCs 溶液



圖十二

用甲苯為溶劑配置出的 AuNCs



圖十三

用異丙醇為溶劑配置出的 AuNCs



圖十四

用正己烷為溶劑配置出 AuNCs

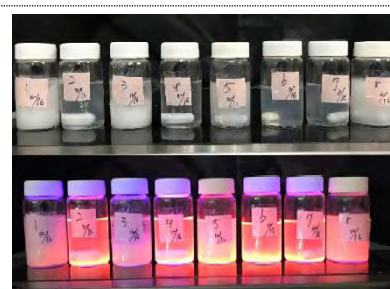
(九)實驗十、探討不同合成條件合成 AuNCs



圖十五 不同條件下製備過程
(金離子濃度、酸鹼度、溫度)



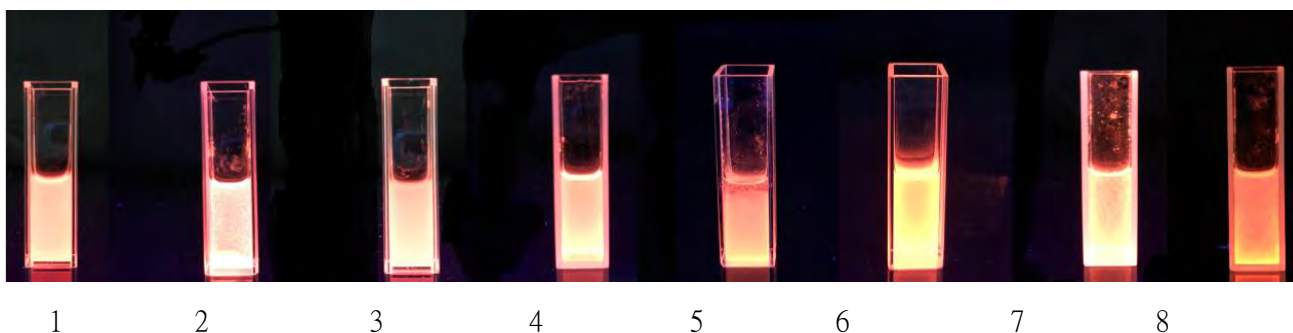
圖十六 原溶液酸鹼度
(大約在 pH 5)



圖十七
不同光源下觀察的溶液外觀

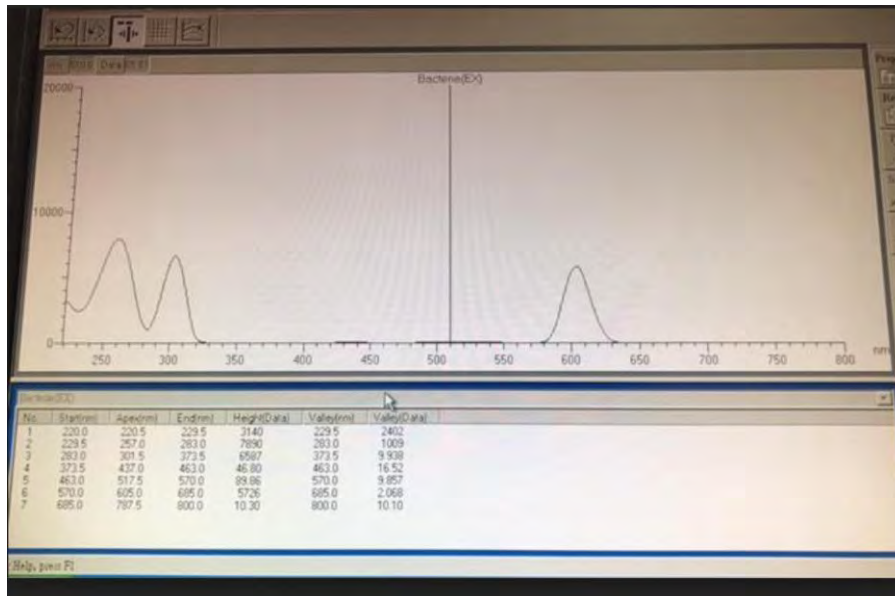
(十)實驗十一、在紫外燈下觀察其色澤

NO.	Parameter								
	Solvent Effect			HAuCl ₄ (2 mL)			NaOH add	NaBH ₄ (dropwise)	4°C
	Toluene	2-Propanol	Hexane	2 mM	5 mM	10 mM			
1	●				●		●	●	
2		●			●		●	●	
3			●		●		●	●	
4		●		●			●	●	
5		●				●	●	●	
6		●			●		●	●	
7		●			●		●	●	
8		●			●		●	●	●



圖十八 紫外燈下之全部溶液外觀

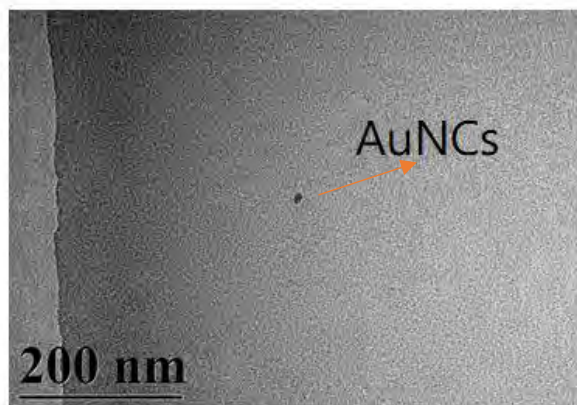
(十一)實驗十二、用螢光光譜儀測量



圖十九 波長圖(以5號溶液 2-Propanol 配置的圖示)

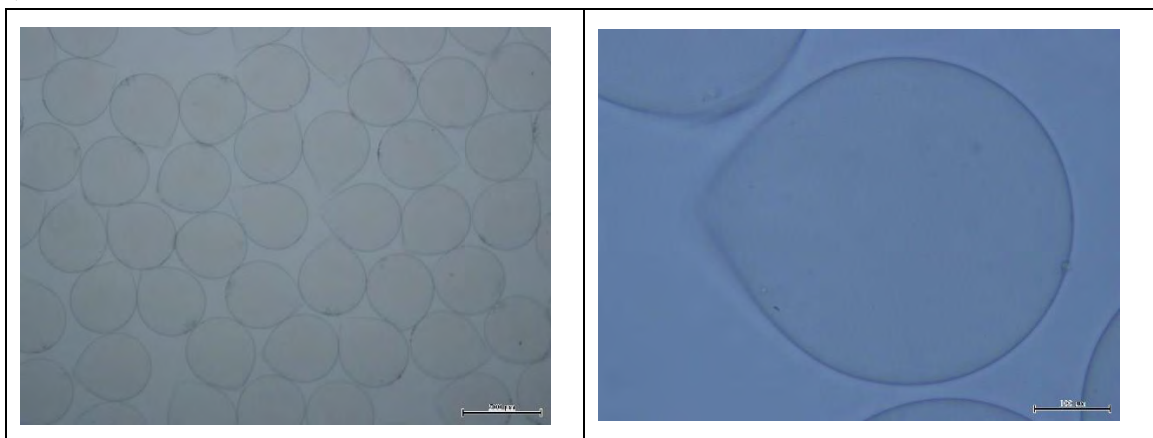
1. 探討溶劑(NaBH4)對金奈米粒子發光合成的影響																			
Parameter																			
NO.	Solvent Effect	Haxane	HAuCl4 (2 ml)	5 ml	10 ml	NaOH add	NaBH4 (dropwise)	4 °C	Excitation λ -1	intensity	Emission λ -1	intensity	量子效率	Excitation λ -2	intensity	Emission λ -2	intensity	量子效率	
1	●		●			●	●		300	8272	604.5	7157	0.380520793	299.5	5279	684	3819	0.72943247	
2		●	●	●	●	●	●		300	4085	606	1914	0.46854345	299.5	4966	606	3396	0.68835018	
3			●			●	●		300	5939	605.5	5510	0.92776562	300.5	7111	604	5331	0.74988359	
2. 探討金離子(HAuCl4)對金奈米粒子合成的影響																			
Parameter																			
NO.	Solvent Effect	Haxane	HAuCl4 (2 ml)	2 ml	5 ml	10 ml	NaOH add	NaBH4 (dropwise)	4 °C	Excitation λ -1	intensity	Emission λ -1	intensity	量子效率	Excitation λ -2	intensity	Emission λ -2	intensity	量子效率
2			●				●	●	300	4085	606	1914	0.46854345	299.5	4966	606	3396	0.68835018	
4		●		●			●	●	300.5	7742	605.5	5330	0.68884526	300.5	6698	605	4710	0.7319498	
5			●			●	●	●	300	8949	605	5726	0.64096547	299.5	5456	604.5	3012	0.55205279	
3. 探討鹼性(NaOH)對金奈米粒子合成的影響																			
Parameter																			
NO.	Solvent Effect	Haxane	HAuCl4 (2 ml)	2 ml	5 ml	10 ml	NaOH add	NaBH4 (dropwise)	4 °C	Excitation λ -1	intensity	Emission λ -1	intensity	量子效率	Excitation λ -2	intensity	Emission λ -2	intensity	量子效率
2			●				●	●	300	4085	606	1914	0.46854345	299.5	4966	606	3396	0.68835018	
6			●			●	●	●	301	6104	605	4089	0.65988859	300	4109	602.5	2588	0.62838944	
4. 探討還原劑(NaBH4)對金奈米粒子合成的影響																			
Parameter																			
NO.	Solvent Effect	Haxane	HAuCl4 (2 ml)	2 ml	5 ml	10 ml	NaOH add	NaBH4 (dropwise)	4 °C	Excitation λ -1	intensity	Emission λ -1	intensity	量子效率	Excitation λ -2	intensity	Emission λ -2	intensity	量子效率
2			●				●	●	300	4085	606	1914	0.46854345	299.5	4966	606	3396	0.68835018	
7			●			●	●	●	300.5	5795	605	2343	0.40431406	300	3943	605.5	1990	0.50469186	
5. 探討冰浴(4 °C)對金奈米粒子合成的影響																			
Parameter																			
NO.	Solvent Effect	Haxane	HAuCl4 (2 ml)	2 ml	5 ml	10 ml	NaOH add	NaBH4 (dropwise)	4 °C	Excitation λ -1	intensity	Emission λ -1	intensity	量子效率	Excitation λ -2	intensity	Emission λ -2	intensity	量子效率
2			●				●	●	300	4085	606	1914	0.46854345	299.5	4966	606	3396	0.68835018	
8			●			●	●	●	300.5	3612	606.5	1354	0.37486157	299.5	7573	605.5	5319	0.70236366	

(十一)實驗十三、TEM 攝像

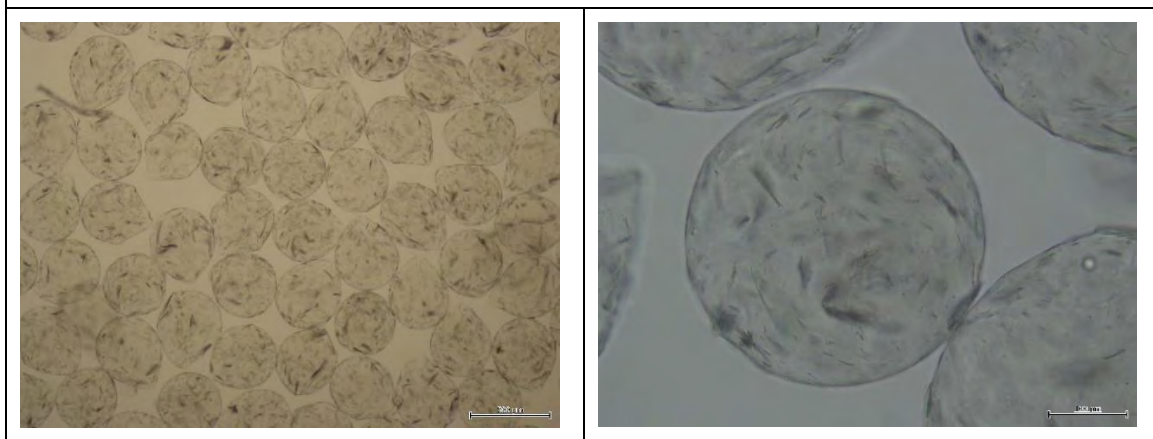


圖二十、AuNCs

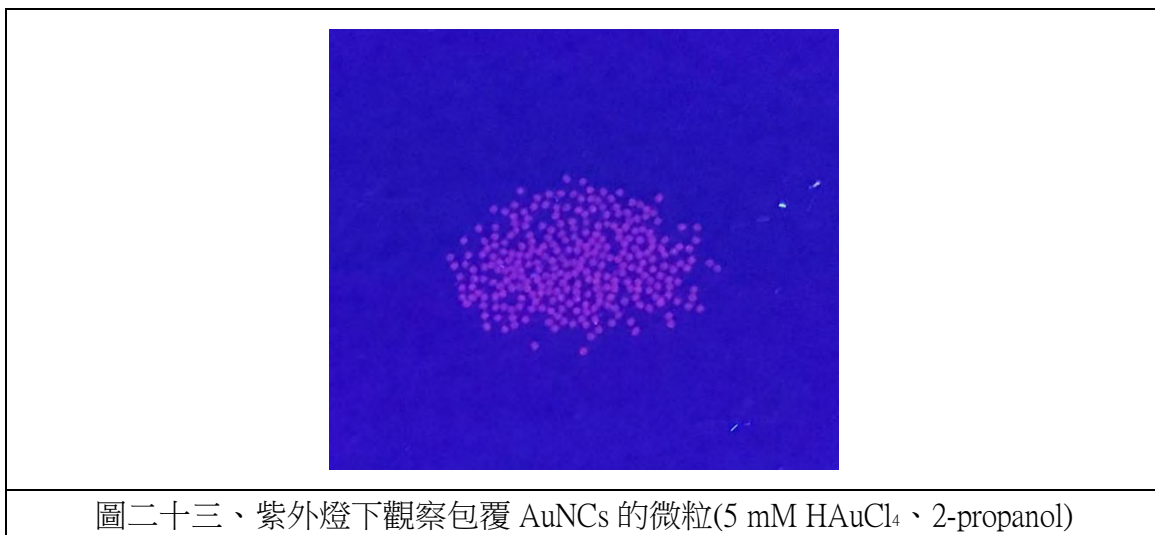
(十一)實驗十四、含 AuNCs 之海藻酸鈉微球製作



圖二十一、包覆 AuNPs 的微粒(10 mM H_{AuCl}₄、Citric)



圖二十二、包覆 AuNCs 的微粒(5 mM H_{AuCl}₄、2-propanol)



陸、 討論

一、奈米金粒子的合成

1. AuNPs 之合成

一般製備奈米金粒子的方法多用檸檬酸鈉與四氯金酸反應時，要持續均勻加熱及攪拌以使粒徑均一。本實驗捨棄加熱方式，運用 NaBH₄ 為還原劑成功在常溫下製備奈米金粒子。此合成方法為化學還原法且實驗步驟較為簡易。經實驗結果奈米金溶液為酒紅色，和文獻資料相符。藉由本實驗可以發現一種簡易及新穎 AuNPs 之合成方法，可藉由加入日常生活常見之界面活性劑來取代化學試劑，符合本研究想達到綠色化學及友善環境之核心理念及研究目的。

二、探討 AuNPs 基本性質

1. 探討以溫度合成奈米金粒子:

不同的溫度，經實驗結果可知，產生不同粒徑的奈米金粒子，溶液顏色皆偏紅色。

2. 探討以不同金鹽濃度合成奈米金粒子

金鹽濃度較小的無法成功合成奈米金粒子，呈現灰濁色，且粒徑超過奈米尺度。

3. 探討以不同界面活性劑合成奈米金粒子:

不同的介面活性劑，安定性不同，經實驗結果可知，產生不同粒徑的奈米金粒子，溶液顏色皆偏紅色。吐溫 20 為水溶性，吐溫 80 為油溶性，而在碳數的部分較吐溫 20，因此粒徑有差異。

4. Elisa Reader:

由文獻發現奈米金粒子溶液的吸收波長高峰通常在 500-550 nm 間，實驗落點和文獻大多相仿。

5. 用粒徑與界面電位分析儀分析 AuNPs，不同條件對粒徑和電價之影響:

- (1) 由奈米粒徑實驗數據中，在 100 nm 以下的 1 號(檸檬酸、10 mM HAuCl₄)、3 號(檸檬酸、10 mM HAuCl₄冰浴)、4 號(吐溫 20)、5 號(吐溫 80)、6 號(十二烷基硫酸鈉)全符合，屬於奈米材料。以 AuNPs 溶液來看，粒徑大小與條件的不同有關。
- (2) 以 AuNPs 溶液來看，都帶有負電，單就十二烷基硫酸鈉來看帶正電，而檸檬酸帶負電，但結果調配出的金奈米溶液，卻都是帶負電，則可知 Au³⁺得電子能力極強。

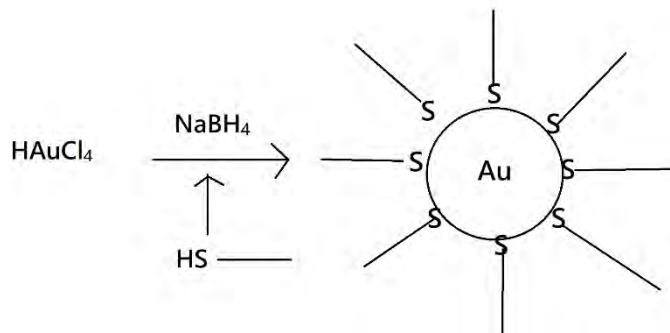
2. TEM 攝像

由 TEM 攝像可得知製備的粒子大小和粒徑檢測儀的結果相同。

三、AuNCs 的合成

1. AuNCs 之合成

在過去的文獻中 AuNCs 的製備因為其多步驟的製備方法而變得複雜且花時間，然而本實驗所採用的一鍋合成法將 MUA 溶於有機溶劑中，因為 MUA 在水中溶解度小，再加入四氯金酸使 Au³⁺和 MUA 結合，過程中金離子表面接上硫基，加入一些鹼使 MUA 的溶解度更大，最後加入還原劑 NaBH₄將金離子還原，得到 AuNCs。此方法和過去用 MUA 來蝕刻奈米金粒子進而得到 AuNCs 有相當大的不同，本實驗之製備方法更為直接且簡便。



圖二十二 製備簡圖

2. 在紫外燈下觀察其色澤

在紫外下皆呈現紅色螢光之樣態，可初步判斷有成功合成 AuNCs。

3. 用螢光光譜儀測量

(1) 探討以替代溶劑合成 AuNCs

所找到的資料中多使用甲苯作為溶劑，為其毒性及考慮到安全性，因此嘗試改用異丙醇和正己烷做實驗，製備的溶劑接在紫外燈下發出紅螢光，在日光燈下則呈現白色混濁色。確定其替代溶劑可產生螢光後，便選用由異丙醇所製備的 AuNCs 之實驗條件做進一步探討。其中己烷，甲苯為非極性溶液，而異丙醇為極性溶液，由實驗可得異丙醇的量子效率都在平均值之上，由此可知將溶劑改成較為安全無毒的異丙醇合成製備出的 AuNCs 是成功的，由下表得知，因奈米粒子粒徑愈小，表面原子所佔比率較高，可得較高量子效率之 AuNCs。此處量子效率取吸收波長和激發波長的強度比值。

奈米粒子的 直徑 (nm)	金 (Au)	
	粒子中的原子數	表面原子所佔比率 (%)
1	30	99
2	250	64
5	4,000	25
10	30,000	13
20	250,000	6

圖二十三、奈米粒子比例圖

(2) 探討不同合成條件合成 AuNCs

以實驗數據來看吸收光譜都大約在 300 nm，而激發光譜則在 605 nm，金鹽濃度、有無還原劑、酸鹼值都對於 AuNCs 的量子效率影響不大，初步研判這些變因影響的是粒徑大小的不同，顯示了此製備方法所製備的 AuNCs 的實驗製備成功率及方法穩定度極高。

4. TEM 攝像

由 TEM 攝像可得知製備的粒子大小和文獻的結果相同。

六、 延伸應用(未來朝作為作為藥物在細胞或動物體內之影像追蹤系統等)

1. 含 AuNCs 之海藻酸鈉微球製作

由於 AuNCs 以硫基修飾，具有毒性，細胞相容性極低，之前將濃度稀釋到百億倍丟入細胞中造成細胞死亡，因此運用 Alginate 將其包覆住，類似保護膜的概念，同時保有螢光的特性，以及囊括較多 AuNCs 在小微粒中，以利之後在細胞上的實際運用。
而 AuNPs 也是將金奈米粒子包覆在微粒中。

柒、 結論

- 一、奈米金粒子溶液的配置，在配置不同界面活性劑時，都有成功呈現出酒紅色。
- 二、用不同溶劑做界面活性劑合成奈米金粒子，合成出的奈米金粒子粒徑不同，所以 AuNPs 溶液粒徑大小與界面活性劑有關。
- 三、常溫下成功製備出 AuNPs 的簡易合成法。
- 四、用異丙醇取代較有毒性的有機溶液也能成功合成出 AuNCs，且其發光量子效率亦佳。
- 五、將各式變因合成出的 AuNCs 之量子效率並沒有落差很大，代表其製備方法成功率極高。
- 六、成功製備出較省時、步驟較少的 AuNCs 製備方法，且符合綠色化學原則，同時也能得到不錯的發光量子效率。
- 七、成功製成低毒性、易控制的微粒包覆 AuNPs、AuNCs

捌、 參考資料

1. Chang, H., Chang, Y., Fan, N., & Ho, J. A. (2014). Facile Preparation of High-Quantum-Yield Gold Nanoclusters: Application to Probing Mercuric Ions and Biothiols. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(21), 18824-18831. doi:10.1021/am504546f
2. Bao, Y., Zhong, C., Vu, D. M., Temirov, J. P., Dyer, R. B., & Martinez, J. S. (2007). Nanoparticle-Free Synthesis of Fluorescent Gold Nanoclusters at Physiological Temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(33), 12194-12198. doi:10.1021/jp071727d
3. Lai, S., Chen, W., Wang, C., Chen, H., Chen, S., Chien, C., Margaritondo, G. (2011). One-Pot Tuning of Au Nucleation and Growth: From Nanoclusters to Nanoparticles. *Langmuir*, 27(13), 8424-8429. doi:10.1021/la200861e
4. Chen, L., Wang, C., Yuan, Z., & Chang, H. (2014). Fluorescent Gold Nanoclusters: Recent Advances in Sensing and Imaging. *Analytical Chemistry*, 87(1), 216-229. doi:10.1021/ac503636j
5. 陳秀娘、陳文貴、林孟姿、陳怡樺 (2009)。金奈米粒子的合成與其光譜特性。明新學報，35(1)，119-134。
6. Ahmad, T. (2014). Reviewing the tannic acid mediated synthesis of metal nanoparticles. *Journal of Nanotechnology*. 954206-954217.
7. Mallikarjuna N. Nadagouda,&Nidhi Iyanna,& Jacob Lalley,& Changseok Han,&Dionysios D. Dionysiou,& and Rajender S. Varma* (2014). Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles Using Antioxidants from Blackberry, Blueberry, Pomegranate, and Turmeric Extracts. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*. 2, 1717-1723.

玖、 後續實驗設計及應用

1. 本研究已順利發展出簡易而且能置備出具高安定性的奈米金粒子及奈米金團簇的合成法。
2. 確認其奈米金經由海藻酸鈉包覆後在細胞中若不影響到細胞活性，將置備成為多功能性藥物載體兼具細胞標靶、追蹤及治療功能，朝精準醫療領域發展。

【評語】 050211

學生於室溫下製備金奈米粒子並無創新性，粒子的大小分佈及形狀也沒鑑定。奈米金團簇的製備部份較為有趣，也確實看見螢光現象，但缺乏對與之前合成方法作進一步的比較以說明其實驗方法有獨特性，也沒對其發光波長進行分析。

壹 研究動機

1. 初試身手啟發對於奈米世界探究的興趣:

奈米在當代科學中扮演著重要角色，我們團隊從國中開始就致力於探索奈米，並從研究金奈體驗到實作的樂趣。

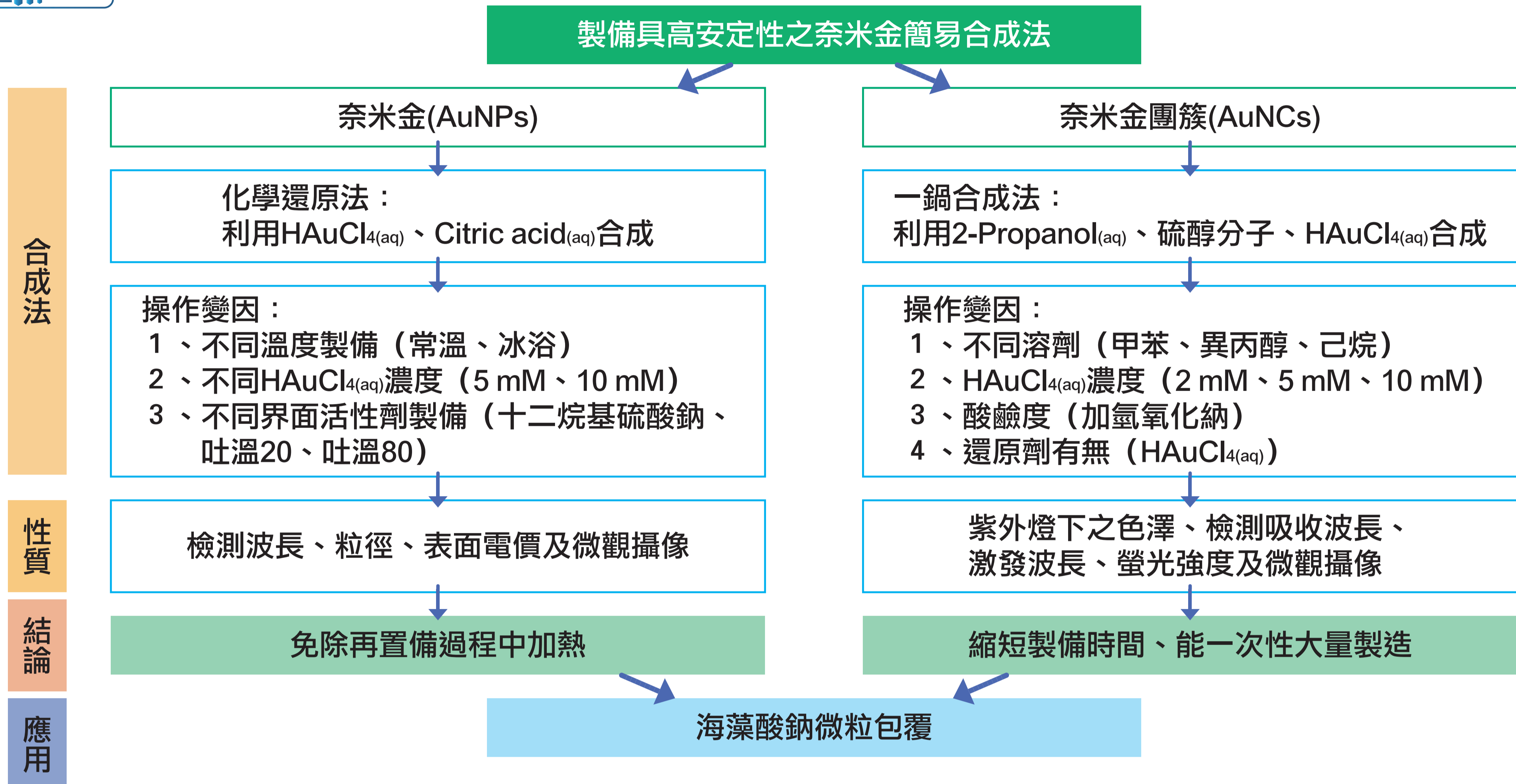
2. 基礎化學課程發現「團簇(cluster)」之動人的螢光:

我們團隊更深入搜尋認識到「團簇(cluster)」，一顆顆原子聚集成奈米大小的雲，微小卻在紫外光下呈現出螢光，但看了許多文獻發現其合成法過程繁瑣困難，因此決議試著改良朝一鍋式合成法，以達到省時及減少步驟之目的。另外，本研究也檢測金奈米團簇之物化性質，與金奈米粒子互相比較，期望藉由這些實驗深入奈米的世界，激發出創新的思維。

貳 研究目的

1. 改良傳統化學合成方法配製金奈米粒子及團簇溶液。
2. 探討不同界面活性劑來製備金奈米粒子及團簇溶液，並探討其光學特性(波長、顏色)。
3. 利用儀器判定金奈米粒子及團簇溶液之波長、粒徑、表面電性及表面型態。
4. 利用不同條件製備(溶劑、濃度、酸鹼)等，調控及簡化金奈米粒子合成方法。
5. 觀察及製備溶液在紫外燈下其顏色光澤及表面型態。
6. 發展出具實際運用價值的應用基礎，如藥物在細胞或動物體內之影像追蹤系統等。

參 實驗架構

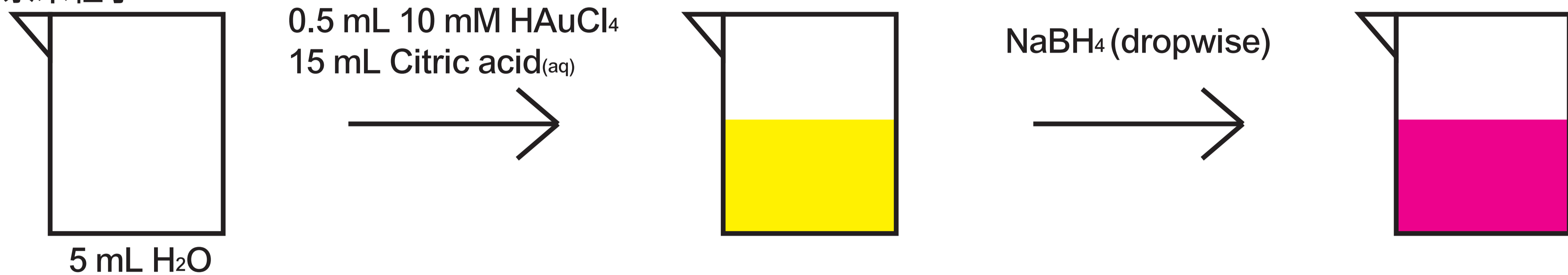


肆 研究藥品及器材

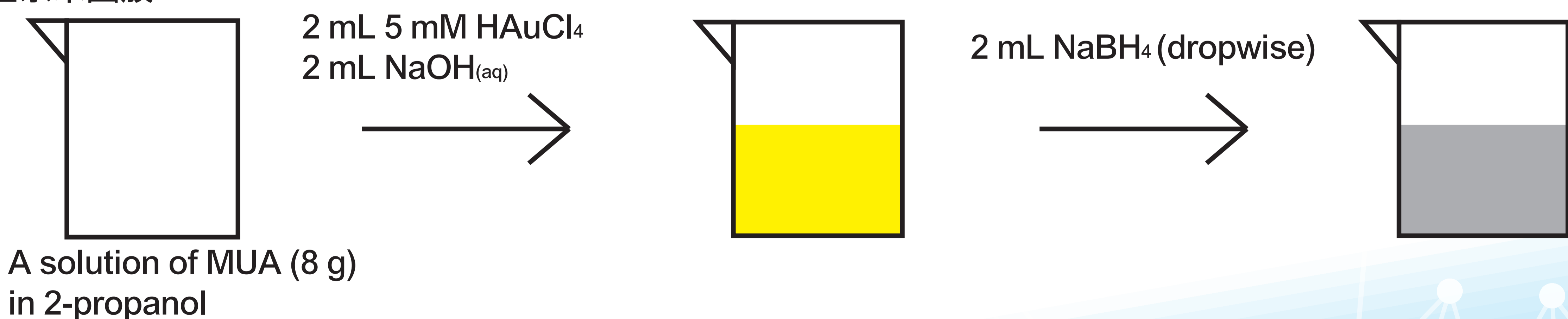
器材設備	微量滴管、微量吸管頭、塑膠比色槽、量筒、雷射筆、血清瓶50 mL、量筒15 mL、試管、刮勺、磁石攪拌子、試管架、滴管、手套、電磁加熱攪拌器、分光光度計、粒徑與介面電位分析儀、96孔檢測盤、相機、Elisa Reader、螢光光譜儀、小畫家、電腦、冰塊、石英管、紫外燈、TEM
藥品	HAuCl ₄ 、Citric acid、去離子水、NaBH ₄ 、甲苯(C ₇ H ₈)、己烷(C ₆ H ₁₄)、異丙醇(C ₃ H ₈ O)、氫氧化鈉(NaOH)、11-巰基十一烷酸(MUA)、十二烷基硫酸鈉、吐溫20、吐溫80、去離子水

伍 實驗方法

1. 金奈米粒子



2. 金奈米團簇



陸 實驗結果與討論

(一) 奈米金粒子的合成

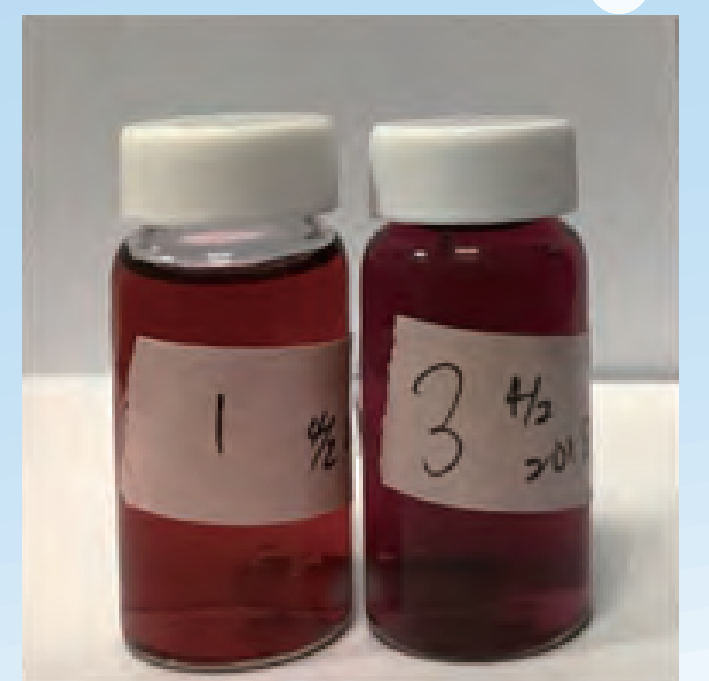
主要以0.5 mL 10 mM的HAuCl₄溶液。和15 mL的 Citric acid溶液配置出的奈米金溶液，外觀為均勻的酒紅色，表示粒子平均分布。本實驗捨棄加熱方式，運用NaBH₄ 為還原劑成功在常溫下製備奈米金粒子。此合成方法為化學還原法且實驗步驟較為簡易。經實驗結果奈米金溶液為酒紅色，和文獻資料相符。



圖一 奈米金溶液(均勻酒紅色)

(二) 探討以不同溫度合成金奈米粒子

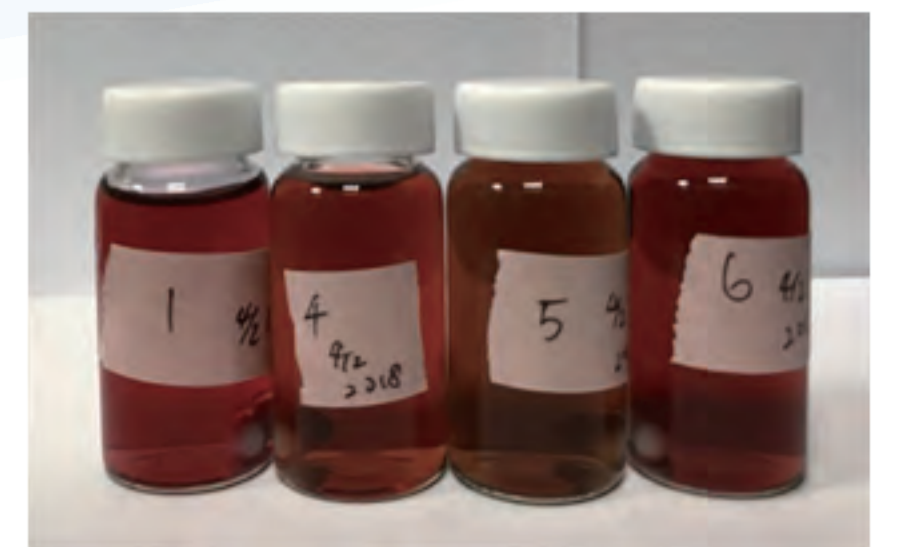
從顏色可以看出冰浴中製備的奈米金溶液(3號)較常溫25度中製備的奈米金溶液(1號)偏向紫紅色，但就巨觀來說清奈米皆在溶液中均勻分布。不同的溫度，經實驗結果可知，產生不同粒徑的奈米金粒子，溶液顏色皆偏紅色。



圖二 不同的溫度製備的金奈米都呈現均勻酒紅色

(三) 探討以不同界面活性劑合成金奈米粒子

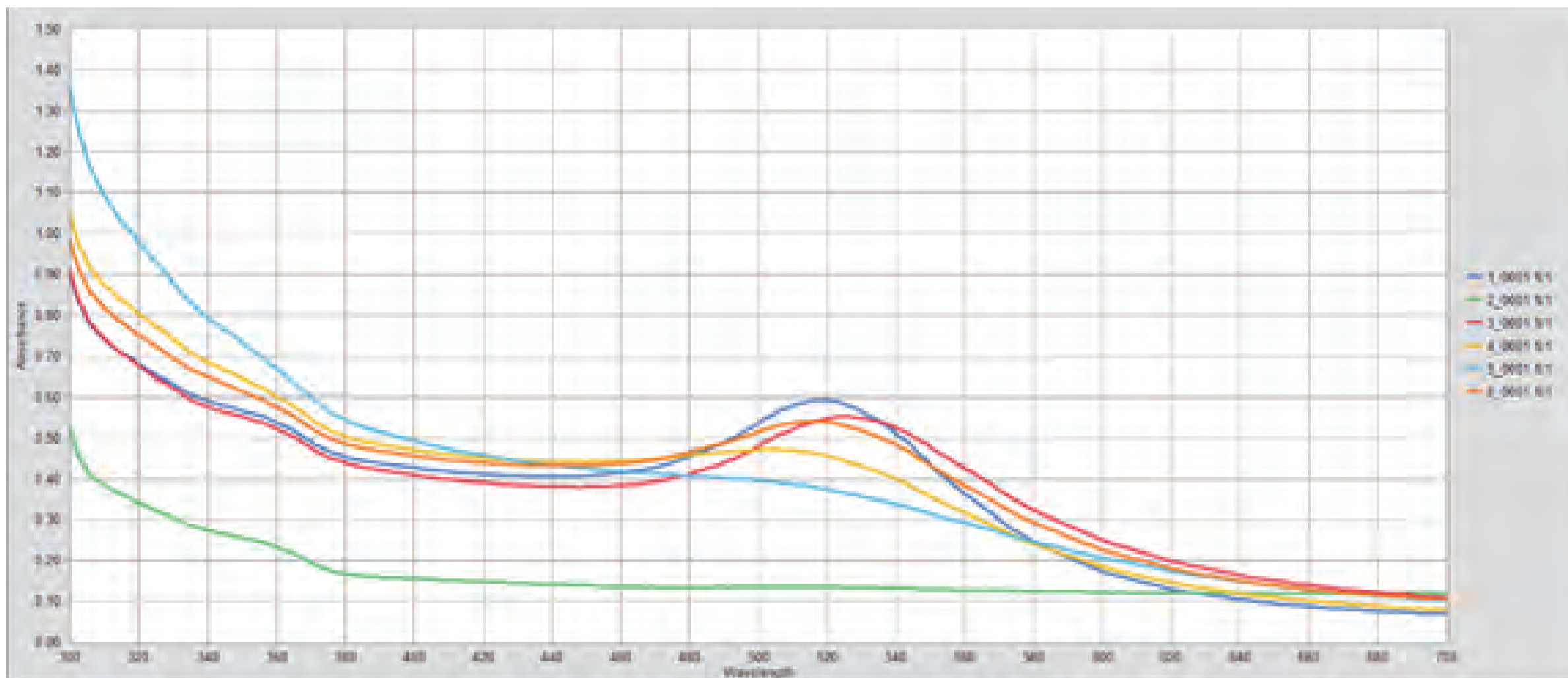
從顏色上來看，初步代表成功製備，檸檬酸(1號)、吐溫20(4號)、吐溫80(5號)、十二烷基硫酸鈉(6號)所置備出的奈米金溶液皆偏紅色，而實驗過程中吐溫20(4號)變色反應最快。不同的界面活性劑，安定性不同，經實驗結果可知，產生不同粒徑的奈米金粒子，溶液顏色皆偏紅色。吐溫20為水溶性，吐溫80為油溶性，但在粒徑部分相差不大。



圖三 不同界面活性劑製備的金奈米(皆偏紅色)

(四) Elisa Reader

由文獻發現奈米金粒子溶液的吸收波長高峰通常在500-550 nm間，實驗落點和文獻相仿，除了2號(檸檬酸、5 mM H₂AuCl₄)和5號(吐溫80)所合成的溶液不符。



	波長(nm)
1(檸檬酸、10 mM H ₂ AuCl ₄)	519
2(檸檬酸、5 mM H ₂ AuCl ₄)	無明顯波峰
3(檸檬酸、10 mM H ₂ AuCl ₄ 冰浴)	525
4(吐溫20)	502
5(吐溫80)	無明顯波峰
6(十二烷基硫酸鈉)	516

(五) 用粒徑與界面電位分析儀分析看金奈米粒子，不同條件對粒徑和電價之影響

1. Size

由奈米粒徑實驗數據中，在100 nm以下的1號(檸檬酸、10 mM H₂AuCl₄)、3號(檸檬酸、10 mM H₂AuCl₄冰浴)、4號(吐溫20)、5號(吐溫80)、6號(十二烷基硫酸鈉)全符合，屬於奈米材料。

	size 1	size 2	size 3	average (nm)
1(檸檬酸、10 mM H ₂ AuCl ₄)	72.38	81.9	66.8	73.69
2(檸檬酸、5 mM H ₂ AuCl ₄)	218	246	244	236
3(檸檬酸、10 mM H ₂ AuCl ₄ 冰浴)	48.65	53.63	52.99	51.75
4(吐溫20)	7.426	7.425	7.38	7.41
5(吐溫80)	8.927	9.061	9.046	9.01
6(十二烷基硫酸鈉)	11.2	11.43	19.62	14.08

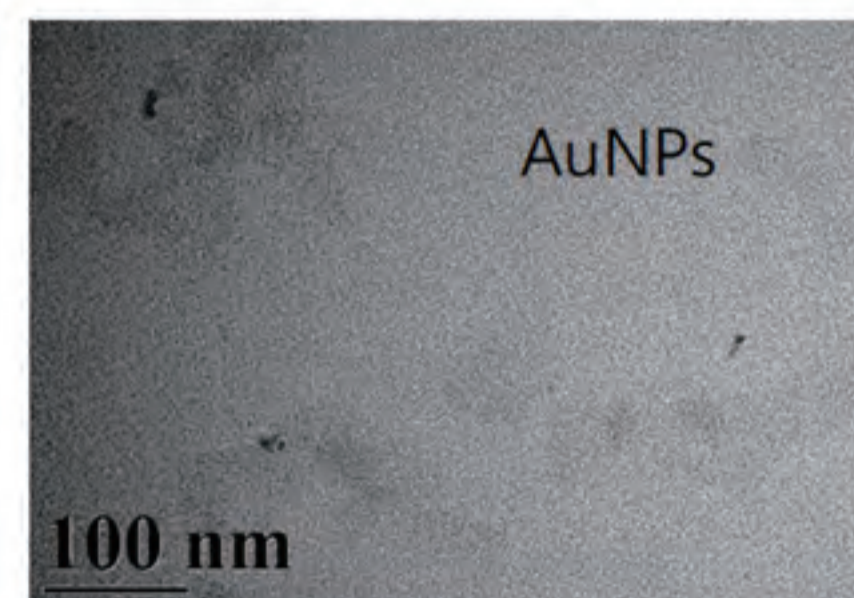
2. Zeta

以金奈米粒子溶液來看，粒徑大小與條件的不同有關。以金奈米粒子溶液來看，都帶有負電，單就十二烷基硫酸鈉來看帶正電，而檸檬酸帶負電，但結果調配出的金奈米溶液，卻都帶負電，則可知不同的界面活性劑影響的範圍有限。

	zeta 1	zeta 2	zeta 3	average (mv)
1(檸檬酸、10 mM H ₂ AuCl ₄)	-11.5	-9.1	-5.94	-8.84
2(檸檬酸、5 mM H ₂ AuCl ₄)	-34.7	-35.9	-37	-35.86
3(檸檬酸、10 mM H ₂ AuCl ₄ 冰浴)	-16.4	-16.4	-15.1	-15.96
4(吐溫20)	-7.2	-7.92	-5.95	-7.02
5(吐溫80)	-0.676	-0.451	-1.14	-0.75
6(十二烷基硫酸鈉)	-14.6	-26.7	-46.4	-29.23

(六) TEM攝像

由TEM攝像可得知製備的粒子大小和粒徑檢測儀的結果相同。



圖四、AuNPs

(七) 金奈米團簇之合成

用甲苯為溶劑配置出的奈米金團簇，在邊光下呈現白濁色，而在紫外燈下發出紅色螢光。本實驗所採用的一鍋合成法將MUA溶於有機溶劑中，因為MUA在水中溶解度小，再加入四氯金酸使Au³⁺和MUA結合，過程中金離子表面接上巖基，加入一些鹼使MUA的溶解度更大，最後加入還原劑NaBH₄將金離子還原，得到奈米金團簇，此方法和過去用MUA來蝕刻奈米金粒子進而得到奈米金團簇有相當大的不同，本實驗之製備方法更為直接且簡便。



圖五 用甲苯為溶劑配置出的AuNCs

(八) 探討以替代溶劑合成奈米金團簇



圖六 用甲苯為溶劑配置出的AuNCs



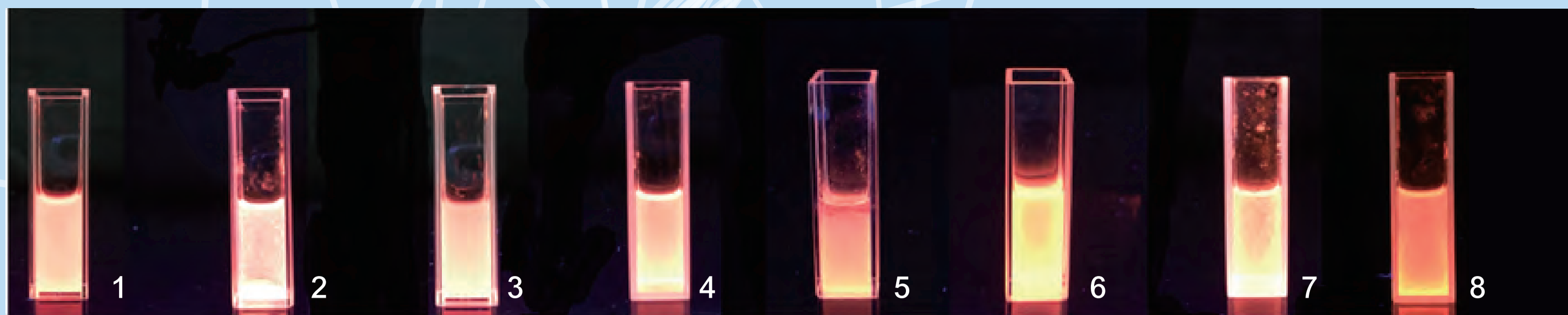
圖七 用異丙醇為溶劑配置出的AuNCs



圖八 用正己烷為溶劑配置出AuNCs

(九) 探討不同合成條件合成奈米金團簇

NO.	Parameter								
	Solvent Effect			H ₂ AuCl ₄ (2 mL)			NaOH add	NaBH ₄ (dropwise)	4°C
Toluene	2-Propanol	Hexane	2 mM	5 mM	10 mM				
1	●				●		●	●	
2		●			●		●	●	
3			●		●		●	●	
4		●		●			●	●	
5		●				●	●	●	
6		●			●		●	●	
7		●			●		●	●	
8		●			●		●	●	●



1. 溶劑不同

所找到的資料中多使用甲苯作為溶劑，為其毒性及考慮到安全性，因此嘗試改用異丙醇和正己烷做實驗，製備的溶劑接在紫外燈下發出紅螢光，在日光燈下則呈現白色混濁色。由此可知將溶劑改成較為安全無毒的異丙醇合成製備出的奈米金團簇是成功的，因奈米粒子粒徑愈小，表面原子所佔比率較高，可得較高量子效率之奈米金團簇。

	Response									
	Excitation λ -1		Excitation λ -1		量子效率	Excitation λ -1		Excitation λ -1		量子效率
	nm	intensity	nm	intensity		nm	intensity	nm	intensity	
1	300	8272	604.5	7157	0.86520793	299.5	5279	684	3819	0.72343247
2	300	4085	606	1914	0.46854345	299.5	4966	606	3396	0.68385018
3	300	5939	605.5	5510	0.92776562	300.5	7111	604	5331	0.74968359

2. 金鹽濃度不同

	Response									
	Excitation λ -1		Excitation λ -1		量子效率	Excitation λ -1		Excitation λ -1		量子效率
	nm	intensity	nm	intensity		nm	intensity	nm	intensity	
2	300	4085	606	1914	0.49854345	299.5	4966	606	3396	0.68385018
4	300.5	7742	605.5	5330	0.6884526	300.5	6698	605	4710	0.7319498
5	300	8949	605	5726	0.64096547	299.5	5456	604.5	3012	0.55205279

3. 酸鹼度影響

	Response									
	Excitation λ -1		Excitation λ -1		量子效率	Excitation λ -1		Excitation λ -1		量子效率
	nm	intensity	nm	intensity		nm	intensity	nm	intensity	
2	300	4085	606	1914	0.46854345	299.5	4996	606	3396	0.68385018
6	301	6104	605	4089	0.6698886	300	4109	602.2	2588	0.62983694

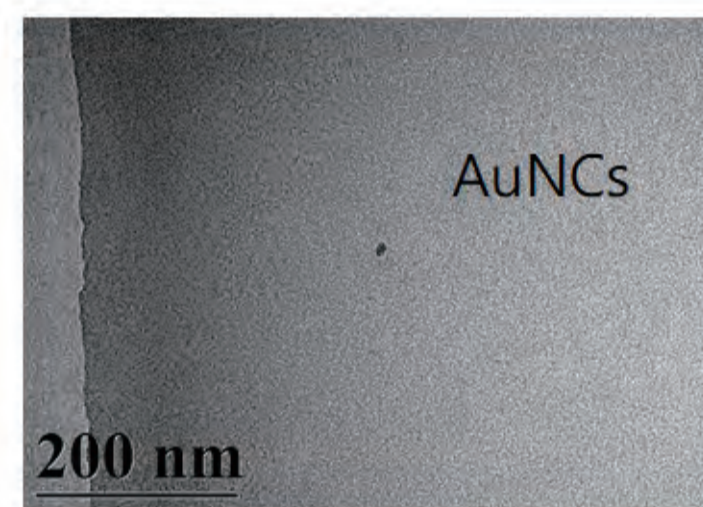
4. 還原劑影響

	Response									
	Excitation λ -1		Excitation λ -1		量子效率	Excitation λ -1		Excitation λ -1		量子效率
	nm	intensity	nm	intensity		nm	intensity	nm	intensity	
2	300	4085	606	1914	0.46854345	299.5	4996	606	3396	0.68385018
7	300.5	5795	605	2343	0.40431406	300	3743	605.2	1990	0.70236366

以實驗數據來看吸收光譜都大約在300 nm，而激發光譜則在605 nm，金鹽濃度、有無還原劑、酸鹼值都對於奈米金團簇的量子效率影響不大，初步研判這些變因影響的是粒徑大小的不同，顯示了此製備方法所製備的奈米金團簇的實驗製備成功率極高。

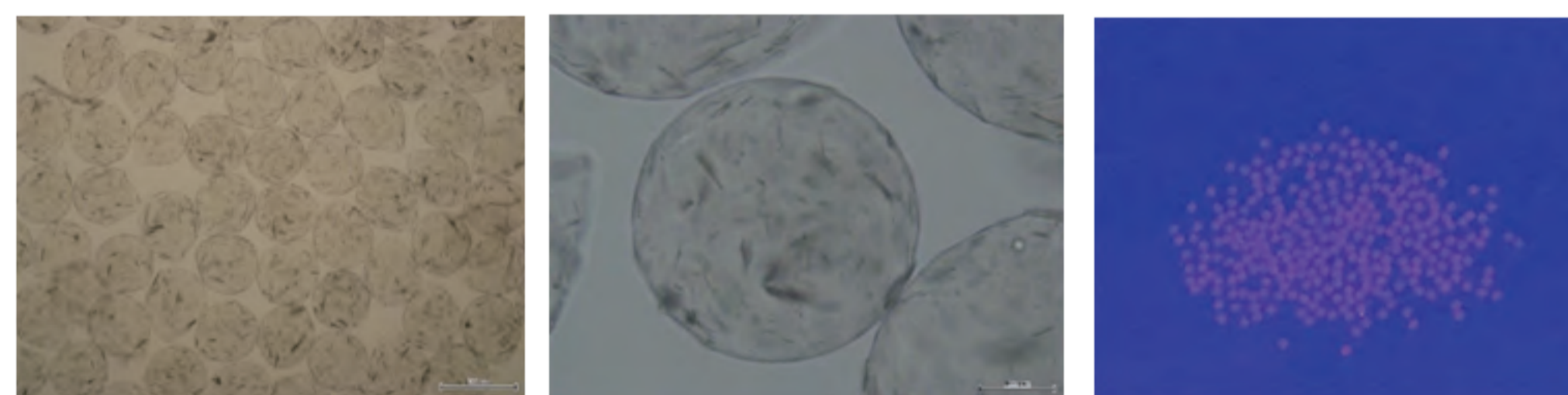
(十) TEM攝像

由TEM攝像可得知製備的粒子大小和文獻的結果相同。



圖十、AuNCs

(十一) 含 AuNCs 之海藻酸鈉微球製作



圖十一、十二、十三 包覆AuNCs的微粒(5 mM HAuCl₄、2-propanol)

柒 實驗結論

- 一、奈米金粒子溶液的配置，在配置不同界面活性劑時，都有成功呈現出酒紅色。
- 二、用不同溶劑做界面活性劑合成奈米金粒子，合成出的奈米金粒子粒徑不同，所以AuNPs溶液粒徑大小與界面活性劑有關。
- 三、常溫下成功製備出AuNPs的簡易合成法。
- 四、用異丙醇取代較有毒性的有機溶液也能成功合成出AuNCs，且其發光量子效率亦佳。
- 五、將各式變因合成出的AuNCs之量子效率並沒有落差很大，代表其製備方法成功率極高。
- 六、成功製備出較省時、步驟較少的AuNCs製備方法，且符合綠色化學原則，同時也能得到不錯的發光量子效率。
- 七、成功製成低毒性、易控制的微粒包覆AuNCs。

捌 參考資料

1. Chang, H., Chang, Y., Fan, N., & Ho, J. A. (2014). Facile Preparation of High-Quantum-Yield Gold Nanoclusters: Application to Probing Mercuric Ions and Biothiols. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(21), 18824-18831. doi:10.1021/am504546f
2. Lai, S., Chen, W., Wang, C., Chen, H., Chen, S., Chien, C., Margaritondo, G. (2011). One-Pot Tuning of Au Nucleation and Growth: From Nanoclusters to Nanoparticles. *Langmuir*, 27(13), 8424-8429. doi:10.1021/la200861e
3. Chen, L., Wang, C., Yuan, Z., & Chang, H. (2014). Fluorescent Gold Nanoclusters: Recent Advances in Sensing and Imaging. *Analytical Chemistry*, 87(1), 216-229. doi:10.1021/ac503636j
4. 陳秀娘、陳文貴、林孟姿、陳怡樺 (2009)。金奈米粒子的合成與其光譜特性。明新學報，35(1)，119-134。

後續實驗設計及應用

1. 本研究已順利發展出簡易而且能置備出高安定性的奈米金粒子及奈米金團簇的合成法。
2. 確認其奈米金經由海藻酸鈉包覆後在細胞中若不影響到細胞活性，將置備成為多功能性藥物載體兼具細胞標靶、追蹤及治療功能，朝精準醫療領域發展。