

台灣二〇〇五年國際科學展覽會

科 別：化學

作品名稱：會變色的金屬—神奇的奈米科技

學 校：臺北市立麗山高級中學

作 者：吳映璇

作者簡介



1987年的台灣光復節前夕，我一吳映璇來到了這個繁華的台北市，打從睜開眼睛的一剎那，小小的腦袋瓜裡便充滿了好奇的思維，所以，從小我就對生活週遭的事物充滿了好奇心。

小時候喝飲料時，我就很喜歡將不同種類的飲料倒在同一個玻璃杯中，觀察飲料在杯中混和所產生的不同變化，因為我認為若能保持高度好奇心，必能培養一顆積極的「探究心」，所以在高中的專題研究課程，我就不假思索的選擇化學科做為我研究的科目，雖然在實驗過程中，碰在許多挫折，不過一路走來，我學到許多知識，相信這些知識，會是我腳前的燈、路上的光，引領我走向更光明的前程。

目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
一、前言.....	1
(一)研究動機.....	1
(二)研究目的.....	1
(三)文獻探討.....	1
二、研究方法與過程.....	4
(一)研究藥品與器材.....	4
(二)實驗裝置.....	5
(三)實驗步驟.....	6
三、研究結果與討論.....	8
四、結論與應用.....	11
五、參考文獻.....	17

中文摘要

本報告研究內容，是利用電化學氧化還原方法合成金、銀、銅三種奈米粒子，以及探討電流是否會影響電解合成奈米粒子，在前半部成功地利用控制電解的部份條件，如界面活性劑、以及電流值大小，而合成出金、銀、銅三種奈米粒子，利用 UV-VIS 的光譜分析，鑑定其三種奈米粒子不同的吸收波長，其光譜出現吸收的現象是因為金屬表面特殊的表面電漿共振吸收現象而產生的。但是在本實驗中發現在 UV-VIS 的光譜中，電壓值的大小對金奈米粒子吸收波長並沒有關係，這些奈米粒子在水溶液中藉由界面活性劑的包覆，而溶解的相當好。

英文摘要(Abstract)

The content of thesis focuses on using electrochemistry oxidation-reduction reaction to synthesis gold, silver, and copper nanoparticles. We confer whether current of the electrolysis is an influence for the synthesis of nanoparticles. We succeed in synthesizing nanoparticle by controlling some terms of the electrolysis, like the micelle concentration, and current value. Using UV-VIS spectrum to analyse wavelength of three kinds of nanoparticles. The special phenomenon of absorption spectra is appeared because the surface plasma resonance on the surface of metal. From the UV-Vis spectra, we didn't find the exact relationship between the potential value and the absorption spectra of gold nanoparticles. Finally, we also obtained good results in spectra observation, which meant that these nanoparticles encapsulated with surfactants were well solved in the solution.

一、前言

(一)研究動機

有一次上化學課時，老師剛好介紹目前最流行的話題——奈米科技，許多產品都以添加奈米金屬粒子來提高其產品的價值，但事實上，有多少消費者知道添加奈米金屬粒子到底有什麼樣的功能呢？所以我很想弄清楚奈米金屬粒子是什麼玩意兒。

(二)研究目的

在研究奈米金屬粒子之前，我有做過一個實驗為「酚甲醛樹酯中添加奈米金屬之隔熱實驗」，其中之奈米金屬粒子為 TiO_2 與 ZnS 。從這實驗中發現，當金屬在奈米大小時的特性確實對隔熱效果有一些幫助，而這次的研究也獲得北市中小學科學展覽會評審們的肯定，得到優等獎。這讓我更有信心想把奈米金屬粒子好好的研究一下。

這次研究的目的為：

1. 探討金、銀、銅三種金屬的奈米粒子合成之條件。
2. 於固定電壓時，改變電流對奈米金屬粒子合成的影響。
3. 在不同濃度的界面活性劑中，當奈米金屬粒子合成時濃度對粒子合成大小的影響。

(三)文獻探討

奈米尺度的物質具有相當的獨特性，其在各領域（醫學、生物、環保等）皆有相當重要的應用，而如何製備出奈米尺度的物質，以及對物質在奈米尺度穩定性的探討，是合成奈米材料與應用的重要因素。

製作奈米材料的物理或化學方式，大致上可歸類為消去及成長兩種方法。消去法就是直接破壞塊材，直到其成為奈米材料為止，例如：研磨法，這是將塊材以不斷研磨耗損的方式達到奈米尺度，可說是一

種「由上而下」的過程，但是這類方法有很大的限制，一是目前所能達到的尺度大約只能到一百奈米，另一是很難做到三維的結構。第二類方法則是「由下而上」的方式，由原子或分子不斷往上堆積而成為奈米物質，一般的化學家大多是利用這種方法合成奈米粒子，這類方法可以突破現有的製程技術，並克服經濟條件上的限制，且較容易去控制奈米晶體的成長方向及形狀。

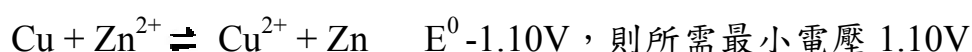
此外根據物質的性質，奈米粒子的製備可分為三類。第一類是將巨觀態固態物質，以高能量的雷射裂解成奈米尺度大小的粒子，稱為雷射消融法。第二類是金屬氣相合成法，其基本方法則是將金屬固態物質，氣化成氣態金屬蒸氣，再以冷凝聚集成金屬奈米粒子。第三類方法則是將溶液中金屬離子以還原劑或電極，還原成原子後再聚集成金屬奈米粒子，此稱為化學還原法。至於以何種方式製成奈米尺度粒子，則取決於組成物質之原子或分子間作用力與原子或分子的化性與物性。本實驗將利用電化學法合成金、銀、銅等金屬奈米粒子，並討論其穩定性與物質物性、化性間關係。

界面活性劑是由碳氫組成的長鏈分子，分子的一端具為親水性，而另一端為親油性或疏親油端水性。親油端可以吸附衣服油污，將其包附界面活性劑所形成的微胞之中，進而將其帶入水中，與衣物分離，達到潔淨效果。一般來說，界面活性劑即是我們所知的清潔劑，通常可分為：一、肥皂：含碳數較多的脂肪酸金屬鹽，例如硬脂酸鈉 $C_{17}H_{35}COONa$ 。二、合成清潔劑：大部分由石化原料製成，去污作用與肥皂相同，可以在硬水中使用，較不易受水質影響。例如洗衣粉、洗碗精、洗髮精等等。

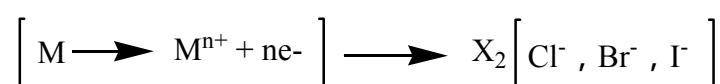
金屬奈米粒子應用於生物技術方面已經廣泛地引起科學家的研究興趣，例如金奈米粒子。由於金奈米粒子的表面與帶電的配位子、

硫基能以微弱的共價鍵結而穩定，使得粒子表面很容易修飾 DNA、蛋白質及醣類等生物分子來進行有關生化方面的實驗。利用不同大小或不同的組成粒子與特定的分子結合，將使奈米粒子的利用性更加地廣泛。以往的組裝方式多半使用「共價連接分子」，所謂「共價連接分子」便是在分子的另一端官能化使其可以與奈米粒子結合，而此發展中較常使用的方法便是利用含硫的官能基接到金奈米粒子的表面。例如長鏈烷基如果要當作粒子間的連接分子，必須在兩個尾端分別修飾成硫基，便可以穩定地連接至粒子的表面上，進而形成聚集結構，但是也有不可逆及難以控制的缺點。因此必須更系統化地控制組裝過程，才可以更完善地利用聚集物的結構性質。此外，溶在水中的金奈米粒子於 520nm 有一個寬廣且強烈的吸收，故呈現出紅色的影像，此吸收反應出表面電漿共振效應，這個效應會隨著粒徑大小、形狀不同及存在環境的差異，而使得吸收帶有寬窄、形狀的改變。由於這些效應的影響，金奈米粒子應用於生物技術上的成果也就更加地增多。

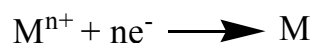
以直流電使物質分解的反應，稱為電解。電解的原理有二：一、電解質在水溶液中或熔融時會解離產生離子，離子數未必相等，離子所帶電荷亦未必相等，但總電量必相等，而呈電中性。二、通入直流電時，陽離子或水游向陰極而被還原，陰離子或水游向陽極而被氧化。電解的方法是以電解槽的正極（陽極）和電池的正極（陰極）相連接；電解槽的負極（陰極）和電池的負極（陽極）相連接，其所需最小電壓應大於電解質被分解所引起氧化還原的電位差，例如：



此外電解產物的決定為，在陽極產物為：



陰極產物為：



本實驗利用氧化還原電解方法來製備金屬奈米粒子，採用不同電流的變因來製備奈米粒子，期望在不同電流的改變下，可以得到不同大小的金屬奈米粒子，並且利用紫外-可見光譜儀及穿透式電子顯微鏡 (TEM) 來鑑定其光學特性及粒子大小。

二、研究方法與過程

(一) 研究藥品與器材

1. 藥品：

CTAB(十六烷基三甲基溴化銨， $C_{19}H_{4}BrN$)，SDS(十二烷基硫酸鈉， $C_{12}H_{25}SO_4Na$)，NaOH(氫氧化鈉)，DI water(去離子水)。



CTAB(十六烷基三甲基溴化銨， $C_{19}H_{4}BrN$)

2. 電極：

白金電極(10cm×1cm×0.5cm)，金電極(10cm×1cm×0.5cm)，銀電極(10cm×1cm×0.5cm)，銅電極(10cm×1cm×0.5cm)。



上:鉑 中:金 下:銀 電極



3. 電源供應器：ABM 9306D。

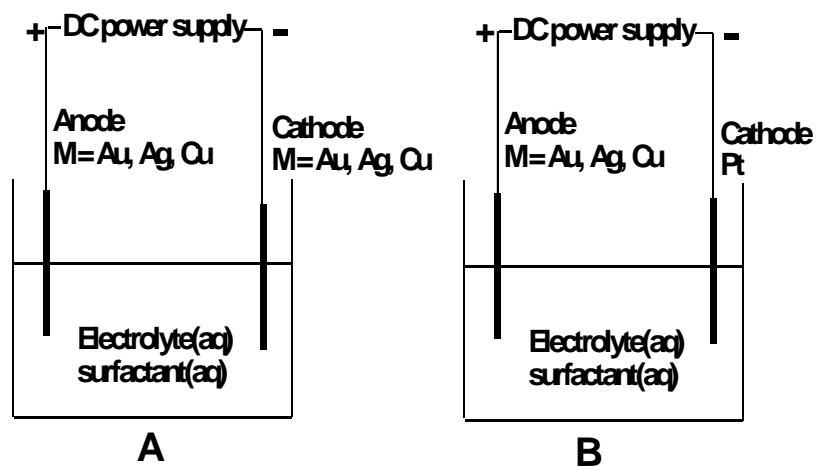
4. 超音波震盪機。



5. 離心機。



(二) 實驗裝置：



如上圖所示為本實驗的基本裝置，一般可以兩種方式製備：**A.** 陽極與陰極皆為欲製成之奈米粒子的金屬材質電極（分別為金、銀、銅）；**B.** 陰極是白金電極，陽極則是欲製成之奈米粒子的金屬材質電極。製備奈米粒子時，以電壓、電流供應器，利用電極經由電化學法，還原溶液中銀、金或銅離子，在水溶液中合成金屬奈米粒子，再經由離心機純化溶液中奈米粒子。鑑定生成的奈米粒子，則是以紫外可見光譜測量奈米粒子的表面電漿共振特性吸收，以及穿透式電子顯微鏡鑑定奈米粒子大小。

(三)實驗步驟：

1. 金奈米粒子合成

(1)固定電壓，調整電流

- A. 以砂紙將金電極表面污垢清除，再以電解液浸泡後，以超音波震盪機清洗後備用。
- B. 配置 0.1M CTAB 取 20ml 做為電解液置入燒杯，將超音波震盪器加入三分之一的水，再將整個燒杯固定在槽中。
- C. 將金電極接於電源供應器的正極，白金片接在負極至置入電解液中，並啟動超音波震盪機，準備電解。
- D. 將電流分別調整在 2mA、5mA、10mA、15mA，電解時間 10 分鐘，將電解後的溶液以離心的方式將金奈米粒子取出，溶於水中測量不同電流合成出的金奈米粒子吸收光譜。

(2)不同濃度的界面活性劑 CTAB

- A. 配置不同濃度的界面活性劑 CTAB，重複上述步驟。
- B. 電解時間 10 分鐘，將電解後的溶液以離心的方式將金奈米粒子取出，溶於水中測量不同界面活性劑濃度所合成出的金奈米粒子吸收光譜。

2. 銀奈米粒子合成

(1)以砂紙將銀電極表面污垢清除，再以電解液浸泡後，以超音波震盪機清洗後備用。

(2)配置 0.1M SDS 取 20ml 做為電解液置入燒杯，將超音波震盪器加入三分之一的水，再將整個燒杯固定在槽中。

(3)將銀電極接於電源供應器的正極，白金片接在負極至置入電解液中，並啟動超音波震盪機，準備電解。

(4)將電流分別調整在 10mA、20mA、30mA，電解時間 10 分鐘，將

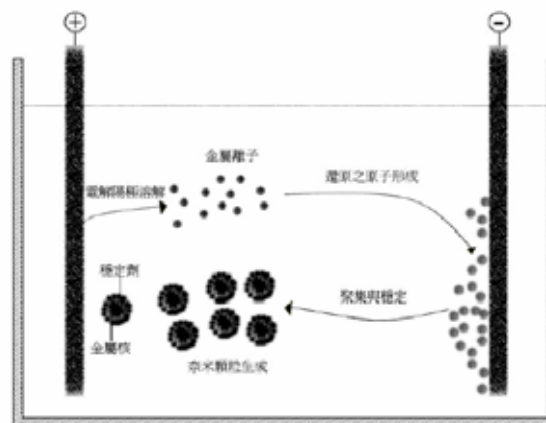
電解後的溶液以離心的方式將銀奈米粒子取出，溶於水中測量不同電流合成出的銀奈米粒子吸收光譜。

3. 銅奈米粒子合成

- (1) 以砂紙將銅電極表面污垢清除，再以電解液浸泡後，以超音波震盪機清洗後備用。
- (2) 配置 0.1M SDS 取 20ml 做為電解液置入燒杯，將超音波震盪器加入三分之一的水，電解再將整個燒杯固定在槽中。
- (3) 將銅電極接於電源供應器的正極，白金片接在負極至置入電解液中，並啟動超音波震盪機，準備電解。
- (4) 將電流分別調整在 20mA、30mA，電解時間 10 分鐘，將電解後的溶液以離心的方式將銅奈米粒子取出，溶於水中測量不同電流合成出的銅奈米粒子吸收光譜。

三、研究結果與討論：

我利用電化學還原的方法來合成金、銀、銅奈米粒子，利用陽離子界面活性劑 CTAB 與 SDS，當其濃度在臨界微胞濃度（Critical Micelle Concentration，簡稱 CMC）之上就形成微胞的特性並且改變不同的界面活性劑濃度和電流強度來電解金、銀、銅金屬片還原出不同大小的金屬奈米粒子。在電解過程中，陽極的金、銀、銅金屬片首先氧化成離子，然後穿越電解液抵達陰極還原成原子，由於界面活性劑之存在，可免於在電解過程中鍍膜在陰極的白金電極上，而在界面活性劑所形成的微胞中逐漸成長為金屬奈米粒子。在此界面活性劑所扮演的角色是穩定金屬奈米粒子之生成。其電解的化學反應如下：



(物理雙月刊23卷6期-金屬奈米粒子的製造)

陽極： $\text{Metal}_{\text{bulk}} \rightarrow \text{Metal}^{n+} + n e^{-}$ （Metal以金、銀、銅為電極）

陰極： $\text{Metal}^{n+} + n e^{-} \rightarrow \text{Metal}_{\text{coll}}$ （以白金為電極）

在金奈米粒子生成的過程中，電解時間 10 分鐘後，溶液由無色透明轉變為紅色與紫色溶液（表示粒徑越來越大）如下圖所示：



我針對幾個實驗參數來進行實驗確認：電流大小與界面活性劑之濃度。

利用固定電壓，電流不同來合成金奈米粒子，發現所使用的電流越大，金奈米粒子粒徑越小，會往藍位移移動如(圖一)所示。其中發現電解過程中，有幾個因素會造成金奈米粒子不易形成，例如：(1)震盪的頻率不均勻，會形成大小不均的奈米粒子，此外，其震盪頻率可以使奈米粒子再次分散。(2)電壓太高，將會導致水的電解，電壓越高，則越多氣泡產生，越不利於金離子的還原。而氣泡產生太快，會使得金離子不易在負極還原形成金原子。這些因素都有可能導致金奈米粒子無法生成。此外，我也作了另一個實驗，不同的界面活性劑濃度對奈米粒子生成的大小亦有影響，我調配 0.2M、0.1M、0.05M 的界面活性劑濃度，結果發現界面活性劑濃度越大，所生成的金奈米粒子粒徑越小，其 UV-Vis 吸收光譜如(圖二)所示。除了使用試藥級的界面活性劑之外，亦可嘗試其他市售的清潔劑當作界面活性劑來合成金奈米粒子。此外我也利用 TEM 來鑑定金奈米粒子的大小。如(圖五、六)所示。

除了合成金奈米，粒子之外，我嘗試合成其他金屬奈米粒子，例如銀與銅。結果顯示出，銀奈米粒子生成的過程中，電解時間 10 分鐘，溶液由無色透明轉變為黃色溶液；銅奈米粒子生成的過程中，溶液則是由無色透明轉變為紅色溶液。在 UV-Vis 方面，銅與金亦有相同結果產生但銀則相反，利用固定電壓，電流不同來合成金屬奈米粒子，發現所使用的電流越大，銅奈米粒子粒徑越小，會往藍位移移動(圖四)。而銀奈米粒子卻是往紅位移移動如(圖三)，同樣也利用 TEM 來鑑定銀與銅奈米粒子的大小。如(圖七、八、九、十)所示。

我從 UV-Vis 結果發現，金奈米粒子與銅奈米粒子有共通性，即

電位固定時，電流愈大則奈米粒子越小。而銀奈米粒子卻相反，我猜測是否因為其導電特性的關係所造成。這是一項值得再研究的現象。

四、結論與應用

本實驗採用高中化學所學之實驗，以電解電鍍與界面活性劑的概念來合成金、銀、銅金屬奈米粒子，從學習簡單的奈米技術合成，落實更多更新穎的奈米科技知識。實驗中有少許的技巧，這是合成金屬粒子必須要注意的地方，如加入丙銅的量，超音波震盪頻率，陰陽電極的距離，界面活性劑配製完成後使用時間的限制...等等。

在固定電壓，調整電流實驗中，金奈米粒子與銅奈米粒子有相似的結果即電流越大奈米粒子越小，但是銀奈米粒子確有相反的特性，這讓我有再思考的空間，奈米金屬粒子並不是有一致性的想法，如果能夠有更多的時間，我一定要弄清楚這是怎麼回事。

界面活性劑的濃度會影響其微粒的大小，但是也不是濃度越高微粒就越小，是有濃度極限的。在本次實驗中所配製之濃度是在極限濃度之內，所以也較符合實驗前的推論。

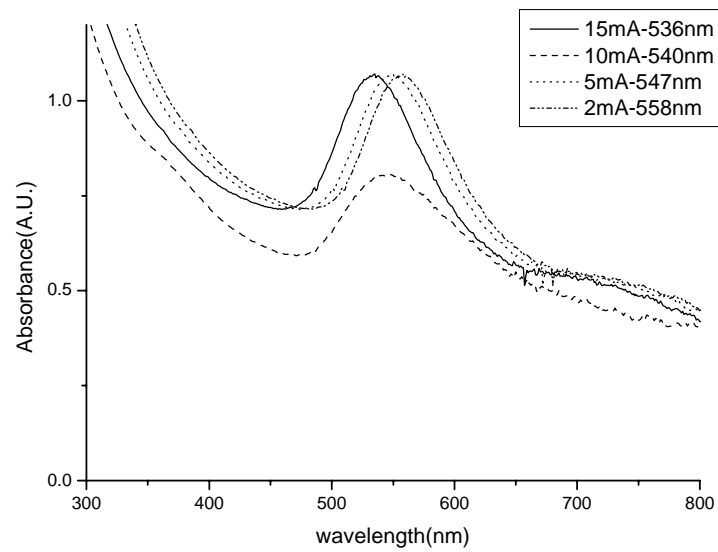
在這次實驗過程中雖然遇到許多困難與瓶頸，但也能讓我學習如何去解決問題，學習科學研究的態度。

實驗結果：

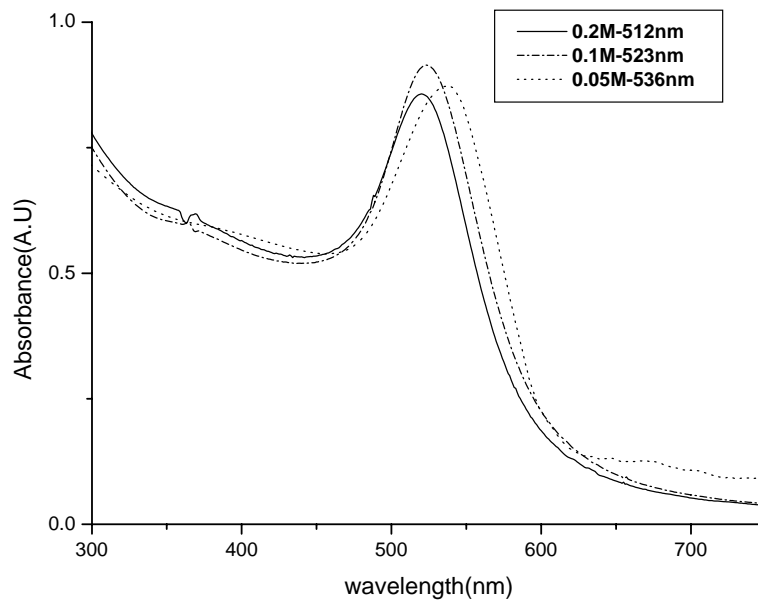
UV-Vis 吸收光譜

金奈米粒子吸收光譜

◇ 固定電壓，調整電流(圖一)

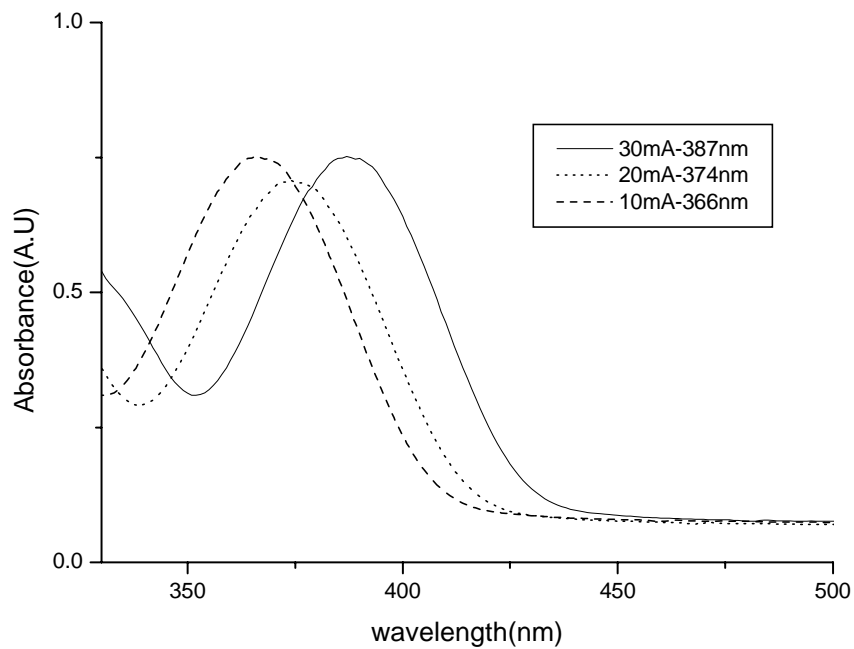


◇ 不同濃度的界面活性劑 CTAB(圖二)



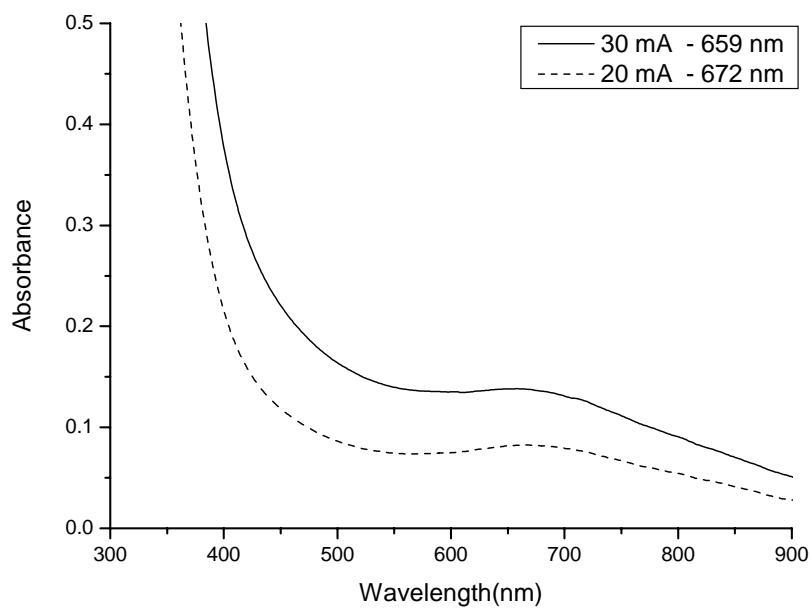
銀奈米粒子吸收光譜

◇ 固定電壓，調整電流(圖三)



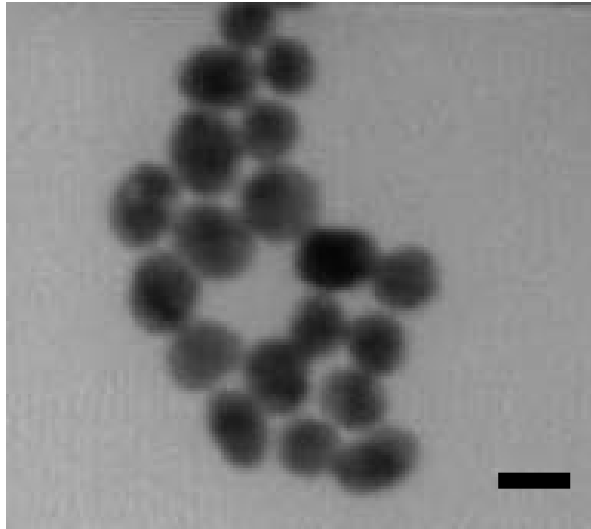
銅奈米粒子吸收光譜

◇ 固定電壓，調整電流(圖四)



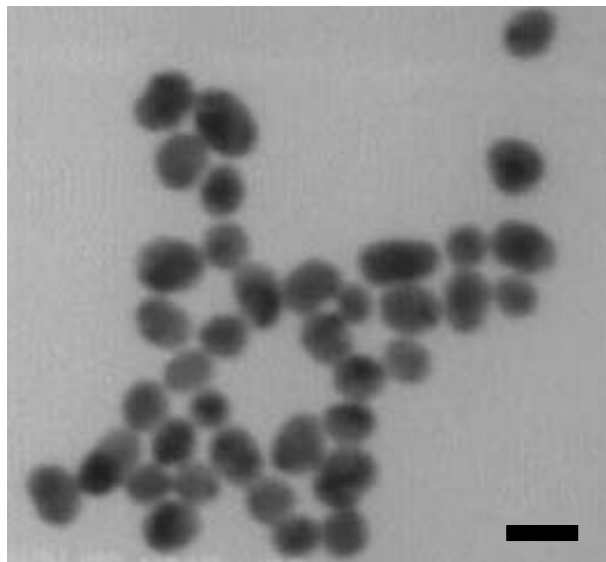
金奈米粒子 TEM 圖

金奈米粒子(10mA) TEM 圖(圖五)



比例尺為 30nm

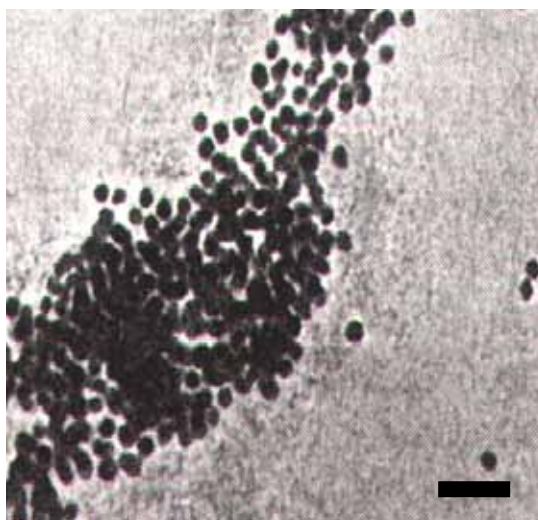
金奈米粒子(15mA) TEM 圖(圖六)



比例尺為 50nm

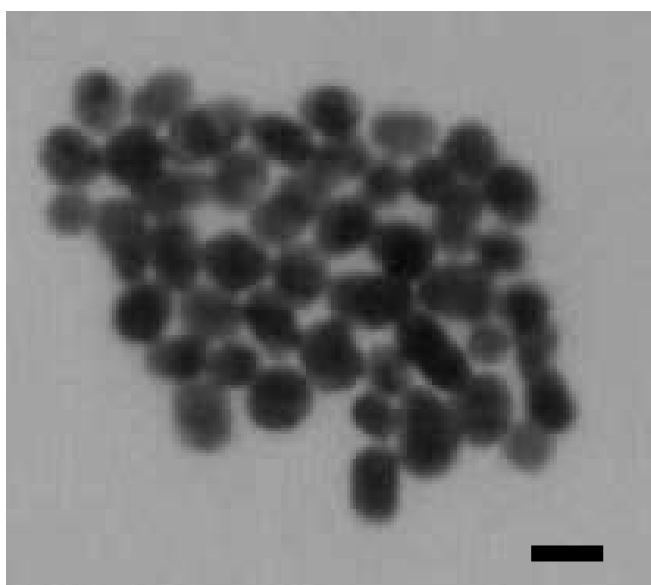
銀奈米粒子 TEM 圖

銀奈米粒子(20mA) TEM 圖(圖七)



比例尺為 100 nm

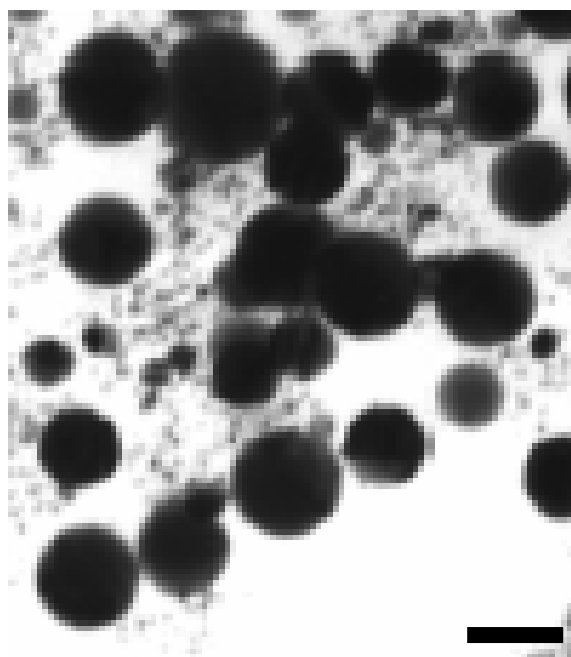
銀奈米粒子(30mA) TEM 圖(圖八)



比例尺為 20 nm

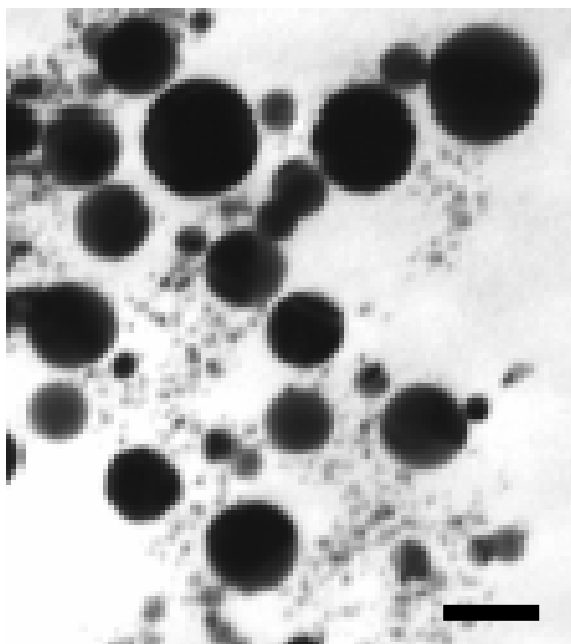
銅奈米粒子 TEM 圖

銅奈米粒子(20mA) TEM 圖(圖九)



比例尺為 30 nm

銅奈米粒子(30mA) TEM 圖(圖十)



比例尺為 20 nm

五、參考文獻

1. 物理雙月刊 23 卷 6 期-金屬奈米粒子的製造。
2. Formation of Long-Lived Silver Clusters in Aqueous Solution by Anodic Dispersion.
ten Kortenaar, M. V.; Kolar, Z. I.; Tichelaar, F. D.; *J. Phys. Chem. B.* ; 103;2054-2060.
3. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. Yu, Y. -Y.; Chang, S. -S.; Lee, C. -L.; Wang, C. R. C.; *J. Phys. Chem. B.* ; 101, 6661-6664.
4. Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters.
Manfred T. Reetz, Wolfgang Helbig; *J. Am. Chem. Soc.* ; 116(16); 7401-7402.