

臺灣二〇〇七年國際科學展覽會

科 別：環境科學

作 品 名 稱：以簡易方法探討奈米銀的化學活性優於非奈米級銀粒子

學校 / 作者：國立大里高級中學
國立大里高級中學

劉峪銓
王祥安



我是劉峪銓,目前就讀於國立大里高中數理實驗班,爸爸是清泉崗基地工程師,目前已退休。媽媽任教於東勢國中,弟弟就讀國中,是典型的公教家庭。

從小父母對我的管教採民主方式,也常傾聽我和弟弟的意見,所以每當家中遇到困難時,都會一起討論解決,也因此使我養成獨立思考的特質。

閒暇時喜歡騎腳踏車,打羽球、桌球等,以舒緩讀書考試的壓力,其中最擅長的是桌球。也很喜歡親近大自然,常利用假日約三五好友騎單車,悠游於家附近的郊區及小山。

未來我想當一個設計研發人員,因為設計師可以發揮創意,創造出許多不同的產品。除了讓大家的的生活更便利,也可以豐盈大家的視覺,為了實現我的夢想,將全力以赴。



我是國立大里高中數理實驗班的王祥安，家裡有奶奶、爸爸、媽媽、弟弟、妹妹，而我是家中的老大，平時負責照顧弟妹。

從小我就對許多事情感到好奇，一有機會就問父母、老師問題，一向對於宇宙的起源，特別感興趣，所以常上網或找書查相關資料，以更了解它。

我喜歡親近與科學有關的事物，因為它很清楚地描述了我們所在的這個世界，讓我能透過它來了解我原本不知道的事，而且是很有系統地描述，不會讓我覺得很含糊。

對於未來我則是想要從事研究性的工作，因為我對這世界充滿了好奇。

作品名稱：以簡易方法探討奈米銀的化學活性優於非奈米級銀粒子

英文摘要(Abstract)

A novel and simple method was developed to determine the activity of silver in nanometer particles more than in non-nanometer particles. The conductivity of conducting polymer, polyaniline (PANI) doped with different amount of nanometer silver particles was used to evaluate the activity of nanometer silver. In polymerization of polyaniline, hydrogen chloride solution usually used to increase the conductivity of polyaniline. When 1%(w/w) nanometer silver particles doped during the polymerization, the conductivity of polyaniline was down from 2.28 s/cm to 0.65 s/cm, then increased with increasing the amount of nanometer silver doped. The conductivity of polyaniline was changed from 2.28 s/cm to 0.47 s/cm when 3%(w/w) nanometer silver particles doped, but it is increased from 2.28 s/cm to 2.44 s/cm when was doped with 3%(w/w) micrometer silver particles. The conductivity of polyaniline changed due to the formation of silver chloride (AgCl) in doping nanometer silver. Some of the nanometer silver particles were formed to silver ion in hydrogen chloride solution for the high activity property of nanometer silver. This also can be proved from the spectra of XRD and FE-SEM. Therefore; determination the conductivity of conducting polymer by doping nanometer metal particles can be used to determine the activity of the nanometer particles.

中文摘要

本研究為開發一個新穎的檢測奈米金屬粒子化學活性大於非奈米金屬粒子的簡易方法。方法為利用導電高分子聚苯胺，於合成過程中添加不同濃度的奈米銀粒子，並分別偵測其成品的導電度，藉以評估奈米銀粒子的化學活性。由於聚苯胺在合成過程中通常加入鹽酸以提高其導電度，致活性較大的奈米銀粒子於氧化後，隨即與氯離子形成氯化銀的沉澱，而降低聚苯胺的導電度，如添加 1% (w/w)奈米銀粒子的，其導電度由 2.28 s/cm 降至 0.65 s/cm，隨後隨著添加量的增加導電度先降後再稍回升。

一般非奈米級銀粒子因氧化電位為負值，即化學活性小，而不易被氧化。由實驗結果，我們發現同樣添加 3%(w/w)的奈米級銀粒子或微米級銀粒子，添加奈米級銀粒子的導電度由 2.28 下降為 0.47，添加微米級銀粒子的導電度卻由 2.28 上升為 2.44，此乃說明本方法確實足以證明奈米級金屬的化學活性的確遠大於微米級金屬，因相同條件下，微米級銀粒子未如同奈米級銀粒子一樣被氧化成銀離子。即奈米級銀粒子可以輕易的被氧化，而非奈米級銀粒子則不易被氧化。尤其也可由 X 光繞射儀分析光譜圖和場發射式掃描電子顯微鏡拍攝圖證明。因此，我們可以採用添加 3 % (w/w)奈米級金屬銀粒子及微米級金屬銀粒子於導電高分子的方法，並藉導電度的變化，證明奈米金屬粒子的高活潑性。

一、前言

(一) 研究動機

二十世紀的偉大遠見，造就二十一世紀奈米技術的蓬勃發展，『奈米』在一般人眼中是一個代表高科技和高經濟效益的名詞，尤其坊間到處充斥著奈米這個字彙，例如：奈米光觸媒、奈米漆……，更誇大不實的還有奈米燙、奈米米……等，不勝枚舉。更讓我們對它充滿好奇。

我們了解材料之尺寸介於 1~100 奈米者稱為奈米材料。其具有與一般固體晶相或非晶質結構不同之原子結構；故亦具不同之性質，尤其其表面原子所占全體原子的比例快速增加，致其表面未飽和鍵結數很多，使得奈米晶體具極高的表面活性。因此，我們擬設計證明奈米級銀粒子的化學活性，確實較非奈米級銀粒子增加許多的簡易方法。

(二) 研究目的

- 1、探討於合成聚苯胺的過程，分別添加不同濃度的奈米級銀粒子對聚苯胺導電度的影響，以確認奈米級銀粒子活性增大。
- 2、探討於合成聚苯胺的過程，分別添加不同濃度的非奈米級銀粒子對聚苯胺導電度的影響，以確認非奈米級銀粒子活性的確不大。
- 3、藉由 1、2 之結果證明奈米銀的化學活性的確遠優於非奈米級銀粒子。
- 4、以 X 光繞射儀分析證明結論的正確性。

二、研究過程

(一) 藥品與實驗儀器

苯胺(aniline, $C_6H_5NH_2$) (來自：Riedel-de Haen)、
奈米級銀粒子(silver nanopowder, 70nm) (來自：Aldrich)、
過氧雙硫酸銨(ammonium peroxodisulfate, $(NH_4)_2S_2O_8$)、
鹽酸(hydrochloric acid, HCl) (來自：PFP)、
甲醇(methanol, CH_3OH) (來自：Mallinckrodt)、
X-ray 繞射儀(X-ray Diffraction Instrument, XRD)：Rigaku DMAX/2000、
四點探針導電度測量儀(Conductance Meter)：KEITHLEY MODEL 2400、
場發射式掃描電子顯微鏡(Field Emission-Scanning Electron Microscope, FE-SEM)：JEOL JSM-6700F

(二) 聚苯胺合成

- 1、氧化劑製備：
191.7 mL H₂O + 8.3mL 1.0M HCl + 2.85 g 氧化劑(ammonium persulfate)
輕搖使其溶解
- 2、苯胺溶液：
將 191.7mL H₂O 混合 8.3mL 1.0M HCl 並加入苯胺 3mL，再攪拌使均勻混合之。
- 3、將苯胺溶液冰浴 10 分鐘
- 4、將氧化劑以滴定管滴入苯胺水溶液，苯胺水溶液仍冰浴並以磁石攪拌，使聚合反應均勻分布，滴定時間約 1 小時。
- 5、苯胺溶液將由無色混濁變為淡藍 → 藍 → 深藍(近黑色)
- 6、滴定完成後冰浴攪拌 2 小時，使苯胺單體聚合完全。
- 7、聚合完成後抽氣過濾並以去離子水 500 mL 及甲醇 500 mL 清洗，以去除未反應之苯胺單體及寡聚物，並且終止反應。
- 8、將過濾後之聚苯胺置於烘箱中，溫度設定為 60°C，烘乾 24 小時。
- 9、將所製備之樣品以 30 kgf/cm² 之壓力壓成直徑一公分，厚度約 1 mm 之圓錠，用以量測導電度。

(三) 聚苯胺合成時添加 10% 奈米級銀粒子

- 1、氧化劑製備：
191.7 mL H₂O + 8.3mL 1.0M HCl + 2.85 g 氧化劑(ammonium persulfate)
輕搖使其溶解
- 2、苯胺溶液：
將 191.7mL H₂O 混合 8.3mL 1.0M HCl 並加入苯胺 3mL 與 0.30 g 奈米級銀粒子(注意:勿將銀粒子沾至瓶壁,確定完全倒入溶液中)，再攪拌使均勻混合之。
- 3、將苯胺溶液冰浴 10 分鐘
- 4、將氧化劑以滴定管滴入苯胺水溶液，苯胺水溶液仍冰浴並以磁石攪拌，使聚合反應均勻分布，滴定時間約 1 小時。
- 5、苯胺溶液將由無色混濁變為淡藍 → 藍 → 深藍(近黑色)
- 6、滴定完成後冰浴攪拌 2 小時，使苯胺單體聚合完全。
- 7、聚合完成後抽氣過濾並以 1M HCl 水溶液及甲醇清洗，以去除未反應之苯胺單體及寡聚物
- 8、將過濾後之聚苯胺置於烘箱中，溫度設定為 60°C，烘乾 24 小時。

(四) 聚苯胺合成時添加 7% 奈米級銀粒子

1、氧化劑製備：

191.7 mL H₂O + 8.3mL 1.0M HCl + 2.85 g 氧化劑(ammonium persulfate)
輕搖使其溶解

2、苯胺溶液：

將 191.7mL H₂O 混合 8.3mL 1.0M HCl 並加入苯胺 3mL 與 0.21 g 奈米級銀粒子(注意:勿將銀粒子沾至瓶壁,確定完全倒入溶液中),再攪拌使均勻混合之。

3、將苯胺溶液冰浴 10 分鐘

4、將氧化劑以滴定管滴入苯胺水溶液,苯胺水溶液仍冰浴並以磁石攪拌,使聚合反應均勻分布,滴定時間約 1 小時。

5、苯胺溶液將由無色混濁變為淡藍 → 藍 → 深藍(近黑色)

6、滴定完成後冰浴攪拌 2 小時,使苯胺單體聚合完全。

7、聚合完成後抽氣過濾並以 1M HCl 水溶液及甲醇清洗,以去除未反應之苯胺單體及寡聚物

8、將過濾後之聚苯胺置於烘箱中,溫度設定為 60°C,烘乾 24 小時。

(五) 聚苯胺合成時添加 5% 奈米級銀粒子

操作步驟同(四),但奈米級銀粒子的添加量改為 0.15 g。

(六) 聚苯胺合成時添加 3% 奈米級銀粒子

操作步驟同(四),但奈米級銀粒子的添加量改為 0.09 g。

(七) 聚苯胺合成時添加 1% 奈米級銀粒子

操作步驟同(四),但奈米級銀粒子的添加量改為 0.03 g。

(八) 操作步驟同(二)~(七),但將奈米級銀粒子改以微米級銀粒子代之。

(九) 拍攝操作照片。

(十) 使用四點探針導電度測量儀偵測(二)~(八)所得之各聚苯胺樣品的導電度。

(十一) 使用 X-ray 繞射儀偵測各樣品。

(十二) 使用場發射式掃描電子顯微鏡觀察、拍攝添加奈米級銀粒子樣品的結構圖。



照片一：苯胺溶液滴定氧化劑之前



照片二：苯胺溶液冰浴



照片三：滴定裝置



照片四：開始滴定



照片五：滴定過程

三、研究結果與討論

注意事項:

*氧化劑滴加速率影響聚苯胺之產量

*冰浴----因聚合反應放熱,可能影響結晶性及產量,所以加冰塊控制溫度

*變色前滴加速率不要過快,以利反應進行,開始變色後可加快速率

(一) 聚苯胺導電高分子

1、聚苯胺為本質型導電高分子，高分子本身即具有導電性，其導電特性源自於高分子之主鏈結構主要為共軛鍵，即主鏈上之原子是以單鍵及雙鍵交替連結，所以電子可藉由單鍵雙鍵交替變換來移動而導電，經由摻雜效應可使其導電度到達約 1 S/cm 之量級，且其環境穩定性高，又具有許多特異的性質，可應用的層面相當廣泛。

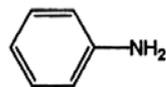
2、導電度的計算方式如下：

$$\text{Sheet Resistance}(R_s)=\rho/t=(V/I)\times CF_1\times CF_2$$

$$\text{Conductivity}(\sigma)=1/\rho$$

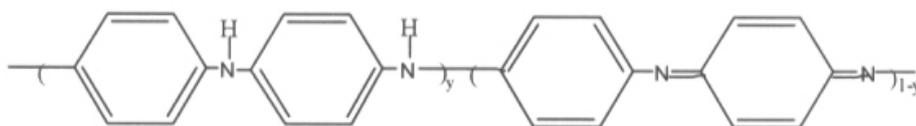
t 為試片厚度， CF_1 (3.656) 及 CF_2 (近似為 1) 為修正係數，須查表

3、苯胺之結構



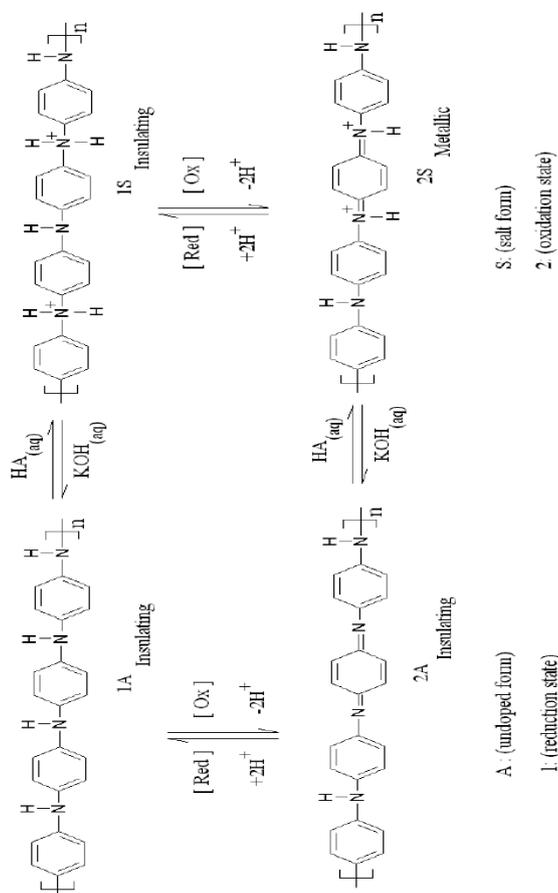
苯胺(aniline)單體結構如右圖所示

- 4、聚苯胺高分子之結構通式如下圖所示， y 表示聚合體中還原單位(benzenoid ring)的比例， $(1-y)$ 為氧化單位(quinoid ring)的比例，當 $y=0$ 時為完全氧化態(permigraniline)，屬於完全共軛結構，無載流子的存在，除非在高電壓條件下，否則導電度很低，當 $y=1$ 時為完全還原態，不具共軛結構，導電度極低， $y=0.5$ 時為半還原氧化態(emeraldine)，未經摻雜時導電度也很低，但經過摻雜後其具有共軛結構和足夠的載流子，可表現出近似金屬般的導電度。



聚苯胺結構通式

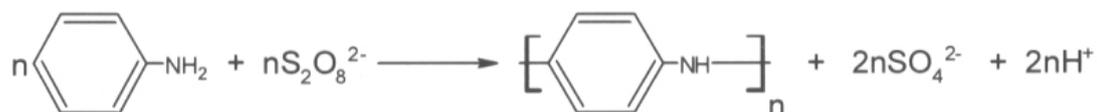
MacDiarmid 等人在 1985 年提出聚苯胺具有四種型態[9]，如下圖所示，分為「1A」、「2A」、「1S」、「2S」，其中 1 表示還原態，2 表示氧化態，A 表示未經摻雜，S 表示經過摻雜的鹽型，其中 2S 型(即 emeraldine salt 型)具有最高的導電度。



聚苯胺之四種型態及轉變方式

5、聚苯胺之合成方式

一般來說主要可分為電化學聚合法及化學聚合法兩種，本實驗採用化學聚合法—加入氧化劑使苯胺單體氧化而聚合，其反應機制如下圖所示，原理為氧化劑將苯胺單體氧化而帶出一電子，使其形成自由基，自由基再攻擊中性單體引發連續的聚合反應，製備完成之聚苯胺可為溶液型、顆粒型及薄膜型，若在含有質子酸之苯胺單體溶液中加入氧化劑進行聚合反應，可得到經過摻雜效應的 2S 型鹽基態聚苯胺高分子，以化學聚合法製備之聚苯胺具有較高的穩定性，但其合成條件須嚴加考量。

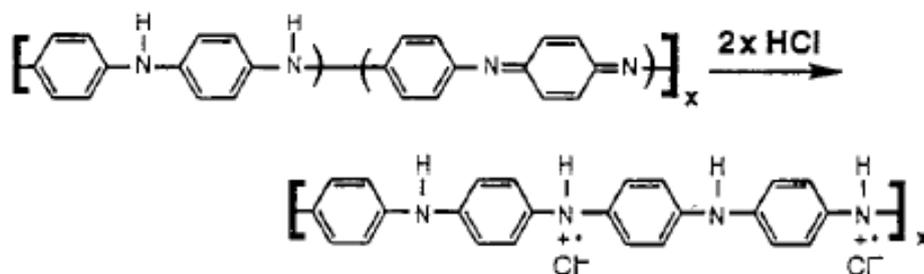


聚苯胺聚合反應機制

6、聚苯胺之導電機制與質子化摻雜效應

聚苯胺高分子之主鏈結構主要為共軛鍵，透過單鍵、雙鍵交替的共軛結構使電子在分子主鏈上呈非定域化狀態，使得電子或電洞可傳遞電流，但未經摻雜的聚苯胺導電度極低，約只有 10^{-10} S/cm，故須經由摻雜才可得到具導電特性的聚苯胺高分子。

摻雜之原理乃是提供多餘的電子或電洞使分子鏈上的電子或電洞形成不平衡狀態，造成電子或電洞可移動而導電，可分為 p-type 摻雜(導入電子受體 acceptor) 及 n-type 摻雜(導入電子施體 donor)，MacDiarmid 等人於 1995 年提出苯胺在鹽酸溶液中聚合之摻雜機制，如下圖所示，本研究所製備之聚苯胺即採取同樣之摻雜機制，在摻雜的過程中聚苯胺主鏈上的亞胺基(imine)會與質子酸反應形成半對醌自由基陽離子(semiquinone radical cation)，使得氮原子上之正電荷可共振至苯環上，造成正電荷之非定域化現象，讓電子有了連續的流動空間，故摻雜後之 2S 型聚苯胺有類似金屬導體般的特性。



聚苯胺之質子酸摻雜機制

(二) 合成聚苯胺時添加不同濃度的奈米級銀粒子所得樣品的導電度測量值

樣品	導電度(S/cm)
PANI (聚苯胺)	2.28
PANIAG1 (聚苯胺+1%奈米級銀粒子)	0.65
PANIAG3 (聚苯胺+3%奈米級銀粒子)	0.47
PANIAG5 (聚苯胺+5%奈米級銀粒子)	0.81
PANIAG7 (聚苯胺+7%奈米級銀粒子)	1.01
PANIAG10 (聚苯胺+10%奈米級銀粒子)	1.09

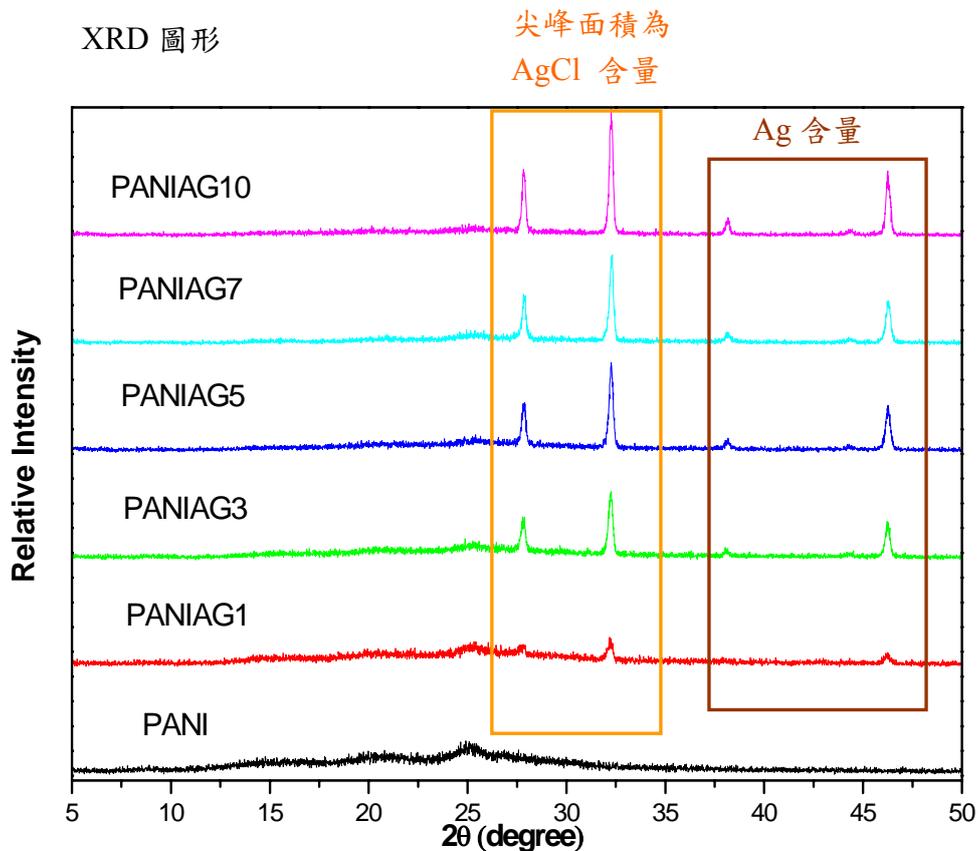
- 1、加入 1% 奈米級銀粒子後，聚苯胺的導電度反而下降許多，由於活潑的奈米級銀粒子與氧化劑產生氧化還原反應，生成銀離子，並與氯離子結合生成不導電的白色 AgCl 鹽類，即導電度無法因添加奈米級銀粒子而提昇，反而因它的活潑，生成無法導電的氯化銀，致增加電阻降低了導電度。
- 2、聚苯胺中摻雜之鹽酸本為提高聚苯胺之導電度，但鹽酸中的氯離子卻與銀離子反應，而無法增加聚苯胺中的離子濃度，致無法對聚苯胺產生提高其導電度的摻雜效應。但當奈米銀粒子添加量提高至 5%(w/w)時，導電度開始有回升的現象，因此時複合材料中的實際奈米銀粒子的含量亦明顯提高，致導電度回升。

(三) 合成聚苯胺時添加不同濃度的微米級銀粒子所得樣品的導電度測量值

樣品	導電度(S/cm)
PANI (聚苯胺)	2.28
PANIAG1 (聚苯胺+1%微米級銀粒子)	0.76
PANIAG3 (聚苯胺+3%微米級銀粒子)	2.44
PANIAG5 (聚苯胺+5%微米級銀粒子)	1.82
PANIAG7 (聚苯胺+7%微米級銀粒子)	1.48
PANIAG10 (聚苯胺+10%微米級銀粒子)	1.05

- 1、由 (一)、(二) 之結果，我們發現同樣添加 3%(w/w)的奈米級銀粒子或微米級銀粒子，添加奈米級銀粒子的導電度由 2.28 下降為 0.47，添加微米級銀粒子的導電度卻由 2.28 上升為 2.44，此乃證明奈米級銀粒子的化學活性的確遠大於微米級銀粒子，因微米級銀粒子未如同奈米級銀粒子一樣被氧化成銀離子，致生成高電阻的氯化銀。
- 2、由實驗結果，我們也發現如欲藉由本方法，證明奈米級銀粒子的化學活性遠大於非奈米級銀粒子，最適當的添加量為 3%(w/w)。

(四) 使用 X-ray 繞射儀偵測聚苯胺及添加不同濃度之奈米級銀粒子的聚苯胺樣品，氯化銀及奈米銀相對含量。

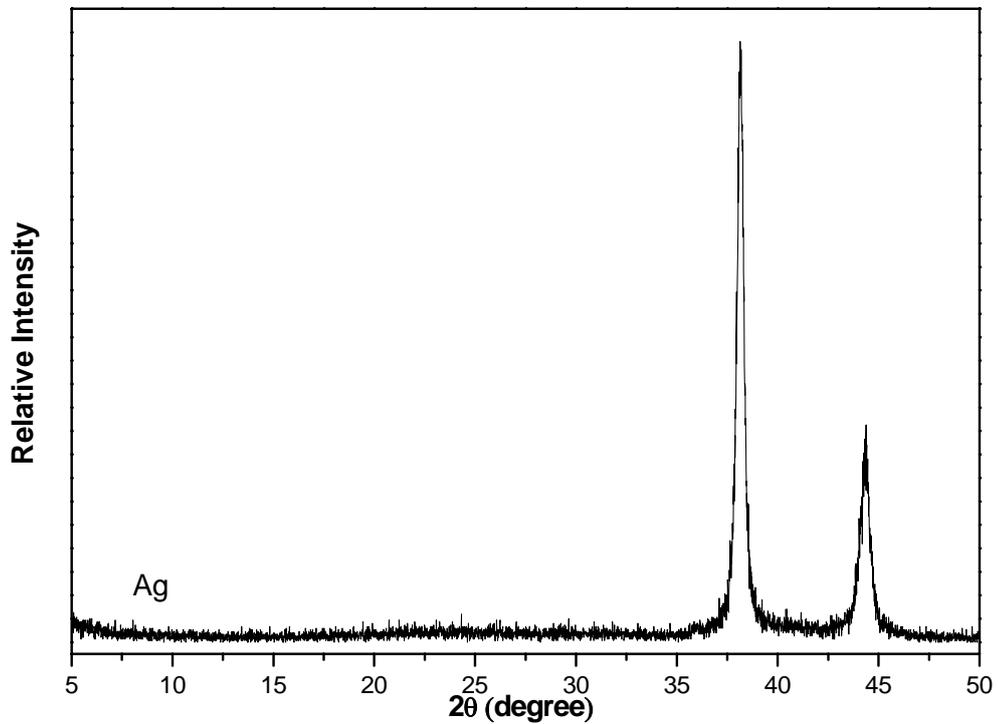


註：PANI 聚苯胺
 PANIAG1 聚苯胺+1%奈米級銀粒子
 PANIAG3 聚苯胺+3% 奈米級銀粒子
 PANIAG5 聚苯胺+5%奈米級銀粒子
 PANIAG7 聚苯胺+7%奈米級銀粒子
 PANIAG10 聚苯胺+10%奈米級銀粒子

- 1、由圖可以說明 AgCl 及 Ag 的相對含量關係，影響純聚苯胺及添加奈米銀之聚苯胺的導電度大小，因含奈米銀較多者導電度將較大，但相對的含氯化銀較多者電阻亦較大。
- 2、由圖可得於聚苯胺添加各種濃度的奈米銀，添加濃度愈大，生成的氯化銀越多，但銀粒子亦稍多。

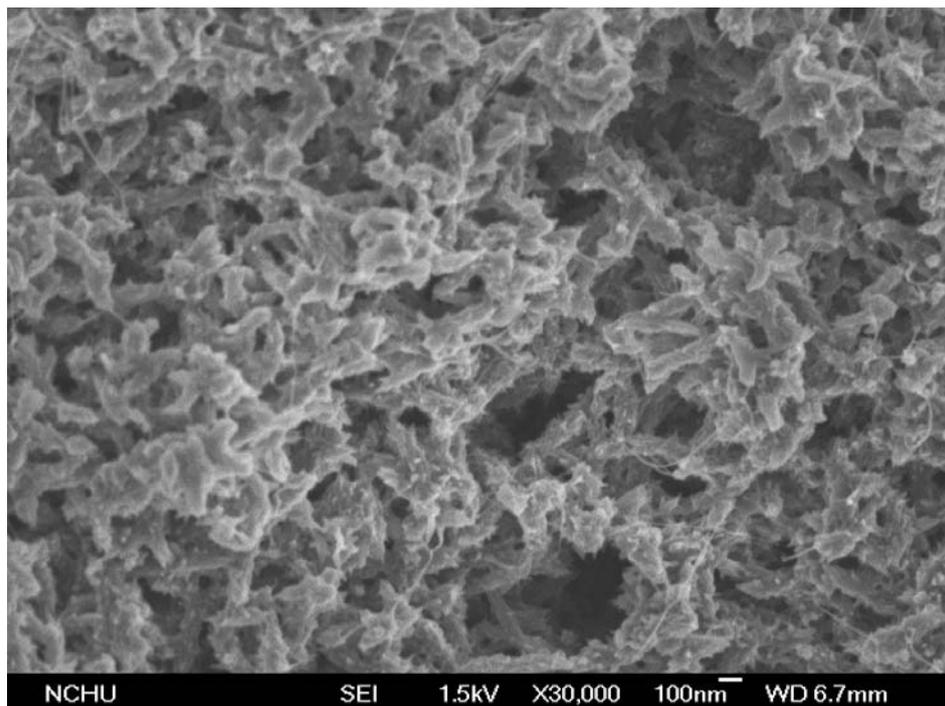
使用 X-ray 繞射儀直接偵測奈米級銀粒子的繞射角度，以確定奈米銀的繞射角在 37.5 ~ 45 度。

XRD 圖形

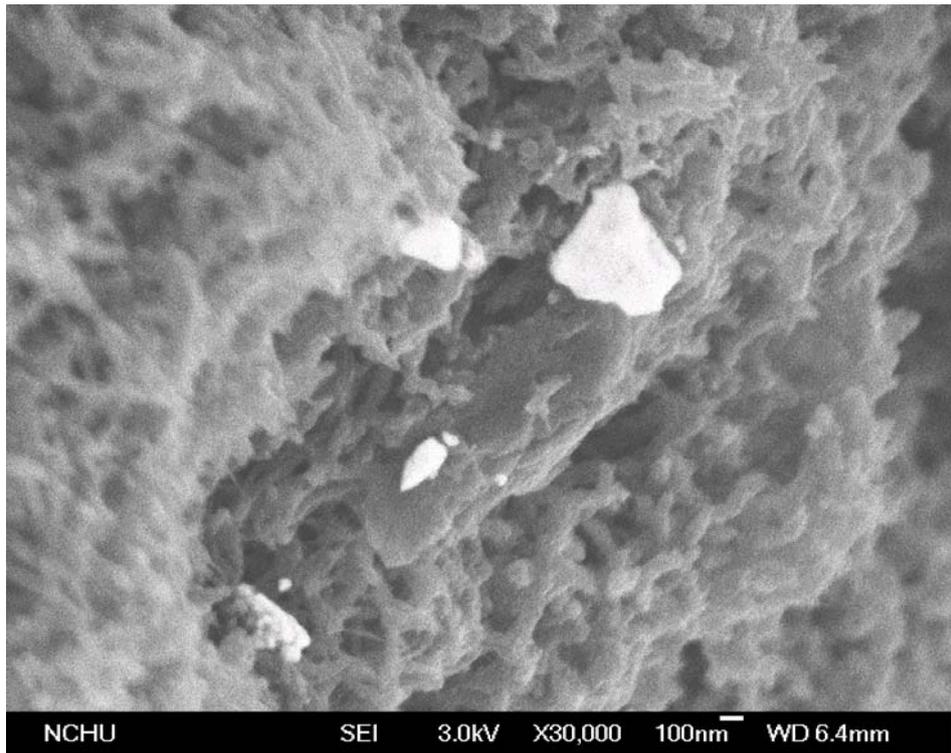


(五) 使用場發射式掃描電子顯微鏡拍攝添加各種濃度奈米級銀粒子樣品的結構圖。

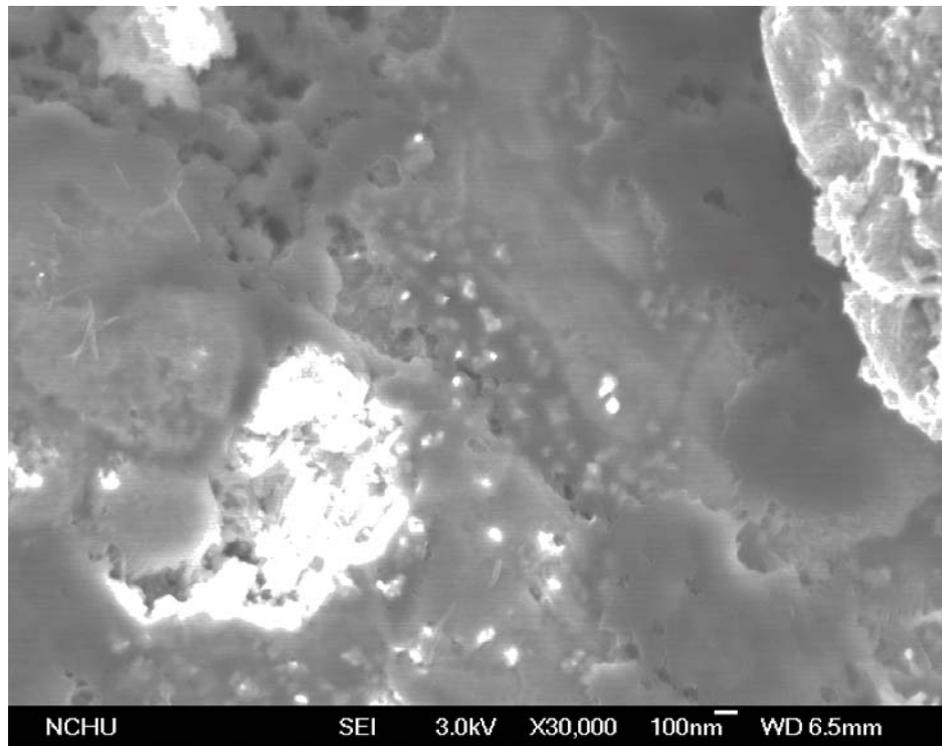
SEM PANI 純聚苯胺



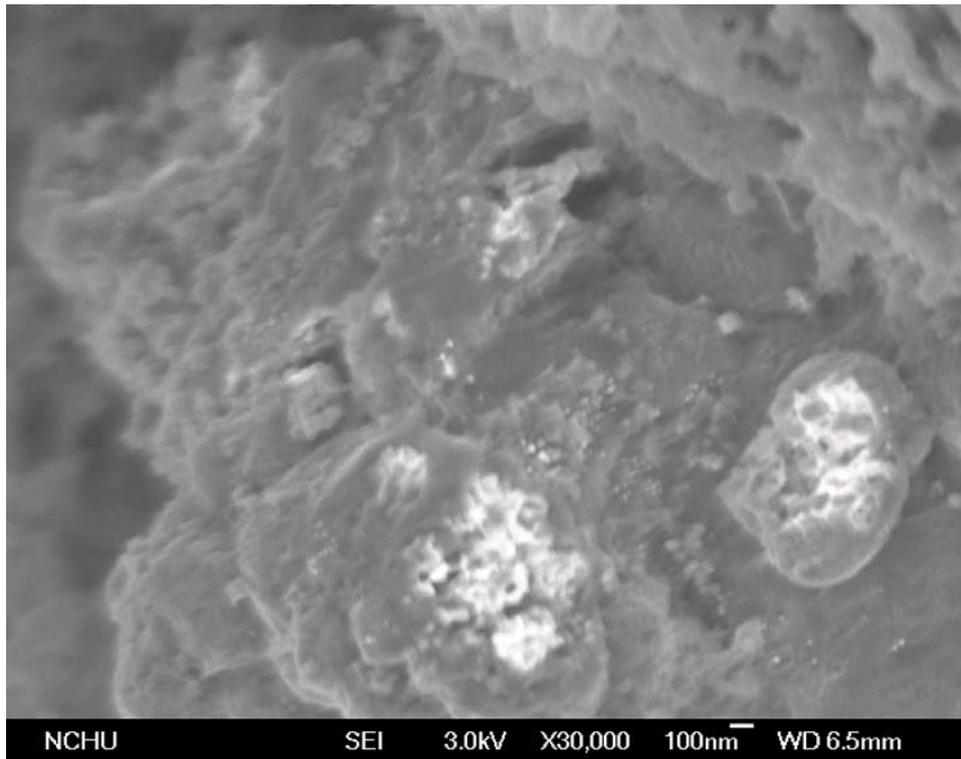
SEM PANIAG1 聚苯胺+1%奈米級銀粒子



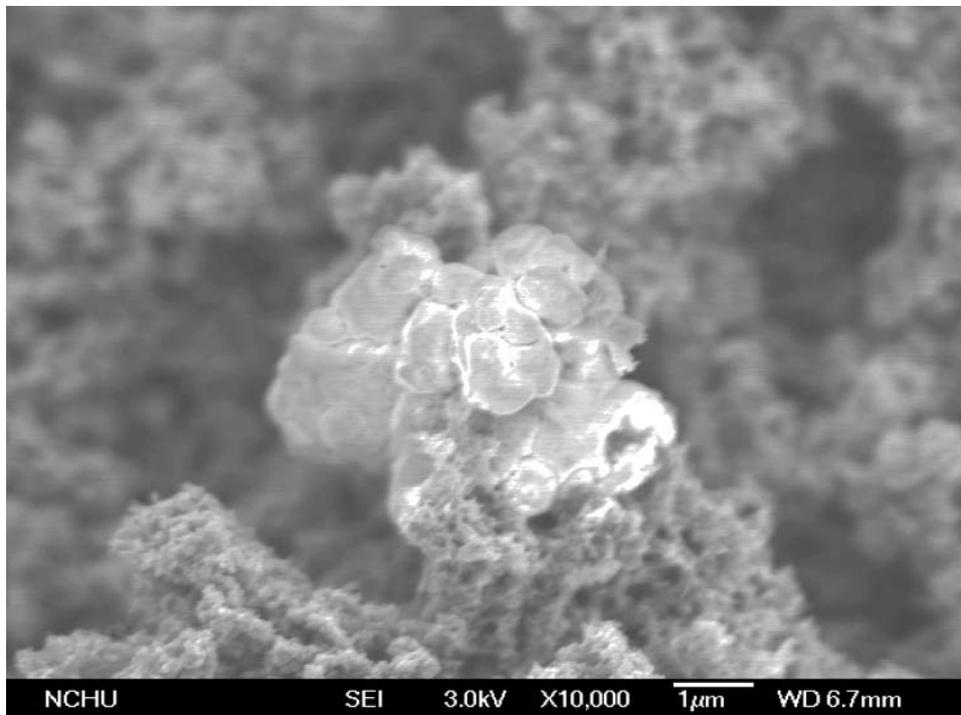
SEM PANIAG3 聚苯胺+3% 奈米級銀粒子



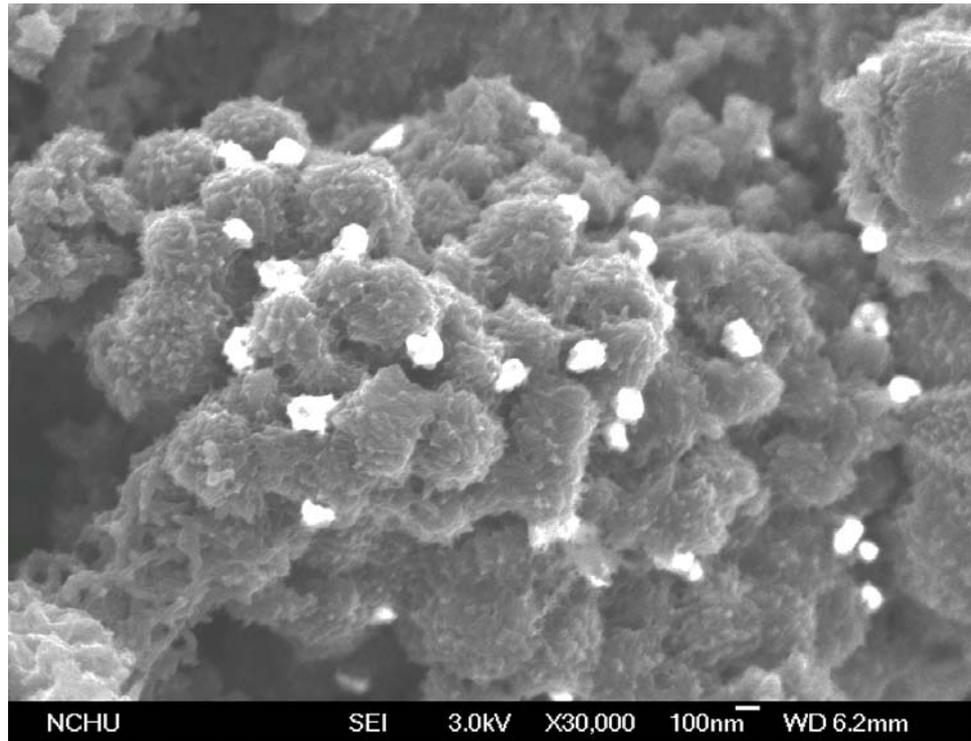
SEM PANIAG5 聚苯胺+5%奈米級銀粒子



SEM PANIAG7 聚苯胺+7%奈米級銀粒子



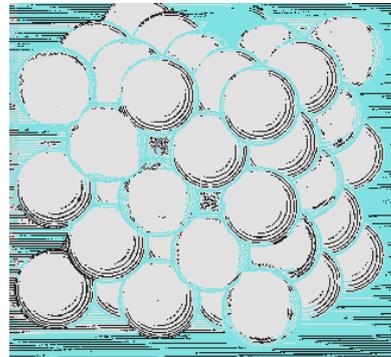
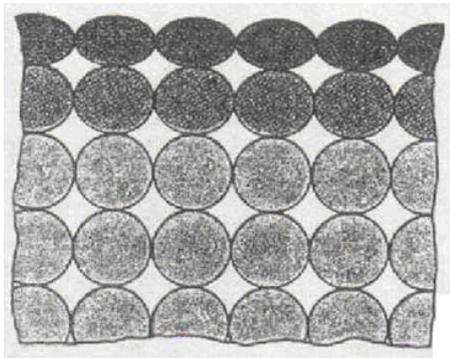
SEM PANIAG10 聚苯胺+10%奈米級銀粒子



- 註 1、各張照片上的白色塊狀物為生成之氯化銀，濃度越大生成越多，因此 證明奈米晶體的確具極高之表面活性。因多數奈米銀已反應成氯化銀。
- 2、白色點為尚未反應掉之奈米銀粒子，其中以添加 10 % 奈米銀粒子的殘餘奈米銀粒子最多，亦符合結果（四）之分析結果。

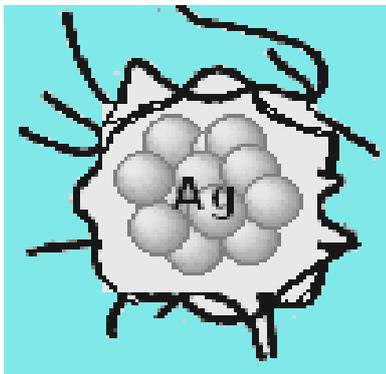
(六) 奈米級金屬活性遠大於非奈米級金屬的理由

- 1、表面效應〈表面積增加〉表面積增加使表面活性提高，當結構尺寸小到奈米尺度時，表面原子所占的比例增加。以一個粒徑為 10 奈米的球形粒子為例，其表面原子約占全部組成原子的百分之二十。表面積增加使表面活性提高，因其金屬鍵數減少許多，如銀塊之熔點為 961.8 °C，但奈米銀微粒其熔點只有 100 °C。
- 2、體積效應〈體積縮小〉總體電子能階不再是連續帶狀，當結構尺寸小至奈米尺度時，單位晶格的原子數大幅減少，其總體電子能階不再是連續帶狀，而是不連續跳躍式的分布。奈米級之 TiO_2 其導電度為微米級 TiO_2 之 60 倍。
- 3、金屬晶體外表面的原子（見下圖）比內部的原子少掉了一半的相鄰原子，因此外表面的原子形成的金屬鍵數亦較少，而具有比內部原子較高的能量，故化學活性較大。



奈米銀為面心立方堆積

(七)、活潑的奈米銀可以聚合物保護之



四、結論與應用

(一) 結論

- 1、一般非奈米級銀粒子因氧化電位為負值，即化學活性小，不易被氧化。但奈米級銀粒子卻很輕易的被氧化，足以證明奈米級金屬的化學活性的確遠大於非奈米級的金屬。
- 2、添加奈米級銀粒子的聚苯胺，其導電性理應比較理想，卻因合成過程，氧化劑含鹽酸，致化學活性的確較大的奈米級銀粒子，氧化後與其氯離子生成氯化銀，而降低了聚苯胺的導電性。
- 3、本實驗所以採用將銀粒子添加於聚苯胺塑膠，乃因奈米級銀粒子活性極大，不易保存，而通常混合於聚合物中可以提高其穩定性，不至於繼續氧化。
- 4、由實驗結果，我們發現同樣添加 3%(w/w)的奈米級銀粒子或微米級銀粒子，添加奈米級銀粒子的導電度由 2.28 下降為 0.47，添加微米級銀粒子的導電度卻由 2.28 上升為 2.44，此乃說明本方法確實足以證明奈米級金屬的化學活性的確遠大於微米級金屬，因相同條件下，微米級銀粒子未如同奈米級銀粒子一樣被氧化成銀離子。
- 5、由實驗結果，我們也發現如欲藉由本方法，證明奈米級銀粒子的化學活性遠大於非奈米級銀粒子，最適當的添加量為 3%(w/w)。

(二) 應用

本實驗可以安排於高中課程，讓學生簡單的分別將微米級及奈米級的銀粒子約 3% 添加於合成聚苯胺的溶液中，再偵測比較其導電度，即可確認奈米級銀粒子的化學活性的確優於非奈米級銀粒子。

五、參考文獻

- (一)、王宗雄，2001 年，塑膠資訊，54 期，37 頁。
- (二)、廖建勳，1997 年，工業材料，125 期，108 頁。
- (三)、陳鴻宇，2001 年，導電性聚苯胺/磺酸化聚胺酯混合材料之研究，台灣大學化學工程所碩士論文。
- (四)、林彥文，2004 年，聚苯胺/奈米碳管導電複合材料之製備與電性研究，中興大學材料工程研究所碩士論文，民國 93 年 6 月。
- (五)、周森，奈米·生物科技，初版，台灣，全威圖書有限公司，2002 年。

(六)、郭文雄，奈米複合材料，逢甲大學航空工程系複合材料零件組網頁。
<http://www.aero.fcu.edu.tw/media/manufacture.html>。

評語

本研究利用聚苯胺之導電度變化來評量銀例子之氧化活性是一項相當不錯之構想。

建議在實際反應之鑑定上建立更明確之證據，又本研究在現階段仍屬純化學領域之探討，與環境科學之關聯性有一段距離。