

臺灣二〇〇八年國際科學展覽會

科 別：環境科學

作 品 名 稱：金奈米粒子的合成與其光譜特性

學校 / 作者：國立臺南護理專科學校 林孟姿
國立臺南護理專科學校 陳怡樺

作者簡介



台南護專 林孟姿

我的名字叫林孟姿，小時後接觸自然科學實驗時就很感興趣，上課總是豎起耳朵聽，勤做筆記，享受實驗中化學變化的樂趣。很感謝老師給我機會學習，教導我做實驗應有的細心及態度，還帶我和學妹到中正大學觀摩儀器——穿透式電子顯微鏡。第一次看到耗資數億且幾乎充滿整個樓層的大型儀器，令人歎為觀止。當時雖然是假日，卻看到研究生依然忘我的在實驗室裡專注於研究，更激勵我對研究的嚮往。我和學妹在例假日與寒暑假也全都沉浸在實驗室裡，埋首鑽研於奈米的相關研究，每逢失敗就一再的檢討、修正，絕不輕言放棄，直到滿意為止。在準備科展的過程中也學習到很多，像是資料的查詢、統整，電腦軟體、儀器的操作與運用，這是我平常較少接觸到的，真是獲益良多。或許短短一年的科展準備經驗將會深深的影響我一生——用不同觀點看待事物，找尋邏輯性、探討合理性及鍥而不捨的精神，受益無窮。

作者簡介



台南護專 陳怡樺

我的名字叫作陳怡樺，從小就對於自然科學很感興趣，很高興有這個機會，可以跟老師學習做實驗，在實驗過程中可以學習到很多東西，不管是實驗的研究部分，或是做事情的态度，雖然有時也會感到有點煩躁，但終究還是撐過來了！在此也要感謝學姊，她爲了這次的實驗付出很多，還要謝謝老師辛苦的指導，目前我只是五專二年級的學生，還有很多學習機會，希望往後能繼續跟隨老師一起探索科學的奧秘。

中文摘要

當世界各國正全力朝奈米科技發展，而奈米微粒對環境及人類健康影響與否未明朗之際，有關奈米微粒對人類健康影響之探討是刻不容緩之事。本研究的近程目標是合成金奈米粒子，遠程目標是擬探討金奈米粒子的生物毒性。

此份研究主要是描述金奈米粒子的最大表面電漿吸收光譜特性及其最大吸收波長，而金奈米粒子的合成是利用四氯金酸(HAuCl_4)與還原劑—硼氫化鈉(NaBH_4)、聯胺水合物($\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$)或檸檬酸鈉在陽離子界面活性劑的溶液($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ，溴化十六烷基三甲基銨，CTAB)當保護劑中，利用氧化還原方法直接生成金奈米粒子，並探討四氯金酸的濃度、還原劑的濃度、界面活性劑的濃度及反應溫度，對金奈米粒子生成之影響，另外也探討金奈米粒子的穩定性。有關金奈米粒子的光譜特性則利用 UV/Vis 光譜儀測試。

研究結果發現在相同的條件下，利用冰浴，以 NaBH_4 當還原劑所合成出的金奈米粒子之平均粒徑為 11.70 nm，而以 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 當還原劑所合成出的金奈米粒子之平均粒徑為 20.25 nm，有關金奈米粒子之結構及大小藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)拍攝出的影像得以驗證。

關鍵字：金奈米粒子、光譜性質、氧化還原。

Abstract

Although every country in the world made all efforts to develop nanotechnology, the impacts of nanoparticles on the environment and human health remained undetermined. Therefore, it was important to explore the effects of nanoparticles on human health. The short-term objective of this study was to explore the synthesis of gold nanoparticles, and the long-term objective was to explore cytotoxicity of gold nanoparticles.

This study mainly focused on the properties of the maximum surface plasmon absorption of gold nanoparticles and their wavelengths. The synthesis of gold nanoparticles made use of HAuCl_4 aqueous solution and reducing agent, through the oxidation reduction method, with reductant, sodium borohydride (NaBH_4), hydrazine ($\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$) or sodium citrate solution in the presence of the cetyltrimethylammonium bromide ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, CTAB) aqueous solution as protecting agent. The influence of concentration of HAuCl_4 , reductant, surfactant, and temperature on the synthesis of gold nanoparticles were explored. In addition, the stability of the gold nanoparticles was also explored. Measurements of spectral properties of gold nanoparticles were done by UV/Vis spectrometer.

When NaBH_4 was used as a reductant, the average diameter of gold nanoparticles was 11.70 nm. When $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ was used as a reductant, the average diameter of the synthesized gold nanoparticles was 20.25 nm. The structures and sizes could be identified by the transmission of electron micrograph (TEM) images.

Key words: gold nanoparticle, spectral property, oxidation reduction.

目錄

壹、前言	
一、研究動機.....	8
二、研究目的.....	9
貳、研究原理	
一、奈米的定義.....	10
二、各國奈米科技的發展及奈米微粒可能潛在的危害.....	10
三、金屬奈米粒子及其應用.....	11
四、奈米粒子的製備方法.....	12
五、界面活性劑.....	14
六、貝爾定律(Beer's Law).....	15
七、貝爾—藍貝特定律 Beer-Lambert Law.....	15
八、UV/Vis 光譜儀.....	15
參、研究設備及器材	
一、藥品.....	16
二、儀器.....	16
三、器材.....	16
肆、研究過程與方法	
一、研究計劃流程圖.....	17
二、溶液的配製.....	18
三、實驗方法.....	18
四、儀器操作原理.....	20
伍、研究結果與討論	
一、不同濃度 HAuCl_4 被還原的效果.....	22
二、界面活性劑 CTAB 濃度的效應.....	23
三、反應溫度的效應.....	24
四、還原劑 NaBH_4 的濃度效應.....	25
五、還原劑 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的濃度效應.....	26
六、還原劑 Sodium Citrate 的濃度效應.....	27
七、還原劑 NaBH_4 與 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的還原性比較.....	28
八、金奈米粒子的穩定性.....	29
九、水溶液中金奈米粒子的分佈狀況.....	33
陸、結論與應用.....	34
柒、未來展望.....	35
捌、參考文獻.....	36

圖目錄

圖 1.各國奈米相關研究投入經費.....	10
圖 2.表面張力與濃度之關係圖.....	14
圖 3.輻射的吸收.....	15
圖 4.不同濃度 H _{AuCl} ₄ 被還原的金奈米水溶液之 UV/Vis 光譜圖.....	22
圖 5.不同濃度的 CTAB 還原出的金奈米水溶液之 UV/Vis 光譜圖.....	23
圖 6.不同溫度還原出的金奈米水溶液之 UV/Vis 光譜圖.....	24
圖 7.不同濃度 NaBH ₄ 還原出的金奈米水溶液之 UV/Vis 光譜圖(0°C 下).....	25
圖 8.不同濃度 N ₂ H ₅ OH 還原出的金奈米水溶液之 UV/Vis 光譜圖(0°C 下).....	26
圖 9. Sodium Citrate 於不同溫度下還原出的金奈米水溶液之 UV/Vis 光譜圖.....	27
圖 10. NaBH ₄ 與 N ₂ H ₅ OH 還原之金奈米水溶液的 UV/Vis 光譜圖.....	28
圖 11. NaBH ₄ 還原出的金奈米水溶液於不同時間下之 UV/Vis 光譜圖(0°C 下).....	30
圖 12. NaBH ₄ 還原出的金奈米水溶液於不同時間下之最大吸收波峰變化情形 (0°C 下, λ_{\max} = 520 nm)	30
圖 13. NaBH ₄ 還原出的金奈米水溶液於不同時間下之 UV/Vis 光譜圖(33°C 下)...	32
圖 14. NaBH ₄ 還原出的金奈米水溶液於不同時間下之最大吸收波峰變化情形 (33°C 下, λ_{\max} = 520 nm)	32
圖 15. NaBH ₄ 還原出的金奈米粒子之粒徑大小與金奈米粒子之分佈圖.....	33
圖 16. N ₂ H ₅ OH 還原出的金奈米粒子之粒徑大小與金奈米粒子之分佈圖.....	33

表目錄

表一.奈米粒子的製備方法.....	12
表二.不同濃度的 HAuCl_4 被還原出的金奈米粒子特性.....	22
表三.不同濃度的界面活性劑 CTAB 使金奈米生成之結果.....	23
表四.不同溫度下所還原出的金奈米粒子特性.....	24
表五.在不同濃度 NaBH_4 下金奈米的還原結果(0°C 下).....	25
表六.在不同濃度 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 下金奈米的還原結果(0°C 下).....	26
表七.在不同溫度下以 Sodium Citrate 還原的金奈米生成結果.....	27
表八. NaBH_4 與 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 還原出之金奈米粒子的生成結果.....	28
表九. NaBH_4 還原出的金奈米水溶液於 0°C 下隨時間之變化情形.....	29
表十. NaBH_4 還原出的金奈米水溶液於室溫(33°C)下隨時間之變化情形.....	31

壹、前言

一、研究動機

國中的自然課本提及蓮花的出淤泥而不染，水碰到荷葉形成了一顆顆斗大的水珠，是因為荷葉的特殊奈米結構，這是第一次接觸到”奈米”這個名詞。然而奈米的相關科技也持續發燒，因此時常在新聞媒體的報導上得知奈米科技的相關運用－奈米光觸媒、奈米級的化妝品、生物晶片、奈米碳管... ..等。還有學者指出第四次的工業革命正蓄勢待發，將以奈米為主軸，故稱為「奈米化」的革命。

當奈米製品一一呈現，對於未來我們即將與奈米製品朝夕相處的同時，奈米級的物質如何製造、合成？又對人體是否有傷害？這是我們所好奇的。

二、研究目的

擁有絢麗顏色的金，總是引起眾人的目光，但當金粒子在 5~20 奈米的狀態下呈洋紅色，在大於數千奈米時才是大家熟悉的金黃色，因此我們想知道金在不同奈米尺寸的顏色變化與不同條件下的生存結果與特性，並進一步探討金奈米粒子的穩定性，對未來則希望了解其生物毒性。

貳、研究原理

一、奈米的定義^{1,2}

近年來，大家有意無意間都會在市面上聽到或看到有關「奈米」產品，如奈米化妝品、奈米球鞋等等，但對奈米的內涵及本質，卻一知半解，奈米並非是「東西」，奈米是長度的單位，「奈」是代表 10^{-9} (十億分之一) 之單位前置詞，是英文 nano 的譯名，「米」字是長度單位，即公尺 (meter) 的譯名。「奈」(nano) 與「米」(meter) 合在一起成為「奈米」(nanometer)，代表一個為十億分之一公尺的尺寸大小，也就是 $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ 。

二、各國奈米科技的發展及奈米微粒可能潛在的危害

全球各國正如火如荼地投入奈米領域，從 1997 年投資額不到 500 百萬美元，2000 年也才近 1000 百萬美元，但是到 2004 年卻竄升到 3600 百萬美元，如圖 1³ 所示，科學家們正極力開發新的奈米材料或是奈米微粒，希望利用它們的物理、化學特性開發新技術以促進人類的生活品質，對人類的影響層面擴及產業、經濟、社會、教育、研究、環境生活等等。在此同時也有許多科學家深入調查評估這些新科技的材料可能導致人體健康或生態環境的負面影響。有學者就曾指出像奈米化妝品是利用奈米粒子具有高滲透性，能深入皮下組織的特性達到高吸收的效果，但是內含的氧化鋅是否也會穿透皮膚對人體造成嚴重傷害？畢竟奈米微粒細小到可穿透血管，其可能對人體產生潛在的危害甚至毒性。2004 年 Southern Methodist 大學教授 Eva Oberdorster 提出³ 水中之巴克球

(Buckyball, 乃水中全攙雜碳奈米粒子) 會殺死水跳蚤，並損害了魚的大腦，在魚腦組織內發現了由魚腮流入的巴克球，導致大腦損壞增加了 17 倍。此份報告提醒了世人，在努力開發各種奈米產品之際，後續的環境污染，甚至是對人類的危害是不容忽視的。因此，本研究最終目標希望了解金奈米粒子對人類細胞的影響，研究分兩階段進行，近程目標是合成出金奈米粒子並探討其光譜特性。遠程目標是希望利用合成出的金奈米粒子添加於人體細胞組織(如肺部癌細胞)內，探討它們對人體健康的影響，本研究報告是第一階段的成果。

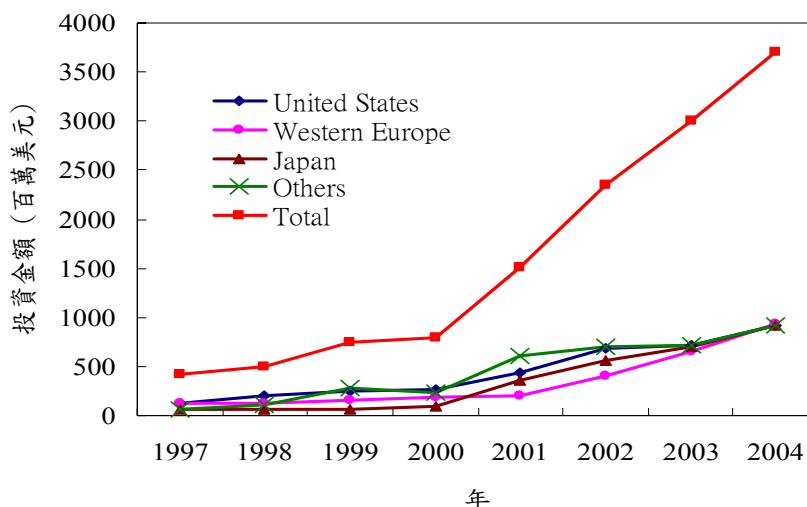


圖 1. 各國奈米相關研究投入經費

三、金屬奈米粒子及其應用

金屬奈米粒子與傳統大顆粒金屬之化學性質截然不同，金屬奈米粒子之比表面積大，使表面能量在全體能量中的比例大幅增加，致使金屬奈米粒子熔點下降，活化能降低及化學反應性增加，光、電、力、磁學等物性也產生改變，例如金屬奈米之硬度及機械強度增加使其具有優越的機械特性。² 部分金屬奈米粒子（如金）尺寸遠小於光波長時，其可見光散色光譜會有一明顯共振現象，稱為表面電漿共振（surface plasmon resonance），其共振頻率與粒子大小、形狀、材料及鄰近物質有關。例如金奈米粒子形狀不同會有不同的特殊性質，圓球形金奈米粒子在 520nm 附近會有一個特性吸收，這個特性吸收波帶又稱為表面電漿共振帶。⁴⁻⁶ 此乃因為金屬奈米粒子中的自由電子吸收某一特定波長之光，會以某一特定頻率進行集體式的偶極振盪。對金屬奈米粒子而言，表面電漿共振譜帶之數目至少有一個，最多 3 個，因為奈米粒子之集體偶極震盪可分為 X、Y、Z 三個位向，對球形奈米粒子而言，因其形狀對稱，三個軸向吸收之頻率相同，因此對球形奈米粒子而言，在可見光區只有一個特性吸收波帶。若對棒狀金屬奈米粒子而言，其 $X=Y \neq Z$ ，因此在可見光區中會看見兩個特性吸收波帶，其中長波長之特性吸收波長是由一個長軸的表面電漿共振頻率所造成的，而短波長之特性吸收波長是由兩個短軸而且位向相同的表面電漿共振所引起，其長軸之表面電漿共振頻率會隨著長短軸比例的變化而有大幅度的改變。⁶ 由於棒狀金奈米粒子不完全對稱（ $X=Y \neq Z$ ），所以吸收光譜有兩個特性吸收波帶，其中一個是比較弱的短軸吸收波帶（ $\lambda_{\max} \approx 520\text{nm}$ ），而另一個吸收截面積強的長軸吸收波帶（ λ_{\max} 位於 750nm 至 850nm 之間）。⁴⁻⁶

四、奈米粒子的製備方法^{7,8}

奈米粒子的製備方法依其性質，大致分為物理法和化學法兩類，如表一，物理法製成的前後化學組成沒有改變，是利用機械力將固體微細化或藉由固相經氣相再重新析出的過程中，控制粒徑與晶態而獲得。化學法主要是控制化學反應生成固相成品過程中的析出條件，以產生奈米粒子，由於奈米粒子的粒徑極小，比表面能極大，在溶液中相當容易發生凝聚的現象，為了使奈米粒子的粒徑獲得控制並且能較穩定均勻散佈在溶液中，必須添加適當的保護劑以防止凝聚及控制粒子的成長，保護劑一般為有機高分子或界面活性劑等。

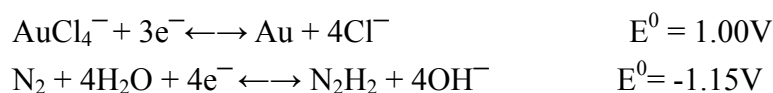
表一. 奈米粒子的製備方法

物理法	化學法
粉碎法	化學還原法
鹽析結晶法	溶凝膠法
電弧放電法	加水分解法
流動油面上真空蒸氣法	微乳化法/逆微胞法
濕式珠磨法	化學氣相沉積法
氣相蒸發法	噴霧法(溶劑乾燥法)
(1)電阻加熱	(1)凍結乾燥法
(2)高周波感應加熱	(2)噴霧乾燥法
(3)電漿噴柱加熱	(3)噴霧焙燒法
(4)電子束加熱	水熱法及溶熱法
(5)雷射束加熱	雷射合成法
物理氣相沉積法	沉澱法
(1)真空蒸鍍法	冷凍乾燥法
(2)分子束磊晶成長法	輻射法、光化學法、聲波法
(3)濺鍍法	電化學法
	熱裂解法
	溶劑萃取還原法

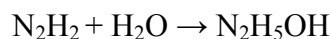
本研究所採用的是化學還原法，化學還原法通常是使用各種化學還原劑，在均勻溶液相中將金屬離子還原成金屬或金屬化合物奈米粉體的方法，還原劑的種類及濃度會影響還原速率，當還原速率遠大於核凝及粒子成長速率時，晶核數量且可幾乎同時產生，有助於粒徑的減小與均一化。而為了避免粒子的凝聚及提高粒子的分散性與穩定性，保護劑的添加不可或缺。反應溫度的提昇雖有助於還原速率的增快，但相對也容易產生粒子凝聚的現象。還原劑的種類有很多，常見的包括硼氫化物(NaBH_4 , NaBEt_3H , LiBEt_3H)、聯胺(N_2H_2)、醇類、醛類、有機酸、及少數有機溶劑等。

硼氫化物為強還原劑，但有時會產生硼化物。聯胺還原力相對較弱，不過不會影響產品純度，且分解後產生氮氣，可以自身形成鈍性環境，對於需要額外輸入氮氣或惰性氣體以免粒子氧化的系統而言為較佳選擇。檸檬酸鈉具有還原及螯合的特性，當檸檬酸鈉溶液濃度高時，初步推斷螯合效果較佳，金奈米可穩定存在，但應注意高濃度的檸檬酸鈉溶液可能易使金離子還原成金原子而聚集使顆粒較大，但濃度過低又無法保護金奈米的生成。本研究選用硼酸氫鈉(NaBH_4)、聯胺(N_2H_2)及檸檬酸鈉當還原劑，以界面活性劑十六烷三甲基溴化銨(CTAB)當保護劑，四氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)當前驅物進行還原作用，探討前驅物濃度的改變、溫度的改變及保護劑濃度的改變等，對於金奈米形成的影響，另一方面，也探討金奈米在界面活性劑下之穩定性。

四氯化金離子及聯胺在水溶液中進行電化學反應之標準電位值如下：⁸



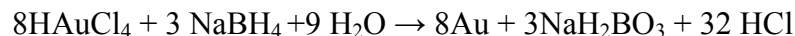
而聯胺在水溶液中會進行下列反應：



還原前驅鹽之全反應方程式如下所示：



當以 NaBH_4 作為還原劑時，其化學反應式如下：



五、界面活性劑⁹

本研究在水溶液中使用界面活性劑 CTAB 當保護劑，製備金奈米粒子。

有關界面活性劑人類最早使用的是俗稱的肥皂，其化學簡式為 RCOOM (R：長鏈烷基, M：鹼鹽)，所謂界面活性劑是指一個分子中同時含有長鏈烷基(如脂肪酸等)之親油基及足以使此油性部分在水中分散或溶解之親水基(鹼鹽如鉀、鈉)的化學物質總稱，一般界面活性劑具有下列性質：

- 1.界面吸附性
- 2.界面膜形成性及排列性
- 3.界面張力降低性
- 4.微胞(micell)形成性

當界面活性劑分子置於水中時，疏水基和水分子會產生排斥，親水基則吸引水分子。當界面活性劑濃度增高時，其疏水基互相吸引使分子集合而形成所謂微胞(micell)，微胞開始形成的濃度稱為臨界微胞濃度(cmc；critical micell concentration)。通常可藉由測量水溶液之表面張力、黏度、電導度等物理性與濃度之關係的急劇變化點而求得。如圖 2 所示為水溶液之表面張力與濃度之關係圖，當表面張力值達平衡之濃度為 cmc。

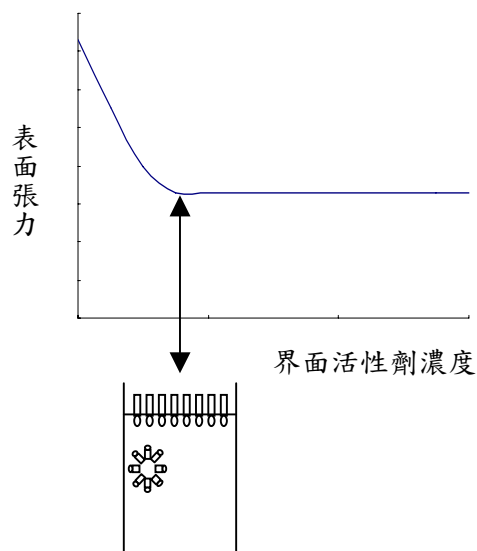


圖 2.表面張力與濃度之關係圖

六、貝爾定律(Beer's Law)

若一束單色輻射光落在溶液上的強度是 I_0 ，則射出後的強度便是 I_1 ， I_1 與 I_0 的比值即為穿透度(transmittance, T)。

$$T = I_1 / I_0$$

$$A = \log_{10} 1 / T = - \log T = \log_{10} I_0 / I_1 = - \log I_1 / I_0 \text{ (absorbance, } A \text{ 是吸收度)}$$

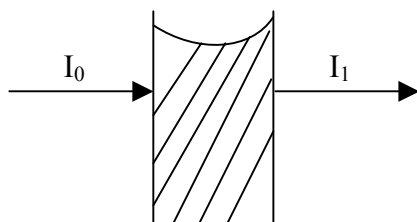


圖 3. 輻射的吸收

若光徑長固定，濃度與穿透度的關係， $A = ac$ ， c 為吸光物質的濃度， A 為吸收度，且 a 為試樣的吸收性。

$$A = ac = - \log T = - \log (I_1 / I_0)$$

$$= \log (I_0 / I_1) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \text{ Beer's Law}$$

七、貝爾—藍貝特定律 Beer-Lambert Law

$$A = abc = - \log T$$

吸收度 A 及所用溶液的濃度 c 間的關係是直線的，假設光徑長度及輻射波長均維持一定時，測量 I_1/I_0 的比，便可測吸收度 A ，同時從吸收度 A ，我們也可計算出溶液的濃度 c 來。貝爾藍貝特定律通常在低濃度時保持正確。

八、UV/Vis 光譜儀

1.原理：

金屬奈米粒子中的自由電子在受到激發的情況下，會在某一特定頻率進行集體的偶極震盪，金是屬於過渡金屬具有 d 軌域，所以金奈米粒子在 UV/Vis 吸收光譜，於 520 nm 位置附近會有一個吸收峰。

2.操作步驟：

- (1)打開儀器及電腦電源，於兩石英玻璃液槽中注入去離子水後，分別放入參考槽(Reference)及樣本槽(Sample)，進行儀器校正。
- (2)使用塑膠滴管吸取欲測試的金奈米水溶液注入石英玻璃液槽中(約八分滿)，放入樣本槽中進行檢測，並由電腦記錄結果，之後再分析。

檢測條件：

範圍：190.0 ~ 750.0 nm，解析度：1.00 nm。

參、研究設備及器材

一、藥品

1. 溴化十六烷三甲基胺, Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), $C_{19}H_{42}BrN$, Fluka
2. 硼酸氫鈉, Sodium borohydride Natriumborhydrid, $NaBH_4$, Riedel-dehaen
3. 聯胺, Hydrazien hydrate solution, $H_2NNH_2 \cdot H_2O$, Alfa Aesar
4. 檸檬酸鈉, Sodium Citrate, Dihydrate, Crystal, $HOC(COONa)(CH_2COONa)_2 \cdot 2H_2O$, Mallinckrodt CHEMICALS
5. 四氯金酸, Hydrogen tetrachloroaurate, $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, Alfa Aesar
6. 丙酮, Acetone, CH_3COCH_3 , Mallinckrodt CHEMICALS
7. 超純水, Deionization water
8. 硝酸, Nitric Acid, HNO_3 , SHIMADZU PURE CHEMICALS
9. 鹽酸, Hydrochloric Acid, HCl , WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
10. 甘油, Glycerol, $C_3H_8O_3$, Riedel-dehaen

二、儀器

- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1. 電子分析天平 | Mettler Teledo AB204 |
| 2. 超音波洗潔器 | Sonicor |
| 3. 烘箱 | 德製 |
| 4. 穿透式電子顯微鏡 (TEM) | JEOL JEM-2010 ELECTRON MICROSCOPE |
| 5. 電子防潮箱 | PATRON |
| 6. 紫外光及可見光(UV/Vis)光譜儀 | Perkin Elmer Lambda-25 |
| 7. 加熱板 | CORNING CO-PC420 |
| 8. 製冰機 | HOSHIZAKI |
| 9. 超純水製備機 | 利捷 |
| 10. 蒸餾水製備機 | Aquatron A8S |
| 11. Pipette (1mL、100 μ L、10 μ L) | Eppendorf |

三、器材

玻璃器材

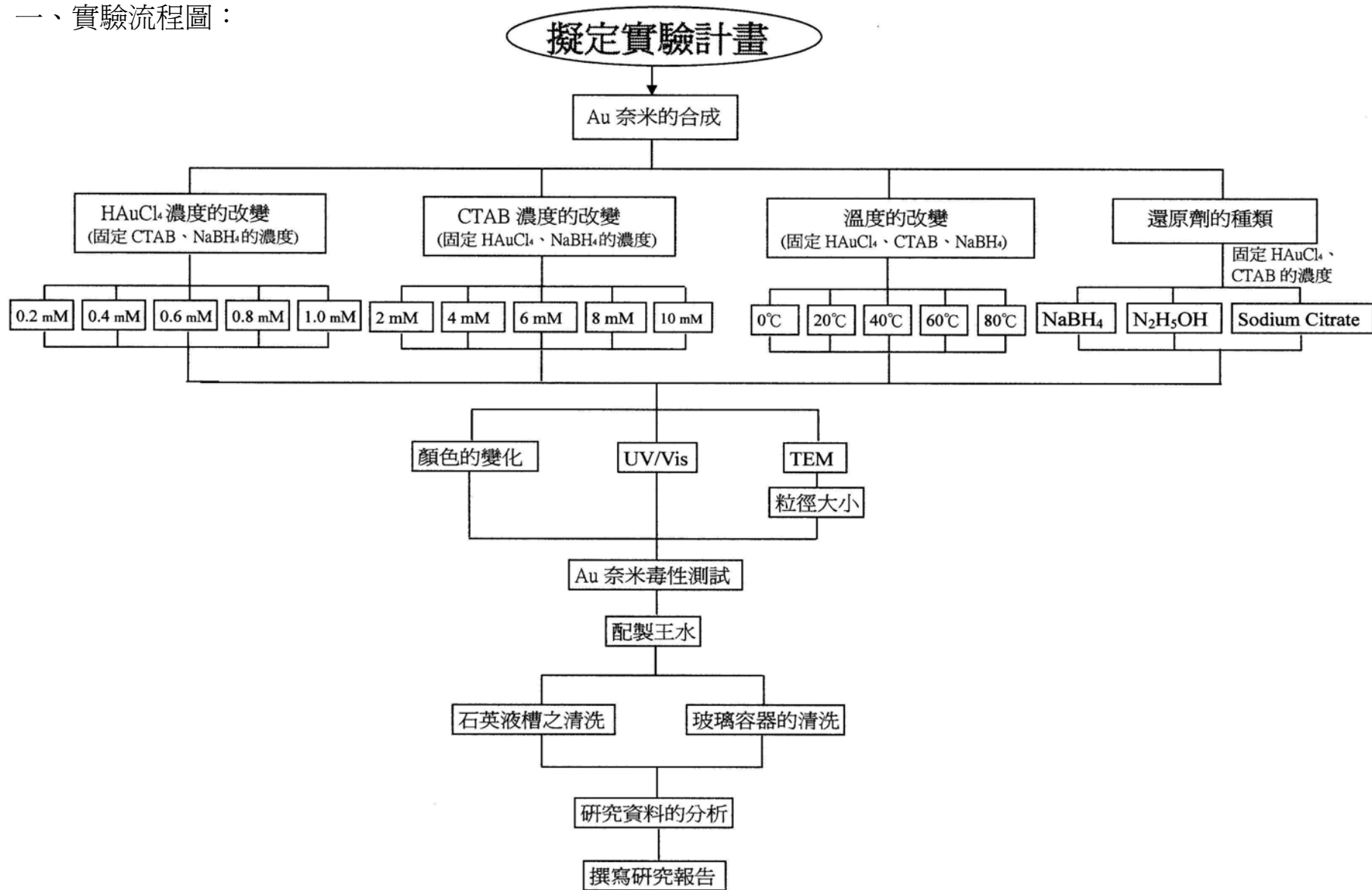
- | | | |
|-------------------------|------------------|-------|
| 燒杯 (100、250、500、1000mL) | 玻璃瓶 (100、1000mL) | 水銀溫度計 |
| 定量瓶 (250 mL) | 樣本瓶 (20mL) | 吸量管 |

其他器材

- | | | | |
|-----|----|------|------------|
| 萬用夾 | 磁石 | 鐵架及夾 | 不鏽鋼微量藥匙 |
| 計時器 | 冰箱 | 塑膠藥匙 | 活性炭口罩 |
| 吹風機 | 手套 | 塑膠滴管 | 石英液槽 (1cm) |

肆、研究過程或方法

一、實驗流程圖：



二、溶液的配製

(一)標準液的配製

1.配製10 mM、250 mL的NaBH₄水溶液

(1)計算出欲配製10 mM, 250 mL的NaBH₄水溶液的理論質量

(0.094575g)

(2)以分析天平稱取0.0946 g的NaBH₄, 置於250 mL的量瓶中, 先以少量的超純水溶解, 再加超純水至刻度處, 最後倒入血清瓶中保存。

2.其他濃度標準液的配製如步驟1.

(二)王水的配製

取一份濃硝酸和三份濃鹽酸溶液相混合即配成王水。(配置時宜小心謹慎並於抽氣櫃中進行)

三、實驗方法

(一)探討不同濃度HAuCl₄被還原的效果

- 1.以微量吸管吸取10 mM、3 mL的CTAB, 分別加入含有等體積0.2 mM、0.4 mM、0.6 mM、0.8 mM、1 mM HAuCl₄的樣本瓶中, 並置入磁石攪拌混合。
- 2.以微量吸管吸取10 mM、3 mL的NaBH₄溶液置於另一個20 mL的樣本瓶中。
- 3.將步驟1之溶液置於冰浴中, 並以磁石攪拌。
- 4.將步驟2之溶液逐滴滴入步驟3之溶液中, 待溶液顏色由橙色轉為葡萄紫色即得金奈米, 最後觀察、比較顏色, 並以紫外光/可見光光譜儀(UV/Vis)測量最大吸收波長與最大吸收峰。

(二)探討界面活性劑CTAB濃度的效應

- 1.以微量吸管吸取3 mL、1 mM的HAuCl₄, 分別與等體積2 mM、4 mM、6 mM、8 mM、10 mM的CTAB於20 mL的樣本瓶中充分混合, 並置入磁石攪拌。
- 2.以微量吸管吸取10 mM、3 mL的NaBH₄溶液置於另一個20 mL的樣本瓶

中。

- 3.將步驟1之溶液置於冰浴中，並以磁石攪拌。
- 4.將步驟2之溶液逐滴加入步驟3中，攪拌至溶液呈葡萄紫色即得金奈米，最後觀察、比較顏色，並以紫外光/可見光光譜儀(UV/Vis)測量最大吸收波長與最大吸收峰。

(三)探討反應溫度效應

- 1.以微量吸管吸取3 mL、1 mM的 HAuCl_4 ，分別與等體積10 mM的CTAB於20 mL的本瓶中充分混合，並置入磁石攪拌。
- 2.以微量吸管吸取10 mM、3 mL的 NaBH_4 溶液置於另一個20 mL的樣本瓶中。
- 3.將步驟1之溶液分別在20°C、40°C、60°C、80°C的溫度下還原，並將步驟2之溶液逐滴滴入，當顏色由橙色變為葡萄紫色即得金奈米，最後觀察、比較顏色，並以紫外光/可見光光譜儀(UV/Vis)測量最大吸收波長與最大吸收峰。

(四)探討還原劑 NaBH_4 的濃度效應及金奈米粒子的穩定性

- 1.以微量吸管吸取3 mL、1 mM的 HAuCl_4 與等體積10 mM的CTAB於20 mL的樣本瓶中混合，並置入磁石攪拌。
- 2.以微量吸管分別吸取2 mM、4 mM、6 mM、8 mM、10 mM的 NaBH_4 溶液3 mL於20 mL的樣本瓶中。
- 3.將步驟1之溶液置於冰浴中，並以磁石攪拌，再將步驟2之溶液逐滴滴入，攪拌至溶液呈葡萄紫色即得金奈米，最後觀察、比較顏色，並以紫外光/可見光光譜儀(UV/Vis)測量最大吸收波長與最大吸收峰。
- 4.持續觀察顏色的變化，並以紫外光/可見光光譜儀(UV/Vis)測量最大吸收波長與最大吸收峰1~2個月，以探討金奈米粒子的穩定性。

(五)還原劑 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的濃度效應

- 1.以微量吸管吸取3 mL、1 mM的 HAuCl_4 與等體積10 mM的CTAB於20 mL的樣本瓶中混合，並置入磁石攪拌。
- 2.以微量吸管分別吸取2 mM、200 mM $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液3 mL，置於另一個樣本瓶中。

3.將步驟1之溶液分別於冰浴(0°C)與40°C下攪拌，再將步驟2之溶液逐滴滴入，攪拌至溶液呈葡萄紫色即得金奈米。最後觀察、比較顏色，並以紫外光/可見光光譜儀(UV/Vis)測量最大吸收波長與最大吸收峰。

(六)還原劑Sodium Citrate的溫度效應

- 1.以微量吸管吸取3 mL、1 mM的HAuCl₄與等體積10 mM的CTAB於20 mL的樣本瓶中混合，並置入磁石攪拌。
- 2.以微量吸管吸取3 mL、2 mM的Sodium Citrate溶液置於另一個20 mL的樣本瓶中。
- 3.將步驟1之溶液分別在水浴40°C、50°C、60°C、70°C、80°C的溫度下還原，將步驟2之溶液逐滴滴入，當顏色由橙色變為葡萄紫色即得金奈米。最後觀察、比較顏色，並以紫外光/可見光光譜儀(UV/Vis)測量最大吸收波長與最大吸收峰。

四、儀器操作原理

(一)紫外光/可見光吸收光譜(UV/Vis)分析

金奈米粒子在UV/Vis光譜上會有特性的吸收峰，其吸收位置於500 nm 附近。¹¹待反應進行完全後，吸取適當量的溶液注入石英液槽中，用紫外光/可見光吸收光譜儀分析，波長掃描範圍400~750 nm之間，即可初步確定金粒子的生成與否。另外，藉由改變實驗操作變因來觀察特性吸收峰位置與吸收強度之變化情形，進而瞭解操作變因與實驗結果的關係。

※此吸收峰的特質有二基本的規則：

- 1.金屬奈米粒子的吸收峰會隨粒子的增大而變窄。
- 2.吸收峰的最大吸收截面積會隨粒子增大而增加。

(二) 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope; 簡稱TEM)






是由電子槍、三級磁透鏡、樣品室、螢光幕及照相室大部分組成，工作原理與常見的幻燈機相似，只是將幻燈機的光源換成電子源，照明源發出的光線或電子束由聚光鏡調節後，成平行射線入射幻燈片或樣品後射出，經由物鏡後投影成像。電鏡的主體部分是由一個立式全封閉鏡筒，電子束從位於鏡筒內頂部的電子槍發出，沿鏡筒向下傳播，穿透樣品後，使樣品成像於鏡筒下方的螢幕，操縱者坐於電鏡台前，可由鏡筒下方的圓形玻璃窗口觀看成像，然後可將成像紀錄於螢光幕下的照相底片上，此外現代電鏡配有數位錄影技術可以直接藉由電腦顯示並儲存。¹²

伍、研究結果與討論

一、不同濃度 HAuCl_4 被還原的效果

固定 CTAB 之濃度為 10 mM， NaBH_4 之濃度為 10 mM，溫度為 0°C ，而 HAuCl_4 之濃度分別為 0.2 mM、0.4 mM、0.6 mM、0.8 mM、1 mM 時，所還原出的金奈米粒子水溶液，其外觀色澤及吸收光譜特性，如表二及圖 4。由表二可知，隨著 HAuCl_4 之濃度的增加，所生成的金奈米水溶液的色澤由淡粉紅色變深葡萄紅色。另一方面，由圖 4 可知隨著前驅物 HAuCl_4 之濃度的增加，UV 最大吸收峰會跟著增加，而且 UV 最大吸收波長有紅位移的現象。

表二.不同濃度的 HAuCl_4 被還原出的金奈米粒子特性

HAuCl_4 濃度 (mM)	0.2	0.4	0.6	0.8	1
UV 最大吸收波長(nm)	500~502	504	507~508	519	521
UV 最大吸收峰	0.1776	0.3405	0.5153	0.7493	1.1274
外觀色澤	 淡粉紅色	 淡葡萄紅色	 葡萄紅色	 深葡萄紅色	 深葡萄紅色

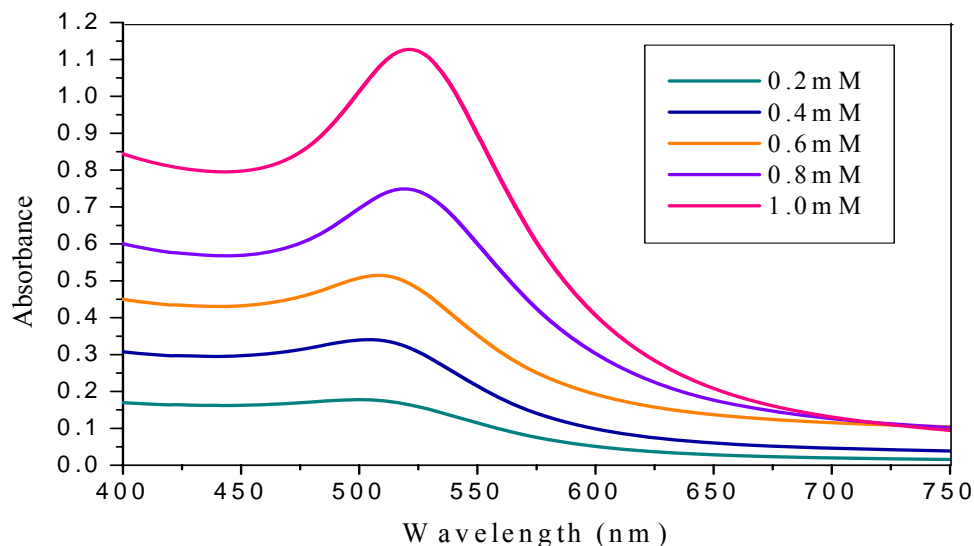


圖 4.不同濃度 HAuCl_4 被還原的金奈米水溶液之 UV/Vis 光譜圖

二、界面活性劑 CTAB 濃度的效應

固定 HAuCl_4 之濃度為 1 mM， NaBH_4 濃度為 10 mM，溫度為 0°C ，而 CTAB 之濃度控制在 2 mM、4 mM、6 mM、8 mM、10 mM 時，所生成的金奈米粒子水溶液，其外觀色澤及吸收光譜特性，如表三及圖 5。由表三可知，所生成的金奈米水溶液均呈葡萄紅色。由圖 5 可知當 CTAB 之濃度為 2 mM、4 mM、6 mM 時，其 UV 最大吸收一樣，而 CTAB 濃度為 8 mM 及 10 mM 時，其 UV 最大吸收也相當，同時可發現較高濃度的 CTAB 下生成的金奈米粒子的最大吸收比較高，可知生成的金奈米粒子水溶液濃度較高。

表三.不同濃度的界面活性劑 CTAB 使金奈米生成之結果

CTAB 濃度(mM)	2	4	6	8	10
UV 最大吸收波長 (nm)	523	522	522	522~523	521
UV 最大吸收峰	0.9901	1.0019	0.9957	1.1467	1.1274
外觀色澤	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色

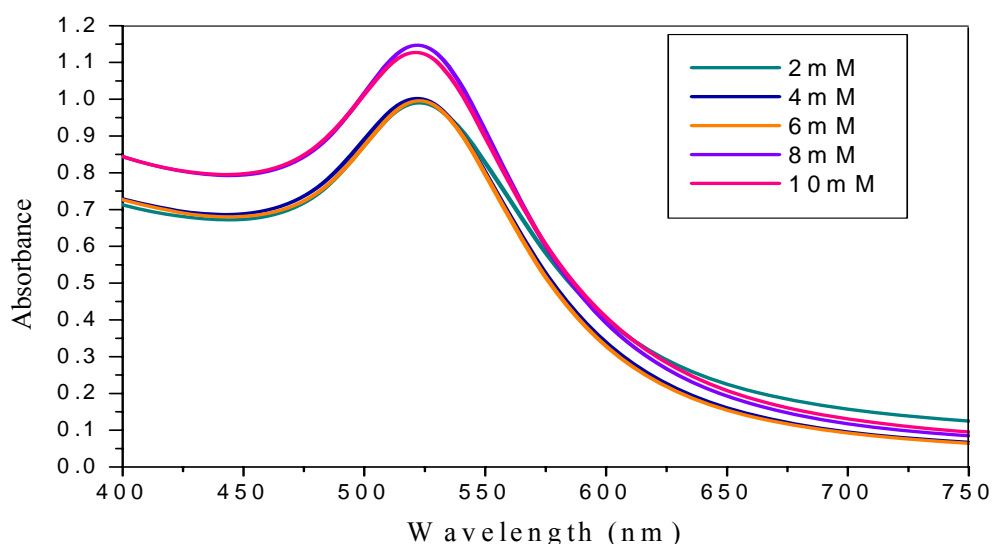


圖 5.不同濃度的 CTAB 還原出的金奈米水溶液之 UV/Vis 光譜圖

三、反應溫度的效應

固定 HAuCl_4 之濃度為 1 mM，CTAB 之濃度 10 mM， NaBH_4 之濃度 10 mM，溫度分別控制為 0 °C、20 °C、40 °C、60 °C、80 °C 時，所還原出的金奈米粒子水溶液，其外觀色澤及吸收光譜特性，如表四及圖 6。由表四可知，不論溫度低至 0 °C 或高到 80 °C，所還原出的金奈米水溶液均呈葡萄紅色。由圖 6 可知在 0 °C 下所還原出的金奈米粒子，其最大吸收遠大於其他溫度下所還原出的金奈米粒子。

表四.不同溫度下所還原出的金奈米粒子特性

不同溫度 (°C)	0	20	40	60	80
UV 最大吸收波長 (nm)	521	519~520	519	516	511
UV 最大吸收峰	1.1274	0.8372	0.8452	0.8103	0.8128
外觀色澤	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色

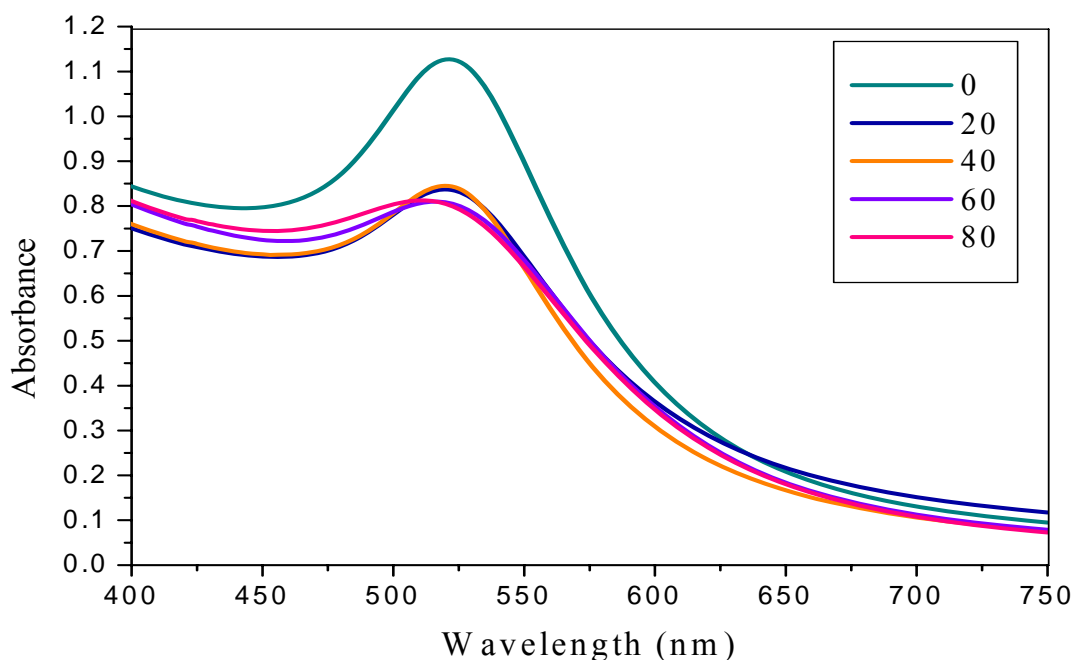


圖 6.不同溫度還原出的金奈米水溶液之 UV/Vis 光譜圖

四、還原劑 NaBH₄ 的濃度效應

使用 NaBH₄ 當還原劑時，根據 H. I. Schlesinger 等學者¹³於文獻中指出 NaBH₄ 溶液於水中會產生 H₂，如反應式 $\text{BH}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BO}_2^- + 4\text{H}_2$ 而降低其還原能力，因此每次使用 NaBH₄ 需重新配製。固定 HAuCl₄ 之濃度為 1 mM，CTAB 之濃度為 10 mM，NaBH₄ 之濃度分別控制為 2 mM、4 mM、6 mM、8 mM、10 mM 時，所還原出的金奈米粒子水溶液，其外觀色澤及吸收光譜特性，如表五及圖 7。由表五及圖 7 可知，當還原劑 NaBH₄ 之濃度低至 2 mM 時，是無法將 HAuCl₄ 還原成金奈米粒子，而當濃度大於 4 mM 時即可還原出金奈米粒子，其最大吸收波長在 521 nm 附近，且隨著 NaBH₄ 的濃度增加還原出的金奈米粒子之 UV 最大吸收峰愈高，表示還原出的金奈米粒子愈多。

表五.在不同濃度 NaBH₄ 下金奈米的還原結果(0°C 下)

NaBH ₄ 濃度 (mM)	2	4	6	8	10
UV 最大吸收波長 (nm)	無	527	521	521	521
UV 最大吸收峰	無	1.0331	1.0454	1.0983	1.1274
外觀色澤	 透明無色	 紫紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色

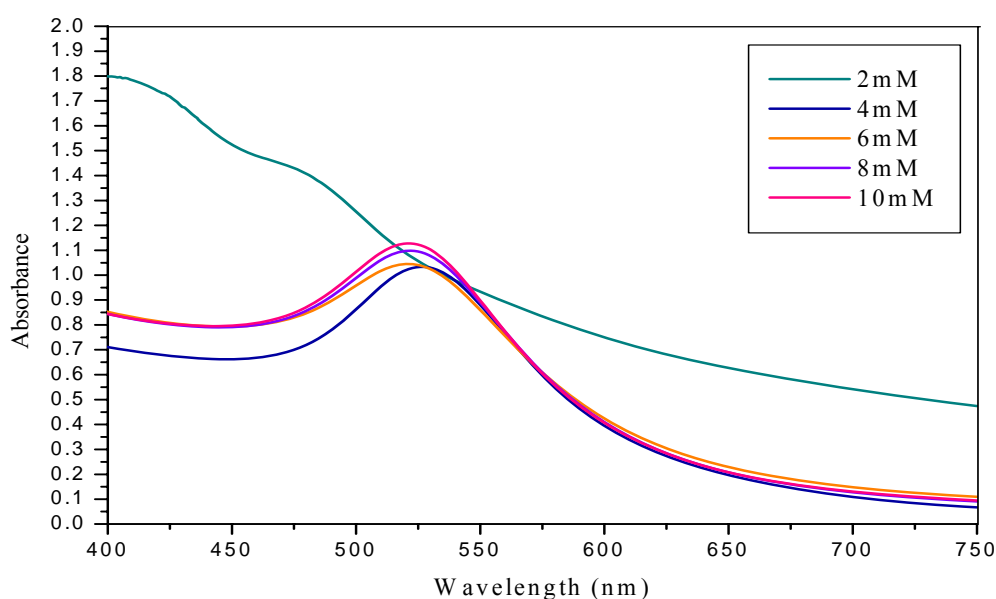







圖 7.不同濃度 NaBH₄ 還原出的金奈米水溶液之 UV/Vis 光譜圖(0°C 下)

五、還原劑 N_2H_5OH 的濃度效應

固定 $H AuCl_4$ 之濃度為 1 mM，CTAB 之濃度為 10 mM， N_2H_5OH 之濃度分別控制為 2 mM、4 mM、6 mM、8 mM、10 mM 時，所還原出的金奈米粒子水溶液，其外觀色澤及吸收光譜特性，如表六及圖 8。由表六可知，隨著 N_2H_5OH 之濃度增加，還原出的金奈米水溶液的外觀色澤由葡萄紅色變葡萄紫色，最後呈寶藍色。由圖 8 可知，若以 N_2H_5OH 當還原劑而濃度為 2 mM 時，所還原出的金奈米粒子之 UV 最大吸收波長為 541 nm，而濃度為 4、6、8 mM 時所還原出的金奈米粒子最大吸收波長為 550~554 nm，然而當 N_2H_5OH 之濃度高達 10 mM 時，則所還原出的金奈米粒子之最大吸收波長為 635 nm，足見 N_2H_5OH 之濃度愈小還原出的金奈米粒子較小，反之濃度愈大，還原出的金奈米粒子愈大。

表六.在不同濃度 N_2H_5OH 下金奈米的還原結果(0°C下)

N_2H_5OH 濃度 (mM)	2	4	6	8	10
UV 最大吸收波長 (nm)	541	550	552~553	554	635
UV 最大吸收峰	1.568	1.1439	1.24	1.2329	1.6219
外觀色澤	 葡萄紅色	 葡萄紫色	 葡萄紫色	 葡萄紫色	 寶藍色

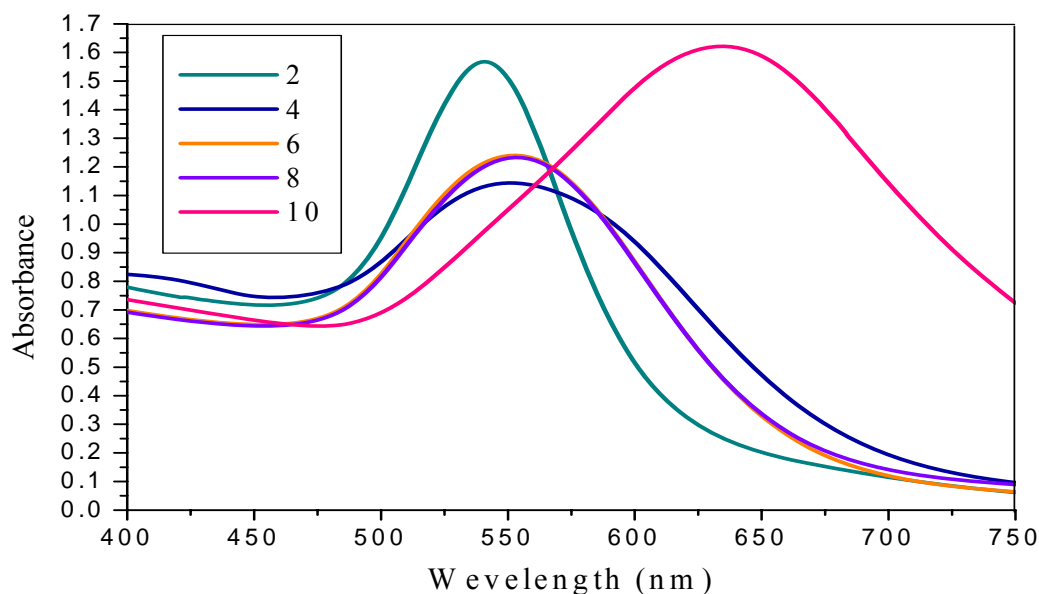







圖 8.不同濃度 N_2H_5OH 還原出的金奈米水溶液之 UV/Vis 光譜圖(0°C下)

六、還原劑 Sodium Citrate 的溫度效應

固定 HAuCl_4 之濃度為 1 mM，CTAB 之濃度為 10 mM，Sodium Citrate 之濃度為 2 mM，當溫度為 0°C 時無法還原出金奈米粒子，所以將溫度分別控制在 40 °C、50 °C、60 °C、70 °C、80 °C 進行還原，所還原出的金奈米粒子水溶液，其外觀色澤及吸收光譜特性，如表七及圖 9。由表七可知，當溫度由 40°C 增加至 80°C 時，所還原出的金奈米水溶液，由淡紫色變深紫色。由圖 9 可知，當溫度高於 60°C 時所還原出的金奈米粒子之 UV 最大吸收圖呈雙峰型，推測所生成的金奈米粒子非球狀，而是棒狀。⁴

表七. 在不同溫度下以 Sodium Citrate 還原的金奈米生成結果

不同溫度 (°C)	40	50	60	70	80
UV 最大吸收波長 (nm)	571	556~557	554	556	561
UV 最大吸收峰	0.4013	0.3232	0.4043	0.7948	1.1705
外觀色澤	 淡紫色	 紫色	 紫色	 紫色	 深紫色

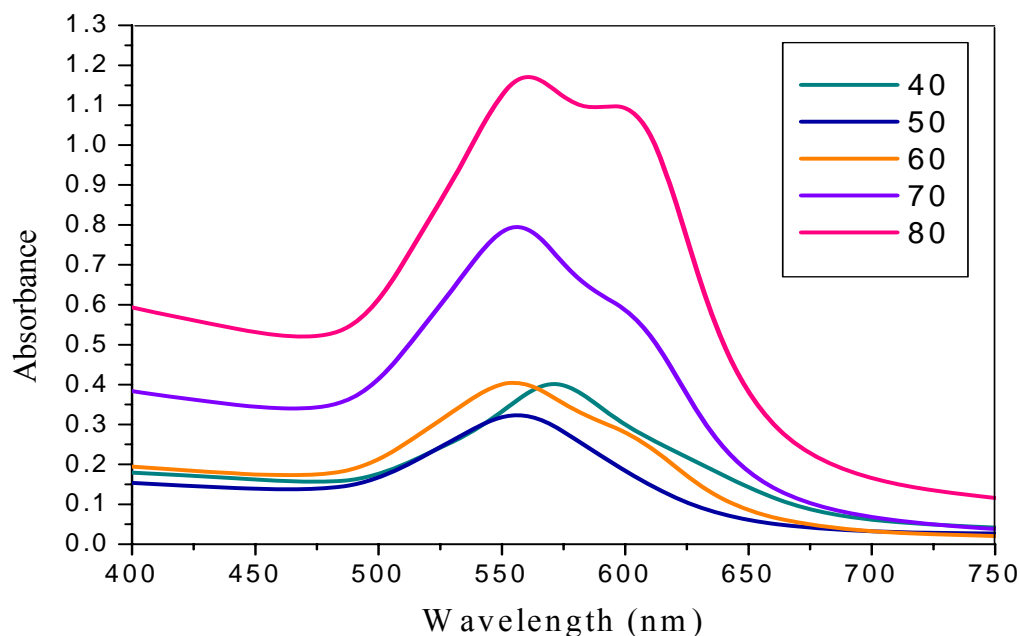


圖 9. Sodium Citrate 於不同溫度下還原出的金奈米水溶液之 UV/Vis 光譜圖

七、還原劑 NaBH_4 與 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的還原性比較

固定 HAuCl_4 之濃度為 1 mM，CTAB 之濃度為 10 mM， NaBH_4 、 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 之濃度分別為 10 mM，溫度為 0°C 時，所還原的金奈米粒子水溶液，比較其外觀色澤及吸收光譜特性的不同，如表八及圖 10。由表八及圖 10 可知，當以 NaBH_4 當還原劑時，還原出的金奈米水溶液呈葡萄紅色，UV 最大吸收波長為 521 nm，最大吸收峰為 1.1274，而以 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 當還原劑，所還原出的金奈米水溶液呈寶藍色，UV 最大吸收波長為 635 nm，最大吸收峰為 1.6219，可見以 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 當還原劑所還原出的金奈米粒子較大且濃度較濃。

表八. NaBH_4 與 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 還原出之金奈米粒子的生成結果

	NaBH_4	$\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$
還原劑濃度(mM)	10	10
UV 最大吸收波長(nm)	521	635
UV 最大吸收峰	1.1274	1.6219
外觀色澤	 葡萄紅色	 寶藍色

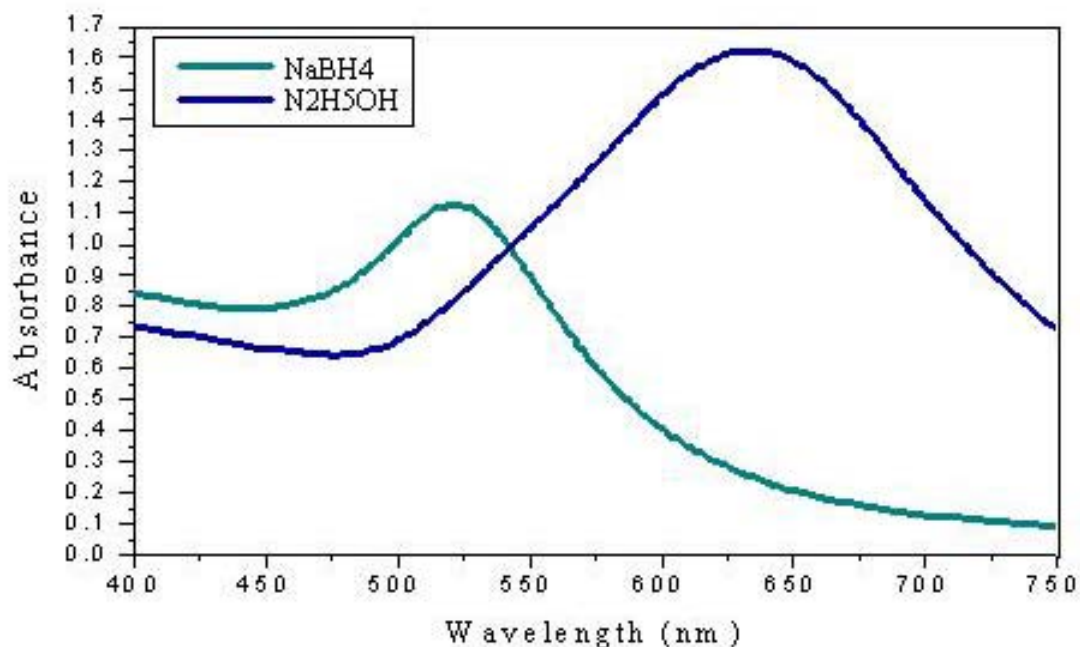















圖 10. NaBH_4 與 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 還原之金奈米水溶液的 UV/Vis 光譜圖

八、金奈米粒子的穩定性

固定 HAuCl_4 之濃度為 1 mM，CTAB 之濃度為 10 mM， NaBH_4 之濃度為 10 mM 時所還原的金奈米粒子水溶液，將其放置在室溫下(33°C)及 0°C 下，分別觀察其外觀色澤及 UV 之最大吸收波長(λ_{max})為 520 nm 時間持續 50 天，如表九、圖 11、圖 12 及表十、圖 13、圖 14。由圖 12 可知，在 0°C 下金奈米水溶液之濃度隨時間的增長而慢慢增加，至 35 天後呈穩定。推測當是剛還原出的金奈米粒子較不穩定，會有聚集現象才導致產生此現象。由圖 14 可知，在 33°C 下發現同樣的變化趨勢。另一方面，比較圖 12 及圖 14 可發現在 33°C 下之金奈米水溶液的 UV 最大吸收比在 0°C 下來的大。

表九. NaBH_4 還原出的金奈米水溶液置於 0°C 下隨時間之變化情形

天數	1	2	3	4	5
UV 最大吸收峰	0.9578	0.9879	1.0176	1.0336	1.055
外觀色澤	 葡萄紅色	 葡萄紫色	 葡萄紫色	 葡萄紫色	 葡萄紫色
天數	8	9	10	11	12
UV 最大吸收峰	1.0697	1.0738	1.085	1.0943	1.085
外觀色澤	 葡萄紫色	 葡萄紫色	 葡萄紫色	 葡萄紫色	 葡萄紫色
天數	17	25	36	50	198
UV 最大吸收峰	1.1099	1.1532	1.1814	1.1783	1.3873
外觀色澤	 葡萄紫色	 葡萄紫色	 葡萄紫色	 葡萄紫色	 葡萄紅色

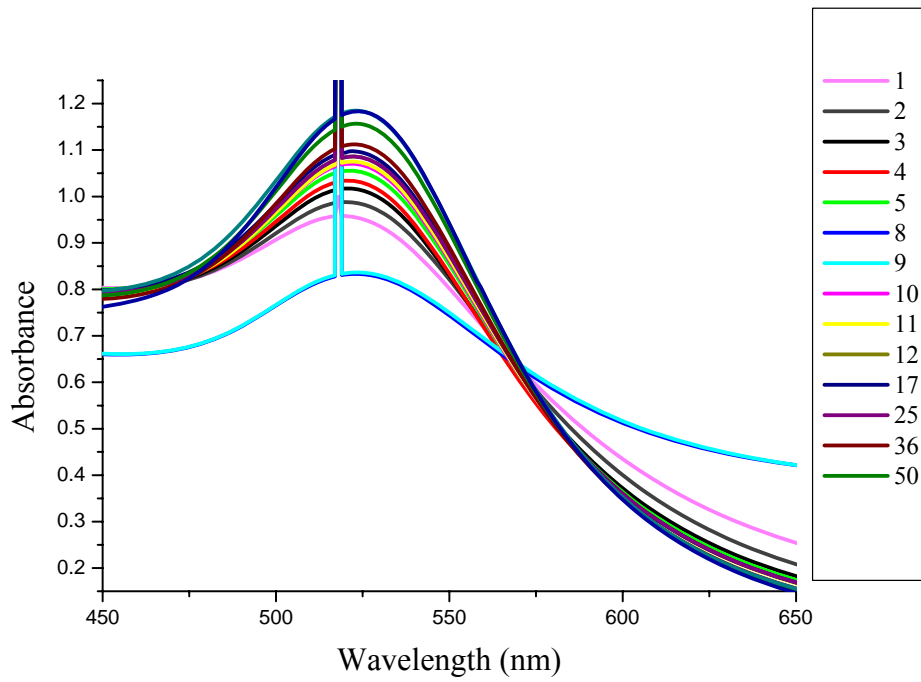


圖 11. NaBH_4 還原出的金奈米水溶液於不同時間下之 UV/Vis 光譜圖(0°C 下)

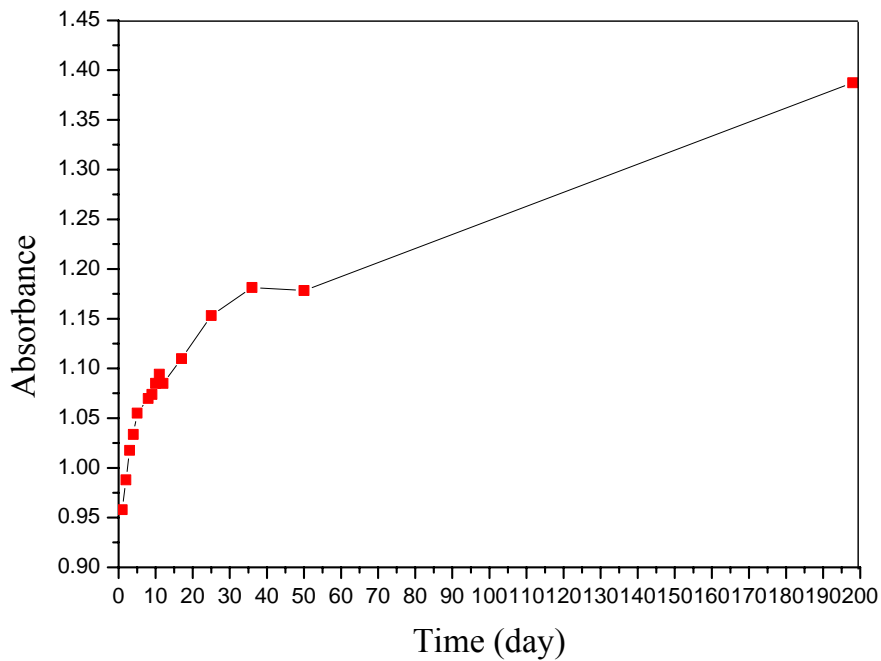






圖 12. NaBH_4 還原出的金奈米水溶液於不同時間下之最大吸收波峰變化情形 (0°C 下, $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$)

表十. NaBH₄ 還原出的金奈米水溶液置於室溫(33°C)下隨時間之變化情形

天數	1	2	3	4	7
UV 最大吸收峰	1.045	1.1483	1.1991	1.1928	1.2452
外觀色澤	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色

天數	8	9	10	11	16
UV 最大吸收峰	1.2528	1.2683	1.2829	1.3072	1.3473
外觀色澤	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色

天數	24	35	49	197
UV 最大吸收峰	1.3628	1.3823	1.3733	1.4929
外觀色澤	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色	 葡萄紅色

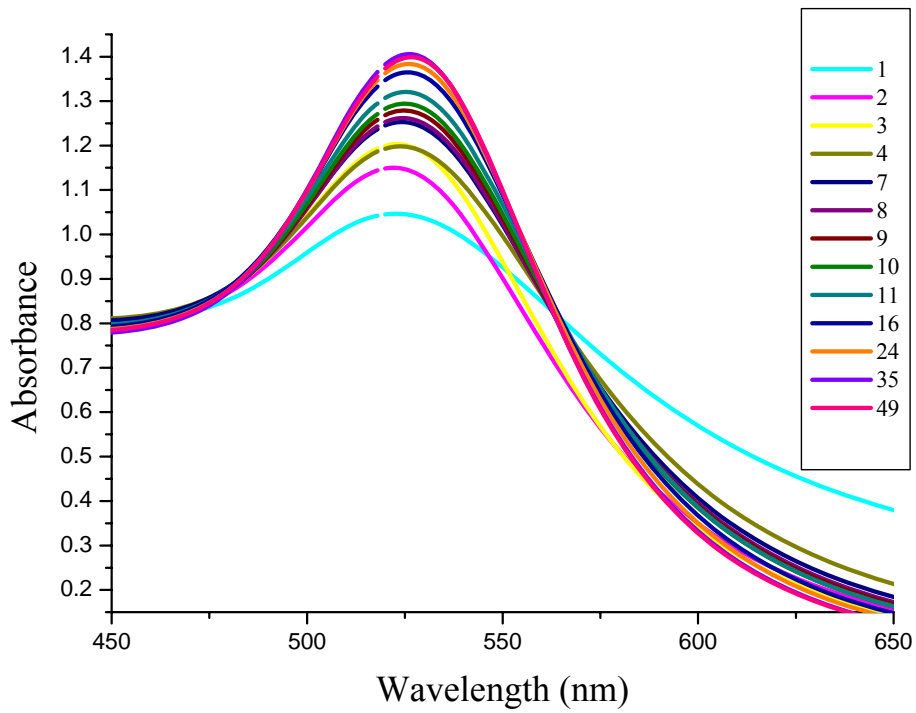


圖 13. NaBH₄ 還原出的金奈米水溶液於不同時間下之 UV/Vis 光譜圖(33°C 下)

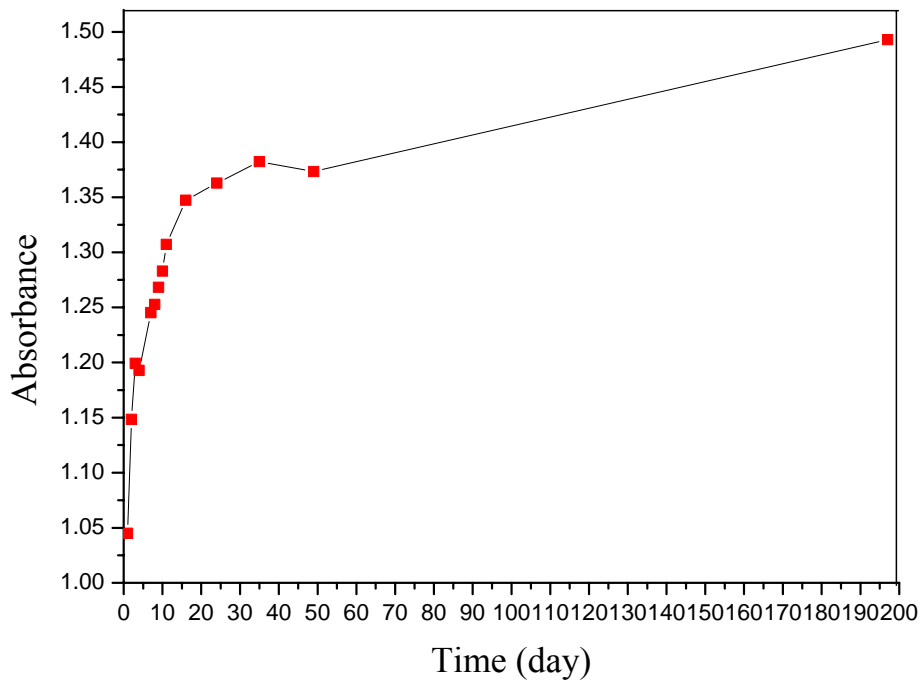


圖 14. NaBH₄ 還原出的金奈米水溶液於不同時間下之最大吸收波峰變化情形(33°C 下，λ_{max}= 520 nm)

九、CTAB 水溶液中金奈米粒子的分佈狀況

固定 HAuCl_4 之濃度為 1 mM，CTAB 之濃度為 20 mM， NaBH_4 、 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 之濃度分別為 10 mM，溫度控制在 0°C 下所還原的金奈米粒子，比較其分佈狀況及粒徑大小。如圖 15 及圖 16，由圖 15 可知，以 NaBH_4 當還原劑，所還原出的金奈米粒子之平均粒徑為 11.70218 nm。同樣條件下，以 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 當還原劑，所還原出的金奈米粒子之平均粒徑為 20.26 nm，如圖 16。由此可知，在相同條件下以 NaBH_4 所還原出的金奈米粒子之平均粒徑比以 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 當還原劑所還原出的金奈米粒子平均粒徑較小。

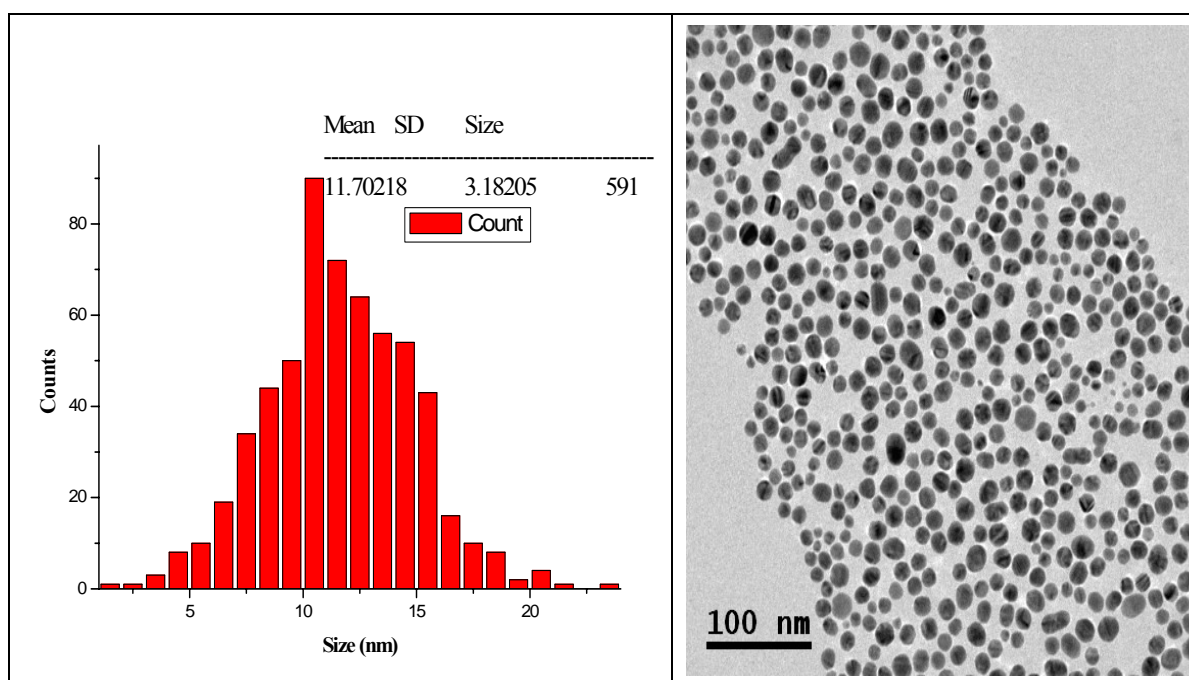


圖 15. NaBH_4 還原出的金奈米粒子之粒徑大小與金奈米粒子之分佈圖

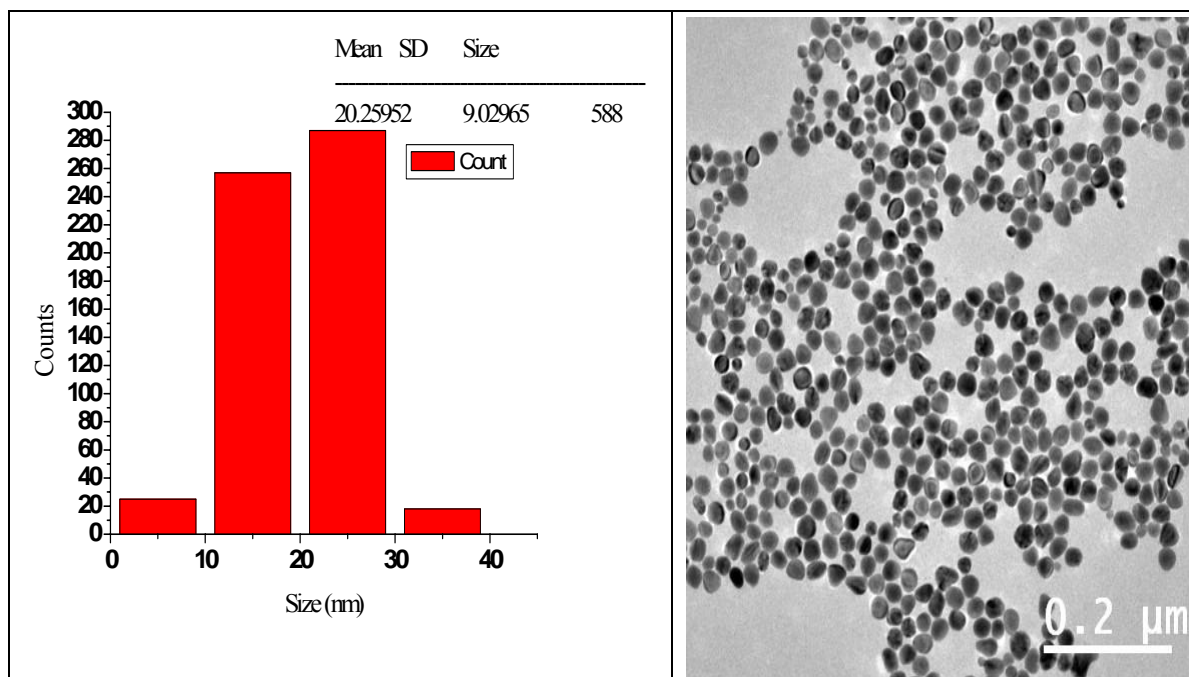


圖 16. $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 還原出的金奈米粒子之粒徑大小與金奈米粒子之分佈圖

陸、結論與應用

- 一、在還原劑 NaBH_4 之濃度為 10 mM、 HAuCl_4 之濃度為 1 mM、控制溫度在 0°C 下，界面活性劑 CTAB 之濃度的增加不會影響金奈米水溶液之最大吸收波長 ($\lambda_{\text{max}} = 522\text{nm}$)，而在較高濃度的 CTAB 下，其吸收度較高。
- 二、在 0°C 下，當 CTAB 之濃度為 10 mM、 NaBH_4 之濃度為 10 mM 時， HAuCl_4 之濃度增加，還原出的金奈米水溶液其 UV 最大吸收峰跟著增加，且最大吸收波長有紅位移的現象。
- 三、以 NaBH_4 當還原劑，在 10 mM-CTAB 之界面活性劑存在下，將 1 mM- HAuCl_4 於 0°C 下還原，所得之金奈米粒子水溶液之吸收度最大。
- 四、在 0°C 、1 mM- HAuCl_4 、10 mM-CTAB 下，還原劑 NaBH_4 之濃度需大於 4 mM，才能將 HAuCl_4 還原成 Au 奈米粒子。
- 五、固定 HAuCl_4 、CTAB、 NaBH_4 之濃度，不論放置在 0°C 或 33°C 下，發現隨時間的增長，Au 奈米水溶液之最大吸收峰隨著增加，至 35 天才不再增加，而最大吸收波長有紅位移現象。
- 六、以 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 當還原劑，於 1 mM- HAuCl_4 、10 mM-CTAB、控溫在 0°C 下，所還原出的 Au 奈米粒子水溶液之最大吸收波長($\lambda_{\text{max}} = 541\sim 635\text{nm}$)及最大吸收度(1.14~1.62)遠比以 NaBH_4 當還原劑還原出的大，且 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 之濃度愈大，還原出的 Au 奈米粒子水溶液之最大吸收波長有紅位移的現象。
- 七、以 Sodium Citrate 當還原劑，發現在 0°C 下無法將 HAuCl_4 還原成 Au 奈米粒子，而在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 則可以還原出球型金奈米粒子，然而溫度提升至高於 60°C 則還原出的金奈米粒子可能為棒狀。
- 八、在相同條件 0°C 、1 mM- HAuCl_4 、20 mM-CTAB 下，控制還原劑濃度為 10 mM，發現以 NaBH_4 還原出的 Au 奈米粒子其平均粒徑為 11.70 nm，以 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 還原出的 Au 奈米粒子之平均粒徑為 20.25 nm。

柒、未來展望

在能順利成功合成出金奈米粒子之後，緊接著我們希望能探討金奈米粒子的生物毒性，以便提供相關資訊給生產奈米製品的業者或研究者參考。

捌、參考文獻

- 1.王建義，圖解奈米技術，初版，台北市，全華，1-2，2003。
- 2.呂宗昕，圖解奈米科技與光觸媒，初版，台北市，商周，9,16，2003。
3. R. F. Service, 2004 , Nanotechnology Grows Up, *Science*, 304, 1732-1734.
- 4.N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy, 2001, Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template, *Adv. Mater.*, 13, No.18, 1389-1393.
5. K. R. Brown, D. G. Walter, M. J. Natan, 2000, Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solutions. 2. Improved Control of Particle Size and Shape, *Chem. Mater.*, 12, 306-313.
6. S. Link, M. A. El-Sayed, 1999, Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods, *J. Phys.Chem. B* 103, 8410-8426.
- 7.胡潛濱，丁志明，奈米科技—基礎、應用與實作，初版，台北縣，高立，70-73,77,78,86,87,381,382，2005。
- 8.林信宏，2002，水相界面活性劑系統製備貴金屬奈米粒子之研究，11,28。
- 9.王鳳英，界面活性劑的原理與應用，五版，台灣，高立，3,4,56,57,59，1998。
- 10.王以誠，大學儀器分析學，初版，臺灣，徐氏基金會，31-34，1991。
- 11.王崇人，2002，神奇的奈米科學，科學發展，354期，51。
- 12.章效鋒，清晰的奈米世界—初探電子顯微鏡，初版，台北市，五南圖書出版有限公司，91-92，2006。
- 13.H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra and E. K. Hyde, 1953, Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 215-219.

評語

本研究之目的是探索金奈米粒子對人體生理機能之可能危害。唯現階段，僅及於奈米粒子之合成和其基本特性之關係，若能持續完成生理部分，當為一頗具價值之研究。