

2016 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 160025

參展科別 物理與天文學

作品名稱 高產率奈米泡泡製備及其尺寸效應之探討

得獎獎項 大會獎：一等獎

就讀學校 臺北市私立復興實驗高級中學

指導教師 馬瑪宣、陳新鎰

作者姓名 林柏翰

關鍵字 奈米泡泡、臨界尺寸、尺寸效應

作者簡介



我是私立復興實驗中學雙語部高二學生，從小就參加不少科展比賽的我對科學一直保持著熱忱，而在九年級就在中研院接觸到奈米泡泡，並對奈米泡泡對人類科技所能帶來的影響吸引，從而開始深入研究，一路上碰到許多大大小小的困難，非常感謝中研院合作夥伴 Gerhard Blankenburg 給我許多幫助和指導教授周家復提供實驗環境，還有國立台灣大學陳博士在研究報告以及實驗結果的指導以及復興中學馬瑪宣老師孜孜不倦的教導。

摘要

本研究提供一種低成本且高產率的奈米泡泡製備方法，我們以去離子水注入氮氣製程製備成溶液，再藉超音波震洗機(sonicator)高速振動來製備奈米泡泡。在實驗中我們藉由控制不同的震動時間及實驗參數，可製作出不同尺寸的奈米泡泡，藉此可找出奈米泡泡的臨界尺寸。藉由這種方法我們可成功製作出100nm以下的奈米泡泡。另外我們發現隨著振動時間增加，泡泡的尺寸會逐漸減少，呈現明顯且有趣的尺寸效應變化。實驗結果顯示以當離子水溶液以氮氣飽和20分鐘並以超音波振動30分鐘時，可製作出最小臨界尺寸為23nm的奈米泡泡，此一奈米泡泡尺寸為目前所觀察到最小尺寸的奈米泡泡。我們也對不同實驗條件下所觀察到的尺寸效應，提出分析及探討，以期未來能對奈米泡泡的尺寸現象有更多瞭解。而利用此一方法來製作奈米泡泡有別於傳統方法，除了可製作出高產率且高穩定性的奈米泡泡之外，更可進一步改善一般傳統方法製作泡泡因為表面張力造成的影響，其泡泡尺寸只能達到微米(10^{-6})等級。而我們的方法可將泡泡的尺寸縮小至數十奈米等級，將有助於未來奈米泡泡於生化領域以及醫學上的廣泛應用。

Abstract

This study provides a low-cost and high-yield method for fabricating nano-bubbles. By purging nitrogen gas into de-ionized water, we can fabricate nano-bubble solution. Solutions with different shaking time by sonication treatment could produce different sizes of nano-bubbles. By this kind of method, nano-bubbles whose diameter is below 100 nm could be successfully fabricated. In the experiment, we control the different shock time and experimental parameters to produce different sizes of nano-bubbles, whereby the critical size of nano-bubbles can be clearly identified.

We found that with the shock wash time increases, the size of the nano-bubbles will be gradually reduced to a minimum value, showing a clear and interesting phenomenon of size effect. Experimental results show that a DI water solution with Nitrogen purging time of 20 minutes and shock time of 30 minutes can successfully obtain a critical dimension of 23nm nano-bubbles. It is the smallest size obtained at the present time. We also discuss and analyze this interesting size effect in this research to further understand the relationship between bubble size and experimental parameters. In addition, different from traditional methods to fabricate nano-bubbles, this method produces not only a high yield and high stability nano-bubbles, but also performs a method of making nanometer-scale (10^{-9} m) bubble. Nevertheless, the bubbles size fabricated by traditional methods usually ranges micronmeter-scale or bigger size, which is caused by surface tension effect.

That our method can reduce the size of the bubble to tens of nanometers level will effectively contribute to the future of nano-bubbles in the field of biochemistry and medicine industry.

壹、研究動機

奈米是一項新興的科技領域，在近二十年來引起科學界廣泛的研究與探討。然而最先提出人類有可能在奈米層級做各種應用的，是一九六五年諾貝爾的物理獎得主理查·費曼（Richard Feynman）。有趣的是，對物理學家而言，奈米級物質太小，很難觀察、控制；但對化學家而言，奈米級物質卻太大，因為可以包含幾百個原子、分子，彼此間交互作用太複雜。一九七零到一九九零年代末期，隨著科技進步以及電子顯微鏡和原子力顯微鏡的發明，科學家發現奈米級(10^{-9}m)大小是介於巨觀和微觀之間的「介觀」物理現象，可以值得進一步研究，因而近年來吸引很多不同領域科學家紛紛投入此一領域之研究。許多不同形貌的奈米材料如奈米球或是奈米線都已經發表在許多期刊上，而本實驗所研究的奈米泡泡則是有別於其他不同的奈米材料，因為是由很小直徑的薄膜來構成泡泡，因此早期便被科學家認為可用於醫學技術上。奈米泡泡可以當作載體在生物體內來運送生物所需氣體或是搭載其他藥物來作為注射之用。美國科學家最近在研發一項能鎖定癌細胞將其消滅的技術，該研究是用奈米泡泡摧毀不需要的細胞，同時將受損的細胞，先在其細胞壁沖壓出小孔，再利用特製的奈米注射器，注入藥物或基因，徹底達到治療的功效。因此溶液中奈米泡泡尺寸越小，越可以注入更多奈米泡泡以及注射更多藥物來摧毀癌細胞。本研究的動機就是期望能發展一種低成本製程來製作高產率奈米泡泡的方法，並且能夠將泡泡尺寸達到 100 奈米以下增加其實用性。同時藉由不同實驗條件下所觀察到的奈米泡泡尺寸效應，我們希望能夠提出解釋造成奈米泡泡尺寸效應的原因。

貳、研究目的

一、製造高產率奈米泡泡：

- (一) 以去離子水或是自來水注入氮氣來製備所需溶液。
- (二) 將溶液入氮氣並以超音波震盪機來振動溶液製造奈米泡泡。

二、製造不同尺寸的奈米泡泡：

- (一) 控制超音波震盪器振動時間。
- (二) 以不同振動時間來得到不同尺寸的奈米泡泡。

三、測量不同實驗參數下所得奈米泡泡尺寸：

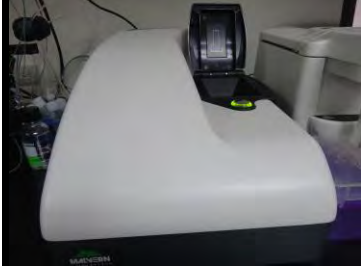



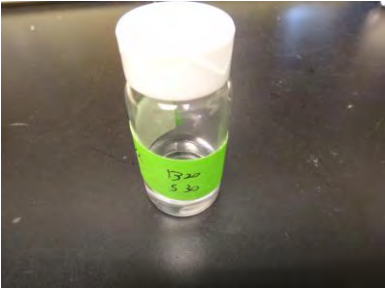




- (一) 蒐集不同實驗條件下得到的奈米泡泡溶液靜置5分鐘以使其穩定。
- (二) 以介面電位分析儀(Zetasizer)測量奈米泡泡的尺寸。
- (三) 以介面電位分析儀量測相關係數(Correlation coefficient measurement)。
- (四) 以不同振動時間對奈米泡泡尺寸的關係作圖探討其尺寸效應

四、驗證奈米泡泡之存在：

- (一) 相關係數量測(Correlation coefficient measurement)驗證產生奈米泡泡。
- (二) 以脫氣實驗(Degasing experiment)來驗證奈米泡泡的存在。

參、研究設備及器材

一、 研究設備及器材

| | | |
|--|---|---|
| <p>1. 界面電位分析儀 Zetasizer Nano ZS90</p>  A white, compact laboratory instrument used for zeta potential and particle size analysis. | <p>2. 超音波震盪機</p>  A white ultrasonic shaker with a stainless steel basket, used for dispersing samples. | <p>3. 針筒與過濾器(filter)</p>  Two syringes and two circular filters, one orange and one blue, used for precise liquid handling and filtration. |
| <p>4. 離心管</p>  A clear plastic centrifuge tube with a blue cap, used for separating components. | <p>5. 離心瓶(玻璃)</p>  A clear glass centrifuge bottle with a white cap, used for high-speed centrifugation. | <p>6. 定量吸管(pipette)</p>  A blue and white pipette used for accurate volume measurements. |
| <p>7. 腳架</p>  A metal laboratory stand with a blue base, used to hold equipment. | <p>8. 光析管 (Cuvette)</p>  A clear glass cuvette used for optical measurements. | <p>9. Degas Station</p>  A blue degassing station used to remove dissolved gases from liquids. |

二、 實驗及量測裝置

| | 實驗裝置 | |
|---|---|---|
| 一 |  | <p>說明：</p> <p>此一裝置為氮氣飽和裝置，為用來注入氮氣至自來水或是去離子水以製作奈米泡泡溶液。我們設定氮氣流量為 6 psi，利用腳架接上塑膠管到玻璃桶中通到離心管中的溶液，並以鋁箔紙覆蓋以阻擋空中粉塵。氮氣注入時間為20分鐘。</p> |
| 二 |  | <p>說明：</p> <p>此一裝置為超音波震盪器，為用來振動奈米泡泡溶液。我們將注入氮氣的自來水或是去離子水溶液分裝至離心瓶，再將離心瓶放至震盪器中進行振動。利用不同振動時間來製備不同尺寸的奈米泡泡溶液。</p> |
| 三 |  | <p>說明：</p> <p>此一裝置為脫氣機(Degas Station)，我們使用此設備來將奈米泡泡溶液進行脫氣處理。目的在於驗證脫氣後因為氣體消失，所量測到的奈米泡泡訊號將會消失。藉由比較有無進行脫氣處理的溶液量測結果，我們亦可驗證奈米泡泡之存在。</p> |
| 四 |  | <p>說明：</p> <p>此一裝置為界面電位分析儀 (Zetasizer Nano ZS90)，我們使用此設備來進行奈米泡泡溶液尺寸量測。將製備完成的溶液注入光析管中，再將光析管放入分析儀進行量測。藉由量測不同實驗條件的泡泡尺寸並分析作圖，可解釋我們觀察到的奈米泡泡尺寸效應。</p> |

肆、研究原理

一、奈米材料的基本結構與特性：

奈米材料 (nanomaterial) 由於其結構的特殊性，以及小尺寸效應 (Small Scale Effect)，表面效應 (Surface effect)，和量子穿隧效應 (quantum tunneling effect) 等一系列的新效應，使奈米材料出現許多不同於傳統材料的獨特性質[1]。如原本導電的銅到某一奈米級界限就不導電，原來絕緣的二氧化矽，在某一奈米級界限時開始導電。這是由於奈米材料具有顆粒尺寸小、比表面積大 (Surface to Volume ratio)、表面能高、表面原子所占比例大等特點 [2]。

從尺寸的概念來分析，奈米材料就是關於奈米顆粒，奈米薄膜，奈米碳管和各種不同形貌的奈米材料的總稱。而奈米材料的主要特徵即是能夠表現出粒子，晶粒或晶界等顯微構造能達到奈米尺寸的材料。從特性內涵分析，奈米材料能夠表現小尺寸效應和量子尺寸效應。奈米材料顆粒的直徑為2~10nm，原子數 $10^2 \sim 10^4$ 個，由於晶粒尺寸很小使得界面，表面原子數目的比例增加可達50%以上。表面界面原子具有高度的活性，可使這些材料在物理或化學特性上表現出新的性質[2]。當粒子尺寸進入奈米級 (1~100nm) 時，其本身具有量子尺寸效應 (quantum scale effect)，小尺寸效應 (small scale effect) 表面效應 (surface effect) 和巨觀量子穿隧效應 (macroscopic quantum tunneling effect) [2]，因而展現許多特有性質。以下我們針對奈米材料所具有的這幾種特性作簡介：

A. 小尺寸效應

隨著顆粒尺寸的量變，在一定條件下會引起顆粒性質質變。由於顆粒尺寸變小所引起的巨集觀物理性質的變化稱為小尺寸效應。對奈米微顆粒而言，尺寸變小，同時其比表面積亦顯著增加，從而使其光學性質、熱學性質、磁學性質產生不同於傳統塊材材料的變化。

(1) 特殊的光學性質

當黃金被細分到小於光波波長的尺寸時，即失去了原有的富貴光澤而呈黑色。事實上，所有的金屬在奈米微顆粒狀態都呈現為黑色。尺寸越小，顏色愈黑，銀白色的鉑（白金）變成鉑黑，金屬鉻變成鉻黑。由此可見，金屬奈米微顆粒對光的反射率很低，通常可低於1%，大約幾微米的厚度就能完全消光。利用這個特性可以作為高效率的光熱、光電等轉換材料，可以高效率地將太陽能轉變為電能。當粒徑小到某一值時，金屬費米能階附近的電子能階發生離散，而半導體的能隙變寬。根據九保理論[1]，當 $\delta > K_B T$ 時才會產生能級離散。據此可估算1K時，Ag粒子 $d_0 < 14\text{nm}$ 時即出現離散，由導體變為絕緣體。當溫度提升時，離散臨界尺寸 d_0 變小。此即量子尺寸效應，能隙變寬為奈米微粒子吸收帶「藍移」的合理解釋[2]。

(2) 特殊的熱學性質

固態物質在其形態為大尺寸時，其熔點是固定的，超細微化後卻發現其熔點將顯著降低，當顆粒小於10奈米量級時尤為顯著。例如，金的常規熔點為 1064°C ，當顆粒尺寸減小到10奈米尺寸時，則降低 27°C ，2奈米尺寸時的熔點僅為 327°C 左右；銀的常規熔點為 670°C ，而奈米微銀顆粒的熔點可低於 100°C 。因此，超細銀粉製成的導電漿料可以進行低

溫燒結，此時元件的基片不必採用耐高溫的陶瓷材料，甚至可用塑膠。採用超細銀粉漿料，可使膜厚均勻，覆蓋面積大，既省料又具高質量。奈米微顆粒熔點下降的性質對粉末冶金工業具有一定的吸引力。例如，在鎢顆粒中附加0.1%-0.5%重量比的奈米微鎳顆粒後，可使燒結溫度從3000°C降低到1300°C，以致可在較低的溫度下燒製成大功率半導體管的基片 [2]。

(3) 特殊的磁學性質

人們發現鴿子、海豚、蝴蝶、蜜蜂以及生活在水中的趨磁細菌等生物體中存在奈米微的磁性顆粒，使這類生物在地磁場導航下能辨別方向，具有回歸的本領。磁性奈米微顆粒實質上是一個生物磁羅盤，生活在水中的趨磁細菌依靠它遊向營養豐富的水底。通過電子顯微鏡的研究表明，在趨磁細菌體內通常含有直徑約為 2×10^{-2} 微米的磁性氧化物顆粒。小尺寸的奈米微顆粒磁性與大塊材料顯著的不同，大塊的純鐵矯頑力約為 80 安/米，而當顆粒尺寸減小到 2×10^{-2} 微米以下時，其矯頑力可增加1千倍，若進一步減小其尺寸，大約小於 6×10^{-3} 微米時，其矯頑力反而降低到零，呈現出超順磁性。利用磁性奈米微顆粒具有高矯頑力的特性，已作成高貯存密度的磁記錄磁粉，大量應用於磁帶、磁盤、磁卡以及磁性鑰匙等。利用超順磁性，人們已將磁性奈米微顆粒製成用途廣泛的磁性液體[2]。

B. 表面效應

球形顆粒的表面積與直徑的平方成正比，其體積與直徑的立方成正比，故其比表面積（表面積／體積）與直徑成反比。隨著顆粒直徑變小，比表面積將會顯著增大，也意味著表面原子所占的百分數將會顯著地增加。一般來說，對直徑大於 0.1 微米的顆粒表面效應可忽略不計。但當尺寸小於 0.1 微米時，其表面原子百分數激劇增長，甚至 1 克奈米微顆粒表面積的總和可高達 100 米^2 ，這時的表面效應將不容忽略[1][3]。

奈米微顆粒的表面與大塊物體的表面是十分不同的，若用高倍率電子顯微鏡對金奈米微顆粒（直徑為 2×10^{-3} 微米）進行攝像，實時觀察發現這些顆粒沒有固定的形態，隨著時間的變化會自動形成各種形狀（如立方八面體，十面體等），它既不同於一般固體，又不同於液體，是一種准固體。在電子顯微鏡的電子束照射下，表面原子仿佛進入了“沸騰”狀態，尺寸大於 10 奈米後才看不到這種顆粒結構的不穩定性，這時微顆粒具有穩定的結構狀態[3]。

奈米微顆粒的表面具有很高的活性，在空氣中金屬顆粒會迅速氧化而燃燒。如要防止自燃，可採用表面包覆或有意識地控制氧化速率，使其緩慢氧化生成一層極薄而緻密的氧化層，確保表面穩定化。利用表面活性，金屬奈米微顆粒可望成為新一代的高效催化劑和貯氣材料以及低熔點材料[2]。

C. 量子及量子穿隧效應

各種元素的原子具有特定的光譜線，如鈉原子具有黃色的光譜線。原子模型與量子力學已用能級的概念進行了合理的解釋，由無數的原子構成固體時，單獨原子的能級就並合成能帶，由於電子數目很多，能帶中能級的間距很小，因此可以看作是連續的，從能帶理論出發成功地解釋了大塊金屬、半導體、絕緣體之間的區別，對介於原子、分子與大塊固體之間的奈米微顆粒而言，大塊材料中連續的能帶將分裂為分立的能級；能級間的間距隨顆粒尺寸減小而增大。當熱能、電場能或者磁場能比平均的能級間距還小時，就會呈現一系列與宏觀物體截然不同的反常特性，稱之為量子尺寸效應。例如，導電的金屬在奈米微顆粒時可以變成絕緣體，磁矩的大小和顆粒中電子是奇數還是偶數有關，光譜線會產生向短波長方向的移動，這就是量子尺寸效應的宏觀表現。因此，對奈米微顆粒在低溫條件下必須考慮量子效應，原有宏觀規律已不再成立[1] [2]

電子具有粒子性又具有波動性，因此存在隧道效應。近年來，人們發現一些宏觀物理量，微顆粒的磁化強度、量子相干器件中的磁通量等亦顯示出隧道效應，稱之為宏觀的量子隧道效應。量子尺寸效應、宏觀量子隧道效應將會是未來微電子、光電子器件的基礎，或者它確立了現存微電子器件進一步微型化的極限，當微電子器件進一步微型化時必須要考慮上述的量子效應。例如，在製造半導體集成電路時，當電路的尺寸接近電子波長時，電子就通過隧道效應而溢出器件，使器件無法正常工作。目前研製的量子共振隧穿晶體管就是利用量子效應製成的新一代器件。圖1為利用STM探針移動原子，形成文字或圖形並觀察到電子的所產生的量子駐波[4]。

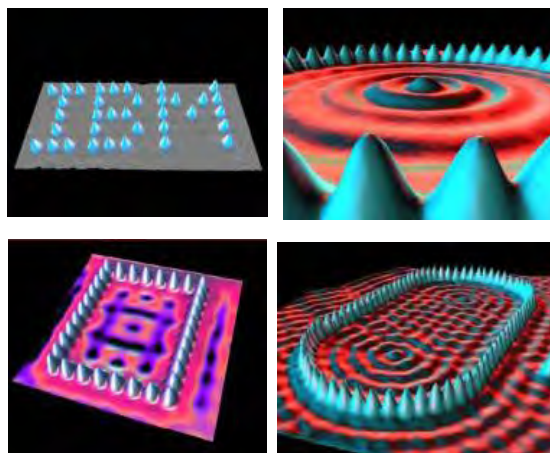


圖1 利用STM探針移動原子形成文字或圖形，可視為最尖端之記憶機制，同時也可研究原子尺度之電子行為，圖中原子所形成柵欄內，即可觀察到電子的所產生的量子駐波。[4]

二、奈米泡泡的特性及小尺寸奈米泡泡的優點：

奈米泡泡是指在液體中的微型氣泡。由圖2可看出，一般定義直徑 < 500 nm的泡泡可稱為奈米泡泡 [5]。然而一般液體中奈米泡泡中通常分為兩種泡泡，一種是附著容器在表面的泡泡，稱為surface nanobubble 或是nanopancake。另一種則是懸浮在液體中的泡泡，我們稱為bulk nanobubble。而本實驗所研究製備的奈米泡泡是bulk nanobubble這種泡泡，而不是附著在固體表面的奈米泡泡。這種奈米具有幾個獨特的物理性質：首先由於它們的表面電荷為負電荷，因此可讓它們在水中保持穩定很長一段時間，不會像普通泡泡一樣迅速的升至表面並破裂，而是待在水中越縮越小[5]。此外，奈米泡泡液體中的內部壓力高於其環境，這加速了氣體溶解入液體的速度，所以永遠都有氣體分子不斷地進出奈米泡泡[6][7]。因此奈米泡泡非常有潛力可以當作一個很好的載體，來運送生物所需氣體如氧氣或是二氧化碳[8],[9]。然而因為外來過量的壓力和表面張力導致它們有漸漸縮小的傾向 [7]，因此存在水中的奈米泡泡數量及總體積會逐漸變少。所以如果能夠控制奈米泡泡的尺寸並製作出小尺寸的奈米泡泡，就可以大幅增加奈米泡泡的數量密度以及總表面積。如圖3所示[5]，在1ml溶液中，100nm的奈米泡泡表面積會比0.1mm泡泡表面積大1000倍。因此如何讓奈米泡泡尺寸變小，而且最好能小於100nm，便是增加奈米泡泡在生醫產業或是生化技術上實用性的關鍵，也是本研究希望達成的目標。

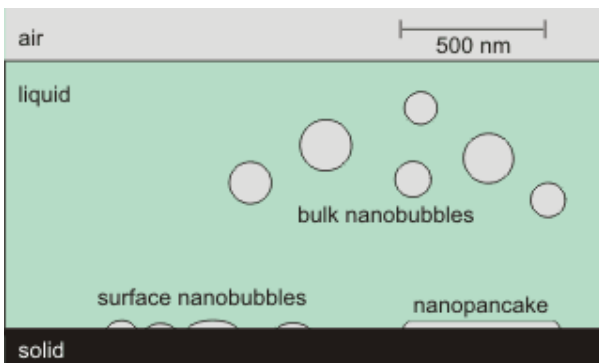
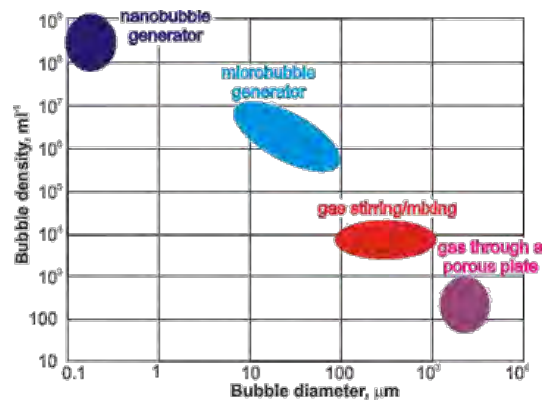


圖 2 液體中奈米泡泡的分類示意圖



12

圖 3 不同尺寸泡泡的密度比較圖

三、介面電位分析儀(Zetasizer Nano ZS90)的原理：

奈米泡泡因為布朗運動(Brownian Movement)不斷的移動，加上其極小的體積，要用顯微鏡觀察到是很困難的，所以就需要用介面電位分析儀以光散射的原理測量奈米泡泡的大小及數量。光散射是小顆粒或分子的電場與光相互作用的結果，入射光子會誘導電子雲中振盪不穩定的偶極發生變化，當偶極變化時，能量會以輻射狀四處散射，這種輻射能量被稱為“散射光”，動態光散射是一種非侵入性技術，而布朗運動中粒子和周圍環境中的溶劑分子隨機運動碰撞會造成振動，動態光散射技術測量粒子進行布朗運動中的速度來測量粒子或分子的大小。將欲測量的奈米泡泡水溶液，用針頭打入光析管 (Cuvette)內，來測量樣品中粒子的直徑。樣品放入儀器內，啟動後儀器內的雷射光會以不同的角度照射樣品中的微小粒子，然後根據雷射光反射的角度來推算出樣品內顆粒的直徑。

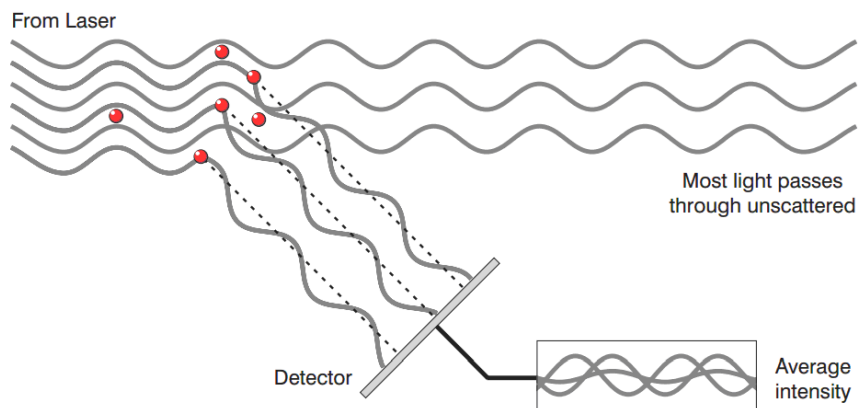
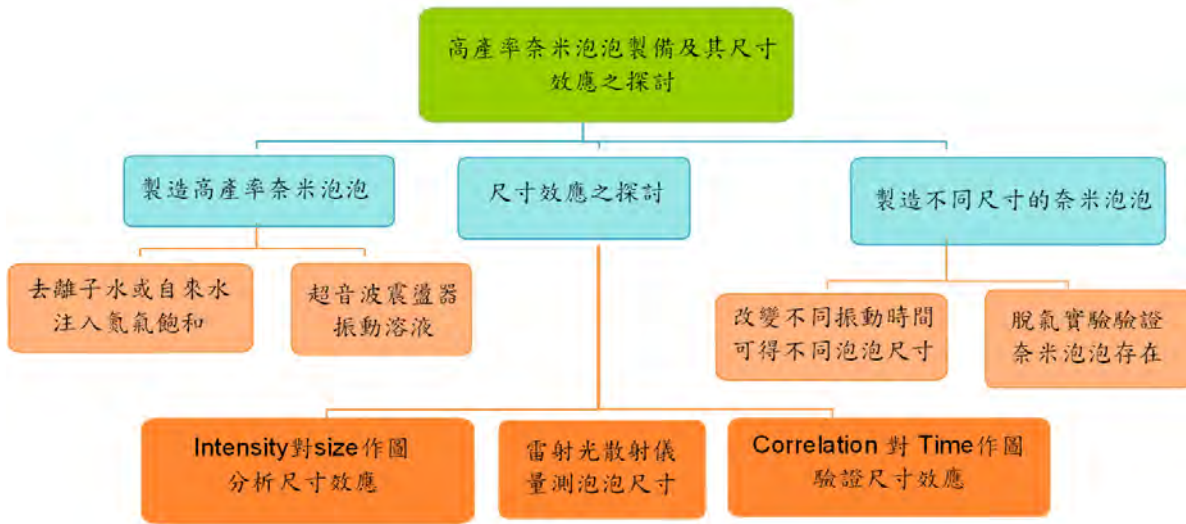


圖 4 介面電位分析儀 Zetasizer Nano ZS90 測量方法示意圖

雷射光束碰撞到粒子，產生反射，粒子的大小可從 Detector 測到的光譜儀 Peak 得知，此儀器也可統計 count rate 和 correlation function，前者為 1 秒鐘內偵測到光的反射量，後者則使用樣本中物質震動而產生聲音的強度來轉換成相關係數(Correlation Coefficient)，統計物質的大小及移動速度，越陡的圖形表示樣品中物質越小且移動速度較快。我們在之後的結果與討論也會使用此一量測來驗證奈米泡泡之存在。

伍、研究過程及方法

實驗流程圖



實驗方法

一、奈米泡泡之製備

- 雜質及顆粒過濾**：以 0.1 micron 濾器 裝在針筒上以過濾 tap water 中的雜質及顆粒，去離子水(DI water) 則不用加以過濾。過濾完後將 tap water 與二次去離子水 40mL 分別裝進 50mL 的離心管中以進行氮氣飽和。
- 氮氣飽和(Nitrogen Purge)**：將過濾完的 tap water 以及去離子水分別注入氮氣飽和 20 分鐘。氮氣流量為 6PSI 氮氣，我們在腳架上接塑膠管到玻璃桶中通到離心管中的溶液，另外並以鋁箔紙覆蓋以阻擋空中粉塵，實驗裝置如第二章所示。

(三) **以超音波震盪器(Sonication machine)振動溶液**：將氮氣飽和後的自來水以及去離子水樣品分別注入離心瓶中，並放入超音波震盪器中振動。分別以不同振動時間(10-30 分鐘)來製造奈米泡泡，以比較在不同振動時間下所觀察到的奈米泡泡尺寸效應，製備溶液之實驗條件如下所示。

1. 分別製備 tap water 與 DI water 未經氮氣飽和與振動的溶液
2. 分別製備 tap water 與 DI water 經 20 分鐘氮氣飽和但未振動的溶液作為對照組
3. 分別製備 tap water 與 DI water 經 20 分鐘氮氣飽和及 10 分鐘超音波振動溶液
4. 分別製備 tap water 與 DI water 經 20 分鐘氮氣飽和及 20 分鐘超音波振動溶液
5. 分別製備 tap water 與 DI water 經 20 分鐘氮氣飽和及 30 分鐘超音波振動溶液

(四) **溶液脫氣處理(Degasing)**：將量測完的溶液進行 150 分鐘的脫氣處理，再進行相同的量測。此一實驗的目的是要驗證奈米泡泡溶液在經過脫氣處理後因為所有氣體消失，因此只能量測到溶液的背景值。藉此亦可驗證我們的確成功地製作出奈米泡泡並量測其尺寸。

二、奈米泡泡尺寸之量測與分析

(一) **量測奈米泡泡樣品尺寸**：將所有不同實驗條件下製備的 tap water 以及去離子水 (DI water) 樣品取分別以定量吸管吸取 1 ml 溶液到光析管中，並放進介面電位分析儀(Zetasizer Nano ZS90)中以進行樣品量測，實驗裝置如第二章所示。

(二) **數據分析及探討**：量測後將所有得到的資料，以不同振動時間對奈米泡泡尺寸作圖，並分析比較不同條件下所得到圖形的意義，以解釋本實驗中觀察到的奈米泡泡尺寸效應。

陸、研究結果與討論

一、不同溶劑的奈米泡泡溶液實驗結果分析：

由於在實驗中我們分別採用兩種溶劑(tap water以及DI water)來製作奈米泡泡溶液，因此以下我們分別對這兩種溶液所得到的量測結果比較分析。

(一) 以去離子水為溶劑的奈米泡泡溶液實驗結果分析：

圖5顯示結果為去離子水未經任何處理，經由界面分析儀量測後所得的結果，為了同時測試奈米泡泡的穩定性，我們量測完每個樣品後會靜置兩分鐘後再進行量測。因此當中Untreated 1指的是樣品第一次的量測曲線，Untreated 2指的是樣品過兩分鐘後第二次的量測曲線，之後每隔兩分鐘再量測一次以便觀察曲線的變化。表1則是圖形經由程式(Malvern Instrument)計算後的結果，由表中我們可以觀察到程式會計算出圖形中的Peak Intensity(峰值平均強度)還有對應的面積比，再由總積分強度取平均的方式計算出該曲線的平均粒子直徑，也就是奈米泡泡的尺寸。然而因為Peak 2跟 Peak 3都是機器的背景值，而且實際上量測值也過大，如果我們取程式計算的平均直徑將會造成結果的誤差值過大。因此本實驗中我們一律取Peak1的數值當作量測到的奈米泡泡尺寸以避免誤差。為了清楚表示每個樣品尺寸隨放置時間的穩定性及變化，圖6為取這五點量測值對放置時間所得到的結果。而從實驗結果我們可以觀察到，未經任何處理的去離子水因為沒有任何氣泡，故儀器量測值大約在4-10nm，也可視為去離子水的背景值。而圖6顯示同一樣品隨時間增加雖然略有減少但變動不大，顯示溶液具有相當好的穩定性。

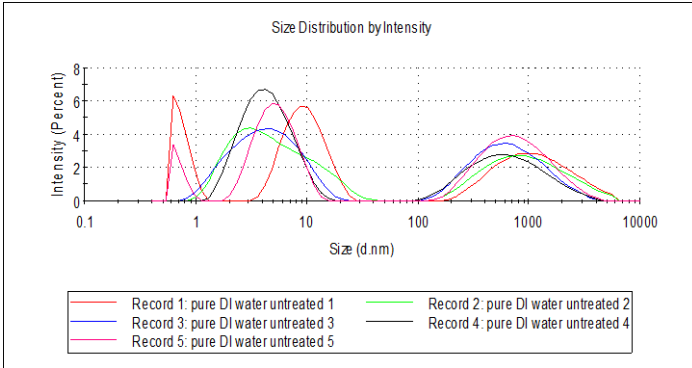


圖 5 Intensity 對 size 量測圖

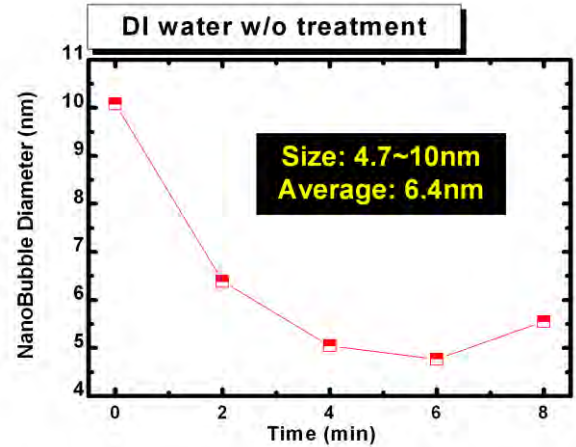


圖 6 奈米泡泡尺寸量測圖

| Sample Name | Z-Ave (d.nm) | Pk 1 Mean (d.nm) | Pk 2 Mean (d.nm) | Pk 3 Mean (d.nm) | Pk 1 Area (Percent) | Pk 2 Area (Percent) | Pk 3 Area (Percent) |
|---------------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| pure DI water untreated 1 | 12 | 10.08 | 1387 | 0.7505 | 42.3 | 39.5 | 18.2 |
| pure DI water untreated 2 | 10.87 | 6.386 | 1221 | 0 | 60 | 40 | 0 |
| pure DI water untreated 3 | 11.26 | 5.048 | 817.7 | 0 | 55.2 | 44.8 | 0 |
| pure DI water untreated 4 | 8.923 | 4.768 | 814.1 | 0 | 61.7 | 38.3 | 0 |
| pure DI water untreated 5 | 12.23 | 5.551 | 923.9 | 0.7053 | 48.7 | 44 | 7.3 |

表 1 奈米泡泡尺寸量測結果

圖7 顯示結果為去離子水以氮氣飽和20分鐘但未以超音波震盪器振動之溶液，經由界面分析儀量測後所得的結果。同時為了測試奈米泡泡的穩定性，我們量測完每個樣品後會靜置兩分鐘後再進行量測。表2則是圖形經由程式(Malvern Instrument)計算後得到的結果。圖8 為取這五點量測值對放置時間所得到的結果。而從實驗結果我們觀察到，去離子水以氮氣飽和20分鐘但未以超音波震盪器振動之溶液未經任何處理的去離子水量測值也大約在5-7nm左右，與圖5 的結果相差不大。這個結果證明去離子水只加氮氣注入但未以超音波振動下，仍然無法得到奈米泡泡。而圖8 顯示同一樣品隨時間增加雖然略有減少但變動不大，顯示此溶液跟純去離子水一樣，也具有相當好穩定性。

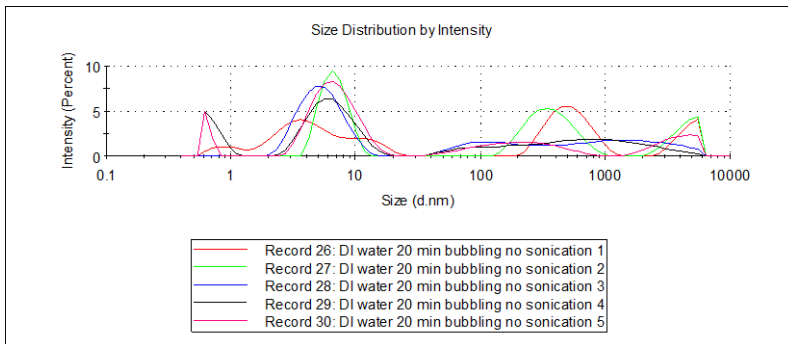


圖 7 Intensity 對 size 量測圖

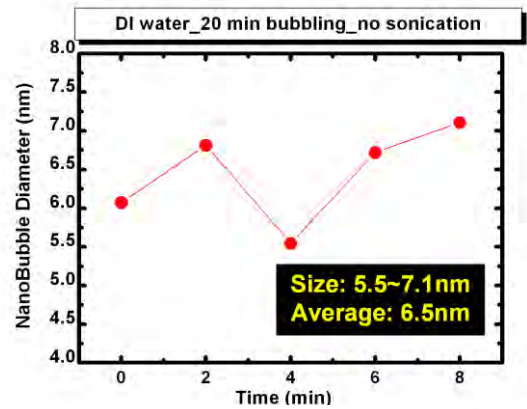


圖 8 奈米泡泡尺寸量測圖

| Sample Name | Z-Ave (d.nm) | Pk 1 Mean (d.nm) | Pk 2 Mean (d.nm) | Pk 3 Mean (d.nm) | Pk 1 Area (Percent) | Pk 2 Area (Percent) | Pk 3 Area (Percent) |
|--|--------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| DI water 20 min bubbling no sonication 1 | 98.85 | 6.073 | 535.6 | 4563 | 43.3 | 38.2 | 13.3 |
| DI water 20 min bubbling no sonication 2 | 60.68 | 6.814 | 380.3 | 4344 | 42.3 | 40.4 | 17.2 |
| DI water 20 min bubbling no sonication 3 | 10.77 | 5.545 | 1782 | 150.8 | 53.7 | 27.9 | 18.4 |
| DI water 20 min bubbling no sonication 4 | 10.36 | 6.721 | 949 | 0.7304 | 46.4 | 41 | 12.7 |
| DI water 20 min bubbling no sonication 5 | 18.2 | 7.107 | 234.5 | 3754 | 58.1 | 20.5 | 14.6 |

表 2 奈米泡泡尺寸量測結果

圖9 顯示結果為去離子水以氮氣飽和20分鐘後再以超音波震盪器振動10分鐘之溶液，經由界面分析儀量測後所得的結果。表3則是圖形經由程式計算後得到的結果。圖10 為取這五點量測值對放置時間所得到的結果。而從實驗結果我們觀察到完全不同的現象，去離子水以氮氣飽和20分鐘再以超音波震盪器振動10分鐘之溶液量測的直徑約在100-500nm之間，與圖5的結果相差甚遠。這個結果證明去離子水加氮氣注入並以超音波振動下，的確可以得到數百奈米直徑的奈米泡泡。而圖10 顯示同一樣品隨時間增加變動值較先前來的大，有可能與靜置時間較短也有關係。

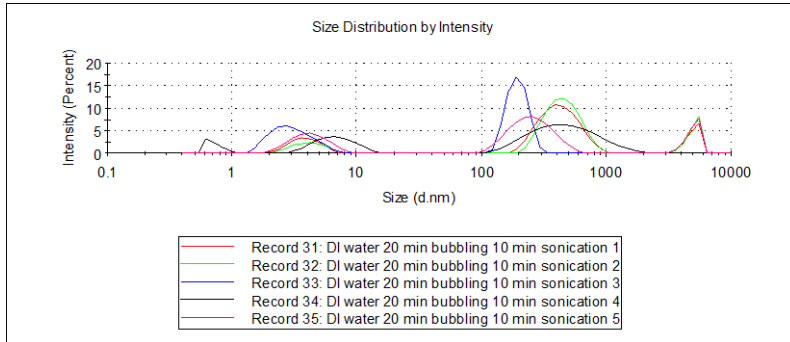


圖 9 Intensity 對 size 量測圖

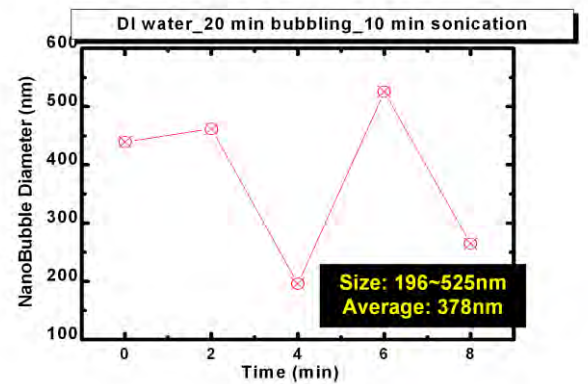


圖 10 奈米泡泡尺寸量測圖

| Sample Name | Z-Ave (d.nm) | Pk 1 Mean (d.nm) | Pk 2 Mean (d.nm) | Pk 3 Mean (d.nm) | Pk 1 Area (Percent) | Pk 2 Area (Percent) | Pk 3 Area (Percent) |
|--|--------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| DI water 20 min bubbling 10 min sonication 1 | 446.5 | 439.7 | 3.914 | 4990 | 68.9 | 17 | 14.1 |
| DI water 20 min bubbling 10 min sonication 2 | 555.9 | 461.9 | 5075 | 4.252 | 71.4 | 15.8 | 12.9 |
| DI water 20 min bubbling 10 min sonication 3 | 1358 | 195.9 | 3.168 | 0 | 60.4 | 39.6 | 0 |
| DI water 20 min bubbling 10 min sonication 4 | 30.73 | 525.6 | 6.98 | 0.7161 | 69.3 | 23.5 | 7.2 |
| DI water 20 min bubbling 10 min sonication 5 | 313.7 | 264.6 | 4.356 | 4992 | 56.4 | 27.3 | 16.3 |

表 3 奈米泡泡尺寸量測結果

圖11 顯示結果為去離子水以氮氣飽和20分鐘後再以超音波震盪器振動20分鐘之溶液，經由界面分析儀量測後所得的結果。表4則是圖形經由程式計算後得到的結果。圖12 為取這五點量測值對放置時間所得到的結果。而從實驗結果我們觀察到，去離子水以氮氣飽和20分鐘再以超音波震盪器振動20分鐘之溶液量測的直徑約在64-150nm之間，更能將奈米泡泡尺寸縮至100nm等級。這個結果證明以超音波振動下，的確可以有效減少奈米泡泡的尺寸。我們下一步將再增加振動時間觀察其變化。

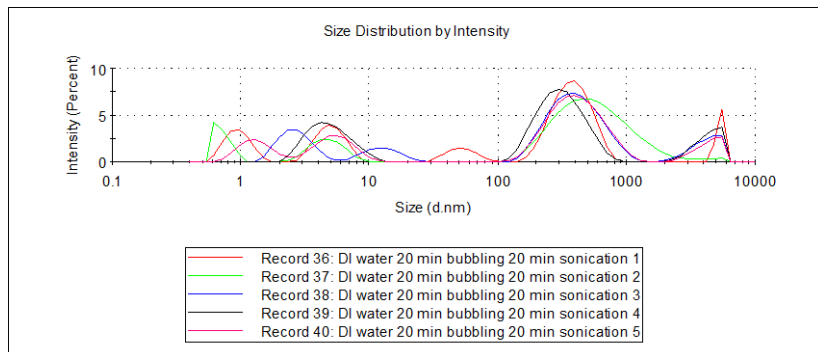


圖 11 Intensity 對 size 量測圖

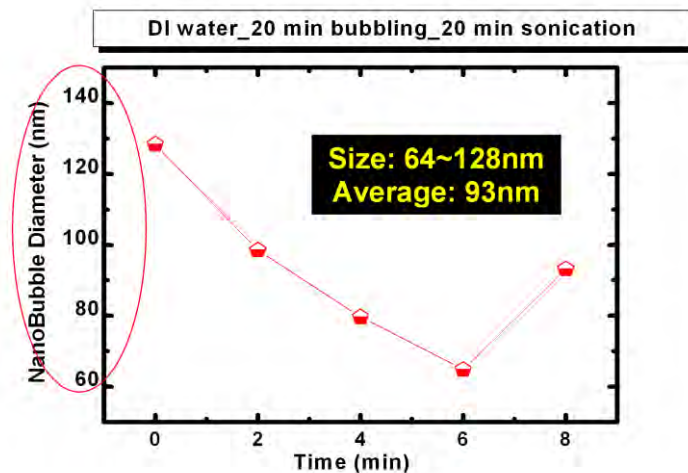


圖 12 奈米泡泡尺寸量測圖

| Sample Name | Z-Ave (d.nm) | Pk 1 Mean (d.nm) | Pk 2 Mean (d.nm) | Pk 3 Mean (d.nm) | Pk 1 Area (Percent) | Pk 2 Area (Percent) | Pk 3 Area (Percent) |
|--|--------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| DI water 20 min bubbling 20 min sonication 1 | 393.1 | 128.4 | 5.124 | 0.957 | 53.7 | 18.2 | 13.9 |
| DI water 20 min bubbling 20 min sonication 2 | 658.9 | 98.55 | 4.77 | 0.7208 | 75.4 | 12.9 | 10.5 |
| DI water 20 min bubbling 20 min sonication 3 | 434 | 79.72 | 2.72 | 4229 | 61.2 | 18 | 12.6 |
| DI water 20 min bubbling 20 min sonication 4 | 328.9 | 64.87 | 5.118 | 4367 | 57 | 28.4 | 14.6 |
| DI water 20 min bubbling 20 min sonication 5 | 441.3 | 93.21 | 5.472 | 1.339 | 60.4 | 17.2 | 12.3 |

表 4 奈米泡泡尺寸量測結果

圖 13 顯示結果為去離子水以氮氣飽和 20 分鐘後再以超音波震盪器振動 30 分鐘之溶液，經由界面分析儀量測後所得的結果。表 5 則是量測曲線經由程式計算後得到的結果。圖 14 為取這五點量測值對放置時間所得到的結果。而從實驗結果我們觀察到，去離子水以氮氣飽和 20 分鐘再以超音波震盪器振動 30 分鐘之溶液，所量測到的直徑可小到 23nm，這是目前為止我們所能觀察到的最小奈米泡泡尺寸。而一般奈米材料如果小於 30-50nm 以下，就有可能觀察到量子侷限效應 (Quantum Confinement effect)，而尺寸小於 50nm 的奈米泡泡已經被證明可有效應

用在醫學以及生物技術上。因此減少奈米泡泡尺寸到50nm以下是一個重要課題。本實驗已經證明藉由控制超音波振動時間來減少泡泡尺寸的確是一個低成本且高產率的製程方法。而造成此種尺寸效應的原因我們將在下一節探討。

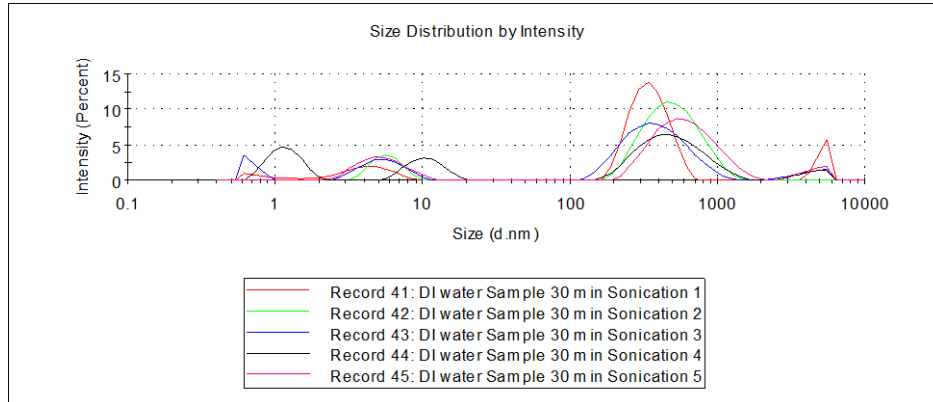


圖 13 Intensity 對 size 量測圖

| Sample Name | Z-Ave (d.nm) | Pk 1 Mean (d.nm) | Pk 2 Mean (d.nm) | Pk 3 Mean (d.nm) | Pk 1 Area (Percent) | Pk 2 Area (Percent) | Pk 3 Area (Percent) |
|-------------------------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| DI water Sample 30 min Sonication 1 | 587 | 22.6 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| DI water Sample 30 min Sonication 2 | 896 | 68.06 | 0.7195 | 0 | 83.1 | 16.9 | 0 |
| DI water Sample 30 min Sonication 3 | 414.8 | 75.79 | 5.6 | 0.6986 | 69 | 17.7 | 7.2 |
| DI water Sample 30 min Sonication 4 | 531.7 | 55.23 | 1.18 | 10.63 | 56.3 | 22.1 | 16.1 |
| DI water Sample 30 min Sonication 5 | 649.6 | 96.69 | 5.504 | 4549 | 72.2 | 21.2 | 6.6 |

表 5 奈米泡泡尺寸量測結果

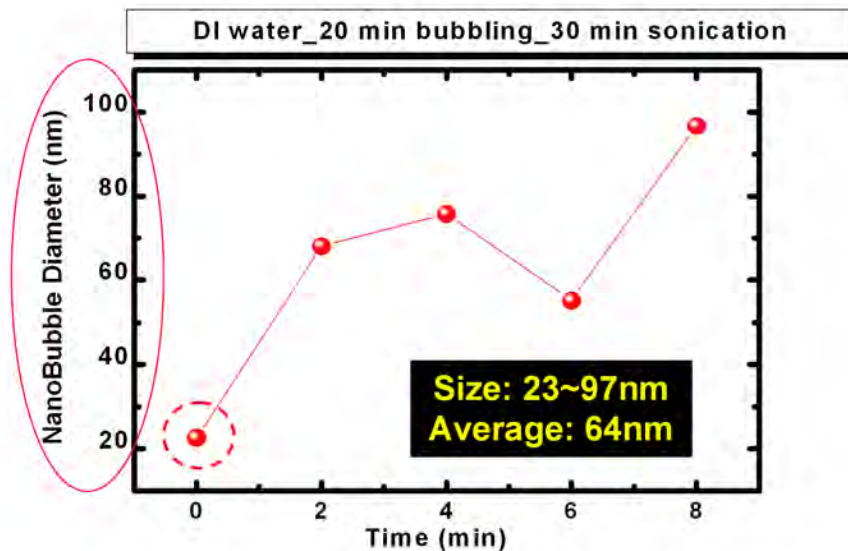


圖 14 奈米泡泡尺寸量測圖

(二) 以過濾後的tap water為溶劑的奈米泡泡溶液：

在此實驗中我們以過濾後的Tap water來當作奈米泡泡溶液的溶劑，並觀察不同條件下量測結果並和去離子水奈米泡泡溶液做比較。圖15顯示過濾後的tap water與經過氮氣飽和20分鐘但未經超音波震盪器振動的tap water溶液量測結果。表6-6則是程式計算的結果。由紅色資料點可以看出未經氮氣飽和處理的溶液其量測直徑約在300-600nm，這可視為tap water的背景值。而跟去離子水的背景值10nm相比顯然大的多，而這也顯示tap water含有較多雜質。而從藍色資料點可看出加入氮氣飽和處理的溶液其量測值約在150-400nm之間，整體平均值比較小，但是看不出太大差異。這點和去離子水溶液所觀察到的現象一致。也就是tap water水只加氮氣注入飽和處理但未以超音波振動處理下，仍然無法得到奈米泡泡。此外，因為tap water雜質較多影響光散射，因此要判斷有無產生奈米泡泡除了以尺寸變化來看還需配合相關係數量測量測結果才能判定，我們會在下一節予以探討。

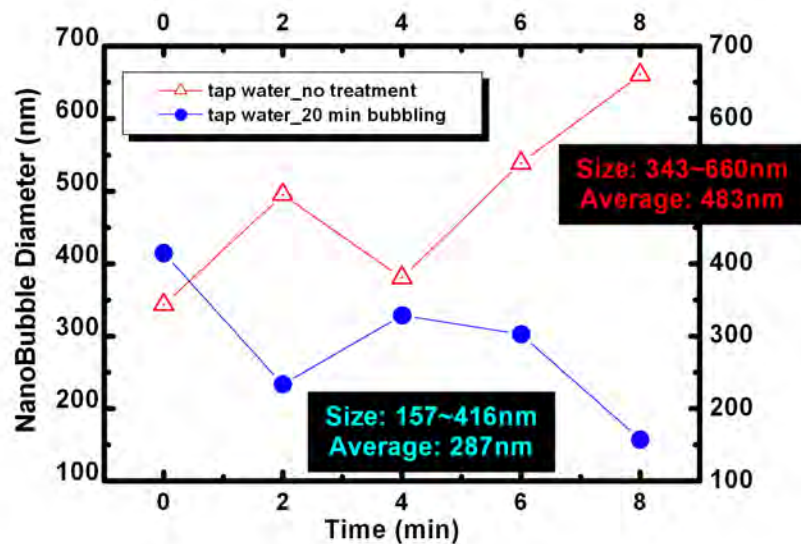


圖 15 奈米泡泡尺寸對時間量測圖

| Sample Name | Z-Ave (d.nm) | Pk 1 Mean (d.nm) | Pk 2 Mean (d.nm) | Pk 3 Mean (d.nm) | Pk 1 Area (Percent) | Pk 2 Area (Percent) | Pk 3 Area (Percent) |
|-----------------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| tap water no treatment 1 | 918.4 | 343 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| tap water no treatment 2 | 1996 | 495.1 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| tap water no treatment 3 | 489.1 | 380.2 | 5.365 | 0 | 93.6 | 6.4 | 0 |
| tap water no treatment 4 | 478 | 538.7 | 53.9 | 5222 | 88.7 | 5.7 | 5.6 |
| tap water no treatment 5 | 413.3 | 660.4 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 1 | 1176 | 414.5 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 2 | 1483 | 233.3 | 962.1 | 0 | 50.7 | 49.3 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 3 | 920 | 328.6 | 50.3 | 0 | 91.1 | 8.9 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 4 | 583.3 | 302.5 | 4.053 | 40.17 | 88.7 | 5.8 | 5.5 |
| tap water 20 min bubbling 5 | 3179 | 156.9 | 2.112 | 0 | 94 | 6 | 0 |

表 6 奈米泡泡尺寸量測結果

接著我們依序比較過濾後的tap water經過氮氣飽和20分鐘後，再以不同時間超音波振動來比較其量測結果。圖16-18分別表示振動時間為10分鐘、20分鐘以及30分鐘的奈米泡泡溶液量測結果。表7則是程式計算後的結果。由圖中可以發現，當振動時間為10分鐘時，量測泡泡直徑約為279-479nm，平均值約為363nm。當振動時間為20分鐘時，量測泡泡直徑約為304-465nm，平均值約為369nm。當振動時間為30分鐘時，量測泡泡直徑約為162-390nm，平均值約為272nm。我們發現振動時間從10分鐘到20分鐘時，奈米泡泡的尺寸效應並不明顯。但振動時間從20分鐘到30分鐘時，奈米泡泡直徑明顯可縮小，最小值可達到162nm。然而跟DI water溶液可達100nm以下相比，顯然tap water不是很好的溶劑來製備小尺寸的奈米泡泡。我們推測這與tap water含有雜質或是微顆粒較多而影響光散射，因此遮蔽了原本可能觀察到的尺寸效應。Tap water溶液的尺寸效應我們會在下一節解釋與分析。

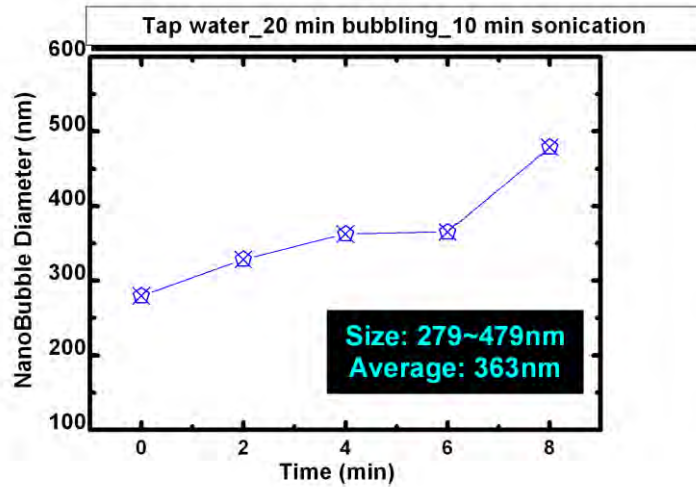


圖 16 奈米泡泡尺寸對時間量測圖

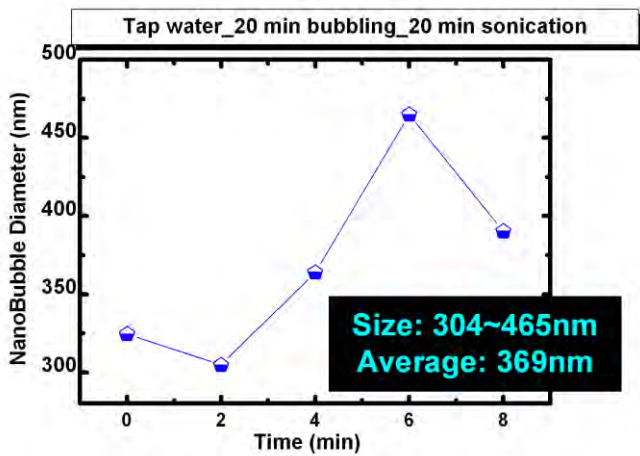


圖 17 奈米泡泡尺寸對時間量測圖

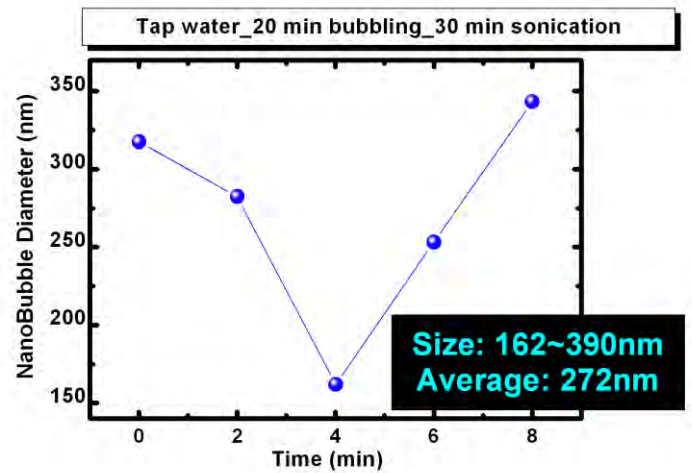


圖 18 奈米泡泡尺寸對時間量測圖

| Sample Name | Z-Ave (d.nm) | Pk 1 Mean (d.nm) | Pk 2 Mean (d.nm) | Pk 3 Mean (d.nm) | Pk 1 Area (Percent) | Pk 2 Area (Percent) | Pk 3 Area (Percent) |
|---|--------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| tap water 20 min bubbling 10 min sonication 1 | 644.7 | 279.7 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 10 min sonication 2 | 881.9 | 328.7 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 10 min sonication 3 | 628.7 | 362.6 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 10 min sonication 4 | 480.1 | 365.5 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 10 min sonication 5 | 583.7 | 479 | 5560 | 0 | 98.9 | 1.1 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 20 min sonication 1 | 677.2 | 324.5 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 20 min sonication 2 | 551.2 | 304.8 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 20 min sonication 3 | 460.5 | 364 | 5560 | 0 | 98.7 | 1.3 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 20 min sonication 4 | 506.7 | 465 | 5560 | 0 | 98.9 | 1.1 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 20 min sonication 5 | 2477 | 390.3 | 164.5 | 0 | 80.1 | 19.9 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 30 min sonication 1 | 1456 | 317.6 | 25.64 | 0 | 94.4 | 5.6 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 30 min sonication 2 | 736.3 | 282.5 | 3.315 | 25.81 | 87.9 | 6.2 | 5.5 |
| tap water 20 min bubbling 30 min sonication 3 | 2184 | 162.1 | 2.685 | 0 | 92 | 8 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 30 min sonication 4 | 363.5 | 253.4 | 1.43 | 0 | 94.5 | 5.5 | 0 |
| tap water 20 min bubbling 30 min sonication 5 | 382.4 | 343.4 | 105.3 | 1.806 | 48.9 | 25 | 13.5 |

表 7 奈米泡泡尺寸量測結果

二、奈米泡泡尺寸效應分析：

1. 去離子水奈米泡泡溶液尺寸效應分析

在上一節中我們觀察不同條件下的Intensity對Size量測結果並求得量測直徑，並比較這兩種溶液所造成的結果差異。我們發現兩種溶液在只加入氮氣飽和的情況下皆不會產生奈米泡泡，然而加入超音波震盪器振動之後兩種溶液都會產生奈米泡泡，並且隨著振動時間增加而呈現明顯的尺寸變化。為了研究奈米泡泡的尺寸效應及現象，我們把各種振動時間所量測的結果加以作圖來分析。圖19為去離子水奈米泡泡溶液在不同實驗條件下的量測尺寸，從圖中我們可以發現未經任何處理以及加入氮氣飽和處理的溶液，其量測結果約在5-10nm左右，此一結果顯示只有加入氮氣飽和的溶液亦無法產生奈米泡泡。另一方面也可驗證去離子水具有很高的純淨度不含雜質或顆粒，因此量測結果均接近10nm。然而當去離子水氮氣飽和溶液經過超音波震盪器振動處理後，則會呈現完全不同的趨勢。由圖中可以看出溶液經振動10分鐘後，其量測結果會變成196nm-525nm，因此我們推斷當溶液加入超音波振動後，會產生數百奈米的奈米泡泡。更有趣的是當振動時間為20分鐘時，量測結果會變成64-128nm，明顯呈現尺寸減少的現象。而當振動時間為30分鐘時，量測結果更減少為23-97nm。而且我們發現當振動時間為30分鐘時，大部分溶液皆可產生100nm以下的奈米泡泡，最小觀察到的量測結果為23nm，這是目前我們所能達到最小的奈米泡泡直徑。為了進一步觀察整體的現象以及比較整體數據的趨勢，我們把每個振動時間所量測到的五個資料點取平均值並對振動時間繪圖如圖20所示，

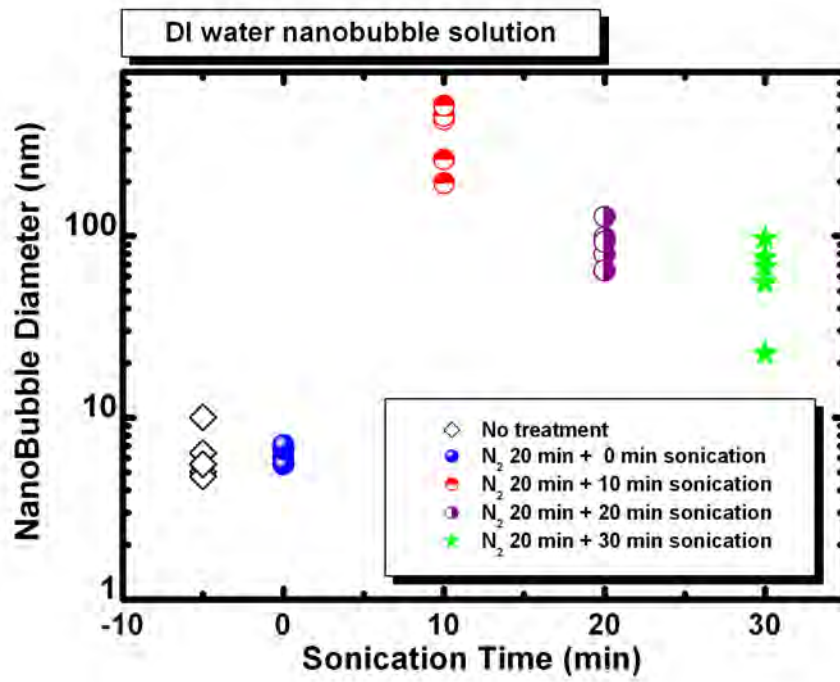


圖 19 奈米泡泡尺寸對震動時間量測圖

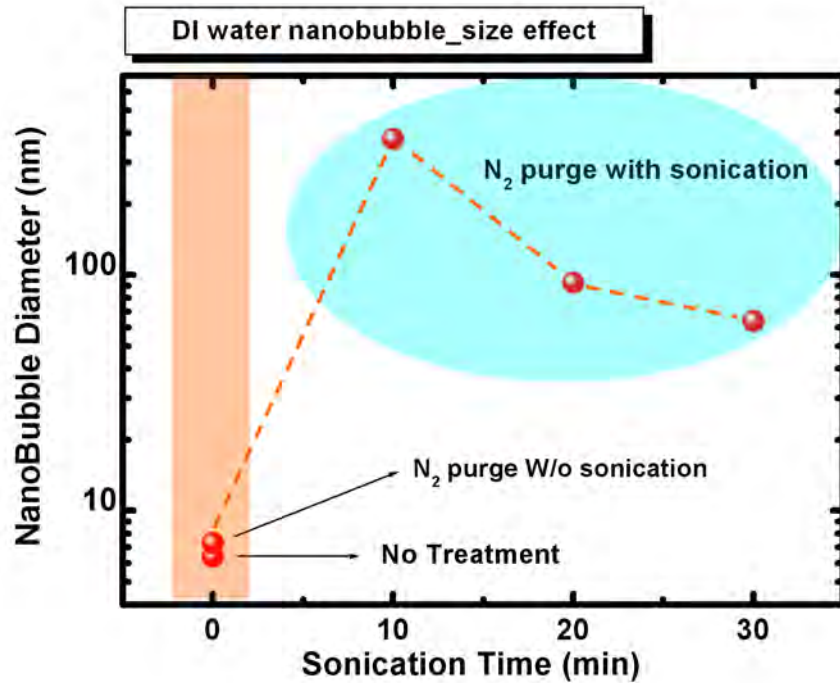


圖 20 平均奈米泡泡尺寸對震動時間量測圖

從此圖我們可以更清楚觀察到尺寸效應，也就是當去離子水溶液以10分鐘超音波振動處理後，平均量測結果會從6nm變為378nm，證明10分鐘超音波振動確實可產生奈米泡泡。而當超音波振動時間變為20分鐘時，量測值變為93nm。而當超音波振動時間為30分鐘時，量測值變為64nm，展現明顯的尺寸效應。當加入超音波振動時，從10分鐘到20分鐘超音波振動，量測結果會有6倍以上的變化。而從20分鐘到30分鐘雖然平均直徑也有減少(93nm變為64nm)，但減少的程度不如從10分鐘到20分鐘來的多(378nm變為93nm)，我們推測造成此一現象的原因為，隨著振動時間越長，奈米泡泡會被振動分裂成更小的奈米泡泡，因此奈米泡泡密度及數量更變的更多，因此奈米泡泡越容易與其他泡泡經由結合變為尺寸較大的泡泡，故尺寸雖然可再變少，但是減少的程度不如從10分鐘到20分鐘來的多。此一現象也提供一個很重要的資訊：雖然增加超音波振動時間可以減少奈米泡泡尺寸，但同時也會增加奈米泡泡數量及密度，造成奈米泡泡結合而尺寸可能變大，此一trade-off現象則會決定最後的量測結果，這也暗示此一實驗方法應該會有臨界尺寸存在。而目前為止我們發現去離子水溶液可達到的奈米泡泡臨界尺寸為23nm。

2. Tap water奈米泡泡溶液尺寸效應分析

在上一節中我們分析了去離子水奈米泡泡溶液的尺寸效應，我們把各種振動時間所量測的結果加以作圖來分析，並推斷造成去離子水奈米泡泡尺寸效應的原因。這裡我們來探討Tap water奈米泡泡溶液的尺寸效應，圖21為Tap water奈米泡泡溶液在不同實驗條件下的量測尺寸，從圖中我們可以發現未經任何處理的溶液，其直徑量測結果約在343-660nm左右。這與去離子水奈米泡泡溶液10nm相差

甚遠，這是由於Tap water溶液雜質較多的緣故。而當加入氮氣飽和處理後的溶液，其量測結果約在157-416nm左右，其平均值略有減少，此一結果跟去離子水溶液也不一樣。然而值得一提的是，加入氮氣飽和後的溶液尺寸減少的原因並不是因為產生奈米泡泡的緣故，此一現象我們會在下一節中經由相關係數量測來得到驗證，我們也會在下一節做詳細說明。而當溶液經過超音波震盪器振動處理後，則會呈現不同趨勢。由圖21中可以發現，當振動時間為10分鐘時，量測泡泡直徑約為279-479nm，平均值約為363nm。當振動時間為20分鐘時，量測泡泡直徑約為304-465nm，平均值約為369nm。當振動時間為30分鐘時，量測泡泡直徑約為162-390nm，平均值約為272nm。為了進一步觀察整體的現象以及比較整體數據的趨勢，我們把每個振動時間所量測到的五個資料點取平均值並對振動時間繪圖如圖22所示，從此圖可以發現。振動時間從10分鐘到20分鐘時，奈米泡泡的尺寸效應並不明顯(363nm變成369nm)。但振動時間從20分鐘到30分鐘時，奈米泡泡直徑明顯可縮小(369nm變成272)，最小值可達到162nm。然而跟去離子水溶液可達100nm以下相比相差甚遠。我們推測這與tap water含有雜質或是微顆粒較多有關，因此在製備奈米泡泡時容易受到這些雜質或微顆粒干擾時，量測時也一樣容易受到這些背景值干擾，因此我們無法得到像去離子水奈米泡泡溶液一樣明顯的尺寸效應，這也顯示顯然tap water不是適合用來製備小尺寸奈米泡泡的溶液。

然而這裡值得一提的是，如果我們從圖21來觀察所有的量測結果或是從圖22來比較這些量測結果的平均值，我們可以發現無論是未經處理的溶液量測結果(483nm)、只加入氮氣飽和的溶液(287nm)或是再經由超音波振動10分鐘的溶液(363nm)、超音波振動20分鐘的溶液(369nm)、超音波振動30分鐘的溶液(272nm)，我們可以發現基本上這些量測結果都是同一個level下，也就是這些實驗結果的分佈都在誤差範圍內，因此我們無法像去離子水溶液結果一樣，可以從明顯的尺寸變化來判斷是否產生奈米泡泡，因此我們需要另一個實驗來驗證奈米泡泡的存在，意即使用tap water我們仍然可以製造出奈米泡泡，而驗證的方法(相關係數量測, Correlation coefficient measurement)將在下一節介紹。我們也會使用此一量測結果來驗證我們使用去離子水溶液也可製備出奈米泡泡。

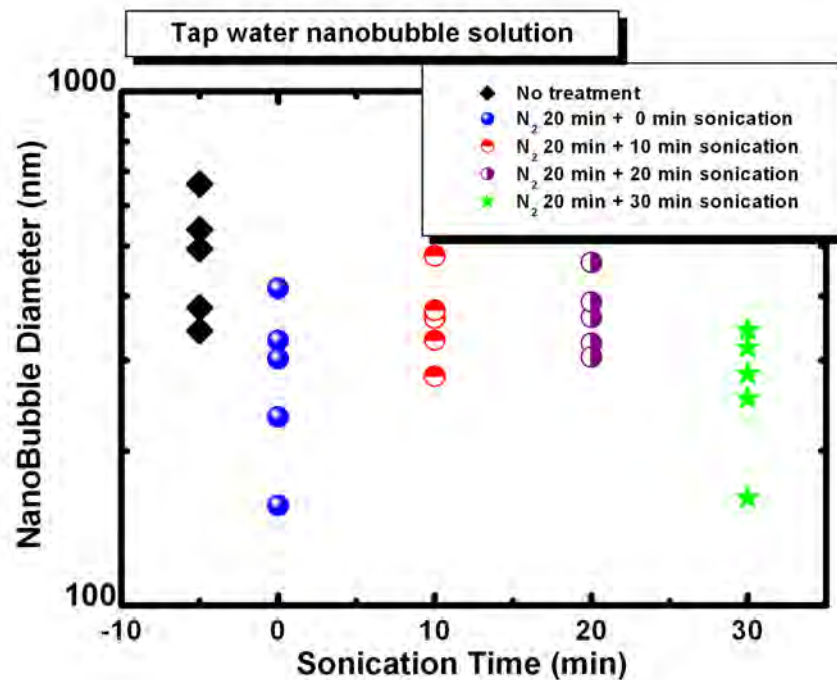


圖 21 奈米泡泡尺寸對震動時間量測圖

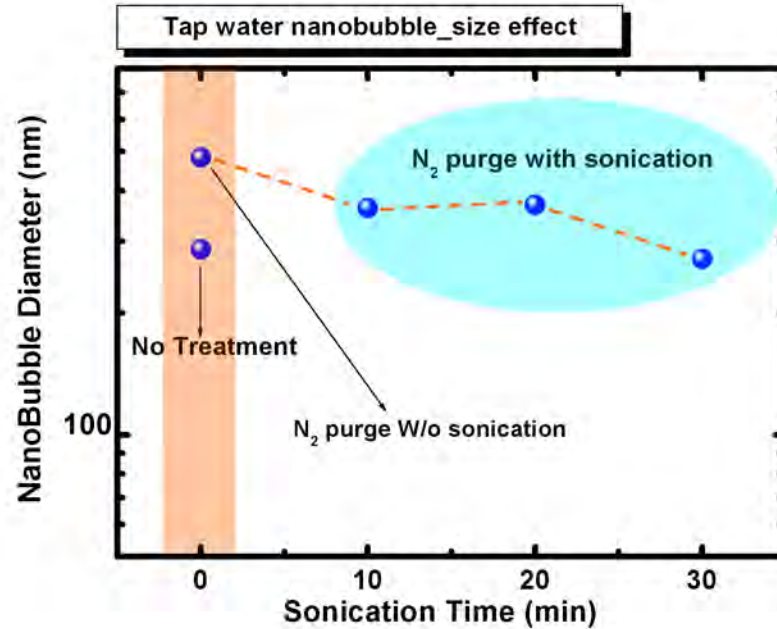


圖 22 平均奈米泡泡尺寸對震動時間量測圖

三、 驗證奈米泡泡存在之量測分析：

如前面所述，由於奈米泡泡不是一個實心的物體，因此無法以電子顯微鏡照相或是以接觸式的量測方式來測得其尺寸或是證明泡泡的存在性。因此除了以介面電位儀量測其不同條件下所得到的尺寸，並觀察溶液尺寸變化，以確定所量測到的訊號是奈米泡泡之外。我們另外藉由兩種方式來驗證，我們的製程的確可以成功製作出高產率奈米泡泡。第一種實驗方式是透過相關係數量測來驗證，第二種方法是經由脫氣實驗 (Degasing measurement) 來驗證。以下我們分別就這兩種方式來進行實驗以及結果分析，並驗證我們的確製備出高產率且小尺寸奈米泡泡：

(一) 相關係數量測 (Correlation coefficient measurement)

如前述原理，由於奈米泡泡因為布朗運動(Brownian Movement)不斷的移動，

加上其極小的體積，要用顯微鏡觀察到是很困難的，所以就需用界面電位分析儀以光散射的原理測量奈米泡泡的大小及數量。我們將樣品放入儀器內，啟動後儀器內的雷射光會以不同的角度照射樣品中的微小粒子，然後根據雷射光反射的角度來推算出樣品內顆粒的直徑。雷射光束碰撞到粒子產生反射，粒子的大小可從Detector測到的光譜儀Peak得知，就是之前我們所用的尺寸分析量測(Size versus Intensity measurement)。而此儀器也可統計count rate 和correlation function，前者為1秒鐘內偵測到光的反射量，後者則使用樣本中物質震動而產生聲音的強度來轉換成相關係數(Correlation Coefficient)，統計物質的大小及移動速度，越陡的圖形表示樣品中物質越小且移動速度較快。因此我們利用此一量測即可驗證是否產生奈米泡泡。

1. 利用相關係數量測 驗證Tap water溶液奈米泡泡之存在：

如前一節結果所示，由於使用tap water時因為溶液含有雜質及顆粒較多而影響Intensity versus Size 的量測結果，所以我們觀察到的大部分量測結果都在同一個level，也就是隨著振動時間增加沒有明顯的變化。這意味著我們無法像去離子水溶液量測結果一樣，從尺寸效應就可得知產生奈米泡泡，因此我們必須利用Correlation Coefficient來驗證是否產生奈米泡泡。圖23為未經任何處理的五個tap water溶液的相關係數量測結果，也可當作tap water溶液的背景值。而圖24為加入氮氣飽和的溶液，我們可以從這兩張圖發現有兩個曲線可能是受到量測時機器因素的影響，量測到的為背景值，所以跟其他曲線明顯不同，因此我們不討論這兩條曲線。而黑色框框標示處曲線均呈現平滑下降趨勢，這表示量測到的主要是顆

粒較大且移動較慢的物質，因此並非奈米泡泡。而此一量測結果也驗證了對於tap water溶液而言，只加入氮氣飽和處理但未振動溶液並不會產生奈米泡泡。

圖25為氮氣飽和的溶液再經由超音波振動10分鐘後的溶液，從這張圖中我們明顯可以看出下降處的斜率明顯比前兩張圖來的陡，這表示樣品中物質越小且移動速度較快，因此驗證加入超音波振動後的溶液的確可以產生奈米泡泡。而這也是從尺寸效應無法觀察到的現象，因此相關係數量測的確可以檢驗溶液是否產生奈米泡泡。

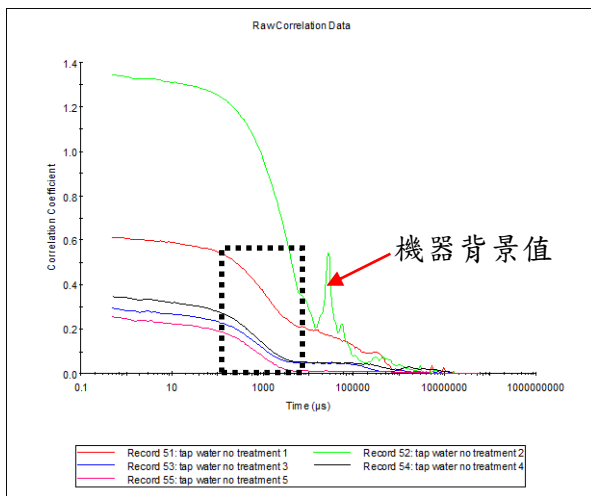


圖 23 相關係數對時間量測結果圖

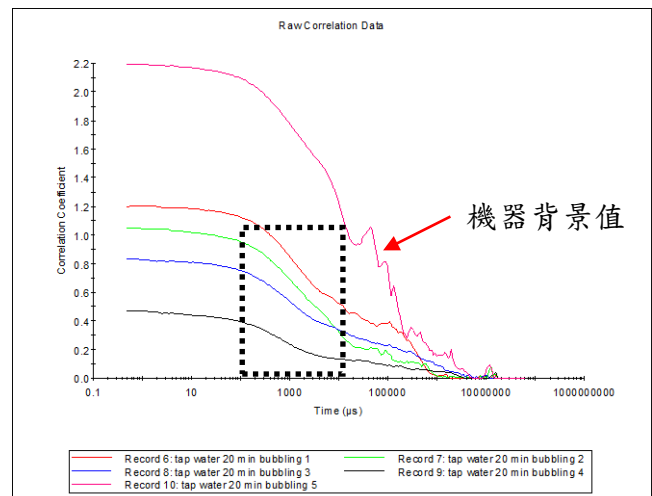


圖 24 相關係數對時間量測結果圖

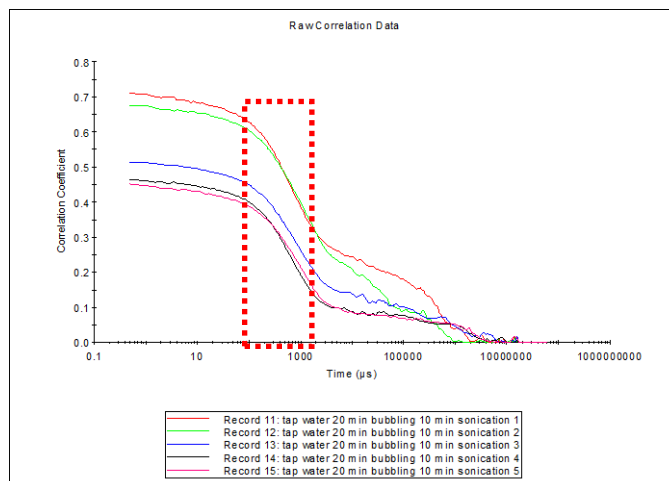


圖 25 相關係數對時間量測結果圖

2. 利用相關係數量測驗證去離子水溶液奈米泡泡之存在：

如前一節結果所示，由於使用tap water時因為溶液含有雜質及顆粒較多而影響Intensity versus Size 的量測結果，因此我們必須利用Correlation Coefficient來驗證是否產生奈米泡泡。我們也可以利用相關係數量測來驗證去離子水溶液產生奈米泡泡。圖26為未經任何處理的五個DI water溶液的相關係數量測結果，也可當作DI溶液的背景值。而圖27為加入氮氣飽和的溶液，我們可以從圖中發現，雖然加入氮氣飽和之後的圖形和未經任何處理圖形乍看之下雖然相同，但其實圖27只是把圖26當中機器背景值扣掉的結果，圖26的黑色框框部分其實跟圖27是完全一樣的。而且圖27也並未顯現出圖形快速陡降的趨勢。由此我們可以推論，去離子水溶液只加入氮氣飽和時並未產生奈米泡泡，這個推論也和我們從圖19跟圖20的觀察到的尺寸效應所得結論一致。圖28則是為氮氣飽和的溶液再經由超音波振動10分鐘後的溶液量測結果，從這個結果就可以明顯看出在轉折處呈現陡降趨勢，如紫色圓圈標示處所示。這同樣表示樣品中物質越小且移動速度較快，因此我們推論已經產生奈米泡泡。這個推論也和我們從尺寸效應觀察所得到的結論一致。故此量測可以驗證加入超音波振動後的去離子水溶液的確可以產生奈米泡泡。

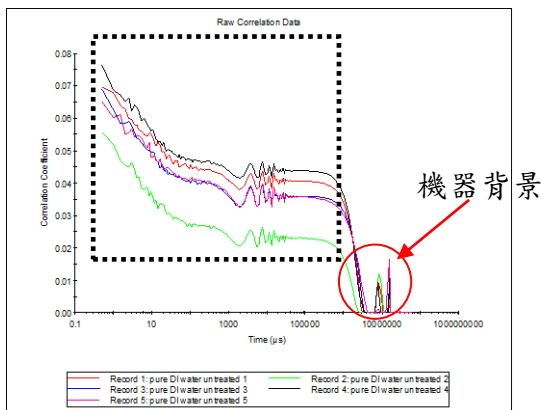


圖 26 相關係數對時間量測結果圖

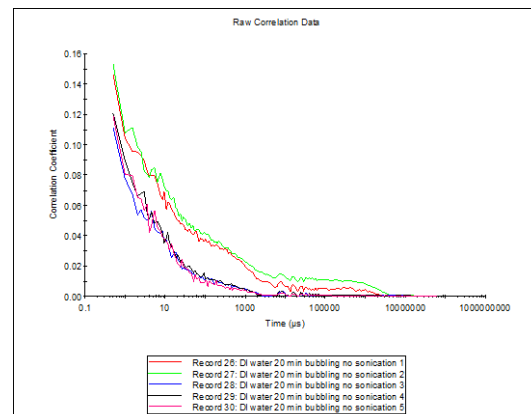


圖 27 相關係數對時間量測結果圖

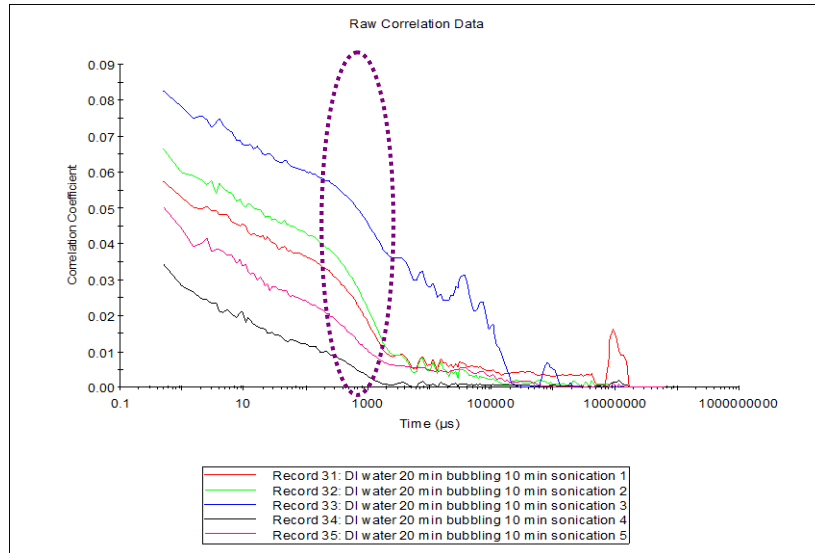


圖 28 相關係數對時間量測結果圖

(二) 脫氣實驗 ((Degasing measurement))

除了相關係數量測結果可驗證產生奈米泡泡之外，我們也做了脫氣實驗，目的也是要證明tap water溶液中奈米泡泡的存在。脫氣實驗是將溶液放在Degas station中150分鐘，目的是要達到除去溶液所有氣體，然後再進行相關量測比較，證實奈米泡泡的存在。在此實驗中我們選擇用tap water經過氮氣飽和處理後再經10分鐘超音波振動來當作樣品，這是因為之前我們已經透過相關係數量測證明此溶液的確產生奈米泡泡。所以我們選擇此溶液來當作實驗組，然後將此溶液進行脫氣處理後當作對照組。圖29為此溶液未經脫氣處理進行Intensity versus Size所得到的結果，接著我們將樣品放在Degas station中150分鐘，去除溶液所有氣體，然後再進行量測，圖30為樣品經過脫氣處理後所得到的量測結果，我們發現經過脫氣處理後，所有不同尺寸的奈米泡泡訊號完全消失，只留下tap water本身訊號以及背

景值，而且量測結果均相當一致，這表示脫氣實驗的確把所有的氣體去除，只留下tap water本身的訊號。至此，我們已經完全證明，透過尺寸效應的結果以及相關數量測和脫氣實驗量測的驗證，我們的確成功地透過兩種不同溶液都製備出高產率的奈米泡泡。

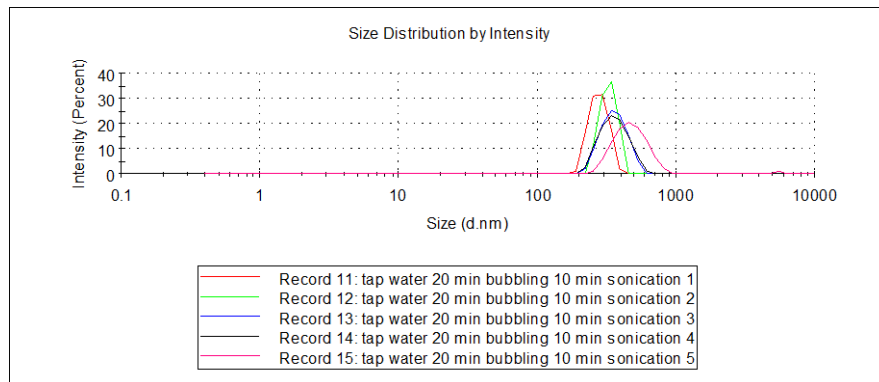


圖 29 Intensity 對 size 量測結果圖

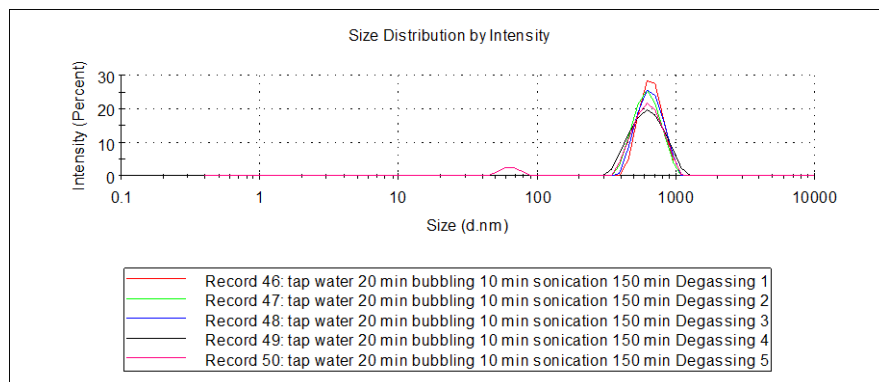


圖 30 Intensity 對 size 量測結果圖

柒、結論

本研究成功地發展出一套高產率、低成本的奈米泡泡製備方法，且可將奈米泡泡的尺寸降到100nm以下，最小可達23nm。我們藉由兩種不同溶劑自來水以及去離子水加入氮氣飽和來製造溶液，並經由超音波震盪器振動不同時間以製備不同尺寸的奈米泡泡。並將實驗所得樣品經由介面電位分析儀來進行量測，透過尺寸量測可觀察和相關係數量測製備可清楚觀察到不同實驗條件下的奈米泡泡尺寸效應。透過脫氣實驗以及相關係數量測結果可以驗證奈米泡泡的存在。對於研究中的尺寸效應現象，我們也利用奈米泡泡的性質與實驗結果進行解釋。以下為本研究的研究結論：

一、高產率奈米泡泡之製備

- (一) 去離子水或是自來水均可用來當作製備奈米泡泡的溶劑，實驗結果也顯示兩者均能製造出奈米泡泡。但去離子水的純淨度高出許多，也不容易有雜質或微顆粒影響製程及量測，因此建議採用去離子水來製備奈米泡泡較佳。
- (二) 去離子水或是自來水在只加入氮氣飽和處理之下無法產生奈米泡泡，必須要加入超音波震盪器中振動一段時間之後才能夠產生奈米泡泡。

二、測量與探討不同溶液奈米泡泡的尺寸效應

- (一) 去離子水的奈米泡泡溶液所觀察到的尺寸效應較為明顯。在加入超音波振動後，隨著振動時間增加奈米泡泡尺寸會逐漸變小。在振動時間為30分鐘時，可製作出小於100nm的奈米泡泡。

- (二) 自來水的奈米泡泡溶液所觀察到的尺寸效應並不明顯。在加入超音波振動後，無法觀察到明顯的尺寸效應。隨著振動時間增加奈米泡泡尺寸變小的趨勢也不如去離子水來的明顯。推測跟自來水含有較多雜質或微顆粒影響製程及量測有關係。

三、 奈米泡泡臨界尺寸探討

- (一) 去離子水奈米泡泡溶液直徑會隨著振動時間變長而減少，造成的原因原因為隨著振動時間越長，奈米泡泡會被振動分裂成更小的奈米泡泡，因此尺寸變小。理論上越長的振動應該會產生更小的尺寸，但是尺寸變小同時奈米泡泡密度及數量也會變的更多，因此奈米泡泡越容易與其他泡泡經由結合變為尺寸較大的泡泡，故尺寸雖然可再減少，但是減少的程度會趨緩。
- (二) 上述現象提供一個重要資訊：雖然增加超音波振動時間可以減少奈米泡泡尺寸，但同時也會增加奈米泡泡數量及密度，造成奈米泡泡結合而尺寸可能變大，此一trade-off現象則會決定最後的奈米泡泡尺寸，這也暗示此一實驗方法應該會有臨界尺寸存在，目前我們觀測到的去離子水的奈米泡泡溶液最小尺寸可達23nm。
- (三) 自來水奈米泡泡溶液雖然也會隨著超音波振動時間變長也減少，但其臨界尺寸目前觀察到只有162nm，不如去離子水溶液可將奈米泡泡尺寸縮小到100nm以下，會使奈米泡泡更具有實用性。原因亦為受到水中雜質及顆粒影響，無法達使泡泡直徑達到到100nm以下，故較不建議採用自來水來製備奈米泡泡。

四、 驗證奈米泡泡之存在

- (一) 除了尺寸效應外，相關數量測結果也分別證實使用自來水或去離子水溶液皆可成功製備出奈米泡泡。未經任何處理的溶液與只加氮氣飽和處理的溶液其量測結果均顯示無奈米

泡泡產生。但是加入超音波振動後兩者溶液的曲線皆呈現下降趨勢明顯變陡，表示樣品中物質越小且移動速度較快，因此可驗證奈米泡泡之存在。

- (二) 脫氣實驗目的是要證明自來水溶液中奈米泡泡的存在。經過脫氣處理後的樣品量測結果顯示，所有不同尺寸的奈米泡泡訊號完全消失，只留下自來水本身訊號以及背景值，而且量測結果均相當一致，這表示脫氣實驗的確把所有的氣體去除，只留下自來水本身的訊號。因此亦可驗證自來水溶液也可製備出奈米泡泡。

五、 研究應用與未來展望

- (一) 本研究的所使用的奈米泡泡製備方法可達到節高產率、低成本、並且可使奈米泡泡尺寸有效達到100nm以下，可增加其在奈米科技及生醫產業的實際應用。
- (二) 可探討更多關於氮氣飽和的作用：未來實驗希望能夠探討更多氮氣飽和時間對奈米泡泡影響，例如延長氮氣飽和時間可能增加更多密度及數量的奈米泡泡。
- (三) 可探討更多關於振動時間的作用：未來我們希望能夠再增加振動時間，能望能觀察到更小的臨界尺寸並且找出達到此一臨界尺寸所需要的振動時間。
- (四) 我們目前仍在持續進行相關實驗及研究，希望未來能夠將所有實驗結果完整呈現並提出更完整的模型與解釋，並得到更多奈米泡泡未知的知識。

捌、參考資料

- [1] 賴炤銘、李錫隆 ”奈米材料的特殊效應與應用” 中華民國化學年會化學期刊回顧論文.中華民國九十二年第六十一卷第四期
- [2] C. M. Lai and S. L. Lee (2003) “Novel Effects and Applications of Nanometer Materials” THE CHINESE CHEM. SOC. TAIPEI, Vol. 61, No. 4, pp.585~597
- [3] E. Roduner (2006) ”Size matters: why nanomaterials are different” Chemical Society Reviews, Chem. Soc. Rev., 2006, 35, 583–592
- [4] STM Image Gallery at IBM Research Lab (<http://www.almaden.ibm.com/vis/stm>)
- [5] Martin Chaplin (2015) “Nanobubbles (ultrafine Bubbles)”Water Structure and Science.(<http://www1.lsbu.ac.uk/water/nanobubble.html>)
- [6] H. Lhuissier, D. Lohse, X. Zhang (2014)“ Spatial organization of surface nanobubbles and its implications in their formation process”2014 Feb. Soft Matter. 21; 10(7):942-6.
- [7] H. Peng, G. R. Birkett , A. V. Nguyen (2014)“Progress on the Surface Nanobubble Story: What is in the bubble? Why does it exist?” Adv. Colloid Interface Sci. pii: S0001-8686(14)00251-6. doi: 10.1016/j.cis.2014.09.004.
- [8] D. Shin, JB Park, YJ Kim, SJ Kim, JH Kang, B Lee, SP Cho, BH Hong, KS Novoselov (2015) Growth dynamics and gas transport mechanism of nanobubbles in Grapheme liquidcells. Nat Commun. 6:6068. doi: 10.1038/ncomms7068.
- [9] K. Ebina, K. Kosuke, M. Shi, M. Hirao, J. Hashimoto, Y. Kawato, S. Kaneshiro, T. Morimoto, K. Koizumi, and H. Yoshikawa (2015) “Oxygen and Air Nanobubble Water Solution Promote the Growth of Plants, Fishes, and Mice.” *PLoS ONE*. Public Library of Science

【評語】 160025

本作品建立產生奈米級氣泡的流程，並以 dynamical scattering 探討氣泡的大小，雖然測定超小奈米氣泡的方法與結論仍有討論空間，但作品內容能以多種物理參數討論所產生氣泡的特性，也能以新穎方法簡要探討奈米氣泡的物理性質。