

# 高中職奈米材料課程實驗之設計－利用化學與電化學還原法製備銀奈米粒子

侯鎮球<sup>1,2</sup> 許偉庭<sup>1</sup> 周禮君<sup>1</sup>

<sup>1</sup>國立中正大學化學暨生物化學系

<sup>2</sup>台南縣天仁高級工商職業學校

**摘要：**在九十五學年度高中職化學教材增加奈米材料課程之際，本研究之目的是利用高中職實驗室有限的儀器為高中職奈米課程設計一套具有啟發性及可實際操作的簡易奈米粒子製備實驗。主要設計方向有二種：其一應用電化學還原之原理，電解後可以得到黃褐色銀奈米粒子溶液；另一利用金屬鹽類（ $\text{AgNO}_3$ ），以加入還原劑（ $\text{HCOH}$  甲醛）還原之，亦可得到黃褐色銀奈米粒子溶液。在高中職實驗器材諸多限制下，可以利用雷射筆照射時的散射現象及溶液呈黃褐色來判定銀奈米粒子的存在。研究過程中也利用紫外可見光光譜儀(UV-Vis)及穿透性電子顯微鏡(TEM)加以證實上述簡易方法可做出銀奈米粒子。

**關鍵字：**奈米材料、銀奈米粒子、化學還原法、電化學還原法、奈米材料相關課程

## 一、教材設計之動機與目標

近十幾年來，世界各國相競投入奈米科技發展：2000年美國總統柯林頓設「National Nanotechnology Initiative；NNI」，統籌美國奈米科技研發方向及經費運籌。日本更於1993年成Nanospace Lab委員會，推動奈米材料的發展。韓國則在2001年投資一億美元發展奈米技術，成立4座研究中心，計劃大量培養技術人才。歐盟更預計投入13億美元建立「歐洲研究區」。中國大陸每年預計都投入五億人民幣研發奈米技術。台灣於2002年9月成立「奈米國家型計劃辦公室」負責推動國家奈米計劃。奈米科技宛然成為全世界先進國家產業科技提

升的關鍵。

所謂奈米材料<sup>1</sup>是指任何材料的尺寸至少一維是奈米級（1~100nm）範圍內的分子或粒子。奈米(nanometer)是一個長度的單位，1奈米(nm)=十億分之一米（ $10^{-9}\text{m}$ ），約分子DNA的大小，或頭髮寬度的十萬分之一。其中包含金屬材料、半導體材料、高分子材料、非金屬材料、陶瓷材料、有機材料和無機材料等。當材料在奈米等級尺寸大小，會產生巨觀材料所不具有的性質<sup>2</sup>。例如新的物理性質、光學性質、催化性質、磁性和熔點下降等。目前研究奈米材料主要產業應用發展有以下五方面：(1)奈米陶瓷材料，以克服傳統陶瓷材料的脆性，使其具有金屬的柔性和可加工性。(2)奈米電子材料，以開發物質潛在的儲存和處理信息之能力，實現快速信息採集和處理能力的革命性突破。(3)奈米光電材

料，使現有光電轉換效率的提昇，太陽能效提昇。(4) 化工領域：高效長壽的催化劑，降低能量使用等。(5) 奈米生物及醫學材料，如 DNA 簡單快速檢測<sup>3</sup>，病毒檢測<sup>4</sup>……等。由此可知道未來各領域將與奈米材料息息相關。有鑑於此，教育部將於九十五學年度把奈米材料相關內容，正式編入高中職基礎化學課程中，我國基礎化學教育又邁入新的里程。本研究以奈米材料的基本定義為核心，搭配高中職現有的課程，利用簡單的概念設計高中職實驗，讓學生可以實際操作，希望可以廣泛引起學生興趣並與課程內容相互輔助，有助於學生對化學的學習。

## 二、實驗方法之背景

奈米材料的製備主要有兩種方式：物理方法與化學方法<sup>5,6</sup>。物理方法包括熱蒸鍍法(thermal evaporation)、磁控管濺渡法(magnetron sputtering)、蝕刻法(lithography)(包含電子束與光束)、雷射侵蝕法(laser ablation)等，其中以熱蒸鍍法最常見，此法乃是將樣品直接加熱至氣態後，然後氣化的樣品再凝結至充滿液態氮的旋轉板外層，而直接形成奈米粒子。化學方法包括沉澱法、微乳液法、化學還原法、及電化學還原法。其中以化學還原法最為廣泛，此法使用還原劑(如 NaBH<sub>4</sub>、HCOH)將金屬鹽類直接還原或照光還原。

本研究利用高中化學實驗室現有的器材，設計二種銀奈米粒子合成方法，並且比較其優缺點，提供一個簡單且安全的奈米材料製作實驗。銀奈米粒子合成之相關課程知識如下：

### 1. 膠體溶液 (Colloidal Solution) :<sup>7</sup>

粒子直徑 1nm~1 μm 所構成的溶液稱膠體溶液；例如：日常生活中的咖啡水、豆漿、牛奶等，膠體溶液主要有三種特性：廷得耳效應(Tyndall effect)、布朗運動(Brownian movement)、膠體粒子表面帶有電荷。對於真溶液，強光照入，光線會直接穿透過去，但若是光照入膠體溶液時，因膠體粒子較大，散射現象明顯，會使光路產生一條明亮的光帶，此現象即為「廷得耳效應」，利用此散射光線的特性，可以初步判斷溶液中是否有粒子產生。

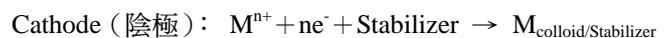
### 2. 界面活性劑：

界面活性劑分子是一端為親水性，另一端為疏水性（親油性）之長鏈分子。親油端可和非極性分子鍵結，並將其包埋於界面活性劑中形成微胞，進而分散在水中。此實驗利用 SDS 為陰離子界面活性劑，藉由 SDS 保護銀奈米粒子，避免銀奈米粒子聚集造成顆粒變大而沉澱，甚至產生銀鏡反應。

### 3. 電化學還原法<sup>8</sup>：

1994 首先由 Reetz 與 Helbig 發表使用電化學方法製備金屬奈米粒子<sup>9</sup>，他們當初用有機溶劑；由於大部分高中職學校的實驗設備較簡易，而且對於有機溶劑的回收較不易，此外高中職學生對於化學藥品的安全認知尚未建立，因此此次實驗改為水相溶液。並用 SDS 代替四級銨鹽成為我們所使用的界面活性劑，此外我們將原本文獻中的電流密度控制改變為電壓控制，如此一來不需要電流控制器，只需要電池套件即可操作，這樣可簡化實驗難度使高中職的學生容易操作與學習。

由 SDS 一般化學反應如下：



電解的過程中銀(Ag)片接於電源供應器之正(+)極，白金(Pt)接於負(-)極。陽極的銀薄片首先氧化成銀離子；然後穿越電解液抵達陰極的白金棒上，銀離子在界面活性劑所形成的微胞中逐漸成長銀奈米粒子，懸浮在溶液中。

### 4. 化學還原法<sup>10,11</sup>：

我們將文獻中的實驗條件稍作修改，我們利用 SDS 界面活性劑取代文獻中的 PVP(polyvinyl pyrrolidone 聚乙烯吡咯酮)；並提高 AgNO<sub>3</sub> 的濃度由原本的 0.01M 提高至 0.1M；同時將原本水相的鹼性環境改為中性，由於一般高中職學校的實驗器材並沒有 pH 值監測器，此方法可減低 pH 調控所產生的誤差；此法利用金屬鹽類 (AgNO<sub>3</sub>)，加入還原劑 (HCOH 甲醛) 還原之，而呈現銀奈米粒子之黃褐色溶液，並且以界面活性劑 (SDS) 微胞穩定之，不致使銀奈米粒子聚集而破壞奈米粒子形成。其化學反應如下：



### 5. 溶液顏色：

金屬奈米粒子的吸收光譜可以藉由古典物理的靜電場理論<sup>12</sup>(Classical electrostatic model, 或是 Mie / Drude Formalism) 預測, 進而獲知吸收光譜中的特性吸收波帶與材料之粒子大小和粒子形狀的關係。各種金屬奈米粒子小到奈米等級會有特定吸收波帶; 也會因粒子顆粒大小不同, 使奈米粒子的特定吸收波帶有位移的現象。當金屬奈米粒子的吸收波帶出現在可見光波的波長範圍, 由於溶液對光的反射和吸收呈現互補色, 即可用肉眼觀察溶液顏色的出現和改變; 不同種類的奈米粒子, 會有不同的吸收波帶, 使溶液出現不同的顏色, 根據理論計算的結果可知, 金奈米粒子的特定吸收波帶大約在 520nm, 溶液呈現紫紅色; 銀奈米粒子的特定吸收波帶大約在 410nm, 溶液呈現黃褐色。

### 三、實驗部分

#### (一) 電化學還原法

實驗器材、設備: 超音波震盪器乙具、電源供應器乙座、電子天秤乙台、安培計乙只、鱷魚夾電線二條(黑、紅)、100ml 量筒乙個、鐵架乙座、C 形夾二個、三叉試管夾一個(塑膠披復型)、10ml 樣品瓶一個、3ml 吸管 10 支、吹風機、雷射筆。藥品: 銀(Ag)電極【0.1mm (OD) × 40mm】、SDS(Sodium dodecyl sulfate,  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ )、鉑(Pt)電極【0.1mm (OD) × 40mm】、丙酮  $CH_3COCH_3$ 、氫氧化鈉 NaOH。

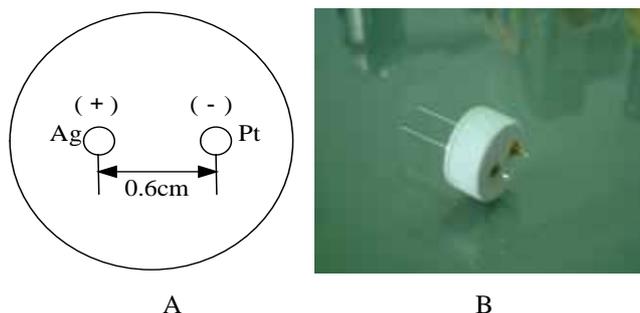
#### 實驗步驟:

1. 銀電極和鉑電極用超細砂紙將表面污垢清除, 並放入超音波震盪器五分鐘去除表面雜質。並將電解用樣品瓶蓋鑽兩個距離 0.6cm 小孔, 用以固定 (+)、(-) 極, 如(圖一)所示。
2. 取 3.05 g SDS 置於量筒中, 將水加至 100ml 的位置配成 0.1M 的 SDS 界面活性劑, 加熱即可達溶解。待溶液澄清之後, 取 4ml 界面活性劑及 6ml 的蒸餾水, 放入樣品瓶中(電解槽)中, 並且滴入 0.1ml 0.1M NaOH 及 0.3ml 丙酮, 將上步驟的電極蓋蓋上。如(圖二)。
3. 將樣品瓶放入超音波震盪器槽中。
4. 將銀電極導線接上電流供應器正 (+) 極、白金棒接於負 (-) 極, 並啟動超音波振盪器, 將電源電壓調至 1.5V 左右, 開始電解, 時間約 30 分鐘。

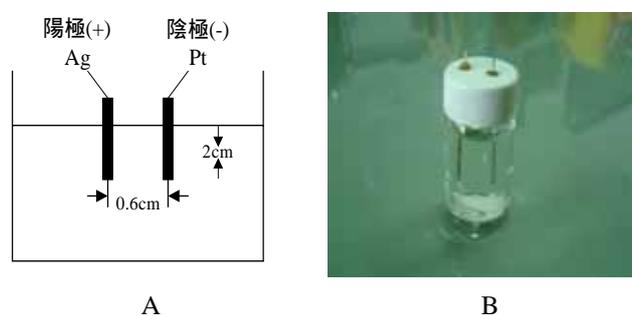
5. 將電解溶液稍微加熱使溶液變色。

#### (二) 金屬鹽類還原法

實驗器材、設備: 250ml 錐形燒瓶 2 個、10ml 量筒乙個、100ml 量筒乙個、滴定管一支、滴定架乙座、3ml 吸管 3 支、雷射筆。藥品: SDS(Sodium dodecyl sulfate,  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ )、硝酸銀  $AgNO_3$ 、甲醛  $HCHO$ 。



圖一 A 圖樣品瓶蓋鑽孔示意圖 B 圖為實際照片圖



圖二 A 圖電解槽電極裝置示意圖 B 圖為實際照片

#### 實驗步驟:

1. 取 3.05 g SDS 置於量筒中, 將水加至 100ml, 配製 0.1M 的 SDS 界面活性劑, 加熱即可達溶解。待溶液澄清之後, 取 22.5ml SDS 及 25ml 的蒸餾水放入 250ml 錐形燒瓶中。
2. 取 2.5ml 0.001M  $AgNO_3$  加入 (1) 步驟的 250ml 錐形燒瓶中, 並且充分搖晃混合。
3. 取 3.5ml 甲醛 ( $HCHO$ ) 置於滴定管, 並且慢慢滴入 (2) 步驟中錐形燒瓶中; 並且觀察其顏色的變化。

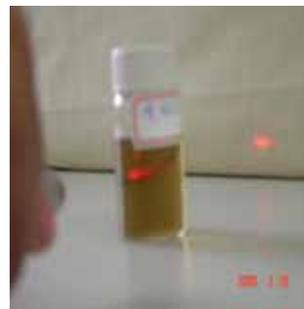
#### 四、實驗結果與討論

當金屬尺寸小到奈米等級時，會因為金屬表面的電子與特定波長的光能量產生集體式的偶極震盪，而產生吸收光譜的特定吸收波帶，顯現特定顏色。若吸收的波長在可見光的範圍，溶液便會顯示吸收波長之相對互補色。本研究利用電化學和化學還原法二種方式合成銀奈米粒子。其中利用電化學法製備銀奈米粒子，起始電流較大，陽極可觀察到淡黃褐色形成，但顏色不再加深。電解 30 分鐘後，用紅色雷射筆照射時有散射現象；推知有微小的粒子在溶液中形成，如（圖三）。接著再用吹風機加熱 3 分鐘左右即可看見溶液黃褐色逐漸變深（圖四），由顏色上的判斷，與文獻<sup>12</sup>中理論計算出的顏色十分符合，初步推斷極有可能是銀奈米粒子的形成，不過仍需藉由其他的儀器做確認。我們亦針對此電化學方法中幾項實驗參數進行探討，用不同電壓 1.0V 與 1.5V 做比較，雖然在電解的過程都會有黃褐色的溶液產生，經由紫外可見光光譜儀對吸收波帶做確認，發現不論在 1.0V 或是 1.5V 的電解電壓下，在 417nm 左右皆會出現特定的吸收峰，因此可以知道此溶液應是銀奈米粒子的溶液；經由穿透式電子顯微鏡(TEM)證實黃褐色的溶液的確是奈米級之銀粒子（圖五）。但電解電壓 1.0V 的吸收峰較窄（圖六-a），1.5V 的吸收峰較寬（圖六-b），推測以 1.0V 電解產生的銀奈米粒子有較均勻的尺寸分布。電壓大於 2.0V，則將引起水的電解，在陰極產生氣泡，若氣泡產生速度太快，會使銀奈米粒子聚集而產生黑色顆粒沉澱。

在化學還原法中，利用甲醛還原硝酸銀形成銀奈米粒子，反應前為透明溶液，用廣用試紙測量 pH 值約 7（淺綠色），用紅光雷射筆照射時無散射現象；反應後溶液呈黃褐色，pH 值約 4（黃色），用紅光雷射筆照射時有散射現象，可知有微小粒子存在溶液中（圖七）。同樣透過紫外可見光光譜儀測量得知吸收波帶出現在 410nm（圖八），並利用 TEM 確認銀粒子的確為奈米等級（圖九）。我們亦針對此化學還原法中幾項實驗參數進行探討，如降低或升高介面活性劑的濃度，可是在錐形燒瓶玻璃上會有銀鏡現象，我們重複實驗數次皆有此現象，我們猜測若是介面活性劑的濃度降低，對於銀奈米粒子的保護將會不足，使得銀奈米粒子聚集析出；若是濃度升高可能會使介面活性劑的微粒形狀改變，而同樣有聚集析出的情形，不過真正的原因還需要進一步探討。



圖三 電解 30 分鐘後，顏色較淡。利用紅色雷射筆照射時有散射現象。

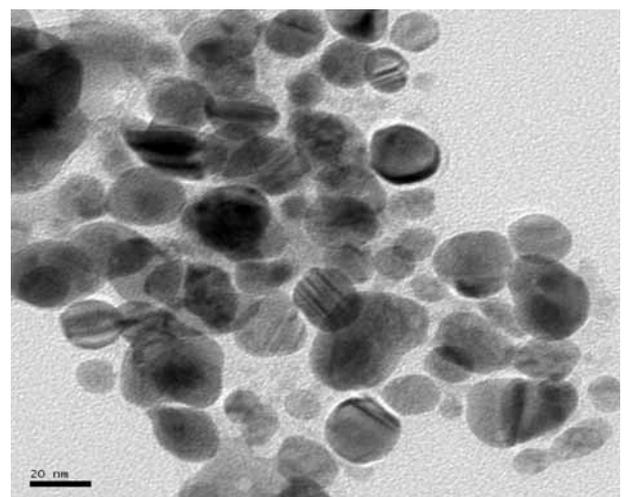


A

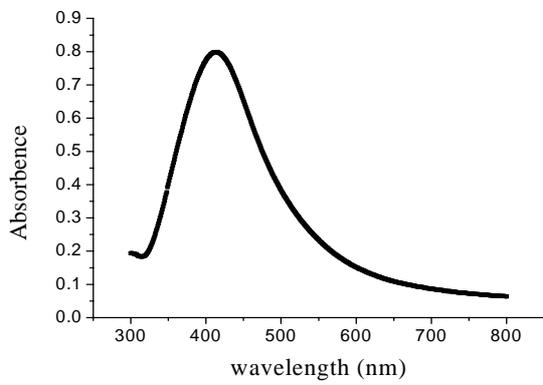


B

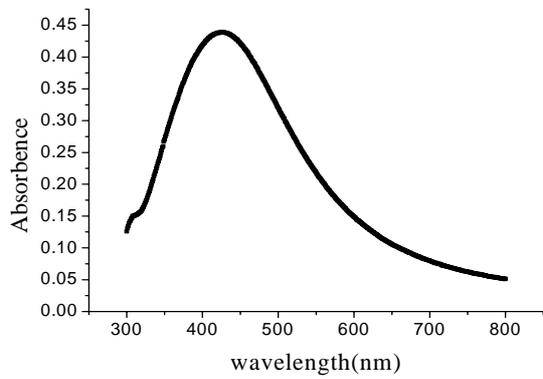
圖四 A 圖：電解前用紅光雷射筆照射無散射現象  
B 圖：電解後加熱三分鐘，溶液黃褐色逐漸變深，用紅光雷射筆照射時有散射現象



圖五 電化學還原法：以 1.0V 電解 30 分鐘後，並立即加熱下所產生銀奈米粒子之 TEM 圖

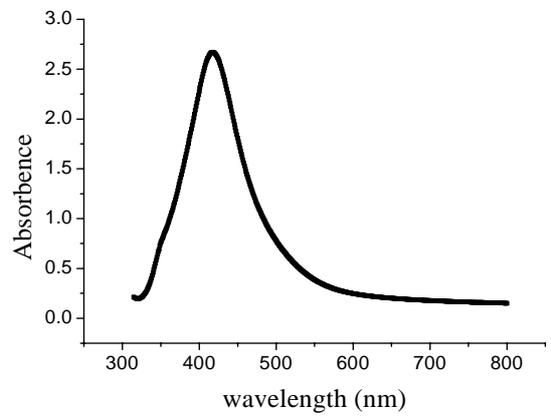


A

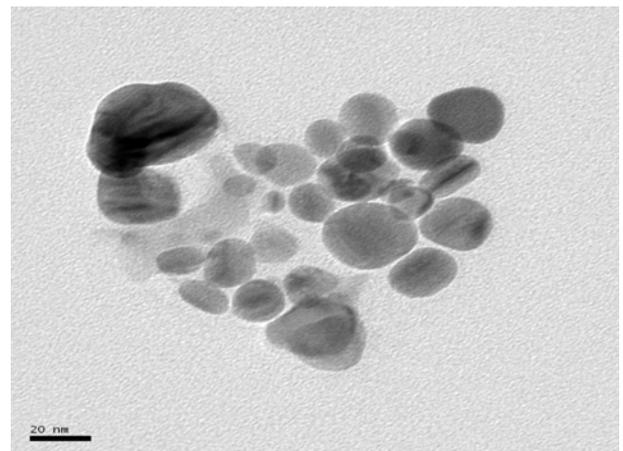


B

圖六 A：使用 1.0V 電解產生銀奈米粒子後的溶液吸收光譜圖。B：使用 1.5V 電解產生銀奈米粒子後的溶液吸收光譜圖。



圖八 化學還原法：使用甲醛還原 0.001M 硝酸銀後的溶液吸收光譜圖。



圖九 化學還原法：利用甲醛還原硝酸銀產生的銀奈米粒子的 TEM 圖



A

B

圖七 溶液(含 SDS、甲醛) A 圖：未加入 AgNO<sub>3</sub> 前無散射現象。B 圖：加入 AgNO<sub>3</sub> 後溶液呈黃褐色並有散射現象

### 五、結論與建議

在高中職學校現有實驗室器材限制下，可藉由奈米溶液的散射現象與溶液顏色判定金屬奈米存在。綜合以上二種實驗結果，由於一般高中職的實驗設備缺乏恆溫系統，所以不考慮顆粒大小與均勻度，只能由散射與顏色判定銀奈米顆粒存在。本研究提供二種製備銀奈米粒

子的方法，可供教師及學生自由選擇，若想讓學生學習電解實驗技能可考慮使用電化學還原法，但實驗器材較複雜且成本較高；若僅欲合成銀奈米粒子，可採用水相化學還原法，實驗過程相對比較安全，實驗器材也較簡單，成本也比較低。方法的選擇可依照學校現有的設備、學生的意願及學習狀況加以評估選擇。

未來建議進一步探討其他金屬（例如：銅、鐵、…）或其氧化物的製備，讓學生可以認識更多種類的奈米粒子的製備方法，並對奈米材料有更深入的認識。

## 參考資料

- 1.馮榮豐；陳錫添 *奈米工程概論*, 全華科技圖書, 2003.
- 2.賴昭銘；李錫隆 *化學*, 2003, 61, 585.
- 3.陳俊顯 *自然科學簡訊*, 2001, 13, 55.
- 4.川合知二；林振華 *奈米技術入門*, 全華科技圖書, 2003.
- 5.Chou K.S.; Ren C.Y. *Mater. Chem. Phys.* 2000, 64, 241.
- 6.郭清癸；黃俊傑；牟中原 *物理雙月刊*, 2001, 23, 614.
- 7.楊寶旺 *高級中學化學(上)*, 龍騰文化事業, 2005.
- 8.楊寶旺 *高級中學化學(下)*, 龍騰文化事業, 2005.
- 9.Reetz M.T.; Helbig W. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 7401.
- 10.王鈺源 *碩士論文*, 國立成功大學, 2002.
- 11.林孟萱 *碩士論文*, 中原大學, 2003.
- 12.張仕欣；王崇人 *化學*, 1998, 56, 209.

# Design of Nanomaterials Experiments for Senior High Schools and Vocational High School : Synthesis of Silver Nanoparticles

Jen-Chiou Hou<sup>1,2</sup>, Wei-Ting Hsu<sup>1</sup>, Lai-Kwan Chau<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, National Chug Cheng University, Min-Hsiung, Chai-Yi, Taiwan

<sup>2</sup>Private Tien-Jen Vocational High School of Industry and Commerce, Tainan Country, Taiwan

## Abstract

As the nanomaterials curriculum is going to be integrated with the chemistry curriculum of senior high schools and vocational high schools in 2006, this work aims to design a series of nanoparticle preparation experiments that are practical for senior high school and vocational high school students.

Due to limited resources in most senior high schools and vocational high schools, we design two simple experiments to prepare silver nanoparticles. One is through chemical reduction reaction and the other is by electrochemical reduction. For the electrochemical method, the anode is Ag and the cathode is Pt. After electrolysis, the solution appears brownish-yellow. The chemical reduction method utilizes a reductant ( HCOH ) to reduce  $\text{AgNO}_3$  , by which the solution also appears brownish-yellow.

Our results show that students in senior high school and vocational high school can prepare silver nanoparticles by simple methods and demonstrate their results through light scattering and observation of color change. Meanwhile, we have utilized UV-visible spectrometer and transmission electron microscope (TEM) to verify that silver nanoparticles were formed in both procedures.

**Key words:** nanomaterial, silver nanoparticles, chemical reduction method, electrochemical reduction method, nanomaterials curriculum