

## 金奈米粒子的微量合成和鑑定

# Microscale Synthesis and Characterization of Gold Nanoparticles

### ■ 實驗簡介

本實驗係利用檸檬酸鈉 ( Trisodium citrate ) 當作還原劑，還原四氯金酸 ( Tetrachloroauric acid ) 的金離子 (  $\text{Au}^{3+}$  ) 成為金屬金 ( Au )，檸檬酸鈉也當作穩定劑以分散金奈米粒子 ( gold nanoparticles )，並且應用廷得耳效應 ( Tyndall effect )、繞射作用 ( diffraction )、聚集 ( aggregation ) 和光譜分析等來鑑定合成的金奈米粒子，也使用 PVP ( poly(vinylpyrrolidone) ) 當作穩定劑。本次微量實驗直接使用未用過且乾淨的具有鐵夫龍蓋的樣品瓶和 PE 滴管。此外，鑑定後剩餘的金奈米粒子溶液裝在樣品瓶內，帶自己合成的作品回家永久保存。

### ■ 實驗原理

#### 一、奈米材料及其特徵

**奈米** ( Nanometer, nm ) 是表示長度的單位，有時稱為毫微米 (  $\text{m}\mu$  )，1 奈米等於 1 微米 (  $\mu\text{m}$  ) 的 1/1000，也就是  $10^{-9}$  m。在尺度上，奈米通常用於表示原子或分子的大小，例如：氫原子的直徑約為 0.06 nm，核糖體的直徑約為 20 nm，最小的細菌直徑約為 400 nm，病毒的大小範圍為 20-250 nm。奈米也用於指定可見光譜附近的波長，可見光範圍約為 380~750 nm。奈米等級的粒子肉眼看不到，光學顯微鏡也無法觀察到，需要藉助於電子顯微鏡才能觀察到。

**奈米材料**就是指奈米大小的材料，其大小介於 1~100 nm 之間的微小物質所組成的材料。廣義上，奈米材料是指在三維度中至少有一維度處於奈米尺度或由奈米尺度範圍的物質為基本結構單元所構成的材料的總稱。在結構上，奈米材料的形狀分為：顆粒狀、柱狀、線狀以及層狀。金的原子半徑為 0.16 nm，一顆 5 nm 直徑的球形金奈米粒子約有 3,800 個金原子。科學家從這麼小的粒子中，發現到許多有趣和豐富的物理和化學性質。由於具有奈米尺寸的微小物質與宏觀物質會呈現非比尋常的表面效應、小尺寸效應和量子效應，因此奈米材料具有與普通材料的光學、電學、磁學、熱力學、力學和機械等不同的性能。

由於奈米材料的尺寸為奈米級，出現兩項明顯的特徵。其一為**表面原子數大增**：與相同質量的塊狀材料相比，奈米級材料具有相對較大的表面積，亦即表面積對體積的比例大增。在 1947 年，第一代電晶體 ( transistor ) 的尺寸超過 1 cm，常用的 microSDHC 記憶卡大約為指甲大小，卻有超過 500 億顆的電晶體在其中。現今電晶體長度不到 5 nm，縮小超過約 200

萬倍。這樣的進展相當於曾經是世界第一高樓的 509 米高的臺北 101 大樓縮小到 0.25 mm 的高度。奈米材料更具化學反應性，並影響其強度或電性，例如：非均相催化反應，金屬奈米顆粒的尺寸減小顯著地增加金屬表面的暴露，有利於奈米顆粒表面的異質化學。通常，較小的奈米粒子具有較高比例的表面金屬原子，這會導致較高的催化活性。

其二為**量子效應** (Quantum effect)，量子化是微觀世界中一個普遍的現象，量子效應不同於巨觀世界中能量是連續的狀況。對奈米材料而言，當材料的尺寸由巨觀縮小至接近於數個原子或分子的大小的層次時，其能量分布由連續轉變為量化 (不連續) 的狀態，繼而明顯地影響奈米材料的許多性質。**量子尺寸效應** (Quantum size effect) 是由一種稱為限制的現象引起的，並且在 10 nm 或更小的奈米粒子中更為普遍。眾所周知，粒子可以描述為像波或粒子一樣。在塊狀材料中，電子通常被視為波狀，並且可以“自由”在原子之間移動。當縮小粒子的大小時，電子波函數的空間範圍與粒子的大小相當，電子開始“感覺到”粒子邊界的存在並相應地調整它們的能量。透過這種方式，電子現在被“限制”在量子化的能階中。奈米材料呈現出量子效應有截然不同的特性，例如：銅等不透明物質變得透明，鋁等穩定的材料被證明是可燃的，像黃金這樣的固體在室溫下會變成液體，矽等絕緣體則成為導體。

不同粒徑的半導體奈米粒子的價電子 (valence electrons) 以照光的方式激發至能量較高的**導帶** (conduction band) 後，該價電子的能量會自發性以光的形式釋放而回到穩定的**價帶** (valence band)。由於不同粒徑的粒子具有不同的能隙大小，因此可以利用此特性製造出不同的奈米半導體，進而得到它們所釋放出之不同顏色的光。以光學特性為例，當金屬奈米粒子足夠小時，光譜吸收與表面化學有很強的耦合，尺寸在 2-10 nm 的金屬奈米粒子會表現出離子化的共振效應。黃金是金屬材料中相當著名的成份。若研磨黃金到超微細的顆粒，則黃金色澤便完全消失，紅色隨即呈現出來。金奈米粒子呈現紅色的原因是此奈米粒子吸收可見光 (380~750 nm) 中的 520 nm 波長 (綠光)，而見到其互補色 (紅色)，並且吸收綠光的能量與金奈米粒子發生作用，使得金奈米粒子表面的自由電子雲 (electron cloud) 被極化，亦即**表面電漿子** (surface plasmon) 或稱**表面電漿極化子** (surface plasmon polariton) 被極化，隨著光波的頻率而震盪。在此過程中，特定頻率的光與表面電漿子作用而被吸收或散射，這種共振現象通常稱為**表面電漿子共振** (surface plasmon resonance, SPR) 或稱為**局域表面等離子體共振** (localized surface plasmon resonance, LSPR)，如圖 1 所示。局域表面等離子體共振是限制表面等離子體的尺寸與用於激發等離子體的光波長相當或更小的奈米顆粒的共振結果。當一顆球形金屬奈米粒子被光照射時，振盪電場 (electric field) 導致傳導電子相干振盪。當電子雲相對於其原始位置發生位移時，電子和原子核之間的庫侖引力會產生恢復力。

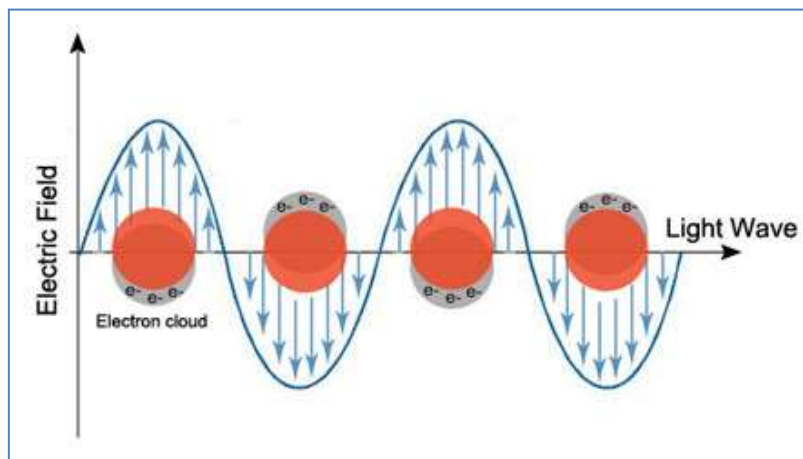


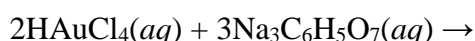
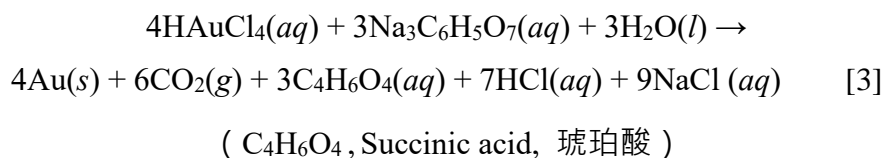
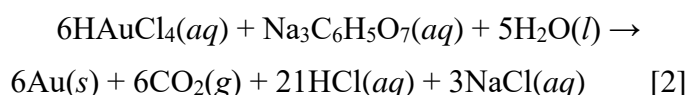
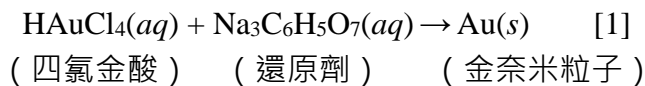
圖 1：局部表面電漿子共振的示意圖

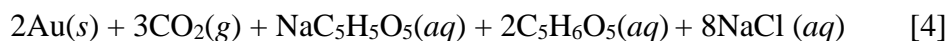
( 圖片來源：Localized surface plasmon, [https://en.wikipedia.org/wiki/Localized\\_surface\\_plasmon](https://en.wikipedia.org/wiki/Localized_surface_plasmon) )

黃金一直吸引著人類，被認為是一種貴金屬。其實，金奈米粒子已經被藝術家使用幾個世紀，因為其鮮豔色彩是由它們與可見光的相互作用產生的，例如：許多歐洲古老教堂的彩繪玻璃，發現含有金奈米粒子的成分。然而，直到 1850 年代，科學家才開始更詳細地研究它們的特性。現今，金奈米粒子已經廣泛地應用在很多方面，應用實例包括：提供驗孕片的呈色之用；用 DNA 包裹金奈米粒子並注入到植物胚胎或植物細胞中，以確保一些遺傳物質進入細胞，這種方法增強植物的質體；科學家使用金奈米粒子檢測乳腺癌，而且可以檢測毒素和病原體；金奈米粒子當作一氧化碳氧化成二氧化碳的觸媒；應用於口罩、防毒面具和熱水器等，防止一氧化碳中毒。還有應用於高科技，例如：傳感探針、電子導體、治療劑、有機光伏、生物和醫學應用中的藥物輸送以及催化。

## 二、金奈米粒子的合成

本實驗用檸檬酸鈉當作還原劑，在加熱的條件下，還原四氯金酸的金離子成為金奈米粒子，其簡單的反應如式[1]所示，經文獻搜尋，詳細的反應式有多樣，如式[2]、[3]或[4]所示。





(  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$  ,  $\alpha$ -Ketoglutaric acid or Acetonedicarboxylic acid,  $\alpha$ -酮戊二酸或丙酮二羧酸 )

合成大小均一的金奈米粒子的條件要求相對高，所有實驗器皿必須以王水浸潤洗淨而且必須完全被沖洗乾淨不得殘留。配製藥品需要使用超純水（電阻值大於 15 M $\Omega$ ）。在合成的過程中，需要持續均勻加熱並攪拌以使粒徑均一。為克服這些困難。本實驗以微量實驗設計，直接使用未用過的小樣品瓶（含鐵夫龍蓋）和 PE 滴管，不必清洗。此外，實驗畢裝在小樣品瓶內未用完的金奈米粒子溶液，學生可以帶回家永久保存。

### 三、金奈米粒子的鑑定

#### (一) 廷得耳效應 ( Tyndall effect )

當一束光線透過膠體 ( colloid )，如金奈米粒子溶液，從入射光的垂直方向可以觀察到膠體裡出現的一條明亮的光束，這種光的散射現象稱為廷得耳效應 ( Tyndall effect )。在光的傳播過程中，光線照射到粒子時，若粒子的尺寸大於入射光的波長，則光會發生反射，如圖 2 的「反射」示意圖所示；若粒子的尺寸小於或等於入射光的波長，則光會發生的散射，如圖 2 的「散射」示意圖所示。

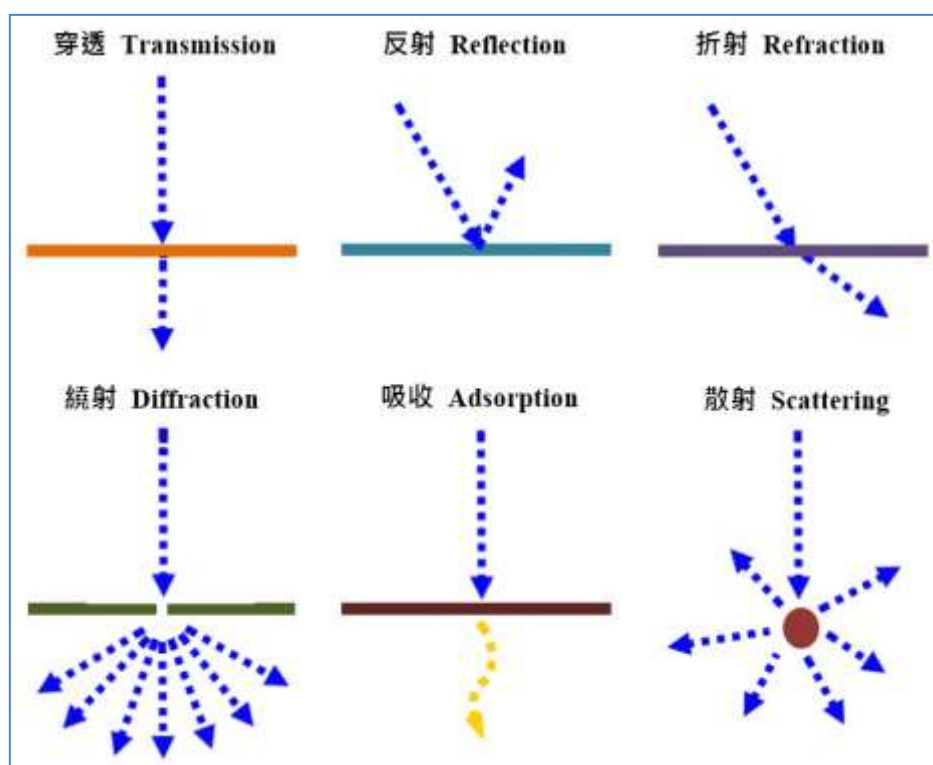


圖 2：光照射到物體的傳播方式：穿透、反射、折射、繞射、吸收及散射的示意圖

由於膠體粒子大小在溶液中介溶質粒子與懸浮液粒子之間，其大小在 1~1000 nm，可見光波長 ( 380~750 nm ) 落在膠體的粒徑之間，因此當可見光透過膠體或溶膠時會產生明顯的

散射，這時觀察到的是光波環繞微粒而且向其四周放射的光，散射光的強度隨分散體系中粒子濃度增加而增強。由於真溶液 ( true solution ) 分子或離子更小，導致散射光的強度隨散射粒子體積的減小而明顯減弱，因此真溶液對光的散射作用很微弱，光幾乎直接穿透，如圖 2 的「穿透」示意圖所示。藉由廷得耳效應來區分真溶液或膠體溶液，使用雷射筆的紅光照射金奈米粒子溶液和四氫金酸溶液，可以檢查此二溶液是否為膠體溶液，如圖 3 所示。



圖 3：金奈米粒子溶液 ( 左瓶 ) 有廷得耳效應，而四氫金酸溶液 ( 右瓶 ) 則無

## (二) 繞射 ( Diffraction )

**繞射** ( Diffraction ) 是指電磁波遇到障礙物或開口時發生不同程度的彎散傳播，形成幾何陰影區域的干涉或彎曲，如圖 2 的「繞射」示意圖所示。若一個障礙物置放在光源和觀察屏之間，則於觀察屏上會有光亮區域與陰晦區域出現，而且這些區域的邊界並不銳利，是一種明暗相間的圖樣，如圖 4 所示。在一定條件下，不僅水波、光波能夠產生肉眼可見的繞射現象，其他類型的電磁波 ( 例如：X 射線和無線電波等 ) 也能夠發生繞射。

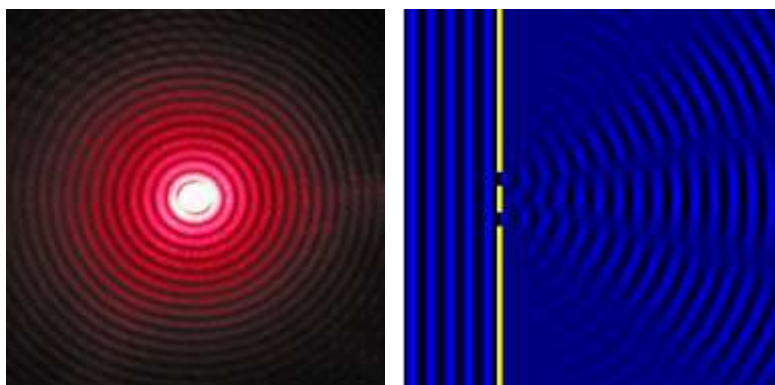


圖 4：紅色雷射光束穿過小圓孔後投射到觀察屏上的繞射圖案 ( 左 )，來自雙縫繞射的干涉圖案的計算模型 ( 右 )

( 圖片來源：Diffraction, <https://en.wikipedia.org/wiki/Diffraction> )

在透明玻璃上滴加金奈米粒子溶液，使其乾燥後金奈米粒子形成固體而堆積在玻璃上。利用雷射光照射，在暗室的觀察屏上可觀察到繞射的圓形圖案明顯地放大許多，如圖 5 左所

示。

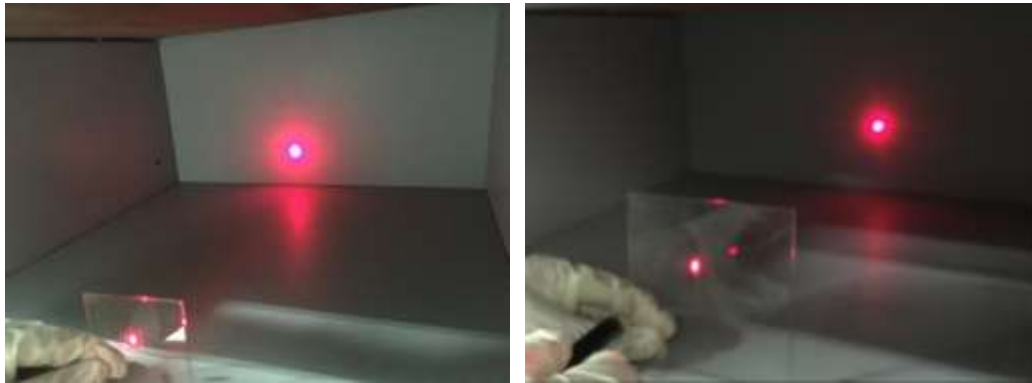


圖 5：雷射光照射到金奈米粒子固體物在觀察屏上呈現較大的圓形圖案（左），而照射到無金奈米粒子固體物則呈現較小的圓形圖案（右）。

### (三) 聚集 (Aggregation)

當顆粒分散時，在連續介質中粒子的尺寸範圍在 1~1000 nm 之間。超過這尺寸範圍，顆粒可能開始從懸浮液中沉澱出來。奈米材料的尺寸範圍是在膠體顆粒的尺寸範圍內（亦即 < 100 nm），因具有極小尺寸而導致高表面能傾向於**聚集**（aggregation），從而降低表面能。當物理或化學過程使粒子表面相互接觸而發生粒子-粒子吸引時，就會發生膠體粒子的聚集。目前用於測定金屬離子有許多分析技術，例如：原子吸收光譜法、質譜法、螢光法和電化學法等方法。在應用上，金奈米粒子與金屬離子混合會發生聚集的現象，透過簡單快速的比色法可檢測金屬離子，如  $\text{Pb}^{2+}$  離子的濃度。

當加入食鹽到金奈米粒子溶液時，因為食鹽在水中解離的鈉離子與檸檬酸根發生作用，進而造成此負電荷層遭受破壞，使得溶液中的金奈米粒子發生聚集，以致金奈米粒子顆粒變大而沉澱析出，如圖 6 所示。



圖 6：兩顆圓球狀的金奈米粒子溶液，左側未加食鹽（紅色），右側加入食鹽（黑色）

### (四) 穩定 (Stabilization)

奈米粒子**穩定**（stabilization）的定義取決於目標奈米粒子尺寸依賴的特性，該特性被利

用並且只能存在有限的時間段，因為所有奈米結構在熱力學和能量上都有的不利因素。奈米粒子通常透過吸附顆粒表面周圍的分散劑來穩定。適當厚度的分散劑層 (dispersant layer) 的形成對於穩定含有高奈米粒子濃度的懸浮液至關重要。厚的分散劑層會導致顆粒周圍過多的排除體積，而薄的分散劑層會導致顆粒聚集。這兩種效應都會降低懸浮液中奈米粒子的最大濃度。

本實驗使用過量的檸檬酸鈉，適量的檸檬酸鈉當作還原劑，剩餘的檸檬酸鈉含有檸檬酸根當作穩定劑，使金奈米粒子均勻地分散在水溶液中。這是因為檸檬酸鈉在水中解離的檸檬酸根帶負電（有孤電子對），而且金奈米粒子表面的金原子有空軌域，兩者之間在金奈米粒子的表面以路易斯酸鹼相互吸引而包覆一層負電荷層，使得金奈米粒子間更容易發生排斥而不易相互吸引，導致形成穩定的粒徑較小的金奈米粒子，如圖 7 所示。

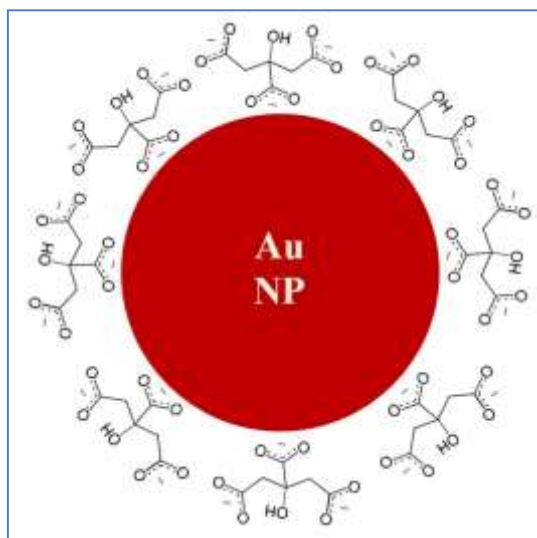


圖 7：檸檬酸根穩定劑與金奈米粒子表面金原子之間作用，此示意圖僅表示金奈米粒子與穩定劑之間的作用力，而不表示金奈米粒子的大小與穩定劑的數量之間的關聯

本實驗使用過量的檸檬酸鈉當作金奈米粒子的穩定劑之外，也使用聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, PVP) 當作穩定劑。PVP 可用作表面穩定劑、奈米粒子分散劑和還原劑，其作用取決於合成條件。金奈米粒子表面的金原子有空軌域（缺電子），金奈米粒子的表面與 PVP 的氧原子（有孤電子對），兩者之間在金奈米粒子的表面以路易斯酸鹼相互吸引而包覆一層負電荷層。使用 PVP 當作穩定劑通常比檸檬酸根的分散效果為佳，因為 PVP 具有聚乙烯基屬親油性，與水分子有較佳的相斥性而導致金奈米粒子間形成穩定的粒徑更小的金奈米粒子，如圖 8 所示。

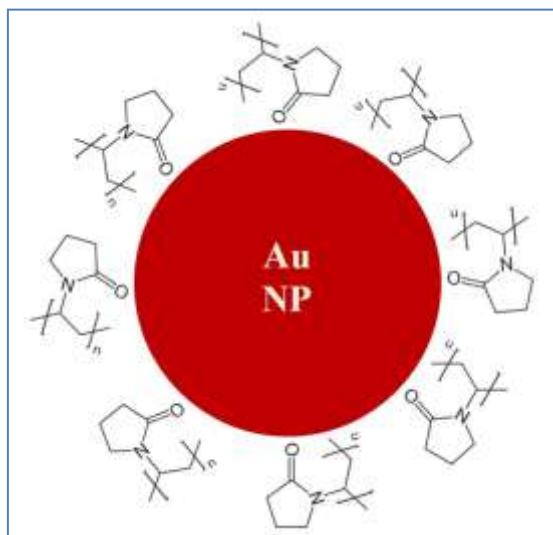


圖 8：PVP 穩定劑與金奈米粒子表面金原子之間作用，說明如圖 7。

### (五) 可見光光譜分析 ( Visible Spectroscopic Analysis )

透過紫外-可見光譜儀 ( UV-Visible spectrometer )，可測得合成金奈米粒子的可見吸收光譜，如圖九所示。然後，找到最大吸收度的波長，進而得知合成金奈米粒子直徑大小。光照射到金奈米粒子溶液的傳播方式，如圖 2 的「吸收」示意圖所示。

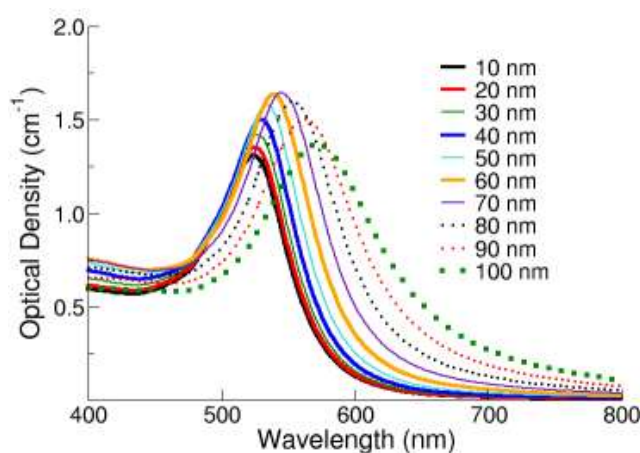
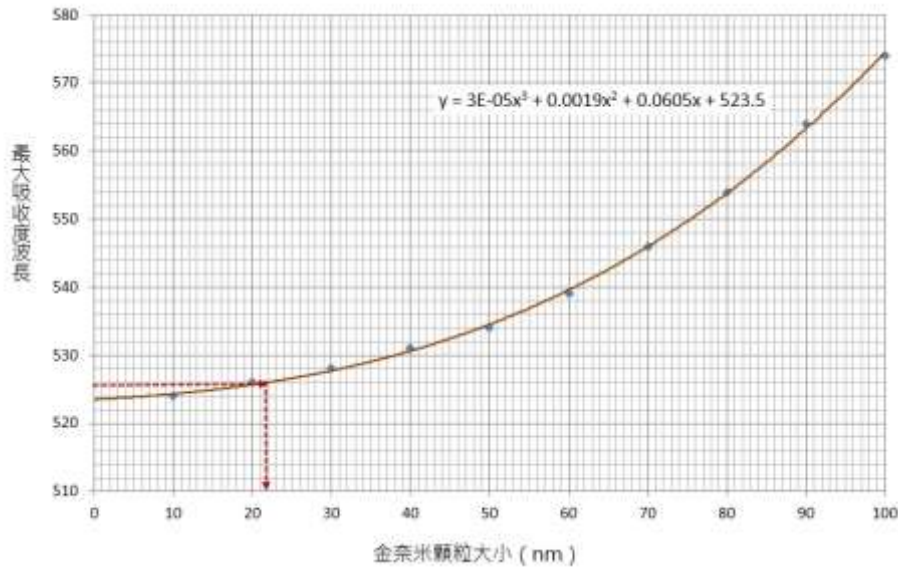


圖 9：金奈米粒子隨著粒徑越大，其最大吸收度的波長越往紅端移動

( 圖片來源：Gold Nanoparticles: Optical Properties, <https://bit.ly/3T472DO>. )

藉由金奈米粒子不同粒徑大小的最大吸收度波長的光譜，如圖 9 所示，可以轉化成為最大吸收度波長與其顆粒大小的關係之趨勢線，如圖 10 所示。根據圖 10 的趨勢線，金奈米粒子的顆粒越小，其最大吸收度的波長越短。假設合成金奈米粒子最大吸收度的波長為 526 nm，可推知其顆粒大小為 21.5 nm。抑或，藉由其趨勢線的二元方程式， $y = 3E-05x^3 + 0.0019x^2 + 0.0605x + 523.5$ ，若最大吸收度的波長  $y = 526$  nm ( 亦即  $526 = 3 \times 10^{-5}x^3 + 0.0019x^2 + 0.0605x + 523.5$  ) 時，則可計算而得到其顆粒的大小  $x = 21.6$  nm。



圖十：金奈米粒子的最大吸收波長與顆粒大小的關係

金奈米粒子的大小是否均一，可藉由其光譜圖的**吸收度最大一半的波峰寬度** ( The peak width at half the absorption maximum, **PWHM** ) 來判定，PWHM 越小表示奈米粒子的大小越均一。圖 11 為金奈米粒子溶液的吸收光譜圖，其最大吸收度為 0.658，其最大吸收度的一半為 0.329 ( 0.658/2 )，此吸收度與波峰有兩個交點，低波長之處估算值在 464 nm，高波長之處實際值在 592 nm，高波長與低波長之差即為 PWHM，此吸收光譜的 PWHM 為 592 nm - 464 nm = 128 nm。【註：此金奈米粒子溶液的吸收光譜波形並沒有對稱，且在低波長之處的吸收光譜並沒有交點。為找到其 PWHM，假設該吸收光譜為對稱的波形。由於最大吸收度波長 ( 528 nm ) 與高波長之處的交點 ( 592 nm ) 之間有 64 nm 的波長距離，因此可估算低波長之處的交點為 464 nm ( 528 nm - 64 nm )，如圖 11 所示。】

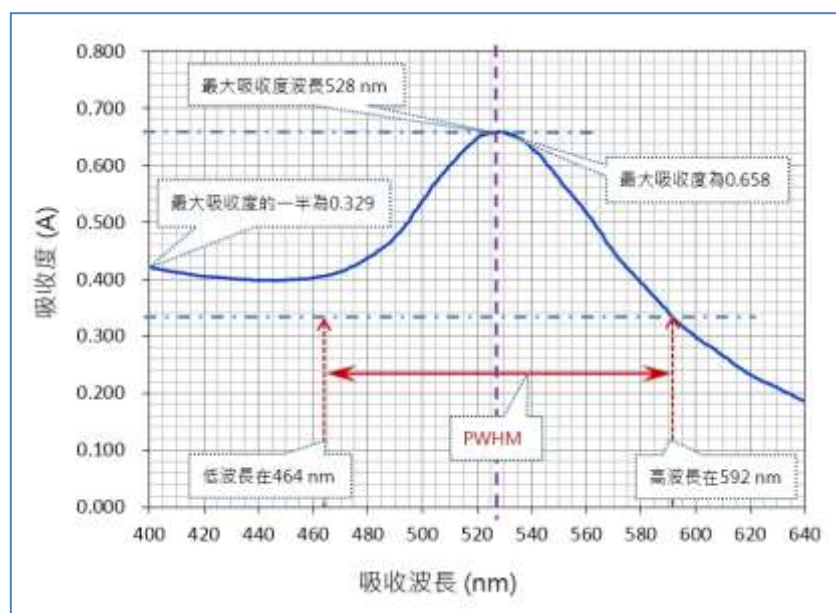
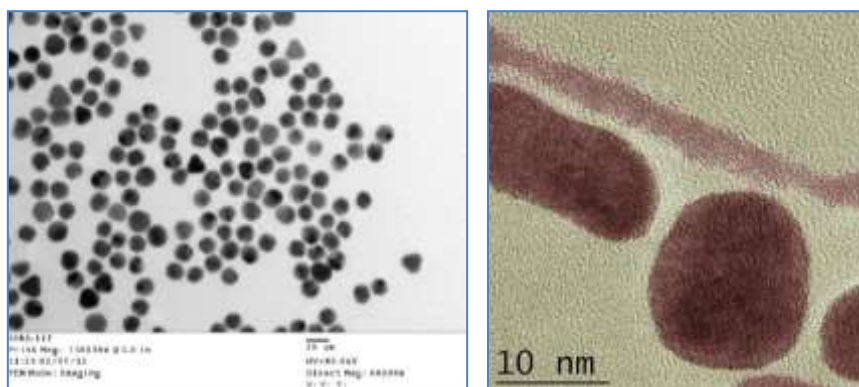


圖 11：金奈米粒子的吸收光譜 PWHM

**(六) 電子顯微鏡圖像 ( Electron Microscope Image )**

利用電子顯微鏡 ( Electron Microscope )，可觀察到金奈米粒子的粒徑大小和形狀。圖 12 左顯示金奈米粒子的穿透電子顯微鏡 ( Transmission Electron Microscope, TEM ) 圖像，比例尺代表 20 nm，圖像中的金奈米粒子直徑約為 15-20 nm，其粒徑大小並非均一，其粒子形狀並非全部圓形，有三角形也有橢圓形。圖 12 右顯示金奈米粒子和奈米棒假的彩色高分辨率 TEM 圖像，比例尺代表 10 nm。



圖十二：金奈米粒子的穿透電子顯微鏡圖像

( 圖片來源：Scientific Image - Gold Nanoparticles, <https://bit.ly/3wgEAVc>; TEM image of gold nanoparticles and nanorods, <https://bit.ly/3QWKKBI> )

**■ 實驗步驟****一、藥品和器材**

每位學生或小組需要以下化學品和設備來進行此微型實驗。

1. 1.0 mM 四氯金酸 ( chloroauric acid,  $\text{HAuCl}_4$  ) / 2.0 mL (40 drops)
2. 34.0 mM 檸檬酸鈉 ( sodium citrate,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  ) / 0.50 mL (10 drops)
3. 0.3% 聚乙烯基吡咯烷酮 ( poly(vinylpyrrolidone, PVP ) / 0.25 mL (5 drops)
4. PE 滴管 ( PE pipettes，未使用過的 ) / 4 支
5. 玻璃樣品瓶附特氟龍蓋 ( 3-mL glass vial with Teflon cap，未用過的 ) / 1 個
6. 玻璃樣品瓶附特氟龍蓋 ( 100-mL glass vial with Teflon cap，未用過的 ) / 3 個
7. 燒杯 ( 50 mL 或 100 mL ) / 1 個
8. 電磁加熱攪拌器 / 1 台
9. 白蠟 ( 小塊 ) / 1 個
10. 白紙 ( 1/4 張 A4 大小 ) / 1 張

11. 顆粒狀氯化鈉 ( sodium chloride (NaCl) ) / 少許
12. 可丟棄塑膠比色管 ( disposable plastic cuvette, 1.5 mL · 管內下方扁平狀 ) / 1 個
13. 洗瓶 ( 裝蒸餾水 ) / 1 瓶
14. 紅光雷射筆 ( red light laser pointer ) / 1 支
15. 透明玻璃片或載玻片 / 1 片
16. 容量瓶 ( 100.0 mL ) / 2 支 ( 每班 )
17. 紫外-可見光譜儀 ( UV-Visible spectrometer ) / 1-2 台 ( 每班 )
18. 電子顯微鏡 ( Electron microscope ) / 1 台 ( 每班 · 可選用 )

## 二、配製溶液

1. 1.0 mM 四氯金酸 ( 100.0 mL ) : 使用塑膠製稱量盤 · 稱取 0.041 g 四水四氯金酸(III) ( hydrogen tetrachloroaurate(III) tetrahydrate,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 莫耳質量為 411.85 g/mol ) · 放入 100.0 mL 容量瓶中。然後 · 使用洗瓶加入蒸餾水到容量瓶中 · 直至液位達到達到刻度線並且徹底混合。此溶液儲存在未使用過的 100 mL 玻璃樣品瓶附特氟龍蓋中。【註：100 mL 此溶液足以進行 50 次實驗或 50 名學生或小組的實驗。】
2. 34.0 mM  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  ( 100.0 mL ) : 稱取 1.00 g 二水檸檬酸鈉 ( sodium citrate dihydrate,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  · 莫耳質量為 294.10 g/mol ) · 置入 100.0 mL 容量瓶中。使用洗瓶加蒸餾水到容量瓶中 · 直至液位達到刻度線並且徹底混合。此溶液儲存在未使用過的 100 mL 玻璃樣品瓶附特氟龍蓋中。
3. 約 0.3% PVP ( 100 mL ) : 稱取約 0.3 g 聚乙烯基吡咯烷酮 ( poly(vinylpyrrolidone, PVP · 平均摩爾質量為 40,000 g/mol ) · 放入在 100 mL 的未使用過的玻璃樣品瓶中 · 用在 100 mL 蒸餾水溶解 · 用特氟龍蓋蓋緊並徹底混合均勻。

## 三、金奈米粒子的合成

使用未用過乾淨的 PE 滴管 · 滴加 2.0 mL ( 40 滴 ) 的 1.0 mM  $\text{HAuCl}_4$  ( chloroauric acid · 四氯金酸 ) 和 0.50 mL ( 10 滴 ) 的 34.0 mM  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  ( sodium citrate · 檸檬酸鈉 ) 到一個 3 mL 的玻璃樣品瓶中 · 該瓶無需清潔直接使用未用過。用附特氟龍蓋 · 緊緊地轉緊瓶蓋。用鑷子 · 放置密封的樣品瓶到裝約半滿水的 50 mL 的燒杯中。用電磁加熱攪拌器 · 加熱樣品瓶中的溶液直至呈深紅色 ( 時間約 10 分鐘 ) · 如圖 12 所示。用鑷子 · 從燒杯中取出樣品瓶 · 讓它靜置冷卻。【註：(1)若在燒杯中直接使用熱水 · 則可縮短合成的時間；(2)燒杯的選用不宜過大且熱水浴水位不宜超過樣品瓶的高度 · 否則樣品瓶難以直立。】



圖 13：加熱樣品瓶直至溶液呈深紅色，右圖為左圖的局部放大

#### 四、金奈米粒子的鑑定

##### (一) 廷得耳效應 (Tyndall effect)

使用紅光雷射筆，直接照射雷射光在兩個樣品瓶中的合成金奈米粒子溶液和四氯金酸溶液溶液，觀察兩種溶液是否出現一道紅光光束。其操作方式，詳見圖 3。

##### (二) 繞射 (Diffraction)

取一片乾淨的玻璃片或載玻片，滴加 2-3 滴金奈米粒子溶液在此片上。設定電磁加熱攪拌器在微熱狀態，放置此片在此加熱器的加熱區域的邊緣位置，直到溶液加熱到乾燥。在暗室中，用紅光雷射筆對準並照射金奈米粒子的乾燥區域，觀察在屏幕上是否出現紅光放大的情形。同樣地，雷射光照射到非金奈米粒子區域，觀察在屏幕上是否出現紅光放大的情形。其操作方式，詳見圖 5。

##### (三) 聚集 (Aggregation)

取一張 A4 大小 1/4 的白色紙 (或影印紙)，使用一小塊白蠟用力地塗上一厚的蠟 (蠟層不可有孔洞)。用乾淨的 PE 滴管，在蠟層上的兩處，分別滴加 2 滴的金奈米粒子溶液，形成兩個圓球狀的液滴，兩液滴的距離約 1-2 cm。在其中一顆液滴，加入少量的顆粒狀氯化鈉，觀察其顏色變化，並比較與另一顆液滴的顏色。其操作方式，詳見圖 6 和圖 14。【註：進行聚集之前，不可加入 PVP 穩定劑。否則，聚集不易發生。】



圖 14：進行金奈米粒子聚集的兩顆圓球狀的液滴

#### (四) 穩定 (Stabilization)

為了在穩定的條件下以利保存金奈米粒子溶液，在樣品瓶中加入 5 滴約 3% 聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, PVP) 當作此溶液的穩定劑，蓋緊瓶蓋子並搖動混合均勻。此金奈米粒子溶液可攜回永久保存。【註：穩定劑 PVP 可在完成合成金奈米粒子立即加入，但是此舉不利於進行的「聚集」鑑定。】

#### (五) 可見光光譜分析 (Visible Spectroscopic Analysis)

取一支 1.5 mL 乾淨的塑膠比色管，加入 10 滴 (0.5 mL) 金奈米粒子溶液到該管中，並用蒸餾水進行兩倍稀釋。利用紫外-可見光譜儀 (UV-Visible spectrometer)，測定合成金奈米粒子的吸收光譜，詳見圖九。透過吸收光譜，找到最大吸收度的光譜。然後，藉由最大吸收度的光譜，推知金奈米粒子的粒徑大小，詳見圖 10。再來，透過製作吸收度最大一半的波峰寬度 (PWHM)，推知自己合成的金奈米粒子的均一程度，並與別人或他組比較是否較佳，詳見圖 11。【註：測量吸收光譜後，金奈米粒子溶液可倒入樣品瓶中。】

#### (六) 電子顯微鏡圖像 (Electron Microscope Image)

依照穿透或掃描電子顯微鏡的操作手冊，自己實際操作或由熟悉儀器操作者操作電子顯微鏡。取得電子顯微鏡圖像後，觀察到金奈米粒子的粒徑大小和形狀。【註：這實驗是可選的，視學校設備而定。】

### ■ 實驗結果與討論

#### 一、金奈米粒子的合成

以文字詳細描述並插入照片加以說明。在合成金奈米粒子的過程，其顏色變化多樣，盡可能以多張照片呈現，並討論其顏色變化原因。

#### 二、金奈米粒子的鑑定

##### (一) 廷得耳效應 (Tyndall effect)

以圖文並茂展現實驗結果，並加以討論。

##### (二) 繞射 (Diffraction)

以圖文並茂展現實驗結果，並加以討論。

### (三) 聚集 ( Aggregation )

以圖文並茂展現實驗結果，並加以討論。

### (四) 穩定 ( Stabilization )

以圖文並茂展現實驗結果，並加以討論。

### (五) 可見光光譜分析 ( Visible Spectroscopic Analysis )

分為三方面描述：吸收光譜、推知奈米粒子大小以及 PWHM。以圖文並茂展現實驗結果，並加以討論。

### (六) 電子顯微鏡圖像 ( Electron Microscope Image )

透過電子顯微鏡的圖像，觀察到金奈米粒子的粒徑大小和形狀。以圖文並茂展現實驗結果，並加以討論。

## ■ 問題

1. 透過文獻資料的搜尋，描述傳統大量的合成金奈米粒子的實驗方式。
2. 本微量實驗未使用超純水且器材未使用王水洗淨，為何此方式仍然可合成金奈米粒子？
3. 為何利用廷得耳效應可作為鑑定金奈米粒子溶液的方式之一？
4. 為何利用繞射作用可作為鑑定金奈米粒子溶液的方式之一？
5. 為何加入食鹽到金奈米粒子溶液會出現黑色沉澱物？
6. 本實驗使用哪兩種穩定劑？為何這兩種穩定劑可以穩定金奈米粒子溶液？
7. 你合成的金奈米粒子溶液的最大吸收度和吸收度最大一半的波峰寬度 ( PWHM ) 分別為多少？與別人或他組作比較，討論你的實驗結果。

教材設計：楊水平，國立彰化師範大學化學系

資料來源：《臺灣化學教育》( <http://chemed.chemistry.org.tw/> )，第四十八期。