

國立成功大學化學 工程系碩士論文

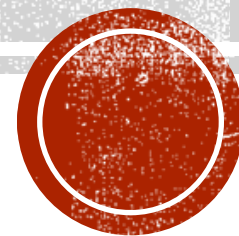
高分子微粒被覆金屬奈米殼層之研究

研究生：林嘉鵬

指導教授：陳東煌

改編者：楊于霆(統整、製作PPT)

任龍祥(確認題目、收尋資料)



內容大綱

- 摘要
- 簡介理論
- 實驗方法
- 結果與討論
- 結論
- 參考文獻



摘要(一)

近年來，將金屬奈米粒子均勻的組織排列於規則的表面結構上（如高分子微粒、 SiO_2 微粒等），因其具有特殊的光、電、磁及觸媒特性，已引起各方的重視。

目前文獻中之核-殼奈米複合材料之合成技術，大多有金屬殼狀結構不夠緊密完整且合成步驟繁複等缺點，以致其性質與應用性受到影響。本研究所合成之 PS-核/Ni-殼及 PS-核/Ag-殼奈米複合粒子，係於多元醇系統中，在適當的溫度、添加劑、前驅鹽及還原劑濃度的條件下製備；以 TEM、AFM 及 phase image 觀察所得粒子，其金屬殼結構極為緊密完整，且僅需以簡便的單一步驟即可合成。

另針對 PS-核/Ni-殼複合粒子，以 SQUID 做磁性分析，可得飽和磁化量為 93emu/g ，其飽和磁化量同時高於塊材鎳及鎳奈米粒子。最後將此核-殼奈米複合粒子溶液真空乾燥後，以 SEM 觀察之，可發現粒子具有自組織規則排列的特性，極具 Photonic Crystals 方面應用的潛力。



簡介理論

奈米材料(nanomaterials)通常係指尺寸大小約 1~100nm 的物質，其廣義定義則包括由二至數百個原子所構成、粒徑介於 0.1~10nm 的原子團簇(cluster)。由於奈米粒子粒徑極小，構成的原子數目遠少於一般較大的粒子，表面積極大及表層原子比例極高，故奈米粒子本身即具量子效應，因而在觸媒、電極、光學特性及機械特性等方面，有許多特有的性質與極具發展潛力的應用價值



奈米粒子的特性(一)

奈米粒子的特性之所以有別於塊材(bulk materials)，其原因可由表面效應、體積效應及粒子間之交互作用三方面來說明。

(1) 表面效應

物質或表面原子比量內力分面原1.1數表相對部，子過子1.1較面於之保單多數1.2少能於原持方的佔所，量總子平向能全示表，體或衡的量部，面如結分狀淨，原粒原表合子態作即子徑子1.2的，。用稱總越數1.2[3]比因但力表數小佔1.3的受物，面的時全所值到質因能比，部示，來表此量例表原，均自面較。較面子以隨周的內奈高原總1粒圍原部米，子數克徑的原或子子此例比銅減子分或由其越例為小或子分於有大較例有分，子構較。高，顯子由具成大奈，其著方受較原表粒此面昇各於有的的米因表提向到高子面子具能。等部能少量構較表相內的數能由量量



奈米粒子的特性(二)

表 1.1 銅粒子粒徑與表面能量比率[2]

粒徑	1 克原子中的粒子數	1 個粒子中的原子數	1 個粒子的重量(g)	表面積 (cm ²)	表面能量 (erg)	表面能量與體積能量之比(%)
5nm	5.69×10^{19}	1.06×10^4	1.12×10^{-18}	8.54×10^7	1.88×10^{11}	5.51
10nm	7.12×10^{18}	8.46×10^4	8.93×10^{-18}	4.27×10^7	9.4×10^{10}	2.75
100nm	7.12×10^{15}	8.46×10^7	8.93×10^{-15}	4.27×10^6	9.4×10^9	0.275
1 μ m	7.12×10^{12}	8.46×10^{10}	8.93×10^{-12}	4.27×10^5	9.4×10^8	0.0275
100 μ m	7.12×10^9	8.46×10^{13}	8.93×10^{-9}	4.27×10^4	9.4×10^7	0.00275
1000 μ m	7.12×10^6	8.46×10^{16}	8.93×10^{-6}	4.27×10^3	9.4×10^6	0.000275

表 1.2 金屬奈米粒子的融點及燒結溫度[3]

	奈米粒子(粒徑)	塊狀金屬
融 點	Au(3nm) : 900K In(4nm) : 370K	1300K 430K
燒結溫度	Ni(20nm) : ~200°C W(22nm) : ~1000°C	> 700°C > 1000°C



CORE-SHELL 奈米複材之簡介(一)

奈米粒子在單獨的應用上會有其限制存在，故奈米複合材料是未來採用的新途徑，同時也是發展新型材料的新思路。而目前奈米材料之製備，已由早先的單一成分奈米粒子，轉為雙成分或多成分之奈米粒子，其特點為可同時展現兩種材料的性質，或甚而產生新的材料特性；以具 **Core-Shell** 結構之奈米複材為例，**Silica - Core/Au-Shell** 之結構中，若改變 **Au-Shell** 之厚度，**Au** 之特性吸收峰將會出現紅位移，產生**SERS(Surface-Enhanced Raman Scattering)**效應，如圖 1.4 及圖 1.5 所示



CORE-SHELL 奈米複材之簡介(二)

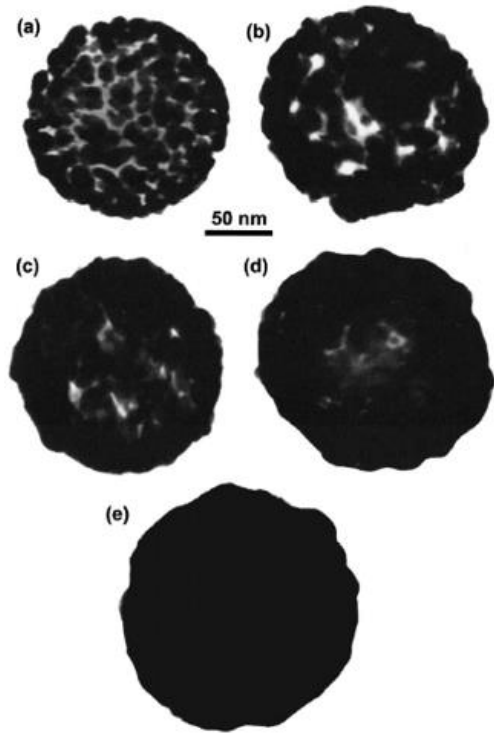


圖 1.4 不同厚度之 silica-gold nanoshell 之 TEM 照片

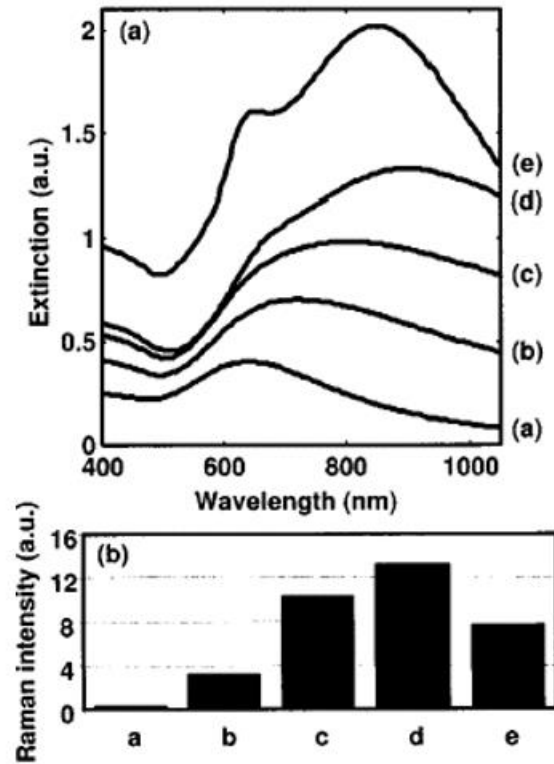


圖 1.5 不同厚度之 silica-gold nanoshell 之 UV/VIS 吸收光譜



CORE-SHELL 奈米複材之應用(一)

以 Core-Shell 奈米複材作為異方性導電膠之填充材

傳統的電子元件接合，大多採用 Sn/Pd 合金焊錫接合，

但在環保意識高漲的今天，Sn/Pd 焊錫接合除了因含有鉛而造成疑慮外，與導電膠相比較，導電膠尚有以下優點：

- a. 有較佳的精密封裝接合能力，如 flip-chip 封裝製程等。
- b. 在較低的溫度條件下，即可進行硬化程序。
- c. 封裝程序較簡便且有彈性，故可降低成本。

因此導電膠目前已被廣泛應用於小型電子元件、LCD 構裝之接合(如圖 1.6、圖 1.7 所示)。

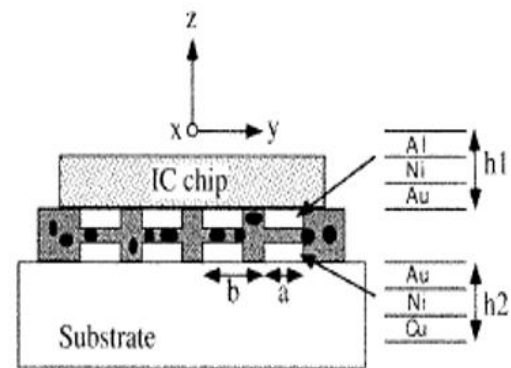


圖 1.6 導電膠應用於 IC 封裝

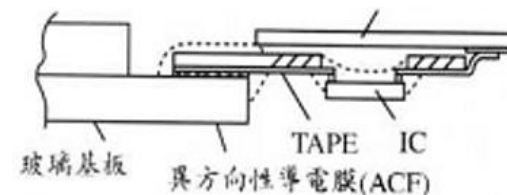


圖 1.7 導電膠應用於 LCD 構裝



CORE-SHELL 奈米複材之應用(二)

目前商用之導電膠，乃是於高分子樹脂中填充大量之貴金屬，來達到導電之目的，以致有價格昂貴的問題。若改以填充上述所製備的複合奈米粒子，除了可以大幅降低金屬於導電膠中之重量百分比，提高經濟性外，另外可藉由此奈米複材之磁性，以磁場控制的方式，使粒子產生規則的排列方向，產生單向導電的特性。

若將銀、鈦等貴金屬被覆於高分子微粒上，形成 **Polymer-Core**

/Metal-Shell 結構，可作為導電膠之填充物，因目前商業用之導電膠之價格高昂，主要在於填充物為微米大小之貴金屬，且填充之重量比極高，若改以 **Metal-Coated Polymersphere** 為填充材，因僅需數奈米至十數奈米的金屬層，即可達到相同的體積百分比，大幅提高經濟性。



實驗方法

藥品

- 氯化鎳(nickel(II) nickel chloride, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 係日本林純藥工業株式會社試藥一級。
- 聯胺水溶液(hydrazinium hydroxide, $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$) : 係德國 Merck 公司出品之 G.R. 級試藥。
- 氫氧化鈉(Sodium Hydroxide) : 係日本 SHOWA 公司出品之試藥一級。
- 乙二醇(Ethylene Glycol) : 係美國 Tedia 公司出品之 G.R. 級試藥。
- Styrene : 係 Fluka 公司出品之 G.R. 級試藥。
- APS(Ammonium persulfate) : 係 Reidel-deHaël 公司出品之 G.R. 級試藥。
- MAA(Methacrylic acid) : 德國 Merck 公司出品之 G.R. 級試藥



POLY(ST-CO-MAA) MICROSPHERES 之製備

Poly(St-co-MAA) 高分子微粒採無乳化劑乳化聚合法製備；先於三頸燒瓶中加入 170ml 水及 2.4g 之 **Styrene** 單體，通入氮氣及以

350rpm 之速度攪拌，並置於 **70°C** 之恆溫水槽；一小時後，加入 **APS**

水溶液 (**0.015g APS + 8ml H₂O**)；三小時後，依序分別加入 **MAA**：

4.0g、**Styrene**：**17.6g**、**APS solution**：**(0.085g + 20ml H₂O)**，並持續反應三小時；三小時後將反應完成的 **Latex** 離心並水洗，且重新分散至 **EG**，配成濃度為 **4.44wt%** 之 **Latex Solution**，以供後續使用。以上的聚合反應皆在 **70°C**、**350rpm** 之攪拌速度及通氮氣的條件下進行。



POLYMER-CORE

/NI-SHELL NANOCOMPOSITES 之製備

將 NiCl_2 前驅鹽溶於 Ethylene Glycol 中，配成濃度為 0.015M 之溶液；取 8.5ml 之前驅鹽溶液，加入 1.5ml 之 Latex Dispersion

(4.44wt%)，並加入 0.6ml 之 1M 之 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ，置於 60°C 之恆溫水槽，待溶液之溫度穩定後，加入 0.6ml 之 20M 之 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液，此時溶液顏色為粉藍色，經過約 15~20min 後，溶液為灰黑色，此時反應完成，如圖 3.1 所示。

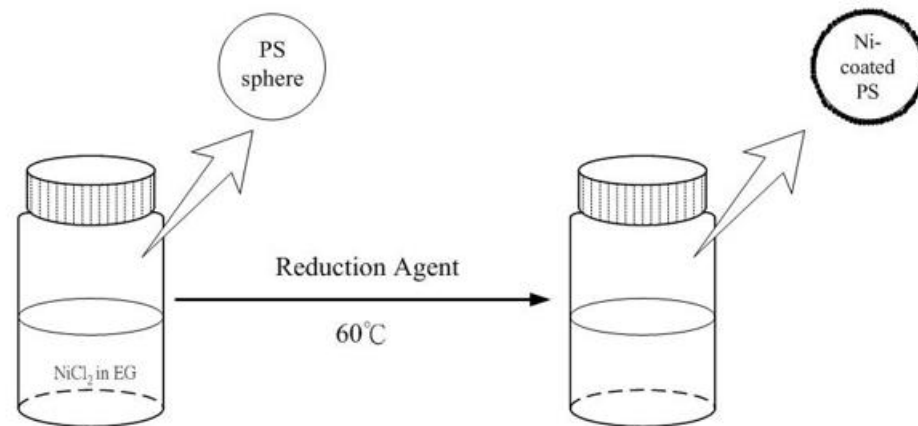


圖 3.1 Ni-latex composites 實驗流程



POLYMER-CORE

/AG-SHELL NANOCOMPOSITES 之製備

將 AgNO_3 前驅鹽溶於 Ethylene Glycol 中，配成濃度為 $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 之前驅液；取 8.5ml 之前驅液，加入 $35 \mu\text{l}$ 之 Latex Dispersion (4.44wt%)，置於 0°C 之恆溫水槽，待溶液之溫度穩定後，加入 $20 \mu\text{l}$ 之 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液(此溶液之配方為：取 $10 \mu\text{l}$ 濃度為 20M 之 $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 水溶液，溶於 5ml 之 EG 溶液中)，此時溶液顏色為金黃色，經過約數十分鐘後，溶液為紅棕色，此時反應完成，如圖 3.2 所示。

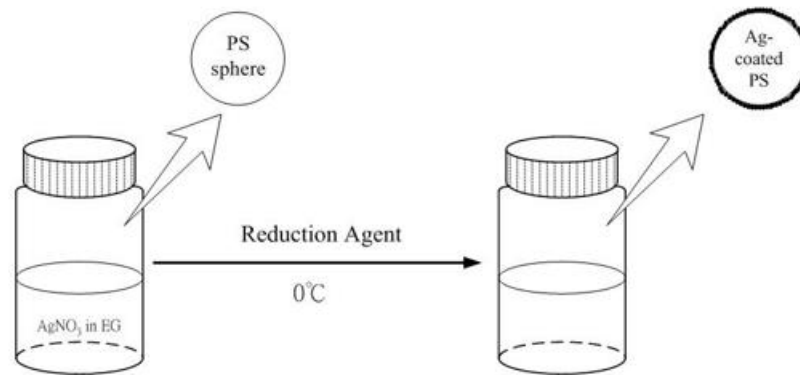


圖 3.2 Ag-latex composites 實驗流程



XRD 分析

以離心機將製備完成之複合粒子離心並水洗，乾燥後之粉體，利用 X 光繞射儀，以銅靶之 $K\alpha$ 射線鑑定粉體表面金屬的相結構，在電壓電流為 $35\text{kV} \times 20\text{mA}$ 條件下，以 $4^\circ/\text{min}$ 的速度，在 30° 到 80° 間進行繞射，以測定金屬的結晶構造。



結果與討論(一)

■ **Polymer Latex** 之粒徑分析

在粒徑測量技術中，影像分析是唯一可以直接量測粒子粒徑的技術，其方法也就是使用照相(**microscopy**)的技術，將待測粒子照相後，統計出該批粒子的粒徑以及粒徑分佈，他的優點是可以直接觀察粒子的形狀(**shape**)及型態(**morphology**)以獲的粒子的特性資料，本實驗使用穿透式電子顯微鏡(**Transmission Electron Microscope, TEM**)，可以使用影像分析的技術來直接觀察粒子並量測粒徑。



結果與討論(二)

- 本研究所合成的 Poly(St-co-MAA) 高分子微粒係採無乳化劑乳化聚合法製備，如圖 4.1 所示，可得粒徑約為 250nm，粒徑均勻分佈之高分子微粒。

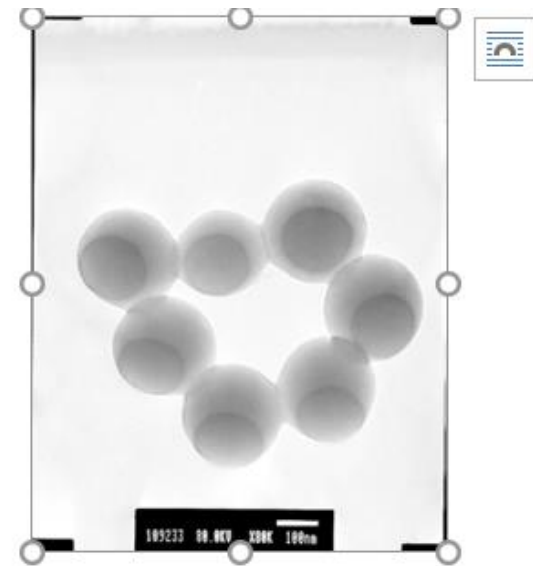


圖 4.1 合成之 Poly(St-co-MAA) microsphere



結果與討論(三)

■ XRD 分析

將製備完成之 Ni-latex composite 粉體，以壓片機壓片，並做 XRD 分析，可得如圖 4.7 之 XRD pattern；如圖 4.7 所示，在 2θ 角為 44.5、51.8 及 76.4 等處有純鎳金屬之特性峰，分別代表米勒指數為 [111]、[200] 及 [222] 等三個晶面，和電子繞射之結果相符合。

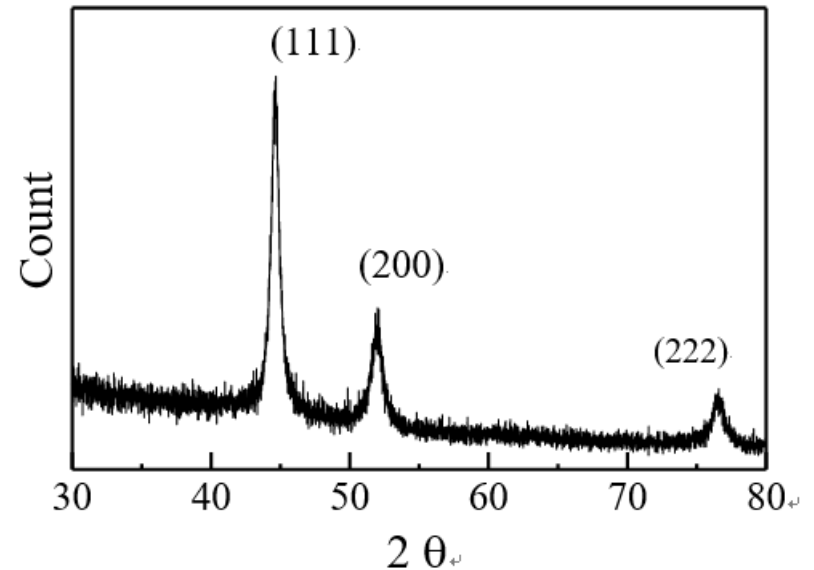


圖 4.7 XRD pattern of Ni-coated PS sphere at Ni=0.015M



結論(一)

本研究分別以多元醇法製備具有緻密奈米鎳殼及銀殼結構高分子微粒，並針對其表面結構、型態及組成作分析。主要成果如下：以多元醇法製備 PS-核/Ni-殼奈米複合粒子，係於乙二醇系統中以 NiCl_2 為前驅鹽， $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 為還原劑，溫度 60°C 。所得之粉體以 TEM、AFM 觀察，粒徑約為 250nm，可確認其表面為緻密完整之鎳殼結構。另經由 X-ray 分析，確認微粒之表面為面心(f.c.c.)立方體之純鎳金屬。以 SQUID 作磁性分析，其飽和磁化量為 32.02emu/g ，與一般之鎳奈米粒子相當。在導電特性方面，因過薄的金屬殼結構，可能是造成導電性不佳的原因。由 SEM 的觀察，可發現粒子具有自組裝規則排列的特性，極具 Photonic Crystals 方面應用的潛力。



結論(二)

另以相同系統製備 PS-核/Ag-殼奈米複合粒子，係於乙二醇系統中以 AgNO_3 為前驅鹽， $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 為還原劑，溫度 0°C 。其結果相似 Ni-latex composite，粉體以 TEM 觀察，粒徑約為 250nm，可確認其表面為緻密完整之銀殼結構。本研究所合成的 PS-核/Ni-殼奈米及 PS-核/Ag-殼奈米複合粒子，其金屬殼結構緊密完整，且僅需以簡便的單一步驟即可合成。



參考文獻

- “WTEC Panel Report on Nanostructure Science and Technology R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices,” U.S.A National Report (1999).
- 蘇品書編撰，超微粒子材料技術，復漢出版社(1989)
-
- 莊萬發編撰，超微粒子理論應用，復漢出版社(1995)
- Boutonnet, M., Kizling, J., Mintsa-Eya, V., Choplin, A., Touroude, R., Maire, G., and Stenius, P., *J. Catalysis*, 103, 95 (1987)
- Henglein, A., *Chem. Rev.*, 89, 1861 (1989)
- Fendler, A., *Chem. Rev.*, 87, 877 (1987)
- Wilcoxon, J. P., Martino, A., Baughmann, R. L., Klavetter, E., and Sylwester, A. P., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 286, 131 (1993)
- Beaudoin, B., Figlarz, M., and Blin, B., *Solid State Ionics* 32/33, 198 (1989)
- Silvert, P., Urbina. R., and Duvauchelle, N., *J. Mater. Chem.*, 6, 573 (1996)
- 微粉應用技術研討會論文集 1-11 (1999)

