

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

鐵-氧化鐵核殼奈米粒子的合成及研究

**Synthesis and Determination of Iron-iron  
oxide Core-shell Nanoparticles**

研究生：李世莉

指導教授：韋光華 博士

中華民國九十五年六月

鐵-氧化鐵核殼奈米粒子之合成及研究

**Synthesis and Determination of Iron-iron oxide  
Core-shell Nanoparticles**

研究生：李世莉

Student：Shi-Ri Lee

指導教授：韋光華 博士

Advistor：Dr. Kung-Hwa Wei



國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in Materials Science & Engineering

Jun. 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

# 鐵-氧化鐵核殼奈米粒子之合成及研究

研究生：李世莉

指導教授：韋光華 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

## 摘 要

本論文旨在第一部份為利用逆微胞法合成鐵-氧化鐵核殼奈米微粒，並利用穿透式電子顯微鏡/能量分析光譜/電子能量損失光譜/能量濾波能量系統 (TEM/EDS/EELS/EFTEM) 探討此奈米微粒之結構與組成。此外，利用 XPS 可以明確確認出在奈米粒子核部份為零價金屬鐵的存在，外層為氧化鐵，氫氧基(-OH)則分佈於奈米粒子表層。在第二部份中，藉由超導量子干涉磁量儀 (SQUID 磁量儀) 量測出的磁滯曲線 (磁化率對磁場之曲線)，判斷此鐵-氧化鐵核殼奈米微粒在常溫及低溫下之磁性種類，由 ZFC-FC 曲線 (磁化率對溫度之曲線) 可得到其磁性轉化溫度 (Blocking temperature,  $T_b$ )。第三部份則為探討利用表面修飾技術，使鐵-氧化鐵核殼奈米微粒可分散於不同極性之溶劑中。第四部份為利用塊式高分子自組裝微結構的特性，合成出鐵-氧化鐵核殼奈米微粒/自組裝塊式高分子奈米複合材料，並探討其奈米微結構及此鐵-氧化鐵核殼奈米微粒之分散情形。最後將已合成好的鐵奈米粒，選擇性分散在雙塊式高分子之其中一相中，外加磁場，誘導塊式高分子順著外加磁場方向產生大面積規則排列。

# Synthesis and determination of iron-iron oxide core-shell nanoparticles

Student : Shi-Ri Lee

Advisor : Dr. Kung-Hwa Wei

Department of Material Science and Engineering

National Chiao Tung University

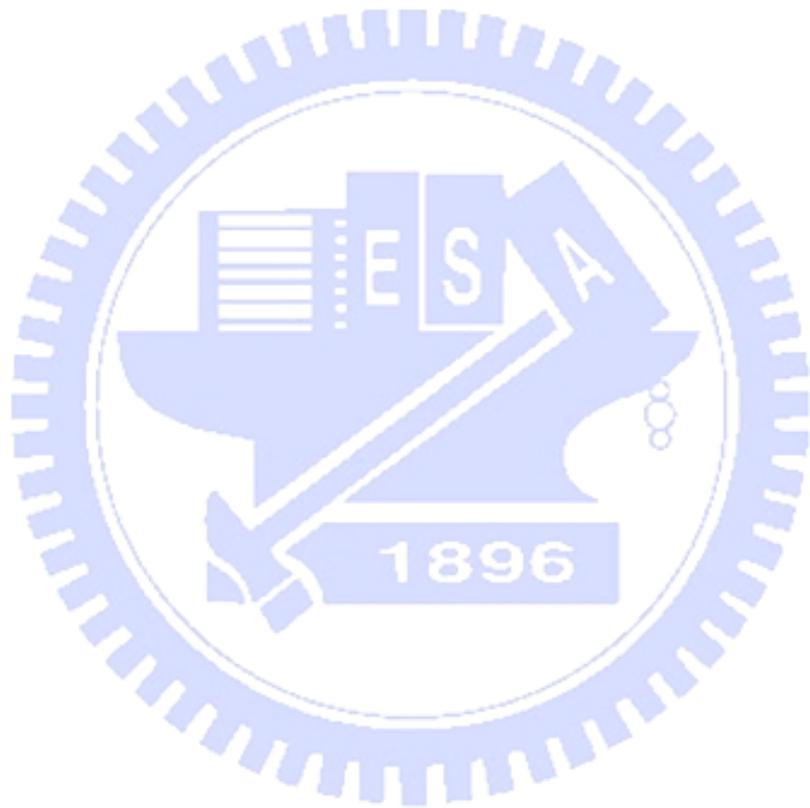
## Abstract

In this thesis, iron/iron oxide core-shell nanoparticles have been prepared successfully by a reversed-micelle method. After purification by magnet and centrifuge, the core-shell structure of iron/iron oxide nanoparticles was characterized by transmission electron microscopy (TEM). The oxidation state and the composition of the nanoparticles were determined by energy dispersion spectrum (EDS), electron energy loss spectrum (EELS), energy-filtered TEM image (EFTEM), and X-ray photoelectron spectrum (XPS). Magnetization measurements were performed with M-T and M-H curves on a Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) magnetometer.

The iron-iron oxide nanoparticles can be dispersed in pyridine by the dipole-dipole interactions between the hydroxyl groups and the pyridine molecules. Moreover, a hydrophilic surface of the particles can be obtained by the surface modification with olic acid as the surfactant.

The self-assembled iron-iron oxide/PS-P4VP block copolymer nanocomposites have be prepared in pyridine. The iron-iron oxide nanoparticles can be sequestered selectively in the P4VP domains of

PS-P4VP bulk samples and thin films. The structural long-range orientation of the nanocomposites could be obtained by the application of a magnetic field.



## 誌謝

從研究助理的身份進入實驗室，最後以碩士生的身份離開的這個實驗室。四年來，首先感謝指導老師韋光華教授，指引課業與研究的方向；也感謝口試委員：裘性天、許千樹、黃華宗教授於論文上的建議與指導，使論文能夠更加的完整。

接著感謝實驗室的眾成員給我豐富的四年時光：雖無緣一起作實驗，但讓我知道如何煮蝦子會有最美味的料理達人-良佑學長、凡事動作特快的奇明學長、擁有豐富實驗經驗的阿撒力男子漢-錦成學長、經常給於建議及幫忙的鬼點子王-孝蔚學長，不論是在實驗上或是生活上都給予了很大的幫忙；兩個月前，因老師的“鼓勵”下有緣合作的中斌學長，雖時間很短，但很感謝你不厭其煩的幫我切片、拍TEM、教我實驗；安安靜靜的老周學長、衝衝衝-蕭學姐、平易近人的耀德學長、即將成為老大的阿茂、認真的茂源、也很認真但常被老師遺忘的旭生、好脾氣的碩麟、很好溝通的冠宇、活潑可愛美麗大方的兩個學妹曉文和芝吟、思想特別的紀傑元、想要認真作實驗的陳弘揚、實驗室新成員麗華、幫我作一堆雜事的老師新愛將-蘇明鑫，很高興跟你們在同一件實驗室做事，祝你們實驗順利，終有一天你們也會畢業的！哈哈！！還有，我的兩個好同學阿平及紹睿，很開心有這樣同屆同學一起努力奮戰渡過碩士生涯；熱心活潑有條有理的前助理

克瑤、快融入實驗室氣氛的現任助理克瑜，感謝你們兩姊妹的幫忙及照顧；引導我踏入奈米世界的琬琪學姐、愛排球的靜怡和含章、直來直往沒心機的孟婷、靈活的饅頭-宗倫、不管閒事的運動健將徐國峰、活潑的小梅，很高興認識了你們；感謝歷史悠久的交大土地公爺爺給我精神上的鼓舞。

在台中的冠妙學姐、豪偉及啟民學長，感謝你們不吝惜給予我鼓勵及幫忙。在奈米科技中心奮戰的鍾賢文，感謝常讓我多拍幾個小時的 TEM，使我有了很多有用的照片。

最後感謝在韓國的家人，常給我支持與鼓勵，尤其讓我能夠無後顧之憂的專心完成學業；感謝常陪在身邊支持我的柏涵，包容我所有的喜怒哀樂。

感謝所有在實驗與生活上幫助過我的人，陪我走過這一段歲月，在此，誠摯的獻上我的謝意與祝福，願各位順利達到自己的目標，邁向自己的人生。

# 總目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	IV
總目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	XI
第一章 序論.....	1
1-1 奈米材料之簡介.....	1
1-2 奈米微粒簡介.....	4
1-2-1 表面效應.....	4
1-2-2 體積效應.....	4
1-2-3 交互作用力.....	5
1-2-4 奈米微粒之製備方法.....	5
1-3 磁性奈米微粒.....	7
1-3-1 磁性理論簡介.....	8
1-3-2 奈米粒子之磁學性質與應用.....	12
1-4 奈米微粒/塊式高分子複合材料.....	17
1-5 研究動機與目的.....	19
第二章 實驗.....	20
2-1 實驗架構.....	20
2-2 實驗藥品.....	21
2-3 實驗方法.....	23
2-3-1 鐵-氧化鐵奈米核殼粒子之合成.....	23
2-3-2 表面修飾.....	26
2-3-3 製備Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NPs/PS-b-P4VP奈米複合材料.....	27
2-4 儀器分析.....	29

2-4-1 穿透式電子顯微鏡.....	29
2-4-2 X-光光電子能譜儀.....	31
2-4-3 超導量子干涉磁量儀.....	32
第三章 結果與討論 .....	34
3-1 Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NPs之結構及成分探討 .....	35
3-1-1 穿透式電子顯微鏡(TEM、EDS、EFTEM).....	35
3-1-2 電子能損譜 (EELS) .....	36
3-1-3 化學分析能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS or ESCA) .....	37
3-1-3 結論 .....	39
3-2 Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NPs之磁性探討.....	40
3-2-1 M-H 曲線分析.....	40
3-2-2 M-T 曲線分析 .....	40
3-2-2 結論 .....	42
3-3 Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NPs之分散性探討.....	43
3-4 Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NPs/PS-b-P4VP奈米複合材料.....	46
3-5-1 塊材Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NPs / PS-b-P4VP.....	46
3-5-2 薄膜Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NPs / PS-b-P4VP.....	47
3-5-3 結論 .....	49
第四章 總結.....	50
參考文獻.....	70

## 表目錄

表 1-1 奈米粒子的製備方法 .....	6
表 1-2 磁性物質的單磁區臨界直徑與超順磁臨界直徑 .....	14



## 圖目錄

圖 1-1 兩相鄰磁區間磁化方向變化情形 .....	9
圖 1-2 鐵磁性體的磁化曲線(H：磁場；M：磁化).....	10
圖 1-3 鐵磁性體，亞鐵磁性體及反強磁性體的離子或原子磁矩...11	
圖 1-5 磁性粒子的磁區構造 .....	13
圖 1-6 粒子大小與保磁力的關係 .....	13
圖 1-7 鐵奈米粒子之保磁力與粒徑和溫度之關係.....	15
圖 2-1 光電子發生原理示意圖 .....	32
圖 3-1 核殼結構鐵奈米粒子之 TEM 影像 .....	52
圖 3-2 鐵奈米粒子之 EDS 光譜 .....	52
圖 3-3 鐵奈米粒子之 EFTEM 影像。(a) 零損失 EFTEM 影像，(b) 鐵元素 mapping 影像，(c) 氧元素 mapping 影像 .....	53
圖 3-4 鐵奈米粒子之 EELS 光譜圖 .....	53
圖 3-5 XPS 綜觀掃描圖譜.....	54
圖 3-6 局部能量 (Fe 2p 束縛能範圍; 700eV~740eV) 掃描及 curve fitting 後之 XPS 圖譜。 .....	54
圖 3-7 局部能量 (O <sub>1s</sub> 束縛能範圍; 525eV~540eV) 掃描及curve fitting 後之XPS圖譜。 .....	55
圖 3-8 不同濺射 (sputter) 時間對 Fe 2p 訊號峰之變化 .....	56
圖 3-9 (a) 不同濺射時間對O <sub>1s</sub> 訊號峰的變化，(b) 為O (XO) 及	

O (OH) 之能量強度對不同濺射時間之比較圖。.....	57
圖 3-10 Fe <sup>(0)</sup> 及 Fe <sup>(2+,3+)</sup> 訊號峰強度面積比較。(a) Fe 2p 束縛能範圍 (700eV~740eV) 的放大及 curve fitting 後之圖譜, (b) Fe <sup>(0)</sup> 、Fe <sup>(2+,3+)</sup> 訊號峰下之面積。.....	58
圖 3-11 在室溫及低溫下量測之 M-H 曲線 (磁滯曲線) .....	59
圖 3-12 接近原點之磁滯曲線放大圖 .....	59
圖 3-13 磁化率對溫度之曲線, 量測溫度從 5 K 至 350 K, 在固定外加磁場 100 Oe 的情況下做 ZFC-FC 量測 .....	60
圖 3-14 Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NPs 加入油酸前、後之 TEM 影像, (a) 為加入油酸前, (b) 為加入後之影像 .....	61
圖 3-15 示意圖: Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NPs 因磁性導致聚集, 再加入油酸修飾, 仍以較小群聚集體存在的情形 .....	62
圖 3-16 示意圖: 適當時間後加入油酸, 可使具磁性的 Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NP 分散之情形.....	62
圖 3-17 示意圖: Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NP 的表面從 CTAB 改為油酸修飾之情形.....	62
圖 3-18 Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NP 以油酸修飾後之分散情形 .....	63
圖 3-19 示意圖: Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> 表面的 -OH 基可與 pyridine 上的孤電子對形成 dipole-dipole interaction 或 H-bonding 之情形 .....	62
圖 3-20 示意圖: 製作 3-D 或 2-D 規則排列的奈米複合材料 .....	62
圖 3-21 經染色之 PS-P4VP (P111) TEM 影像 .....	65
圖 3-22 Bulk Fe-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NPs / PS-P4VP (P111) 之 TEM 影像 (未加磁場) .....	65
圖 3-23 (a) 示意圖: 在磁性奈米複合材料中加磁場, 可幫助形成大	

面積順向性排列。(b) Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs / PS-P4VP (P111) 加磁場前後之TEM影像。.....66

圖 3-24 bulk Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs/PS-4VP之TEM影像及EDS光譜 (有加磁場)。.....64

圖 3-25 示意圖：Thin film Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs/PS-P4VP奈米複合材料之製備方法。.....67

圖 3-26 Thin film Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs / PS-P4VP之TEM影像.....68

圖 3-27 不同大小、形狀之鐵-氧化鐵奈米粒子.....69



# 第一章 序論

奈米科技是 20 世紀 80 年代末、90 年代出逐漸發展起來的新興學科領域。早在 1959 年，著名物理學家費曼先生在美國物理學會的演講 “There is plenty of room at the bottom.”，提出了隨著科技的發展，越來越往微小尺度發展，有一日可以把大英百科全書記載在金屬的針頭上。也因為他的演講，使得大家重視到研究微小化，即奈米尺度下的現象，也開啟了近代研究奈米現象的起頭。距離他提出了這麼久的今日，奈米材料所具有的特殊性質可應用於製作微型化及高功能之微電子元件、特殊活性與選擇性之觸媒、奈米複合材料、光電元件、建築材料、顏料等多方用途，因此奈米技術的開發為現今所有先進國家發展的重點科技。

## 1-1 奈米材料簡介

奈米材料泛指至少一個維度座落於奈米數量級範圍內，即介於 1~100nm 之間。除了尺寸大小的限制外，奈米材料在結構上可區分為以下三種形式：顆粒狀(代表零維材料，0D)、柱狀或線狀(代表一維材料，1D)與層狀(為二維材料，2D)。

奈米科技便是運用我們對奈米系統的了解，將原子或分子設計

組合成新的奈米結構，並以其為基本「建築磚塊」(building block)，加以製作、組裝成新的材料、元件或系統。因此，在製程的觀念上，奈米科技屬於「由小作大」(bottom up)，與半導體產業透過光罩、微影、蝕刻等「由大縮小」(top down)的製程相當不同<sup>(1)</sup>。

奈米科技涵蓋的領域甚廣，從基礎科學橫跨至應用科學，包括物理、化學、材料、光電、生物及醫藥等，在產業方面，奈米科技已經被公認為 21 世紀最重要的產業之一。奈米技術會令人類那麼趨之若鶩，主要是因為在小型化以後，隨著粒徑的縮小，所呈現之體積效應、表面效應、及內外交互作用力將使得奈米粒子具有異於塊狀材料之諸多物理性質及化學性質。奈米材料與塊狀材料(bulk material)之差異可發生於熔點、沸點、光學性質、擴散能力、機械性質、導電性、比熱、磁性等物理性質之改變。但是因為這一個領域的特性跟人類有史以來的科學發展有著截然不同的看法，所以到今日，尚無法完全的了解在這一個尺度下的所有現象，有人稱這個尺度下的物理現象為介觀物理。雖仍有許多效應及現象待去發現、研究，而在這裡僅以目前已知奈米尺度下觀察到之現象作了一些歸納<sup>(2)</sup>。

材料微小化後所獲得的效應分下列幾種：

一、量子限域效應 (quantum confinement effect)：

Kubo 理論，量子中費米 (Fermi) 表面附近的電子能階產生離散

的現象，即電子能階從準連續變成不連續的狀態。

## 二、量子尺寸效應：

能階量子化，即能隙變寬。

## 三、小尺寸效應：

當尺寸接近或小於光波波長，或 de Broglie 波長 ( $\lambda = \frac{h}{mv}$ ) 時，會產生光的性質變化，如光吸收增加、光反射下降、紅位移 (red shift)、藍位移 (blue shift)，以及磁性質的變化。

## 四、表面效應：

奈米粒子的表面原子數與總原子數的比隨著奈米粒子尺寸的減小而大幅的增加，因而使的表面位能增加。

## 五、量子穿隧效應與巨觀量子穿隧效應：

材料由巨觀下的鐵磁性，轉變為微小化後的超順磁性粒子。

## 六、量子干涉效應 (quantum interference effect)：

電子被限制在奈米空間的界限下，一般的能帶理論不再適用。

## 七、單電子或少電子效應之庫倫阻塞 (Coulomb blockade for single or few electron effect)：

歐姆定律不適用於奈米結構材料。

## 1-2 奈米微粒簡介

奈米微粒一般是指尺寸在1~100nm 間之粒子，其顆粒尺寸小於一般機械研磨可得到之最小粒徑(1~100 $\mu\text{m}$ )，所以又稱為超微粒子。當顆粒尺寸逐漸降低到某一個限度時，比表面積變大，表面原子數、表面能和、表面張力隨粒徑的下降急遽增加，由於粒子之表面效應、體積效應與內外交相互作用力使得其物理與化學性質與塊狀材料有著顯著之差異<sup>(1)</sup>。以下分別敘述之：

### 1-2-1 表面效應(surface area effect)

當尺寸遞減至一定程度時，暴露於表層的原子數相對於粒子總原子數的比例大為增加，相較於內部原子，表面的原子配位數較小，化學鍵屬不飽和狀態，所以能量較大，也使得化學性遠大於塊狀材料(bulk materials)。許多性質與裸露於表面的原子數目相關，如低燒結溫度、觸媒活性、低熱膨脹性、光感性等。晶體表面缺陷(surface defect)則來自於激發時陷入(trapped)的電子或電洞，其影響光學性質甚巨，所以提升表面品質，可有效改善材料的量子效率<sup>(3)</sup>。

### 1-2-2 體積效應

當粒子很大時，可視為由無限多個原子組成，但粒子小至由數千個原子組成時，則有些物性會有所改變，此種由體積小所產生的變化

稱之為粒子體積效應<sup>(4)</sup>。粒子體積效應所導致的物性改變可發生於磁性性質、電學性質、光學性質及化學鍵性質等方面。其中光學性質的改變有：奈米粒子之粒徑小於光的波長時，光反射率下降，成為光吸收體。粒徑越小，其紫外光可見光(UV-Vis)光譜中所對應之吸收峰將往短波長之方向位移，而呈現所謂藍位移(blue shift)現象。奈米粒子之粒徑遠小於光波長，且表面原子的不安定性與入射光產生複雜的交互作用，而產生磷光、螢光、拉曼散射等。

### 1-2-3 交互作用力

奈米粒子所呈現之內外交互作用力方面，由於奈米粒子的表面與內部距離極短，除粒子內層原子與外層原子互相影響外，粒子間的交互作用不僅發生在表面，更擴及至粒子的內部。雖然表面或界面的特有現象大幅影響粒子的特性，但實際上對於奈米粒子所做的分析與檢測乃是對於整個奈米粉體，所以仍須注意粒子間的相互作用對粒子特性所造成的影響<sup>(5)</sup>。

### 1-2-4 奈米微粒之製備方法

奈米粒子的製備方法大致分為細分化法(breaking-down process)及生長法(building-up process)，亦稱物理法及化學法。細分化法(物理法)製程前後的化學組成沒有改變，類似以機械力將固體微細化。生長法

(化學法)是從離子、原子、分子，以核生成、成長兩過程作成粒子，此法可經由控制粒子之生成條件而控制粒徑分佈與粒子型態，亦可合成核殼粒子等多層結構粒子。二者的製備方式各有利弊及特殊適用範圍，一般常見之製備方法如表 1-1 所示<sup>(3-4)</sup>。

表 1-1 奈米粒子的製備方法

物理法	化學法
粉碎法	沈澱法
濺鍍法	加水分解法
鹽析結晶法	氧化還原法
電弧放電法	雷射合成法
流動油面上真空蒸發法	水熱/溶劑熱合成法
氣相蒸發法	噴霧法
(a)電阻加熱	溶劑凝膠法
(b)高週波感應加熱	冷凍乾燥法
(c)電漿噴注加熱	化學氣相沈積法
(d)電子束加熱	電化學法
(e)雷射束加熱	聲波化學法
	放射/光化學法
	雷射剝削法

### 1-3 磁性奈米微粒

磁性材料一直以來都受到廣泛的應用，如：磁性記憶材料、冷凍系統、磁流體、催化等。由於磁性粒子具有獨特的磁性質，自從1970年代中期，開始被廣泛應用生物科學以及醫療技術上。磁性粒子有可由外加磁場吸引而移動的特性，可被用來做為藥物導向、生化分離等工作<sup>(1)</sup>。

生醫領域的發展越來越受到全球的矚目，疾病的診斷治療也從以往的巨觀現象觀察進入到微觀世界。在侵入性醫療治劑所應用的材料尺寸，在考量其活體分佈，微小至10 奈米的尺寸是較為理想的。在這方面的應用有三個重要考慮因素，分別是水溶性、穩定性及生物相容性。因此磁性奈米粒子的製備方式和表面修飾，將扮演著關鍵的角色。新穎的、不同性質的磁性奈米粒子當前也不斷地被製備出來，包括鎳(Ni)及鈷(Co)奈米粒子；氧化鐵奈米粒子，其中以 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 較為常見；另外還有複合型的奈米粒子，例如FePt、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等。但當中，在生醫方面應用較為廣泛的則是氧化鐵奈米粒子，因為其高順磁性、低毒性和生物相容性等方面的發展已達成熟階段，目前發展較為突出的研究有磁共振造影(Magnetic Resonance Imaging)、磁分離純化技術、藥物導向治療(Drug Target Delivery)等。磁性奈米粒子的超順磁性質在生醫領域提供了相當有價

值和廣泛性的技術應用。針對不同的應用層面，在磁性奈米粒子種類上的選擇及需求各有差異，然而在生醫的應用上必須考慮生物相容性和穩定性，但未必所有的磁性奈米粒子都能符合其條件，而往往可經由表面修飾來達到不同的應用目的，因此對於磁性奈米粒子的表面修飾是一值得研究的領域，目前這方面的研究多以生物相容性的高分子化合物包覆在磁性奈米粒子外層為主，但缺點之一是增加了整體的粒徑尺度，而影響其應用性<sup>(6)</sup>。

在生醫領域以外，磁性奈米粒子的各種性質漸漸被研究並發掘，而有相當多元化的應用。磁性奈米粒子將在未來將扮演一個重要的角色，並且在醫學方面提供許多嶄新的技術應用，甚至是突破性的發展。最近，也有很多學者紛紛研究出新的磁性奈米材料，如Sun<sup>(7)</sup>利用熱分解的方法，將兩種金屬的起始物同時參與反應，可得到具有雙種金屬的磁性奈米粒子 $MFe_2O_4$  ( $M=Fe, Co, Mn$ )，並且可以藉由條件的調控，可得到調整粒子尺寸的目的。另外，Sun<sup>(8)</sup>也成功地合成出FePt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的核/殼層結構的雙金屬磁性奈米粒子，而且有趣的是，藉由調控殼層的厚度，可改變整個雙金屬粒子的磁性。

### 1-3-1 磁性理論簡介

物質磁性的來源，是由電子繞行原子核的軌道運動(orbital

motion)，和電子本身的自旋運動(spinning motion)所貢獻而來。由於在同一軌道的成對電子(自轉方向相反)軌道運動相反，導致它們的軌道角動量、自轉角動量彼此互相抵消，故無法產生磁矩，換言之，一原子或離子要有磁矩，必須有不完全填滿的電子，例如：鐵族元素的3d電子或稀土類元素的4f電子等，其內部原子或離子均有不完全填滿的電子<sup>(9)</sup>。

在一般強磁性材料內部，磁性體為降低晶格能，使離子磁矩耦合而電子自旋方向平行排列成小區域，此小區域稱為磁區(magnetic domain)。無外加磁場時，各磁區的磁矩向各方向分佈，物質全體的磁矩為零。磁區間的交界稱為磁壁(domain wall)。如對鐵磁性物體施加外部磁場時，起先因磁壁的移動，最後因磁區的旋轉而增大磁區，全體在磁場方向磁化，如圖1-1 所示。

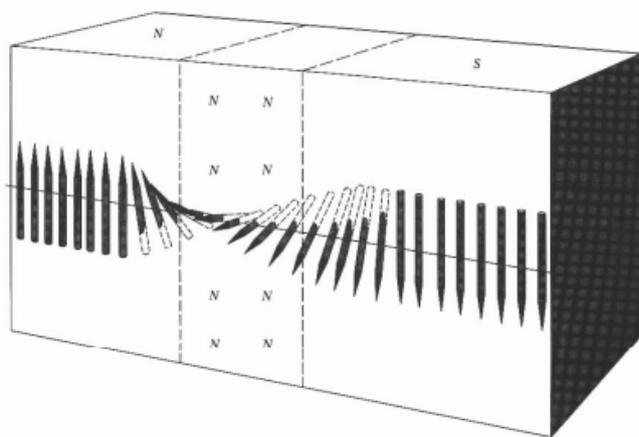


圖1-1 兩相鄰磁區間磁化方向變化情形

從磁學的觀點來看，物質有順磁性(paramagnetic)、反磁性(diamagnetic)、鐵磁性(ferromagnetic)和亞鐵磁性(ferrimagnetic)。其中鐵磁性及亞鐵磁性物質最受到矚目，因為他們具有自發性磁化(spontaneous magnetization)的特性。測量鐵磁性物質對外加磁場的反應可得到如圖1-2 所示的磁滯曲線(magnetic hysteresis loop)。從磁化  $M$  為0 的狀態增大到磁場  $H$  的話，延曲線OAB(初期磁化曲線)磁化，在B 達到飽和(磁飽和)。從B 的狀態減少  $H$  而成0 時，也有OC 的磁化殘留，此稱殘留磁化(residual magnetization) $M_r$ 。若進一步反向增大  $H$ ，磁化會隨曲線CDE 變化，在E 達飽和。施加逆向磁場時， $M$  為0 的D 點磁場強度  $H_c$  稱為保磁力(coercive force)。逆向磁場  $H$  持續增加，使得磁化  $M$  也在反方向增加，最後達到負飽和磁化。假設磁場換為正向，則磁化延FGC 變化，封閉圈CDEFGC即為磁滯曲線。

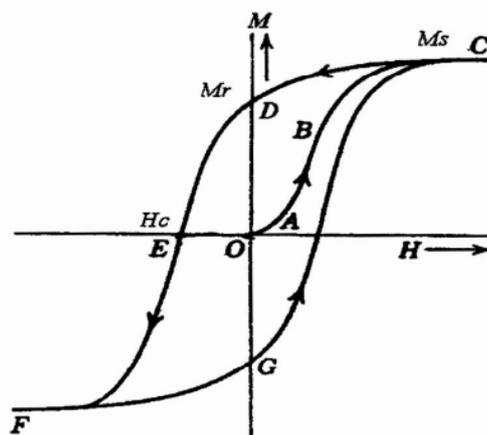


圖1-2 鐵磁性體的磁化曲線(H：磁場；M：磁化)

亞鐵磁性體的磁特性與上述鐵磁性體差不多，圖1-3 比較鐵磁性體、亞鐵磁性體、反強磁性體的磁矩配列。鐵磁性體中，磁矩平行排列，例如鐵、鈷、鎳及其合金。亞鐵磁性體代表例有鐵氧磁體 (ferrite,  $MO \cdot Fe_2O_3$ )。鐵氧磁體由兩個相貫入的副格子組成，在個別的副格子內，離子的磁矩平行排列，呈鐵磁性，兩個副格子間的離子成逆平行。例如在 $Fe_3O_4$ ，氧四面體位置的 $Fe^{3+}$ 離子磁矩 $M_A$  相平行；在氧八面體位置的 $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ 離子的磁矩 $M_B$  也相平行，在兩副格子間成逆平行，淨值成為 $M_B - M_A$  ( $=Fe^{2+}$ 離子份)的亞鐵磁矩。當 $M_B = M_A$ 時，兩個成逆平行的是反鐵磁性體， $Cr_2O_3$  為其中一例。

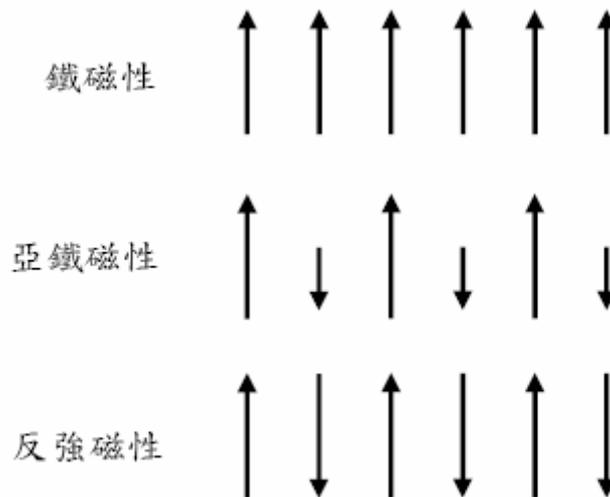


圖1-3 鐵磁性體，亞鐵磁性體及反強磁性體的離子或原子磁矩

強磁性體（鐵磁性體及亞鐵磁性體）大異於順磁性體之處有 (a) 磁化的大小甚大；(b)磁場與磁化的關係不成線性，在較低磁場飽和；

(c)磁化曲線呈磁滯。磁性材料的特色在導磁係數 $\mu$ 、磁化率 $\kappa$ 、殘留磁化率 $M_r$ 、保磁力 $H_c$  的大小。 $H_c$  小的材料為軟磁性材料； $H_c$  和 $M_r$  大的稱為硬磁性材料。

### 1-3-2 奈米粒子之磁學性質與應用

奈米粒子的小尺寸效應使得奈米微粒具有不同於塊材晶粒所具備的磁特性，奈米尺寸效應、量子尺寸效應、表面效粒子的主要之特性可歸納如下：

#### (1)超順磁性：

粒子的磁性質會受到粒子的大小、形狀及結晶構造所影響。圖1-5 顯示磁性體的磁區構造，隨著磁性體直徑而改變。大粒子形成多磁區結構；粒徑減小，形成單磁區結構；粒子再更小小到一臨界值時，會進入超順磁(superparamagnetism)狀態，如圖1-6 所示。超順磁性常見於強磁性體，反強磁性體超微粒子的集合體，超順磁性在較弱磁場易呈飽和，且無磁滯和殘留磁化<sup>(3)</sup>。在小尺寸下各異向性能減少至可與熱轉動能相比擬時，原子磁陀間不再相互作用，磁化方向就不再固定於一個易磁化方向，易磁化方向會做不規律變化，結果導致超順磁性的出現。不同的磁性材料，其單磁區的臨界半徑 $D_p$  與超順磁區的臨界半徑 $D_{sp}$  也有所不同。表1-2<sup>(3),(10)</sup> 為各磁性物質的單磁區臨界半徑與超順磁臨界半徑。由於超順磁性的特質，於生物體內超順磁性可

避免於未加磁場時粒子的聚集，在學術研究中以磁場做導向於生物體之藥物釋放的研究，廣為被討論。

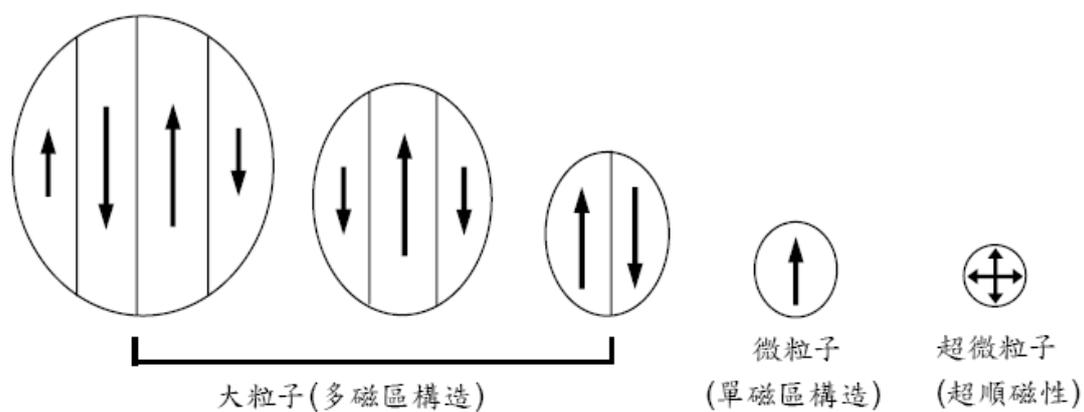


圖1-5 磁性粒子的磁區構造<sup>(3)</sup>

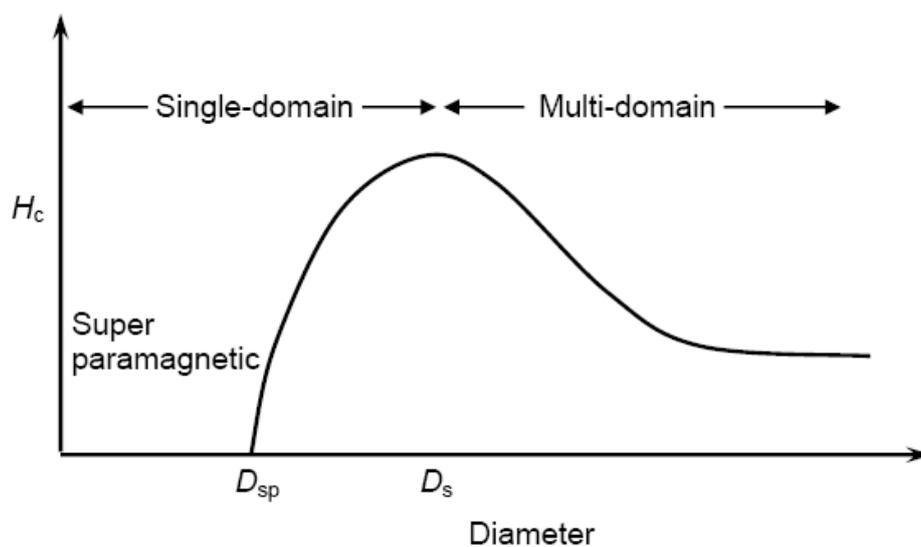


圖1-6 粒子大小與保磁力的關係<sup>(10)</sup>

表 1-2 磁性物質的單磁區臨界直徑與超順磁臨界直徑<sup>(3),(10)</sup>

Material	D <sub>s</sub> (nm)	D <sub>sp</sub> (nm)
Fe	14	1.5
Co	70	2.5
Ni	55	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	128	5
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	166	

D<sub>s</sub>：單磁區臨界直徑

D<sub>sp</sub>：超順磁臨界直徑

## (2)保磁力

奈米尺寸高於超順磁臨界尺寸時，通常會呈現高保磁力Hc。如圖1-7的例子:研究發現16 nm以上的Fe奈米粒子，其飽和磁化強度 Ms 隨著粒徑的減小而下降，但保磁力卻顯著的增加<sup>(11)</sup>。如5.5 K時的保磁力為 $16 \times 10^5 / (4\pi) \text{ A/m}$ ;室溫下的保磁力在  $1 \times 10^6 / (4\pi) \text{ A/m}$ ，一般的鐵金屬塊材通常低於 $1000 / (4\pi) \text{ A/m}$ 。這是因為每一個單磁區的奈米粒子實際上成為一個永久磁鐵，若要使這個磁鐵去掉磁性，必須使每個粒子整體的磁矩反轉，這需要很大的反向磁場，即具有高的保磁力<sup>(1)(12)</sup>。在具備非常小的保磁力的同時，超順磁性也相對存在，若欲製備理想的磁性奈米粒子，必須能控制成適當的尺寸，以方便運用在透過磁場之生醫檢測及治療上。

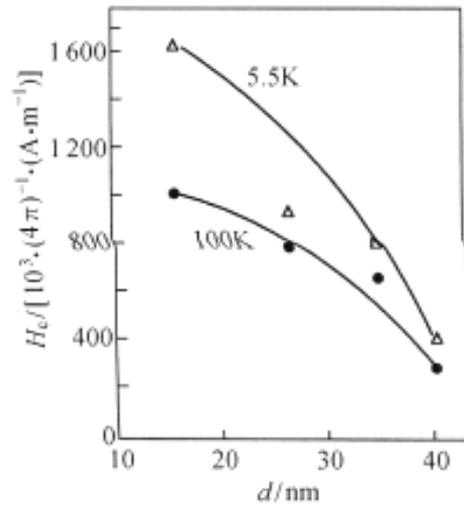


圖1-7 鐵奈米粒子之保磁力與粒徑和溫度之關係

### (3)居禮溫度

由於小尺寸效應和表面效應的影響，導致奈米粒子的磁性變化，因此具有較低的居禮溫度<sup>(1)</sup>。

磁性奈米粒子表面以活性炭部位結合藥物的創新法，目前正應用在抗癌藥物的設計上，例如：將抗癌藥物結合到含有鐵、鈷、鎳奈米粒子的承載系統，再利用磁性將藥物導引到腫瘤部位<sup>(13)</sup>。

磁振造影(Magnetic Resonance Imaging, MRI)，是繼斷層掃描及超音波等又一新的影像診斷方法，不具侵襲性，也不會產生游離輻射，MRI之成像原理，是依據核磁共振基本原理，利用外界儀器改變體內氫原子的旋轉排列方向，此時原子核會釋放吸收的能量，能量激發後會放出電磁波信號，再經由電腦分析組合成影像，就是一般看

到的 MRI 影像。MRI 的另一個重要發展方向即為顯影劑之開發，其中尤以超順磁性顯影劑發展最為突出，其磁性僅存在於外界具有磁場時，外界磁場消失時即不具有磁性，使顯影劑粒子不會產生聚集，因而降低顯影劑本身之偽訊號產生，並增加造影之準確性以及靈敏度。隨著這些顯影劑中氧化鐵的顆粒於奈米級尺寸以下，具有奈米粒子之特性，且隨其顆粒大小不同，具有不同的物理化學及藥物動力學性質，適用於不同器官及組織，因而在臨床上的應用也有所不同。

超順磁性氧化鐵顯影劑可依其使用方法及顆粒大小不同而有所應用：體內血液中 30 nm 至 5 $\mu$ m 大小之粒子會被網狀內皮系統（reticuloendothelial system, RES）視為異物而清除，因此顯影劑分子隨著血流移動至帶有網狀內皮系統之組織器官附近時，藉由內皮細胞之巨噬作用(Phagocytosis)進入，因此特別適用於具有網狀內皮系統之器官及組織。其中若顆粒較小，於血管間通透容易擴散快，則適用於淋巴結造影，加上其存在血液之半衰期長，一般可維持六小時而利於血管攝影。另外一種單晶體氧化鐵奈米粒子，其顆粒約為 10 nm 或更小，極容易於細胞間通透移動，適用於帶有特定分子之細胞組織之造影<sup>(14)</sup>，但技術仍屬於實驗研發階段，其應用將會擴大造影診斷範圍，提高準確度及可靠性，並可能透過造影了解體內特定分子之代謝途徑，輔助治療，將為造影診斷醫學帶入另一境界<sup>(1),(15)</sup>。

#### 1-4 奈米微粒/塊式高分子 (Block-copolymer) 複合材料

藉由分子設計的理念，人們依其需要的不同特性，將兩種以上特性的高分子材料結合在同一條高分子中，即形成了塊式高分子材料。因為塊式高分子材料中所含兩種以上不同特性的高分子鏈段之間是互相以共價鍵連結的，所以塊式高分子材料無論是在固態、熱熔態或是在溶劑中而形成微胞 (micelle) 溶液，皆會自身組織 (self-assembled) 而產生極微小的奈米級相分離結構 (phase-separated) <sup>(16-19)</sup>，而此奈米級微結構具有週期之規則性，其結構之週期大小約在 10~100 奈米之間，目前已被廣泛的在學術上研究與在工業上應用。

近年來，許多國內外研究單位皆積極研究塊式高分子微胞系統、塊材應用與薄膜的發展，目前已有許多研究團隊將塊式高分子應用在乳化、表面改質與奈米微粒合成，增加產業之競爭力。另一方面，塊式高分子塊材之奈米級週期排列做成光子晶體 (Photonic Crystal) <sup>(20)</sup> 並研究其光學效應。此外，利用塊式高分子薄膜做為奈米光罩 (nano-mask) <sup>(21-22)</sup>，應用在奈米級微影製程 (lithography) <sup>(21-22)</sup> 上等製程技術已被成熟發展出來。另外，亦有研究團隊利用塊式高分子薄膜做為奈米模版 (nano-template) <sup>(23-24)</sup>，製備無機奈米金屬 (metal) <sup>(21-22)</sup>、金屬氧化物 (metal oxide)、奈米量子點 (quantum dots) 陣列 (arrays) 以發展新世代光電元件之應用。

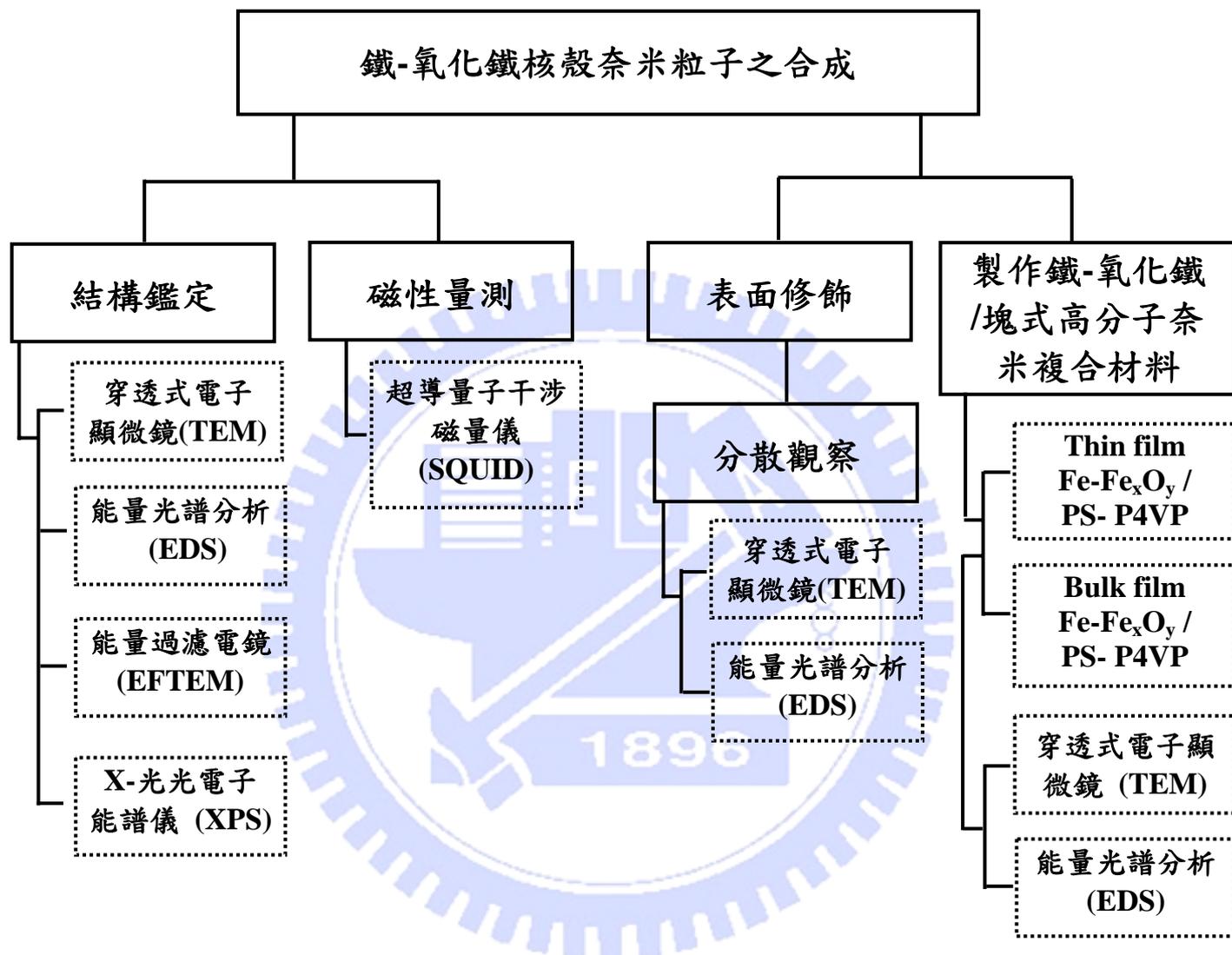
此外，塊式高分子微胞與磁性奈米粒子的結合也是一個有趣的  
主題。由於磁偶極 (Magnetic Dipole) 的關係，磁性奈米粒子相當容  
易聚集，而Frederic S. Diana在 2003 年提出在PS-P2VP微胞中合成鈷  
(Co) 奈米粒子，能夠避免聚集的問題<sup>(25)</sup>。一般而言，在合成上塊  
式高分子微胞能夠控制奈米粒子的尺寸分佈 (Size distribution)，並能  
夠發揮安定的作用 (Stabilizer)。另外，利用塊式高分子薄膜做為奈  
米模版，可製備出鈷的奈米點陣列<sup>(26)</sup>。氧化鐵( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )的二維奈米點結  
構也能夠以PS-PVP微胞做為模版，經氧氣電漿( $\text{O}_2$ -Plasma)處理後成  
功製備出<sup>(27)</sup>。由此可知，塊式高分子材料在未來產業的應用與發展將  
具有一定程度的影響力與潛力。

## 1-5 研究動機與目的

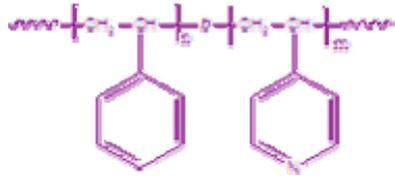
希望藉由本論文的研究可合成具有較強磁特性且穩定之鐵-氧化鐵核殼奈米微粒，並確認此奈米微粒之結構、組成、及其磁特性。此外，將合成好之鐵-氧化鐵奈米粒子與實驗室現有之技術結合，如奈米粒子之表面改質、與高分子結合技術等，藉由本論文之研究可對此奈米微粒之表面特性有所瞭解，進而發展出適合此奈米微粒之表面修飾與分散技術，並希望可以結合本實驗室既有之自組裝塊式高分子奈米複合材料技術，觀察此奈米粒子與塊式高分子結合形成奈米複合材料，並觀察其微結構特性與分散情形，最後，探討磁場對此奈米複合材料製備與其自組裝特性之影響。

## 第二章 實驗

### 2-1 實驗架構







(1) P3199

PDI :  $M_w/M_n = 1.07$  ◦

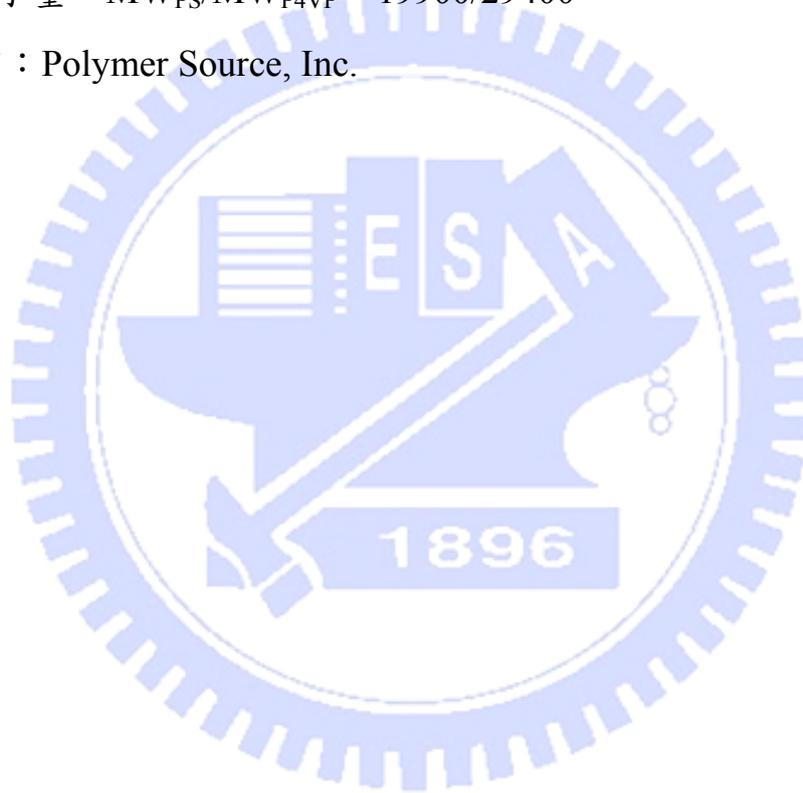
分子量 :  $MW_{PS}/MW_{P4VP} = 557000/75000$  ◦

(2) P111

PDI :  $M_w/M_n = 1.15$

分子量 :  $MW_{PS}/MW_{P4VP} = 19900/29400$

製造商 : Polymer Source, Inc.



## 2-3 實驗方法

### 2-3-1 鐵-氧化鐵奈米核殼粒子之合成

#### (一) 實驗步驟：

##### 1. 配置逆微胞 (reversed micelle) 系統溶液：

取 1.8 g CTAB、1.5 g Butanol 及 6.6g Octane 置於樣本瓶中，放入磁石均勻攪拌。

##### 2. 取 0.107g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 至雙頸瓶中，維持氫氣氣氛下，加入 0.72 ml 去離子水，以磁石均勻攪拌。

##### 3. 在步驟 2 之雙頸瓶中加入步驟 1 配置之溶液均勻地攪拌。

##### 4. 配置還原劑逆微胞溶液：

取 1.8 g CTAB、1.5 g Butanol 及 6.6g Octane 置於樣本瓶中，放入磁石攪拌數分鐘，再加入 0.054g  $\text{NaBH}_4$  及 0.72 ml 去離子水的水溶液，均勻攪拌至此混合溶液呈透明液體。

##### 5. 待步驟 3 之混合溶液呈透明溶液時，加入步驟 4 配置的還原劑逆微胞溶液。

##### 6. 維持氫氣氣氛下，攪拌 1 小時後取出，再以 2000 rpm 離心，倒掉上層透明溶液，取下沈的黑色沈澱物。

##### 7. 50 ml 三氯甲烷/甲醇混合溶液中加入步驟 6 之產物，即為除去多餘的界面活性劑與反應物，攪拌 20 分鐘後離心，取沈澱物。

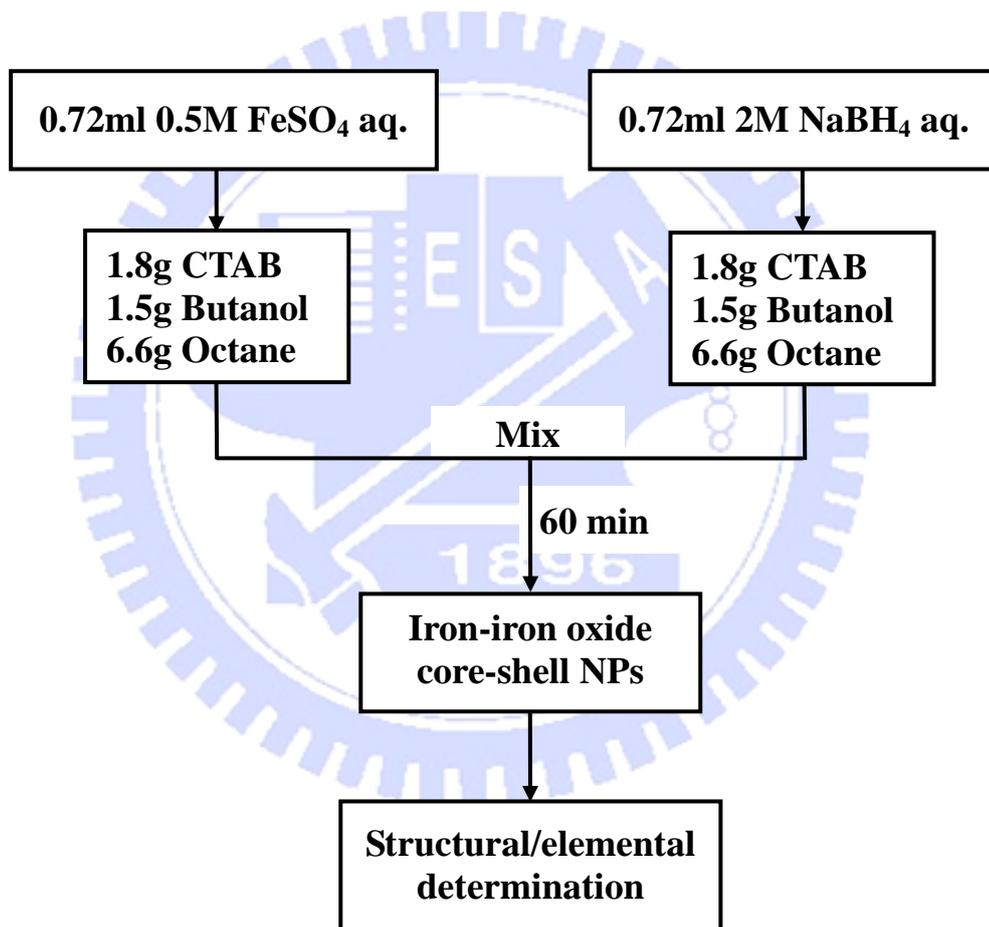
##### 8. 重複步驟 7 數次，收集沈澱物至樣本瓶中，加入甲醇以超音

波震盪器震約 5 分鐘，再以磁鐵貼著樣本瓶的外壁，倒掉瓶內溶液，重複洗數次。

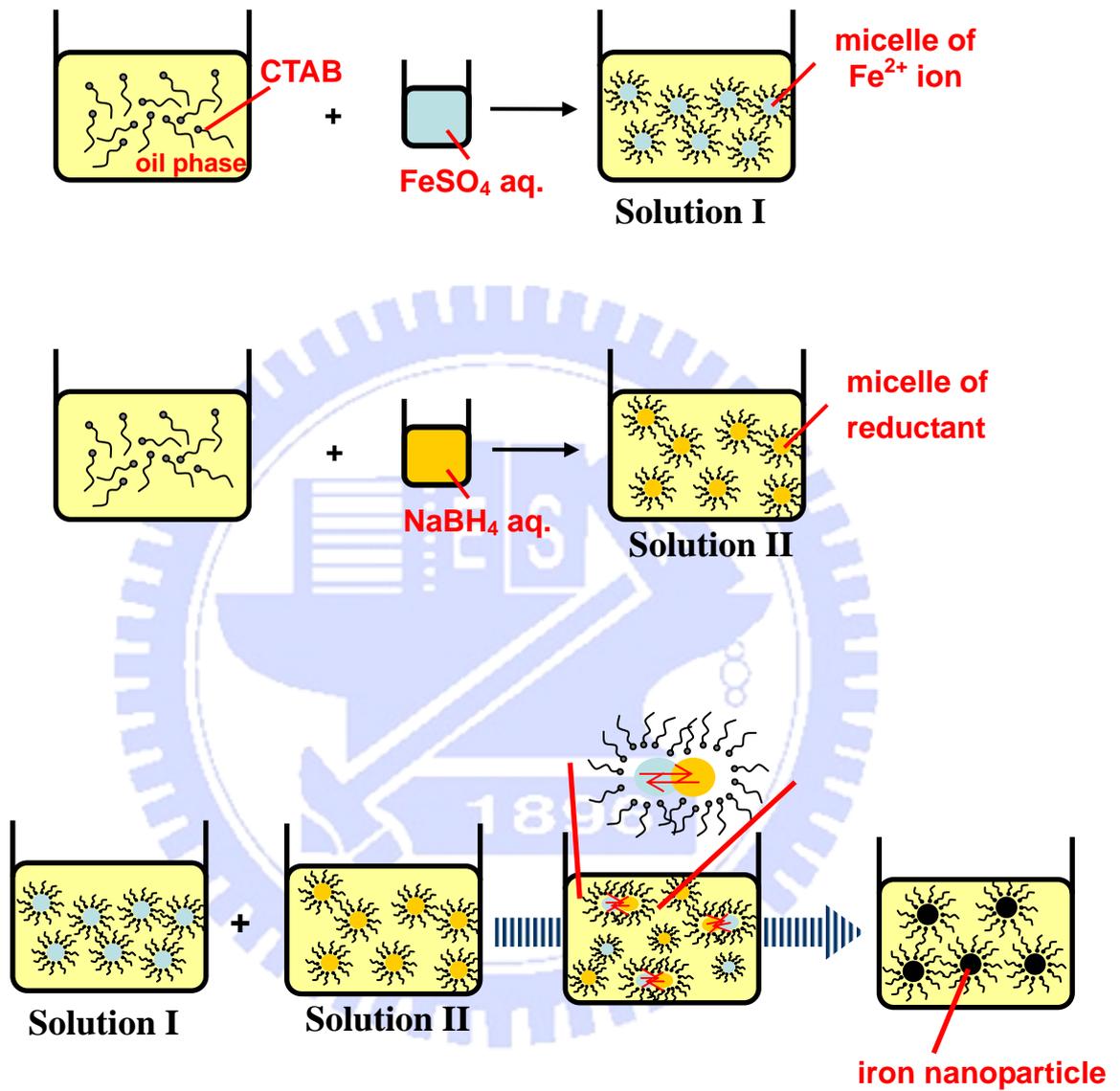
9. 將被磁鐵吸引下來的黑色固體以真空乾燥烘箱把溶劑抽乾。

10. 取出抽乾之樣品，再作相關之鑑定分析。

(二) 實驗流程圖：



(三) 逆微胞系統合成奈米粒子之示意圖：

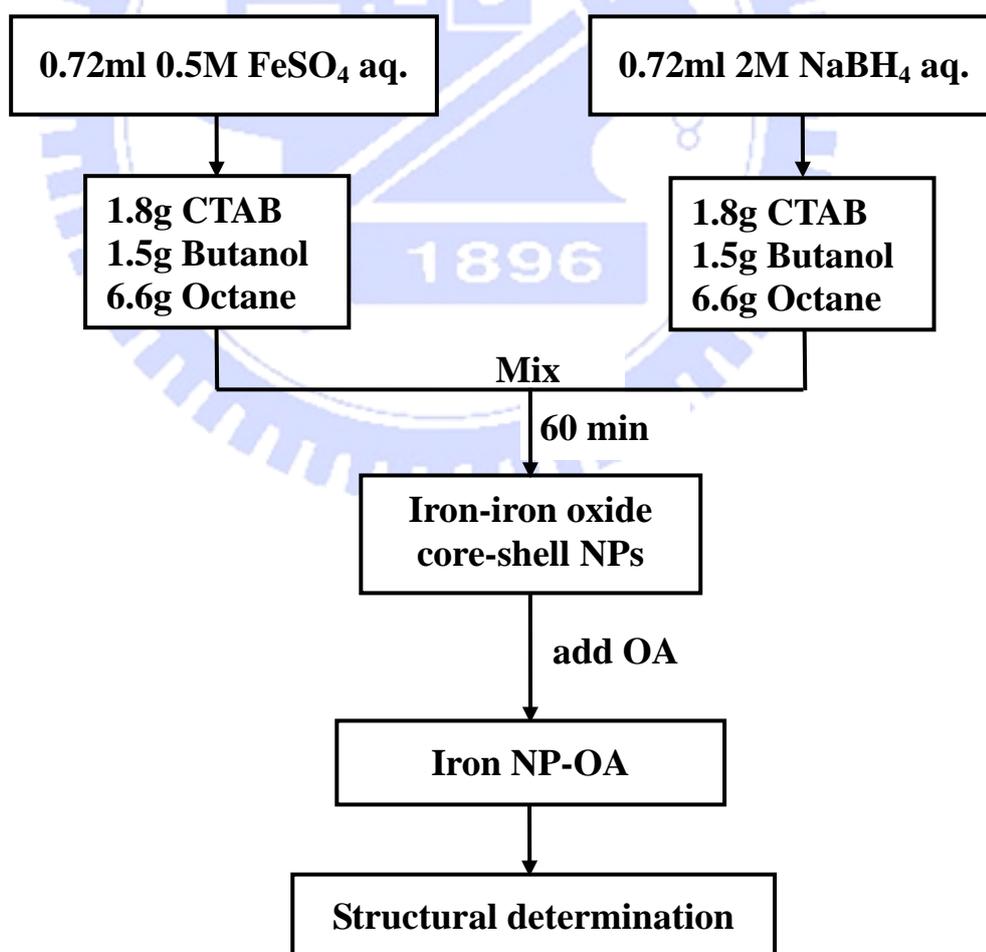


## 2-3-2 表面修飾

(一) 以油酸 (Oleic acid) 做表面修飾之實驗步驟：

1. 同 2-3-1 之步驟 1~5。
2. 將前一步驟所得之溶液，經 15 分鐘攪拌後，加入 3 ml 油酸。
3. 維持氫氣氣氛下，攪拌 2 小時後取出，再以 2000 rpm 離心，  
倒掉上層溶液，取下沈的黑色沈澱物。
4. 重複 2-3-1 之步驟 7~10。

(二) 實驗流程圖：

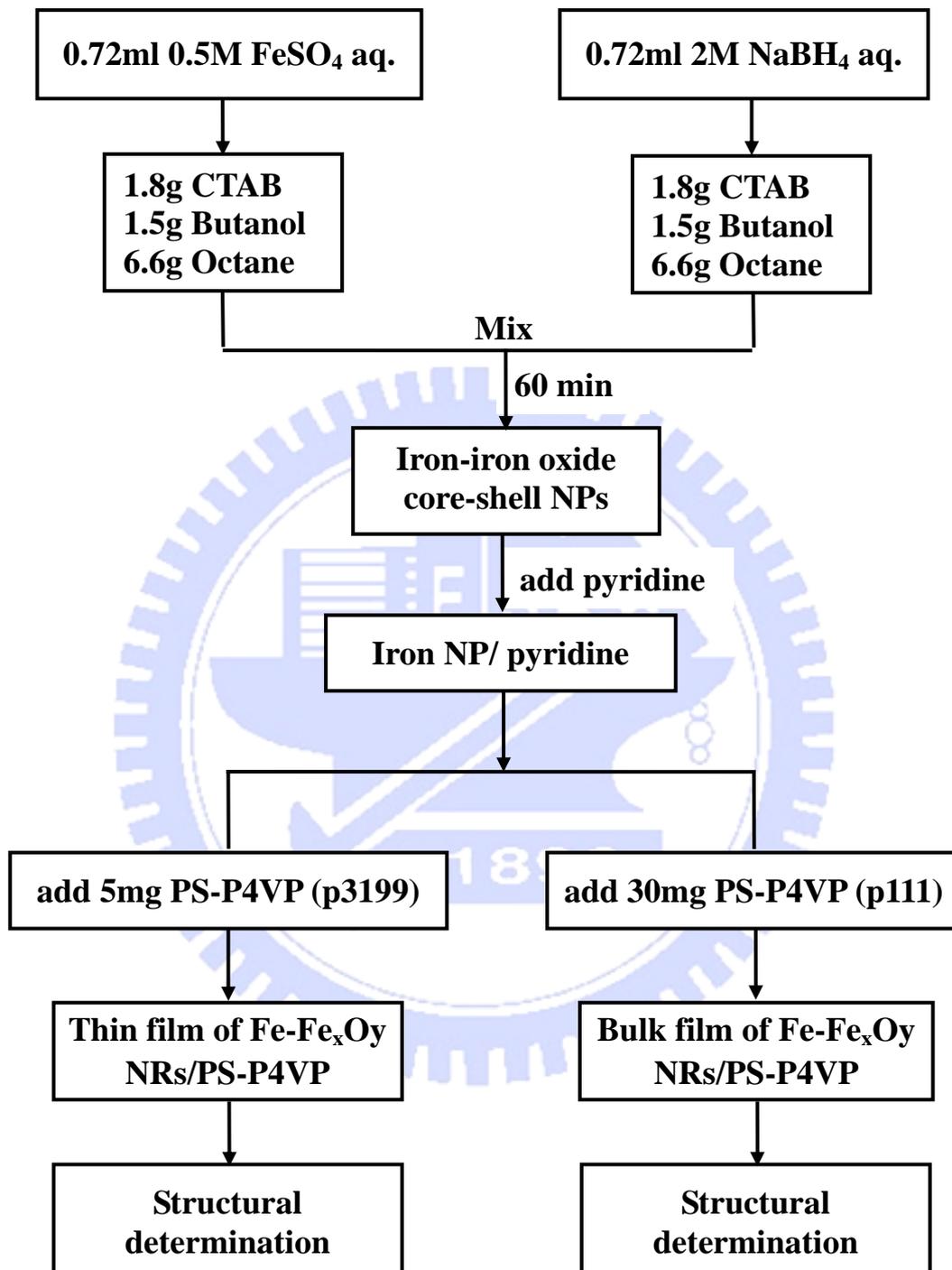


### 2-3-3 製備Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>NPs/PS-b-P4VP奈米複合材料

#### (一) 實驗步驟：

1. 取 5mg 經過 2-3-1 步驟 1~9 得到之樣品，加至 3 ml 吡啶 (Pyridine)溶液中。
2. 以超音波震盪器震 5 小時後，以 3000 rpm 離心 10 分鐘，取上層黑色溶液。
3. 再加入 3ml 吡啶做稀釋，震 30 分鐘。
4. 以 3000 rpm 離心 10 分鐘，取上層黑色透明溶液。
5. 取 1 ml 步驟 4 溶液，加入 5 mg 雙塊式高分子 PS-P4VP (P3199)，以超音波震盪器震 10 小時，並溫度維持在 60°C。
6. 另取 1 ml 步驟 4 溶液，加入 30 mg 雙塊式高分子 PS-P4VP (P111)，以超音波震盪器震 10 小時，並溫度維持在 60°C。
7. 步驟 5 之樣品放入真空乾燥烘箱中，以常溫抽真空 12 小時，再慢慢升溫至 150°C。
8. 步驟 6 之樣品放入真空乾燥烘箱中，以常溫抽真空 12 小時，再慢慢升溫至 150°C。
9. 取出步驟 7 樣品，加入 1 ml 甲苯，以超音波震盪器震 1 小時後，滴到鍍碳銅網上，作 TEM 鑑定。
10. 取出步驟 8 樣品，取一部份膜進行超薄切片後，作 TEM 鑑定。

(二) 實驗流程圖：



## 2-4 儀器分析

### 2-4-1 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy, TEM)

本實驗共利用三台穿透式電子顯微鏡，分別為 (1) Hitach公司製造之H-600 (交大材料系)；(2) JOEL公司製造之JEM-2010 (交大奈米科技中心)；(3) JOEL公司製造之JEM-2100F (交大奈米科技中心)。在此簡單介紹這三台TEM及其用途：(1) H-600 TEM為傳統式電子顯微鏡，電子束由機台頂端的熱鎢絲中射出，經過電子聚焦透鏡後產生近似平行之電子束穿透樣品(此樣品厚度必須小於 100nm)，再透過電子物鏡及投影透鏡將電子束投影至螢光屏上，形成影像，最高加速電壓為 100KV。在本研究中，此台儀器主要用來觀察鐵奈米粒子與塊式高分子結合的微結構。(2) JEM-2010 為高解析度電子顯微鏡 (High resolution TEM, HRTEM)，以單晶六硼化鎳 (LaB<sub>6</sub>) 燈絲發射電子束，最高加速電壓為 200KV，用來觀察所合成之奈米粒子的形貌與結構。此儀器附有EDS (Energy Dispersive Spectrum, 能量分散式光譜儀) 功能，EDS是利用固態X-ray檢測器所檢測信號電壓大小來判斷入射X-ray 的能量，將電子束縮成點狀作 EDS 點分析，可進行材料微區元素成分分析，因此用來初步鑑定奈米粒子的元素組成。(3) JEM-2100F為場發射穿透式電子顯微鏡(Field Emission TEM, FETEM)，以ZrO/W (100) schottky type (場發射式)為電子源，

利用非常尖的鎢絲在強大的電場中，使電子克服電位能壁達到量子穿遂效應 (Quantum Tunneling Effect)。此儀器還有Gatan Image Filter (GIF)系統，可做電子能量損失光譜(electron energy loss spectrum, EELS)分析。當入射電子撞擊試片時，有一部分會產生彈性散射電子 (elastic scattering)，另一部份則為非彈性散射電子 (inelastic scattering)，後者導致電子能量損失，藉由電子能損分析器，收集非彈性散射電子，獲得電子能損譜 (EELS)，從此可進一步了解材料的元素種類，也可得知元素化學鍵結狀態的訊息。另外，此儀器可透過能量過濾穿透式電子顯微鏡 (energy filtered TEM, EFTEM) 技術，來選擇不同能損的電子成像，以得到材料內部成份分佈與鍵結影像 (mapping) <sup>(28)</sup>。

製備 TEM 試片方法如下：

(1) Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs樣品：取幾毫克實驗方法 2-3-1 之產物至甲醇溶液中，以超音波震盪器震 20 分鐘，再將此溶液滴在 400mesh鍍碳銅網上。

(2) Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NP / OA樣品：取幾毫克實驗方法 2-3-2 之產物至甲醇溶液中，以超音波震盪器震 20 分鐘，再將此溶液滴在 400mesh鍍碳銅網上。

(3) Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> /PS-P4VP 薄膜樣品：將在實驗方法 2-3-3 之

Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/PS-P4VP thin film 樣品上，加入 1 ml 甲苯，以超音波震盪器震 1 小時後，滴到 400mesh 鍍碳銅網上。

(4) Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/PS-P4VP 塊才樣品：將把實驗方法 2-3-3 之 Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/PS-P4VP bulk film 樣品，取一部份膜後以超薄切片機進行切片，再把切片樣品撈到 400mesh 鍍碳銅網上。

上述 TEM 樣品製備完成後，皆置入真空烘箱中，在室溫下揮發溶劑，再進行 TEM 分析。

#### 2-4-2 X-光光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

XPS 之基本原理為：當 X 光光束照射材料表面時，若此 X-光能量大於材料內層 Z 軌域電子束縛能 ( $E_Z$ )，則 Z 電子可被游離成為自由電子，此即是光電子，這些光電子的能量會因其化學元素及鍵結狀態不同而改變，量測光電子的動能 (其動能即為入射的能量減去該電子在原子內的束縛能)，並從而推算該光電子的束縛能，可用於研判發射光電子之原子元素種類及其化學態。圖 2-1 為光電子發生原理示意圖。另外，當元素價電子被游離或氧化態增加時，電子束縛能會朝高位能移動，稱之為化學位移，可據此判斷元素之化學態<sup>(29)</sup>。

本實驗使用清華大學貴重儀器中心 PHI 5600 型 X 光光電子能譜儀，進行鐵-氧化鐵核殼奈米顆粒的元素及化學態分析，採用的 X

光光源為Mg K $\alpha$  (1253.6eV)，實驗前以Ar<sup>+</sup>離子濺射表面（清除覆膜表面的氧化層），Ar<sup>+</sup>濺射的工作電壓為4KV，電流為25mA，氣體壓力為 $4 \times 10^{-3}$ Pa，濺射時間分為4、8、20分鐘後進行量測。

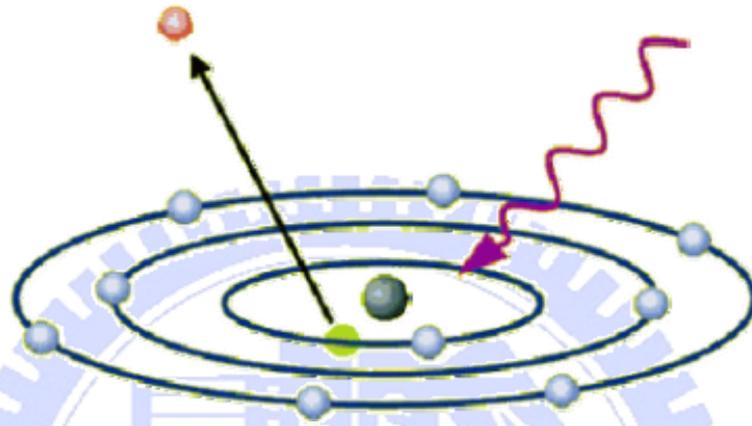


圖 2-1 光電子發生原理示意圖

### 2-4-3 超導量子干涉磁量儀 (Superconducting quantum interference device Magnetometer, SQUID)

本實驗使用清華大學貴儀中心之SQUID，此儀器為QUANTUM DESIGN公司製造，型號為MPMS5，磁化率量測之溫度範圍為2K~350K，磁場範圍為10 Gauss~55000 Gauss，測量鐵-氧化鐵奈米微粒之磁性，可測得定溫下磁滯曲線及不同溫度下的磁化強度。

超導量子干涉儀是利用超導量子干涉元件(SQUID)結合了電子、機械、低溫、真空等技術來量測磁化率的精密儀器。超導線圈於

超導態時對外在磁場的改變會有相對應的電流變化，此種變化較一般磁性物質都來得靈敏，因此可用來感測外部磁場的變化。超導量子干涉磁量儀即是利用此種原理所製成的磁量測儀器，其設計為將樣品置於超導線圈內，施加一磁場，而後讓樣品往復進出線圈。樣品若對磁場有所感應，則會對週遭的磁場產生影響，而這種影響可由超導線圈的電流變化得知，進而得知樣品的磁特性<sup>(30)</sup>。



### 第三章 結果與討論

本單元將分成以下四個部份探討所合成之奈米粒子與複合材料之微結構與特性分析。在第一部份中，利用逆微胞法合成鐵-氧化鐵核殼奈米微粒後，將藉由穿透式電子顯微鏡/能量分析光譜/電子能量損失光譜/能量濾波能量系統 (TEM/EDS/EELS/EFTEM) 探討此奈米微粒之結構與組成。此外，也將搭配XPS分析以鑑定此奈米微粒中鐵的氧化態及確定零價鐵的存在與分佈情形。在第二部份中，藉由超導量子干涉磁量儀 (SQUID磁量儀) 量測磁滯曲線 (磁化率對磁場之曲線) 及ZFC-FC曲線 (磁化率對溫度之曲線)，可得到飽和磁化率、保磁力及磁性轉化溫度 (Blocking temperature,  $T_b$ ) 等奈米微粒之磁特性。第三部份則為探討利用表面修飾技術，使鐵-氧化鐵核殼奈米微粒可分散於不同極性之溶劑中。第四部份為利用塊式高分子自組裝微結構的特性，合成出鐵-氧化鐵核殼奈米微粒/自組裝塊式高分子奈米複合材料，並探討其奈米微結構及此鐵-氧化鐵核殼奈米微粒之分散情形。最後將並以外加磁場，誘導塊式高分子順著外加磁場方向產生大面積順向排列，並以TEM觀察其微結構之改變。

### 3-1 Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs之結構及成分探討

為了瞭解所合成之奈米微粒以何種結構、形貌、元素及化學態組成，利用 TEM、EDS、EELS、EFTEM、XPS 等分析儀器來鑑定，其結果如下。

#### 3-1-1 穿透式電子顯微鏡(TEM、EDS、EFTEM)

TEM是觀察奈米粒子結構的重要工具之一，在圖 3-1 TEM影像中可以看到每一顆球狀的奈米粒子均具有核-殼雙層結構，中央核處顏色相對於殼處比較深，表示核處組成成份原子序或是材料密度較高，導致電子穿透度較低而產生較暗的影像。此外，我們利用能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrum, EDS) 來鑑定奈米粒子元素組成，EDS是利用固態X-ray檢測器所檢測信號電壓大小來判斷入射X-ray 的能量(可相對成波長)，將電子束縮成點狀作 EDS 點分析，可進行材料微區元素成分分析，因此用來鑑定此核殼奈米粒子的元素組成，圖 3-2 即為此奈米粒子的EDS光譜，光譜中有鐵(Fe)、氧(O)、銅(Cu)及碳(C)的訊號，其中銅、碳的訊號來源主要是鍍碳銅網，由此可知，此奈米粒子是由鐵及氧元素組成的。

另外，我們可以藉由能量過濾電鏡 (EFTEM) 影像(圖 3-3)中得知此奈米粒子之元素分佈情形，圖 3-3 (a) 為零損失影像 (Zero-loss

image)，此為能量過濾器只讓彈性散射的電子通過而成像的影像，因為它將非彈性散射的電子濾掉，因此比一般 TEM 影像有較高的分辨率和相對比 (phase contrast)。圖 3-3 (b) 為以鐵元素損失能量的電子 map 成像之圖，即為鐵之元素分佈影像 (Fe mapping)，由此影像中也可以發現核殼結構的存在，而奈米粒子之中心核處明顯較為亮，此表示核部之鐵元素密度高於外層的鐵元素密度。另由圖 3-3 (c) 為以氧元素做元素分佈之影像 (O mapping)，由此圖可以知道此核殼奈米粒子中含有氧元素，此部份並無法觀察出核殼結構，有可能是因為外部殼處具有較強訊號的氧化鐵材料，造成對內部較少氧訊號的遮蔽結果。屆此，我們可推測此核殼奈米粒子很可能是零價或是低價數鐵-核及氧化鐵-殼組成。

### 3-1-2 電子能損譜 (EELS)

當入射電子撞擊試片時，有一部分會產生彈性散射電子 (elastic scattering)，另一部份則為非彈性散射電子 (inelastic scattering)，後者導致電子能量損失，藉由電子能損分析器，收集非彈性散射電子，獲得電子能損譜 (EELS)，從此可進一步了解材料的元素種類，也可得知元素化學鍵結狀態的訊息。圖 3-4 為奈米粒子之 EELS 光譜圖，圖中可以確切地知道此奈米粒子中含有 Fe 元素，但從此光譜中難以判別奈米粒子中 Fe 之氧化態，這可能是 TEM 機台不穩定，或因 TEM

儀器的電子來源能量不均造成能量分佈半高寬過寬，進而導致 EELS 能量解析度不夠、或因鐵奈米粒子具有的磁性造成電子的偏移（能量改變）、Fe 元素在 EELS 光譜上產生的 count 太小導致的訊號太弱等原因。因此我們期望藉由 XPS 來鑑定 Fe 之氧化態。

### 3-1-3 XPS

以 XPS 鑑定金屬的氧化態是一種目前已廣為被使用的方法。此部份量測樣品的製備方式為將已合成好之奈米微粒，經過乾燥與去磁化後所形成之黑色粉末，黏著在銅膠上以進行 XPS 分析。在 XPS 分析前先以離子濺射去除表面吸附物再做 XPS 量測，此外並藉由離子濺射進行不同濺射時間之材料縱深分析。圖 3-5 為所合成之奈米粒子樣品的 XPS 綜觀掃瞄 (Survey Scan) 圖譜 (Binding energy = 0~1200 eV)，光譜中有明顯的 Fe 及 O 之訊號峰。同一樣品將掃瞄範圍縮小到 700eV~740eV，來量測 Fe 2p 軌域束縛能之精確值，並經 curve fitting 之結果如圖 3-6 所示，由此圖可知，樣品中含有 Fe (0)、Fe(2+) 及 Fe(3+)<sup>(31)</sup>。總合此 XPS 結果與從 EFTEM 得到之結果 (中心部位鐵密度較高)，可確認知在粒子核中心部分為零價鐵，外層為二價 (FeO) 與三價 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 FeO(OH)) 並存之氧化鐵<sup>(32,33)</sup>。圖 3-7 為掃瞄範圍縮小到 O 1s 束縛能範圍附近後做 curve fitting 之結果，可以發現除了氧化物 (Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) 之氧訊號外，還有 OH 基氧的訊號峰，由此表示 FeO(OH)

亦存在於奈米粒子中。

藉由不同的濺射時間可做不同深度元素成份與化學態的縱深分析。圖 3-8 為在不同濺射 (sputter) 時間下觀察 Fe 2p 訊號峰的變化結果，發現濺射時間越長，Fe (0) 之訊號峰相對地越明顯，而 Fe(2+) 及 Fe(3+) 訊號峰強度則相對地降低，這項結果亦可間接證實最表面為 Fe(2+) 及 Fe(3+)，而內層為零價金屬鐵 Fe(0)，此結果並與 EFTEM 的結果相符合。

圖 3-9 (a) 為在不同濺射時間觀察 O 1s 訊號峰的變化結果，圖 3-9 (b) 為 O (Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) 及 O (OH<sup>-</sup>) 之能量強度對不同濺射時間之比較圖。O (OH<sup>-</sup>) 強度隨著濺射時間增加而減少，而 O (XO) 則因濺射時間增加而增加。總合以上 XPS 之結果，此奈米粒子之核組成 Fe (0)，殼處組成 Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>，而 FeO(OH) 則分佈於奈米粒子之殼層外邊緣。

圖 3-10 (a) Fe 2p 束縛能範圍 (700eV~740eV) 的放大及 curve fitting 後之圖，(b) 為 Fe (0) 及 Fe (2+, 3+) 訊號峰下之面積比。假設樣品中的奈米粒子大小均勻，且直徑為 13 nm (此為 TEM 鑑定之平均直徑)，從圖 3-10 (b) 之訊號峰面積比可推算出 Fe (0) 及 Fe (2+, 3+) 在一顆奈米粒子中所佔據的比例，再來計算核 (Fe<sup>(0)</sup>)、殼層 (Fe<sup>(2+, 3+)</sup>) 的厚度。計算結果殼層厚度為 3 nm，核層直徑為 7 奈米，此藉由

XPS數據推算之結果與TEM實際量測結果相符合。

### 3-1-4 結論

由TEM影像可以得知，本實驗合成之鐵奈米粒子具有核殼結構，經EDS、EELS、EFTEM、XPS分析，此具核殼結構之鐵粒子，其核心為零價鐵，殼層為氧化鐵（FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）組成，而FeO(OH)則存在於奈米粒子的表面。關於此奈米粒子之氧化層（殼）形成原因，應該是當我們最後以甲醇等溶液清除奈米粒子外的界面活性劑、未反應之離子等時，接觸到空氣及溶劑中的水分子而氧化的結果，這也可由圖3-27之TEM影像推斷，在圖中的奈米粒子具有不同大小及形狀，但它們的氧化層厚度皆為~3 nm。TEM試片中的奈米粒子，經數十天後再次觀察，發現這些奈米粒子仍保有核殼結構，且氧化層厚度也保持於3nm內，由此可知，此氧化殼一旦形成到某一厚度後，可以保護核心零價鐵的繼續氧化。另外，我們利用Fe(0)及Fe(2+, 3+)訊號峰下之面積比，推算出核、殼層的厚度，其結果大致上與TEM影像所得之結果相似。

### 3-2 Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs之磁性探討

我們利用超導量子干涉磁量儀 ( Superconducting quantum interference device Magnetometer, SQUID ) 量測鐵奈米粒子的磁性表現，奈米粒子的磁性主要以量測磁化率對外加磁場及溫度的變化為依據，鑑定該奈米粒子屬何種磁性、飽和磁化率、保磁力、殘留磁化率、blocking Temperature等的訊息。在這裡我們把磁性量測結果分成兩部分討論 (1) 外加磁場對磁化率之曲線 (2) 溫對對磁化率之曲線。

#### 3-2-1 磁化率 (M) 對外加磁場 (H) 之曲線 (M-H curve)

圖3-11為室溫 ( T=300K ) 與低溫 ( T=10K ) 下量測的M-H曲線，外加磁場的數值範圍為50kOe 到 -50 kOe。此奈米粒子樣品在室溫下飽和磁化量Ms為74 emu/g，並呈現順磁性；低溫下的奈米粒子Ms為80 emu/g，然而在低溫下由於熱擾動對於磁矩影響比較小，具有保磁力Hc為180 Oe。圖3-12為兩者磁滯曲線接近原點之放大圖。

#### 3-2-2 磁化率 (M) 對溫度 (T) 之曲線 (M-T curve)

在 M-T 量測方面，在固定外加磁場100 Oe 的情況下做量測，量測溫度從5 K至350 K。在圖3-13 中，對奈米粒子樣品做兩種不同的量測，其一為零場冷卻測量 ( zero field cooled，簡稱ZFC )，量測方式為樣品在零外加磁場下降溫至~0 K，再將溫度升至 350K，

在升溫的過程中外加 100 Oe 的磁場，並測量樣品的磁化量。其二為有外場冷卻（field cooled，簡稱FC），測量方式為樣品在外加100 Oe 的磁場下，溫度直接從 350K 降至~0 K，並測量樣品的磁化量。實驗結果發現，在高溫時 FC 與 ZFC 的曲線基本上是要重疊的，溫度降至某一溫度後，FC 與 ZFC 的曲線便開始分離，分離的溫度一般稱為 $T_b$ （Blocking temperature）<sup>(34)</sup>，其物理意義在下一段加以說明。實驗結果看出，在圖3-13 中顯示樣品的 $T_b$  大概在 250K，說明了樣品在室溫是呈現順磁性，與上述在室溫（ $T=300K$ ）的 M-H 曲線相符。

$T_b$  的物理意義是在微粒磁性系統中，順磁性與鐵磁性的相變溫度。高於此溫度時，熱擾動會破壞磁矩之間的鐵磁耦合，讓微粒呈現順磁性的行為；實驗中 $T_b$  取決於FC 與 ZFC曲線開始分開的點。此奈米粒子在室溫時呈現順磁特性；在低溫時，有保磁力的產生，呈現鐵磁、亞鐵磁性。

$T_b$  是指熱活化的起點，在  $T_b$  溫度時，熱活化能勝過奈米粒子的磁晶異向能，此時各奈米粒子的磁化方向順著磁場方向，也就是說開始呈現順磁性質。若溫度低於  $T_b$  點，熱活化能不足以克服磁晶異向能，因此各奈米粒子的磁化方向從磁場方向轉回到奈米粒子原本的易磁化方向，而由於各個奈米粒子的易磁化方向並非一致的，因此樣品

的總磁化量隨著溫度降低而降低。

若外加磁場下做冷卻，當低於  $T_b$  時，各個奈米粒子的磁矩方向隨著溫度的降低被結凍在磁場方向。 $T < T_b$  時，由於磁性異向性阻擋磁化方向的改變，需要提供一些磁場來改變磁化方向。因此這些磁性奈米粒子出現保磁力與磁滯的行為。

### 3-2-3 結論

鐵-氧化鐵奈米粒子之磁性由 SQUID 磁量儀得到，它們在常溫下呈現順磁性，而在低溫（10K）下為亞鐵磁性。室溫下飽和磁化量為 74 emu/g，無保磁力。在低溫下，飽和磁化量為 80 emu/g，並具有保磁力  $H_c$  為 180 Oe。我們從 ZFC-FC 曲線中得知，微粒磁性系統中，順磁性與鐵磁性的相變溫度指標- $T_b$  為 250K。

### 3-3 Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs之分散性探討

無論是用物理方法還是化學方法製備奈米微粒，經常採用分散在溶液中進行收集，尺寸較大的微粒溶液沈澱下來，當粒徑達到奈米級(1~100 nm)時，由於布朗運動等因素阻止微粒沈澱而形成一種懸浮液，但微粒之間的庫侖力或凡得瓦爾力聚集現象仍會發生。一般奈米粒子，一旦發生聚集，常用超音波震盪破壞聚集微粒間的作用力，進而使微粒分散於溶液中，但是在本實驗合成之鐵-氧化鐵奈米粒子經超音波震盪仍是聚集的，不管如何改變合成時的參數如CTAB濃度、溶劑量、鐵離子濃度、還原劑濃度等，無法改善聚集問題。然而，磁性奈米粒子之分散性主要受三種作用力的影響，分別為磁作用力 (magnetic attractive forces)、重力(gravitational forces)及凡得瓦力 (Vander Waals forces)<sup>(37, 38)</sup>，只要平衡此三種作用力，即可使磁性奈米粒子分散在適當溶液中。靜電力 (Electrostatic forces) 及空間障礙 (steric repulsion forces) 即為調和上述三種作用力來防止微粒聚集的兩個機制。靜電機制為使奈米粒子表面帶同一種電荷，藉以同號電荷間的排斥來保持各粒子間的距離，即可防止聚集情形。空間障礙機制則常利用具長碳鏈之界面活性劑以化學鍵結或物理吸附於粒子表面，利用空間障礙，避免粒子表面相互接觸聚集，維持其穩定度<sup>(37, 38)</sup>。在本論文中所使用的分散機制為空間障礙機制，即利用油酸 (Oleic

acid) 修飾奈米粒子表面，油酸之羧酸基 (carboxylic acid group) 與鐵-氧化鐵奈米粒子表面的OH形成穩定的化學鍵結 (圖3-17 示意圖)，且藉以油酸之長碳鏈造成空間障礙來避免粒子表面相互接觸聚集。以下為以油酸修飾粒子表面的實驗結果。

當加入還原劑 60 分鐘後 (即形成奈米粒子後)，加入 3ml 油酸來修飾奈米粒子表面，觀察其結果。首先，奈米粒子在溶劑選擇性方面，從原本稍會懸浮於高極性溶劑中 (且立即沈澱於低極性溶劑中) 的奈米粒子，經油酸的加入後，可分散於低極性溶劑中，而完全不溶 (會立即聚集沈澱) 於高極性溶劑中，由此可知，油酸的加入，確實改變了奈米粒子表面的極性。圖 3-14 (a) 及 (b) 為加入油酸前、後的 TEM 影像，從圖 3-14 中可知，未加入油酸前之分散情形為一大群奈米粒子聚集在一起，而加入油酸後，從原本一大群聚集體變為較小群的聚集。試著藉以提高油酸量及拉長表面修飾時間等方式來改善分散性，但都無法抑制聚集現象的發生。這可能是本實驗所選用的逆微胞系統以 CTAB 為界面活性劑，此 CTAB 微胞與奈米粒子間並非以鍵結方式相連，因此奈米粒子不難掙脫 CTAB 微胞，且原本被 CTAB 包住的鐵粒子 (示意圖：圖 3-15 (a))，當還原反應進行若干分鐘後，有些鐵離子微胞已還原成為鐵奈米粒子，開始因磁作用力、凡得瓦力等影響開始聚集，且所給予的還原反應時間過長 (加還原劑後攪拌

60 分鐘)，足夠讓大部分的鐵粒子聚集起來（示意圖：圖 3-15 (b))，在此時加入油酸，油酸分子無法與每一顆奈米粒子形成鍵結，只能從較大聚集體變成較小聚集，仍無法解決奈米粒子聚集問題（示意圖：圖 3-15 (c))。

因此，若在適當的還原時間內加入油酸，應該可得到良好的分散性。調整還原反應時間的結果，當縮短還原反應時間，即在 15 分鐘內加入油酸，就可得到很好的分散性，圖 3-16 即為 15 分鐘後加入油酸修飾之 TEM 影像，在此圖中，除奈米粒子的分散性外，也可觀察到奈米粒子經表面修飾後仍保有其核殼結構。



### 3-4 Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs/PS-b-P4VP 奈米複合材料

將預合成好之Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>奈米粒子，加入pyridine溶劑中。因Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>表面的-OH基可與pyridine上的孤電子對形成dipole-dipole interaction或H-bonding，使奈米粒子分散於pyridine中（示意圖：圖3-19）。藉由分散於pyridine中，Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>奈米微粒可選擇性分散於自組裝PS-P4VP塊式高分子之P4VP相中，並可製作出3-D或2-D規則排列的奈米複合材料（圖3-20）。這些奈米粒子在聚合物中依然保有磁性，因此，再藉由外加磁場，可誘導奈米複材大面積的順向性。我們將以TEM及EDS鑑定此奈米複合材之微觀結構。

#### 3-4-1 塊材(bulk samples) Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs / PS-b-P4VP

製備塊材Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> /PS-P4VP複合材所使用的PS-P4VP其型號為P111，為Polymersource Inc.之產品， $MW_{PS}/MW_{P4VP} = 19900/29400$ ， $PDI = 1.15$ 。將Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs / pyridine與PS-P4VP進行混摻，以真空烘箱把溶劑完全抽乾，即可得到含有奈米粒子之厚膜。圖3-21為無Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>之PS-P4VP（P111）試片，因為純高分子對比較差的緣故，在TEM影像中不易觀察，因此試片需經過染色處理，我們利用碘染色使P4VP相變為較黑的部份，而PS相為較白的區域，由此可以看出PS-P4VP為一層狀結構的塊式高分子。圖3-22為Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs於PS-P4VP且未經外加磁場的TEM影像，雖未經染色處理卻具有兩種明

顯的明暗對比，顯示此深色的TEM對比是因為Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>選擇性分散於P4VP相中，造成P4VP相之電子密度提高所造成的結果，由此我們可以推測Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>具有選擇性的分散於自組裝PS-P4VP塊式高分子之P4VP相中。圖 3-24 為加入Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs於PS-P4VP之TEM影像及EDS光譜，在圖 3-24 (a) 中，也具有兩種明顯的明暗對比，為了判斷影像中明、暗帶的元素組成，我們進行EDS分析，其結果在圖 3-24 (c) 及 (d) 中。圖 3-24 (c) 為TEM影像中較白部分 (圖 3-24 (b) 中 2 號範圍) 的EDS光譜，此譜中並沒有發現Fe之訊號，而在圖 3-24 (d) 較黑部分 (圖 3-24 (b) 中 1 號範圍) 之EDS光譜中出現Fe訊號，由此可知，鐵奈米粒子選擇性分散在PS-P4VP之其中一相中。圖 3-24(e) 為 (a) 之局部放大圖，圖 3-24 (f) 為圖 3-24 (e) 中黑色顆粒之高解析TEM影像，可知 (e) 中黑色顆粒其實是由幾顆核殼結構奈米粒子組成的，(f) 也為高倍率影像，隱約可見一顆核殼結構的奈米粒子在裡面。藉由此TEM/EDS觀察與分析，我們可以確認Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>具有選擇性的分散於自組裝PS-P4VP塊式高分子之P4VP相中。

### 3-4-2 薄膜Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs / PS-b-P4VP

製備塊材Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> /PS-P4VP複合材所使用的PS-P4VP其型號為P3199，為Polymersource Inc.之產品， $MW_{PS}/MW_{P4VP} = 557000/75000$ ，

PDI = 1.07。將Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs / pyridine與PS-P4VP進行混摻，以真空烘箱把溶劑完全抽乾，即可得到含有奈米粒子之厚膜。將此製備好的Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs / PS-P4VP厚膜中加入甲苯(toluene)溶液，而甲苯為PS之優良溶劑(good solvent)，為P4VP之不良溶劑(poor solvent)，所以會形成在 toluene 中會形成 PS 在外之微胞結構，微胞內部為Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/P4VP，外層為PS之微胞(micelle)結構。藉由spin-coating而自組裝形成球狀P4VP微結構高分子薄膜，Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>即隨著PS-P4VP選擇性分散於P4VP相中之，如圖 3-25 (示意圖)。藉由TEM可以觀察到Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs選擇性受侷限於P4VP相中，並形成規則排列的陣列。圖 3-26(a)為Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs / PS-P4VP thin film之TEM影像，可見約 40 nm 之黑色球狀體分散於P4VP相的情形，圖 3-25 (b) 為 (a) 之局部高解析TEM影像，可發現在此約 40nm之黑色球狀體中有幾顆奈米粒子，剛好處於正焦距(in-focus)的位置，可藉由TEM解析出有奈米粒子的影像。圖 3-26 (c) 為 (b) 中一個黑色球體之放大圖，可清楚的看到Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>奈米粒子之核殼結構。藉由TEM的觀察，我們可以明確的發現Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>奈米粒子可藉由選擇性分散而跟隨PS-PVP自組裝，而形成球狀分佈之Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/PS-P4VP高分子薄膜。

### 3-4-3 結論

以具有自組裝週期性排列之PS-P4VP塊式高分子作為基板操控

Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs, Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs可藉由dipole-dipole或氫鍵分散於pyridine中，進而使Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs選擇性分散於P4VP區塊內。在塊材奈米複合材料中，藉由外加磁場，可誘導奈米複材大面積的方向性。另外，Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>奈米粒子可藉由選擇性分散而跟隨PS-PVP自組裝，而形成球狀分佈之Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/PS-P4VP高分子薄膜。



## 第四章 總結

藉由反微胞法，我們可以成功合成鐵-氧化鐵核殼奈米微粒，並利用穿透式電子顯微鏡(TEM)、能量分析光譜(EDS)、電子能量損失光譜(EELS)及濾波能量穿透電子影像系統(EFTEM)確認其核殼雙層結構與相對鐵含量。此外，利用 X-ray 光激發電子能量光譜(XPS)可以明確確認出在奈米粒子核部份為零價金屬鐵的存在，外層為氧化鐵，氫氧基(-OH)則分佈於奈米粒子表層。

藉由 SQUID 所量測出的 M-T 與 M-H 曲線，我們可以堆測出鐵-氧化鐵核殼奈米微粒在常溫下為順磁性，在低溫環境為鐵磁性，其磁性轉化溫度( $T_b$ )約為 250K。

此類藉由反微胞法所合成之鐵-氧化鐵核殼奈米微粒其表面所存在之氫氧基(-OH)使奈米微粒呈現為較具親水性，可藉由與 pyridine 之間產生 dipole-dipole interaction 或氫鍵而均勻懸浮分散於 pyridine 中。另利用界面活性劑進行表面修飾後，亦可使奈米微粒表面形成疏水性，進而分散於低極性之甲苯(toluene)溶劑中。

藉由分散奈米微粒在 pyridine 與自組裝 PS-P4VP 塊式高分子結合形成奈米複合材料可發現，鐵-氧化鐵核殼奈米微粒會選擇性存在於 P4VP 相中，隨著 PS-P4VP 自組裝而形成奈米層狀之塊狀材料，並藉由磁場的加入使此複材之層狀微結構呈現大面積的順向性。另外，

亦可藉由 PS-P4VP 自組裝而操控此奈米微粒形成球狀分佈之高分子  
薄膜。



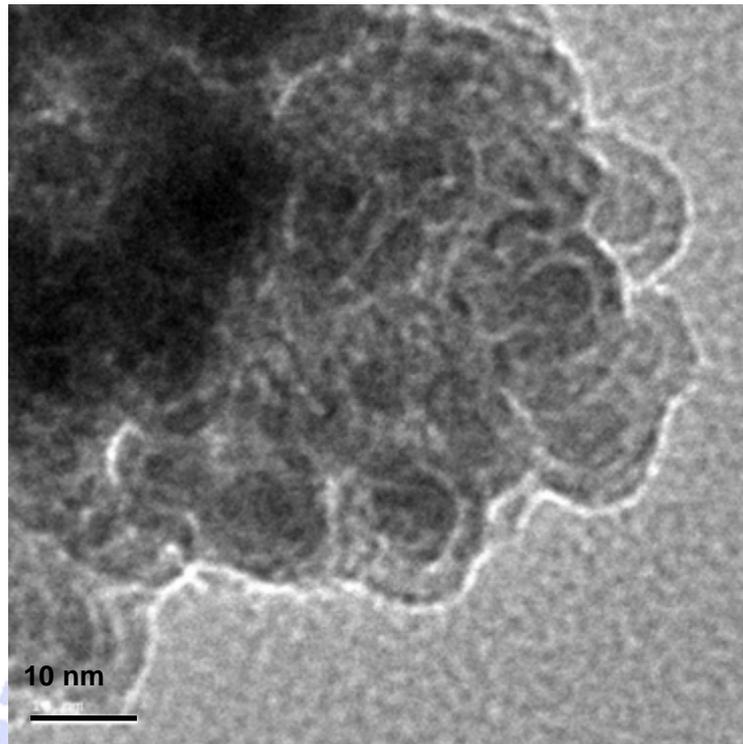


圖 3-1 核殼結構鐵奈米粒子之 TEM 影像

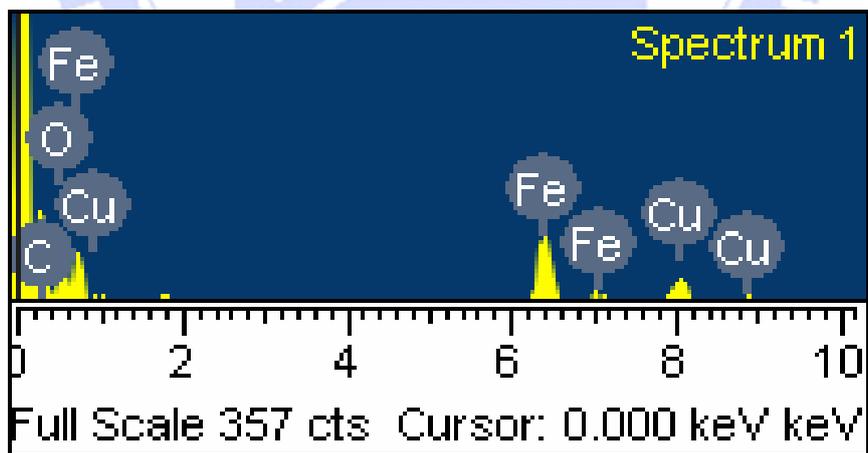


圖 3-2 鐵奈米粒子之 EDS 光譜

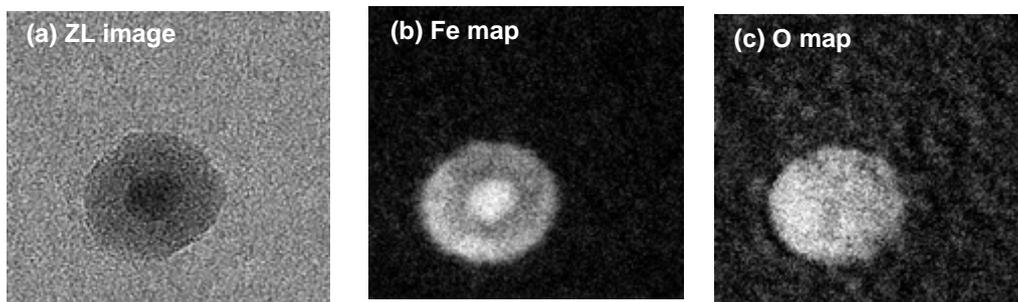


圖 3-3 鐵奈米粒子之 EFTEM 影像。(a) 零損失 EFTEM 影像，  
(b) 鐵元素 mapping 影像，(c) 氧元素 mapping 影像。

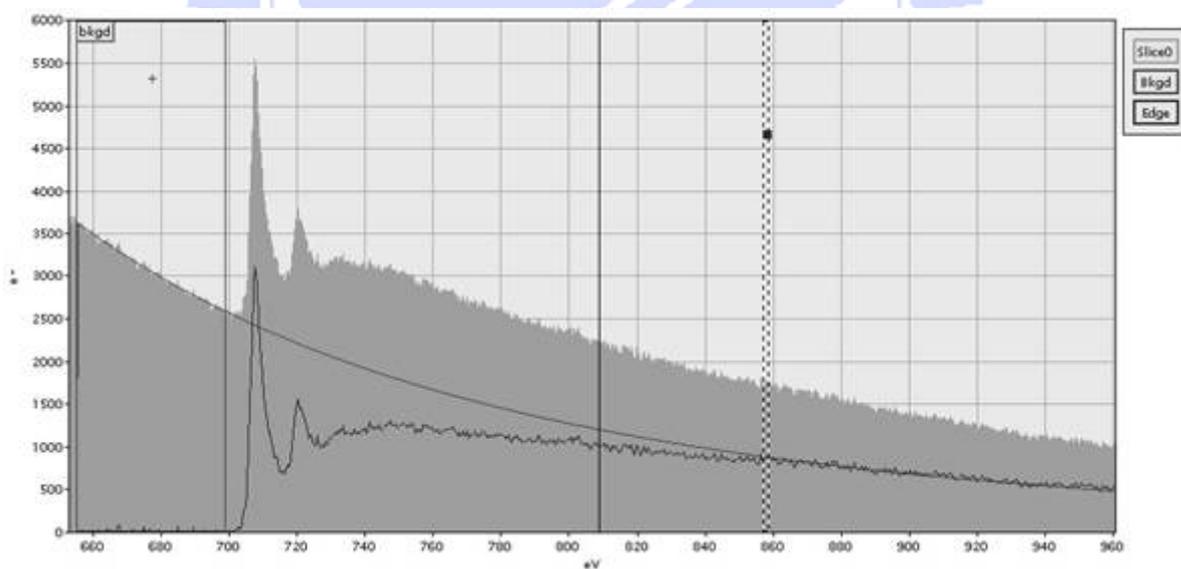


圖 3-4 鐵奈米粒子之 EELS 光譜圖

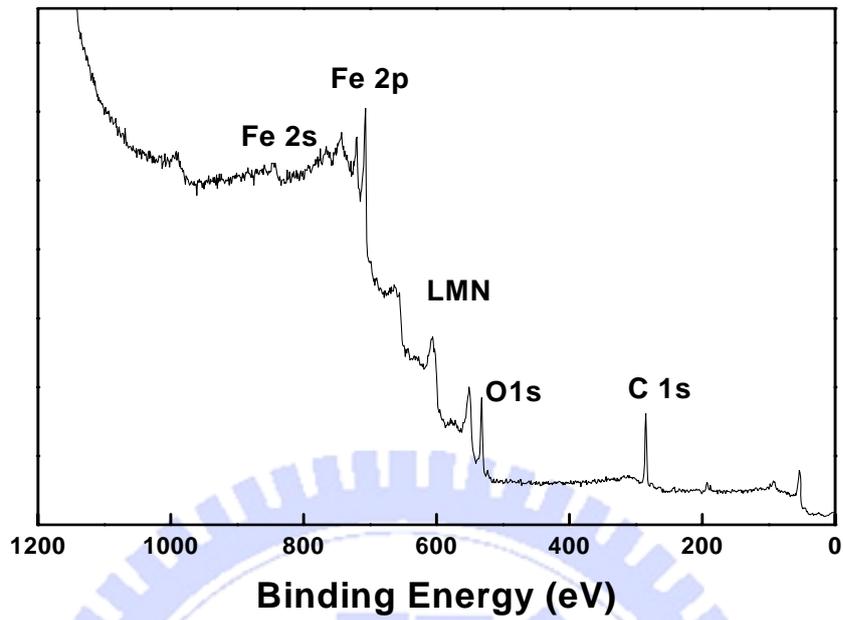


圖 3-5 XPS 綜觀掃描圖譜

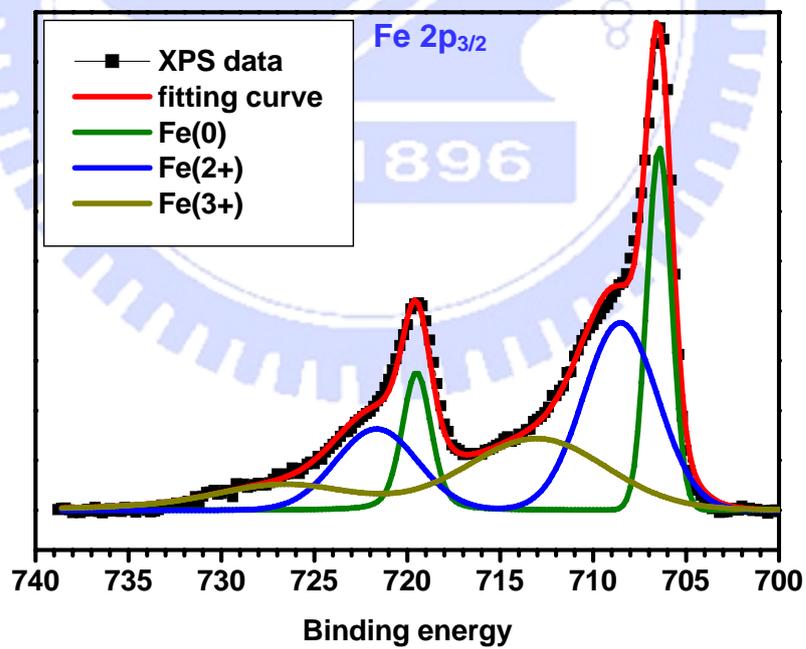


圖 3-6 局部能量 (Fe 2p 束縛能範圍; 700eV~740eV) 掃描及 curve fitting 後之 XPS 圖譜。

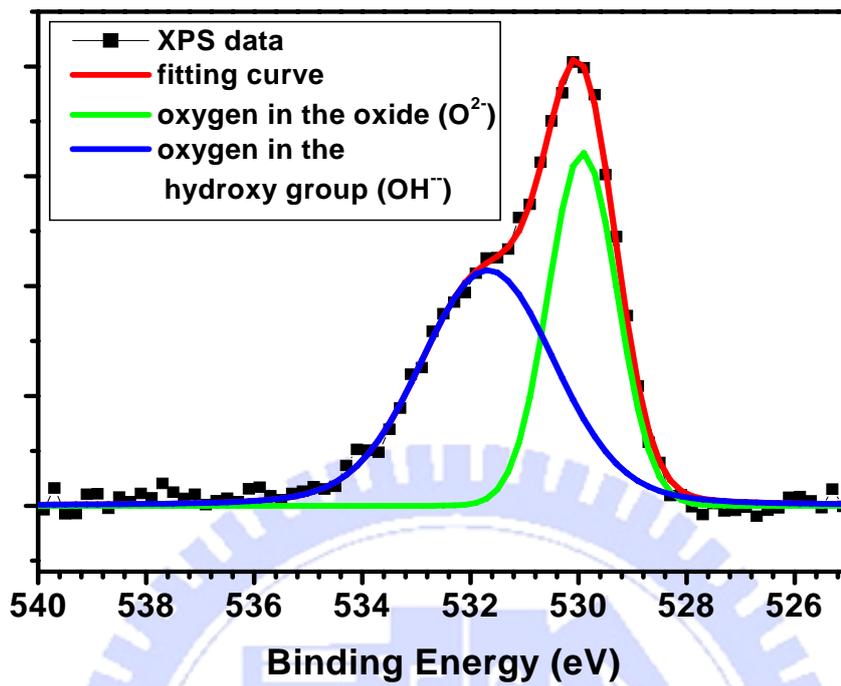


圖 3-7 局部能量 (O<sub>1s</sub>束縛能範圍; 525eV~540eV) 掃瞄及curve fitting 後之XPS圖譜。

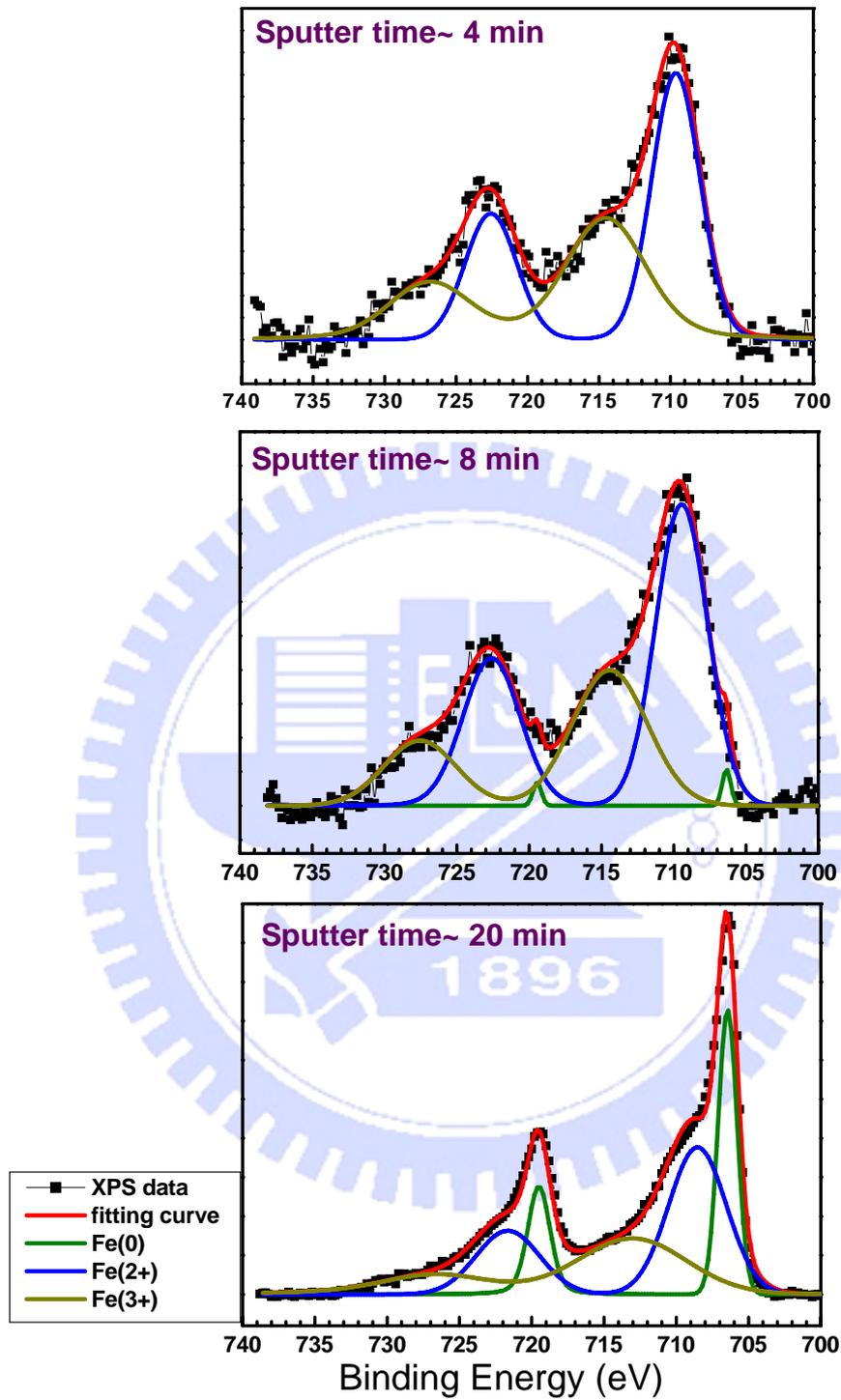


圖 3-8 不同濺射 (sputter) 時間對 Fe 2p 訊號峰之變化

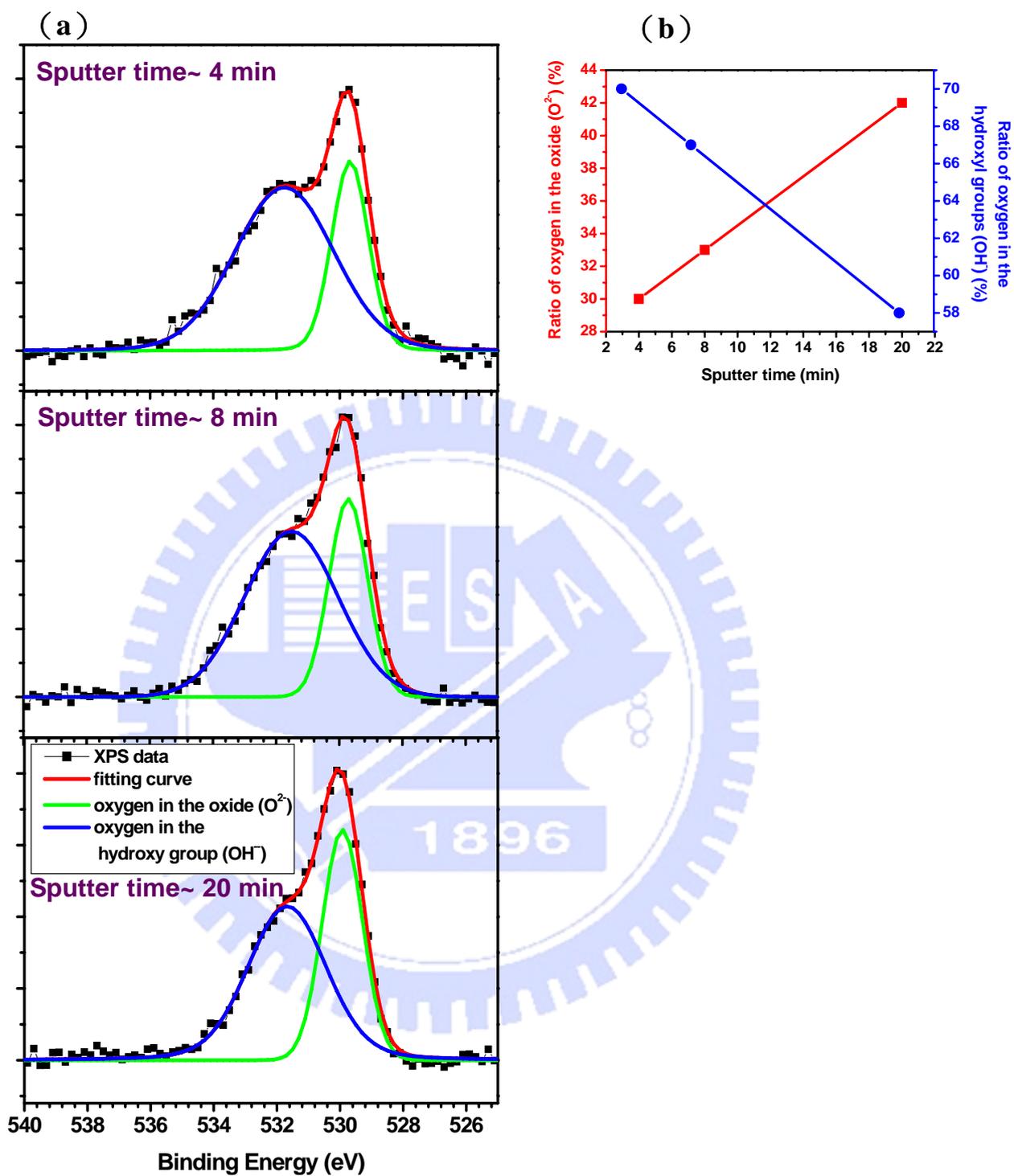


圖 3-9 (a) 不同濺射時間對O<sub>1s</sub>訊號峰的變化，(b) 為O (XO) 及O (OH) 之能量強度對不同濺射時間之比較圖。

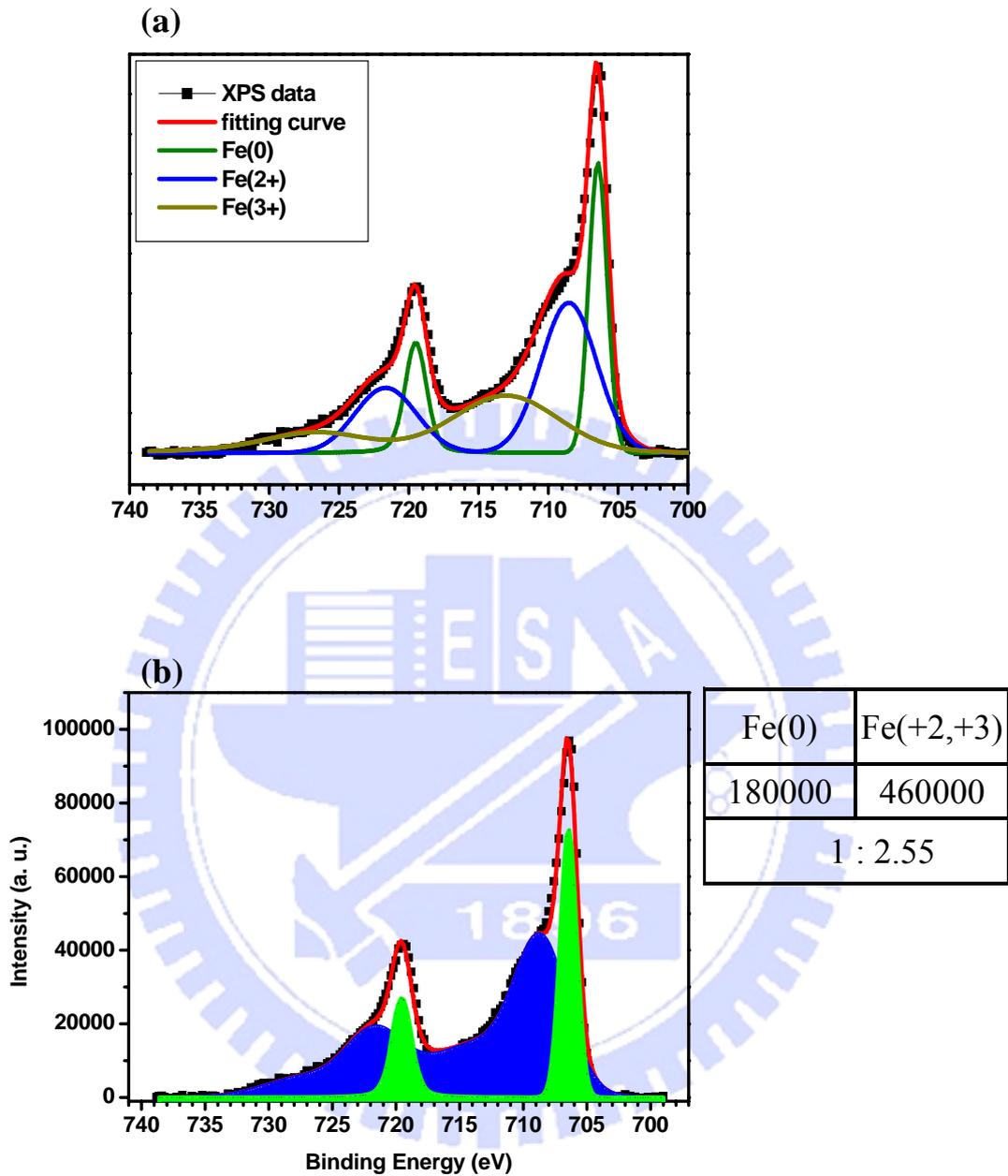


圖 3-10  $\text{Fe}^{(0)}$  及  $\text{Fe}^{(2+,3+)}$  訊號峰強度面積比較。(a)  $\text{Fe}$  2p 束縛能範圍 (700eV~740eV) 的放大及 curve fitting 後之圖, (b)  $\text{Fe}^{(0)}$  (綠色面積) 及  $\text{Fe}^{(2+,3+)}$  (藍色面積) 訊號峰下之面積。

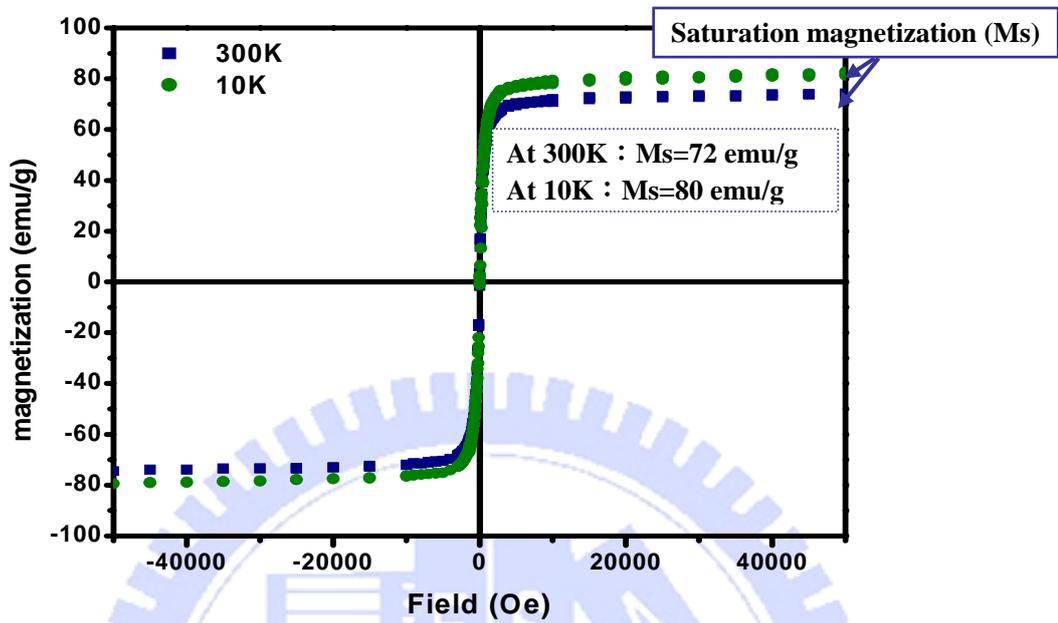


圖 3-11 在室溫及低溫下量測之 M-H 曲線 (磁滯曲線)

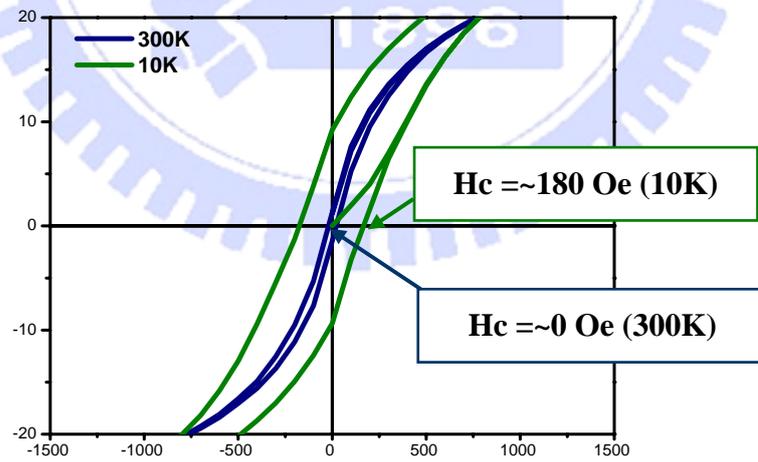


圖 3-12 接近原點之磁滯曲線放大圖

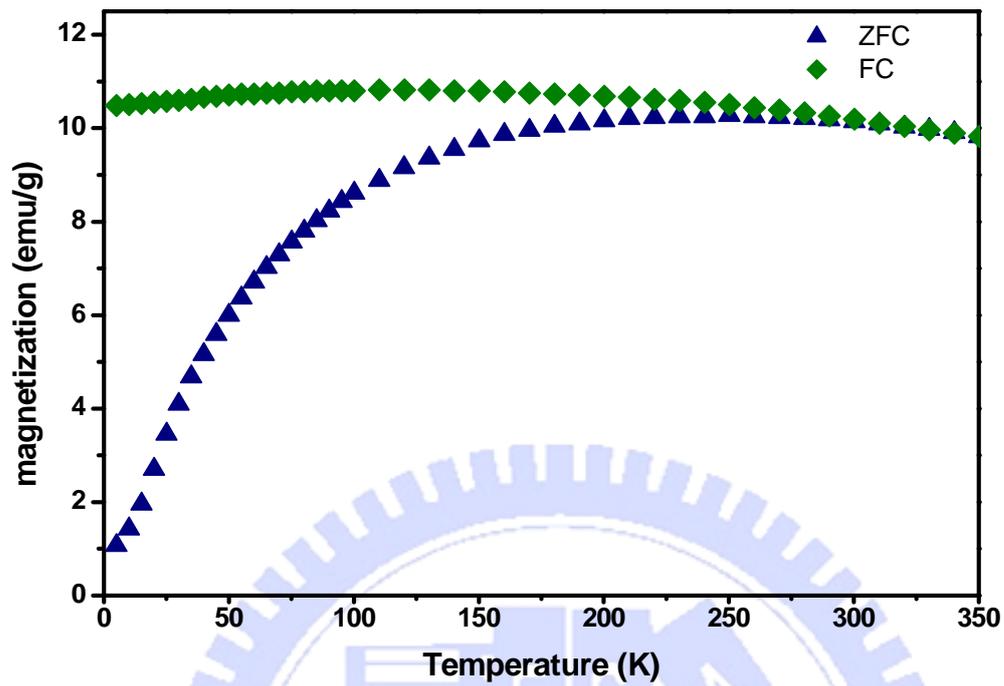
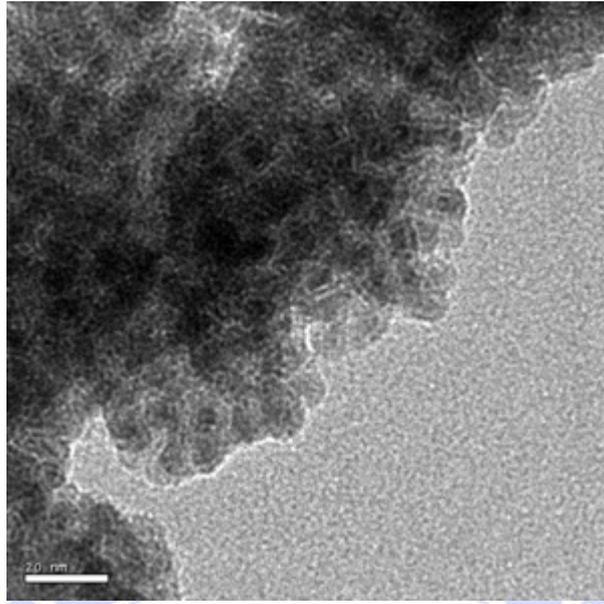


圖 3-13 磁化率對溫度之曲線，量測溫度從 5 K 至 350 K，在固定外加磁場 100 Oe 的情況下做兩種測量，一為零場冷卻測量（zero field cooled，簡稱 ZFC），二為外場冷卻（field cooled，簡稱 FC）。

(a)



(b)

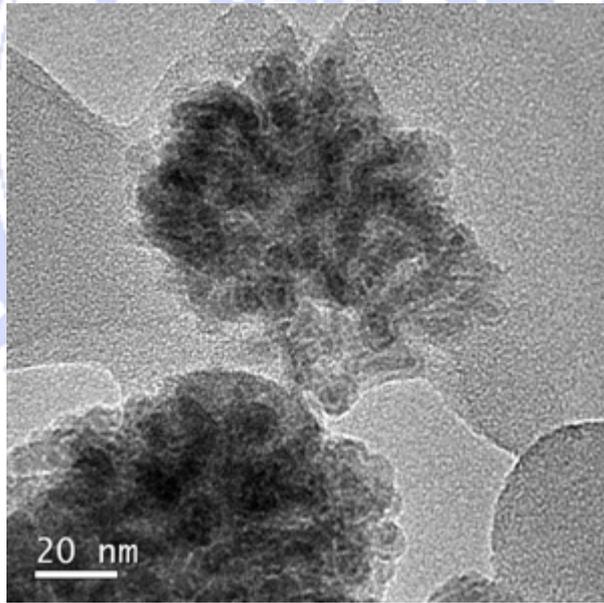


圖 3-14 Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs 加入油酸前、後之 TEM 影像，

(a) 為加入油酸前，(b) 為加入後。

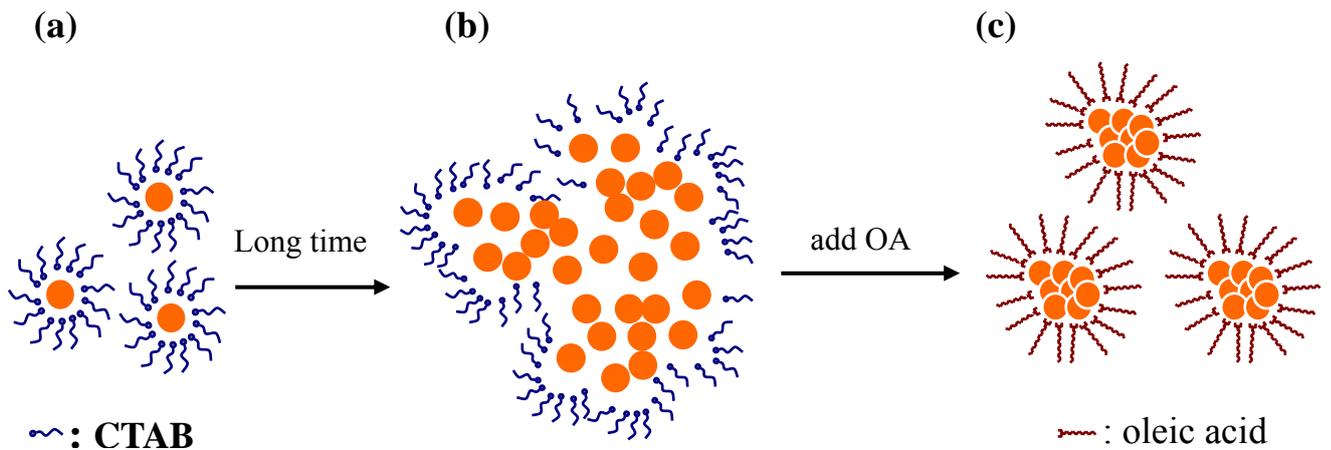


圖 3-15 示意圖：Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs經長時間攪拌而聚集起來，加入表面修飾劑-油酸，無法修飾每一顆奈米粒子，只能成為較小群之聚集體。

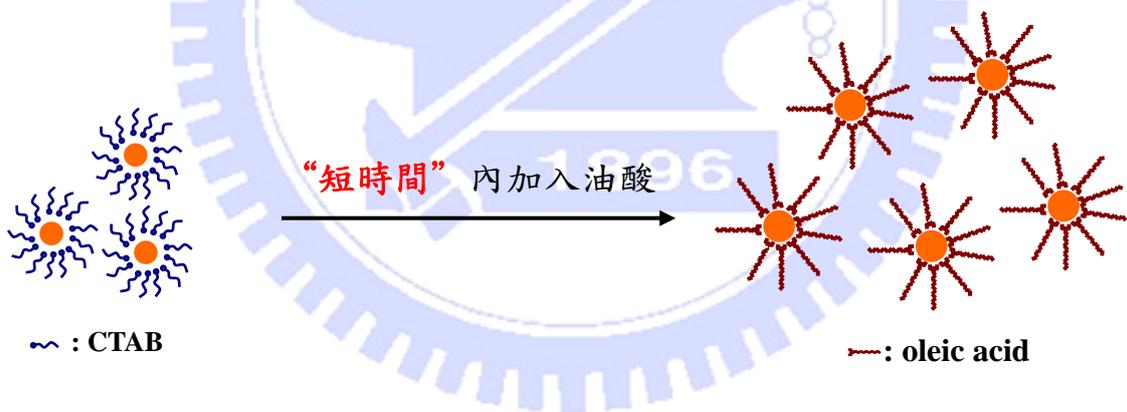


圖 3-16 示意圖：適當時間後加入油酸，可使具磁性的Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NP 一顆顆的分開來。

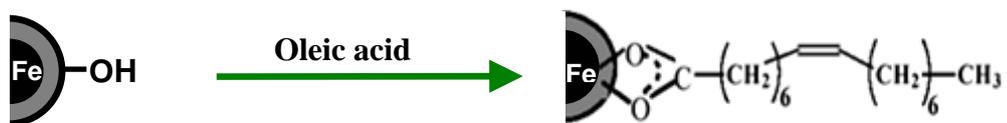


圖 3-17 示意圖：Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NP與油酸形成穩定的共價鍵。

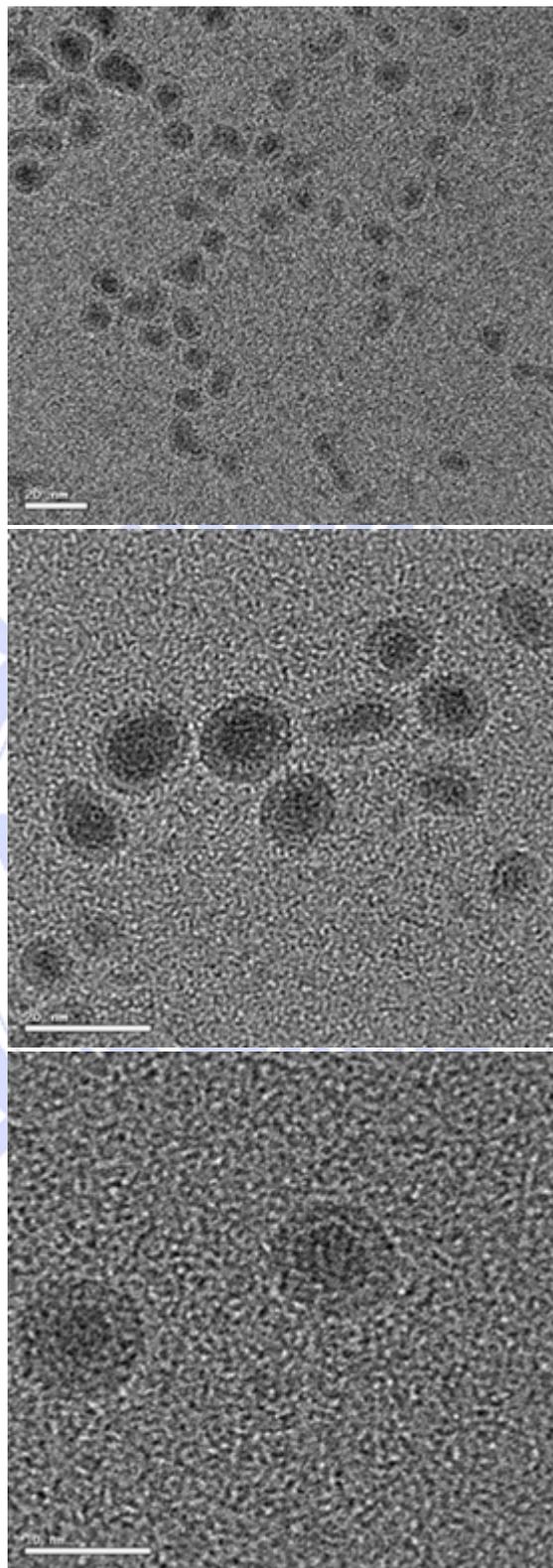


圖 3-18 Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NP 以油酸修飾後之分散情形。

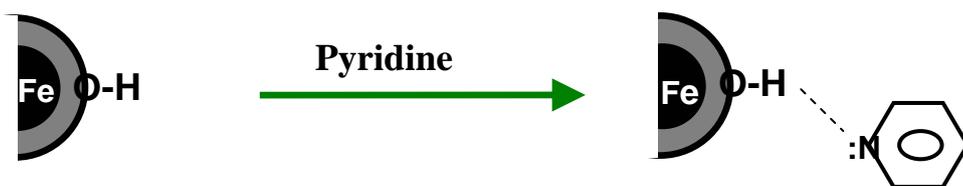


圖 3-19 示意圖：Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>表面的-OH基可與pyridine上的孤電子對形成dipole-dipole interaction或H-bonding。

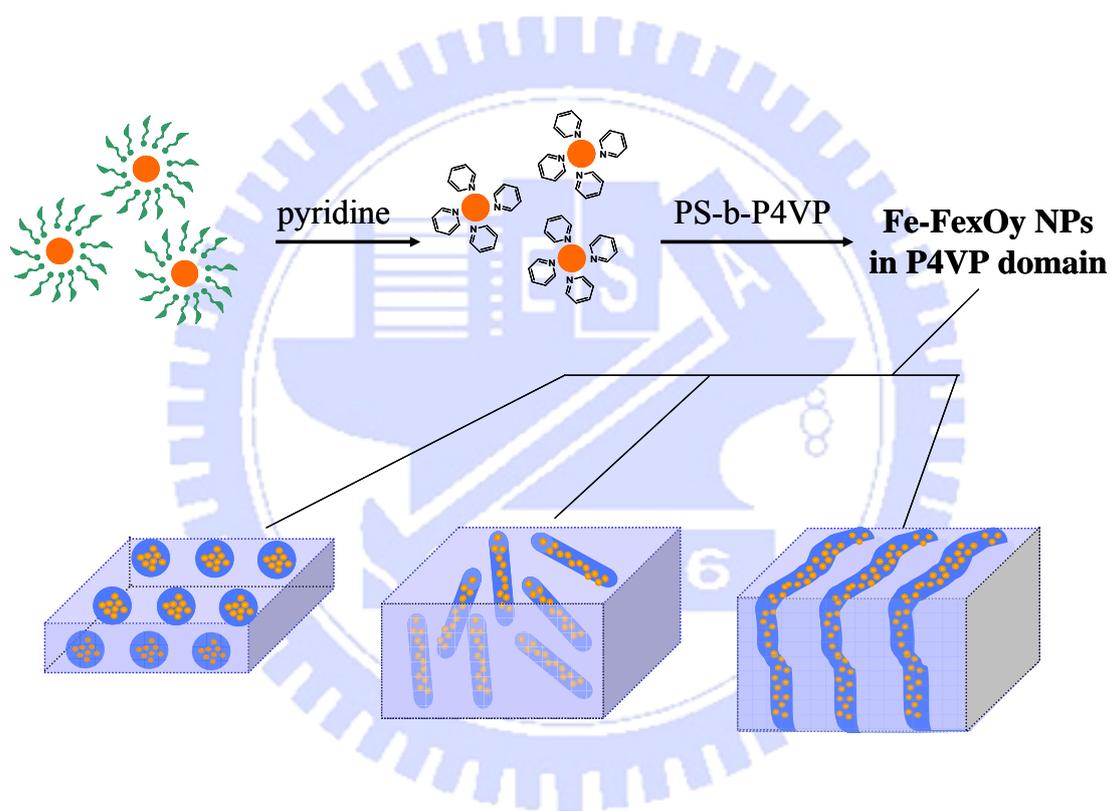


圖 3-20 示意圖：Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-pyridine加至當模板材料之自組裝PS-b-P4VP塊式高分子中，而Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>將選擇性分散於P4VP相內，製作出3-D或2-D規則排列的奈米複合材料。

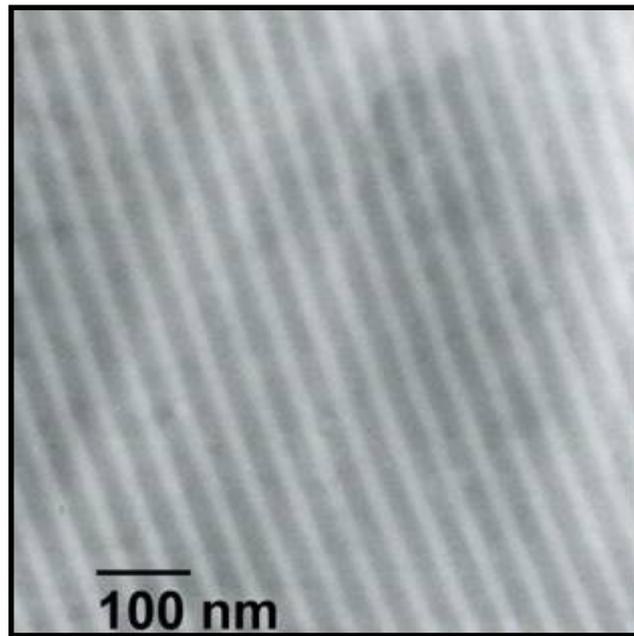


圖 3-21 經染色之 PS-P4VP (P111) TEM 影像

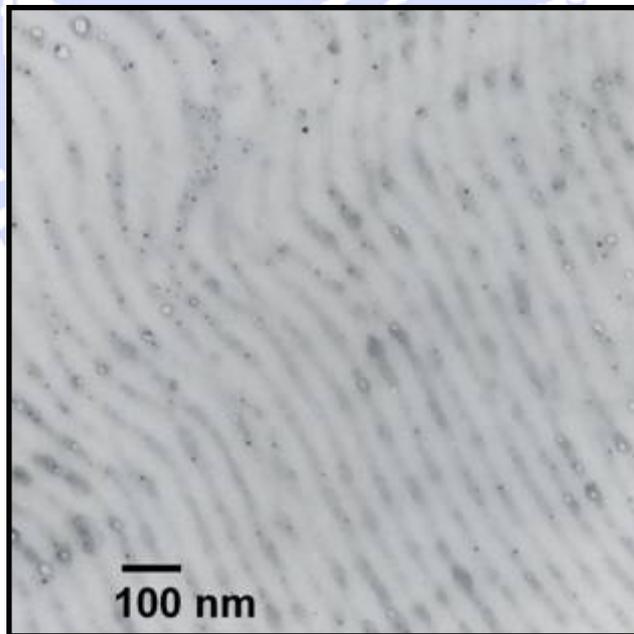


圖 3-22 Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs/PS-P4VP (P111) 之TEM影像 (未加磁場)。

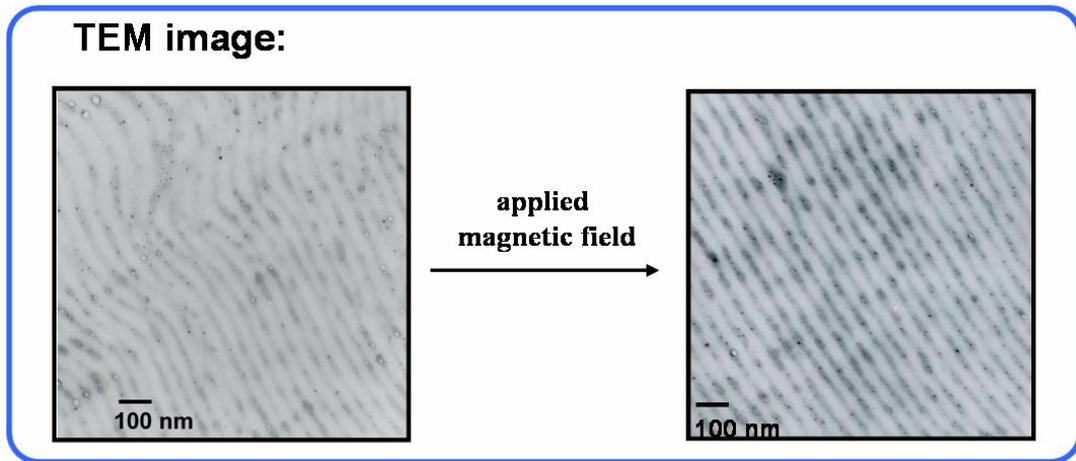
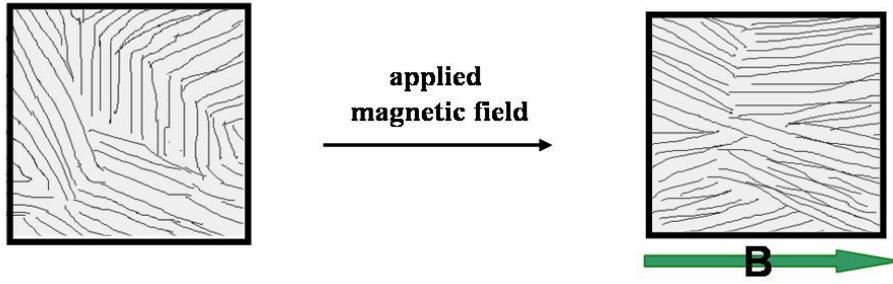


圖 3-23 (a) 示意圖：在磁性奈米複合材料中加磁場，可幫助形成大面積順向性排列。(b) Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs / PS-P4VP (P111) 加磁場前後之TEM影像。

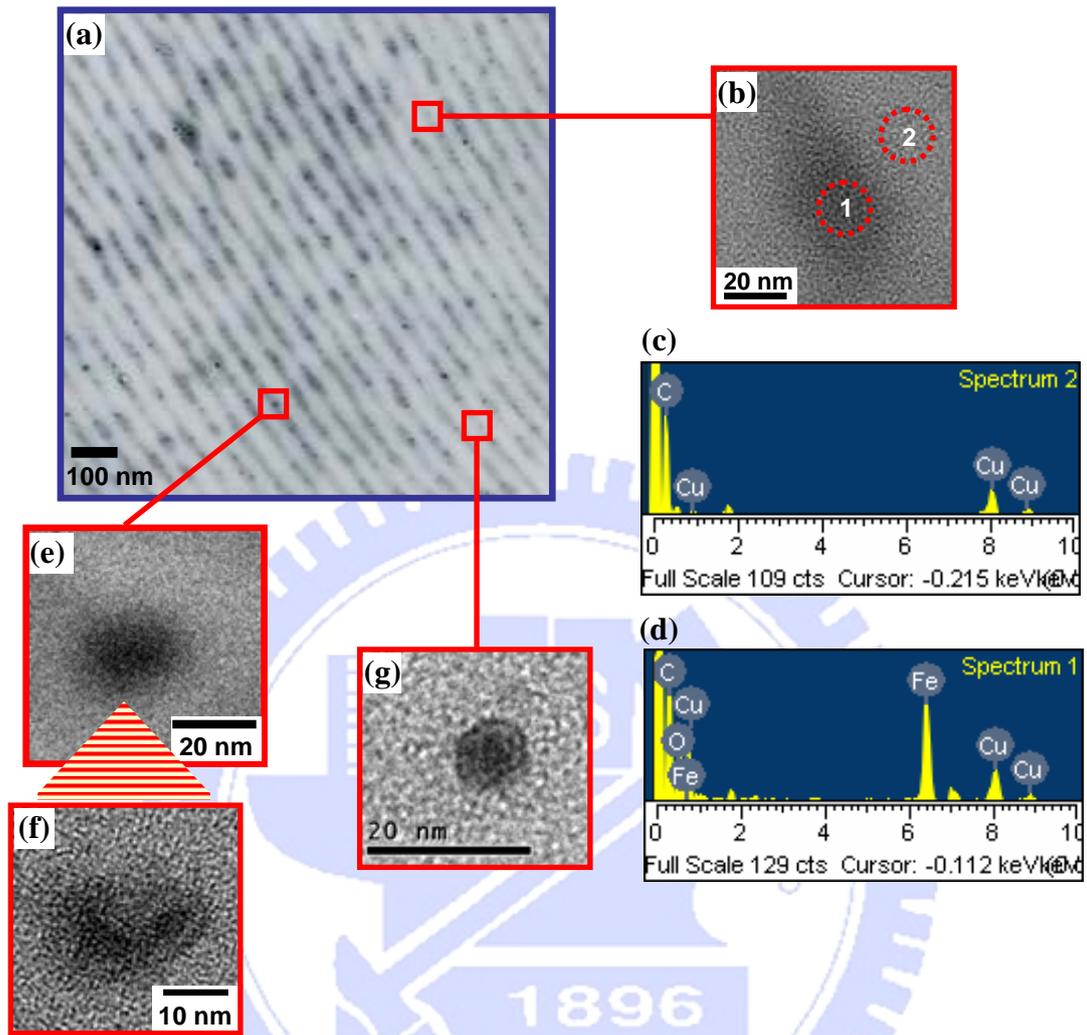


圖 3-24 bulk Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs/PS-4VP之TEM影像及EDS光譜（有加磁場）。

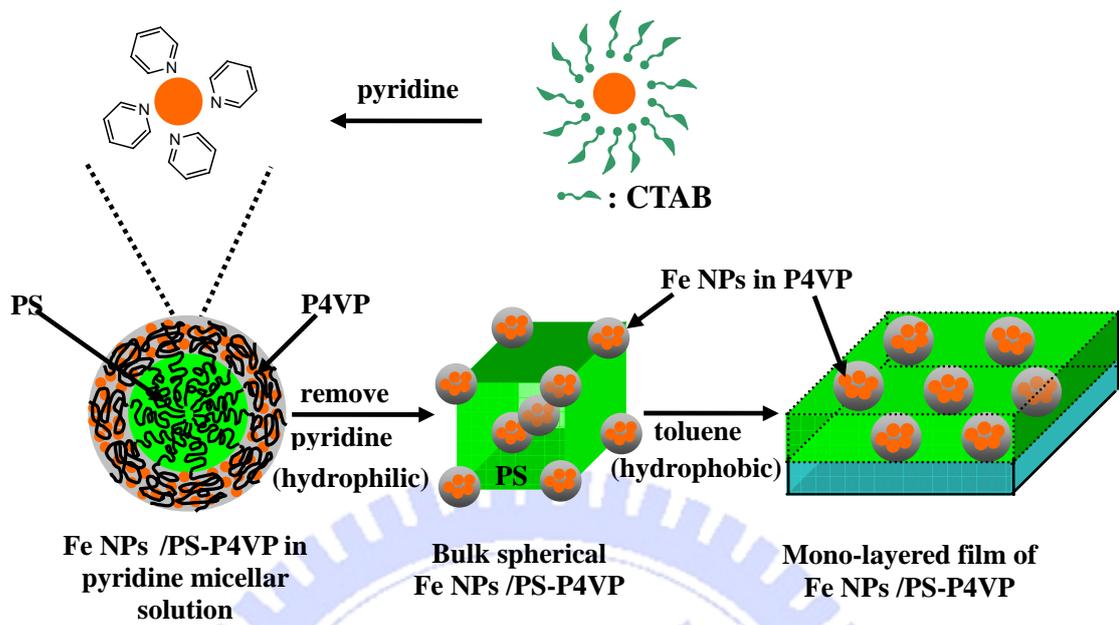


圖 3-25 示意圖：製備thin film Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs/PS-P4VP奈米複合材料。

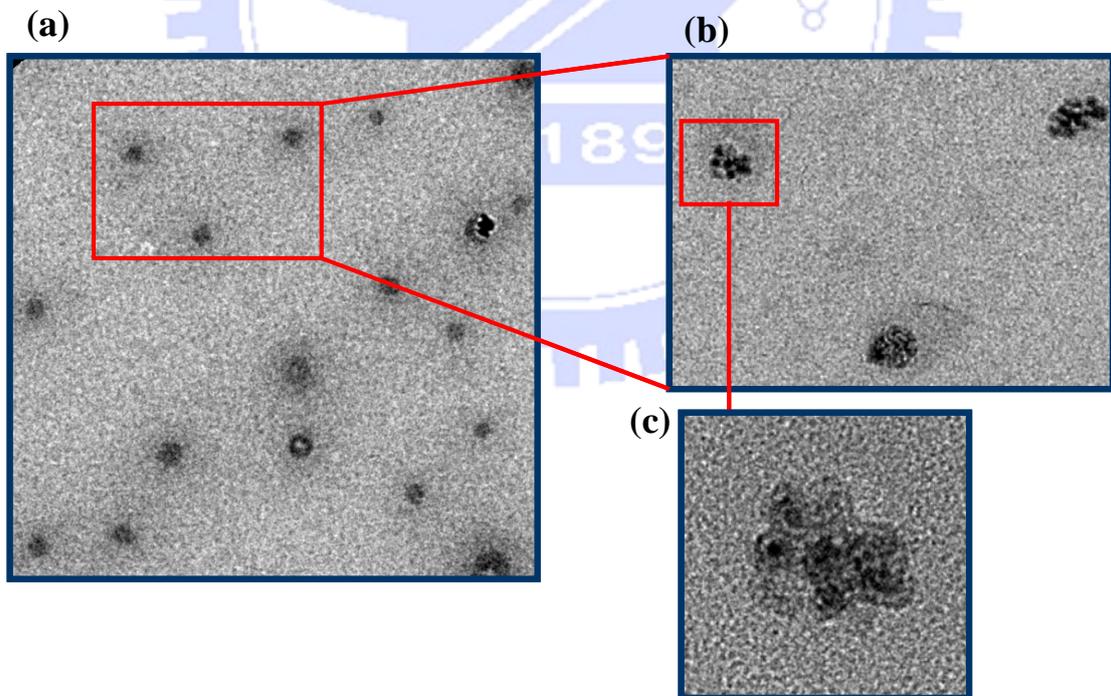


圖 3-26 thin film Fe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs / PS-P4VP之TEM影像

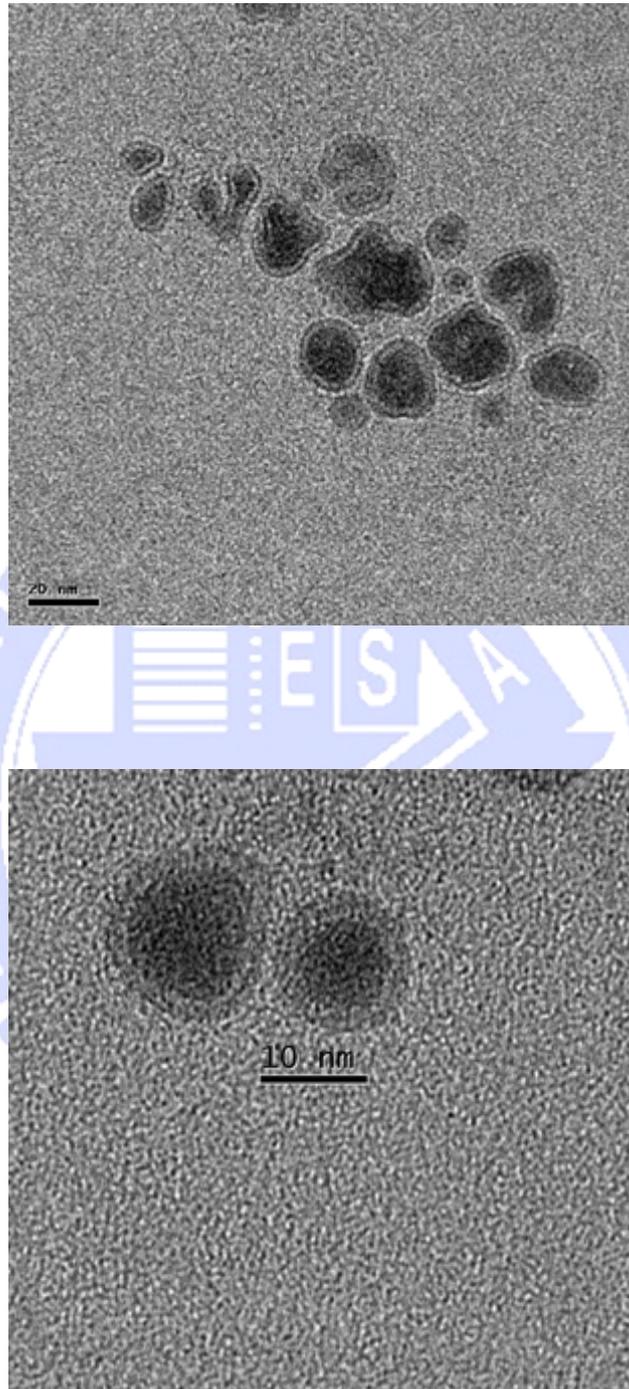


圖 3-27 不同大小、形狀之鐵-氧化鐵奈米粒子

## 參考文獻

- (1) 張立德、牟季美，*奈米材料和奈米結構*，滄海書局，台灣，2002。
- (2) 郭正次、朝春光，*奈米結構材料科學*，全華科技圖書股份有限公司，台灣，1994。
- (3) 莊萬發編撰，*超微粒子理論應用*，復漢出版社，台灣，1995。
- (4) 蘇品書編撰，*超微粒子材料技術*，復漢出版社，台灣，1999。
- (5) 吳明立，*微乳化系統製備雙金屬奈米粒子之研究*，國立成功大學博士論文，台灣，2001。
- (6) 李家瑋， *$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米粒子的表面修飾及其生化上的應用*，國立成功大學碩士論文，化學，2004。
- (7) S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang and G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 273 (2004)
- (8) H. Zeng, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu and S. Sun, *Nano Lett.*, **4**, 187(2004)
- (9) 張煦、李學養，*磁性物理學*，聯經出版社，台灣，1982。
- (10) K. J. Klabunde, “*Nanoscale materials in chemistry*”, Wiley, New York, 2001.
- (11) Du Y W, *J. Appl. Phys.*, **63**, 4100(1988).
- (12) 曹茂盛，*奈米材料導論*，學富文化，台灣。
- (13) *磁性金屬氧化物奈米粒子合成與鑑定*，魏明芬，中正大學化學所

碩士論文。

- (14) K. Kim, Y. Zhang, J. Kehr, T. Klason, B. Bjelke, *J. Magn. Mater.*, **256** (2001).
- (15) 陳靖容, 生物相容性奈米粒子賦予光致發光及超順磁特性之研究, 義守大學, 生物技術與化學工程研究所, 2004。
- (16) Hamley I. W., *The Physics of the Block Copolymers*, Oxford University Press: New York, 1998.
- (17) (a) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525(1990). (b) Bates, F. S. *Science*, **251**, 898(1991).
- (18) Lazzari, M.; Lopez-Quintela, M. A. *Adv. Mater.*, **15**, 1583 (2003).
- (19) Park, C.; Yoo, J.; Thomas E. L. *Polymer*, **44**, 6725(2003).
- (20) (a) Urbas, A. M., Maldovan, M.; DeRege, P.; Thomas, E. L. *Adv. Mater.*, **14**, 1850(2002). (b) Bockstaller, M.; Olb, R.; Thomas, E. L. *Adv. Mater.*, **13**, 1783 (2001).
- (21) (a) Park, M.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 257 (2001). (b) Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science*, **276**, 1401 (1997).
- (22) (a) Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Chan, V. Z. H.; Thomas, E. L.; Lammertink, R. G. H.; Vancso, G. J. *Adv. Mater.*, **13**, 1174(2001). (b) Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Thomas, E. L.; Henry I. Smith; Vancso, G. *J. Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3657(2002).
- (23) (a) Lopes, W. A. *Phys. Rev. E*, **65**, 31606(2002). (b) Lopes, W. A.; Jaeger, H. M. *Nature*, **414**, 735(2001).
- (24) (a) Weng, C. C.; Wei, K. H. *Chemistry of Materials* **15**, 2936 (2003). (b) Yeh, S. W.; Wei, K. H.; Sun, Y. S.; Jeng, U. S.; Liang, K. S.

- Macromolecules* **36**, 7903 (2003).
- (25) Frederic S. Diana, Seung-Heon Lee, Pierre M. Petroff, Edward J. Kramer, *Nano Lett.*, **3**(7), 891(2003).
- (26) Joy Y. Cheng, C. A. Ross, Vanessa Z.-H. Chan, Edwin L. Thomas, Rob G. H. Lammertink, G. Julius Vancs, *Adv. Mater.*, **13**(15), 1174(2001).
- (27) Byeong-Hyeok Sohn, Jeong-Min Choi, Seong Il Yoo, Sang-Hyun Yun, Wang-Cheol Zin, Jin Chul Jung, Masayuki Kanehara, Takuji Hirata, Toshiharu Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6368(2003).
- (28) 許瓊姿，*奈米通訊*，第九卷第四期，P.18 (2002)。
- (29) 汪建民主編，*材料分析*，中國材料科學學會，台灣 (1998)。
- (30) 楊鴻昌，*科儀新知*，第十二卷第六期，72-79 (1991)。
- (31) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation.
- (32) A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, N.S. McIntyre, *Surface Science*, **565**, 151 (2004).
- (33) A.P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger<sup>1</sup> and N. S. McIntyre, *Surf. Interface Anal.*, **36**, 1564 (2004).
- (34) 王中林主編, *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials – Characterization*, 清華大學出版社，北京。
- (35) Fang Li, Cumaraswamy Vipulanandan, Kishore K. Mohanty, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **223**, 103 (2003)
- (36) J.S. Miller and M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials III*,

Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.

(37) R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University press, Cambridge, 1985.

(38) Linda A. Harris, *Polymer Stabilized Magnetite Nanoparticles and Poly(propylene oxide) Modified Styrene-Dimethacrylate Networks*, Blacksburg, Virginia, 2002.

