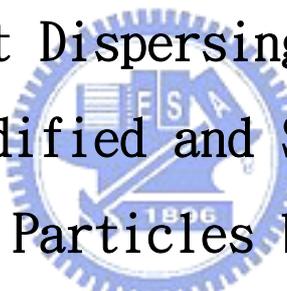


國立交通大學
材料科學與工程研究所
博士論文

以高分子分散劑作為奈米粉體濕式分散研磨、
界面改質及合成的研究

A Study on Wet Dispersing and Grinding,
Surface Modified and Synthesis of
Nano-sized Particles by Polymeric
Dispersant



研究生：蕭章能

指導教授：朝春光博士

中華民國九十六年九月

國立交通大學

博碩士紙本論文著作權授權書

(提供授權人裝訂於全文電子檔授權書之次頁用)

本授權書所授權之學位論文，為本人於國立交通大學材料科學與工程系所 _____ 組，96 學年度第 一 學期取得博士學位之論文。

論文題目：以高分子分散劑作為奈米粉體濕式分散研磨、界面改質及合成的研究 指導教授：朝春光

■ 同意

本人茲將本著作，以非專屬、無償授權國立交通大學，基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會與學術研究之目的，國立交通大學圖書館得以紙本收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行閱覽或列印。

本論文為本人向經濟部智慧局申請專利(未申請者本條款請不予理會)的附件之一，申請文號為：_____，請將論文延至____年____月____日再公開。

授權人：蕭章能

親筆簽名： 蕭章能

中華民國 96 年 10 月 1 日

國立交通大學
研究所博士班
論文口試委員會審定書

本校 材料科學與工程 學系 蕭章能 君

所提論文 以高分子分散劑作為奈米粉體濕式分散研磨、界面改質及合

成的研究

合於博士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員: _____

施修正
黃華宗

吳志明
黃建和

指導教授: 胡春先 _____

系主任: 胡 教授

中華民國 96 年 9 月 18 日

以高分子分散劑作為奈米粉體濕式分散研磨、界面改質及合成的研究

研究生：蕭章能

指導教授：朝春光

國立交通大學材料科學與工程學系

摘 要

高分子分散劑，具有一錨接基 (anchoring group) 與一樹脂相容鏈 (binder compatible chain)，可應用於奈米粒子之濕式分散與界面改質。本研究實驗結果證實，利用此分散劑亦可形成一微乳液系統，並用以合成奈米粒子。

本研究據此特性，首先對奈米 ZnO 粒子作濕式分散研究，並完成了 30wt% 固含量的水性奈米 ZnO 漿料的分散，其粒徑分佈 $D(90)=130\text{nm}$ ，穩定期已達三年之久。另以含分散劑之水溶液，合成奈米氧化鐵 (magnetite)，此氧化鐵具獨立 (isolated) 分散與超順磁之特性，且由於經過界面修飾，因此可以直接加樹脂而合成塗料，作為抗紫外線塗層之用；以及作為 ELISA (酵素免疫分析法，**Enzyme-linked immunoassay**) 生化檢驗之磁性載體 (奈米免疫磁珠) 之用。此外，本法亦適用於奈米銀之合成。

本研究亦利用奈米 ZnO 分散液及奈米銀，加入 PU 後形成抗菌漿料。經 SGS 實驗證實，抗菌效果相當好，此主要歸因於優異的分散性，所產生巨大的反應比表面積。另亦針對 TiO_2 光觸媒作濕式分散，之後

進行超親水之研究。實驗結果顯示，由於均勻的分散，使 PET 光觸媒塗層具高的穿透度 (86%)，以及極佳的超親水性 (接觸角為 3 度)。

因此，利用高分子分散劑，不僅可以分散奈米粒子，亦可以形成微乳液系統，進而合成具表面修飾的奈米粒子。此法的優點為簡便、經濟，且具產品實用性。



A Study on Wet Dispersing and Grinding, Surface Modified and Synthesis of Nano-sized Particles by Polymeric Dispersant

Student : Chang Neng Shauo

Advisor : Dr. Chuen Guang Chao

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstrate

Polymeric dispersants that comprise of an anchoring group and a binder-compatible chain, exhibiting steric hindrance, can be used in the wet grinding, dispersing and surface modification of nano-sized particles. Polymeric dispersant can also form a microemulsion system and nano-sized particles then synthesized.

This work studies the dispersion of nano-sized ZnO in water. Wet dispersion with an appropriate amount of dispersant yields a good suspension with concentrated fill with a high solid content (30wt%).

The particle size distribution is given by $D(90)=127\text{nm}$ and the suspension herein has remained stable for at least three years. Nano-sized magnetite particles were synthesized from a low-concentration solution of dispersant, which was identified as a microemulsion system by evaluating the surface tension and particle size distribution, indicating that the magnetite nanoparticles not only had an isolated suspension state and exhibited superparamagnetic behavior, but also achieved surface modification. Surface modification enables an anti-UV coating to be formed by the direct addition of PU resin. The magnetite nanoparticles can also be the immuno-magnetic beads if coated with COOH functional groups, becoming ELISA (enzyme-linked immunoassay) carriers. The sensitivity in Hp antibody detection is similar to that of expensive commercially available immuno-magnetic beads, called Dynabeads M450. Furthermore, this low-concentration dispersant solution can be used to prepare stable colloidal nano-sized silver.

The antibacterial property of nano-sized ZnO and silver was evaluated. Antiseptic was made by mixing a suitable amount with PU and these two colloids. The rate of reduction of bacteria by this antiseptic was excellent,

because of the good suspension of these nano-sized particles, resulting in a large reactive surface area. The superhydrophilic characteristic of nano-TiO₂ was also investigated. Wet dispersion yielded a good suspension of TiO₂, which coated the PET film. Its transmittance in the visible region was high and it exhibited superhydrophilicity (with a contact angle of 3 degree) because of the quality of the suspension.

In summary, a dispersant can't be used only to obtain a good suspension of nanoparticles (top down) but also to prepare nanometer-scale particles (bottom up) .



誌 謝

感謝上蒼對我的厚愛，讓我順利地獲得博士學位。

感謝指導教授朝老師的教導與體諒，讓我順利完成博士班的課業、論文發表以及這本畢業論文的撰寫，沒有您的指導，我無法獨自完成這些課題。

感謝吳憲明博士以及施修正博士的協助與指導，沒有你們的支持，我將無法完成學業。

感謝黃華宗老師以及黃建和老師，謝謝你們在狂風暴雨中前來指導，實在是感激不盡。

感謝愛妻青梅的鼓勵與支持，讓我無後顧之憂地去追求這個夢想，如今美夢成真了，這份榮譽將永遠與妳及孩子們共享。

最後，我還要感謝許許多多曾經幫助過我的人，包括材試組鄭名津博士，范德鈞先生，以及中科院加工組的同仁，謝謝你們長久以來一路的扶持。

我是何等幸運的人啊！在這不惑之年尚能得到諸位的關愛，一償獲得博士學位的宿願，吾今生足矣！吾願足矣！

以高分子分散劑作為奈米粉體濕式分散研磨、界面改質及合
成的研究

目 錄

第1章 緒論	1
1.1 奈米分散與界面改質	1
1.2 膠體的穩定與失穩	4
1.3 DLVO 理論	6
1.4 奈米粉體濕式分散研磨	9
1.5 分散助劑 (additives)	14
1.6 表面活性劑在固/液分散體系中的作用	19
1.7 表面活性劑在液/液分散體系中的作用	20
1.8 微乳液的熱力學	22
1.9 奈米反應器	26
1.10 晶體在液相中的成核與成長	27
1.11 本論文主要探討之議題	28
1.12 參考文獻	30
第2章 奈米氧化鋅的濕式分散研磨	33
2.1 前言	33

2.2 實驗方法.....	34
2.2.1 球磨的準備.....	34
2.2.2 漿料特性量測.....	37
2.3 結果與討論.....	37
2.4 結論.....	56
2.5 由奈米粉體分散所帶來的啟發.....	56
2.6 參考文獻.....	57
第3章 奈米磁性氧化鐵的合成與界面改質.....	58
3.1 前言.....	58
3.2 實驗方法.....	61
3.3 奈米氧化鐵的性質探討.....	64
3.3.1 相分析與粒徑分佈探討.....	64
3.3.2 分散劑濃度與重量損失.....	73
3.3.3 磁性探討.....	74
3.3.4 界面性質探討.....	81
3.4 流變性質探討.....	84
3.5 成膜特性探討.....	86
3.6 光學性質探討.....	88
3.7 結論.....	91

3.8 參考文獻.....	91
第4章 奈米粉體的應用.....	94
4.2 奈米氧化鐵在幽門螺旋桿菌抗體酵素免疫分析法	
(ELISA, Enzyme-linked immunoassay)檢測上的應用.....	94
4.2.1 前言.....	94
4.2.2 實驗準備.....	97
4.2.3 結果與討論.....	99
4.2.3.1 性能測試.....	99
4.2.3.2 奈米磁性載體的應用—幽門螺旋桿菌抗體的	
ELISA 檢測.....	101
4.2.4 結論.....	103
4.2.5 參考文獻.....	104
4.3 奈米光觸媒 (TiO₂) 超親水性應用.....	109
4.3.1 前言.....	109
4.3.2 實驗方法.....	111
4.3.3 結果與討論.....	112
4.3.4 結論.....	116
4.3.5 參考文獻.....	117
第5章 結論.....	118

圖目錄

圖 1.1、奈米結構的研究和應用領域.....	2
圖 1.2、膠體的穩定機制.....	6
圖 1.3、DLVO 理論示意圖，右圖為粒子添加分散劑後之自由能變化圖	9
圖 1.4、奈米級高速攪拌研磨機.....	12
圖 1.5、奈米級高速攪拌研磨機之原理示意圖.....	13
圖 1.6、奈米級高速攪拌研磨機之操控流程.....	13
圖 1.7、高分子分散劑與界面改質之示意圖.....	16
圖 1.8、高分子的熵穩定作用（只壓縮不滲透）.....	17
圖 1.9、高分子的滲透穩定作用（只滲透不壓縮）.....	19
圖 1.10、微乳液形成的Gibbs自由能變化 ΔG_M 與質點大小（R）的關係	24
圖 1.11、 ΔG_1 、 ΔG_2 和 ΔG_3 對 ΔG_M 的貢獻.....	25
圖 1.12、界面張力對微乳液形成的影響.....	25
圖 2.1、未經處理之奈米 ZnO 粒徑分佈 TEM 照片.....	38
圖 2.2、奈米 ZnO 於不同 pH 值下的界面電位(Zeta-potential)，此 實驗未添加分散劑.....	39
圖 2.2、奈米 ZnO 於不同 pH 值下的界面電位(Zeta-potential)，此	

實驗未添加分散劑.....	40
圖 2.4、奈米 ZnO 粉體經分散後，其黏度值(Viscosity，20rpm 下測得)與分散劑添加量之關係圖，樣品 A 使用 Disperbyk 181 分散劑，具有較大之黏度值，表示分散效果不佳.....	42
圖 2.5、樣品 B 至 F，分散至 D(90)=130nm 時，其比能量之比較圖.....	45
圖 2.6、樣品 A、B、C、E 及 F，經三個月靜置後的沈降觀察照片.....	47
圖 2.7、樣品 B 至 F，其熱重損失與分散劑添加量之關係圖.....	49
圖 2.8、粒子表面分散劑吸附量示意圖.....	49
圖 2.9、樣品 F (5wt%) 添加 PU (19wt%)，與 PU (19wt%)水溶液，其黏度對剪切率(shear rate)之關係圖.....	51
圖 2.10、樣品 F 之 TEM 照片，與圖 2.1 相比，粒子間已明顯分散開來.....	52
圖 2.11、漿料 sample F 分散於不同 pH 值之液體中，其粒徑分佈【D(50)及 D(90)】與界面電位之關係圖.....	54
圖 2.12、漿料 sample F 分散於不同濃度的食鹽水溶液中，其粒徑分佈【D(50)及 D(90)】與界面電位之關係圖.....	55
圖 3.1、粉末的 X-ray 繞射圖譜，sample 4 含分散劑；sample 1 不	

含分散劑.....	65
圖 3.2、產物粒子的 TEM 照片，(b) 圖中的小插圖為電子繞射圖譜	67
圖 3.3、sample 1 (1 (a))、4 (1 (b))、5 (1 (c)) 及 6 (1 (d)) 的粒徑分佈直方圖.....	68
圖 3.4、經由離子或酸/鹼基完成錨接的示意圖.....	69
圖 3.5、分散劑溶液(sample 5 及 6)之微乳液，以 DLS 散射光量測，其 質點之粒徑分佈圖.....	70
圖 3.6、高分子分散劑添加濃度，對定體積 (400mL) 純水溶液，其 表面張力之影響.....	71
圖 3.7、分散劑濃度、表面張力以及粒徑大小之關係圖.....	72
圖 3.8、分散劑用量與在粒子表面之被覆狀況示意圖.....	73
圖 3.9、分散劑添加量、粒徑大小與重量損失的關係圖.....	74
圖 3.10、分散粒濃度、粒徑與飽和磁化強度 (M_s) 之關係.....	75
圖 3.11、磁性粉末 sample 4，於不同溫度下 (300k、200k、100k 及 10k)，其感應磁場強度對外加磁場的作圖.....	78
圖 3.12、磁性粒子 sample 1, 4, 5 and 6，dc susceptibility 對 溫度的作圖.....	80
圖 3.13、磁性粉體 sample 4，於外加磁場為 1.0KG 時，其	

FC(Field-cooled) 以及 ZFC(zero-field-cooled)感應磁場強度對溫度的作圖.....	81
圖 3.14、 四種不同的磁性粒子，於不同的 pH 值下對界面電位的作圖.....	82
圖 3.15、 磁性粒子 sample 1 及 5 的 GC/MS 圖譜.....	83
圖 3.16、 磁性粒子漿料 sample 1, 4, 5 and 6，其黏度與剪切率間之關係圖.....	85
圖 3.17、磁性粒子漿料 sample 1, 4, 5 and 6，於添加 PU 後，其黏度與剪切率間之關係圖.....	86
圖 3.18、 磁性粒子被覆於玻璃，成膜後之原子力顯微鏡 (AFM) 表面型貌 (Surface morphology) 及三維表面結構型貌 (three-dimensional surface structure morphology) 影像..	87
圖 3.19 薄膜試樣 sample 1、5 及 6，與玻璃塗佈 PU (glass with PU-coated) 等四組樣品，在不同入射光波長下 (200 至 800 nm)，其穿透率之作圖.....	89
圖 3.20 含 5wt%奈米氧化鐵膠體(colloidal Fe ₃ O ₄)、薄膜試樣sample 5，與玻璃塗佈PU (glass with PU-coated) 等三組樣品，在不同入射光波長下 (290 至 320 nm)，其吸收度之作圖.....	90
圖 4.4、奈米免疫磁珠之 FTIR 圖譜.....	100

圖 4.5、經 PMAA 被覆過後的奈米免疫磁珠 TEM 照片，右側為粒子組成示意圖.....	100
圖 4.6、磁滯曲線，於室溫中量測.....	101
圖 4.7、使用 Dynabeads M450 磁珠建立的分析系統--比較不同反應時間所產生的冷光訊.....	102
圖 4.8、使用自製奈米免疫磁珠建立的分析系統--比較不同反應時間所產生的冷光訊號強度.....	103
圖 4.9、奈米光觸媒之 TEM 照片.....	112
圖 4.10、奈米光觸媒，經分散後之 TEM 照片.....	113
圖 4.11、經塗佈後 PET 膜之 AFM 影像.....	114
圖 4.12、PET 樣品膜之接觸角量測。左圖為未照 UV 光，中間照光 8 小時，右圖照光 16 小時.....	115
圖 4.13、超親水鏡子之應用例示意圖.....	116

表目錄

表 2.1、分散劑的組成表(Disperbyk 181).....	35
表 2.2、分散劑的組成表 (Disperbyk 190)	36
表 2.3、分散系統的組成.....	36
表 2.4、球磨的實驗參數.....	36
表 2.5、樣品 F 之粒徑分佈表.....	52
表 3.1、分散劑的組成表.....	63
表 3.2、分散系統的組成表.....	63
表 3.3、氧化鐵粒子的特性總表.....	63



第1章 緒論

1.1 奈米粉體的分散與界面改質

奈米科學是在 0.1 至 100nm 的尺度範圍內，研究電子、原子和分子的運動規律與特徵，顆粒的組合與操縱的一門嶄新科學。它是凝聚態物理、材料科學、生命科學、膠體化學、配位化學、化學反應動力學、表面、界面等科學的綜合與交互重整。奈米技術則是應用奈米科學中的研究方法製造產品的一門新興工程學科。奈米科學與奈米技術中的研究主體是奈米材料，在奈米材料的結構單元中，包含有顆粒尺寸在 1 至 100nm 間的粒子——奈米顆粒。它們大於原子簇而小於平常的微粉，處於原子簇和宏觀物體交界的過渡區域。奈米顆粒所具有的小尺寸效應、界面效應、量子尺寸效應和宏觀量子穿隧效應，使奈米材料在結構、光電、磁學和化學性質等方面表現出特異性，引起科學工作者的極大興趣。奈米材料已成為人類 21 世紀科學研究領域中的顯學【1】。

R. W. Siegel【2】在《納米科學與技術》一書中，將奈米結構的研究和應用領域劃分成鬆散的四部份（如圖 1.1）；分散與塗層、高比表面積材料、功能奈米器件及塊體材料。四個研究領域在應用中互相重疊。具有奈米結構的材料如金屬、陶瓷、高分子、半導體、玻璃或複合材料都是由最基本的單元——「砌塊（building block）」構

成的，砌塊包括團簇、奈米顆粒、奈米管、奈米棒、奈米線及奈米層狀結構。砌塊自身的性質如尺寸、尺寸分佈、組成、形貌等均需嚴格控制，除此之外，砌塊與砌塊之間，砌塊與基體間的界面性質對材料的最終性能也將產生重要影響。

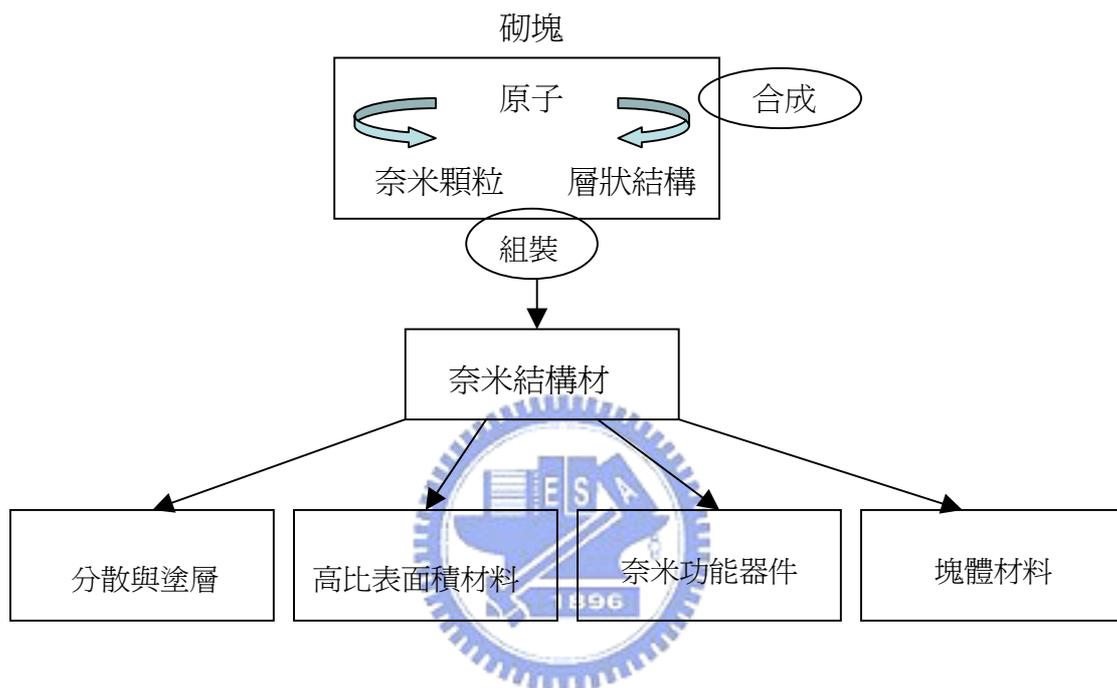


圖 1.1、奈米結構的研究和應用領域

由圖 1.1 吾人可看出，四個研究領域都會不可避免地涉及奈米粉體的分散與界面改質。第一個領域，分散和塗層技術與奈米粉體的分散和表面改質密切相關。第二個領域，高比表面積材料包括多孔膜、分子篩、催化劑及各種吸附脫附材料，如何提高這些奈米材料長期的熱穩定性和化學穩定性是該領域最具挑戰性的研究內容。奈米粉體的

改性將在這方面發揮重要作用。第三個領域是功能性器件，如碳奈米管作為場發射顯示器的研究，首先要解決碳奈米管在基體介質中的分散問題。此外，奈米粉體的分散和表面改性對第四個領域塊體材料的製備及性能提高有重要意義。將奈米顆粒添加到金屬、陶瓷、高分子等基體物質中，能夠大大改善基體材料的各種性質。如奈米陶瓷具有延展性，奈米塑料的強度及抗老化特性得到大幅改善，各種高分子奈米材料的性能和玻璃化溫度顯著提高等。奈米顆粒的均勻分散是各種材料改性後性能能否得到提高的關鍵，採用各種奈米粉體表面改性技術，可以使奈米粉體的表面和基體具有兼容性。

把一種物質或幾種物質分散在另一種物質中就構成分散體系。在分散體系中被分散的物質叫做分散相 (dispersed phase)，另一種物質叫做分散介質 (dispersing medium)。高度分散的多相性、動力學穩定性和熱力學不穩定性是膠體 (colloid) 體系的三大特徵。所謂膠體，在尺度上，對應於溶質部份的顆粒尺寸遠遠大於溶劑或連續相。膠體的本質是物質以一定分散程度而存在的一種狀態，而不是一種特殊類型物質的固有狀態。任何一種物質在一定的條件下可以製備成溶液，而在另一種條件下又可製備成膠體。

膠體的一個重要特徵是分散相的顆粒尺寸大於 1nm 而小於 1000nm。通常所指的奈米粉體其一次粒徑 (指單顆粉體之粒徑) 應小

於 100nm，由於奈米粉體具有大的比表面積和表面能，粉體顆粒具有互相團聚來降低其表面能的趨勢，因此粉體顆粒實際是以團聚的形式存在。

奈米粉體的分散和表面改性被廣泛應用在許多方面，例如化妝品、醫療和藥物、生物細胞分離工程、紙張、塗料、塑料改性、陶瓷材料等。其中奈米粉體的分散和表面改性是將粒子由砌塊狀態轉變成具有各種特殊性能的奈米材料的關鍵。

奈米顆粒最突出的物理性質是它具有非常高的比表面積。粉體的粒徑為 5nm 時，其表面原子佔總原子數的 40%；粒徑為 2nm 時，表面原子分數增加到 80%。隨表面原子的增加，不飽和鍵和懸掛鍵增多，無序度增加，表現出奈米體性特有的化學性質。在分散奈米顆粒之前，吾人必須了解為什麼奈米粉體具有強烈的團聚傾向；奈米顆粒在液相中的表面狀態為何；液相中奈米顆粒間存在著怎樣的相互作用；如何才能使顆粒保持單獨的存在狀態。

1.2 膠體的穩定與失穩

從能量的角度來看，膠體如果在一段時間內保持介穩狀態，我們就說它是穩定的。而在預期的時間內，失去膠體的某些性質（如分散程度或顆粒尺度等）則被稱為不穩定狀態。因此膠體的穩定與不穩定

都是相對的，與實際要求和應用有很大的關係。比如某膠體在一個應用領域中保持兩天的穩定程度可能被認為是穩定的，而在另一種情況下，可能需要保持兩年沒有明顯變化才被認為是穩定的。

Napper【3】定義分散穩定性是指能抵抗狀態變化的能力，其中的自由顆粒能進行布朗運動。膠體的穩定性有以下三個方面的含義：熱力學穩定性、動力學穩定性和聚集穩定性。(1) 熱力學穩定性膠體是多相分散體系，有巨大的界面能，因此在熱力學上是不穩定的；(2) 動力學穩定性，指在重力場或離心力場下，膠體從分散介質中離析的程度。膠體體系是高度分散的體系，分散相顆粒小，作強烈的布朗運動，能阻止其因重力作用而引起的下沉，因此在動力學上是相對穩定的；(3) 聚集穩定性指體系的分散程度是否隨時間變化。例如，體系中含有一定數目的細小膠粒，由於某種原因，團聚在一起形成一個大粒子並不再被拆散開，這時體系中不存在細小膠粒，即分散度降低，這稱為體系中的聚集穩定性差。反之，若體系中的細小膠粒長時間不團聚，則表示其聚集穩定性高。

疏液膠粒體系的分散相與分散介質之間有著很大的分界面，這就使它們保持了大的表面能。所以膠粒有自動聚集減少表面能的傾向，加上始終存在的布朗運動，使所有的顆粒具有合併成為較大粒子的傾向。膠體粒子變大，分散度降低的過程，稱為聚集過程。為了達到膠

體化學意義上的穩定狀態，有兩條路徑：(1) 使顆粒帶上相同符號的電荷，彼此互相排斥；(2) 通過在顆粒表面吸附某種物質如高分子，阻止顆粒的相互接近。第一種方法稱為“靜電穩定作用 (electrostatic stabilization)”，第二種方法稱為“空間位阻穩定作用 (steric stabilization)”，很多情況下，將兩種作用機制結合起來稱為“靜電空間位阻穩定作用”，如下圖所示。

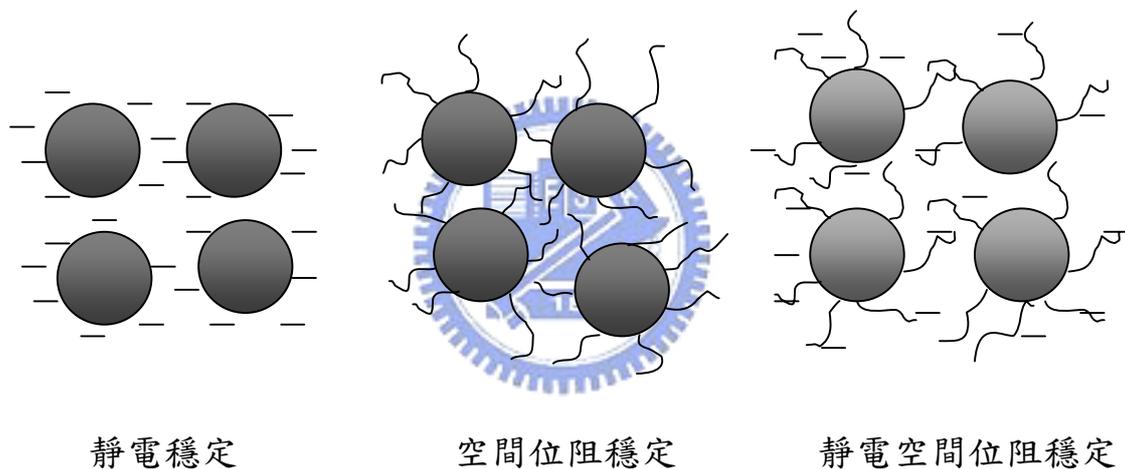


圖 1.2、膠體的穩定機制。

1.3 DLVO 理論

在 1940~1948 年由 Derjaguin, Landau, Verway 以及 Overbeek 四位學者建立了把表面電荷與膠體穩定性聯繫起來的理論，稱為 DLVO 理論【4】【5】。這個理論認為膠粒之間存在著互相吸引力，即凡得瓦

爾力 (van der waal)，也存在著互相排斥力，即雙電層重疊時的靜電排斥力。這兩種相反的作用力決定了溶膠的穩定性。當粒子之間吸引力占主導地位時，溶膠聚沈。當靜電排斥力佔優勢，並能阻止粒子因碰撞而聚沈時，膠體就處於穩定狀態。

兩個膠體粒子之間的總位能 U_T ，可用吸引位能 U_A 和排斥位能 U_B 之和來表示：

$$U_T = U_A + U_B \quad (1-1)$$

當兩個膠體顆粒互相接近，它們的雙電層相互重疊，引起排斥作用。圖 1.3 所示的靜電排斥曲線用來表示如果迫使兩個顆粒不斷接近所需的能量，始終用正值表示。當兩個顆粒互相接觸時，排斥能達到最大值，當兩個顆粒距離超過它們之間的雙電層厚度時，相互排斥能力為零。排斥能的最大能力取決於表面電勢和 ζ 電位。凡得瓦爾引力來源於膠粒內部的每個分子，具有加和性，始終為負值。每一點所對應的總相互作用能是兩者的相加。如果排斥能大，則為正值，吸引能大，則為負值。最大排斥能所對應的點稱為能障 (energy barrier)，能障高度決定體系的穩定性。

圖 1.3 指出兩表面或兩個膠體顆粒之間可能的相互作用情形，依電解質濃度、表面電荷密度和 ζ 電位的不同，可能存在下列情形：

- (1) 在稀的電解質溶液中，顆粒表面有較高的電荷密度，總的相互作用為長程排斥力，在距表面 1~4nm 處有一個較高的能障，它阻止粒子之間互相吸附。如果能障足夠高，則粒子的熱運動無法克服它，因而膠體保持相對穩定。通常情況下能障高度超過 15kT 以上 (kT 表膠體顆粒由於熱運動所具有的平均能量，k 為波滋曼常數，T 為溫度，在室溫 298K，顆粒的平均能量是 5×10^{-21} J，對兩個碰撞的顆粒，碰撞過程中的能量為 10^{-20} J，這是一個平均值，實際顆粒的能量可能更大或更小)，則可以阻止粒子由熱運動碰撞所產生的聚沉(如 a 曲線所示)。
- (2) 能障的大小與表面電位、粒子的大小及對稱性有關。在相對濃一些的電解質溶液中，在能障出現前有一個第二極小值，它的位置常常超過 3nm，粒子強烈吸附在一起時，位能則迅速下降至第一極小值。如果它的深度有幾個 kT，那麼就能克服布朗運動的效應而產生類似於絮凝的結合。從理論上來看，粒子落在第二最小值發生聚沉應當是穩定的，這時的膠體仍具有動力穩定性(如 b 曲線所示)。
- (3) 如果表面電荷密度和 ζ 電位都很低，能障的位置將會很低 (如 c 曲線所示)，這將引起顆粒間的緩慢聚集，被稱為「絮凝」或「聚沉」。在某一對應的電解質濃度，即臨界聚沉濃度時，能障

為零，顆粒迅速聚沉，這時的膠體是不穩定的(如 d 曲線所示)。

- (4) 當表面電荷密度和 ζ 電位為零時，總的相互作用能曲線和單獨的凡得瓦爾作用能曲線重合，兩表面在任意距離處都存在強烈的相互吸引(如 e 曲線所示)。

很多情況下為獲得穩定性不同的膠體，我們可以改變環境來增加或降低能障。常用的方法有改變離子環境、調整 pH 值或添加表面活性物質(高分子分散劑)等來影響膠體的表面電荷(如 1.3 圖右圖所示)。

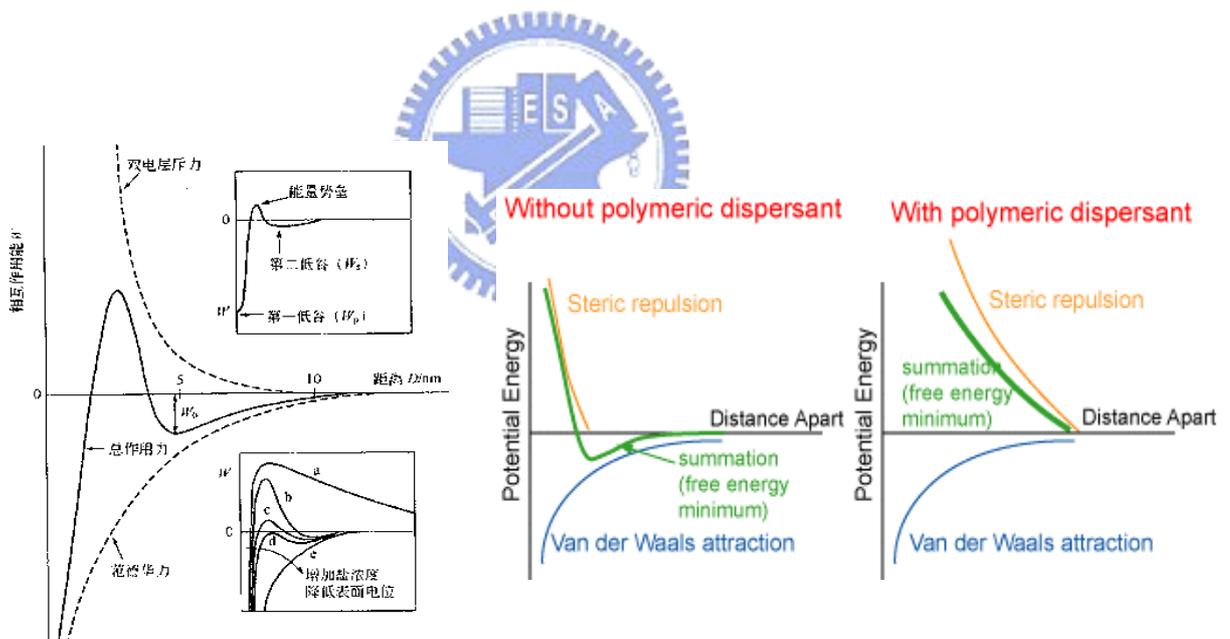


圖 1.3、DLVO 理論示意圖，右圖為粒子添加分散劑後之自由能變化圖。

1.4 奈米粉體濕式分散研磨

隨著 3C 產品之輕、薄、短小化及奈米尺度材料應用之白熱化，如何將超微細研磨技術應用於奈米材料之製作及分散研磨已成為當下之重要課題。一般欲得到奈米粉體有兩個方法：一個為化學方法由下而上之製造方法(bottom up)，如化學沈澱法，溶膠凝膠法(sol-gel)…；另一種方法則為物理方法，將粉體粒子由大變小(top down)，如機械球磨法，…等【6】。

到目前為止，化學法或 Bottom up 之奈米粉體的製造方法大部分在學術界被研究且已有豐碩的成果，可以得到數奈米之粉體。唯其製造成本有時相當高，且不易放大(scale up)，同時所得到之粒徑分佈亦較大。所以到目前為止，企業界仍以物理機械研磨(top down)之方法以得到奈米級的粉體為主。Top down 之方法較易得到粒徑分佈較小之奈米粉體，同時生產成本相對較低，參數較易控制，較易將研發之實驗機台所得到之參數放大到量產機台。唯 Top down 之方法目前只能研磨到 30 nm，但已能滿足業界之需求。

對奈米粉體製造廠而言，當然希望以乾式研磨方法來得到最終之奈米粉體。但若以機械研磨方式研磨粉體時，於研磨過程中，粉體溫度將因大量能量導入而急速上升，且當顆粒微細化後，如何避免塵爆問題產生等皆是機台難以掌控的。所以一般而言，乾式研磨的粒徑只

能研磨到 $8\ \mu\text{m}$ 。如果要得到 $8\ \mu\text{m}$ 以下之粒徑，就必須使用濕式研磨。

所謂濕式研磨即先將奈米粉體與適當之溶劑混和，調製成適當材料。為了避免於研磨過程中發生粉體凝聚之現象，所以需加入適當之分散劑 (dispersant) 或助劑 (additives) 當助磨劑。若希望最後奈米級成品為粉體而非漿料，則需考量到如何先將漿料中之大顆粒粒子過濾及如何將過濾後之漿料乾燥以得到奈米級之粉體。所以，當吾人以濕式研磨方式得到奈米級粉體時，如何選擇適當的溶劑、助劑、過濾方法及乾燥方法將影響到是否能成功地得到奈米級粉體之關鍵技術。



顧名思義，研磨之定義即是利用剪切力 (shear force)、摩擦力或衝擊力 (impact force) 將粉體由大顆粒研磨成小顆粒。分散之定義為使奈米粉體被其所添加之溶劑、助劑、黏結劑、樹脂、…等包覆住，以便達到顆粒完全被分離 (separating)、潤濕 (wetting)、分佈 (distributing) 均勻、穩定 (stabilization) 及界面改質 (surface modified) 之目的。

在做奈米粉體分散或研磨時，因為於粉體尺度由大變小的過程中，凡得瓦爾力及布朗運動現象逐漸明顯且重要。所以，如何選擇適當之分散助劑以避免粉體再次凝聚及如何選擇適當的研磨機來控制研磨漿料溫度以降低或避免布朗運動之影響，將成為濕式研磨分散方

法能否成功地得到奈米級粉體之研磨及分散的關鍵技術。

以下介紹奈米級粉體之分散研磨原理：圖 1.4 之研磨機為密閉系統，在研磨機研磨室內放入適當材質大小的磨球 (grinding media)。其原理以圖 1.5 作說明：馬達利用皮帶傳動攪拌葉片，將動力藉由磨球運動產生剪切力 (shear force)，漿料因 pump 之推力於研磨室移動過程中，與磨球因相對運動所產生的剪切力而產生分散研磨效果。一旦其粒徑小於研磨室內分離磨球與漿料之濾網間隙大小時，漿料將被擠出至出料桶槽以便得到分散研磨效果。上述過程為研磨一個 pass，若尚未達到粒徑要求，則可以重覆上述動作，進行第二、三個 pass，直到粒徑達到要求為止。上述流程可以圖 1.6 來表示。對奈米粉體的分散而言，強調的重點為高的葉片切線速度 (10m/sec)、磨球對粉體的碰撞機率以及研磨室的冷卻效率。



圖 1.4、奈米級高速攪拌研磨機。

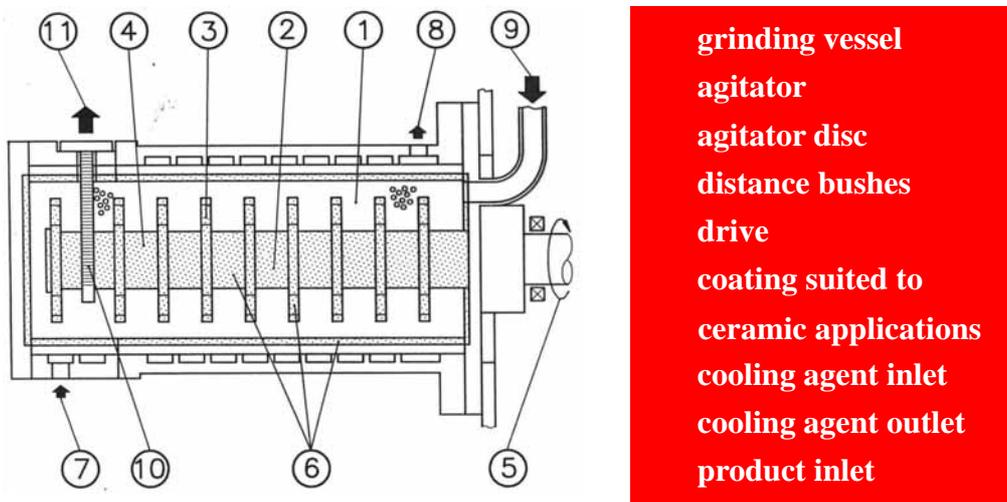


圖 1.5、奈米級高速攪拌研磨機之原理示意圖。

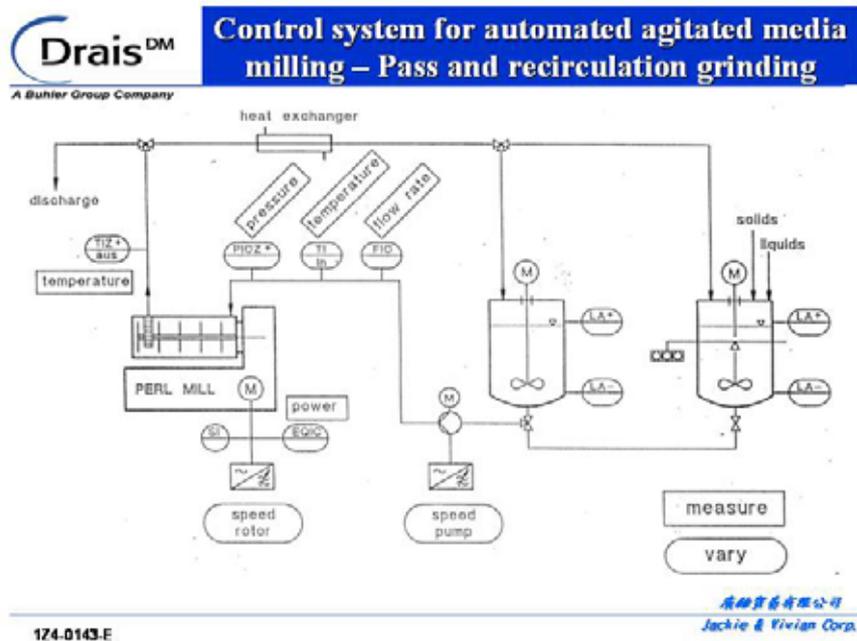


圖 1.6、奈米級高速攪拌研磨機之操控流程。

1.5 分散助劑 (additives)

在分散或超細粉碎過程中，當顆粒的粒度減小至微米級後，顆粒的質量趨於均勻，缺陷減少，強度和硬度增大，粉碎難度大大增加。同時，因比表面積及表面能顯著增大，微細顆粒相互團聚或絮凝的趨勢明顯增強。如果不採取一定的工藝措施，這時粉碎效率將下降，單位產品能耗將明顯提高。

粉體分散在基料(溶劑加樹脂)中的過程可區分為三個階段，即：

(1) 潤濕：指顆粒表面吸附的水分和空氣等被基料所置換，進而潤

濕顆粒表面。此處存在一個固/氣界面到固/液界面的轉換過程。

(2) 分散(又叫研磨)：指粉體聚集成較大的顆粒被機械打開或分離成原始顆粒或接近原始顆粒。

(3) 穩定：指已潤濕的粉體顆粒移至基料中使顆粒永久分離。

這三個階段並非截然分開的，而是互相重疊進行的。

潤濕劑可以促進基料對粉體聚集體的潤濕，分散劑可以改進分散體的穩定性，同一種產品常兼具潤濕和分散雙重作用。

基料滲入粉體中的速度可用 Washbarne【7】公式表示：

$$V = k \cdot \sigma \cdot \cos \theta \cdot \frac{R^3}{\eta \cdot L} \quad (1-2)$$

式中，V 表示潤濕速度；K 為常數； σ 表示基料的表面張力； θ 為接

觸角； R 表示粉體顆粒的間隙半徑； L 為粉體顆粒的間隙長度； η 表示基料的黏度； $\sigma \cdot \cos \theta$ 為擴散壓力。

對於固體的粉體來講， R 、 L 都是定值， η 的改變範圍也比較小，要使潤濕效率提高，縮小接觸角是非常有效的，這就是在超細粉碎分散過程中某些情況下使用潤濕分散劑的背景。

防止奈米粉體絮凝的途徑有兩種，一種是增加能障的高度，另一種是防止顆粒互相接近，使它們不能接近到有強大吸引力的範圍。通過非離子性物質吸附在顆粒周圍建立起一個物質屏障，就能達到後者的要求。吸附層越厚，顆粒中心距離就越大，因此分散體系也就越穩定。這種物質的屏障效應被稱為吸附層的位阻效應或者是空間位阻 (steric hindrance) 效應，這種穩定作用被稱為空間位阻穩定作用。

高分子化合物對膠體的保護作用很早就被人們認識到，利用高分子化合物穩定膠體已經成為製備穩定膠體系統的主要手段。不論用天然的還是合成的高分子化合物，其優點在於(1)對電解質不敏感；(2)不僅用於以水為介質，也可用於非水介質；(3)固體含量可以很高；(4)絮凝往往是可逆的。這四個優點是靜電穩定膠體所不具備的。

高分子化合物通過庫倫（電荷-電荷）作用、偶極-偶極作用、氫鍵及凡得瓦爾力作用吸附到膠體顆粒的表面上，同時也和溶劑發生相互作用，達到平衡。高分子化合物固定在顆粒表面有兩條途徑：一

是吸附；二是錨接 (anchoring)，即通過化學作用與顆粒表面分子連接。

分散劑依其化學結構可分為高分子分散劑 (polymeric dispersant) 與界面活性劑 (surfactant) 兩種，主要以分子量及穩定機制作區分【8】。界面活性劑其分子量較低，穩定機制以靜電排斥為主；高分子分散劑則是有兩個組成，一是所謂的 anchoring group (pigment-affinic groups-anchor groups or adhesive groups)，另一個則是與樹脂相容的 chain (binder compatible chain)。構成有效的高分子分散劑有兩個要件：第一即是 anchoring group 要能夠牢牢地吸附在粒子的表面；第二則是必須能伸出 chain 於溶劑中以形成立體障礙，同時對粒子作界面改質，如圖 1.7 所示。

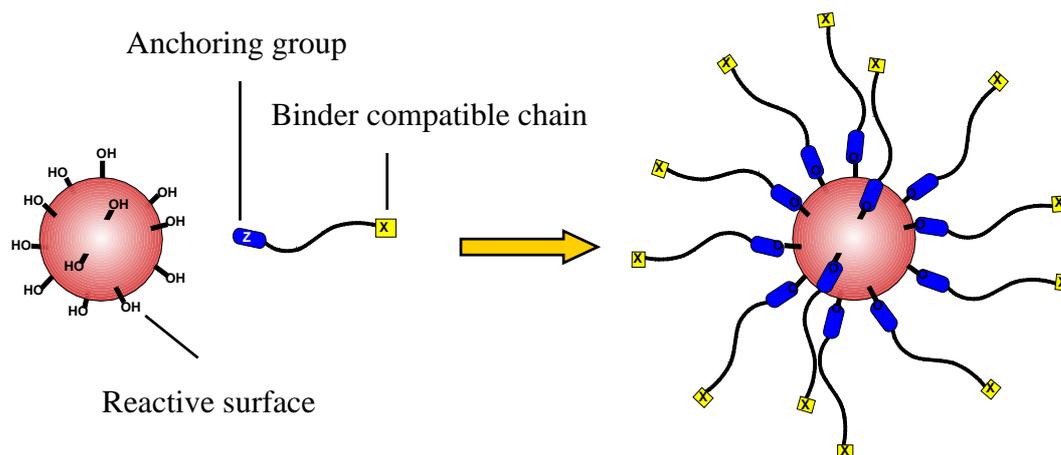


圖 1.7、高分子分散劑與界面改質之示意圖。

有兩個機制用來解釋高分子化合物的穩定作用，一種是以嚴格的

統計力學為根據的“熵穩定作用”(entropic repulsion)，或者是被稱為體積限制作用(volume restriction)。如圖 1.8 所示：熵穩定作用理論假定接近吸附層的另一表面是不能滲入的。因而吸附層被壓縮，反應區內聚合物鏈段的構形熵減少。兩個顆粒逐漸接近，這時由於第二個顆粒的存在，高分子化合物吸附層可能存在的總構象數下降，這種熵的減少使 ΔG 增加，在質點間產生了淨的排斥力效應，從而提高了體系的穩定性。在這個理論中，吸附層分子與分散介質間焓的相互作用不加考慮，因此有： $\Delta G = -TS$ 。這個理論首先由 Mackor

【9】及 van der Waal【10】提出，後來由 Clayfield 及 Lumb【11-12】等人進一步發展。

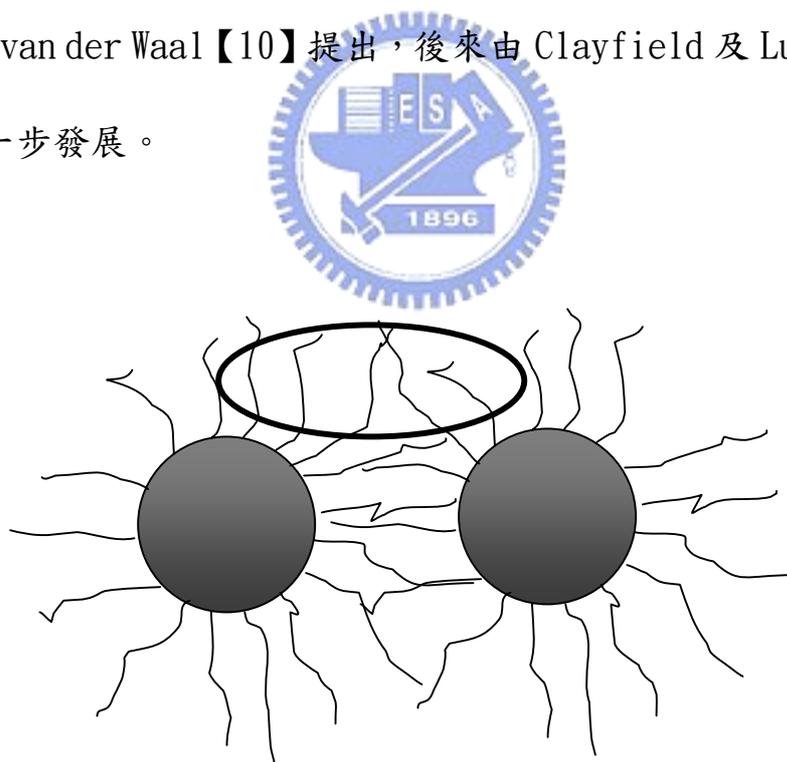


圖 1.8、高分子的熵穩定作用（只壓縮不滲透）

另一種用來解釋位阻穩定作用機制的理論是以聚合物溶液的統

計學為根據的滲透斥力穩定理論 (osmotic repulsion)，如圖 1.9 所示。Fisher【13】第一個指出焓的貢獻對位阻穩定作用的重要性。他認為，聚合物分子或溶劑分子吸附層的重疊將產生過剩的化學勢，在靠近的質點間，這種化學勢能引起排斥能。當顆粒彼此分開時，體系處於理想狀態。然而當吸附層重疊時，體系偏離理想狀態，由於畸變產生了過剩的化學勢 $\Delta\mu_E$ 。這種過剩的化學勢通過下式與過剩的滲透壓 Π_E 聯合起來：

$$\Delta\mu_E = \Delta\mu_1 - (\Delta\mu_1)_{idea} = -\Pi_E V_1 \quad (1-3)$$

式中， V_1 是溶劑的莫耳分數。

考慮到由於吸附高分子而具有的立體穩定作用，總的相互作用能可以表示成：

$$V_{tot} = V_{el} + V_R^{VR} + V_R^{OSM} + V_A \quad (1-4)$$

式中， V_{el} 表示靜電作用能； V_R^{VR} 表示由於體積限制引起的能量變化； V_R^{OSM} 表示由於滲透作用力的存在引起的能量變化， V_A 表示吸引作用引起的能量變化。

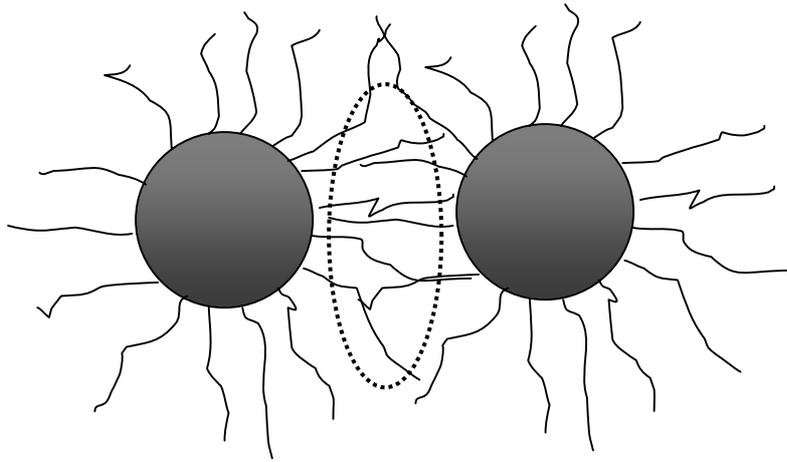


圖 1.9、高分子的滲透穩定作用（只滲透不壓縮）。

1.6 表面活性劑在固/液分散體系中的作用

表面活性劑在用縮聚法製備膠體分散體/顆粒中的作用可以從晶體生長過程來理解。晶體生長是一個自發的過程，當物質在溶液中溶解度達到過飽和狀態時，一個新相晶核就會出現。在小晶核階段，表面對體積之比很大，因此比表面能很重要。隨著晶核的長大，表面對體積之比逐漸變小，最終形成新相的自由能變得大於表面自由能，由此導致晶體隨比表面能的作用減少而自發增長。如有表面活性劑存在，它可以吸附在晶核的表面，或者作為一個誘導結晶作用的中心。這樣，表面活性劑就可以用來控制晶體的生長過程和穩定所形成的顆粒。

按照 Gibbs【14】和 Volmer【15】理論，一個球形晶核形成的自

由能可用下式表達：

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \left(\frac{4\pi r^3 \rho}{3M_r}\right) RT \ln\left(\frac{S}{S_0}\right) \quad (1-5)$$

式中， r 為晶體半徑； γ 為比表面能； M_r 為相對分子質量； ρ 為密度； (S/S_0) 為相對過飽和度； R 為莫耳氣體常數； T 為熱力學溫度。

由式 (1-4) 可以看出， ΔG 與兩個主要因素有關，即界面張力 γ 和相對過飽和度 (S/S_0) 。二者均受到表面活性劑的影響。吸附表面活性劑可以引起 γ 減少，而膠束的存在必然影響 (S/S_0) 。膠束的加溶作用影響物種的化學勢，從而可能增加或減少晶體增長的速度。此外，如果表面活性劑在形成的顆粒表面有特殊的吸附（某一面或稜角），則可改變晶體的最終結構的形成。

1.7 表面活性劑在液/液分散體系中的作用

表面活性劑的聚集效應可以產生作為加溶的中心和某些化學反應的微區（微乳液），是製備奈米顆粒的最佳方法之一【16】。1943年，Hoar 和 Schulman 首先報導：水和油在大量表面活性劑和助表面活性劑的共同作用下能自發地形成透明或半透明的穩定體系。這種體

系就是微乳液。體相液體形成液珠是由於施加機械能而使其界面發生形變所產生的。在乳狀液的形成中，表面活性劑（乳化劑）主要負責降低界面張力 γ ，增加液珠表面積，在液膜上產生一個張力梯度和減少乳化過程中的聚併等作用。

乳化過程所需的能量大大超過熱力學能 $\Delta A \gamma$ 【17】。其中 ΔA 為界面增加的面積； γ 為界面張力。這是由於需要很大的能量來克服因小液珠具有較高的表面曲率而產生的 Laplace 壓力， Δp ，即

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1-6)$$

式中 R_1 和 R_2 分別為液珠兩表面的兩個曲率半徑。當液珠為半徑 r 的球體時， $\Delta p = 2\gamma / r$ 。由於形變導致較大的 Δp ，需要足夠的能量來克服 Laplace 壓力。這就是為什麼在製備液珠較小的乳狀液時需要較高的能量輸入，如用超音波分散、均質器、高速混合攪拌器等。

表面活性劑在製備乳狀液中主要的作用之一就是降低界面張力 γ 。界面張力 γ 越低，液珠的直徑越小。一般來說，在穩流狀態下，液珠的直徑 d 與界面張力 γ 成正比關係；而在非穩流狀態下， d 正比於 $\gamma^{3/5}$ 。

1.8 微乳液形成熱力學

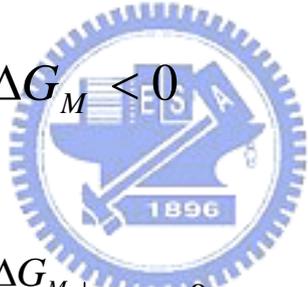
1943 年，Hoar 和 Schulman 【18】首次報導了一種分散體系：水和油與大量的表面活性劑和助表面活性劑（一般為中等鏈長的醇）混合能自發地形成透明或半透明的體系。這種體系經確認也是一種分散體系，可以是油分散在水中（O/W 型），也可以是水分散在油中（W/O 型）。分散相質點為球形，但半徑非常小，通常為 10-100nm 範圍，是熱力學穩定體系。在相當長的時間內，這種體系分別被稱為親水的油膠體團（hydrophilic oleomicelles）或親油的水膠團（oleophilic hydromicelles），亦稱為溶脹的膠團或增溶的膠團。直到 1959 年，Schulman 【19】等才首次將上述體系稱為微乳狀液或微乳液（microemulsion），於是微乳液一詞正式誕生。

在結構方面，微乳液有 O/W 型和 W/O 型，類似於普通乳狀液。但微乳液與普通乳狀液有很根本的區別：普通乳狀液是熱力學不穩定體系，分散相質點大，不均勻，外觀不透明，靠表面活性劑或其他乳化劑維持動態穩定；而微乳液是熱力學穩定體系，分散相質點很小，外觀透明或近乎透明，經高速離心分離不發生分層現象。

Ruckenstein 【20】等提出微乳液形成的自由能變化包括三個部份：

$$\Delta G_M(R) = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \quad (1-7)$$

式中 ΔG_1 為界面能，包括形成不帶電界面所導致的自由能增加（正值）和形成雙電層導致的自由能減少（負值）兩部份； ΔG_2 為質點間的相互作用能，其中凡得瓦爾引力和雙電層的排斥力分別產生負的和正的貢獻； ΔG_3 為微乳液質點分散在連續相中導致的熵增加對自由能的貢獻。這三部份的總和 ΔG_M 可表示為分散相質點大小（ R ）的函數。因為微乳液是自發形成的，體系的自由能變化必為負值，並且形成的微乳液之質點大小也應使體系的總自由能保持最小。於是對給定的分散相體積，微乳液自發形成的條件和最穩定的質點大小 R^* 可求取如下：



$$\Delta G_M < 0 \quad (1-8)$$

$$\frac{\partial \Delta G_M}{\partial R} \Big|_{R=R^*} = 0 \quad (1-9)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial R^2} \Big|_{R=R^*} > 0 \quad (1-10)$$

上述公式表明，要獲得穩定的乳狀液，需要有一個負的並且是最小的 $\Delta G_M (R^*)$ 。

圖 1.10 表示 ΔG_M 隨 R 的幾種變化。若 ΔG_M 變化如曲線 A，則體系能自發形成液滴直徑為 R^* 的微乳液；若如曲線 B， ΔG_M 不出現負值，但有一個高能障存在，則能形成一個動態穩定的普通乳狀液；而曲線

C 所示的變化相應於形成不穩定的普通乳狀液。

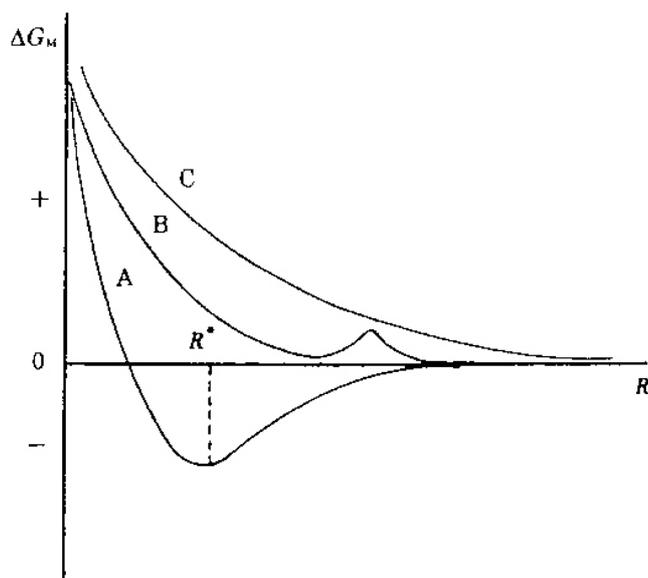


圖 1.10、微乳液形成的 Gibbs 自由能變化 ΔG_M 與質點大小 (R) 的關係。A：質點大小為 R^* ， ΔG_M 達到極小值的穩定微乳液。

B：動態穩定的普通乳狀液。C：不穩定的普通乳狀液。

圖 1.11 示意了構成 ΔG_M 的三項 ΔG_1 、 ΔG_2 和 ΔG_3 各自隨質點半徑 R 的變化。其中分散導致的熵效應對微乳液的熱力學穩定性有重要的貢獻。Rosano 和 Lyons【21】曾用滴定法證明微乳液的形成的確是熵推動的。圖 1.12 表明界面張力對 ΔG_M 的影響，當界面張力降至 $2 \times 10^{-2} \text{ mNn/m}$ 以下時， ΔG_M 即可出現負的最低點，而能形成穩定的微乳液。

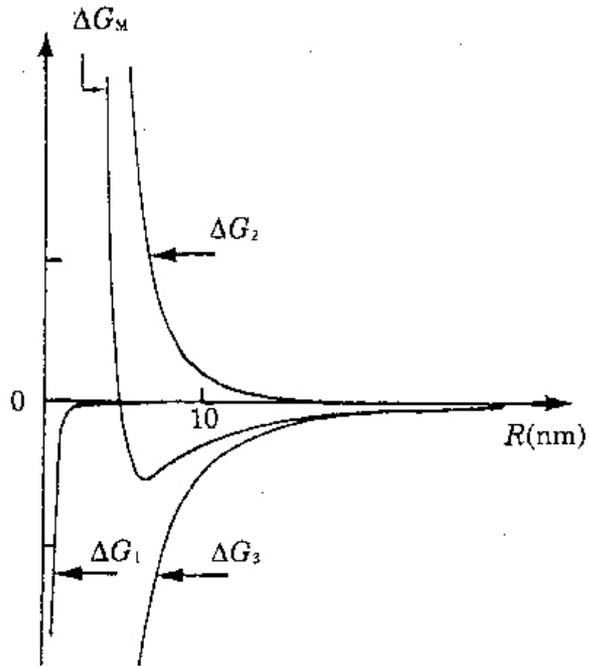


圖 1.11、 ΔG_1 、 ΔG_2 和 ΔG_3 對 ΔG_M 的貢獻。

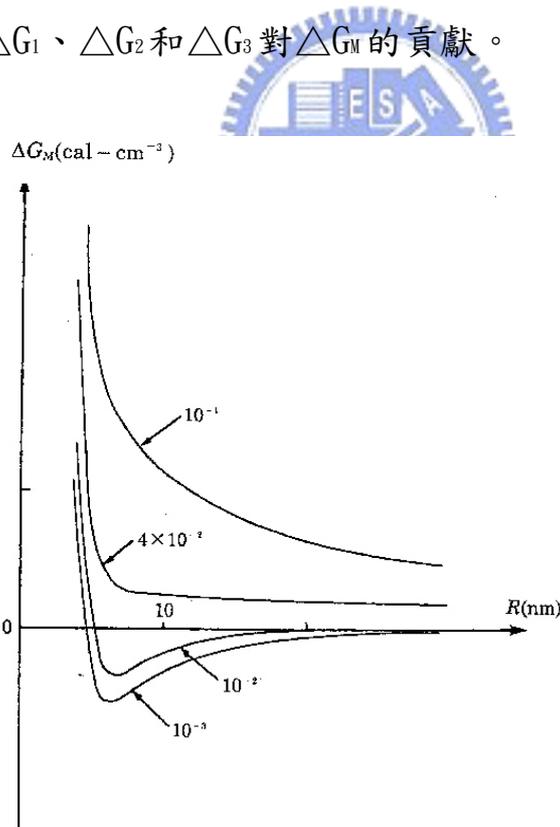


圖 1.12、界面張力對微乳液形成的影響。

Ostrovsky 【22】 等提出了一個不等式：

$$-\frac{d \ln \gamma}{d \ln R} \geq 2 \quad (1-11)$$

作為形成熱力學穩定的分散體系的低界面張力標準。不同的熱力學處理得到的不等式可能不同，但結果似乎都表明：微乳液平均質點半徑隨界面張力減小而增加【23】。

綜合考慮界面張力和熵效應，可以認為：只有當界面張力降至足夠低，以致新形成的界面所導致的界面能增加能夠從體系的分散熵得到補償時才可望自發形成微乳液。此外，微乳液的形成還依賴於由於熱波動導致的低張力界面的彎曲不穩定性和體系的高度流動性。

1. 9 奈米反應器

Bounnet 等【24】 首先提出了應用微乳中的反應合成超細顆粒，他們用氫氣還原在 W/O 型微乳液水核中的相應鹽，得到單分散的金屬 Pt、Pd、Ph 和 Ir 的顆粒（3~5nm）。從此以後，不斷有文獻報導用微乳液合成奈米粒子。以微乳液法製備超細顆粒的優點在於：粒徑表面包覆一層表面活性劑分子，使粒子間不易聚集；通過選擇不同的表面活性劑分子可對粒子表面進行修飾，並控制微粒的大小。

W/O 型微乳液中的水核是一個微型反應器，叫做奈米反應器，這

個反應器擁有很大的界面，在其中可增溶各種不同的化合物。微乳液的水核半徑與體系中 H_2O 和表面活性劑的濃度及種類有關。令 $W = [H_2O]/[\text{表面活性劑}]$ ，則在一定範圍內，水核半徑隨 W 增大而增大。由於化學反應被限制在水核內，最終得到的顆粒粒徑將受水核大小的控制。

溶液中析出新相的臨界尺寸 r_c ，可以按 Gibbs-Thompson 式得出

【25】：

$$r_c = \left(\frac{2\sigma v}{KT \ln s} \right) = \left[\frac{2\sigma v}{KT \ln \left(\frac{c}{c^*} \right)} \right] \quad (1-12)$$

式中 σ 為單位面積晶體—溶液界面能， v 為體積， K 為波滋曼常數， T 為絕對溫度， s 為過飽和度， c 為溶液實際添加物濃度， c^* 為平衡時飽和添加物濃度。可以看出，產物的顆粒尺寸 r_c 與添加物濃度 c 有關，濃度越大，顆粒越小。

1.10 晶體在液相中的成核與成長

晶體從溶液中析出必須包括下列三個步驟：(1) 溶液達到過飽和狀態；(2) 晶核形成；(3) 晶體生長。在飽和溶液中是不能析出晶體的，因為此時從溶液中形成晶體所需的功為無窮大。所以首要條件是溶液達到過飽和狀態。第二，晶核形成是指形成穩定的晶核，只有結

成一簇分子才具有抗溶解的能力，通常為 10 個到幾千個分子的大小。而穩定核的半徑即核的臨界尺寸 r_c 。

在勻相成核過程中，溶質小固體質點與在溶液中的溶質間的總過剩自由能 ΔG 應該等於表面過剩自由能與體積過剩自由能之和，或：

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (1-13)$$

式中 ΔG_s 為表面過剩自由能，即質點表面和質點整體間過剩自由能；

ΔG_v 為體積過剩自由能，即非常大質點 ($r \rightarrow \infty$) 和溶液中溶質間過剩自由能。



1.11 本論文主要探討之議題

由前文吾人已知使奈米粒子達到穩定的機制，其中立體障礙型之高分子聚合物（分散劑），其應用最為廣泛。當聚合物在粉體表面的覆蓋度較低時，粉體表面有的部位帶正電，有的部位帶負電，兩個相鄰的顆粒帶不同電荷的區域相互吸引，產生橋連效應，會導致漿料絮凝。而當加入的分散劑過多時，離子強度過高，壓縮電雙層，會減少顆粒的靜電斥力，同時過量的自由高分子鏈也容易發生橋連或空缺絮凝，使穩定度下降。因此在奈米粉體漿料的製備過程中，確定適宜的

分散劑用量是十分重要的。此為本文探討之主題之一。本研究論文第 2 章即介紹高濃度奈米 ZnO 漿料分散劑之選用過程，藉由探討奈米 ZnO 粒子的界面化學特性與漿料的流變性質，吾人可決定最適化的分散劑與用量。

上述之分散為所謂的 top down，此時吾人可作逆向思考—bottom up，即利用高分子型分散劑形成微乳液系統，再於此系統溶液中以化學共沉澱法合成奈米級氧化鐵 (magnetite)。藉著高分子型分散劑吸附、立體障礙穩定與伸出 binder compatible chain 之特性，本論文成功地合成了奈米級的氧化鐵，並同時完成了界面改質，使其可以與 PU 樹脂相容而形成塗料。本論文在第 3 章中即探討此奈米氧化鐵之合成與其特性。此作法之優點在於，此微乳液系統之作法，較先前發表者簡易，僅需使用單一高分子型分散劑，而無需其他助表面活性劑的添加。第 4 章則討論奈米粉體的應用，包括抗菌、生化檢測及超親水等方面的應用等。

在學術成就上，本研究一共發表了 SCI 論文共四篇，其中一篇主要探討奈米 ZnO 的濕式分散研磨與應用 (審查中)，其他三篇為奈米氧化鐵的合成與特性探討 (已刊出)；另申請中華民國專利共參篇，一篇為奈米氧化鐵的合成方法 (中華民國專利申請編號 093138047)；另一篇為奈米氧化鐵在抗紫外線塗層上的應用 (中華民國專利申請編

號 096117696)；獲得新型專利一篇「奈米抗刮防霧膜，中華民國新型專利 M269224 號」。

1.12 參考文獻：

- 1、高濂、孫靜、劉陽橋，納米粉體的分散與表面改性，化學工業出版社，2003 年。
- 2、R. W. Siegel, E. Hu, M. C. Roco, Nano structure science and technology, in <http://itri.loyola.edu/nano/final/>.
- 3、Napper, D. H. Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion; Academic Press, London, 1984.
- 4、Derjaguin B V, Landau L., Acta Physicochim, USSR 14(1941)633-662.
- 5、Verwey E. J. W, Overbeek J. Th. G. Theory of Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- 6、陳仁英，超微細研磨技術在奈米科技上之應用，工業材料雜誌第 185 期 P.171-182, 2002 年。
- 7、Peter Quedaau. 非水系塗料おける濕潤、分散. 塗裝と塗料, 1982. No. 347, 46-48.
- 8、<http://www.specialchem4coatings.com>.

- 9、Mackor E. L., J. colloid Interface sci., 6 (1951) 492.
- 10、Mackor E. L. van der Waals J. H., J. colloid Interface sci., 7 (1952) 535.
- 11、Clayfield E. J, and Lumb E. C., J. colloid Interface sci., 47 (1974) 6.
- 12、Clayfield E. J, and Lumb E. C., J. colloid Interface sci., 49 (1974) 489.
- 13、Fisher E. W., Kolid Z. Z., Polym., 160 (1958) 120.
- 14、J. W. Gibbs, “Scientific Papers” Longman Green, London, vol. 6, 1906.
- 15、M. Volmer, “Kinetik der Phase Bildung”, Steinkopf, Dresden. 1939.
- 16、L. Qi, J. Ma, H. Cheng and Z. Zhao, Colloids Surf. A., 111 (1996) 195
- 17、P. Walstra, in “ Encyclopedia of Emulsion Technology” , (Becher P., Ed.) Marcel Dekker, New York, 1983, Ch. 2.
- 18、T. P. Hoar AND J. H. Schulman, Nature, 152(1943)102.
- 19、J. H. Schulman, W. Stoeckenius, and L. M. Prince, J. Phys. Chem. , 63(1959)1677.

20、E. Ruckenstein and J. C. Chi, J. Chem. Soc. Faraday, 2 (1975) 1690.

21、H. L. Rosano, and G. B. Lyons, J. Phys. Chem., 89 (1985) 363.

22、M. V. Ostrovsky, J. Colloid Interface Sci., 102 (1984) 206.

23、E. Ruckenstein, in “Surfactants in Solution”, vol. 3 (K. L. Mittal and B. Lindman, eds.) P. 1551, Plenum press, New York (1984).

24、M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenins, G. Maire, Colloids and Surfaces, 5 (1982) 209.

25、陳俊明，濕法製備鐵氧體磁粉的新途徑，國防工業出版社，北京，2001年。



第 2 章 奈米氧化鋅的濕式分散研磨與界面改質

2.1 前言

奈米粉體有許多相當優異的性能表現，但在使用上的一大問題是如何克服團聚現象 (aggregation)，此現象會使其優異的性能喪失。球磨是消除奈米粉體於液相中團聚現象的一個好方法【1】，於過去幾年中，此種應用技術隨光電與奈米產業之興起而逐漸顯現其重要性。在分散研磨時，靠的是磨球的剪切力與衝擊力將團聚的粉體分散成小單元，接著是靠著分散劑 (dispersant) 的包覆於此小單元，而形成一穩定的懸浮液。此包覆的另一種重要目的為界面改質，藉著改質，而使此奈米粉體更容易與其他材料 (如樹脂，binder) 相容。

本章主要在探討奈米氧化鋅 (ZnO) 的濕式分散，藉著對氧化鋅作一系列的表面化學特性分析，最終獲至一 $D(90) = 127\text{nm}$ 的粒徑分佈 (表示 90% 重量比的粒子粒徑在 127nm 以下)。此實驗的成敗，主要的關鍵在於分散劑。在分散研磨過程中，當顆粒的粒度減小至微米級後，顆粒的質量趨於均勻，缺陷減少，強度和硬度增大，分散及研磨的難度大大增加。同時，因比表面積及表面能顯著增大，微細顆粒相互團聚的趨勢明顯增強。若不採取一定的工藝措施，這時粉碎效率將下降，單位產品能耗將明顯提高。這就是在超細分散研磨過程中使用分散劑的另一背景【2, 3】。

雖然分散劑在一定條件下對於提高分散研磨作業的效率、降低單位產品的能耗具有顯著作用效果。但其作用效果受諸多因素的影響。其主要影響因素是：分散劑的用量、用法、漿料濃度、pH、被磨物料粒度及其分佈、使用機械及研磨方式等【4-6】。其中，分散劑的選用及其最適的用量，扮演關鍵性的角色，因此本章的主要論述重點，即在於利用一系列的實驗方法，而決定出最佳化分散劑使用參數。同時，在分散過程中，吾人亦領悟出粉體的分散與粉體的合成有其相關性，因此發展並探討以分散劑溶液系統作為合成奈米粉體的方法（詳述於下一章）。

氧化鋅已被廣泛使用於工業塗料中，如添加於橡膠中、乳液中【7】，此材料可作為防曬與抗菌防霉之用。藉著濕式分散的方法，將此材料分散於塗料、織物或其他基材上（如瓷磚），即是一種理想的抗菌材料。

2.2 實驗方法

2.2.1 球磨的準備

球磨使用機型為德國 Drais PML-H/V 奈米粉體濕式分散研磨設備，磨球（ ZrO_2 ，0.3-0.4mm）之體積填充率為研磨室之 70%，使用轉速為 3000 轉。奈米氧化鋅(nano-ZnO，Johnson Matthey Company)，

一次粒徑為 20 至 40nm，實驗之分散固含量為 30wt%，使用超純水當分散液體。分散劑採用兩種型號，分別是 Disperbyk 181 與 Disperbyk 190 兩種，其物理性質表如表 1.1 及 1.2 所示。Disperbyk 181 屬靜電立體障礙型之分散劑，主要化學組成為 Alkyl ammonium salt of polyfunctional polymer，分子量為 4000；而 Disperbyk 190 亦屬於立體障礙與靜電排斥型兩性分散劑，主要化學組成為 Aryl/polyether block co-polymer with carboxyl group，分子量為 12000。

實驗樣品的組成規劃如表 1.3 所示，共有 A 至 F 等六種不同參數的樣品，主要改變的是分散劑的種類以及用量。分散劑的用量首先參照廠商之使用說明而設定，之後再依實驗觀察而增加。表 1.4 為研磨參數【8】，設備之有效分散研磨體積為 1 公升，本實驗採用循環式分散研磨。

表 1.1、分散劑的組成表(Disperbyk 181)。

Amine Value mgKOH/g	Acid Value mgKOH/g	Density at 20 in g/mL	Nonvolatile matter in %	solvents
33	33	1.04	65	Methoxypropyl acetate propyleneglycol methoxypropanol

表 1.2、分散劑的組成表 (Disperbyk 190) .

Amine Value mgKOH/g	Acid Value mgKOH/g	Density at 20 in g/mL	Nonvolatile matter in %	solvents
--	10	1.06	40	water

表 1.3、分散系統的組成.

sample	ZnO/dispersant(g)	concentration(wt%)	dispersant
A	1500/15	1	181
B	1500/150	10	190
C	1500/300	20	190
D	1500/450	30	190
E	1500/600	40	190
F	1500/750	50	190

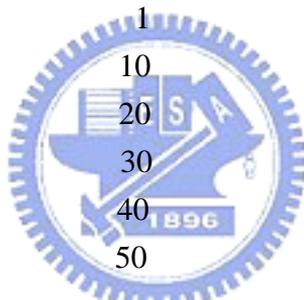


表 1.4、球磨的實驗參數.

Parameter	Prescription
Quantity of ZrO ₂	2.52Kg
Solid content of ZnO	30wt%
Rotational speed of the main shaft	3000rpm
Diameter of ZrO ₂	0.3~0.4mm
Solvent	deionized water
Temperature	2~5°C

2.2.2 漿料特性量測

- (1) 粒子表面界面電位 (ζ -potential) 與粒徑分佈，使用界面電位儀/粒徑分析儀(DLS, Photal ELS-8000, OTSUKA Electronics)分析。
- (2) 黏度觀察採用黏度計(rotation viscometer, Brookfield DV-E)量測。
- (3) 直接粒徑影像採用穿透式電子顯微鏡 (JEOL JEM-2010 transmission electron microscope, TEM)。
- (4) 其他漿料化學特性量測，如 pH 值量測，以及表面分散劑吸附特性量測。分散研磨過後的粒子，經三次超純水洗淨，並以 8000RPM 之轉速離心分離後，再以 TGA (thermogravimetry, Perkin Elmer Thermal Analysis)) 作表面吸附量分析。TGA 之量測參數為於大氣中，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之昇溫速率，加熱至 700°C 。

2.3 結果與討論

圖 2.1 為 ZnO 原粉末之 TEM 照片，其一次粒徑約為 20-40nm。由於表面能之故，因此可觀察出嚴重聚集的現象。粉體的聚集會影響奈米粉體的特性，如光學性質等，因此必須加以分散，才可以應用，這也就是本實驗的目的，即探討此粉體之分散特性，進而開發出高固含

量 (30wt%) ZnO 水性漿料之分散參數。

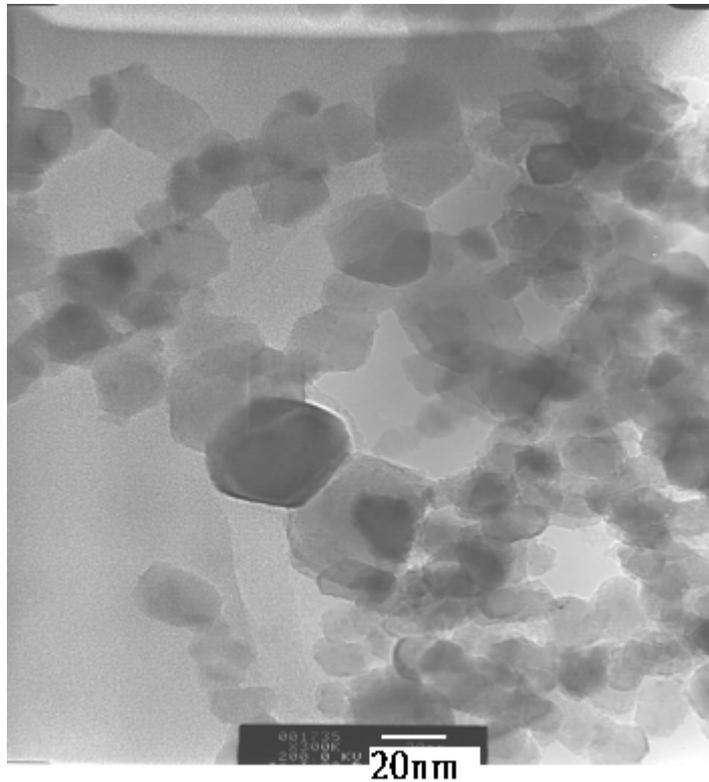


圖 2.1、未經處理之奈米 ZnO 粒徑分佈 TEM 照片。樣品準備方式：粉體加入去離子水中，未加分散劑，以磁石高速（約 400RPM）攪拌 15 分鐘，並以超音波震盪 5 分鐘。由此照片可觀察出奈米粒子的嚴重聚集狀態。

圖 2.2 為原粉末之界面電位與不同 pH 值之關係圖，此時尚未添加分散劑。由此圖可觀察出粉體的等電位點 (IEP, isoelectric point) 介於 pH3 至 4 之間。在 pH7 至 11 之間，其擁有穩定的 ζ -potential，約為 -25mV，因此可推斷，這個粉體的最佳分散 pH 值為 7 至 11。

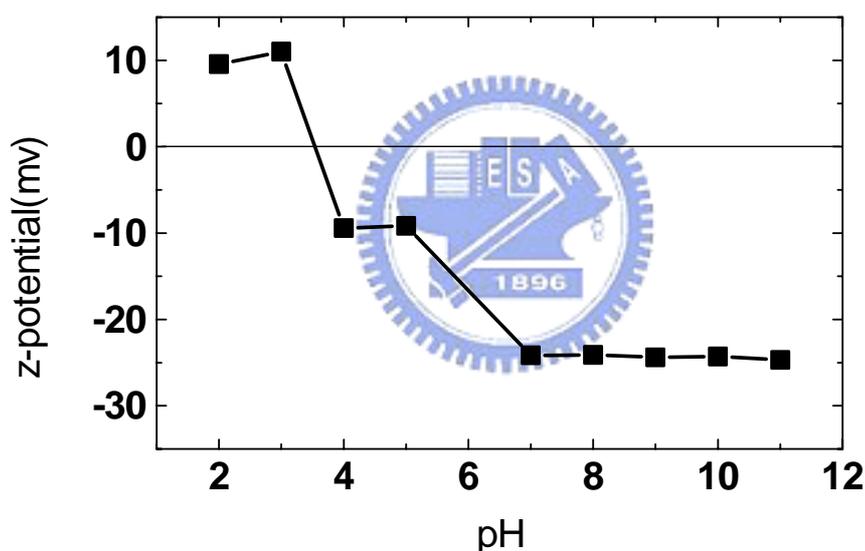


圖 2.2、奈米 ZnO 於不同 pH 值下的界面電位(Zeta-potential)，此實驗未添加分散劑。

圖 2.3 為粉體經過分散研磨後，pH 值、界面電位與不同樣品(不同分散劑含量)之間的關係圖。由圖中可觀察出，5 種不同分散劑添加量的樣品，其 pH 值皆落於 7 至 8 之間，符合圖 2.2 的推論，屬於

穩定分散狀態的 pH 值範圍，但 50wt% 添加量之樣品，具有最大之界面電位（絕對值），-22mV。由 1.3 節 DLVO 理論知，奈米膠體由於分散劑的吸附而導致界面電位的增加（Disperbyk 190 為靜電與立體障礙型分散劑），最大界面電位代表粒子間有最大的斥力，因此可維持膠體的穩定。由此實驗，吾人已可初步判定，50wt% 分散劑之添加量，為理想之分散劑用量。

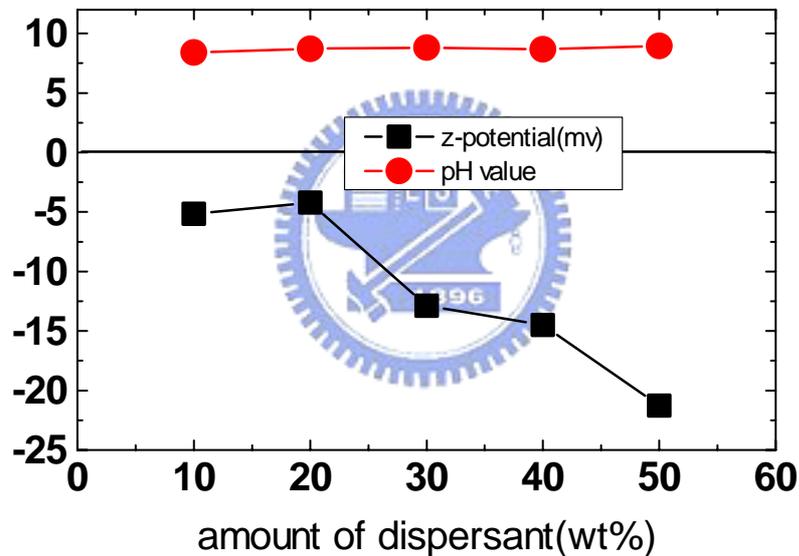


圖 2.3、奈米 ZnO 粉體，添加不同的分散劑並經分散處理後，其界面電位（Zeta-potential）、pH 值與分散劑(Disperbyk 190)添加量的關係圖。

圖 2.4 代表不同樣品，經分散研磨後，其最終之黏度值。此處吾人要討論的是漿料的流變學 (rheology) 性質。流變學是研究流動與變形的科學，它是用來度量陶瓷懸浮體漿料的重要方法。通過測定陶瓷漿料黏度可以確定分散劑的最佳用量，控制漿料黏度還可以縮小每一批漿料性質間的差異。

黏度(黏滯係數，viscosity)，是度量流體力學性質的一個物理量。黏度 η 定義為流體承受剪應力時，剪應力與剪應變梯度(剪應變隨位置的變化率)的比值，也就是物質在流動時內摩擦的大小，數學表述為：

$$\tau = \eta \left(\frac{dv_x}{dz} \right) \quad (2-1)$$

式中： τ 為剪應力， v_x 為速度場在 x 方向的分量， z 為與 x 垂直的方向坐標。

通常，漿料的黏度越低，表示其分散狀況越好，因其在液體中的內摩擦較小【9, 10】。由圖 2.4 可知，樣品 A 使用 Disperbyk181，具有 50cps (rpm 為 20) 的黏度，而其他使用 Disperbyk190 的樣品，則具有小於 10cps (rpm 為 20) 的黏度，由此可判斷，Disperbyk190 適用於奈米 ZnO 之分散。

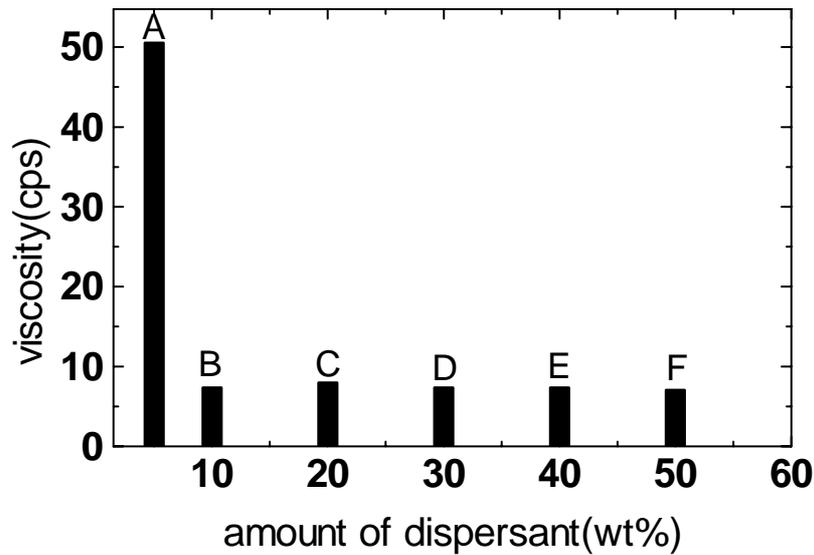


圖 2.4、奈米 ZnO 粉體經分散後，其黏度值(Viscosity，20rpm 下測得)與分散劑添加量之關係圖，樣品 A 使用 Disperbyk 181 分散劑，具有較大之黏度值，表示分散效果不佳。

為了進一步決定分散劑的最適用量，達到相同最終粒徑時所需的比能量 (specific energy, E, 單位為 KWh/t, 每噸仟瓦小時)，可作為比較的依據。一般而言，研磨機之研磨或分散效果為比能量之函數【11】，即

$$\text{研磨之品質} = f(\text{比能量}) \quad (2-2)$$

當以連續式操作方式(throughfeed operation mode)而言，比能量之計算方式為單位重量之漿料於經過研磨室分散研磨時每小時所受到之有效消耗動力，即

$$E_{m, Pass} = \frac{P - P_0}{\dot{m}} \left(\frac{\text{kWh}}{\text{t}} \right) \quad (2-3)$$

P : [kW] 研磨機馬達之消耗動力。

P_0 : [kW] 未加磨球時，研磨機馬達之消耗動力。

$(P - P_0)$: [kW] 研磨室內有效消耗動力。

\dot{m} : [t/h] 流量。

E_m : [kWh/t] 比能量，即每噸漿料每小時所消耗之有效動力。

當以循環式操作(recirculation operating mode)時，比能量之計算為自啟動研磨機後到停機時之總累積消耗之有效動力除以漿料之批次量，即

$$E_{m, Recirculation} = \frac{\int_0^{t_{Grinding}} (P - P_0) dt}{m} \quad (2-4)$$

若已從實驗型機台得到某漿料達到某品質所需之比能量，則可以

下列方式得到重覆之品質：

當以連續式方式操作時：

$$\dot{m}_{\text{Prod, Pass}} = \frac{P - P_0}{E_m} \quad (2-5)$$

當以循環式方式操作時：

$$\dot{m}_{\text{Prod, Recirculation}} = \frac{m}{t_{\text{Grinding}}} = \frac{\int_0^{t_{\text{Grinding}}} (P - P_0) dt}{E_m \cdot t_{\text{Grinding}}} \quad (2-6)$$

由上可知，每單位時間之產能與該研磨室所承受之有效消耗動力成正比，但此關係只適用於當研磨機在合理的參數操作下方可成立。

圖 2.5 為樣品 B 至 F 經過分散研磨後，達到 $D(90) = 130\text{nm}$ 時所需的比能量之關係圖。由此圖可知，不同的分散劑添加量，會有不同的能量效率。樣品 F (50wt% 分散劑添加量)，達到 $D(90) = 130\text{nm}$ 所需的比能量最少，因此可由此判定，50wt% 分散劑添加量是最適添加量。

膠體漿料 (Colloidal suspensions) 由於巨大的比表面積，因此處於熱力學上的不穩定狀態，在分散一段時間後，它們會傾向於聚集 (aggregate)【12, 13】。然而，若採取靜電排斥或立體障礙等措施於膠體粒子上，則可以使膠體漿料獲得動力學上的平衡，而形成穩定的膠體漿料。

在漿料的分散上，由於粒子間的聚集會不斷地被高剪切力的磨球所打散，因此比表面積會不斷地上昇，此時所需的分散劑添加量也必

須同時增加。最適當的分散劑添加量，會出現最低的黏度值，因此吾人可以黏度值與比能量值相比對，兩者之結果都可證實此一 50wt%分散劑的添加量為最佳值。

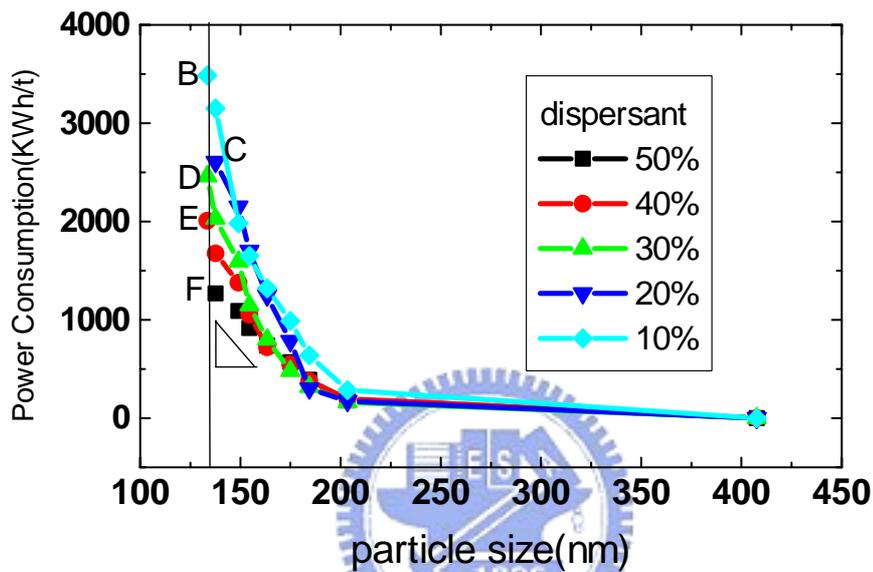


圖 2.5、樣品 B 至 F，分散至 $D(90)=130\text{nm}$ 時，其比能量之比較圖。由圖中可觀察出，樣品 F 擁有最低的比能量，表示其具最佳之分散效率。

關於分散劑的作用原理主要有兩種觀點【14】：一是「吸附降低硬度學說」，認為分散劑分子在顆粒上吸附降低了顆粒的表面能或者引起近表面層晶格的差排遷移，產生點或線的缺陷，從而降低顆粒的硬度或強度；同時阻止新生裂紋的閉合，促進裂紋的擴展。二是「漿料流變學調節」學說：分散劑通過調節漿料的流變學性質和顆粒的表

面電位等，降低漿料的黏度，促進顆粒的分散，從而提高漿料的可流動性，阻止顆粒在研磨介質及研磨室內的黏附，以及顆粒間的團聚等等。從粉碎工藝來考量，影響產量、產品細度和單位產品能耗的主要因素為漿料黏度、顆粒之間的黏結、聚結和團聚作用等，這些因素都將影響研磨機內漿料的流動性。因此，可以認為，在一定程度上改變研磨室內物料的流變性，可以提高研磨分散效率。也就是適當的分散劑用量，使漿料一直維持最佳的流變學狀態，而提高產率，即降低能耗。

為了檢驗各樣品的懸浮穩定性，本研究作了長達 3 個月的穩定性觀察。圖 2.6 是各樣品置於 5 公升之方型容器內的沈降情形。由圖中可知，樣品 F (Disperbyk190, 50wt%分散劑添加量) 並無明顯的沈降情形，漿料相當穩定；樣品 A (Disperbyk181)，幾乎有 2/3 的沈降體積，表示分散穩定性很差；樣品 B (Disperbyk190, 10wt%分散劑添加量)，也有將近 2/3 的沈降體積，但其黏度值低於 10cps，表示粒子對分散劑的吸附性甚佳，因此可推斷是添加量的問題。根據這個推斷，樣品 C 以後，分散劑用量逐次遞增。C 已有很明顯的改善，E 已不易觀察出沈降體積。樣品 F 至今已逾 3 年，仍維持如此的懸浮穩定性。

綜合 pH 值、界面電位、黏度、比能量以及懸浮穩定性等一系列

的實驗與觀察，吾以已可推斷，樣品 F 之分散參數為最佳值。

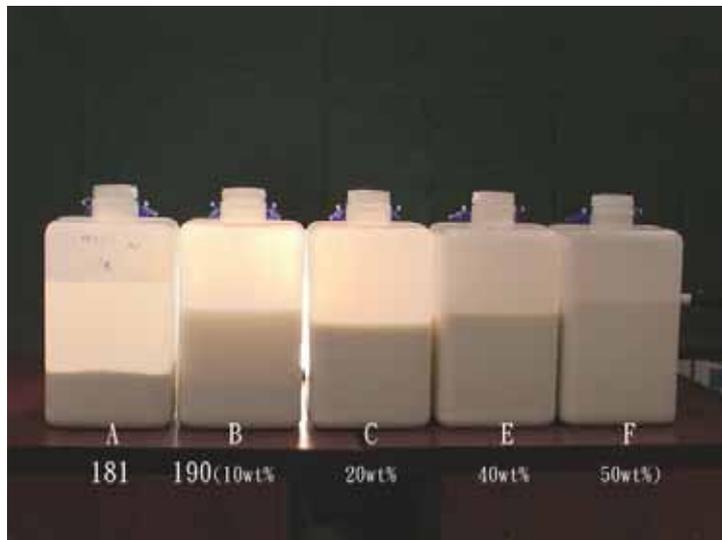


圖 2.6、樣品 A、B、C、E 及 F，經三個月靜置後的沈降觀察照片，由照片中可看出，A 及 B 相當不穩定，沈降體積相當大；F 則已觀察不到沈降體積，表示穩定性相當好。

為了明瞭分散劑吸附於 ZnO 粒子上，以及其吸附量與添加量之關係，本研究以熱重分析法 (TGA) 作分析。樣品 B 至 F 分別在超純水

中作三次清洗及離心分離後，始作測試。TGA 的操作參數為在大氣中，以每分鐘 10°C 的升溫速率，加熱至 700°C，再計算其重量損失。

實驗結果如圖 2.7 所示，隨著分散劑添加量的增加，重量損失亦隨著增加，此處的重量損失很顯然地係來自於分散劑的吸附，以及少部份的結晶水。由此處的觀察，吾人可知，粒子在經過三次澈底地清洗後，仍能測得分散劑的殘存，顯示此分散劑已牢牢地被覆於粒子表面，且隨著添加量的增加而增加，至樣品 F 達到最大值。

在分散劑被覆量的問題上，如圖 2.8 之示意圖所示：當分散劑在粉體表面的被覆量較低時，粉體表面會露出一些空位（未覆蓋之處），有的部位會帶正電，有些則帶負電，當兩個分別帶不同電荷區域的顆粒相鄰時，會互相吸引，產生橋連效應，這會導致漿料絮凝（如 a 圖所示）。而當加入的分散劑過多時，離子強度過強，壓縮雙電層，會減小顆粒間的靜電排斥力，同時過量的自由高分子鏈也容易發生橋連，使穩定性下降（如 c 圖所示）【15】。因此在奈米粉體漿料的製備過程中，確定適宜的分散劑用量是十分重要的。如 b 圖所示，適量的分散劑吸附量，會形成最佳的鏈而延伸至溶劑中，進而產生立體障礙的效果，此時的黏度值會降至最低並相對穩定【16】。

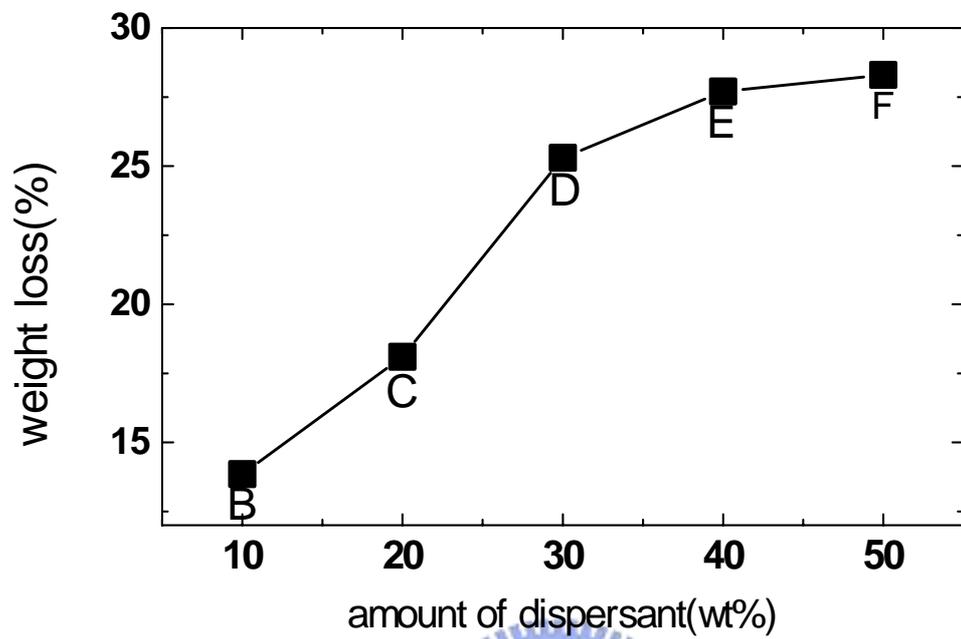


圖 2.7、樣品 B 至 F，其熱重損失與分散劑添加量之關係圖。

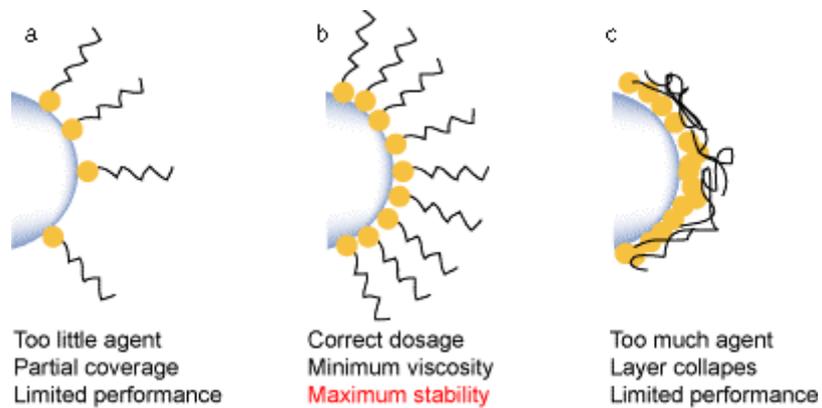


圖 2.8、粒子表面分散劑吸附量示意圖。

奈米粉體分散成漿料的目的，在於形成塗料，以便於日後作功能性的塗佈，因此分散的意義，不僅在於其最終的粒徑分佈，另一層重要的意義，即是界面改質【17, 18】。此改質的目的，即是為了要與後續的樹脂 (binder) 或基材相容。為了證明本研究之漿料，能與水性 PU 相容，以利後續的應用，本研究以黏度的量測作為判定的依據。

取適量的 ZnO 漿料 (樣品 F)，以及水性 PU，調成固含量為 5wt%，PU 為 19wt% 之塗料，之後量測不同剪切應變 (shear rate) 下之黏度變化。圖 2.9 是含 19wt% 之 PU 水溶液與添加 5wt% ZnO 後，兩者間黏度曲線的比較圖，由此圖可知，兩者在低剪切率下，其黏度有稍微的差別，之後在較高剪切率下則幾乎相同。這個現象可解釋為經分散及改質過後的粉體，與水性 PU 之相容性甚佳，因此本研究之漿料，毫無疑問地，可作為後續水性塗料之製作及應用。

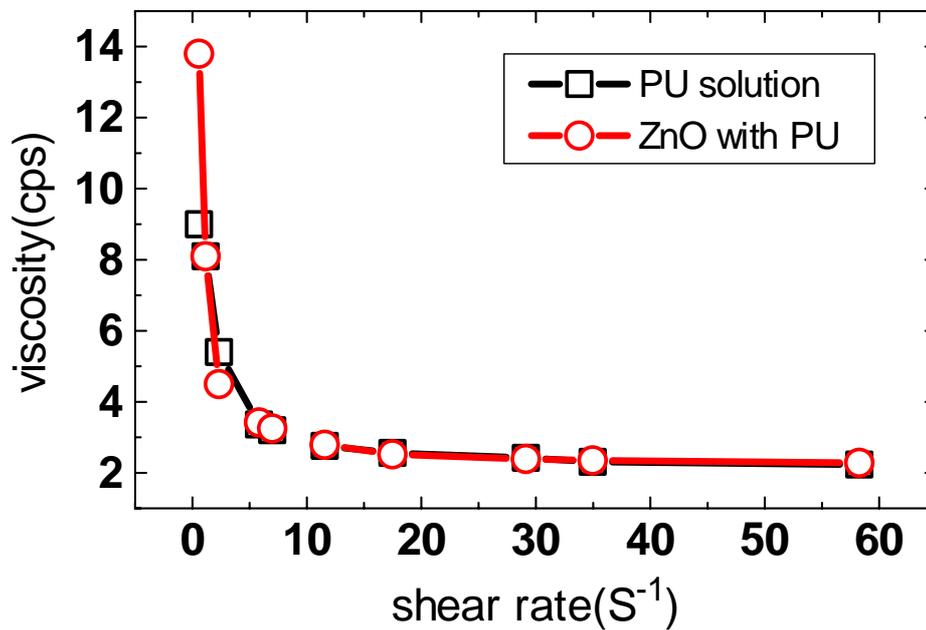


圖 2.9、 樣品 F (5wt%) 添加 PU (19wt%)，與 PU (19wt%)水溶液，其黏度對剪切率(shear rate)之關係圖。兩者皆呈剪切變稀，在剪切率約為 $3S^{-1}$ 以後，兩者之黏滯曲線呈現重疊趨勢。

圖 2.10 為樣品 F 之 TEM 照片，與圖 2.1 相比，可明顯看出粉體顆粒與顆粒間已分散開了，只有少數幾個相互聚集在一起。表 2.5 為樣品 F 之粒徑分佈表，其 $D(50)=21.2nm$ ， $D(90)=127nm$ ，表示分散得相當好。

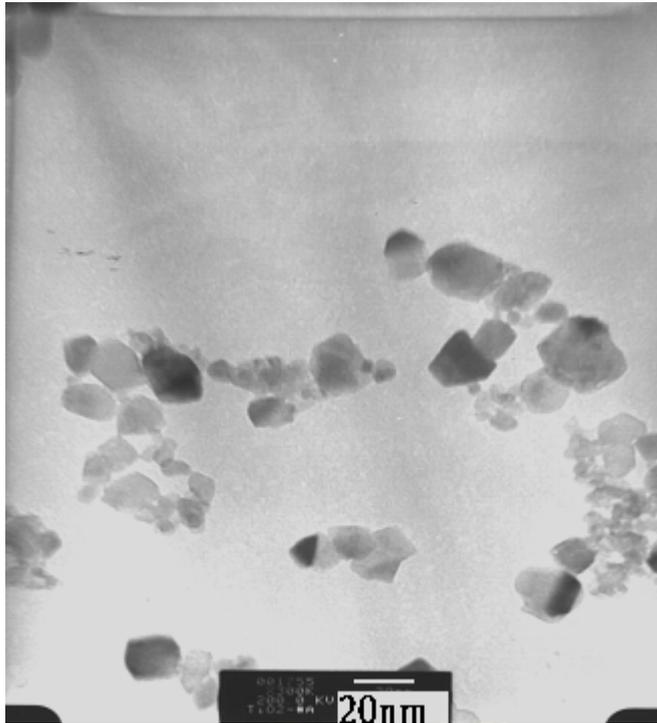


圖 2.10、樣品 F 之 TEM 照片，與圖 2.1 相比，粒子間已明顯分散開來。

表 2.5、樣品 F 之粒徑分佈表。

Cum.%	wt%,d(nm)	Cum.%	wt%,d(nm)
5	17.7	55	22.1
10	18.0	60	23.0
15	18.3	65	24.0
20	18.6	70	25.5
25	19.0	75	27.3
30	19.3	80	87.2
35	19.7	85	109.0
40	20.1	90	127.0
45	20.4	95	150.9
50	21.2	100	300.6

在第 1 章中曾提及，高分子分散劑的優點為其穩定性較不易受雜質離子的影響。為證明這個論點，本實驗將漿料 sample F，分散於不同 pH 環境及不同濃度的食鹽水溶液下，再以 DLS 量測其粒徑分佈，以判定其穩定性之變化。結果如圖 2.11 所示，測試之 pH 值為 3、4、5、6.92（超純水）、10 及 11，其 D(50) 分佈為從 23.1nm 到 42.2nm 之間，D(90) 分佈為 96.2 至 132.3 之間，考慮取樣及儀器之誤差，可判定原始漿料 sample F，於不同的 pH 值環境下，其粒徑分佈並無相當明顯的變化（如 50nm 與 100nm 之差異），因此可證明，主要以立體障礙作為穩定機制的高分子分散劑，其穩定性較不受液體酸鹼度的影響。



另在界面電位分析上，由 2.11 圖可知，sample F 於超純水中之界面電位為 -25mV，分散至不同 pH 值的液體後，界面電位變化從 -2.53 到 -7.54mV 之間。通常這些低的界面電位會使膠體失穩而沈降，但本實驗證實，所有樣品並未因界面電位下降而聚集，仍能保持相當好的粒徑分佈狀態，因此本實驗可再次證實，用此型高分子分散劑所獲得的漿料，其穩定性並不會受到酸鹼度的影響。

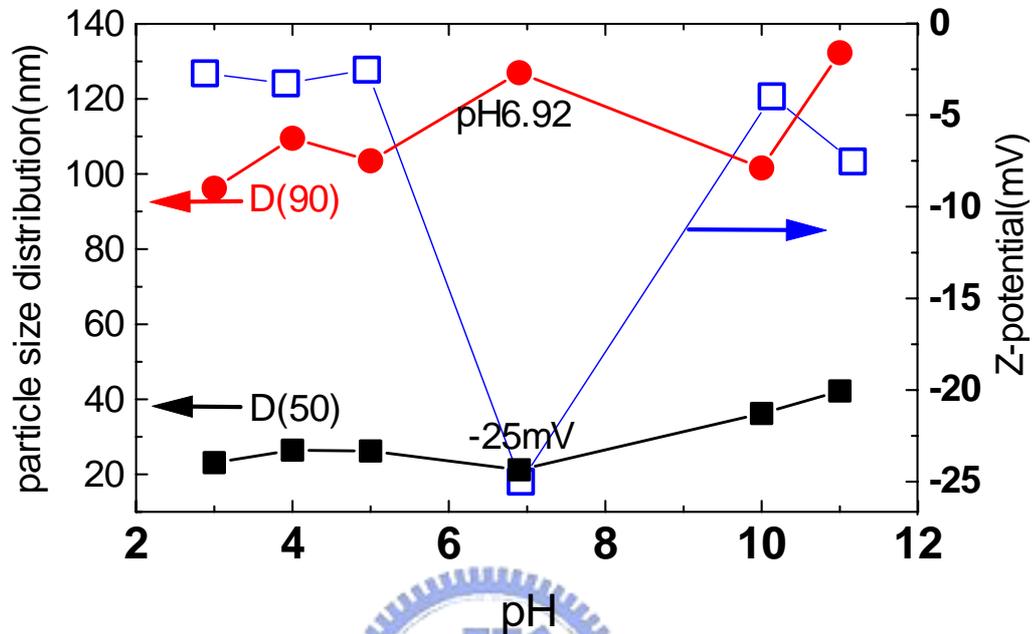


圖 2.11、漿料 sample F 分散於不同 pH 值之液體中，其粒徑分佈【D(50) 及 D(90)】與界面電位之關係圖。

為驗證 sample F 其穩定性對雜質離子的承受能力，本實驗設計將 sample F 分散於 0.1M、0.2M 及 0.3M 濃度之食鹽水溶液中，並比較其 D(50) 及 D(90) 之粒徑分佈，以及其界面電位。結果如圖 2.12 所示，濃度添加到 0.2M，從分佈上可判定為穩定性佳；但到了 0.3M，則粒徑分佈已可觀察出明顯的上昇，顯示已開始產生聚集。因此 0.2M 應是忍受食鹽離子 (Na^+/Cl^-) 的極限濃度。

另在界面電位的分析上，sample F 之原界面電位為 -25mV ，隨著食鹽濃度的增加，界面電位有往正值方向偏移的趨勢，一直到 0.3M 時，其值變為 $+29.67\text{mV}$ 。 0.1M (-7.18mV) 及 0.2M (-11.18mV) 時界面電位的負面改變（即絕對值變小，表靜電排斥力弱）並未影響到粒徑分佈的穩定性； 0.3M ($+29.67\text{mV}$) 時，界面電位的正面改變（即絕對值變大，表靜電排斥力強）亦未使分散的穩定性變好。因此，可判定此型高分子分散劑是以立體障礙機制為主，靜電作用機制上份量較輕。

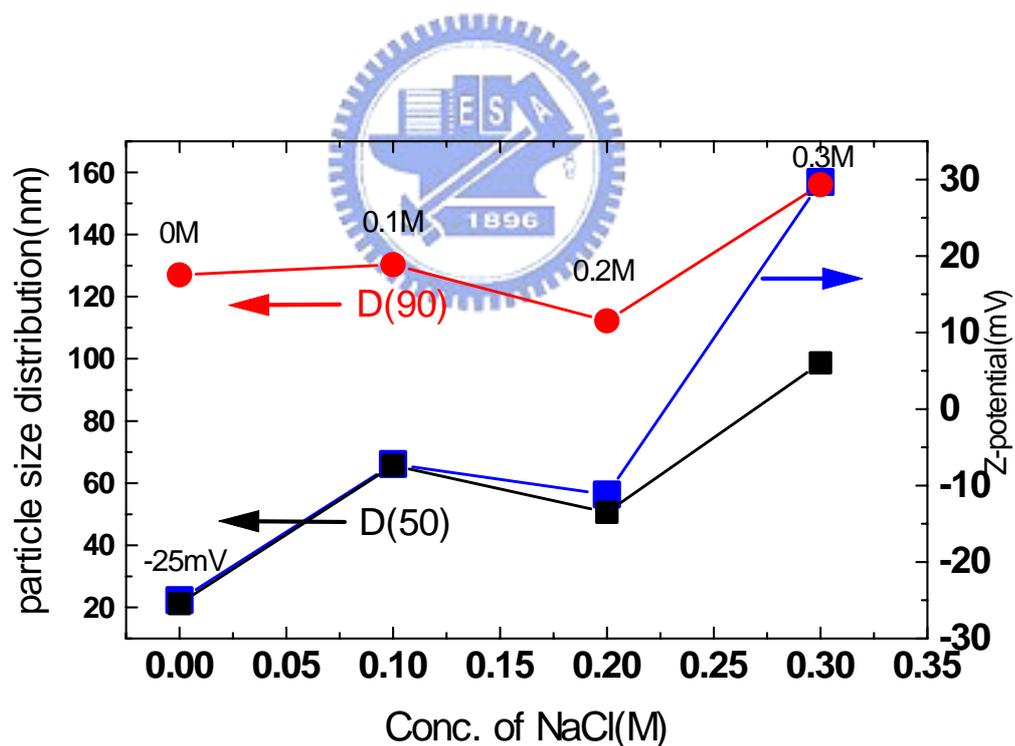


圖 2.12、漿料 sample F 分散於不同濃度的食鹽水溶液中，其粒徑分佈【D(50)及 D(90)】與界面電位之關係圖。

2.4 結論

水性奈米氧化鋅漿料，固含量 30wt%，可以 Drais PML H/V 型分散研磨設備進行分散製作。本研究經過對粉體作表面電位分析、iep 分析、流變性（黏度）及實際的分散研磨後之穩定性觀察，可定出其有效的分散劑為 disperbyk190，使用量為 50wt%。此分散參數可以約 1300KWh/t 之比能量，將漿料分散至 $D(90)=127\text{nm}$ ，且此漿料之穩定性不易因分散體系酸鹼度之改變而影響，其於濃度為 0.2M 之食鹽水溶液中，亦可保持分散之穩定性。以此分散參數獲得之漿料，其儲存穩定性可達 3 年之久，且因已接出 binder compatible chain，因此可與水性 PU 相容。



2.5 由奈米粉體分散所帶來的啟發

藉著球磨機的高剪切力，將團聚的粉體分散後，再利用分散劑的包覆作用，而形成一穩定且經過界面改質的漿料。這是一個 Top Down 的過程。這個過程之所以會成功，一個主要的關鍵是分散劑會吸附在顆粒上，形成立體障礙，而使膠體達到穩定。

同樣地，亦可應用分散劑對顆粒的吸附原理，在分散液溶液中合成穩定且經界面改質的奈米膠體（Bottom Up 製程）。下一章將探討以分散劑溶液為溶媒進而合成奈米氧化鐵的方法，於此製程中，分散

劑的 anchoring group 將成為奈米粒子的成核位置。

2.6 參考資料

- 1) N. Stehr, J. Schwedes: Ger. Chem. Eng. **6** (1983) 337-343
- 2) J. Sun, L. Gao, J. Guo: J. Eur. Ceram. Soc. **19** (1999) 1725-1730
- 3) J. H. Jean, H.R. Wang: J. Am. Ceram. Soc. **81** (1998) 1589-1599
- 4) J. H. Jean, H.R. Wang: J. Am. Ceram. Soc. **83** (2000) 277-280
- 5) R.R.Vedula, H.G. Spencer: Colloids and Surfaces. **58** (1991) 99-110
- 6) J. Sun, L. Gao, L. K. Guo: J. Inorg. Mater. **12** (1997) 35-40 (in Chinese)
- 7) W. Yude, Z. Shuo. W. Xinghui, L. Qingju: Mater. Chem. Phys. **98** (2006) 121-124
- 8) J. C. Su, S. Y. Liang, L. L. Wang, T. C. Jan: J. Manuf. Sci. Eng. **126** (2004) 779-786
- 9) B. J. Briscoe, A. U. Khan, P. F. Luckham: J. Eur. Ceramic Soc. **18** (1998) 2169-2173
- 10) J. J. Guo, J. A. Lewis: J. Am. Ceram. Soc. **83** (2000) 266-272
- 11) N. Stehr, J. Chen: Industrial Materials Magazine. **185** (2002) 171-178 (in Chinese)
- 12) C. N. Shao, C. G. Chao and M. C Cheng: Mater. Trans. **47** (2006)143-147
- 13) A. Degen. M. Kosec: J. Am. Ceram. Soc. **86** (2003) 2001-2010
- 14) 鄭水林，超細粉碎，北京中國建材工業出版社，1999年。
- 15) V. A. Hackley: J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 2315-2325
- 16) <http://www.specialchem4coating.com>.
- 17) S. V. Kuchibhatla, A. S. Karakoti, S. Seal: Surf. Engin. **December** (2005) 52-56
- 18) O. Yamamoto, M. Komatsu, J. Sawai, Z. E. Nakagawa: J. Mater. Sci.: Materials in Medicine. **15** (2004) 847-851

第 3 章 以高分子分散劑形成之微乳液系統合成奈米氧化鐵

3.1 前言

在上一章中，吾人提及在 Top Down 的分散製程中作一逆向思考，也就是於分散劑溶液中合成穩定且經界面改質的奈米粒子，即是 Bottom Up 過程，本章將以探討奈米磁性氧化鐵的合成作說明。

奈米磁性氧化鐵可應用於許多工業用途【1-2】，如印表機墨水【3-4】、磁性記憶媒體、磁性流體【5】以及生化檢驗，如細胞、DNA 的分離，抗體的 ELISA 檢驗（如 4.2 節所述）等；用於醫療上，可作為靶向式投藥系統的載體【6】，以及 MRI 的 contrast agent【7】。

傳統的奈米磁性氧化鐵製造方法包括共沈澱法（precipitation）、噴霧乾燥法（spray-drying）、微波水熱分解法（microwave hydrothermal）以及微乳化法（microemulsion）等。微乳化法由於可獲得細小且粒徑分佈均勻的產物，因此被廣為應用【8】。

用來製備奈米粒子的微乳液往往是 W/O 型體系，常由 4 個組分組成：表面活性劑、助表面活性劑、有機溶劑和水溶液。常用的表面活性劑有丁二酸酯磺酸鈉（(bis(2-ethylhexyl)sodium sulfosuccinate), AOT）、十二烷基磺酸鈉（Dodecyl sulfonic acid sodium salt, SDS, 陰離子型）、十六烷基三甲基溴化銨

(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB, 陽離子型) 以及TritonX (聚氧乙烯醚類), 用作助表面活性劑的是中等碳鏈的脂肪醇。有些體系中可以不加助表面活性劑。有機溶劑多為C6-C8直鏈烴或環烷烴。微乳液法製備超細顆粒的特點在於粒子表面包覆一層表面活性劑分子, 使粒子間不易凝聚; 通過選擇不同的表面活性劑分子可對粒子表面進行修飾, 並控制微粒的大小【9-11】。

用微乳系統製備超細顆粒, 必須要選擇一個適當的微乳體系: 此微乳體系必須能夠增溶有關試劑, 且增溶能力愈大愈好, 這樣可期望獲得較大產率。再者, 此微乳體系不可與試劑發生反應, 也不應該抑制所選定的化學反應。

微乳化法, 在國際期刊發表上, 常用的微乳系統有 (1) AOT/n-heptane/water, 如L. LIZ等人發表於JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE VOL. 29 (1994) 3797; Hyo S. Lee等人發表於JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOL. 85 (1999) 5231; (2) AOT/iso-octane/water, 如K. M. Lee等人發表於IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 28, NO. 5 (1992) 3180。以上二種方法, 其形成微乳系統皆必須使用表面活性劑AOT及有機溶劑 (n-heptane或iso-octane), 其缺點為方法繁瑣複雜; (3) 以DBS為表面活性劑, NaOH水溶液為液相, Ethanol為助表面活性劑, Toulene為油相, 如此

組成一W/O之微乳液系統。此為Z. L. LIU等人發表於JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE VOL. 39 (2004) 2633之文章。其缺點亦是太過複雜，操作上容易出錯。

另在中華民國專利公報編號555697「具水溶性及分散性之氧化鐵奈米粒子及其製造方法」，揭示一種水溶性氧化鐵奈米粒子之製造方法，步驟為先取得可溶於有機相之氧化鐵奈米粒子，將此奈米粒子溶於80-100% 之醋酸溶液中以進行質子化反應，再加入鈉鹽而反應生成奈米氧化鐵粒子。本法之缺點為須先取得水溶性奈米粒子再加以溶解，最後再生成奈米粒子，亦較為繁瑣複雜。綜合以上研究方法之缺失，發展並探討一簡易高效率的合成系統是必要的，且有其利基。

本研究論文是以單一高分子分散劑作為氧化鐵組成試劑的水溶液，並直接形成微乳液系統，而無須再添加其他的助表面活性劑和有機溶劑。其優點與先前技術相較，是相當簡易，且高分子分散劑的用量相當少，即可獲得細小且分佈均勻的奈米粒子。

用分散系統合成奈米粉末，習知的研究方法並未見發表者，然其技術關鍵，與微乳系統一樣，即是不可與試劑發生反應，也不應該抑制所選定的化學反應。

高分子分散劑，分成water based與solvent based兩種，本研究由於應用於水相中，因此選擇水相分散劑。分散劑的用量，與其分子

量有關，分子量越大，用量越少，反之則用量大。

3.2 實施方法

(1) 本研究總共設計了6個不同分散劑濃度的分散系統，詳如下述：

高分子分散劑 (Disperbyk 181, BYK-Chemie)，物性資料如表 3.1 所示，取 0g、0.1g、0.5g、2.5g、5.0g 及 10g，分別溶於 400mL 之超純水（如表 3.2 所示）中，以 8000RPM 的轉速快速攪拌，使之與純水充份均勻地混合，形成 6 個不同濃度的分散系統。

(2) 每種系統均取 18.5g 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 與 50g 的

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Katayama Chemical)，同時加入各個微乳液系統中，通氮氣，以磁石攪拌（約 200RPM）30 分鐘。

(3) 調製 3N 之 NaOH (Merck) 水溶液，將其加入上述 6 個微乳液系統鐵鹽水溶液中，並控制酸鹼值在 $\text{pH} 11 \pm 0.2$ 。

(4) 反應後之水溶液於加熱板上加熱，時間溫度為 60°C ，60 分鐘。

(5) 加熱後之反應物以超純水作三次清洗，最後以高速離心分離出粉末，之後將所得到的粉末置入 70°C 之爐中作乾燥處理。

(6) 所得 6 種不同濃度系統之粉末樣品，分別以 XRD (MAC Science M03X diffractometer at room temperature, with Cu $K\alpha$ radiation at 40KV and 20mA) 及 TEM (JEOL JEM-2010 at 200kV) 作結晶相分析。

(7)為了分析粒子表面對分散劑的吸附，使用熱重分析

(thermogravimetry , Perkin Elmer Thermal Analysis) 技術測定其
吸附量，操作程式為於大氣中，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率，升至 700°C ；以及Gas chromatography/Mass spectrometry [GC/MS (Agilent 5973 GC/MS)], 熱分解溫度時間為 400°C ，0.5分鐘。

(8)以界面電位儀 (Photal ELS-800 , 含動態光散射粒徑量測DLS) 量
測粒子於不同pH值時之 ζ -potential。

(9)磁感及磁化曲線 (Magnetic susceptibility and magnetization)

量測：使用儀器 (Quantum Design model 7-T (MPMS)
superconducting quantum interference device (SQUID)
magnetometer) ，量測方式分為兩種，一為磁感依溫度變化的量
測，另一種為磁化 (M) 依外加磁場強度 (H) 及溫度 (T) 的量
測。在dc磁感 (dc-magnetic susceptibility) 量測上，有兩個
不同的量測方法：(1) zero field cooling (ZFC)，在無外加
磁場下，氧化鐵樣品被冷卻至 2K 的溫度後，此時將外加磁場調至
 1.0KG ，量測由 2K 至 300K 之磁感變化。(2) field cooling (FC)，
在樣品被冷卻至 2K (blocking temperature以下) 時，外加磁場
一直保持在 1.0KG ，量測其磁感之變化。

表 3.1、分散劑的組成表.

Amine value (mgKOH/g)	Acid value (mgKOH/g)	Density at 20 (g/mL)	Nonvolatile matter %	Solvent
33	33	1.04	65	Methoxypropyl acetate propyleneglycol methoxypropanol

表 3.2、分散系統的組成表.

Sample	H₂O/dispersant (mL/g)	Concentration (wt%)	Fe²⁺ / Fe³⁺
1	400/0	0	1/2
2	400/0.1	2.13x10 ⁻⁴	1/2
3	400/0.5	1.07x10 ⁻³	1/2
4	400/2.5	5.34x10 ⁻³	1/2
5	400/5.0	1.06x10 ⁻²	1/2
6	400/10.0	2.13x10 ⁻²	1/2

表 3.3、氧化鐵粒子的特性總表.

Sample	1	2	3	4	5	6
concentration of dispersant (wt%)	0	2.13x10⁻⁴	1.07x10⁻³	5.34x10⁻³	1.06x10⁻²	2.13x10⁻²
Size (nm)	8.2	7.3	5.9	3.8	1.8	2.8
Standard deviation	1.73	—	—	1.18	0.65	0.51
Saturation magnetization (emu/g)	50.06	----	48.06	45.95	43.11	43.95
Coercive force (G)	5.4	-----	4.1	1.3	1.1	1.3

3.3 奈米氧化鐵的性質探討

3.3.1 相分析與粒徑分佈探討

粉體的相分析藉由 XRD 及 TEM 電子繞射圖譜為之。圖 3.1 為 XRD 繞射圖譜，主繞射峰出現在 $2\theta=35.55^\circ$ ，d-value 為 0.253 nm，以及 $2\theta=62.89^\circ$ ，d-value 為 0.1483 nm。據此可判斷產物粉體為 magnetite (Fe_3O_4)。TEM 電子繞射影像【圖 3.2 (b) 之插圖】，經計算，其結果亦顯示為 magnetite，因此兩者可相互作用應證。在圖 3.1 中，sample 1 未使用高分子分散劑，為一般單純之共沉澱法；sample 4 則使用分散劑。由圖中可明顯看出 sample 4 之 (311) 主繞射峰較 sample 1 者寬廣。根據 Scherrer's formula【12】，


$$\beta = \frac{(0.89\lambda)}{(L \cos \theta)} \quad (3-1)$$

L 代表平均晶粒尺寸(average crystallite size)， λ 表示 X-ray 波長(radiation wavelength)， β 表示繞射峰之半高寬(the half-width of a diffraction line at θ)。由此式可知 β 增加代表 L 減小，因此可判斷 sample 4 之晶粒大小，即粒徑會小於 sample 1，即加了分散劑者之粒徑會較未添加者細小。此結論可由下圖之 TEM 影像獲得驗證。

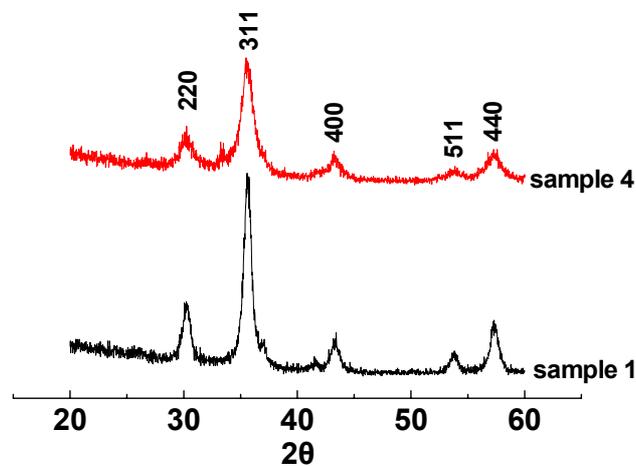


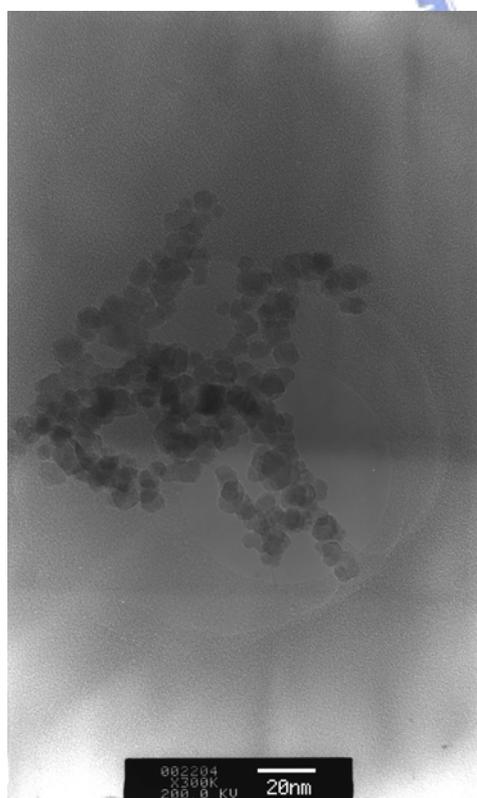
圖 3.1、粉末的 X-ray 繞射圖譜，sample 4 含分散劑；sample 1 不含分散劑。



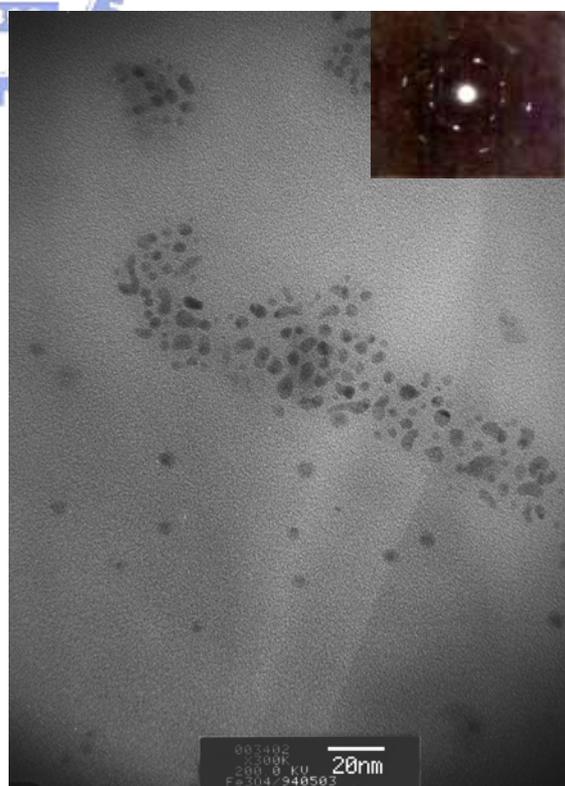
圖 3.2 為四個樣品之 TEM 照片，粒徑分佈之算法為由每張照片中挑選 100 個粒子，依尺規比例計算而得，其結果作成粒徑分佈之直條圖 (histogram)，如圖 3.3 所示，粒徑分佈情形如表 3.3 所示。由表 3.3 可歸納出粒徑之大小與分散劑濃度成反比，分散劑濃度越高，粒徑越小，且標準變異偏差 (Standard deviation) 亦越小，表示粒徑分佈越均勻。此結果與 1.9 節奈米反應器之論述相符。即 $W = [H_2O] / [表面活性劑]$ ，在一定範圍內，水核半徑隨 W 增大而增大。由於化學反應被限制在水核內，最終得到的粉末粒徑將受水核大小的控制。此結果亦與式 (1-11) 之描述相同，即產物的顆粒尺寸 r_c 與添加物濃度 c

有關，濃度越大，顆粒越小。但有一臨界值存在 ($1.06 \times 10^{-2} \text{wt} \%$)，超過此值則不遵守此定律。

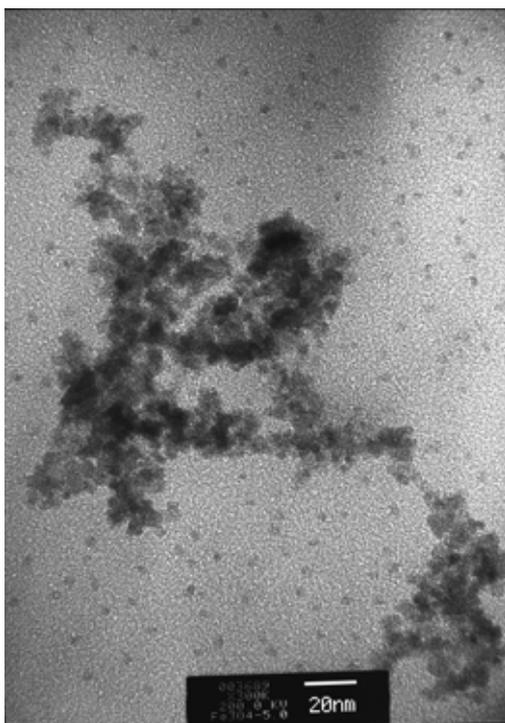
由 TEM 照片中可看出，除 sample 4 (b 圖) 外，其餘都為聚集狀態。本實驗在立論基礎上，吾人係利用高分子型分散劑之立體障礙特性而合成單分散狀態 (isolated) 之奈米氧化鐵。Sample 1 未加任何分散劑，因此粒子全數為聚集態；sample 4~6 則出現單獨之分散狀態，特別是 sample 4，呈現完全的獨立分散。此很明顯是由分散劑所造成之效果。當粒子於合成之初，新生的粒子會因分散劑的包覆而避免聚集與成長，此包覆機制是由於分散劑的錨接基 (anchoring group) 吸附，之後伸出來的鏈 (chain) 即形成立體障礙的穩定狀態。



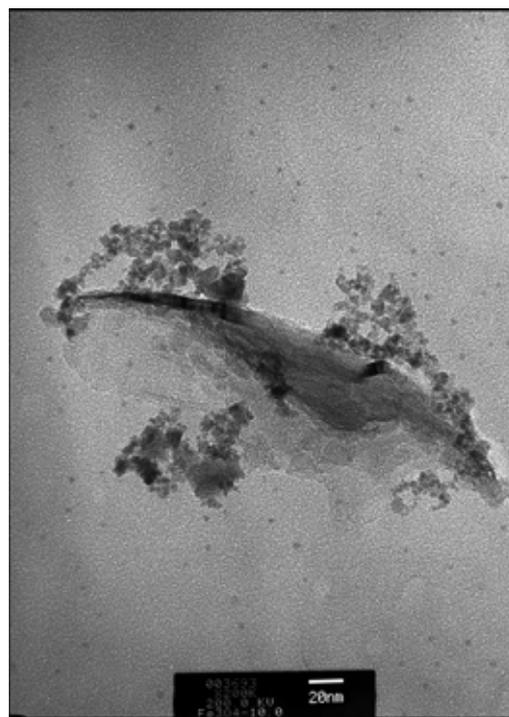
(a) Sample 1



(b) sample 4



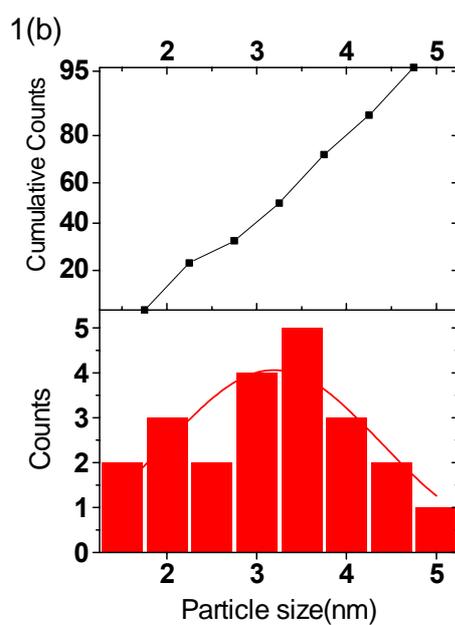
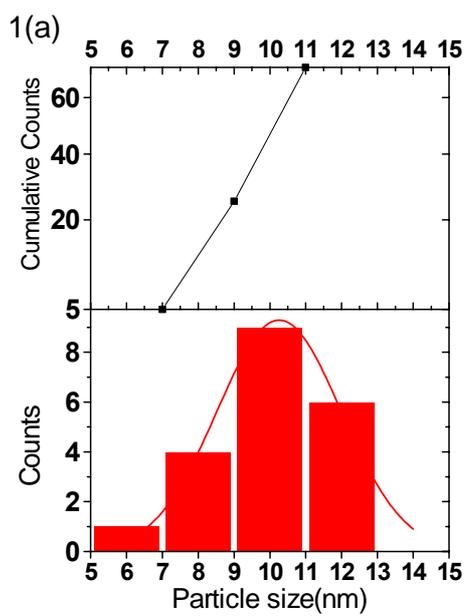
(c)sample 5



(d)sample 6



圖 3.2、產物粒子的 TEM 照片，(b) 圖中的小插圖為電子繞射圖譜。



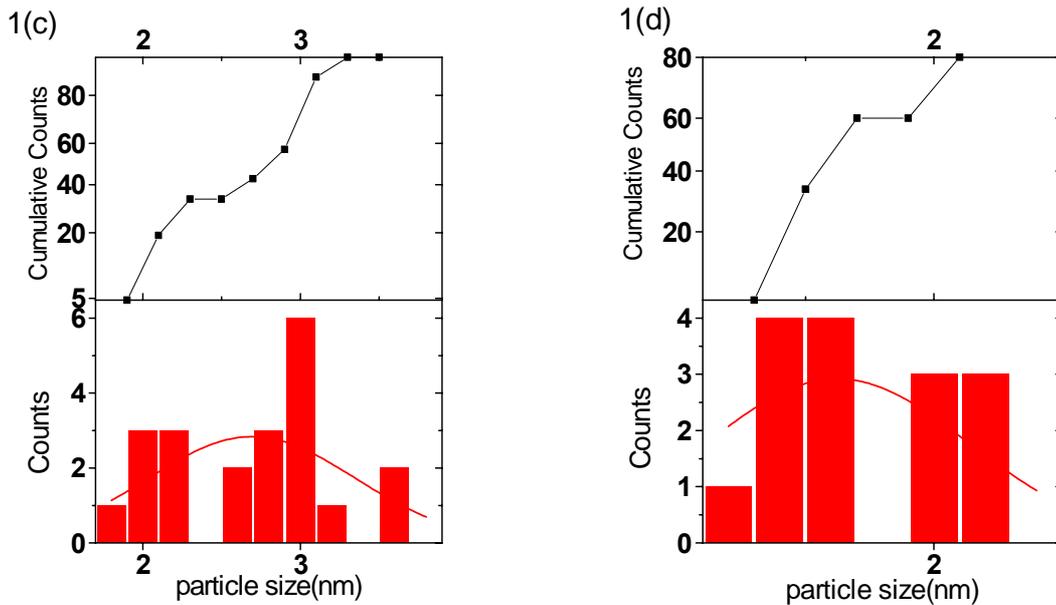


圖 3.3、sample 1 (1 (a))、4 (1 (b))、5 (1 (c)) 及 6 (1 (d))

的粒徑分佈直方圖。



在分散劑的吸附機制上，不同的粒子表面特性，會有不同相應的分散劑吸附機制（如 1.5 節所述）。此處吾人應用酸/鹼官能基的吸附機制加以說明（anchoring through ionic or acidic/basic groups），此機制屬於吸附機制之一。如圖 3.4 所示，當一個無機粒子表面具有相對的活性，此時可以形成離子對（ion-pair）鍵結，即粒子表面與分散劑之錨接基帶相反的電性（如 a 圖）。通常粒子在低介電常數特性的溶劑中，靜電排斥效果較不顯著，因而此離子對鍵結機制較為適用。一般而言，粒子表面在液體中，其表面電荷分佈是非均一性的

（heterogeneous），如 b、c 圖所示，因此帶正負電荷錨接基的高分子

分散劑皆適用於無機粒子之分散上。

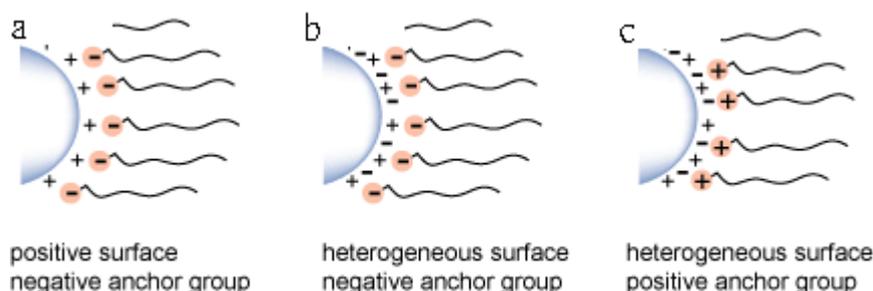


圖 3.4、經由離子或酸/鹼基完成錨接的示意圖。

據此，吾人曾提出一相異於微乳液奈米反應器的概念，即於高分子分散溶液中，因分散劑含有吸附作用的錨接基，所以藉著離子對鍵結的原理，此錨接基即可被視為是氧化鐵合成時的成核位置。於一定的反應體積內（400mL），分散劑濃度越高，表示錨接基，也就是成核位置越多，因此所形成的粒徑會越小。再者，又因錨接基會包覆新生核，因此限制了其成長，並防止了後續的聚集。為證明此高分子溶液是否為微乳液，因此作了質點大小量測與界面張力量測以為驗證。

在 1.8 節中，曾描述微乳液之特徵，即質點非常細小，以及低的界面張力，且為熱力學穩定。因此以動態光散射粒徑（DLS）量測儀量測各樣品之分散劑水溶液，其質點之分佈狀況。圖 3.5 為 sample 5 及 6 之質點分佈情形，sample 6 之質點分佈非常窄，平均大小約為

1.8nm。Sample 5 則分佈較寬廣，其他樣品則是無法測出粒徑分佈，原因為濃度太低，雷射光無法偵測。由於分散劑溶液可偵測出質點大小（最小為 1.8nm），因此其已具備微乳液要件之其一。

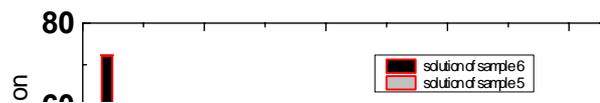


圖 3.5、分散劑溶液(sample 5 及 6)之微乳液，以 DLS 散射光量測，其質點之粒徑分佈圖。

微乳液之另一要件為界面張力要低，如圖 3.6 所示，純水在加了微量的分散劑後，其界面張力由原先之 72mN/m 降至 36mN/m 以下。因此，由圖 3.5 及 3.6 之結果，吾人可判定高分子分散劑所形成的系統為微乳液系統。因而本研究奈米級氧化鐵粒子的形成機制可歸因於如「1.6 節表面活性劑在固/液分散體系中的作用」中所述：「它可以吸附在晶核的表面，或者作為一個誘導結晶作用的中心」，以及「1.9 節中的奈米反應器」所言，此即是微乳液的系統。

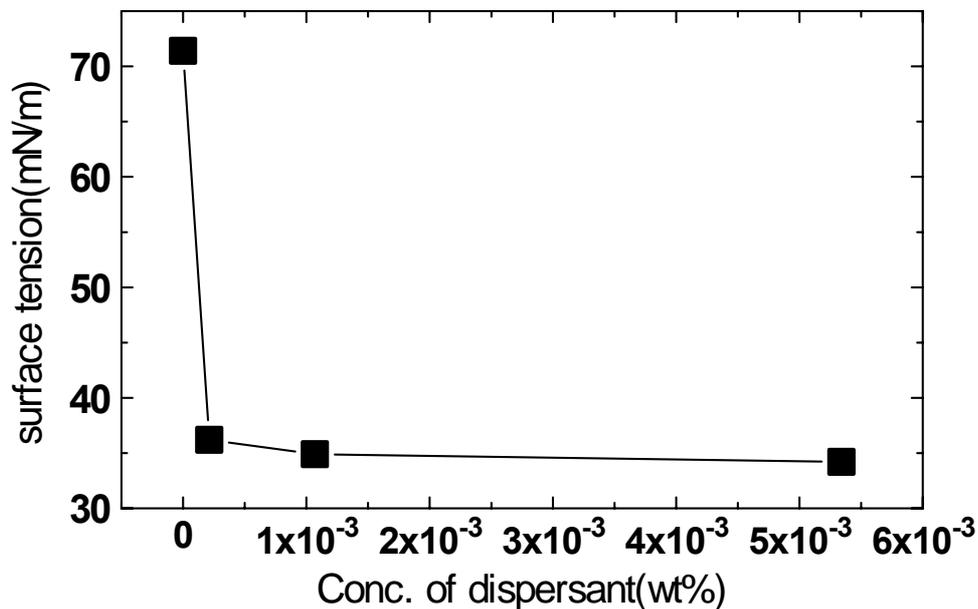


圖 3.6、高分子分散劑添加濃度，對定體積（400mL）純水溶液，其表面張力之影響。



圖 3.7 為分散劑濃度、表面張力以及粒徑大小之關係圖。由 1-7 式及圖 1.11 之微乳液形成的自由能變化可知，當高分子分散劑加入水溶液時，界面張力 (ΔG_1) 會降低，微乳液質點分散在連續相中導致的熵 (ΔG_3) 增加亦對自由能的下降產生貢獻，因此整體自由能 (ΔG_M) 會下降 (即更為穩定)，而促使奈米粒子的成核；另由式 1.12 的 Gibbs-Thompson 方程式亦可說明，當界面能 (σ) 下降，過飽和度 (s) 上昇時，產物的顆粒尺寸 r_c 會隨之下降。

因此，整體的微乳液系統，符合熱力學自由能的變化的理論以及 Gibbs-Thompson 方程式的描述。

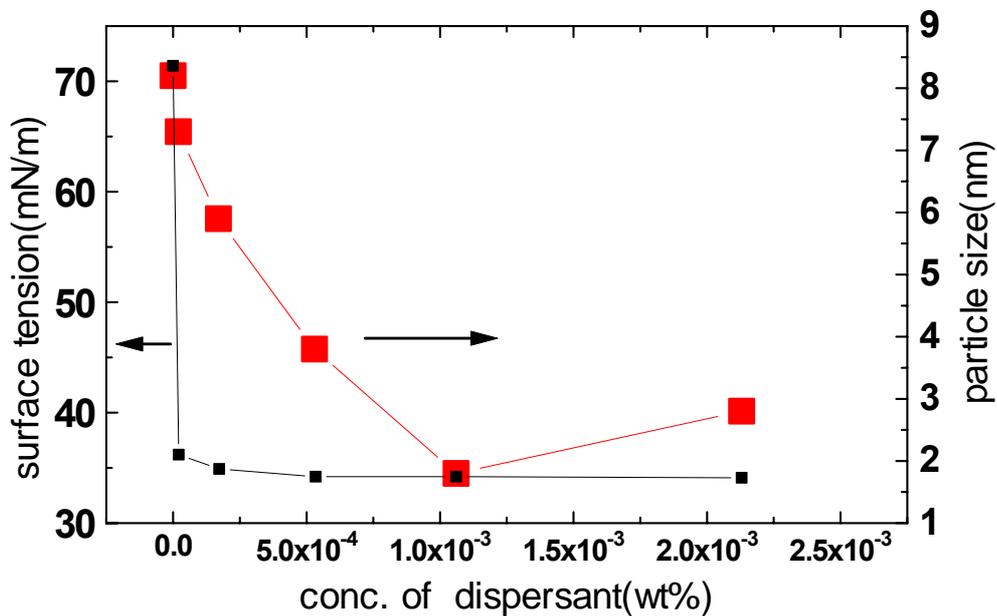


圖 3.7、分散劑濃度、表面張力以及粒徑大小之關係圖。

用此方法的優點是所形成的粒子，因已錨接上了分散劑（含 binder compatible chain），因此同時也作了界面改質。本論文所使用之分散劑，由說明書上記載，與 PU (polyurethane) 及 acrylic 樹脂相容，表示此粒子可直接添加上述兩種樹脂而形成塗料，並直接使用。

在分散劑的用量上，由 TEM 照片（圖 3.2）可觀察出以 sample 4（ $5.34 \times 10^{-3} \text{ wt } \%$ ）最為恰當。Sample 5~6 則出現過量的情形。特別是 sample 6 有明顯的架橋效應（bridging effect）發生【13】，照片中的分散劑片段有可能是分散劑未溶解造成，因添加濃度超過了其飽和溶解度。

當聚合物（高分子分散劑）在粉體表面的覆蓋度較低時，粉體表

面有的部位帶正電，有的部位帶負電，兩個相鄰的顆粒帶不同電荷的區域相互吸引，產生橋連效應，會導致漿料絮凝。而當加入的分散劑過多時，離子強度過高，壓縮電雙層，會減少顆粒的靜電斥力，同時過量的自由高分子鏈也容易發生橋連或空缺絮凝，使穩定度下降，如圖 3.8 所示。因此此處的分散劑用量與奈米粉體濕式分散研磨一樣，同樣有一最適化的添加量。

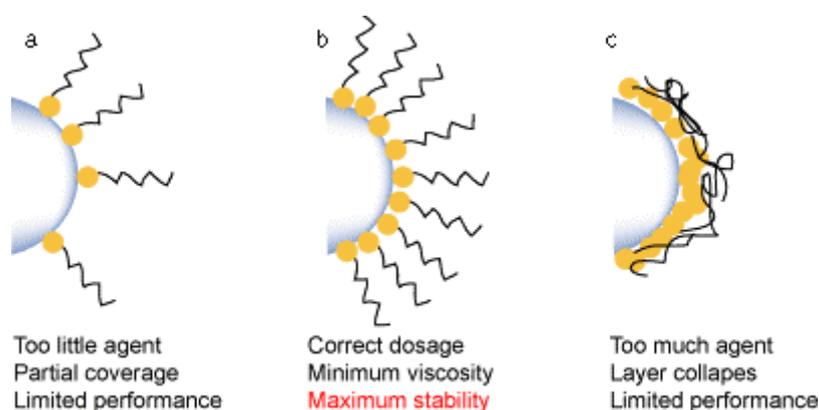


圖 3.8、分散劑用量與在粒子表面之被覆狀況示意圖。

3.3.2 分散劑濃度與重量損失

圖 3.9 為分散劑濃度、平均粒徑與重量損失的關係圖。Sample 5 有最小的粒徑 (1.8nm)，亦即是有最大的比表面積，因此它應該具有最大的重量損失，也就是吸附量。此吸附量可視為是分散劑的吸附與結晶水，可能的重量增加來自於部份的氧化行為(Fe_3O_4 to

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)，大約是 5 wt%【14】。而 sample 6 雖然有最多的分散劑濃度添加量，但其重量損失(即吸附量)卻少於 sample 5，此與 3.3.1 節所述具一致性，即分散劑對水的溶解度問題與架橋效應，造成粒子的聚集(因空缺絮凝造成)與吸附量較少。

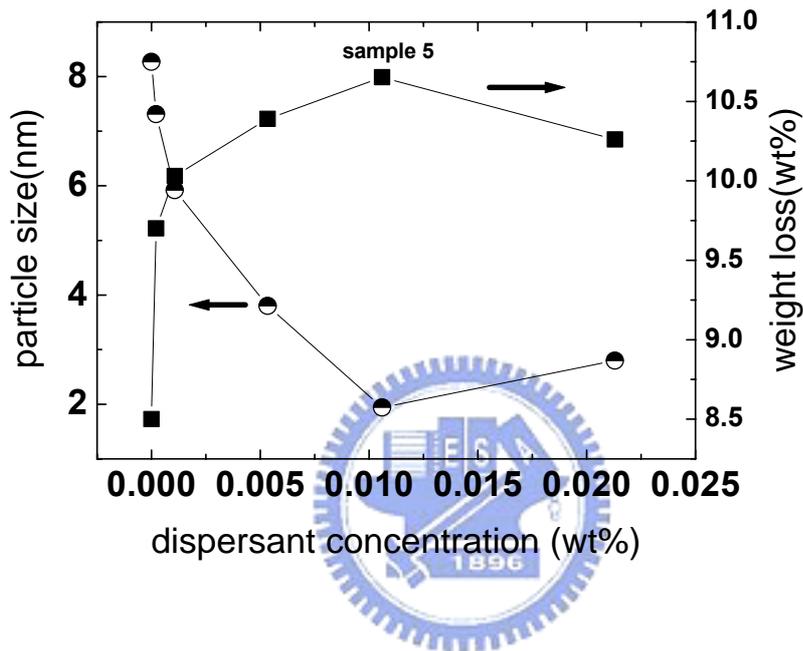


圖 3.9、分散劑添加量、粒徑大小與重量損失的關係圖。

3.3.3 磁性探討

表 3.3 列出了所有樣品的飽和磁化強度 (M_s , emu/g)，圖 3.10 為分散劑濃度、粒徑與飽和磁化強度間的關係圖。由以上之圖表可看出粒徑尺寸越大，飽和磁化強度也越大，飽和磁化強度隨著微細晶體比表面積的增加而減小。這個結果可以用表面層曲率 (spin-canted surface layer) 模式來解釋【15】：將微細晶體分成表面層與內部兩部

份，表面層的磁矩 (magnetic moment) 無法完全隨外加磁場的改變而改變；至於內部磁矩則可以完全隨外加磁場之改變而作改變。因此基於這個尺寸效應，細小的氧化鐵晶體，因具有較大的表面層磁矩，因此在相同外加磁場作用下，飽和磁化強度會較粒徑尺寸大者為小。

由表 3.3 可知當粒徑降至 3.8nm 以下時，矯頑磁 (coercive force H_c) 接近於 0 (不完全為 0)。據先前文獻記載，即使粒徑降至臨界粒徑以下，仍會因 dipolar 的作用而產生磁滯 (hysteresis) 現象【16】。

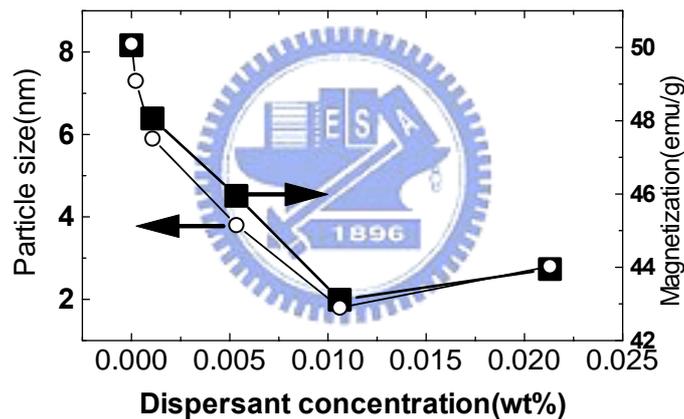


圖 3.10、分散粒濃度、粒徑與飽和磁化強度 (M_s) 之關係。

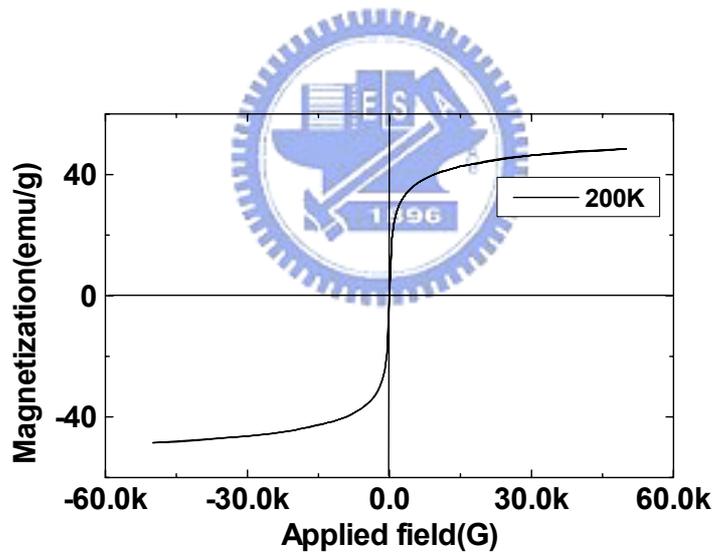
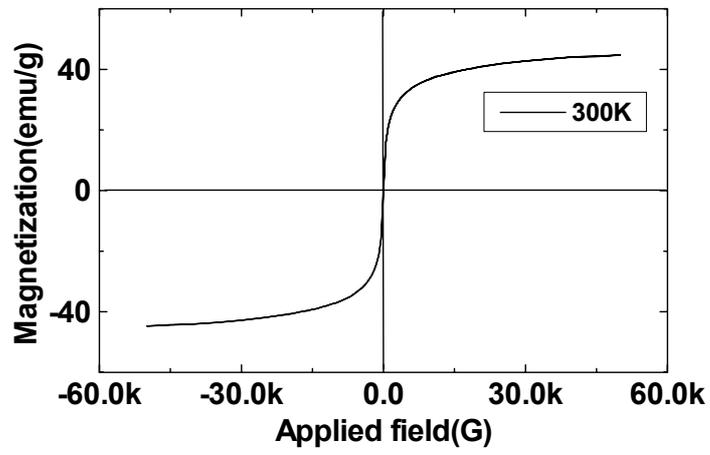
圖 3.11 為 sample 4 對於外加磁場與不同溫度 (300K、200K、100K 及 10K) 之磁滯曲線圖。Sample 4 在 300K 時，於 50KG 之外加磁場下，感應磁場強度為 44.73emu/g，元素分析顯示，sample 4 有 60.2% 的 Fe 含量，其中 Fe_3O_4 約有佔了 83wt% ，因此基於這個量測，

實際上 sample 4 之飽和磁化強度應該為 53.89 emu/g。300K、200K、100K 之曲線幾乎是完全地重疊，這種缺乏磁滯 (hysteresis) 的現象，稱為超順磁 (superparamagnetic)，這種現象通常發生於極細小的磁性材料上。符合超順磁行為必須滿足兩個規範：(1) 在 blocking temperature 以上時之 M(H/T) 曲線不能有磁滯現象產生；(2) 在不同的溫度下，M(H/T) 曲線應該重疊。

Néel【17】及 Brown【18】兩位學者曾提出一具有體積 V 的粒子，會有一 blocking temperature (T_b)，低於此溫度，粒子的磁矩會被固定，也就是說熱力學平衡的路徑會被阻礙。對一個具有 V_c 體積的單磁區粒子，會存在著一個


$$V_c = \frac{25k_B T}{K} \quad \text{【19】} \quad (3-2)$$

的關係式。此處 T 為 blocking temperature (T_b)； K 是單位體積的異向性能量； k_B 是 Boltzmann's constant。當體積小於 V_c 的粒子，在 T_b 以下的溫度時，會產生磁性凍結 (magnetically frozen)，此時因為磁矩是被固定住的，因此磁滯環 (hysteresis loop) 開始產生，如 10K 之圖所示。當外加磁場增加，異向性障礙 (anisotropy barrier) 減少，磁矩開始順著外加磁場上升直到飽和。當外加磁場變為 0，異向性障礙便又增加到它的起始值。



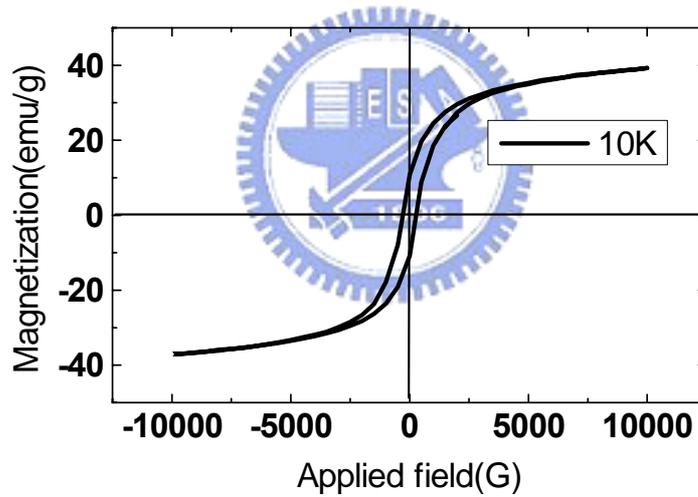
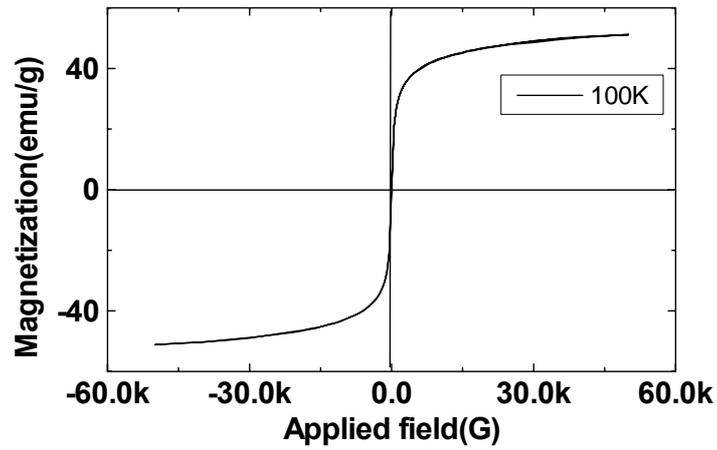


圖 3.11、磁性粉末 sample 4，於不同溫度下（300k、200k、100k 及 10k），其感應磁場強度對外加磁場的作圖。

唯有細小的粒子才會擁有可與實驗時間相比較的弛豫時間

(relaxation times), 以致於磁矩才能藉著熱活化或磁性穿隧(magnetic tunneling) 而回到熱力學平衡。使一個系統達到平衡的弛裕時間, τ , 與 $KV/k_B T$ 呈指數關係: 即

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (3-3)$$

τ_0 是一個等於 10^{-9} s 的時間常數, 與系統克服能量障礙的特性相關。對較小體積的粒子而言, 其弛裕時間較短, 因此其對外加磁場的反應會較快; 而較大的粒子, 因受磁性凍結的影響, 因此它對外加磁場不會表現出超順磁行為。此處必須加以說明的是式(3-3)是由單分散(isolated) 的粒子狀態導出的。因為在實際上, 粒子間的磁性交互作用是非常明顯的, 甚至會造成超鐵磁性(superferromagnetic)。

圖 3.12 是 sample 1、4、5 及 6, 其 dc susceptibility (χ) 對溫度的作圖。圖中每條曲線都顯示 χ (T) 隨溫度增加到一個極大值, 也就是 T_b , 之後隨急下降, 如此的行為是奈米粒子的超順磁弛裕特性。在 T_b 以上的溫度, 單磁區的粒子會處於熱的不穩定中, 而保持在超順磁弛裕狀態; 在 T_b 以下, 由於具較大的磁異向性(magnetic anisotropy), 粒子會變成磁性凍結而傾向於對準磁性易軸(easy axis of magnetization), 因此造成了磁感隨溫度的下降而減少。此處值得注意的是 sample 1 有最大的 T_b 值 76.1K, 這個現象曾被探討過: 當粒子間的平均距離變小, 此時強烈的聚集交互作用(interactions of

cluster-cluster) 是主要的因子，粒子合成時未加任何分散劑或界面活性劑是造成聚集的主要因素。這個結果也與先前的研究相同，即 T_b 溫度隨粒徑增加而上升。

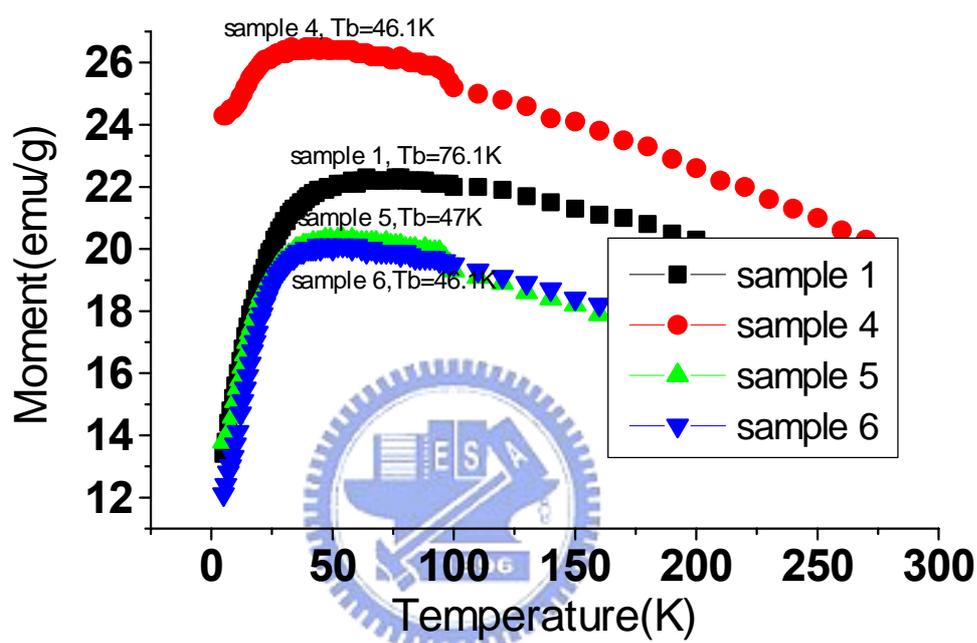


圖 3.12、磁性粒子 sample 1, 4, 5 and 6, dc susceptibility 對溫度的作圖。

圖 3.13 為 sample 4，其感應磁場 (magnetization, M) 對溫度 (T) 的關係圖。此圖顯示，sample 4 於 40K 以上的溫度時，其 ZFC 與 FC 具相似的行為，而在 40K 以下的溫度時形成了一個完全不同的改變。ZFC 在 $T_{max}=46.1K$ 時，與 FC 分離的曲線極大值，代表了此粉體窄小的粒徑分佈，此分佈如表 3.3 所示，其變異偏差為 0.65，表

示粒徑分佈相當均勻【20】。

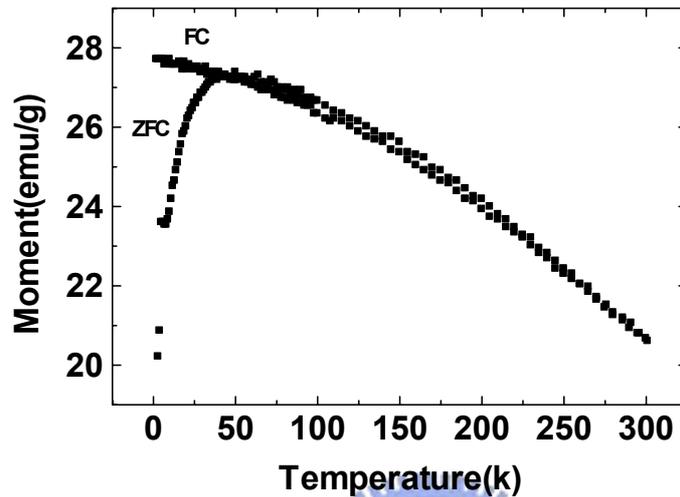


圖 3.13、磁性粉體 sample 4，於外加磁場為 1.0KG 時，其 FC(Field-cooled) 以及 ZFC(zero-field-cooled)感應磁場強度對溫度的作圖。

3.3.4 界面性質探討

圖 3.14 顯示 sample 1、4、5 及 6，不同分散劑含量與界面電位之關係。由圖中可知 sample 1(未加分散劑)之 IEP(isoelectric point) 位於 pH 2 至 pH 3，在添加分散劑後，則變成 pH 4 至 pH 9，此 IEP 的增加與分散劑的吸附有關。

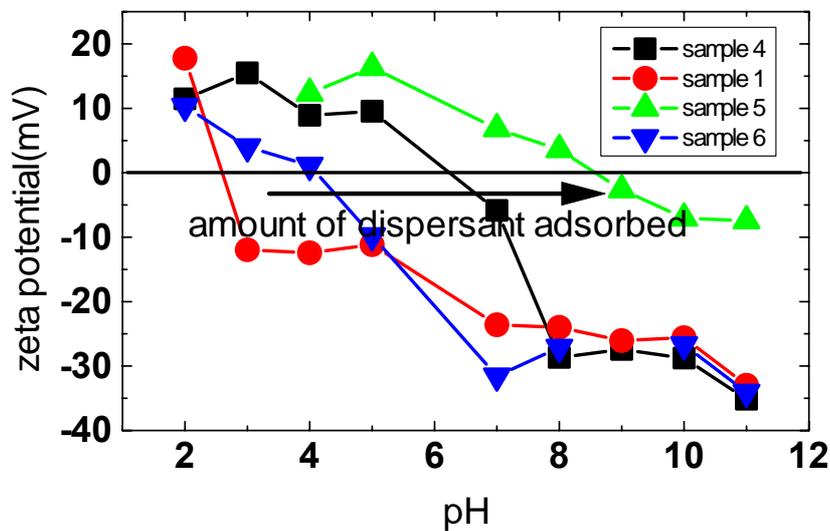


圖 3.14、四種不同的磁性粒子，於不同的 pH 值下對界面電位的作圖。



圖 3.15 為 sample 1 及 5 之 GC/MS 圖譜，如 sample 5 之圖譜所示，有 7 個特性吸收峰，分別於 16.06, 17.73, 20.77, 21.15, 21.69, 21.94 及 9.61 分鐘被偵測到。這些特性吸收峰分別代表 n-hexadecanoic acid, oleic, dl-2-ethylhexyl chloroformate, 1,2-benzenedicarboxylic acid, hexanoic acid, pentadecane 及 squalene 等物質。相對的，sample 1 則僅於 1.62 分鐘出現特性峰，代表的是 CO₂ 的釋出。這個結果顯示，即使經過反覆的清洗，分散劑仍能緊緊地吸附於粒子表面上，這個結果與熱重分析 (TG) 是一致的。

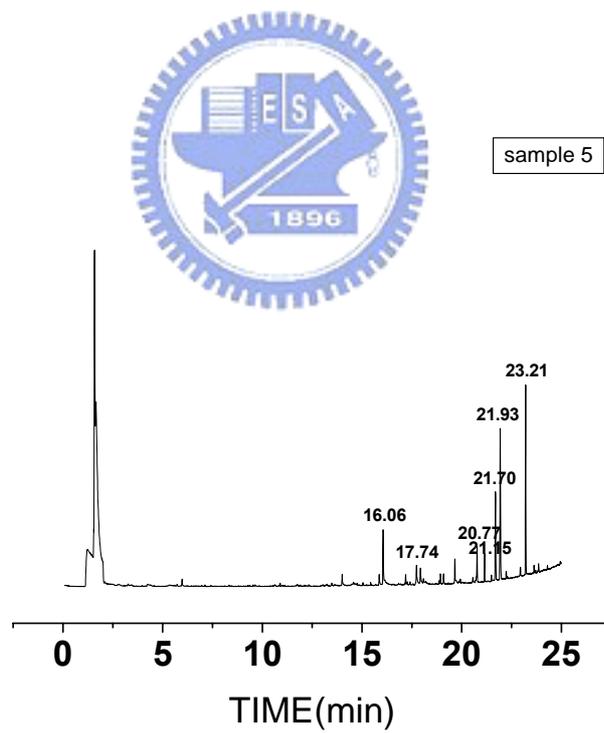
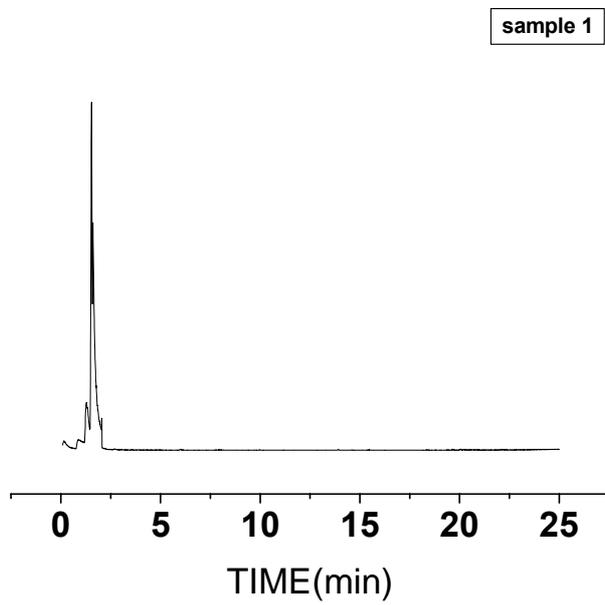


圖 3.15、磁性粒子 sample 1 及 5 的 GC/MS 圖譜。

3.4 流變性質 (Rheological properties) 探討

圖 3.16 代表各個 sample，其黏度 (viscosity) 隨著剪切率 (shear rate) 而變化的曲線。所有的曲線呈現剪切變稀的趨勢，即黏度值與剪切率成反比。較高含量分散劑的吸附相當於較低的黏度表現。同樣的結果亦表現在 PU 樹脂添加以後，如圖 3.17 所示。

流變性 (Rheology)，在濃的陶瓷漿料中，是最廣為被量測並據以決定此漿料聚集程度的一項指標。它是一個分析的工具，用以度量及決定漿料適當的黏度，通常的標準是最大的固含量有著最低的黏度值。一個塗料系統的黏度是由樹脂、溶劑、粒子 (pigment/filler) 及分散助劑來決定，分散劑的選用會直接影響整體漿料的流變行為。

立體障礙特性的分散劑具有兩個特性：第一，它具有一個或多個所謂的錨接基，可牢固地吸附於粒子的表面；第二，它具有一與樹脂相容的鏈 (resin-compatible chains, hydrocarbon entities)，在錨接基吸附於粒子表面後，此時這個鏈會展開伸出於樹脂溶液中，此即是界面改質 (surface modification)。由於立體障礙的作用，粒子間會避免聚集並保持分散狀態，因而降低了黏度。如 sample 4、5 及 6 的曲線所示。相反的，sample 1 則因未添加分散劑，因此有較高的黏度，其所代表的意義即是分散不良。

可以作為錨接基的物質有 amines, ammonium 及 quaternary

ammonium groups, carboxylic, sulfonic, acid sulfate and phosphate ester groups, phosphoric acid groups 和它們的鹽類。表 3.1 顯示出 amine 及酸基值皆為為 33 mgKOH/g，此即代表此分散劑之錨接基。高分子分散劑能用以分散氧化鐵 magnetite，同理亦可於氧化鐵成核時吸附於新生核上，限制其成長與避免其聚集。因此本法在奈米粉體的合成上，是相當合適的，同時也可應用於其他無機奈米粉體之合成上。本法另一大特色是同時完成了界面改質，此特性已於圖 3.16 中獲得了驗證；其機制請參閱 1.4 節「分散助劑」。

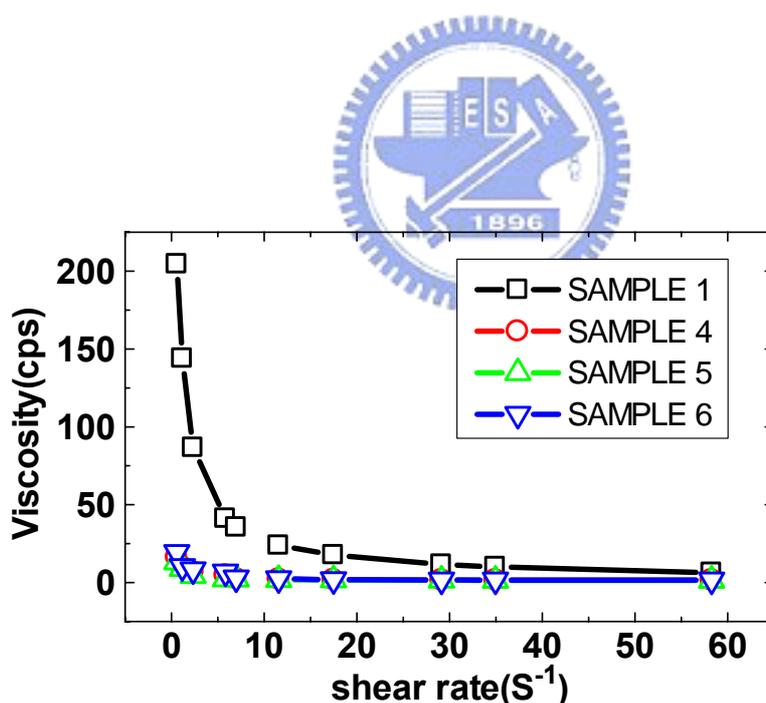


圖 3.16、磁性粒子漿料 sample 1, 4, 5 and 6，其黏度與剪切率間之關係圖。

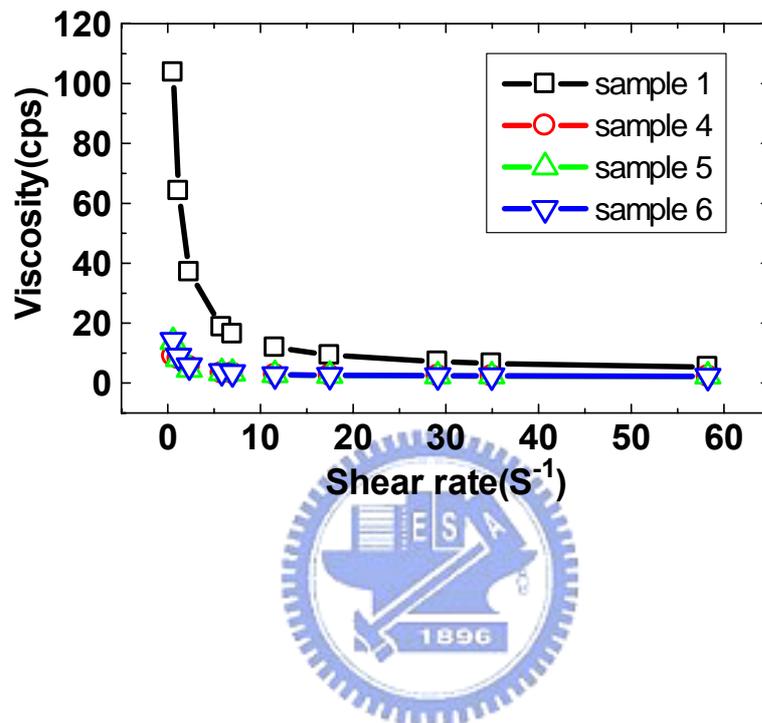


圖 3.17、磁性粒子漿料 sample 1, 4, 5 and 6，於添加 PU 後，其黏度與剪切率間之關係圖。

3.5 成膜特性探討

Sample 1、4 及 5 於添加水性 PU 後，以旋轉塗佈的方式，塗佈於玻璃上成膜，隨後之烘烤溫度及時間為 100°C，3 小時。圖 3.18 為膜的原子力顯微鏡(AFM)表面型貌影像。Sample 5 之平均高度為 4nm，平均粗糙度為 0.23nm；sample 4 之平均高度為 22.74nm，平均粗糙

度為 5.35nm。這些數據顯示，奈米氧化鐵粒子均勻地被塗佈於玻璃表面，同時也指出粒子均勻地分散於 PU 溶液中而形成塗料。另 sample 5 之截面圖左側有一明顯的裂紋，這可能是烘烤時收縮的結果。Sample 1 則是因未添加分散劑，造成不均勻的塗料，以致於膜太過於粗糙，而無法以 AFM 測得表面型貌影像。

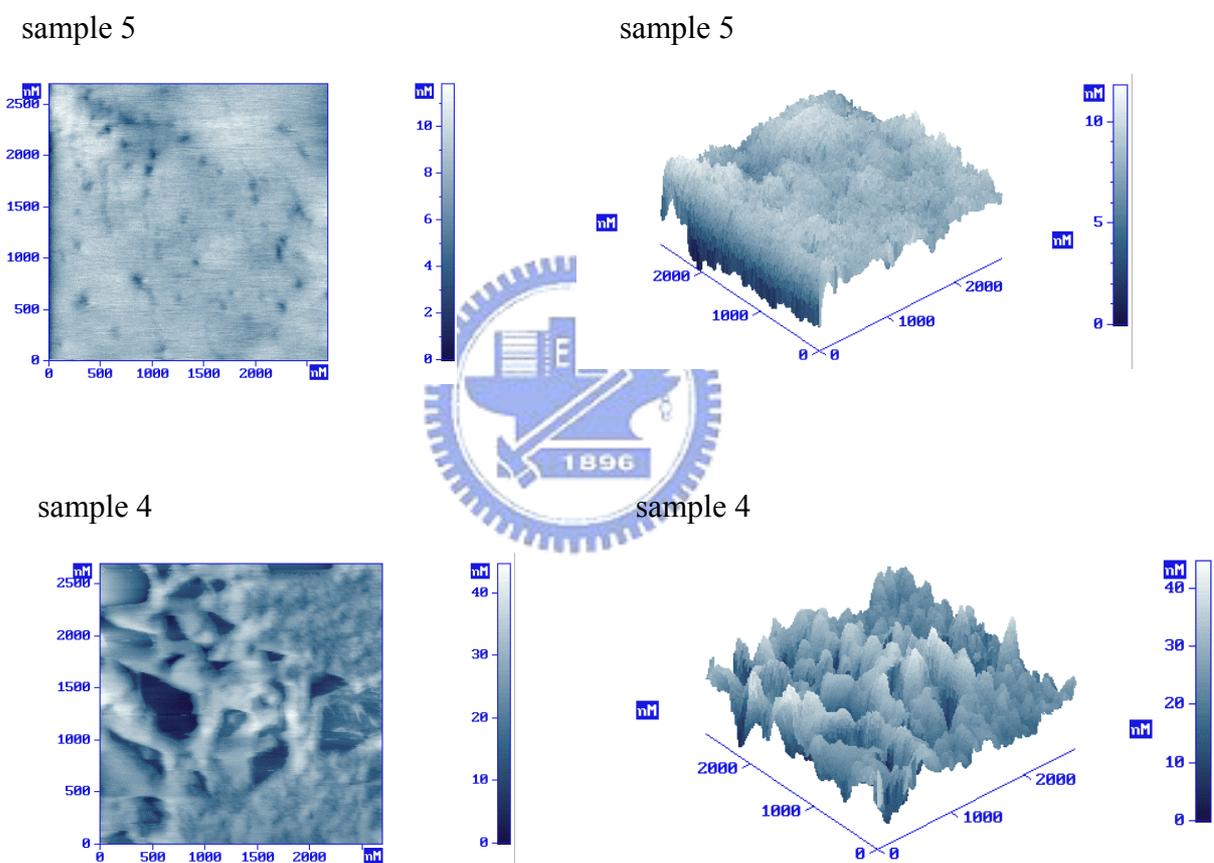


圖 3.18、磁性粒子被覆於玻璃，成膜後之原子力顯微鏡 (AFM) 表面型貌 (Surface morphology) 及三維表面結構型貌 (three-dimensional surface structure morphology) 影像。

3.6 光學性質探討

圖 3.19 為 3.4 節之塗膜玻璃 sample 1、5 及 6，其紫外光-可見光(uv-vis)光譜量測結果，膜厚約為 4 μ m，量測波長由 200 至 800nm。sample 1 之穿透度由 0 至 60%，sample 5 由 0 至 87%。此處再次說明了分散的重要性，粒子分散得好 (sample 5)，透光率高，反之則低 (sample 1)。所有 sample 之穿透度轉折點(transmission threshold)皆位於約 310nm 處，而玻璃加 PU 層則位於 270nm 處，此指出奈米氧化鐵粒子具有吸收紫外線 (UVB，290-315nm) 的效果。紫外光 (Ultraviolet radiation) 為太陽光譜的一部份，分為 UVC (100-280 nm)、UVB (290-315 nm) 及 UVA (315-400 nm) 三種，其中 UVC 會被大氣層中的臭氧 (ozone) 所吸收，大部份的 UVA 及約 10% 的 UVB 會達到地球表面，而這 10% 的 UVB 則對人體健康有害，因此加以防範【21-22】。

圖 3.20 顯示膠體狀的[奈米氧化鐵 (sample 5, 5wt%)]、[塗膜玻璃(sample 5)]及[玻璃與 PU]三種樣品於 UVB 頻譜範圍內之光學吸收圖譜。可明顯看出膠體狀樣品具有最佳的吸收效果，塗膜玻璃次之。此結果除證明了奈米氧化鐵的 UVB 吸收能力外，同時也說明了加入 PU 後影響了其吸收。奈米氧化鐵對紫外線的吸收，可以 d-d transitions 及分子上的電子遷移 (electron transition) 來解釋

此一現象【23-24】。至於塗膜玻璃吸收較膠體為差的原因，應與加入樹脂及塗佈成膜後，造成奈米氧化鐵粒子某些程度的聚集有關。

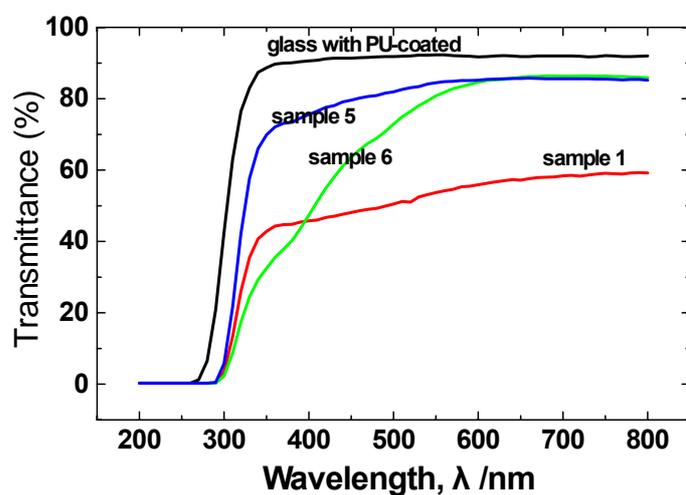


圖 3.19 薄膜試樣 sample 1、5 及 6，與玻璃塗佈 PU (glass with PU-coated) 等四組樣品，在不同入射光波長下(200 至 800 nm)，其穿透率之作圖。

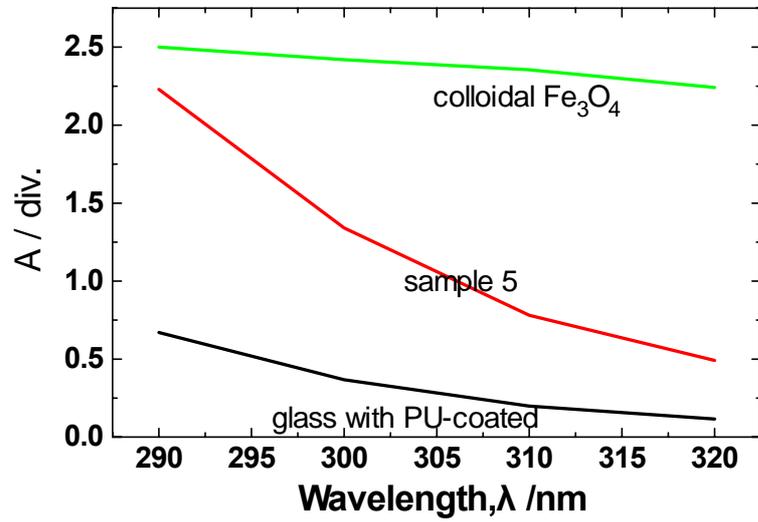


圖 3.20 含 5wt% 奈米氧化鐵膠體 (colloidal Fe_3O_4)、薄膜試樣 sample 5，與玻璃塗佈 PU (glass with PU-coated) 等三組樣品，在不同入射光波長下 (290 至 320 nm)，其吸收度之作圖。

3.7 結論

本研究以高分子分散劑溶液所形成的微乳液系統，成功地合成奈米氧化鐵，此氧化鐵經以 XRD 及 TEM 電子繞射圖譜分析，證實為 magnetite。此奈米氧化鐵的粒徑隨著分散劑濃度的增加而降低，但有一臨界的濃度 (1.06×10^{-2} wt%)，超過此濃度，粒徑會增加。此粒子在 T_b 溫度以上，呈現超順磁特性；粒徑越大， T_b 溫度越高。黏度量測顯示，添加分散劑會造成膠體黏度的下降。

由於粒子表面已接上分散劑之 binder compatible chain，因此可與水性 PU 相容而形成塗料，並均勻地塗佈於玻璃上。此玻璃經 UV 光譜儀分析，證實以此方法合成的奈米氧化鐵具有優異的 UVB 吸收能力，因此以本方法合成的奈米氧化鐵，具有應用於抗紫外線產品的價值。

3.8 參考文獻

- 1) G. Maris, L. Jdira, J. G. H. Hermsen, S. Murphy, G. Manai, I. V. Shvets and S. Speller: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 2225.
- 2) C. N. Shauo, C. G. Chao and M. C. Cheng: Mater. Trans. **47** (2006) 143.

- 3) T. Atarashi and J. Shimoizaka: J. Magn. Magn. Mater. **85**
(1990) **3**.
- 4) Ziolo: US. Patent No. 4474866.
- 5) I. Nakatani, M. Hijikata and K. Ozawa: J. Magn. Magn. Mater.
122 (1993) **10**.
- 6) E. K. Ruuge and A. N. Rusetski: J. Magn. Magn. Mater. **122**
(1993) **335**.
- 7) S. Roath: J. Magn. Magn. Mater. **122** (1993) **329**.
- 8) K. M. Lee, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde and G. C.
Hadjipanayis: IEEE Trans. Magn. **28** (1992) No. 5, **5180**.
- 9) R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P.
O' Horo, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell, D. R.
Huffman: Science **257** (1992) **219**.
- 10) G. Schall and E. Casama: D. N., 1, No. 5.
- 11) Yokoyama: US. Patent No. 6918955.
- 12) H. P. Klug and L. E. Alexander: X-ray Diffraction Procedure
(Johnwiley & Sons, New York. 1974) Chap.9. p. 687.
- 13) J. K. Dixon, V. K. La Mer, C. Li, S. Messinger and H. B. Linford: J.
Colloid Interface Sci. **23** (1967) **465**.
- 14) J. Lee, T. Isobe and M. Senna: J. Colloid Interface Sci.

177 (1996) 490.

15) D. H. Han, J. P. Wang and H. L. Luo: J. Magn. Mater.

126 (1994) 176.

16) N. A. D. Burke, H. D. H. Stover, F. P. Daeson, J. D. Lavers,

P. K. Jain and H. Oka: IEEE Trans. Magn. 37 (2001)

No. 4, 2660.

17) L. Néel: Rev. Mod. Phys. 25 (1953) 293.

18) W. F. Brown, Jr.: J. Appl. Phys. 34 (1963) 1319.

19) E. P. Wohlfarth: J. Magn. Mater. 39 (1983) 39.

20) J. K. Vassiliou, V. Mehrotra, M. W. Russell and E. P.

Giannelis: J. Appl. Phys. 73 (1993) 5109.

21) <http://www.who.int/uv/en/>

22) <http://uvb.nrel.colostate.edu/>

23) A. Schlegel, S. F. Alvarado and P. Wachter, J. Phys. C:

Solid State Phys., 12(1979)1157-1164

24) G. Narsinga Rao, Y. D. Yao, Y. L. Chen, K. T. Wu and J.

W. Chen, Phys. Rev. E72(2005)031408

4.2 奈米氧化鐵在幽門螺旋桿菌抗體酵素免疫分析法(ELISA, Enzyme-linked immunoassay) 檢測上的應用

4.2.1 前言

本章探討奈米氧化鐵應用於生化檢驗上之實例，本應用例將奈米氧化鐵作界面改質處理後，形成奈米免疫磁珠 (immuno-magnetic beads)，再搭配一生化檢測系統 (平台) — 奈米生醫檢測系統，作為此系統之檢驗載體而使用。奈米生醫檢測系統係整合奈米免疫磁珠製作技術及流體科技，並且結合微機電所製作的硬體，所形成的一生化檢測平台；由此奈米免疫磁珠所形成的流體，方便輸送與固定，可以適用於大部分生化檢測的需要，而此微機電所製作的流體驅動平台，也具有免除阻塞的可靠特性，並非目前其他生化檢測系統所能比擬，更適合目前市場多樣化的需求。配合生命科學之產品發展，提供所需晶片化的流體輸送系統及奈米免疫磁珠，可解決產品微小化的問題，並且達成價格便宜，反應迅速的目的【1】。

本研究初步發展的重點是奈米免疫磁珠的開發，以及奈米免疫磁珠在生化檢驗 ELISA 上的應用。具特定表面官能基披覆的奈米免疫磁珠，因生化相容性，可與特定的物質 (如細胞、抗體、DNA) 等相接合；奈米免疫磁珠由於具磁性，因此可以外加磁場輕易地對吸附物與殘存物加以分離。所以，奈米免疫磁珠的優點，即是高比表面積，高的反應靈敏性與極佳操作方便性 (與離心法相比)。

奈米免疫磁珠，是粒徑小於 100nm 以下的磁性粒子，一般以 Fe_3O_4 為主，外部具 COOH 的官能基被覆。此處免疫磁珠的主要要求是必須為超順磁性，也就是在液相使用狀態下不可有因殘磁而聚集的現象發生。聚集會導致反應比表面積的下降，而影響檢測的效果。

傳統奈米氧化鐵 Fe_3O_4 的製造方法包括共沈澱法 (precipitation) 【2】、噴霧乾燥法 (spray-drying) 【3】、微波水熱分解法 (microwave hydrothermal) 【4】以及微乳化法 (microemulsion) 【5-7】等。本研究主要以高分子分散劑溶液合成的微乳液系統合成奈米氧化鐵，之後再製成奈米免疫磁珠，其優點是操作簡便，可大量生產。

奈米免疫磁珠在 ELISA 生化檢驗應用上，本研究以幽門螺旋桿菌抗體 (*Helicobacter pylori*, 簡稱 Hp) 作為檢驗標的，以化學冷光作為反應吸收光源，以此來驗證其優異特性。Hp 是一種革蘭氏陰性細菌，寄生在胃部與十二指腸，它的存在與慢性胃炎和胃潰瘍有極大的關聯，半數以上的胃潰瘍患者是 Hp 陽性【8】。最近的研究報告指出 Hp 所引起的胃炎可延續數十年而變成慢性 B 型胃炎【9】，而這病是胃癌的前兆，所以 Hp 亦被視為胃癌的成因之一【10-11】。



由於 Hp 與胃腺癌以及初期 B 細胞淋巴瘤的關係密切，在 1994 年聯合國世界衛生組織將 Hp 列為致癌物。此外，十二指腸潰瘍與 Hp 的關聯更為密切，約有 90-95% 的病患是 Hp 陽性【12-13】。對於 Hp 陽性的胃潰瘍或十二指腸潰瘍患者，若以傳統方法治療通常無法完全根治疾病，復發率高達 33%到 85%之間，但若佐以抗生素治療將此菌消滅，則可大幅降低潰瘍的復發率到 20%以下，大部分的報告都是小於 1%【14-15】。因此正確的診斷 Hp 的存在對於腸胃疾病的治療非常重要。台灣的 Hp 感染率約為 70%，胃癌是十大癌症

死因的第四位，對於 Hp 的診斷有大量迫切的需求。同時 Hp 亦為世界性的感染原，在先進國家中約為 20%-30%，開發中國家則超過 60%【16】。

目前醫院對於 Hp 的診斷可分為侵入式與非侵入式兩類，其中細菌培養、組織切片或尿素酶檢測均需要胃鏡（內視鏡）採樣，屬於侵入式檢驗。同位素呼吸檢測，糞便抗原檢測，以及血清抗體檢測等方法屬於非侵入式檢驗。這些檢驗方法都各有缺點。

胃鏡檢查是最常用的檢驗 Hp 的方法，病人先經過局部麻醉，由醫師將胃鏡伸入取得胃壁組織，然後進行後續的細菌培養、組織切片或尿素檢測等，採樣的過程必須由醫師親自實施，不僅費時費力，病人也必須承受極大的不適，而且檢驗的費用也很高。此外，檢體的細菌培養或組織切片，不但均需由專業人員操作判讀，且需費時數天。

同位素呼氣測試在 1995 年左右開始推廣，病人先吞服碳 13 或碳 14 的尿素，如果胃內含有 Hp，其尿素酶會將尿素分解產生二氧化碳，只要檢查呼出的氣體中是否含有碳 13 或碳 14 即可得知胃內是否有 Hp 感染【17-18】。呼氣測試法雖然準確快速，但是需要較精密的儀器，例如碳 13 需要質譜儀，若是碳 14 則需要閃爍計數器。此外，同位素不適用於小孩、老人、以及孕婦。在進行呼氣測試前兩週不能服用任何藥物，否則會影響尿素酶的活性。這些都是呼吸測試法的限

制。

檢驗血液中 Hp 抗體的方法是一項簡單方便的非侵入式檢驗法，只要體內有 Hp 感染，血液中即可測到抗 Hp 的抗體【19-20】。在 1997 年左右，從糞便中檢查 Hp 抗原的酵素免疫分析法已上市推出【21】，這是非侵入式檢驗方法的重大突破，此法可以用來偵測體內現存的 Hp，並且可以定量，沒有血液抗體檢測的缺點，可以作為治療追蹤用。目前已有商品問世，但是也有缺點，例如糞便檢體不是隨時可以取樣，有些病人對糞便採樣的接受度較低，還有樣品的傳遞，糞便的氣味等問題。此種檢驗試劑目前尚未廣泛使用。

以糞便為檢體 Hp 分子診斷方法也曾有報導【22】，此外，在膽汁，甚至唾液也曾偵測到 Hp DNA 【23-24】，但是到目前為止，並沒有此類的商品問世。

本文是以奈米氧化鐵為載體，經 COOH 官能基被覆後，形成奈米免疫磁珠，利用 ELISA 的原理，檢測血液中的 Hp 抗體。由於奈米化的載體具有高的比表面積，因此會有較傳統檢驗方式為佳的表現，即反應快速、檢體量少，以及靈敏度高等優點。

4.2.2 實驗準備

(1) 奈米磁性載體合成（化學共沈澱法）

18.5g 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以及 50g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，溶入 400ml（含

Disperbyk 181, 5g) 的去離子水中 (18.2MΩ), 以磁石攪拌 30 分鐘, 並通氮氣, 以避免 Fe²⁺ 氧化【25】。3N 的 NaOH 水溶液, 加入 Fe²⁺/ Fe³⁺ 水溶液中, 並將兩者混合溶液調至 pH11±0.2。

混合後的溶液會由黃色變成紅棕色, 顯示 magnetite 已經形成, 此時對混合溶液加熱至 60°C, 持溫 30 分鐘。Magnetite 溶液以去離子水清洗三次, 並以外加磁場作分離, 最後再加入 400ml 的去離子水。

為了使奈米磁性載體 (即產物 magnetite) 披覆一層高分子, 以防止鐵直接污染待測物, 以及建立表面 COOH 的官能基被覆, 對溶液加入 2ml 的 PMAA (poly methacrylic acid, sodium salt, Aldrich chemical company), 用磁石攪拌, 並加熱至 60°C, 持溫 30 分鐘。

本實驗所合成的粉末, 取乾粉作 FTIR, 以分析其吸附之官能基, 磁性質則測試其飽和磁化強度, 外加磁場至 10⁴G, 於室溫中測試; 粒徑以 TEM 作直接影像觀察; 酸基密度則以滴定法作量測。

(2) 幽門螺旋桿菌生化檢測實驗 (本實驗由長庚大學邱全芋教授執行)

本研究所使用的抗原為幽門螺旋桿菌總蛋白質, 萃取自洋菜培養基上生長的 Hp 菌落。本階段先以兔子血清來建立分析系統, 兔血清中的初級抗體純化自施打過細菌蛋白質的兔子血。二級抗體為山羊產生的抗兔子免疫球蛋白抗體, 上面連結有胡蘿蔔過氧化氫酶 (Horse raddish peroxidase), 購自 Santa Cruz 公司 (Santa Cruz, CA, USA)。小牛血清白蛋白 (bovine serum albumin, BSA) 以及其他化

學藥品購自 Sigma 公司，磁珠有 Dynabeads M450 (DynaL Biotech) 以及自製奈米磁性載體兩種，磁座購自 Dynal Biotech 公司 (Ullernschesseien, Oslo, Norway)。EDC 試劑購自 PIERCE 公司。吸光呈色劑為 tetramethylbenzidine (TMB) 溶液，購自 NEOGEN 公司 (Lansing, MI, USA)。冷光呈色劑 ECL 購自 Amersham Pharmacia 公司 (Little Chalfont, Buckinghamshire, England)，其發射光峰值波長在 428 nm。透明微孔盤以及冷光專用不透明微孔盤購自 Nunc 公司 (Kamstrupvej, Roskilde, Denmark)。本實驗採用傳統 ELISA 微孔盤、市售 Dynabeads M450 及自製奈米免疫磁珠作為檢驗載體，量測並比較其抗原抗體反應。



4.2.3 結果與討論

4.2.3.1 性質測試

圖 4.4 為粉末之 FTIR 圖譜， 582 cm^{-1} 處有一 peak，可以此認定為 Fe_3O_4 ，並與第 3 章 XRD 之結果相互呼應； 1630 cm^{-1} 為 COOH 官能基。圖 4.5 為經 PMAA 被覆之粉末 TEM 照片，粒徑約為 40nm，並可觀察出表面有厚約數個 nm 的被覆膜。如延伸圖所示，每一顆奈米免疫磁珠係由數顆磁粉與 PMAA 聚集而成。磁珠酸基密度經以滴定法測試為 1.139g/ml 。圖 4.6 為此磁性載體的飽和磁化強度量測，在 10000G 的

外加磁場下，飽和磁化強度約為 48emu/g。

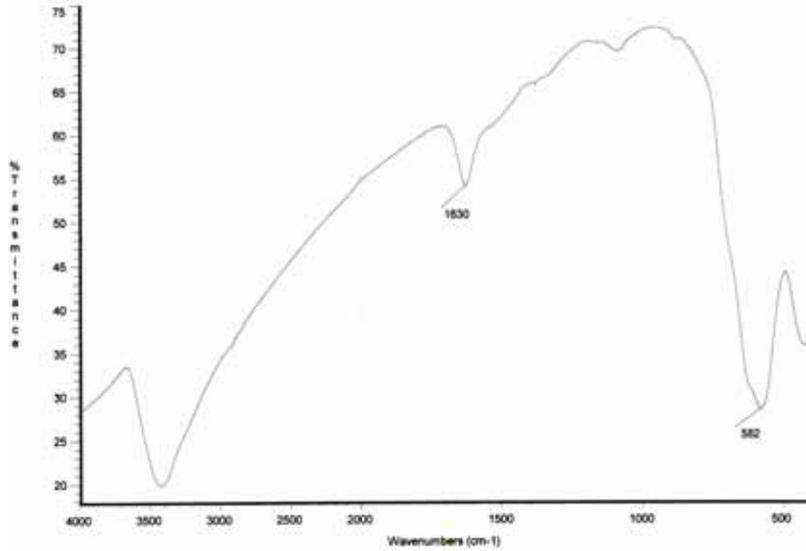


圖 4.4、奈米免疫磁珠之 FTIR 圖譜。

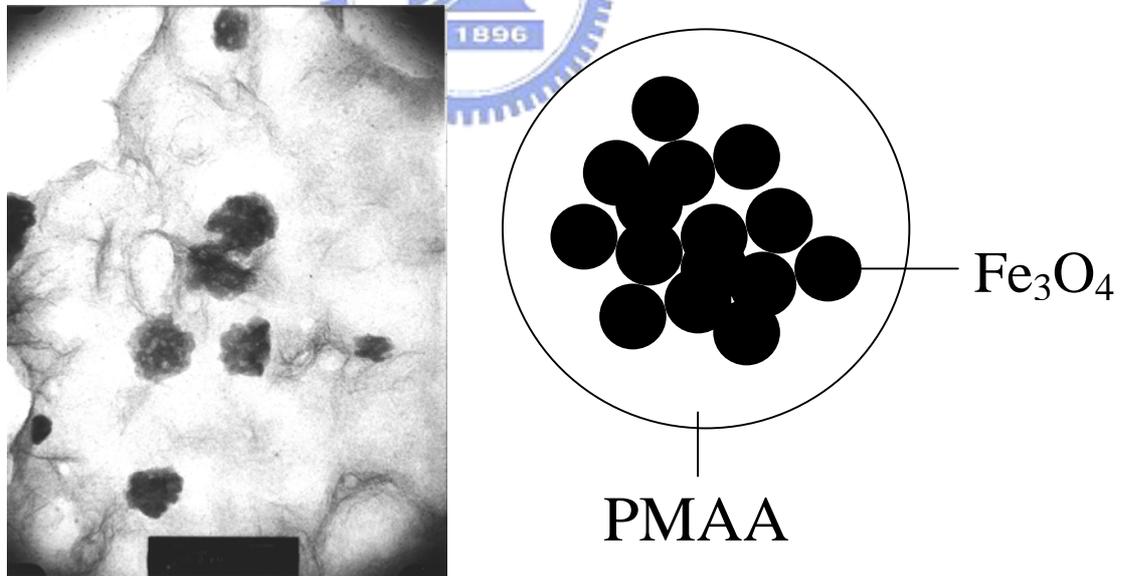


圖 4.5、經 PMAA 被覆過後的奈米免疫磁珠 TEM 照片，右側為粒子組成示意圖。

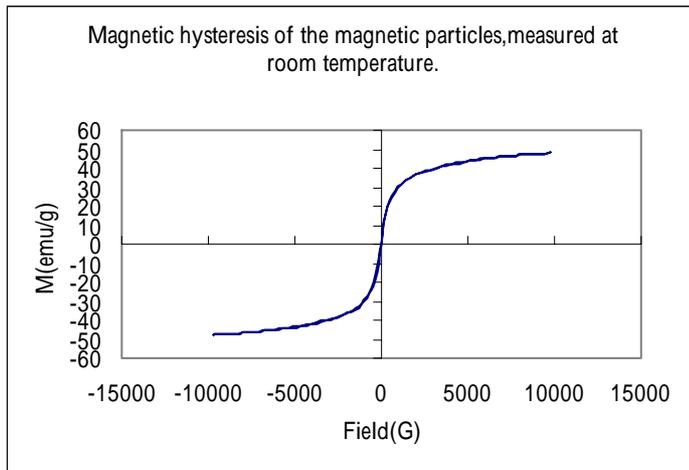


圖 4.6、磁滯曲線，於室溫中量測。

4.2.3.2 奈米磁性載體的應用—幽門螺旋桿菌抗體的 ELISA 檢測

(1) 傳統 ELISA 系統的建立

本研究首先將 Hp 蛋白質(抗原)固定在微孔盤底部，建立微孔盤傳統 ELISA 的分析系統，並測試其靈敏度。在樣品中的初級抗體濃度低於 $1 \times 10^{-3} \mu\text{g/ml}$ 以下即失去線性無法與背景值區分。故其偵測的極限或靈敏度約在 $1 \times 10^{-3} \mu\text{g/ml}$ 。

(2) ELISA 系統的改良

將抗原固定在奈米免疫磁珠，但是仍使用吸光訊號，即使使用過量的奈米免疫磁珠，其靈敏度只比傳統 ELISA 稍好，但是使用冷光訊號後，僅 1×10^5 個奈米免疫磁珠，就可以偵測到的初級抗體，濃度已達到 $2 \times 10^{-5} \mu\text{g/ml}$ (或是 0.02 ng/ml) 以下，比傳統的 ELISA 靈敏度約高 50~100 倍。且反應時間縮短至 5 min 其訊號強度亦不減弱。

進一步將反應體積縮小到 0.02 ml，反應時間縮短到 30 sec，其冷光訊號雖然減弱，但是仍可以偵測到 $2 \times 10^{-5} \mu\text{g/ml}$ 的初級抗體。

(3) 自製奈米磁性載體的測試

自製奈米磁性載體顆粒表面的官能基為 $-\text{COOH}$ ，不能直接與蛋白質結合，因此必須以 EDC 試劑當作橋樑，EDC 一頭可以與 $-\text{COOH}$ 反應形成共價鍵，一頭可以與蛋白質上的 $-\text{NH}_2$ 反應。在使用相同重量的奈米免疫磁珠且不縮小反應體積的情況下，即使將抗原抗體反應時間縮短為 5 min，自製奈米免疫磁珠使用效果與市售磁珠 Dynabeads M450 相當，如圖 4.7、4.8 所示，靈敏度皆為 $10^{-5} \mu\text{g/mL}$ 。

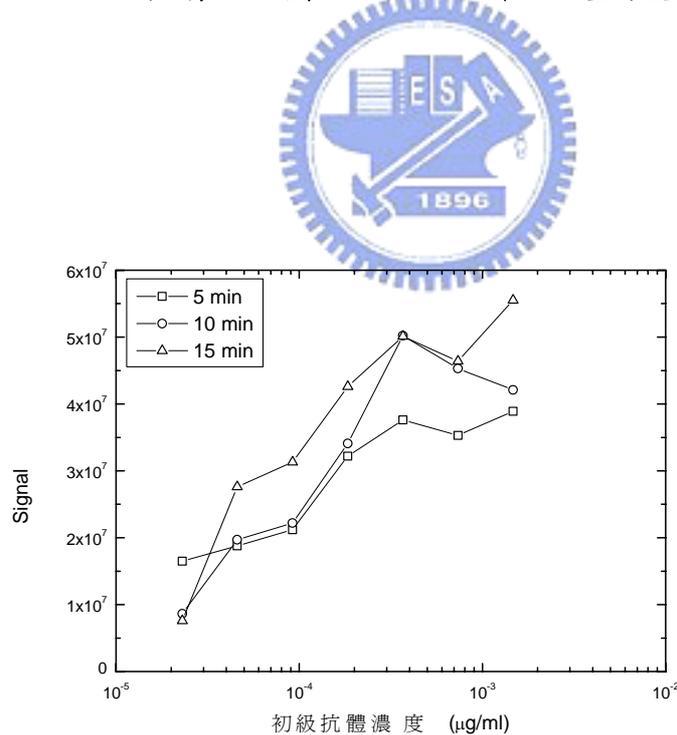


圖4.7、使用Dynabeads M450磁珠建立的分析系統--比較不同反應時間所產生的冷光訊號。

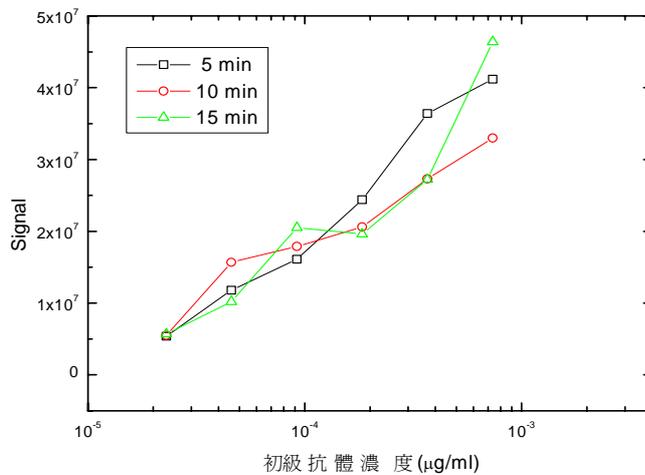


圖4.8、使用自製奈米免疫磁珠建立的分析系統--比較不同反應時間所產生的冷光訊號強度。



4.2.4 結論

以高分子分散劑形成的微乳液系統，所合成的奈米氧化鐵，經 PMAA 被覆後，表面會形成 COOH 官能基，此時其酸基密度為 1.139g/ml；其飽和磁化強度為 48emu/g，具超順磁特性。此經被覆的粒子，即形成所謂的奈米免疫磁珠。

奈米免疫磁珠，用於幽門螺旋桿菌 (Hp) 抗體的 ELISA 檢驗，實驗證實，其靈敏度達到 $10^{-5} \mu\text{g/mL}$ ，與市售的磁珠 Dynabeads M450 相當，顯示其效果相當好。

4.2.5 參考文獻：

- 1、 Choi, J. W., Kwang, W. oh, Thomas, J. H., Heineman, W. R., Halsall, H.B, Nevin ,J. H., Helmicki, A. J., Henderson, H.T., , Chong H.A., 2001,” An intergrated microfluidic biochemical detection system with magnetic bead-based sampling and analysis capabilities” ,0-7803-5998-4/01.
- 2、 Y. H. ZHU and A. F. WU, J. Nanopart. Res. 1 (1999) 393.
- 3、 T. G. CATTENOM and P. MORALES, Mater. Lett.18 (3) (1993) 151.
- 4、 Y. B. KHOLLAM, S. R. DHAGE, H. S. POTDAR, S. B. DESHPANDE, P. P. BAKARE, S. D. KULKARNI and S. K. DATE, ibid.56 (2002) 571.
- 5、 Z. L. LIU, X. WANG, K. L. YAO, G. H. DU, Q. H. LU, Z. H. DING, J. TAO, Q. NING, X. P. LUO, D. Y. TIAN, D. XI, J. Mater. Sci.39 (2004) 2633.
- 6、 L. LIZ, M. A. LOPEZ QUINTELA, J. MIRA, J. RIVAS, J. Mater. Sci.29 (1994) 3797.
- 7、 K. M. LEE, C.M.SORENSEN, K. J. KLABUNDE, G. C. HADJIPANAYIS. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 28, NO.5 (1992) 3180.
- 8、 Solnick, J.V. and Tompkins L. S. (1992) *Helicobacter pylori* and gastroduodenal disease: pathogenesis and

host-parasite interaction. *Infect. Agents Dis.*, 1,
284-309.

- 9、Dooley, C.A., Cohen H., Fitzgibbons P.L., Bauer M.,
Appleman M.D., Perez-Perez G.I. and Blaser M.J. (1987)
Prevalence of *Helicobacter pylori* infection and
histologic gastritis in asymptomatic persons. *N Engl J Med*,
321, 1562-1566.
- 10、Parsonnet, J., Samloff I.M., Nelson L.M., Orentreich N.,
Vogelman J.H. and Friedman G.D. (1993) *Helicobacter pylori*,
pepsinogen, and risk for gastric adenocarcinoma. *Cancer
Epidemiol Biomarkers Prev*, 2, 461-6.
- 11、Nomura, A. and Stemmermann G.N. (1993) *Helicobacter pylori*
and gastric cancer. *J Gastroenterol Hepatol*, 8, 294-303.
- 12、Wyatt, J.I., Shallcross T.M., Crabtree J.E. and Heatley
R.V. (1992) *Helicobacter pylori*, gastritis, and peptic
ulceration in the elderly. *J Clin Pathol*, 45, 1070-4.
- 13、Hosking, S.W., Ling T.K., Yung M.Y., Cheng A., Chung S.C.,
Leung J.W. and Li A.K. (1992) Randomised controlled trial
of short term treatment to eradicate *Helicobacter pylori*

- in patients with duodenal ulcer. *Bmj*, **305**, 502-4.
- 14 · Hentschel, E., Brandstatter G., Dragosics B., Hirschl A. M., Nemeč H., Schutze K., Taufer M. and Wurzer H. (1993) Effect of ranitidine and amoxicillin plus metronidazole on the eradication of *Helicobacter pylori* and the recurrence of duodenal ulcer. *N Engl J Med*, **328**, 308-12.
- 15 · Graham, D. Y., Lew G. M., Klein P. D., Evans D. G., Evans D. J., Jr., Saeed Z. A. and Malaty H. M. (1992) Effect of treatment of *Helicobacter pylori* infection on the long-term recurrence of gastric or duodenal ulcer. A randomized, controlled study. *Ann Intern Med*, **116**, 705-8.
- 16 · Patchett, S., Beattie S., Leen E., Keane C. and O' Morain C. (1992) *Helicobacter pylori* and duodenal ulcer recurrence. *Am J Gastroenterol*, **87**, 24-7.
- 17 · Taylor, D. N. and Blaser M. J. (1991) The epidemiology of *Helicobacter pylori* infection. *Epidemiol Rev*, **13**, 42-59.
- 18 · Peeters, M., Ghooš Y., Geypens B. and Rutgeerts P. (1997) Breath tests in *Helicobacter pylori* infection: methodological aspects. *J Physiol Pharmacol*, **48 Suppl 4**,

67-73.

- 19、Goddard, A.F. and Logan R.P. (1997) Review article: urea breath tests for detecting *Helicobacter pylori*. *Aliment Pharmacol Ther*, **11**, 641-9.
- 20、Atherton, J.C. and Spiller R.C. (1994) The urea breath test for *Helicobacter pylori*. *Gut*, **35**, 723-5.
- 21、Gerstenecker, B., Eschweiler B., Vogele H., Koch H.K., Hellerich U. and Kist M. (1992) Serodiagnosis of *Helicobacter pylori* infections with an enzyme immunoassay using the chromatographically purified 120 kilodalton protein. *Eur J Clin Microbiol Infect Dis*, **11**, 595-601.
- 22、Sugiyama, T., Imai K., Yoshida H., Takayama Y., Yabana T., Yokota K., Oguma K. and Yachi A. (1991) A novel enzyme immunoassay for serodiagnosis of *Helicobacter pylori* infection. *Gastroenterology*, **101**, 77-83.
- 23、Makristathis, A., Pasching E., Schutze K., Wimmer M., Rotter M.L. and Hirschl A.M. (1998) Detection of *Helicobacter pylori* in stool specimens by PCR and antigen enzyme immunoassay. *J Clin Microbiol*, **36**, 2772-4.

- 24、Enroth, H. and Engstrand L. (1995) Immunomagnetic separation and PCR for detection of *Helicobacter pylori* in water and stool specimens. *J Clin Microbiol*, **33**, 2162-5.
- 25、S. E. KBALAFALLA and G. W. REIMERS, "Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids, " IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 16 (1980) 178.



第五章 結論

一、本研究論文以高分子分散劑之立體障礙穩定機制作基礎，進而對奈米 ZnO 粉體作濕式分散，實驗結果證實，以 Disperbyk 190 分散劑，在添加量為 50wt%時，可以較低的比能量，即較高的分散效率，對 30wt%固含量的水性 ZnO 漿料，進行均勻的分散。此分散之表現為： $D(90)=130\text{nm}$ ，並且因粉體已同時完成界面改質，因此可與水性 PU 樹脂相容。此為所謂的 Top Down 製程。本實驗成功的關鍵為經實驗與分析後，使用了適當的分散劑（包括添加量），其靜電立體障礙效果促使粒子達到均勻的分散。

二、利用高分子分散劑所形成的液體系統，亦可用以合成奈米氧化鐵，實驗證實，所合成的奈米粒子，其粒徑大小與尺寸分佈的標準偏差隨分散劑濃度量的增加而下降。DLS 質點大小量測及界面張力量測證實，此系統為一微乳液系統。使用本法之優點為方法簡便，操作時無需添加其他助劑或溶劑，且因分散劑有一所謂的 binder compatible chain 被覆於新生粒子表面，因此可同時完成界面改質。此即所謂的 Bottom Up 製程。

三、以本法所合成的奈米氧化鐵，具超順磁特性，且由於分散劑的表面被覆與立體障礙機制，因此具獨立 (isolated) 分散的狀態。粒徑分佈則是遵循 Gibbs-Thompson 方程式 (式 1-11)，即產物

的粒徑尺寸 r_c 與添加物濃度 c 有關，濃度越大，粒徑越小，但此濃度有一臨界值，超過此臨界值則粒徑反而會上昇；另由於分散性及與樹脂相容性佳，因此可直接加入樹脂合成塗料，並均勻地於玻璃上成膜。光學量測 (uv-vis, 200-800nm) 結果顯示，此奈米氧化鐵薄膜，具有接近 100% 的 UVB (290-315nm) 吸收能力，可見光穿透率約為 87%，因此是一極佳的抗 uv 光學材料。再者，由於此分散劑適用於無機粉體的表面被覆，因此本法亦適合於奈米銀之合成。實驗證明，以本法所合成之奈米銀，粒徑大小隨分散劑量之增加而減小，且具有獨立的分散狀態及表面修飾，可與 PU 相容。



四、經分散後之奈米 ZnO 漿料及奈米銀，取適量加入水性 PU 後，形成抗菌漿料。經 SGS 實驗證實，此漿料對金黃色葡萄球菌及肺炎桿菌等指標性細菌，具有非常好的抑制效果。此優異的效果，除歸因於奈米粒子的物理特性之外，理想的分散與界面改質，形成巨大的反應比表面積是一大主因。

五、本論文亦針對光觸媒 (TiO_2) 之超親水性進行研究，實驗結果證實，奈米光觸媒粉體經濕式分散後，可合成塗料，並均勻地被覆於 PET 膜上。其可見光穿透率為 86%，經 UV 光照射 16 小時後，接觸角為 3 度，已具備超親水之特性。此處，均勻的分散與塗佈，

是本實驗成功的關鍵所在。

六、以本研究方法合成的磁性奈米載體（奈米免疫磁珠），經表面官能基被覆後，可與特定的抗原抗體結合，而完成 ELISA 檢測。實驗證實：(1) 以本法合成的奈米磁性載體，其以 PMAA 包覆後的粒徑約為 40nm，飽和磁化強度為 48 emu/g，接近超順磁性，其外接 COOH 官能基，酸基密度為 1.139g/mL。(2) 奈米磁性載體應用於幽門螺旋桿菌抗體的 ELISA 檢驗上，其靈敏度為 $10^{-5} \mu\text{g/mL}$ ，為傳統 ELISA 檢驗的 50-100 倍，與市售 Dynabeads M450 磁珠效果相當。

七、綜合以上所述，高分子分散劑，因其具立體障礙與表面改質之特性，不僅可以分散奈米粒子，亦可用以形成微乳液系統，進而合成具表面修飾之奈米粒子，並加以應用。

