

# 新竹市第四十三屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

科 別：化學科

組 別：國中甲組

作品名稱：綠茶煉金術：以綠色科技打造奈米金與奈米銀

關 鍵 詞：奈米金、奈米銀、光化學合成

編 號：

# 目錄

摘要	1
壹、研究動機目的、背景與方法	2
一、利用光化學輔助合成法先測試以檸檬酸鈉同時作為還原劑/保護劑來達成合成各種尺寸的奈米銀粒子	2
二、以植物萃取液取代使用化學還原劑合成奈米銀粒子	4
三、奈米銀粒子的抗菌測試	4
四、以植物萃取液來合成奈米金粒子	5
貳、實驗器材	6
參、實驗藥品	8
肆、實驗步驟	9
一、利用光化學輔助合成法先測試以檸檬酸鈉同時作為還原劑/保護劑來達成合成各種尺寸的奈米銀粒子	9
二、以綠茶萃取液取代使用化學還原劑合成奈米銀粒子	9
三、合成奈米銀粒子的抗黴菌測試實驗	10
四、合成奈米銀粒子的抗大腸桿菌測試實驗	10
五、以綠茶萃取液取代使用化學還原劑合成奈米金粒子	11
六、溶液吸收光譜的測量	12
伍、實驗結果與討論	13
一、改變照射波長的結果	13
(一)結果比較	13
(二)結果討論	14
二、改變硝酸銀與檸檬酸鈉的起始濃度與相互混合比例的結果比較	14
二、改變硝酸銀與檸檬酸鈉的起始濃度與相互混合比例的結果討論	17
三、以硝酸銀與綠茶萃取液混合後照光製備奈米銀粒子數據結果	18
三、以硝酸銀與綠茶萃取液混合後照光製備奈米銀粒子結果討論	19
四、奈米銀粒子的抗菌效果測試	20
四、奈米銀粒子的抗菌效果討論	22
五、以四氯金酸與綠茶萃取液混合後照光製備奈米金粒子	22
(一)結果發現	22
(二)結果討論	23
陸、結論與未來展望	26
柒、參考文獻	27

## 摘要

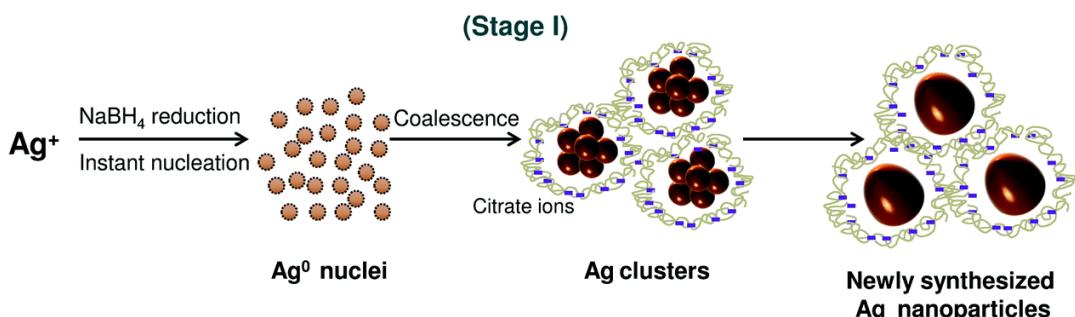
奈米科技已廣泛應用於醫療、能源和感測技術，而奈米金屬粒子更因其獨特性質備受關注。本研究探索了一種環保、無毒的方法來合成奈米銀與奈米金，減少傳統化學還原劑對環境的影響。我們首先嘗試用檸檬酸鈉來還原銀離子，合成不同尺寸的奈米銀粒子，並進一步使用綠茶萃取液取代化學還原劑，以開發更天然的合成方式。為了測試奈米銀的抗菌效果，我們將其應用於大腸桿菌與黴菌，發現奈米銀能有效抑制大腸桿菌的生長，但對黴菌的效果較弱。最後，我們利用綠茶萃取液合成奈米金，證明這種綠色方法能應用於不同金屬奈米粒子的製備。這項研究顯示，我們可以以更環保的方式合成奈米金屬粒子，未來或可應用於醫療、感測技術及其他高科技領域。

## 壹、研究動機目的、背景與方法

在工業上以化學合成奈米金屬粒子往往需要使用到強還原劑，但強還原劑的不當使用，可能造成操作者或者大自然生態的危害。因此本計畫期待能發展出一種對環境友善的綠色合成方法[1, 2]：

### 一、利用光化學輔助合成法先測試以檸檬酸鈉同時作為還原劑/保護劑來達成合成各種尺寸的奈米銀粒子

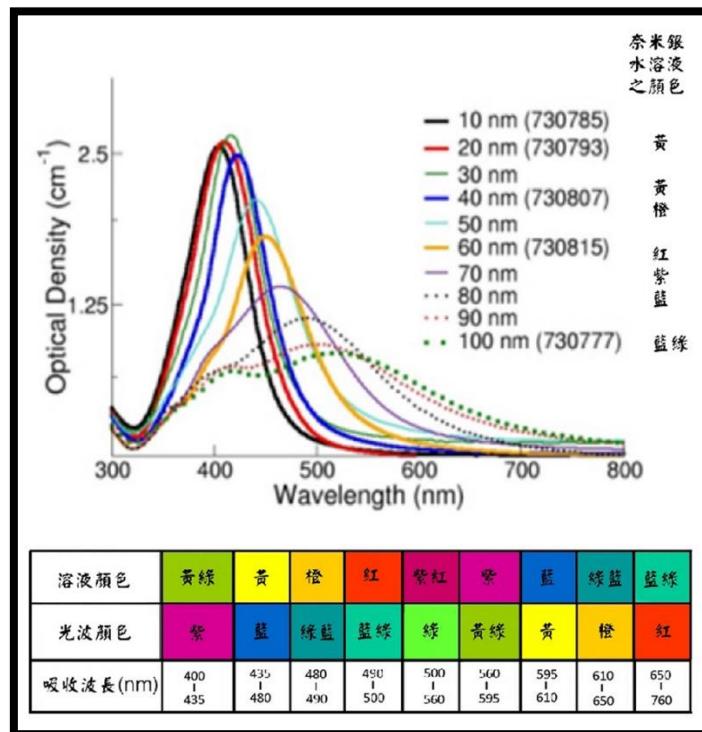
由於檸檬酸鈉為一般家庭常用的清潔劑，也被應用於食品加工業做為酸味劑與調味劑，具有生物降解性。與傳統上所利用的氫硼化鈉( $\text{NaBH}_4$ )相比，檸檬酸鈉對於大自然環境友善的多。工業上銀奈米粒子的化學合成常以氫硼化鈉與硝酸銀溶液混合後可得到黃色的水溶液[3]。其原理在於銀離子( $\text{Ag}^+$ )被強還原劑  $\text{NaBH}_4$  還原成銀原子( $\text{Ag}^0$ )，隨後聚集形成銀奈米粒子。銀奈米粒子在溶液中能穩定保存而不繼續聚集的原因為：銀粒子外圍有一層由氫硼根離子所組成的負電荷層所保護，使銀奈米粒子之間相互排斥而無法繼續聚集成長成更大尺寸的銀粒子，而可長久的保存在溶液中，如圖一所示。換言之，改變銀離子與還原劑離子之間的相對濃度便可以達到控制生成的奈米銀粒子的尺寸的目的。



圖一 硝酸銀與氫硼化鈉水溶液混合生成奈米銀粒子示意圖[4]。

我們熟知銀的顏色是一般銀器所表現出來的具金屬光澤的銀色，但是當金屬銀的尺

寸小到了奈米等級的時候，也就是所謂的奈米銀的時候，其所顯現出來的顏色就不會是銀色了，而是依照不同的顆粒尺寸大小顯現出不同的顏色。硝酸銀水溶液本身透明無色，當混合氫硼化鈉溶液後，依照不同的實驗條件控制（如：硝酸銀與氫硼化鈉溶液濃度的比例及溶液的 pH 值等因素）可合成出不同尺寸大小的奈米銀粒子。如圖二所示：



圖二 奈米銀粒子的吸收光譜、顏色變化與尺寸大小的關係。

一般而言，吸收波長越短則溶液所呈現的互補顏色越淺也代表顆粒越小。以淺黃色而言，銀奈米粒子的尺寸大約在 30 奈米以下，而深紫色則對應到尺寸約 100 奈米大小的銀粒子[5]。

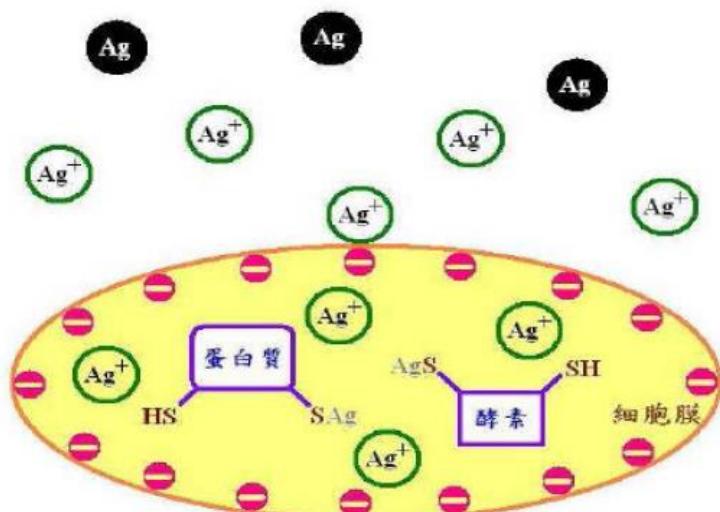
而本實驗的目的一希望能結合光化學合成法以及使用一般家戶間常用的較弱的還原劑（檸檬酸鈉）來與硝酸銀混合製作不同尺寸的奈米銀粒子，尋找適當的照光波長來觸發反應，並了解硝酸銀/檸檬酸鈉混合溶液的比例與奈米銀粒子的生成尺寸之間的關連性。

## 二、以植物萃取液取代使用化學還原劑合成奈米銀粒子

在植物或是水果中的葉、根、花、果實、根莖等部分內含兒茶素，鳳梨酵素或是葉綠素，這些都是在日常生活中常聽到的天然抗氧化劑，除了在日常生活中常被人們使用做為保養品或是保健食物外，我們也可嘗試用來當作合成奈米銀粒子的還原劑。由於台灣盛產茶葉，於是我們想到可使用綠茶茶葉做為植物萃取物的原料，提煉出的植物萃取物添加到含有不同濃度的硝酸銀溶液中並均勻混合照光。此合成過程避免使用任何化學還原劑或是穩定劑，因為綠茶萃取物中的植物成份將可同時作為還原劑和穩定劑來合成奈米銀粒子。

## 三、奈米銀粒子的抗菌測試

奈米銀粒子在空氣和水氣中容易轉變成奈米銀離子，在穿透細胞壁後，會逐步破壞細菌的新陳代謝而最終導致細菌死亡，如圖三。由於文獻中曾報導過奈米銀尺寸的大小與形狀將會影響抗菌的效果[2,6]，因此我們在培養皿中間植入黴菌菌株或是大腸桿菌，並分別放入四個藥錠，其中一個藥錠為市售的奈米銀抗菌液，另外三個則滴上我們以上述兩種方法所合成出的不同濃度的奈米銀水溶液，觀察後續每日黴菌或是大腸桿菌生長的情形。



圖三 奈米銀與細菌蛋白反應機制示意圖[6]。

#### 四、以植物萃取液來合成奈米金粒子

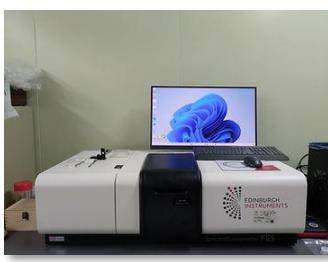
過去在奈米金粒子的合成常利用檸檬酸鈉為還原劑，在溶液沸騰狀態下將四氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )還原為金奈米粒子。控制檸檬酸鈉的濃度，則可獲得不同大小的圓球狀奈米粒子[7]。奈米金的合成條件較合成奈米銀粒子相對苛刻，然而我們將擴大我們綠色合成法的應用範圍，以綠茶萃取液添加至四氯金酸溶液輔以照光來合成奈米金粒子，並以此為例說明此方法或可應用在其它同樣是基於液相還原合成法所合成的金屬奈米粒子的製備。

本計畫的實驗目標可歸納為以下四點：

- (一) 使用檸檬酸鈉取代工業上使用的氫硼化鈉做為銀離子的還原劑，輔以照射不同波長的光，研究硝酸銀與檸檬酸鈉之間的濃度配比關係與形成奈米銀粒子尺寸之間的影響以及照射不同波長的光的合成效率比較。
- (二) 使用綠茶萃取液做為銀離子的還原劑，輔以同時照射紫外光，研究不同綠茶萃取液添加量的配比對照光時間以及奈米銀粒子尺寸的影響。
- (三) 以兩種不同方法合成出來的奈米銀粒子測試對黴菌及大腸桿菌生長的抑制能力。
- (四) 使用綠茶萃取液做為金離子的還原劑，輔以同時照射紫外光，研究不同綠茶萃取液添加量的配比對照光時間以及奈米金粒子尺寸的影響。

## 貳、實驗器材

品項	加熱磁石攪拌器	電子天平	100-mW LED 燈	1W-LED 燈
規格 數量	1	1	365 nm x 1 , 405 nm x 1 , 505 nm x 1	365 nm x 6
品項	燒杯	量筒	刮杓	樣品瓶
規格 數量	250 ml x 3	200 ml x 2	2	20 ml x 50
品項	錐形瓶	秤量皿	滴管	漏斗
規格 數量	500 ml x 3	1	1	2
品項	乳膠手套	安全眼鏡	培養皿	分光光譜儀
規格 數量	1	1	20	Edinburgh FS5
品項	粒徑分析儀			
規格 數量	Horiba LA960 , 委 外送測磐拓國際-粒 徑分析服務			

		
(1)加熱磁石攪拌器	(2)電子天平	(3)100mW-LED
		
(4)1W-LED 燈	(14)分光光譜儀	

## 參、實驗藥品

(1)硝酸銀	(2)檸檬酸鈉	(3)四氯金酸水合物
(5)大腸桿菌菌株 (DH5a)	(6)市售奈米銀水溶液	

- (1)硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ ，莫耳分子量：169.87 g/mol，帝一化工)：白色粉末，易溶於水，具腐蝕性。
- (2)檸檬酸鈉( $\text{TriSodium Citrate}$ ,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ，莫耳分子量：258.06 g/mol，帝一化工)：易溶於水外觀為白色到無色晶體。
- (3)四氯金酸水合物( $\text{Gold(III) chloride trihydrate}$ ,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，莫耳分子量：393.83 g/mol，Sigma-Aldrich)：橙色粉末，易潮解，易溶於水，具腐蝕性。
- (4)綠茶（天仁茗茶）：先用普通水清洗後再以蒸餾水清洗植物以去除雜質和其他不需要的物質。再將這些植物低溫烘乾後(2 g)放入去離子水中(500 ml)熬煮。待 1 小時後，再取 50 ml 的綠茶萃取液稀釋至 500 ml。注意通常只在 60°C 以下的溫度加熱數小時，因為高溫長時間加熱可能會導致生物萃取物中兒茶素或茶多酚分解。
- (5)大腸桿菌菌株 (DH5a) x 5 (益生生技開發股份有限公司)
- (6)市售奈米銀水溶液 (超奈科技有限公司)
- (7)去離子水

## 肆、實驗步驟

### 一、利用光化學輔助合成法先測試以檸檬酸鈉同時作為還原劑/保護劑來達成合成各種尺寸的奈米銀粒子

(一)配置莫爾濃度 0.01M 及 0.001M 的硝酸銀溶液 500 mL：以電子天秤量分別取 1.05 及 0.105 g 硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )粉末，並加至 500 ml 去離子水( $\text{H}_2\text{O}$ )中均勻混合，分別形成濃度為 0.01M 及 0.001M 之硝酸銀溶液，配製好之後必須蓋緊瓶蓋。

(二)配置莫爾濃度 0.01M 及 0.001M 的檸檬酸鈉溶液 500 mL：以電子天秤量分別取 1.30g 及 0.130 g 檸檬酸鈉，並加至 500 ml 去離子水( $\text{H}_2\text{O}$ )中均勻混合，配製 0.01M 及 0.001M 檸檬酸鈉水溶液，配製好之後必須蓋緊瓶蓋。

(三)混合不同比例的硝酸銀溶液及檸檬酸鈉水溶液並以磁石攪拌 15 分鐘，使檸檬酸鈉與硝酸銀充分混合。

(四)將混合溶液放置於 LED 光源下持續照光，觀察紀錄溶液顏色的變化。由於樣品溶液在 LED 燈強光的照射下很難分辨溶液是否變色，因此我們採取的記錄方式為：在樣品開始照射一小時內採每 5 分鐘關 LED 燈觀察一次。當照射時間累計超過一小時以上仍未變色的樣品則採取每 10 分鐘觀察一次。當累計照射時間超過兩小時以上未變色，則觀察時間改為每小時觀察一次。若累計照光時間超過一天以上者，則改為每日觀察一次。

(五)樣品變色後於暗處靜置，每日觀察溶液的顏色變化。

### 二、以綠茶萃取液取代使用化學還原劑合成奈米銀粒子

(一)配置莫爾濃度 0.001M 的硝酸銀溶液 500 mL：以電子天秤量取 0.105 g 硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )粉末，並加至 500 ml 去離子水( $\text{H}_2\text{O}$ )中均勻混合，形成濃度為 0.001M 之硝酸銀溶液，配製好之後必須蓋緊瓶蓋。

(二)混合不同比例的硝酸銀溶液及綠茶萃取液並以磁石攪拌 15 分鐘，使其充分混合。

(三)將混合溶液放置於波長為 365 nm 之 LED 光源下持續照光，觀察紀錄溶液顏色的變

化，觀測與記錄方式同上。

(四)樣品變色後於暗處靜置，每日觀察溶液的變化。

### 三、合成奈米銀粒子的抗黴菌測試實驗

(一)將麵包上的黴菌菌絲取出分別放置於培養基盤中間，任其黴菌自由生長。

(二)在培養基中放置四個試錠，試錠分別吸附以檸檬酸鈉與綠茶萃取液製備的奈米銀粒子溶液數十滴後置於培養基中間的周圍，並詳細標示選用滴入的奈米銀粒子溶液的編號。

(三)將培養基封蓋後，每日觀察黴菌生長情形，以判別其抑菌效果。

### 四、合成奈米銀粒子的抗大腸桿菌測試實驗

(一)從-80 度冷凍室取出大腸桿菌冷凍液：



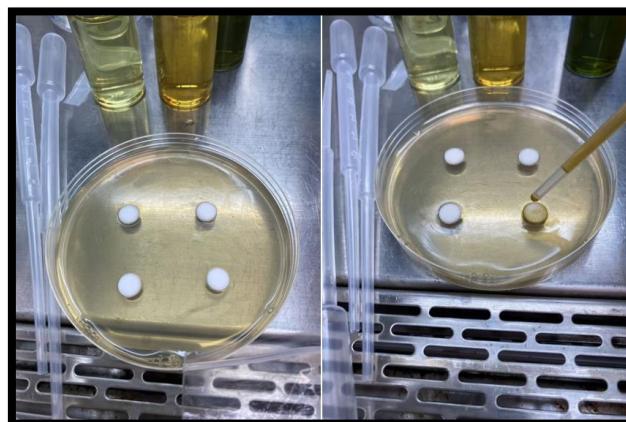
(二)先加入 50  $\mu$ L 煮沸過後冷卻的超純水滴入培養皿：



(三)再加入 5  $\mu$ L 的大腸桿菌液之後，使用塗抹棒塗抹均勻：



(四)放置試錠，滴入不同比例之抗菌液：



(五)放入 37 度培養箱中進行培養，每日觀察：



## 五、以綠茶萃取液取代使用化學還原劑合成奈米金粒子

(一)配置莫爾濃度 0.001M 的四氯金酸水溶液 500 mL：以電子天秤量取 0.197 g 四氯金酸水合物粉末，並加至 500 ml 去離子水( $H_2O$ )中均勻混合，形成濃度為 0.001M 之四氯金酸溶液，配製好之後必須蓋緊瓶蓋。

(二)混合不同比例的四氯金酸溶液及綠茶萃取液並以磁石攪拌 15 分鐘，使其充分混合。

(三)將混合溶液放置於波長為 365 nm 之 LED 光源下持續照光，觀察紀錄溶液顏色的變化，觀測與記錄方式同上。

(四)樣品變色後於暗處靜置，每日觀察溶液的變化。

## 六、溶液吸收光譜的測量

(一)將配置好還未照光的[硝酸銀：檸檬酸鈉]、[硝酸銀：綠茶萃取液]或[四氯金酸：綠茶萃取液]溶液樣品置入樣品測量槽，開啟光譜測量功能，選取測量吸收光譜  $I_0$ ，測量波長 300~800 nm 之間光通過樣品後光強度隨波長的改變，並以此做為背景光譜。

(二)將配置好已經照光變色後的[硝酸銀：檸檬酸鈉]、[硝酸銀：綠茶萃取液]或[四氯金酸：綠茶萃取液]溶液樣品置入樣品測量槽，開啟光譜測量功能，選取測量吸收光譜  $I$ ，測量波長 300~800 nm 之間光通過樣品後光強度隨波長的改變，並以此做為樣品光譜。

(三)藉由測量不同波長的光在通過未反應以及反應後樣品的光衰減程度得到吸收光譜，因此其吸收度( $A$ )可經公式運算後而得  $A=\log (I_0/I)$ 。

## 伍、實驗結果與討論

### 一、改變照射波長的結果

#### (一)結果比較

首先我們配製濃度同為 0.001 M 的硝酸銀以及檸檬酸鈉水溶液，並分別以 10:1、1:1 以及 1:10 的比例混合後放入磁石攪拌 15 分鐘使其混合均勻。自溶液混合開始至攪拌結束時，溶液皆呈現透明色，並無任何改變。隨後，我們使用了三個相同功率但波長不同的 LED 燈照射我們製備的溶液樣品，其結果整理於表一，而照光後溶液樣品的照片置於圖四。

表一：改變硝酸銀(0.001M)與檸檬酸鈉(0.001M)混合溶液的照射波長與反應時間的比較。

照射 波長	照光反應所需時間 (min)		
	硝酸銀：檸檬酸鈉 10:1	硝酸銀：檸檬酸鈉 1:1	硝酸銀：檸檬酸鈉 1:10
365 nm	20	30	15
405 nm	35	35	30
505 nm	未變色	>120	未變色
日光燈	未變色	未變色	未變色



圖四 不同波長的光照射後的樣品溶液。

由以上數據顯示不同波長光源對奈米銀粒子合成的影響結果條列如下：

1. 在波長 365 nm 照射下最有效率，快速引發溶液變色。
2. 405 nm 波長次之，約需 30 分鐘以上。
3. 505 nm 與日光燈則幾乎無反應。

## (二)結果討論

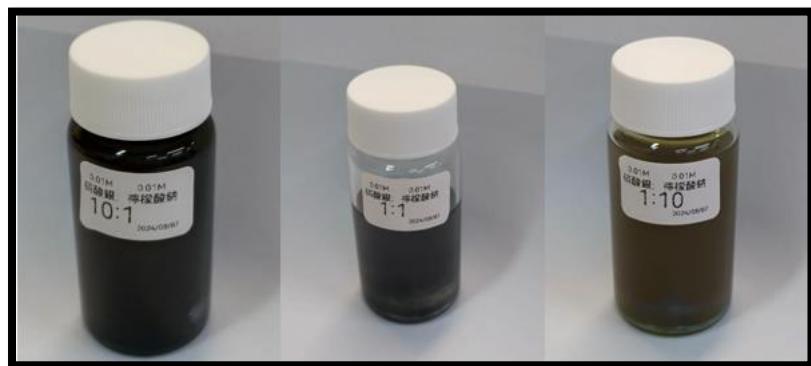
在改變照射波長的比較實驗中，我們發現照射不同波長的光來驅動反應並不會使混合後溶液的顏色有太大的不同。造成混合水溶液顏色不同的主要因素取決於硝酸銀與檸檬酸鈉的混合比例。另外，我們採用相同功率但不同波長的 LED 燈照射樣品而發現當以紫外光 365 nm 照射樣品能使得溶液顏色的變化最快，也就是最有效率在溶液中產生奈米銀粒子。在參考文獻後發現對於照光如何輔助在液相製作奈米銀粒子的機制尚未有完整的定論，我們目前只能推論或許在銀奈米顆粒的製備過程中，紫外光照射比可見光更有效的原因在於紫外光的光子具有更高的能量，能夠更有效地促使溶液中的電子移動，從而加速還原金屬離子並促進引發快速成核形成奈米顆粒。雖然此反應機制的推論尚需更詳細的實驗來驗證，但對於我們接續的實驗已可推得使用波長為 365 nm 的大功率 LED 燈可加速合成奈米銀粒子的效率。

## 二、改變硝酸銀與檸檬酸鈉的起始濃度與相互混合比例的結果比較

在瞭解了照射 365 nm 紫外光有助於在水溶液中以硝酸銀混合檸檬酸鈉合成奈米銀粒子後，我們為了更進一步瞭解不同的硝酸銀與檸檬酸鈉的起始濃度與相互混合比例對於所製作的銀粒子生成速度以及生成尺寸大小的關係，所以我們調配了更濃的硝酸銀與檸檬酸鈉水溶液並依照 6-1.1 節兩溶液相互混合的比例進行比較實驗。結果與溶液照片分別整理於表二與表三以及圖五與圖六。

表二：以 0.01 M 硝酸銀混合 0.01 M 檸檬酸鈉的溶液變化比較，混合溶液照光後變色的照片顯示於圖五。

樣品	0.01M 硝酸銀(ml)	0.01 M 檸檬酸鈉(ml)	硝酸銀：檸檬酸鈉濃度比	照光反應所需時間 (min)	備註
#1	50	5	10:1	5	銀析出與黑色沉澱
#2	25	25	1:1	5	銀析出與黑色沉澱
#3	5	50	1:10	5	銀析出與黑色沉澱



圖五 以 365 nm 的紫外光照射硝酸銀與檸檬酸鈉混合的溶液，照片依樣品編號順序從左至右 #1~#3。

表三：以 0.001 M 硝酸銀混合 0.001 M 檸檬酸鈉的溶液變化比較，混合溶液照光後變色的照  
片顯示於圖六。

樣品 編號	0.001M 硝酸銀 (ml)	0.001 M 檸檬酸鈉 (ml)	硝酸銀： 檸檬酸鈉 濃度比	照光反 應所需 時間 (min)	平均粒 徑大小 (nm)	備註
#4	100	1	100:1	30		
#5	50	5	10:1	15		黑色沉澱
#6	50	10	5:1	10		黑色沉澱
#7	25	25	1:1	25		黑色沉澱
#8	10	50	1:5	10		
#9	5	50	1:10	15	52±15	
#10	5	100	1:20	30	41±10	
#11	1	100	1:100	60	未檢出	



圖六 以 365 nm 的紫外光照射硝酸銀與檸檬酸鈉混合的溶液，照片依樣品編號順序從左至右  
#4~#11。

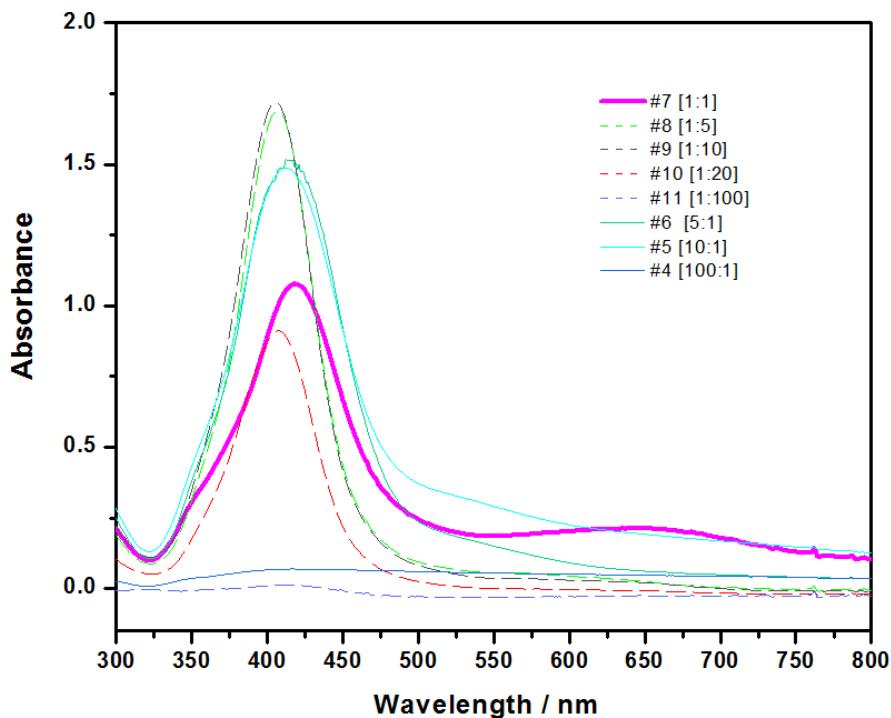
由改變不同的硝酸銀以及檸檬酸鈉的起始濃度以及相互的混合比例實驗結果我們可以歸納出：

(一)高濃度 (0.01M) 混合易迅速形成黑色沉澱，產生微米尺寸銀粒子，不適合。

(二)低濃度 (0.001M) 混合可形成奈米級銀粒子，比例影響顯著。硝酸銀使用的濃度越低，可形成的水溶液越接近透明黃綠色，意即奈米銀粒子越小。

## 二、改變硝酸銀與檸檬酸鈉的起始濃度與相互混合比例的結果討論

由於用肉眼辨別溶液顏色難以區分出溶液中奈米銀粒子的顆粒大小，因此我們隨即利用 F55 分光光譜儀測量了樣品溶液的紫外/可見光吸收光譜並整理繪製於圖七。與文獻資料比對而知，譜帶吸收波長位置越短則對應到的奈米銀粒子顆粒越小。因此由圖七所示：樣品#8、#9 及#10 的吸收峰位置都大約在波長 406 nm，而樣品#5、#6 及#7 的吸收峰位置大約在 416 nm。其中#4 與#11 樣品可能因為濃度太過稀薄以致並沒有觀測到明顯的吸收帶。而根據文獻數據比對最強吸收峰位置落在 406 nm 的#8、#9 及#10 樣品其所形成的奈米銀粒子的顆粒大小落在 20~40 nm 之間，而#5、#6 及#7 樣品所形成的奈米銀粒子大小約落在 50~80 nm 之間。雷射粒徑分析儀可以直接測量水溶液中粒子的粒徑大小分佈，所以我們挑了#9、#10 及#11 三個樣品付費請分析測量公司幫我們測量。所得到的銀粒子粒徑大小的分佈為  $52 \pm 15$  nm (#9) 及  $41 \pm 10$  nm (#10)，而#11 樣品則因濃度太稀薄而測不到。粒徑分析儀的結果大致上與我們吸收光譜所得到的結果吻合。因此我們可知：適當的濃度和比例是形成奈米級粒子的重要因素。高濃度導致快速聚集，低濃度可穩定合成奈米銀。



圖七 奈米銀樣品水溶液的吸收光譜圖。圖中樣品編號後括弧內表示[硝酸銀：檸檬酸鈉]的濃度比。實線光譜圖表示硝酸銀濃度較高的樣品，虛線光譜圖則為檸檬酸鈉濃度較高的樣品。

### 三、以硝酸銀與綠茶萃取液混合後照光製備奈米銀粒子數據結果

我們成功在紫外光照射輔助下利用硝酸銀與檸檬酸鈉混合水溶液下合成奈米銀粒子後，進而嘗試開發對環境更友善的合成方法，我們想到台灣是茶葉王國，所以使用綠茶萃取液來取代檸檬酸鈉溶液在奈米銀合成中扮演的角色。由於我們無法定量綠茶萃取液中的濃度成份，所以我們只能用改變綠茶萃取液混合的體積比作為實驗中相對濃度的比較。表四則整理了在相同硝酸銀濃度下混合不同體積的綠茶萃取液的結果，同樣的溶液經照光變色後的照片置於圖六。實驗結果顯示：

- (一)綠茶萃取液比例越高，照射所需時間越短，但易形成黑色沉澱。
- (二)奈米銀溶液呈現顏色較深顯示所得銀粒子尺寸普遍較大。

### 三、以硝酸銀與綠茶萃取液混合後照光製備奈米銀粒子結果討論

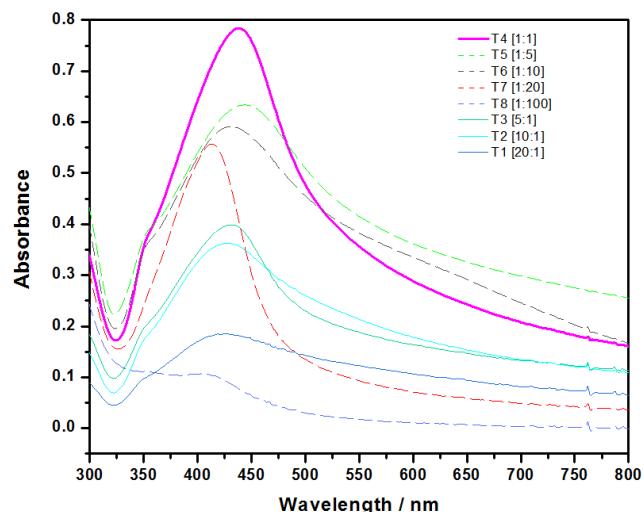
很明顯的表現出了在綠茶萃取液相對濃度較高時大幅縮短了紫外光照射所需要的時間，但是合成出的奈米銀粒子溶液顏色不似之前有呈現出的淡綠色，而是偏向黃綠色。因此我們同樣測量的樣品的吸收光譜圖並且繪製於圖九。由吸收光譜顯示以綠茶萃取液合成的奈米銀粒子的吸收譜帶波峰位於較長波長處，因此可以推得此批奈米銀粒子的尺寸較以檸檬酸鈉合成的稍大。另外值得注意的是大部分的樣品都觀察到了黑色沉澱物，可能顯示出了綠茶萃取液的還原力大於檸檬酸鈉，所以短時間內還原出大量的銀原子而快速聚集成微米尺寸的銀粒子。另外，我們從中選擇了四個樣品送去進行粒徑的量測，所量出的尺寸與我們吸收光譜所推得的尺寸有較大的誤差，其推測原因可能是因為：以雷射粒徑分析儀所測量的粒子並不能只針對奈米銀粒子進行測量，而綠茶萃取物本身是一種組成複雜的混合物，也可能在照射紫外光後產生其它微小粒子，而在粒徑分佈上測量出較廣的粒徑分佈或許也是來自於同一個因素。

表四：以 0.001 M 硝酸銀混合綠茶萃取液的溶液變化比較，混合溶液照光後變色的照片顯示於圖七。

樣品 編號	0.001M 硝酸銀 (ml)	綠茶萃 取液 (ml)	硝酸銀： 綠茶萃取 液體積比	照光反 應所需 時間 (min)	平均粒 徑大小 (nm)	備註
T1	100	5	20:1	60		黑色沉澱
T2	50	5	10:1	30		黑色沉澱
T3	50	10	5:1	20	106±20	黑色沉澱
T4	25	25	1:1	10	86±20	黑色沉澱
T5	10	50	1:5	5		黑色沉澱
T6	5	50	1:10	10		黑色沉澱
T7	5	100	1:20	10	104±20	
T8	1	100	1:100	5	77±20	



圖八 以 365 nm 的紫外光照射硝酸銀與綠茶萃取液混合的溶液，照片依樣品編號順序從左至右 T1~T8。



圖九 奈米銀樣品水溶液的吸收光譜圖。圖中樣品編號後括弧內表示[硝酸銀：綠茶萃取液]的混合體積比。實線光譜圖表示硝酸銀體積較多的樣品，虛線光譜圖則為綠茶萃取液體積較多的樣品。

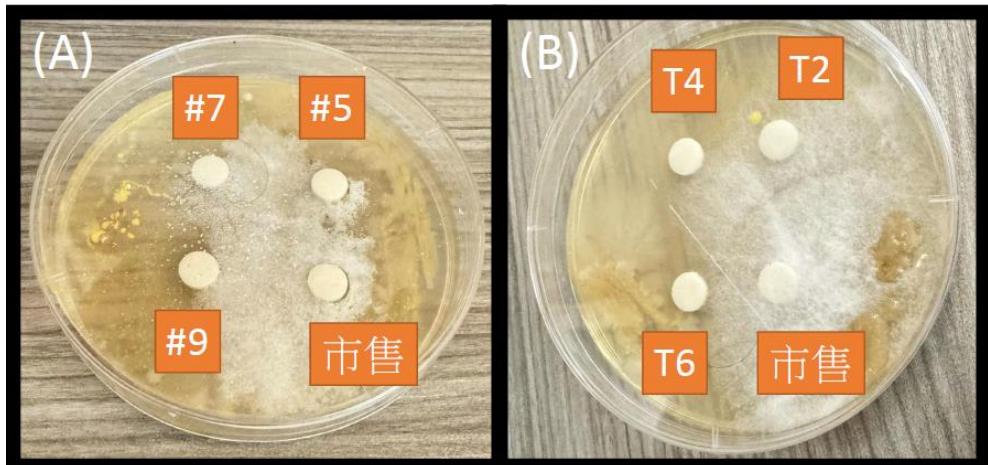
#### 四、奈米銀粒子的抗菌效果測試

我們以兩種不同方式合成的奈米銀粒子溶液與市售的奈米銀水溶液對黴菌以及大腸桿菌進行抗菌能力測試的比較。我們分別將市售奈米銀水溶液稀釋十倍使用以及我們合成的硝酸銀混合檸檬酸鈉水溶液樣品 (#5、#7、#9) 及硝酸銀混合綠茶萃取液樣品 (T2、T4、T6) 滴在不同的試錠上，並仔細標記放置入已植入黴菌菌株 (圖十) 或是大腸桿菌菌株的培養皿

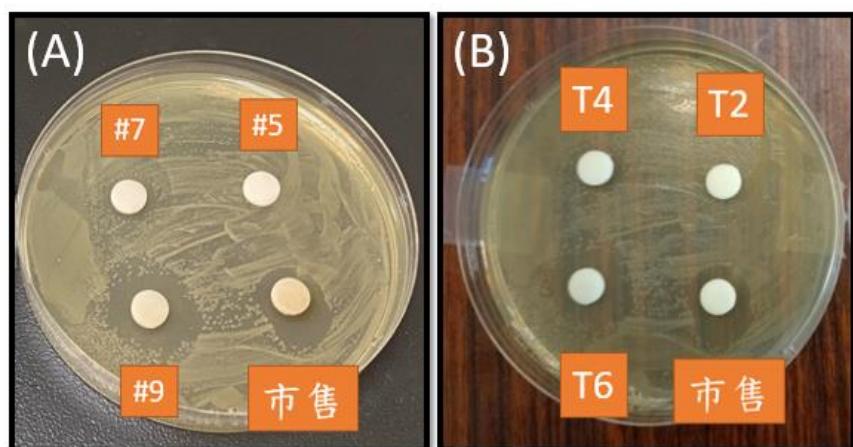
(圖十一) 中，每日觀察菌株的生長情形。在針對黴菌的抑菌測試實驗中，我們發現在植入黴菌於培養皿的一天後，黴菌已覆蓋到整個試錠，不管是市售的奈米銀水溶液或是我們合成的奈米銀粒子樣品皆無法有效抑制黴菌的生長。我們發現：

(一)對黴菌幾乎無抗菌效果。

(二)對大腸桿菌則有明顯抑菌效果，尤其是硝酸銀與還原劑比例為 1:10 的樣品，甚至優於市售產品。



圖十 (A)滴入市售奈米銀水溶液的試錠以及滴入#5、#7 及#9 樣品試錠及(B) 入市售奈米銀水溶液的試錠以及滴入 T2、T4 及 T6 樣品試錠放置在植入黴菌菌株於培養皿經過一天後的照片。



圖十一 (A)滴入市售奈米銀水溶液的試錠以及滴入#5、#7 及#9 樣品試錠及(B) 入市售奈米銀水溶液的試錠以及滴入 T2、T4 及 T6 樣品試錠放置在植入大腸桿菌菌株於培養皿經過一天後的照片。

#### 四、奈米銀粒子的抗菌效果討論

綜上以上的觀察結果，首先奈米銀粒子似乎對於抵抗黴菌的效果並不明顯，不管是市售的奈米銀粒子或是我們合成的都看不出有抑制黴菌生長的效果，但是在對於抑制大腸桿菌的繁殖擴散則有明顯的效果。根據過往的研究文獻指出其可能的原因在於兩者細菌細胞壁的不同。大腸桿菌的細胞壁較薄 (10~20 nm)，且主要由外膜和肽聚糖構成，奈米銀粒子可以更容易穿透，破壞細胞膜並釋放銀離子，導致細胞死亡。相比之下，黴菌的細胞壁則由幾丁質和葡聚糖組成，這些成分形成較厚的屏障 (100~200 nm)，使奈米銀粒子難以進入細胞內部發揮作用[8]。但是在第 50 屆中華民國中小學科學展覽會及 59 屆的作品中[9, 10]，作者將奈米銀製作成薄膜形式或是與矽藻土/氧化鋅結合都展現出不錯的抑制黴菌生長效果。因此後續如果我們要提高對黴菌的抑制效果，可能需要改變奈米銀顆粒的性質，如調整顆粒大小、型態、表面修飾或與其他抗菌劑結合使用。

另外針對大腸桿菌的抗菌測試結果，結果並不太意外，硝酸銀起始濃度越低所產生的奈米銀顆粒尺寸越小，而抑菌效果較為明顯。但是當我們以更稀的硝酸銀起始濃度樣品進行測試時，反而效果亦不如以[硝酸銀：檸檬酸鈉 = 1 : 10]或是[硝酸銀：綠茶萃取液 = 1 : 10]的好。因此，我們推測奈米銀粒子的濃度可能也是我們抗菌測試實驗中影響抗菌效果的重要因素之一。根據市售奈米銀水溶液的使用說明可將原液濃度 1000 ppm 的奈米銀水溶液稀釋十倍~百倍左右的濃度後作為使用，也就是說奈米銀水溶液有效的抗菌濃度可以落在 100~10 ppm 的濃度。而我們合成奈米銀的來源的硝酸銀溶液起始濃度為 0.001 M，相當於只提供 $[Ag^+]$ 約 108 ppm。如果硝酸銀的混合比例過低，可能合成出來的奈米銀溶液濃度無法落在有效的抗菌濃度範圍內。

#### 五、以四氯金酸與綠茶萃取液混合後照光製備奈米金粒子

##### (一)結果發現

我們利用綠茶萃取液在常溫下經由照紫外光輔助可將四氯金酸還原為金奈米粒子。實驗結果整理於表五，奈米金溶液的照片置於圖十二。四氯金酸在 0.001M 濃度下加入綠茶萃取液幾乎在照光很短的時間內就變色產生奈米金粒子，觀察結果符合

我們的預期。另外，我們同樣測量了奈米金溶液的吸收光譜以及選擇兩個比例的樣品送測。根據文獻[12]：奈米金粒子吸收峰位置大約在 500 nm 附近，隨著金粒子尺寸增大而往紅移方向位移，由於主要吸收的波長是綠光範圍，所以奈米金水溶液呈現出的顏色為酒紅色，並且隨著粒子的增大，而趨向紫色。如圖十三所示：其中我們的 G4 樣品吸收峰位於 530 nm，大約對應到了金粒子尺寸 40~60 nm，此時正巧為四氯金酸與綠茶萃取液體積比為 1:1 時。當兩溶液體積比不是 1:1 時，溶液顏色都偏向紫色，也就是都是形成較大的奈米金粒子，這點與之前奈米銀粒子的情形很不一樣。所得結果整理如下：

- 1.在相同條件下，四氯金酸與綠茶萃取液以 1:1 體積比例混合時，迅速產生紅色奈米金粒子，吸收峰約 530 nm，粒徑約 40~60 nm。
- 2.當混合比例偏離 1:1 時，溶液顏色偏紫色，顆粒較大。

## (二)結果討論

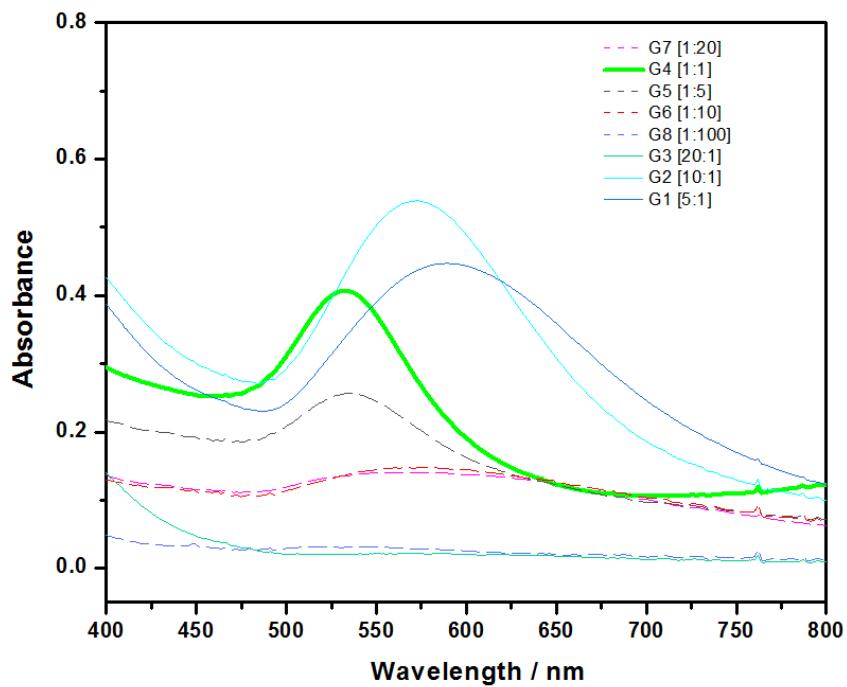
根據文獻記載在製備奈米金時[11]，四氯金酸溶液的酸鹼(pH)值會顯著影響顆粒大小、形狀和均勻性。pH 值低時形成顆粒較大，而 pH 值較大時，形成顆粒較小，一般而言還原劑在酸性條件下活性較低，還原速率慢，顆粒生長時間較長。因此奈米金粒子生成受綠茶萃取液濃度與 pH 值影響。綠茶萃取液略帶微酸性 (pH 5.5 – 7.0)，濃度增加時導致 pH 值降低，進而形成較大奈米金粒子。與奈米銀粒子相比，奈米金的粒徑大小對 pH 值變化更敏感，這可能與綠茶萃取液中的其他成分影響奈米金形成機制有關，未來可進一步探討此影響機制。

表五：以 0.001 M 四氯金酸混合綠茶萃取液的溶液變化比較，混合溶液照光後變色的照片顯示於圖十一。

樣品 編號	0.001M 四氯金酸 (ml)	綠茶萃 取液 (ml)	硝酸銀/ 綠茶萃取 液體積比	照光反 應所需 時間 (min)	平均粒 徑大小 (nm)	備註
G1	100	5	20:1	10		黑色沉澱
G2	50	5	10:1	15		黑色沉澱
G3	50	10	5:1	35		金析出
G4	25	25	1:1	< 1	57±15	
G5	10	50	1:5	< 1		
G6	5	50	1:10	< 1		
G7	5	100	1:20	< 1	70±15	
G8	1	100	1:100	< 1		



圖十二 以 365 nm 的紫外光照射四氯金酸與綠茶萃取液混合的溶液，照片依樣品編號順序從左至右 G1~G8。



圖十 奈米金樣品水溶液的吸收光譜圖。圖中樣品編號後括弧內表示[四氯金酸：綠茶萃取液]的混合體積比。實線光譜圖表示四氯金酸體積較多的樣品，虛線光譜圖則為綠茶萃取液體積較多的樣品。

## 陸、結論與未來展望

本研究清楚的展示了利用紫外光輔助照射[硝酸銀：檸檬酸鈉]水溶液可以製作奈米銀粒子，並且藉著調整硝酸銀與檸檬酸鈉的濃度與相互比例就可以控制生成奈米銀粒子的大小。而後我們以同樣的手法用天然的綠茶萃取液取代人工化學還原劑成功的在[硝酸銀：綠茶萃取液]以及[四氯金酸：綠茶萃取液]製作出奈米銀及奈米金粒子。在抗菌測試中，我們發現以我們所製作的奈米銀粒子雖然無法抑制黴菌（真菌）的生長，但是可以抑制大腸桿菌的生長。其中的原由可能有許多不同的因素所控制，例如：奈米銀溶液的濃度、奈米銀顆粒的大小與形狀。根據文獻記載不同的合成方法與環境會影響奈米顆粒的大小與形狀，而大小與形狀正是抗菌能力的關鍵所在，因此在未來的研究上或許可以擴大綠色合成的範圍，嘗試以其他天然的還原劑，如綠藻、樹葉、種子或是果實來當作還原劑，並且調控溶液的 pH 值對合成出來的奈米顆粒大小、形貌與性質進行全面性的研究與探討。

## 柒、參考文獻

- [1]嚴鴻仁與徐善慧，奈米金與銀的妙用，科學發展 431 期 28-32 頁 2008 年。
- [2]陳琳，莞荽葉片萃取物綠色合成奈米粒子及其抗微生物活性之研究，2021 年國立屏東科技大學生物科技系碩士論文。
- [3]羅翊璋與楊水平，化學實驗室實驗：銀奈米粒子的合成（Synthesis of Silver Nanoparticles）  
〔III〕<https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=30365>
- [4] S. Agnihotri, S. Mukherji, and S. Mukherji, Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5 – 100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. RSC Adv., 4, 3974-3983 (2014).
- [5] <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>
- [6]何軒慧(2010)，奈米銀粒子製備及其抗菌之研究。年中原大學化學研究所碩士論文。
- [7]國立臺灣大學化學系，大學普通化學實驗，第十三版，國立臺灣大學出版中心，民國 100 年。
- [8] M. Fahim, A. Shahzaib, N. Nishat, A. Jahan, T. A. Bhat, A. Inam, Green synthesis of silver nanoparticles: A comprehensive review of methods, influencing factors, and applications. JCIS Open, 16, 100125 (2024).
- [9] 國立溪湖高級中學：邱信嘉、陳瑞羚、黃俐綺、吳昇勳。鏡中銀－奈米銀之抗菌  
040204，中華民國第 50 屆中小學科學展覽會。
- [10] 桃園市立中壢國民中學：鍾昊辰。「銀」「鋅」送舊-矽藻土添加奈米銀/氧化鋅防黴抗菌  
大作戰 030209，中華民國第 59 屆中小學科學展覽會。
- [11] S. Yazdani, et al., Model for Gold Nanoparticle Synthesis: Effect of pH and Reaction Time. ACS Omega 6, 16847 (2024).
- [12] <https://nanocomposix.com/pages/gold-nanoparticles-optical-properties>