

東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授:何志松 博士

FePt/PDADMAC/PS 奈米粒子的製備

Preparation of FePt/PDADMAC/PS nanoparticles



研究生:曾奕鈞 撰

中華民國 一百零二年 七月

碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 曾奕鈞 君所提供之論文

FePt/PDADMAC/PS 奈米粒子的製備

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：何志松

日期：102年6月27日

(註：本頁可依個人意願是否貼附，可自行繕打後，列印出給指導老師、系主任簽名)

碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 曾奕鈞 君所提供之論文

FePt/PDADMAC/PS 奈米粒子的製備

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委

員：

洪東興

賴興堯

何志松

指導教授：

何志松

中華民國 102 年 7 月 18 日

致謝

終於結束了這兩年的碩士生涯，儘管過程中有歡笑有淚水，即便再累再辛苦，我也成功的走過來了。能夠完成這本論文，最先要感謝的是我的指導老師 何志松老師，感謝老師給予我在實驗研究及編寫論文上的指導。實驗過程中遇到困難，老師都會給予我方向及建議，讓我在實驗的進行能更順利，進而完成我的實驗。也感謝 洪東興老師及 粘譽薰老師在口試結束時給予論文上的修改及建議，讓我了解如何能夠進一步的完成論文。

也感謝吳文欽和勇威戎在我對於實驗進行的困難上給予我建議及指導，也因為有你們的陪伴晚上在實驗室作實驗及寫論文時並不孤單，雖然我總是被你們砲慘慘。當然還有實驗室的其它成員，昌達、哲維、駿睿及趙胖，因為有你們大家 103 實驗室才會總是充滿笑聲。也謝謝資元學長給予我在實驗儀器的使用上更為方便，每次都要打擾你真的很不好意思。感謝昭勳讓我使用 FTIR，也感謝綺珊給予我在儀器上的操作，不然我真的不知道該怎麼使用。

感謝我的女朋友張靖毓，總是在我低潮的時候給我鼓勵給我加油打氣，謝謝妳這將近一年半的陪伴，如果沒有妳很多時候我真的不知道該怎麼渡過，碩二下學期為了要趕實驗及趕論文，犧牲了和妳相處的時間，真的是委屈妳了。

最後要感謝的當然是我的父母，謝謝你們無怨無悔的栽培，這兩年也因為有你們的支持及鼓勵，讓我完成了許多事情，也讓我學會如何對自己負責，真的很謝謝你們。

終於我畢業了，也受到了許多人的幫助，我才能這麼順利，謝謝你們。

中文摘要

近年來，許多奈米粒子應用於生醫方面的研究，藉由奈米粒子不同的磁性、光學及電性，用來做為標定、偵測及醫療用途上。也用化學合成法合成出不同的形狀、大小及不同形式具磁性的奈米粒子。

本研究是先以水、酒精、苯乙烯、碳酸氫鈉、過硫酸鉀、及苯乙烯磺酸鈉(NaSS)合成出不同粒徑大小的聚苯乙烯(PS)模板當作基材，再覆蓋聚二甲基二烯丙基氯化銨(PDADMAC)高分子層，然後 FePt 再隨著高分子的形狀覆蓋上去，製備出不同大小且可以穩定分散在溶劑中的 FePt/PDADMAC/PS 粒子。

實驗過程會探討高分子電荷及溶液酸鹼度，對高分子修飾過之 PS 模板的影響。並利用 SEM 和粒徑分析儀觀察 PS、PDADMAC/PS 和 FePt/PDADMAC/PS 粒子之狀態和表面電位，並用 FTIR 觀察不同階段的粒子。

實驗結果顯示，PS 模板尺寸隨著 NaSS 的莫耳比增加而縮小，經由電位和 FTIR 觀察發現，模板表面確實修飾了一層高分子。FePt 粒子也隨著高分子的形狀覆蓋上去形成 FePt/PDADMAC/PS 粒子，其尺寸也隨著 PS 模板縮小而縮小。

關鍵詞: FePt 奈米粒子、聚苯乙烯、模板、高分子

Abstract

In recent years, nanoparticles were applied in biomedical researches. By means of the magnetic, optical, and electrical properties, nanoparticles were used for calibration, detection, and medical purposes. Magnetic nanoparticles of different shape, size, and form were synthesized by chemical methods.

In this research, the polystyrene (PS) templates were synthesized by deionized water, alcohol, styrene, sodium bicarbonate, potassium persulfate, and sodium styrene sulfonate (NaSS) for substrates. The PS templates were covered with poly(diallyldimethyl ammonium chloride) (PDADMAC) polymer layers and FePt in sequence. The prepared FePt/PDADMAC/PS particles of different sizes and were dispersed stably in the solvent.

The effects of molecular charge and pH of solution on the PS templates modified by PDADMAC were discussed. The properties of PS, PDADMAC/PS, and FePt/PDADMAC/PS particles were characterized by SEM, Zetasizer, and FTIR.

The results show that the size of PS template decreases as the NaSS molar ratio increases. The formations of modified PS and FePt/PDADMAC/PS particles were confirmed by Zetasizer and FTIR. The size of FePt/PDADMAC/PS particles decreases as the size of PS template decreases.

Keywords: FePt nanoparticles, polystyrene, template, polymer

目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
表目錄.....	V
圖目錄.....	VI
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 奈米材料的性質.....	2
1-3 實驗動機與目的.....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2-1 奈米材料的製備.....	4
2-1-1 物理方法(Physical Method).....	6
2-1-1-1 研磨法(Milling).....	6
2-1-1-2 金屬氣相合成法(Metal Vapor Synthesis).....	6
2-1-1-3 雷射剝削法(Laser-Ablation Technique).....	7
2-1-1-4 蒸汽液固生長法(Vapor Liquid Solid Growth).....	7
2-1-1-5 物理氣相沉積法(Physical Vapor Deposited Method, PVD).....	8
2-1-2 化學方法(Chemical Method).....	9
2-1-2-1 氧化還原法(Redox Method).....	9
2-1-2-2 水熱合成法.....	9
2-1-2-3 溶膠凝膠法(Sol-Gel Method).....	10
2-1-2-4 噴霧熱分解法.....	10
2-1-2-5 微乳化法(Microemulsion Method).....	11
2-1-2-6 電化學法(Electrochemical Method).....	12
2-1-2-7 聲波化學製備法.....	13
2-1-2-8 化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposited, CVD).....	13
2-1-2-9 種晶促進長成法.....	14
2-1-2-10 樹狀分子(Dendrimer).....	14
2-2 FePt 奈米粒子的介紹.....	15
2-3 奈米球模板技術(Nanospheres Template).....	16
2-4 FePt 磁性奈米粒子的製備.....	17
2-5 含FePt磁性奈米粒子之高分子膠囊製備.....	21
2-6 層階層法(Layer by Layer Method).....	24
第三章 FePt/PDADMAC/PS 奈米粒子的製備.....	25
3-1 實驗設計.....	25

3-2	實驗藥品.....	26
3-3	實驗儀器.....	27
3-3-1	掃瞄式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM).....	27
3-3-2	粒徑/界面電位分析儀(Particle Sizing and Zeta Potential).....	28
3-3-3	傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR).....	29
3-4	PS 奈米粒子合成.....	30
3-4-1	PS 奈米粒子的製備.....	30
3-4-1-1	時間變因.....	30
3-4-1-2	改變苯乙烯磺酸鈉的莫耳數.....	32
3-4-2	PS 奈米粒子的粒徑分析.....	35
3-5	以 PDADMAC 修飾 PS 粒子.....	44
3-5-1	PDADMAC 和 PS 粒子反應.....	44
3-5-2	DADMAC/PS 粒子的 SEM 分析.....	49
3-5-3	DADMAC/PS粒子的表面電位分析.....	55
3-5-4	DADMAC/PS粒子的FTIR分析.....	56
3-6	FePt奈米粒子的製備.....	63
3-6-1	實驗步驟.....	63
3-6-2	PDADMAC/FePt奈米粒子的SEM分析.....	64
3-6-3	PDADMAC/FePt 奈米粒子的表面電位分析.....	68
3-6-4	PDADMAC/FePt奈米粒子的FTIR分析.....	70
3-7	FePt/PDADMAC/PS粒子的合成.....	71
3-7-1	FePt/PDADMAC/PS粒子的SEM分析.....	72
3-7-2	FePt/PDADMAC/PS粒子的表面電位分析.....	75
3-7-3	FePt/PDADMAC/PS粒子的FTIR分析.....	78
第四章	結論.....	79
第五章	參考文獻.....	81

表目錄

表2-1	奈米材料化的方法.....	4
表2-2	常見的物理及化學製備方法.....	5
表3-1	實驗藥品莫耳比和用量數.....	34
表 3-2	PS 模板及實驗用量.....	34
表3-3	不同反應時間的PS之平均粒徑和標準差.....	37
表3-4	PS模板之粒徑分析儀結果.....	39
表3-5	PS模板之SEM和粒徑分析儀的平均粒徑.....	42
表3-6	PDADMAC溶液.....	46
表3-7	PS模板與PDADMAC(10)/PS粒子平均粒徑比較.....	54
表 3-8	PS 的吸收峰文獻值.....	57
表3-9	PDADMAC(X)/PS粒子與FePt/PDADMAC(X)/PS粒子電位分析結果比較.....	77



圖目錄

圖2-1	物理法及化學法製備奈米材料示意圖.....	5
圖2-2	金屬氣相合成法過程示意圖.....	6
圖2-3	利用催化性奈米粒子成長一維奈米導線之概括圖.....	7
圖2-4	反微胞系統之概括圖.....	11
圖2-5	奈米金屬粒子之電化學製備概括圖.....	12
圖2-6	化學氣相沉積法原理示意圖.....	13
圖2-7	利用dendrimer製備金屬奈米粒子及行催化作用之流程.....	14
圖2-8	FePt 合金結構示意圖.....	15
圖2-9	自組裝奈米球排列圖.....	16
圖2-10	FePt 奈米球排列.....	16
圖2-11	奈米碳管.....	16
圖2-12	奈米反應槽.....	16
圖2-13	利用化學還原法製備FePt 奈米粒子之示意圖.....	17
圖2-14	FePt和核殼式FePt/Ag 奈米粒子之TEM 圖.....	19
圖2-15	Junzhong Wang 團隊合成出的FePt 奈米粒子.....	21
圖2-16	含FePt奈米粒子之高分子膠囊.....	22
圖2-17	Teruaki Fuchigami 團隊的FePt 奈米膠囊實驗流程圖.....	23
圖2-18	Teruaki Fuchigami 團隊合成FePt奈米膠囊之TEM圖.....	23
圖3-1	掃描式電子顯微鏡裝置.....	27
圖3-2	粒徑/電位分析儀裝置圖.....	28
圖3-3	傅立葉轉換紅外線光譜儀裝製圖.....	29
圖3-4	不同反應時間的PS 之SEM 圖.....	36
圖3-5	PS 模板之粒徑分析儀結果.....	39
圖3-6	不同尺寸PS 模板之SEM 圖.....	41
圖3-7	不同尺寸PS 模板的SEM 粒徑和粒徑分析儀平均粒徑之比較.....	43
圖3-8	PS(15)模板添加PDADMAC(10)溶液後外觀.....	47
圖3-9	未經酸檢處理PS 模板加入PDADMAC(10)之上層液SEM 圖.....	47
圖3-10	PS(15)模板經過酸鹼處理之SEM 圖.....	48
圖3-11	PDADMAC(10)/PS(X) 粒子之SEM圖 放大倍率10000倍.....	51
圖3-12	PDADMAC(10)/PS(X) 粒子之SEM圖 放大倍率30000倍.....	53
圖3-13	PS和PDADMAC/PS粒子的表面電位分析.....	55
圖3-14	不同PS模板之FTIR圖.....	56
圖3-15	PS(15)、PDADMAC(10)和PDADMAC(10)/PS(15)之FTIR... ..	58
圖3-16	PDADMAC/PS(X)粒子之FTIR圖.....	59
圖3-17	PS(15)、PDADMAC/PS(15)和PDADMAC(10)/PS(15) FTIR圖.....	60
圖3-18	PDADMAC(Y)/PS(15)粒子之FTIR圖.....	61

圖3-19	PDADMAC(10)/PS(X)粒子之FTIR圖.....	62
圖3-20	FePt奈米粒子.....	65
圖3-21	FePt粒子乙醇清洗後加入PDADMAC(10)之樣貌.....	65
圖3-22	FePt奈米粒子之SEM圖.....	66
圖3-23	PDADMAC(10)/FePt奈米粒子之SEM圖.....	67
圖3-24	FePt粒子和PDADMAC(Y)/FePt粒子的表面電位分析.....	68
圖3-25	PDADMAC(Y)/FePt粒子的表面電位分析.....	69
圖3-26	FePt、PDADMAC、PDADMAC/FePt粒子之FTIR圖.....	70
圖3-27	FePt/PDADMAC(60)/PS(X)粒子之SEM圖.....	74
圖3-28	PDADMAC(Y)/PS粒子表面電位分析.....	76
圖3-29	FePt/PDADMAC(Y)/PS粒子表面電位分析.....	76
圖3-30	FePt、PDADMAC(60)/PS(15)、FePt/PDADMAC(60)/PS(15)粒子之FTIR圖.....	78



第一章 緒論

1-1 前言

隨著科技演進，目前已有許多合成磁性奈米材料的方法，化學法有沈澱法、溶膠-凝膠法、微乳液法、液熱反應法(水熱法，非水溶液熱合成)、溶液蒸發法、溶液還原法、電化學法、光化學合成法、超聲合成法、輻射合成法等，每種方法可合成出不同性質的奈米材料，也有各自的優缺點。而在磁性奈米粒子的製程上也有許多研究，其中包括合金式的鐵白金(FePt)奈米粒子^[1]；核殼式的 Au@FePt^[2]奈米粒子；還有可以當作膠囊的中空式 FePt 奈米空球^[3]等。應用方面，磁性奈米粒子被廣泛應用於生醫領域上，其中包含了在體外做診斷用的生物分離^[4]及生物感測上，與在體內做診斷的核磁共振造影^[5](magnetic resonance imaging, MRI)，和作為載體進行藥物傳遞^[6,7,8]，以及標靶式的磁熱治療^[9]等。

1-2 奈米材料的性質

奈米材料的粒子尺寸定義為 1~100 nm，材料在縮小至奈米尺度之後，許多物質的物理及化學性質都將發生變化的現象，例如比表面積增大，暴露於表面及界面的原子數增多，表面位能急速提高，粒子表面的活性因而大幅改變，許多新奇獨特的介觀(mesoscopic)特性因奈米化而出現，同時也衍生許多創新的研究及應用^[10]。

材料在奈米化後，表面原子數相對於總原子數比例大幅提升，而整體比表面積亦顯著增大，每一個表面原子都帶有表面位能，因表面原子總數增加，使總體表面位能也提高。奈米粒子表面的高表面位能，是燒結過程中促使原子移動的及大驅動力，使奈米粒子比一般大粒子更易於低溫燒結，達到材料緻密化的目的。

與大顆粒材料相較之下，奈米粒子有更多的擴散途徑，故有超塑性及更好的延展性，可提升材料機械特性及擴展應用空間。

1-3 實驗動機與目的

近年來 FePt 奈米粒子被廣泛地研究，於生醫方面可將奈米粒子作為載體進行蛋白質檢測，和藉由氧化鐵、鐵鉑合金具有磁性的特性，運用外加磁場操作粒子的特性做純化與分離^[3]，亦可使用磁場將磁性粒子升溫，達到磁加熱效果，治療生物及消滅有害細胞^[8]。

因為聚苯乙烯(polystyrene, PS)具有優良的絕緣性、加工流動性及耐化學腐蝕性，玻璃轉化溫度(Tg)為 80~105°C，所以把 PS 拿來當模板，不需要太高的反應溫度即可對 PS 裂解。本研究將試著以 PS 奈米粒子作為模板為前提，因應需求進而製備出不同大小之粒子，並嘗試將具有帶電荷的聚二甲基二烯丙基氯化銨(poly(diallyldimethylammonium chloride), PDADMAC)修飾於粒子表面上，再根據粒子特性及不同的實驗製程得到最後的實驗結果。

先製備出層構式的奈米粒子，再根據 PS 熔點低的特性，可以很容易去除中間的模板，將來可以製備出具備核殼式結構^[3]的 FePt 奈米粒子。

第二章 文獻回顧

2-1 奈米材料的製備^[11]

為了要使材料奈米化的特殊性質得以發揮，必須先將材料奈米化。

如表2-1所示，材料奈米化的方式一般可分為兩種程序：一種就是用物理方式，稱為「由上而下」(top down)的方式。；而另一種是用化學方式，就是所謂「由下而上」(bottom up)。以下我們會介紹常見的製備奈米材料的方法，如表2-2及圖2-1所示^[12]。

表2-1 奈米材料化的方法

	『由上而下』法	『由下而上』法
原理	利用機械力量或外加能量場，以削小、研磨、粉碎等方式，使原來的材料逐漸由大變小。	利用合成的技術，在氣相、液相、固相、真空環境下，使原子或分子團逐漸由小變大。
材料粒徑大小	對於機械強度高的材料，不易達成奈米化	易控制至奈米級程度
材料純度	材料純度易受研磨、粉碎過程中之污染而降低	材料純度高
材料設計	材料設計受限於原使用材料	材料設計自由度高
材料形貌	材料顯微結構較不均一，較難由製程條件控制	材料顯微結構較均一，可由製程條件控制
製備程序	較為簡單	較為複雜

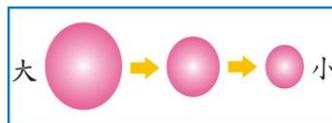


表2-2 常見的物理及化學製備方法

物理製備方法	化學製備方法
研磨法 金屬氣相合成法 雷射剝削法 蒸氣液固生長法 物理氣相沉積法	氧化還原法 水熱合成法 溶膠凝膠法 噴霧熱分解法 微乳化法 電化學法 聲波化學製備法 化學氣相沉積法 種晶促進長成法 樹狀分子

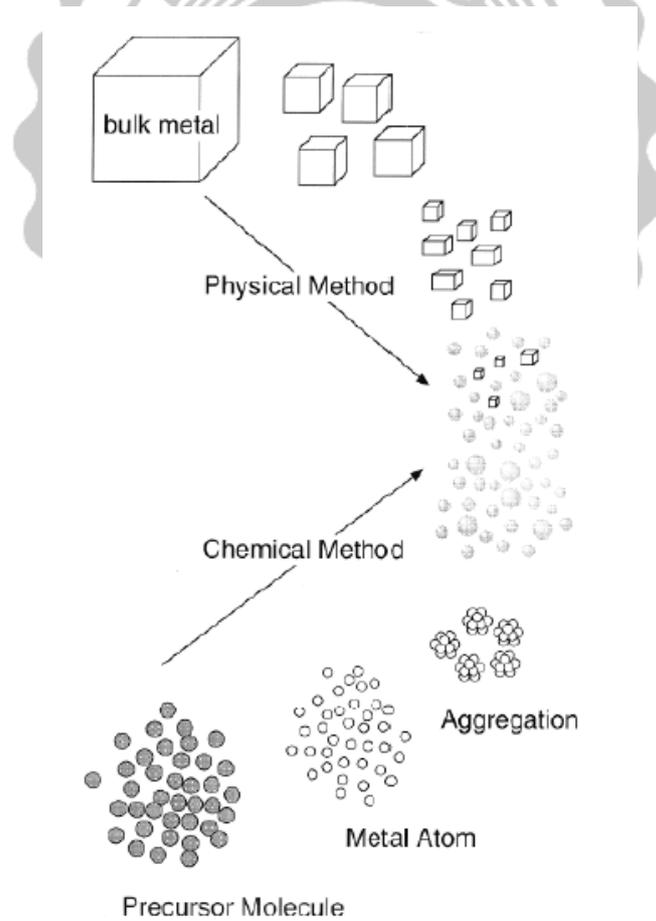


圖2-1 物理法及化學法製備奈米材料示意圖

2-1-1 物理方法(Physical Method)

2-1-1-1 研磨法(Milling)

這是最原始的方法，乃是將大塊材料用機械研磨的方式研磨成小的粒子，其製造出來的粒子過大(約 $1\mu\text{m}$)，且粒徑分布較不均勻。

2-1-1-2 金屬氣相合成法(Metal Vapor Synthesis)

此方法主要為是利用氣態金屬原子本身容易形成聚集，藉由其他氣體之導引，將其導入低溫之環境，使其成核長晶並控制其大小在奈米尺度內；其合成過程如圖2-2。

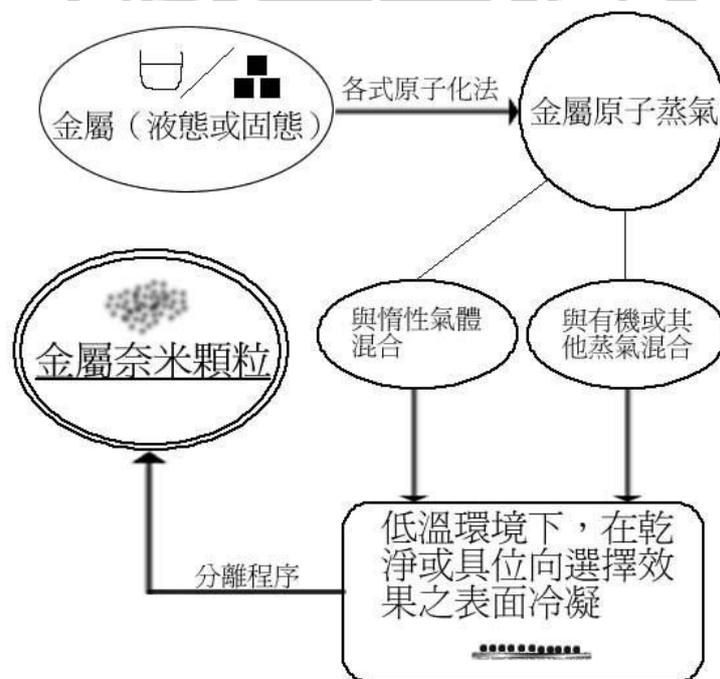


圖2-2 金屬氣相合成法過程示意圖

2-1-1-3 雷射剝削法(Laser-Ablation Technique)

雷射剝削法為一有利於形成氣體分子團簇之方法，唯若欲形成大量之固態金屬奈米粒子，只在氣相中進行，實不利其生成。故對金屬奈米粒子的製備而言，多半係將雷射聚焦射入含有金屬塊材之各式溶液中，利用雷射光之高能量剝熔金屬，並藉由溶液所提供之低溫環境及穩定劑(stabilizing reagent)使所生成之奈米金屬粒子得以均勻分散於溶液中，並免於進一步發生融合(coalescence)現象。

2-1-1-4 蒸汽液固生長法(Vapor Liquid Solid Growth)

延伸上述之方法，若將氣體沈積於一奈米大小之液滴，則發展出蒸汽液體固體生長法。此方法是利用一種催化劑的奈米粒子而引發反應物吸附、溶解、過飽和而長成一維奈米線。因為液滴具有催化作用，使氣態金屬在沈積時具有特定之位向，進而控制粒子之大小或形態，通常可長出一維棒狀或線狀之奈米金屬，如圖2-3。

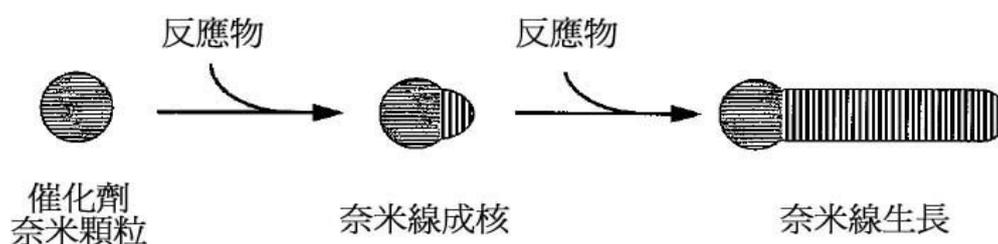


圖2-3 利用催化性奈米粒子成長一維奈米導線之概括圖

2-1-1-5 物理氣相沉積法(Physical Vapor Deposited Method, PVD)

物理氣相沉積法主要有兩種：蒸鍍及濺鍍，蒸鍍係利用原料在接近熔點的飽和蒸氣壓進行沉積。濺鍍則依據使用電源不同，又分為直流濺鍍、射頻濺鍍與磁控濺鍍三種，係利用電漿產生離子轟擊靶材，使電漿內含有原料的粒子進行沉積。



2-1-2 化學方法(Chemical Method)

2-1-2-1 氧化還原法(Redox Method)

氧化還原法已被發展於合成微細的金屬奈米粒子。主要是在金屬鹽溶液當中加入適合的還原劑，使其進行氧化還原的反應，在通過控制溫度及加入適當量的界面活性劑(surfactants)，而得到金屬奈米粒子。氧化還原法的好處是設備簡單、操作容易，但缺點是溶液中含有大量的雜質而不易去除。

2-1-2-2 水熱合成法

水熱製程中有兩個要件：一是加壓，使其超過一大氣壓，二是加熱，所使用的溶劑是以水為主。過去這個製程是用來合成人造寶石，而目前則廣泛應用於製備超微細粒子。

在合成奈米粒子時，將含有所要製備材料離子或原料的水溶液，置於水熱反應器中，一般為耐高壓的不銹鋼瓶。反應器內部可附加攪拌器，以使反應均勻。將反應器密閉後逐漸加溫，則壓力會隨之逐漸升高，經過一段反應時間後，奈米粒子會在反應液中逐漸成長。將反應後的溶液取出加以過濾、清洗，即可得到奈米級粒子。

水熱製程的最大優點在於可在較低溫製備得到結晶化的粒子，一般粒徑小、粒徑分布範圍窄、結晶性高、分散性佳等優點。

2-1-2-3 溶膠凝膠法(Sol-Gel Method)

材料科學應用膠體的概念，發展出溶膠-凝膠的技術來製備奈米粒子。所謂「溶膠」(sol)是指膠體粒子均勻分散於液體中所形成的溶液；「凝膠」(gel)則是溶膠中的膠體粒子經過水解(hydrolysis)與縮合(condensation)反應，形成半流動性、類似果凍的物質。溶膠與凝膠兩者結合起來，成了溶膠-凝膠的技術。在此製備過程中，會先製得均勻溶膠，再使其反應形成凝膠。將凝膠乾燥後，再於高溫中加熱，以製備奈米材料。

2-1-2-4 噴霧熱分解法

噴霧法是以特定噴嘴、旋轉盤或超音波震動器，將含特定金屬離子的溶液分散成霧狀液滴，噴入反應器的氣體中，藉著加熱使液滴乾燥。當溫度升得更高時，可使被乾燥物質進行下一步熱分解反應。如果液滴僅被乾燥時，稱為「噴霧乾燥法」；如果被乾燥的液滴還進行熱分解反應，則稱為「噴霧熱分解法」。

噴霧加熱過程中的反應程序相當複雜。反應中的溶液的濃度、噴霧液滴大小，氣體種類、氣體流速、反應溫度等，均會影響所得粒子的粒徑大小、粒徑分布及形態。

2-1-2-5 微乳化法(Microemulsion Method)

在水溶液中，微胞為疏水端被包覆在內，親水端暴露在外；反微胞(reverse micelle)為在非極性溶劑中，界面活性劑呈現疏水基向外，親水基向內之三維類球型結構，見圖2-4。若能利用反微胞系統之特性形成一定大小之反微胞，再添加還原劑，使得還原反應在其中進行，則可以預期得到粒徑控制良好的奈米粒子。藉由控制反微胞大小與反微胞中水與界面活性劑之比例，可以影響生成奈米粒子之大小與形狀。

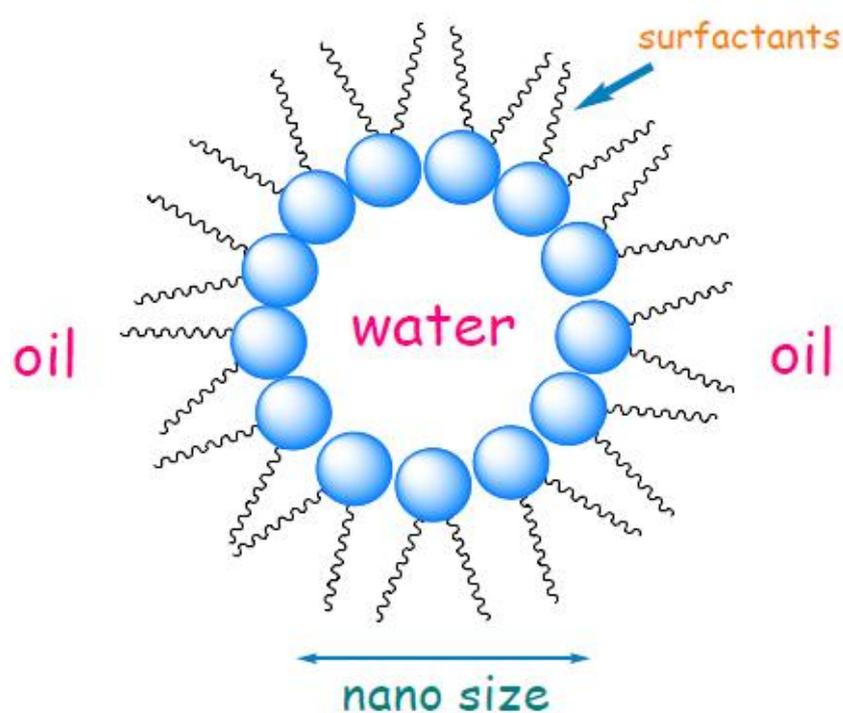


圖2-4 反微胞系統之概括圖

2-1-2-6 電化學法(Electrochemical Method)

利用電化學電解的方法，將兩電極放入適當的電解液，並在溶液中加入界面活性劑作為穩定的功能，其中，陽極的金屬板被氧化成金屬離子，之後，在陰極形成被保護劑包覆的零價金屬，利用這種方式已能成功製備一些過渡金屬的奈米粒子，其粒徑可藉由控制電流大小來調整，此方法的優點是製被過程容易及所得到的產率高。另外，也藉著控制介面活性劑的種類及濃度，可製備出特定形狀的奈米粒子，其裝置如圖2-5。

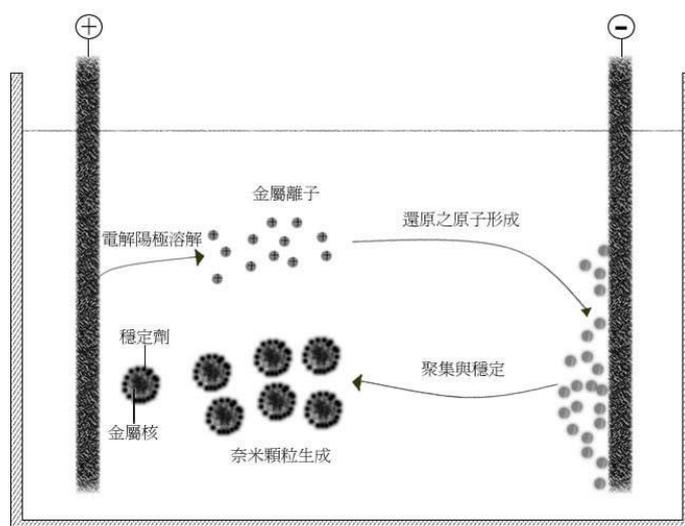


圖2-5 奈米金屬粒子之電化學製備概括圖

2-1-2-7 聲波化學製備法

此方法是未添加還原劑，而是利用超音波來促成還原。將反應瓶置於超音波震盪器 (ultrasonic oven) 中，利用超音波震盪所生成之還原性自由基還原金屬離子，生成奈米金屬粒子。

2-1-2-8 化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposited, CVD)

化學氣相沉積法製備奈米粒子乃是利用化學反應，將金屬化合物的蒸氣轉換成固態相，沉積下來形成奈米材料，如圖2-6。此方法的特點是生成的奈米粒子純度較高，且其粒徑的分布較窄。但因為製程上牽涉氣相化學反應，因此除了必須考慮材料的化學性質、反應機構、反應器的幾何形狀與熱力學、動力學等參數必須加以固定，所以製程控制上較為複雜。

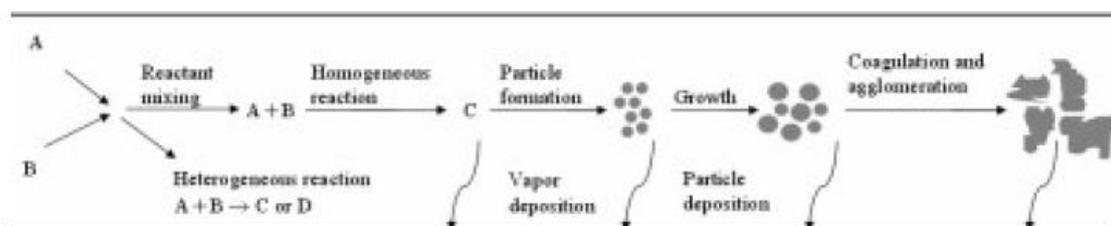


圖2-6 化學氣相沉積法原理示意圖

2-1-2-9 種晶促進長成法

此方法為先於還原之金屬離子溶液中加入事先製備好之小粒徑(小於10 nm)金屬奈米粒子作為種晶，再滴加還原劑，還原生成所需大小之金屬奈米粒子。若預先加入之金屬奈米種晶與欲形成之金屬奈米粒子為同一金屬，則稱為勻相(homogeneous)種晶促進長成；若為不同金屬，則稱為異相(heterogeneous)種晶促進長成。

2-1-2-10 樹狀分子(Dendrimer)

這是近年來所發展出來呈樹枝狀的分子，利用樹狀分子製造奈米金屬粒子，如圖2-7。此方法是先在溶液中合成一代一代相接之樹枝狀，藉由金屬離子與上面之氮生成配位，再添入還原劑即可使金屬離子在此三維侷限空間中還原，生成奈米粒子後被保護(由於立體效應)於樹狀之中。

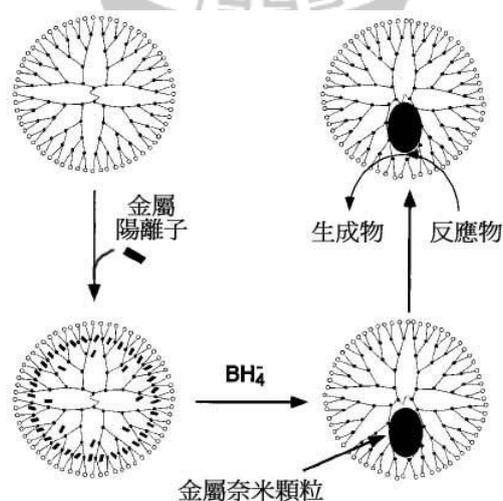


圖2-7 利用dendrimer製備金屬奈米粒子及行催化作用之流程圖

2-2 FePt 奈米粒子的介紹

近年來 FePt 磁性奈米粒子被廣泛地研究，起出被用來當作永久磁鐵^[13]，進而被用於磁紀錄原件上及生醫研究方面。

由於其粒子擁有很高的磁晶異相性(magnetocrystalline anisotropy, KuV)，以及很高的飽和磁化量。FePt 在未序化前因為 fcc (face-centered cubic)的晶格結構呈現軟磁性，經由高溫退火(annealing)後轉變為序化的 fct (face-centered tetragonal)晶格結構^[14]，圖如2-8，且從軟磁性轉變為鐵磁性，也具有較高的矯頑場(coercivity)。然而當FePt 粒子之尺寸小至奈米尺度時，落在磁區範圍內的矯頑磁力會最強，也將呈現出超順磁(superparamagnetism)的磁性質，因此FePt 磁性奈米粒子於無外加磁場下，粒子間沒有引力，不會造成聚集的現象，在溶液中可均勻的分散，若將此優點用於生醫方面上，把FePt 製備成奈米空球，即可在生物體內進行藥物傳遞^[8]。

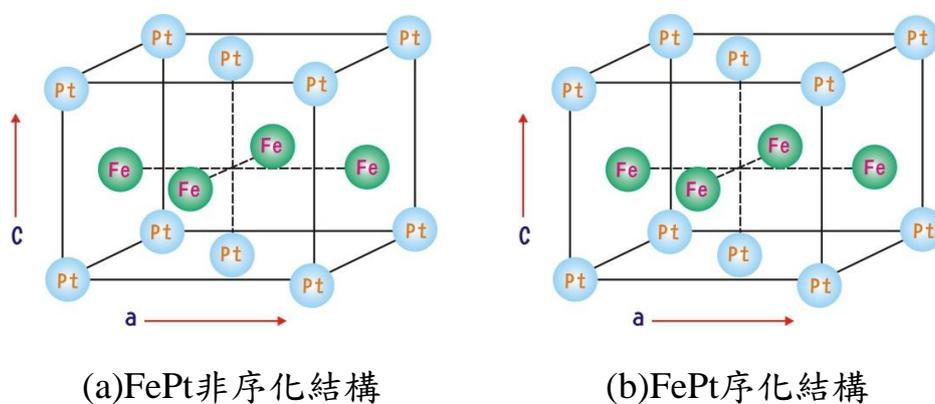


圖2-8 FePt合金結構示意圖^[14]

2-3 奈米球模板技術(Nanospheres Template)^[15]

奈米球模板技術為成長奈米結構材料之重要製程，其原理係以自組裝奈米球作為模板，如圖 2-9，快速地製作大面積週期性奈米結構，可結合相關真空薄膜及微機電製程，可開發各種奈米顆粒陣列，例如具磁性的 FePt，如圖 2-10，以及奈米碳管，如圖 2-11。

此自組裝奈米球模技術可應用於光學元件中，包含光子晶體、生醫元件及非線性光學元件，或奈米元件例如奈米反應槽，如圖 2-12 及奈米場發射元件。

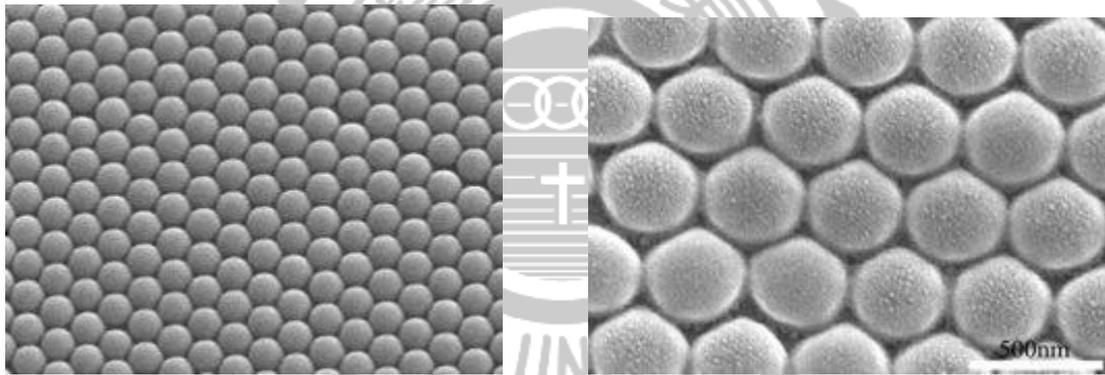


圖 2-9 自組裝奈米球排列圖 圖 2-10 FePt 奈米球排列

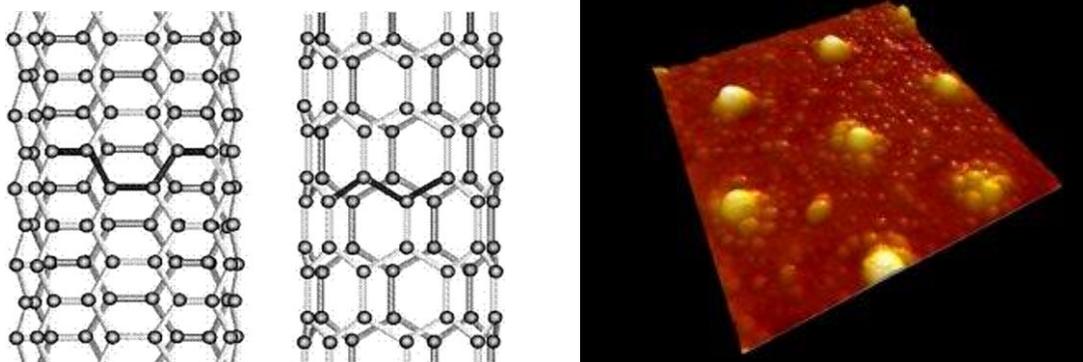


圖 2-11 奈米碳管

圖 2-12 奈米反應槽

2-4 FePt 磁性奈米粒子的製備

在2000年時，IBM 的研究團隊Shouheng Sun 等人發表了以化學還原法製備出均勻分散(monodisperse)且粒徑尺寸小於10 nm的FePt 奈米粒子^[16]，這與傳統鍍製薄膜的方式比較起來，有了重要性的突破。其優點為製程便宜又容易控制，也因此使它具有潛力成為未來超高密度的磁記錄材料。

Shouheng Sun 等人在化學溶液當中加入一具溫和性的還原劑 1,2-hexanediol 來還原Pt(acac)₂，同時以熱裂解的方式來分解Fe(CO)₅，而此反應是在高溫下進行並生成FePt 奈米粒子，如圖2-13^[17]。在反應過程當中，添加 oleic acid 和 oleylamine 當作界面活性劑 (surfactants)，使得FePt 奈米粒子不會團聚在一起，形成均勻分散的粒子，且能選擇性地在極性溶液當中沉澱(precipitate)或是在非極性的溶液當中分散(disperse)。

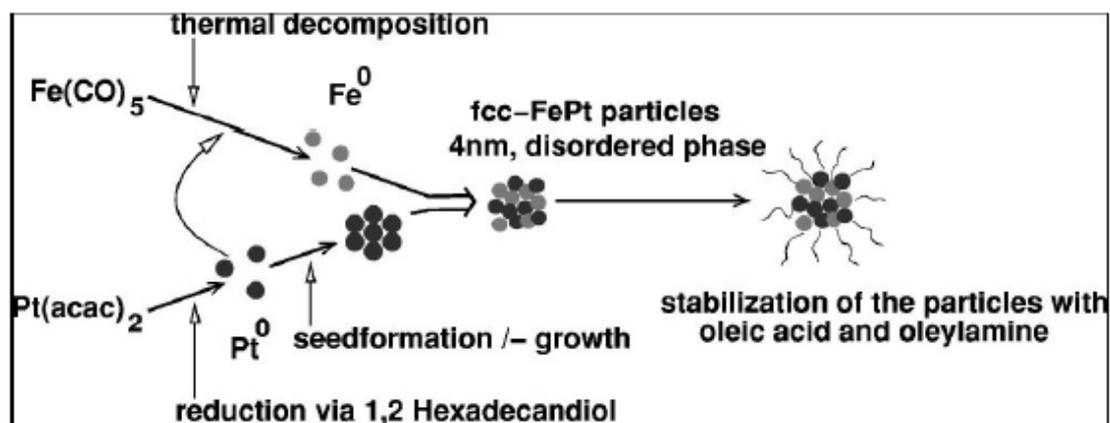


圖2-13 利用化學還原法製備FePt 奈米粒子之示意圖^[17]

在2003年，IBM 研究團隊Shouheng Sun 等人再次發表了新的製備方式^[13]。利用FeCl₂ 取代原本的Fe(CO)₅，並且以一強的還原劑LiBEt₃H，並將溶劑換成沸點較低的苯醚(phenyl ether)，也成功地合成出的FePt 奈米粒子。在此反應中，所有的FeCl₂ 和Pt(acac)₂ 都是在液相還原生成，而最終生成物的組成比例符合起始反應劑所使用的劑量，可受到良好的控制^[13]。

在同年間Kevin E. Elkins 等人以Fe(acac)₃ 和Pt(acac)₂ 作為前驅物，並將溶劑換成二辛醚(dioctyl ether)，且合成出的FePt 奈米粒子粒徑只有2 nm^[18]，這對於奈米尺寸的製備來說是一大突破。

B. Jeyadevan 等人以Fe(acac)₂ 和Pt(acac)₂ 做為前驅物，以四乙烯二醇(tetraethylene glycol, TEG)作為溶劑，同時也作為還原劑以及界面活性劑，此製程合成出的FePt奈米粒子尺寸為5~10 nm^[19]。

2005年P.Gibot 等人使用氯鉑酸(H₂PtCl₆·H₂O)和氯化亞鐵(FeCl₂·H₂O)做為前驅物，溶劑為H₂O，將聯氨(hydrazine)或氫硼化物(borohydride)作為還原劑，十二烷基硫酸鈉(sodium dodecyl sulfate, SDS)以及十六烷基三甲基溴化銨(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)為界面活性劑^[20]。以此種方法製備出的FePt 奈米粒子可以均勻分散在各種鹽類溶液中，但缺點是最終產物中會殘留硼。

2007年時Michaël Delalande 重現以上五種製備FePt 奈米粒子的方法，並經由熱處理使其為序化結構，結果發現當以oleylamine 及oleic acid 作為介面活性劑時，合成出來的粒子在熱處理序化後結構會是核殼式(core-shell)結構的不均勻組成^[21]。而實驗中為了讓不同的方法能夠作比較，在合成FePt奈米粒子後以oleylamine、oleic acid 和甲苯(toluene)修飾粒子的表面使其粒子轉換成油溶相。

2011年北京大學化工學院團隊以0.1毫莫耳的硝酸銀、0.25毫莫耳的1,2-十二烷二醇、0.2毫莫耳的oleylamine 在絕氧且通入氫氣的環境下與20毫升的苯醌混合，再加入10毫升含有FePt 奈米粒子之己烷，此反應在100°C下進行20分鐘，當己烷蒸發後再升溫200°C持溫30分鐘，以此方法製備出大小約5 nm 的核殼式FePt/Ag 奈米粒子，結果如圖2-14所示。

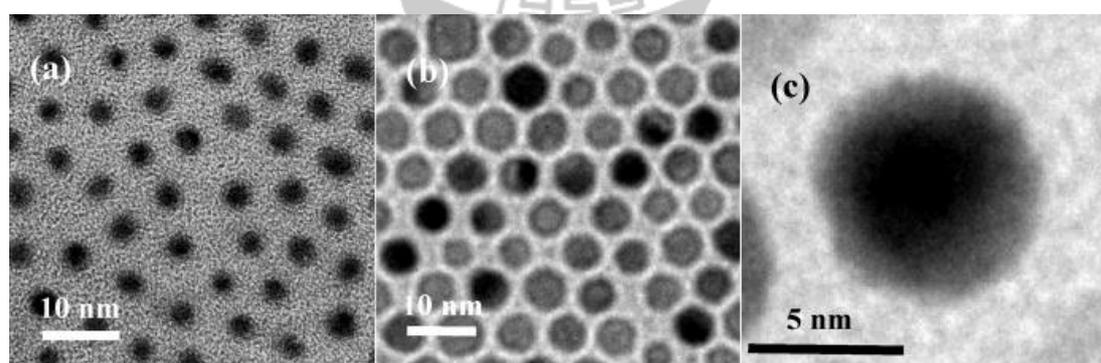


圖2-14 FePt和核殼式FePt/Ag 奈米粒子之TEM 圖

由上述文獻中最為廣泛被討論的界面活性劑為 oleylamine 和 oleic acid，且可以發現在合成 FePt 奈米粒子時所使用的界面活性劑會使其粒子是否分散在油相或是水相中帶來影響，同時也發現在合成完 FePt 奈米粒子後，附著在其粒子之界面活性劑很難完全去除，因此要對粒子表面所吸附的界面活性劑作修飾，才能讓 FePt 奈米粒子後續的應用更為順利。



2009年，Maria Puerto Morales 等人先以Shouheng Sun 在2000年發表的方法製備出FePt 奈米粒子，之後再以十二胺(dodecylamine)、四氫呋喃(tetrahydrofuran anhydrous, THF)和異丁烯-馬來酸酐共聚物(poly(isobutylene-alt-maleic anhydride), PBMA) 合成出兩親性(amphiphilic)的高分子，再將FePt奈米粒子接在合成後的兩親性高分子上，再和聚二甲基二烯丙基氯化銨(poly(diallyldimethylammonium chloride),PDADMAC) 以及聚苯乙烯磺酸鈉 (poly(styrenesulfonate, sodium salt), PSS) 依序接在二氧化矽粒子上，之後用氫氟酸(hydrofluoric acid, HF)將被包覆在內之二氧化矽移除後得到含FePt 的高分子膠囊^[22]。

2010年Teruaki Fuchigami 團隊等人將二氧化矽(SiO_2)粒子做為模板，並在模板表面接上單層高分子PDADMAC，且以 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 和 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 做為反應前驅物，將上述物質分散在四乙烯二醇中，在絕氧且充滿氫氣的環境下加熱反應，最後以氫氧化鈉溶液在高溫下移除包覆的 SiO_2 模版，而得到含FePt 奈米粒子的高分子膠囊^[23]，如圖2-16。

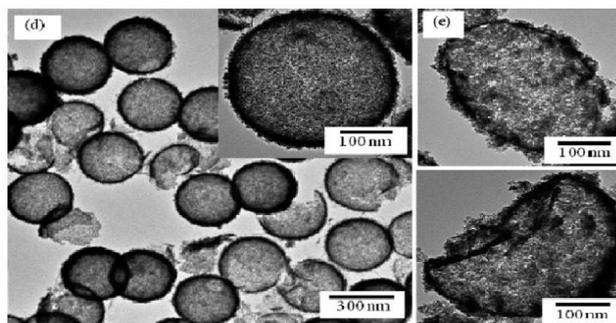


圖2-16 含FePt奈米粒子之高分子膠囊^[23]

2011年Teruaki Fuchigami 團隊等人以同樣的方法製備FePt 高分子膠囊，但是用乙醇鐵(Fe(III) ethoxide)取代原先使用的Fe(acac)₃，將阿黴素(doxorubicin) 放入製備好的FePt 膠囊中，以喜樹鹼/氯仿(egg phosphatidylcholine/chloroform)溶液在其外圍包上一層薄膜，將藥物置入膠囊內，得到約300 nm含藥物之FePt 奈米膠囊^[24]，如圖2-17及圖2-18，藥物在人體內傳遞，達到殺死癌細胞之效果。

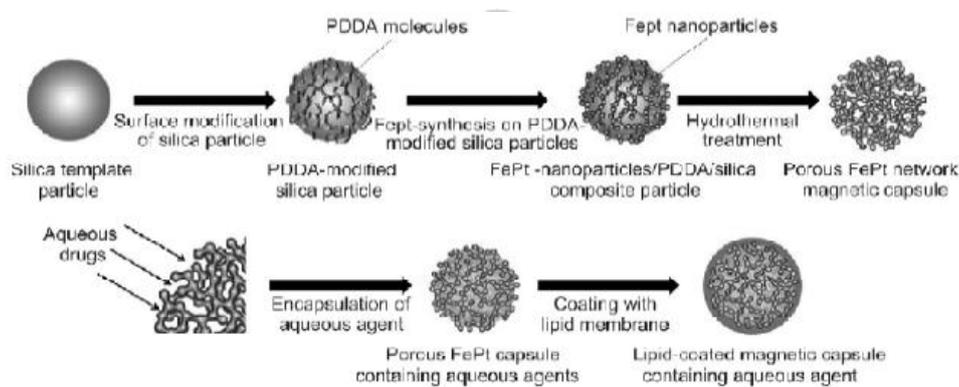


圖2-17 Teruaki Fuchigami 團隊的FePt 奈米膠囊實驗流程圖^[24]

(a) (b)

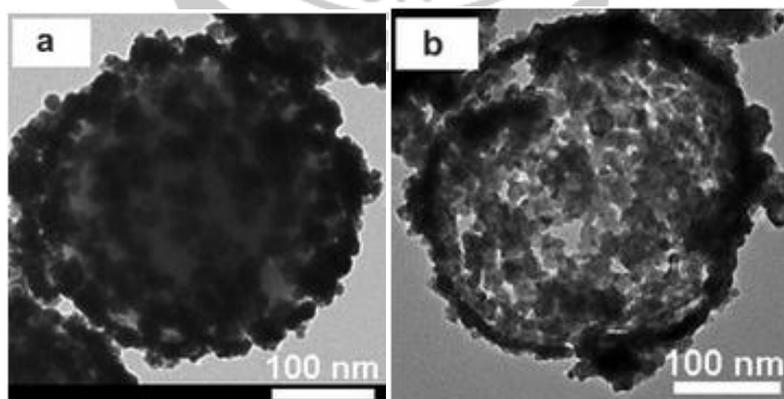


圖2-18 Teruaki Fuchigami 團隊合成FePt奈米膠囊之TEM圖^[24]

(a)FePt 粒子和PDADMAC 包覆於SiO₂ 粒子上

(b)去除SiO₂ 粒子之FePt 奈米膠囊

2-6 層階層法(Layer by Layer Method)

層接層法是利用電荷不同互相吸引的原理將電荷聚電解質 (polyelectrolyte) 一層一層的修飾於特定的模板上^[25]，而模板會決定產物的形狀及尺寸。其優點為最外層的表面性質及殼層的厚度可以被有效的控制，缺點為製程上手續非常繁鎖和過程中需耗費大量溶劑來清洗及純化產物。

實際操作上較常見的參數為pH 值和添加鹽類(如NaCl)的濃度。pH 值不同會直接對表面電位帶來改變；而鹽類的添加則可以給予系統適當的離子強度(ionic strength)幫助其反應效果。在奈米粒子的應用上需要讓粒子以膠體(colloid)的形式分散在溶劑中，才能使產物形成完整的core-shell 結構^[25]。聚電解質的用量上可分為使用剛好能接上模板的量^[26]和使用過量的聚電解質^[27,28]兩大類。前者需要從實驗操作中找出最適當的聚電解質添加量；後者則會造成反應物的浪費。由於要確定最適當的添加量相當的費時，且得到的值在其他條件下也不一定適用，所以大部分的文獻做法都是選用後者居多。

第三章 FePt/PDADMAC/PS 奈米粒子的製備

3-1 實驗設計

本實驗先以化學合成法合成出不同大小尺寸的PS 奈米粒子，再參考Teruaki Fuchigami 團隊所合成的FePt/PDADMAC/SiO₂奈米粒子之實驗方法。因為聚苯乙烯(polystyrene, PS)具有較好的絕緣性，熔點也較低，不需要太高的反應溫度即可對PS裂解，故將原本的模板SiO₂改成PS，合成出FePt/PDADMAC/PS奈米粒子^[24]。

先製備出不同大小的PS 模板，將高分子PDADMAC覆蓋於PS 模板上，把合成後的FePt 隨著高分子的形狀覆蓋上去，製備出不同大小且可以穩定分散在溶劑中的FePt/PDADMAC/PS粒子。

3-2 實驗藥品

1. 去離子水(deionized water)
2. 乙醇(ethanol), 99.5%
3. 苯乙烯(styrene), 99%
4. 過硫酸鉀(potassium persulfate)
5. 碳酸氫鈉(sodium bicarbonate)
6. 苯乙烯磺酸鈉(4-styrenesulfonic acid sodium salt, NaSS)
7. 聚(二甲基二烯丙基氯化銨), poly(diallyldimethylammonium chloride), PDADMAC (or PDDA), MW=100000-200000, 20wt.% in water, ALDRICH
8. 四乙二醇, tetraethylene glycol, 98%, ARCOS Organics
9. 乙醯丙酮酸鉑, platinum(II) acetylacetonate, Pt(acac)₂, 98%, ARCOS Organics
10. 乙醯丙酮鐵, iron(III) acetylacetonate, Fe(acac)₃, 99%, Strem Chemicals
11. 氫氧化鈉, sodium hydroxide, NaOH, 96%, SHOWA
12. 氯化鈉, sodium chloride, NaCl, 99.5%, SHOWA

3-3 實驗儀器

3-3-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)

電子顯微鏡在材料微結構分析領域中是相當重要的一項分析儀器，然而在進入奈米的世界中，更高倍率與高性能的掃描式電子顯微鏡是必備的。本研究所使用的掃描式電子顯微鏡型號為 JEOL JSM-7000F，如圖 3-1 所示。

將樣品稀釋後滴到銅網上，放入真空烘箱內乾燥，乾燥完後再進行 SEM 分析。主要是用來觀察物體的表面型態，結合高倍率影像觀察與 EDS 微區成分分析。

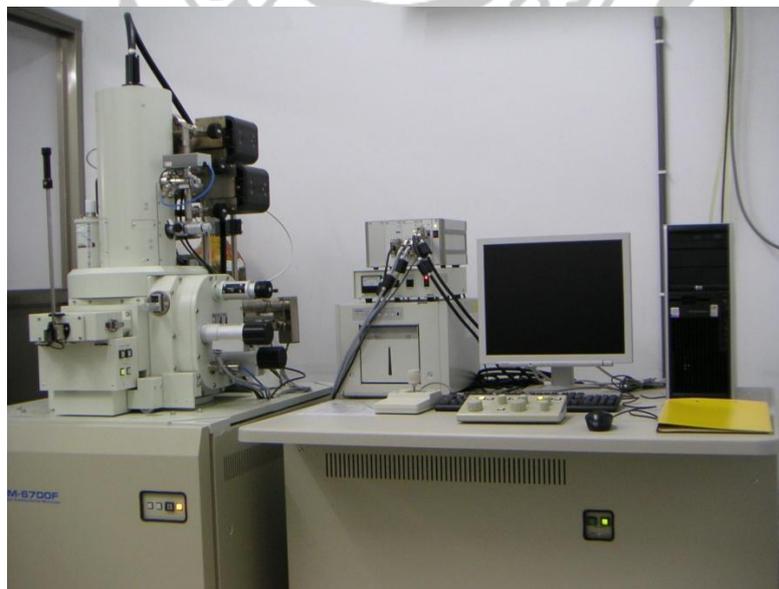


圖 3-1 掃描式電子顯微鏡裝置圖

3-3-2 粒徑/界面電位分析儀(Particle Sizing and Zeta Potential)

本實驗使用的粒徑/電位分析儀型號為 3000HSA，如圖 3-2 所示。

把樣品分散在分散相裡，放入分析儀內，利用部份微小物體會進行布朗運動的原理，雷射光就能持續測量到不同粒子的型態，經過電腦計算，就能算出該粒子的平均粒徑大小。

在界面電位方面，把樣品分散稀釋後，打入電位管內，利用微小物體會因為本身表面帶有電荷的原因而進行布朗運動，理解粒子與粒子間的作用。



圖 3-2 粒徑/界面電位分析儀裝置圖

3-3-3 傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

此實驗使用的傅立葉轉換紅外線光譜儀型號為 IRPrestige-21，如圖 3-3 所示。將樣品乾燥後，將粉末與 KBr 放入研磨鉢中均勻混合，混合後放入模具內再進行 FTIR 分析。

從兩個鏡像的光反射製造一個干擾，並由干擾的傅立葉轉換分析了干擾的頻率。傅立葉分析研究表面現象，提供了一種方法來觀察相互作用及在吸附中表面發生的擾動，同時也決定了吸附物種的結構。

FTIR 對分子結構之快速定性分析能力，可在數十秒內得到待測物之成份化學結構，不管樣品是固、液、氣態均可直接上機得到相當可靠之紅外光圖譜。



圖 3-3 傅立葉轉換紅外線光譜儀裝製圖

3-4 PS 奈米粒子合成

3-4-1 PS 奈米粒子的製備

3-4-1-1 時間變因

本實驗是以合成方法製備出 PS 奈米粒子當模板，將去離子水、酒精、碳酸氫鈉、苯乙烯磺酸鈉(NaSS)、苯乙烯和過硫酸鉀依順序混和得到合成的 PS 奈米粒子，在此討論混和的反應時間對粒徑大小是否有影響。

1. 取 20.59g 去離子水和 5.88g 乙醇於 100 ml 三井圓底瓶中混合，將十字攪拌磁石放入瓶中，並開啟攪拌裝置，再放置溫度探棒的玻璃管中，置入少許的矽油以幫助加熱時的熱傳導，較容易控制溫度。
2. 開啟冷卻水，並調整流量。以 350 rpm 攪拌速率攪拌，將微電腦加熱器設定升溫速率為 $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，加熱至 80°C 。
3. 升溫至 80°C 時，加入 0.0147g 的碳酸氫鈉和 0.029g 的苯乙烯磺酸鈉。
4. 攪拌 10 分鐘加入 2.94g 苯乙烯，經過 1 小時後加入 0.0147g 的過硫酸鉀當還原劑，開始計時。
5. 每 2 個小時取一組樣品，取 10 組共 20 小時。

6. 在合成過程中溫度達到 80°C 時溶液會由半透明轉變為乳白色，即表示有 PS 奈米粒子生成。
7. 關閉加熱源，使系統自然冷卻至室溫，當瓶內容液冷卻至室溫時才可將冷卻水關閉取樣。
8. 將 10 組樣品直接滴銅網後在真空烘箱中乾燥，以 SEM 進行粒子形貌之觀測。



3-4-1-2 改變苯乙烯磺酸鈉的量

本實驗是以合成方法製備出 PS 奈米粒子當模板，將去離子水、酒精、碳酸氫鈉、苯乙烯磺酸鈉(NaSS)、苯乙烯和過硫酸鉀依順序混和得到合成的 PS 奈米粒子。根據表 3-1，得到 3-4-1-1 節的 NaSS 與過硫酸鉀和苯乙烯間的莫耳數比為 5:2:1000，再把苯乙烯的使用量增加到 5g，但三種藥品間的莫耳比依然維持 5:2:1000。NaSS 的多寡對合成後的奈米粒子粒徑大小有所影響，所以改變 NaSS 的莫耳數比，以得到不同粒徑的 PS 模板，整理結果如表 3-2 所示。

1. 取 21g 去離子水和 6g 乙醇於 100ml 三井圓底瓶中混合，將十字攪拌磁石放入瓶中，並開啟攪拌裝置，再放置溫度探棒的玻璃管中，置入少許的矽油以幫助加熱時的熱傳導，較容易控制溫度。
2. 開啟冷卻水，並調整流量。以 350rpm 攪拌速率攪拌，將微電腦加熱器設定升溫速率為 7°C/min，加熱至 80°C。
3. 當升溫至 80°C 時，加入 0.0257g 的碳酸氫鈉，0.0984g、0.1476g、0.1968g 和 0.2460g 的苯乙烯磺酸鈉。
4. 攪拌 10 分鐘加入 5g 苯乙烯，經過 1 小時後加入 0.0257g 的過硫酸鉀當還原劑，並在 80°C 下持溫反應 8 小時。
5. 在合成過程中溫度達到 80°C 時溶液會由半透明轉變為乳白色，即表示有 PS 奈米粒子生成。

6. 關閉加熱源，使系統自然冷卻至室溫，當瓶內容液冷卻至室溫時才可將冷卻水關閉取樣。



表 3-1 實驗藥品莫耳比和用量

	苯乙烯磺酸鈉 (NaSS)	過硫酸鉀	苯乙烯
3-4-1-1 節實驗用量(g)	0.029	0.0147	2.94
分子量(g/mol)	206.19	270.32	104.15
莫耳數(n)	1.41×10^{-4}	5.44×10^{-5}	0.028
莫耳數比	5	2	1000
3-4-1-2 節實驗用量(g)	0.0492	0.0257	5

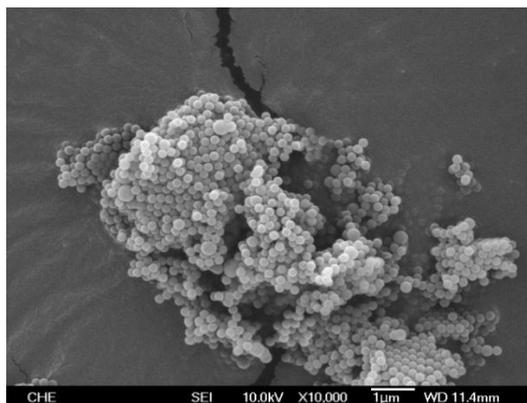
表 3-2 PS 模板及實驗用量

模板	NaSS 使用量(g)	NaSS 莫耳數比
PS(5)	0.0492	5
PS(10)	0.0984	10
PS(15)	0.1476	15
PS(20)	0.1968	20
PS(25)	0.2460	25

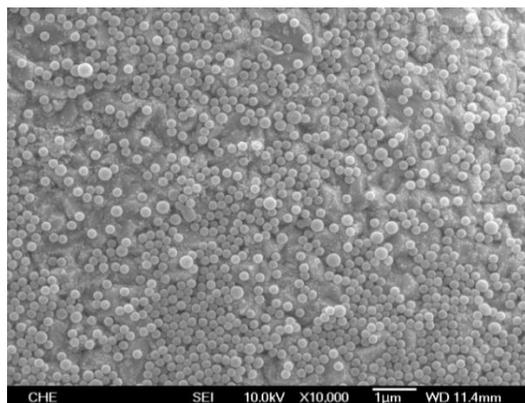
3-4-2 PS 奈米粒子的粒徑分析

把每隔兩小時取一次的 PS 模板滴到銅網上進行 SEM 分析，結果如圖 3-4 所示。

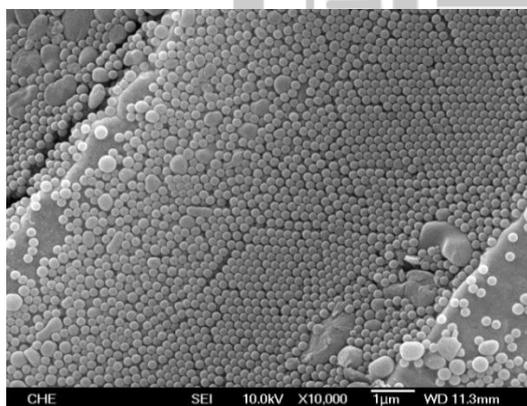
(a) 2 小時



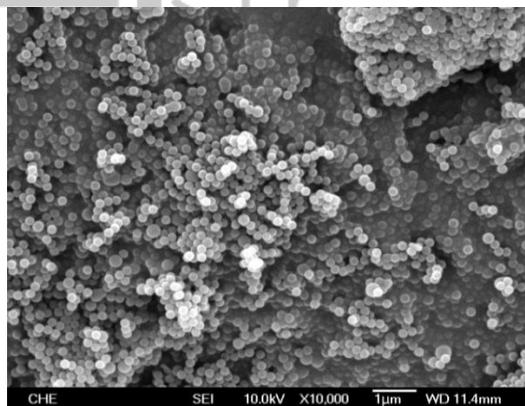
(b) 4 小時



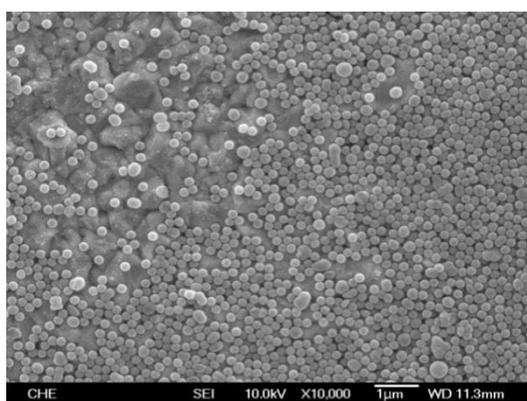
(c) 6 小時



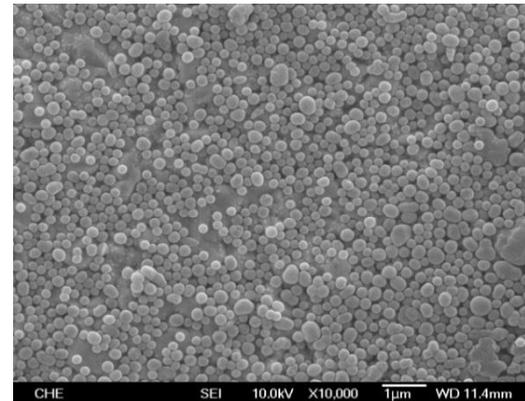
(d) 8 小時



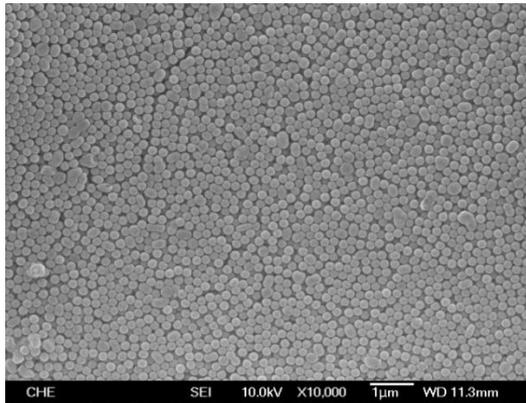
(e) 10 小時



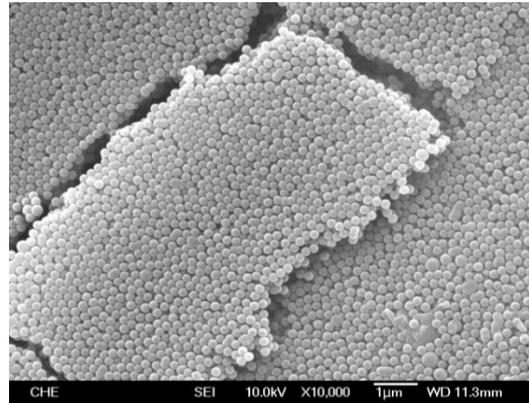
(f) 12 小時



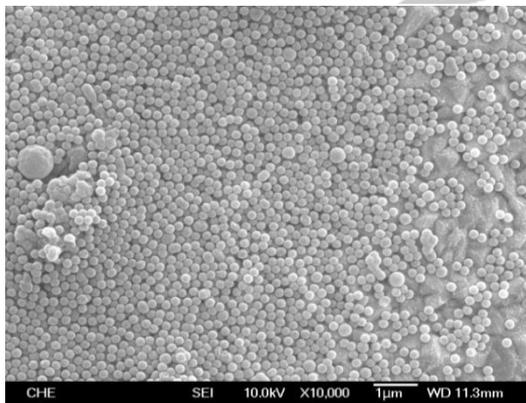
(g) 14 小時



(h) 16 小時



(i) 18 小時



(j) 20 小時

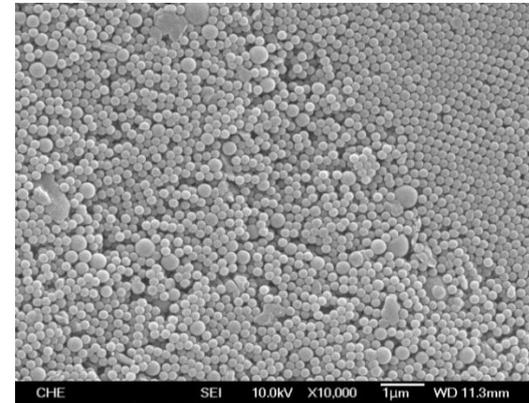


圖 3-4 不同反應時間的 PS 模板之 SEM 圖 放大倍率為 10000 倍

從圖 3-4 中可看出 PS 粒子的結構非常完整，但其粒子的尺寸並不會隨著反應時間拉長而使尺寸有著規律性的改變。我們把所有的 SEM 圖畫出對角線，並把線上劃過的粒子量出粒徑，並算出平均粒徑和標準差，其結果如表 3-3。從表中發現在反應時間長達 12 小時的粒子有著最大的尺寸且其標準差也非常大，因此我們捨棄反應時間大於 12 小時之後的數據，而考慮有著最小標準差的反應時間 8 小時來當作之後實驗的參數。

表 3-3 不同反應時間的 PS 模板之平均粒徑和標準差

Reaction Time(hr)	Average Diameter (nm)	Standard Deviation
2	215.1	16.4
4	223.4	24.1
6	220.3	19.0
8	218.3	14.2
10	215.3	18.6
12	224.2	29.7
14	214.8	17.7
16	213.1	10.0
18	219.0	35.9
20	221.0	31.3

根據實驗結果發現，製備出的 PS(5)模板放置一段時間後會聚集成塊狀，因此之後只使用模板 PS(10)、PS(15)、PS(20)及 PS(25)。把四種 PS 模板分別取 1 ml，並以去離子水清洗模板，並離心及重新分散模板。

在粒徑的分析上，試著使用粒徑/電位分析儀來進行樣品的分析，儀器的設定上溶劑為去離子水，樣品的折射率(real refractive index)設定為1.48，樣品之吸光係數(imaginary refractive index)設定為0.01，樣品稀釋約十倍後進行分析，分析結果如圖3-5和表3-4所示。

粒徑分析儀的結果所給出的粒徑並不是單顆粒子的粒徑，而是將其換算成在同樣條件下有相同擴散係數的所有粒子之平均粒徑。使用粒徑分析儀是希望能直接快速的對分散在溶液中的PS模板進行分析，而得到的結果可以作為樣品品質好壞的依據。為了能更清楚所合成出的PS粒子樣貌，我們將樣品滴到銅網上進行SEM分析，結果如圖3-6所示。

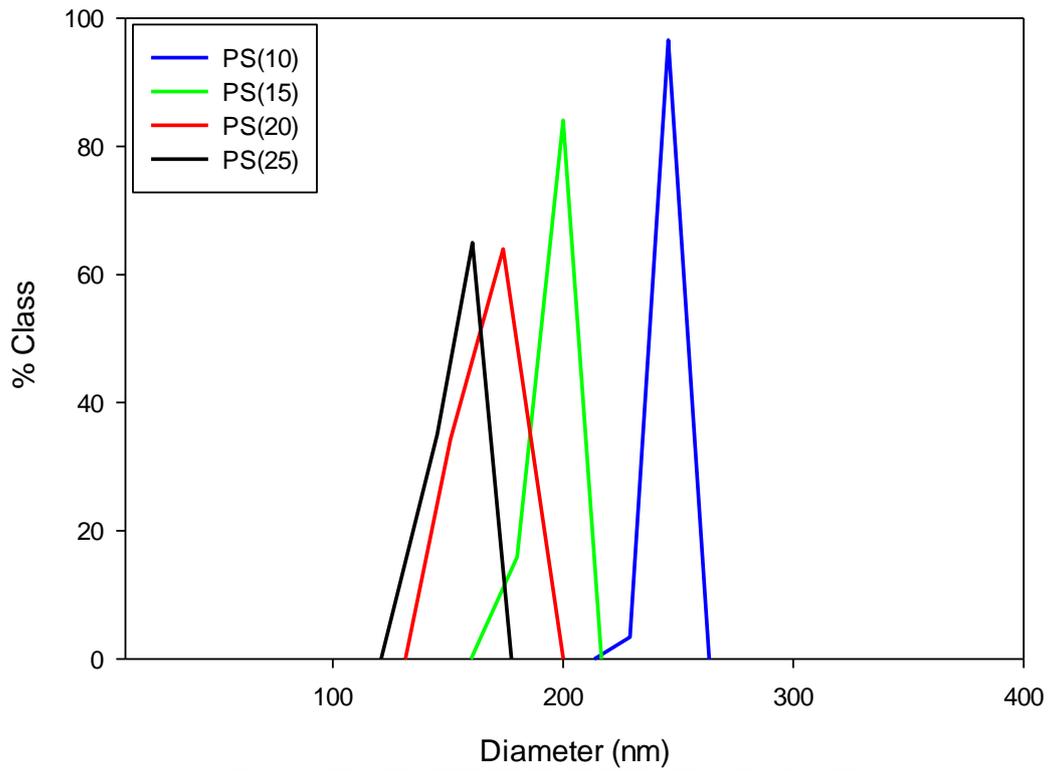
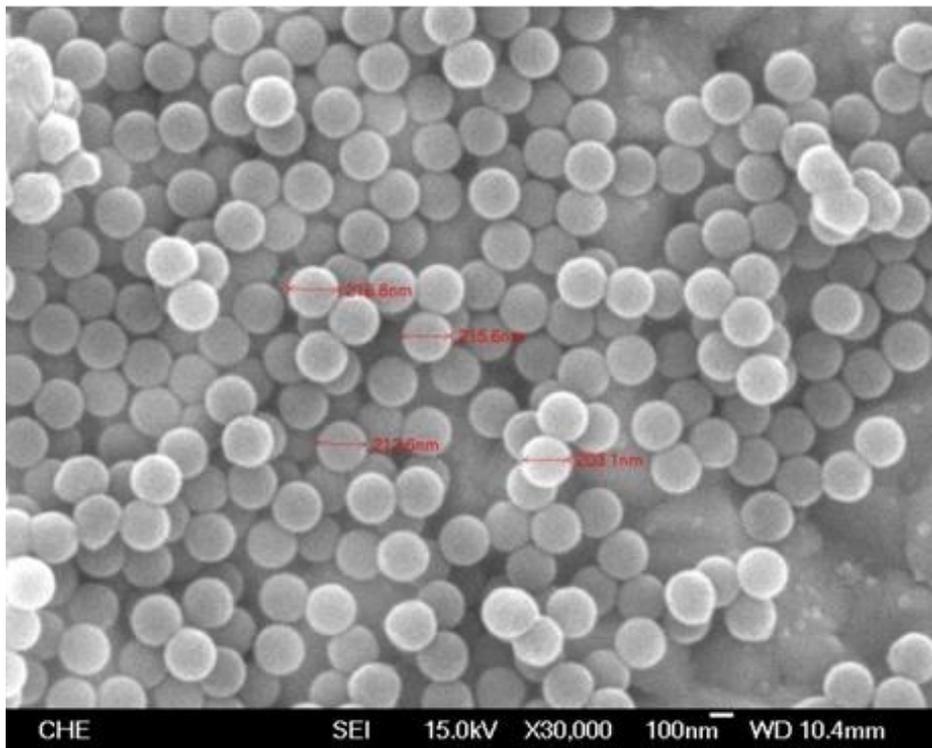


圖 3-5 PS 模板之粒徑分析儀結果

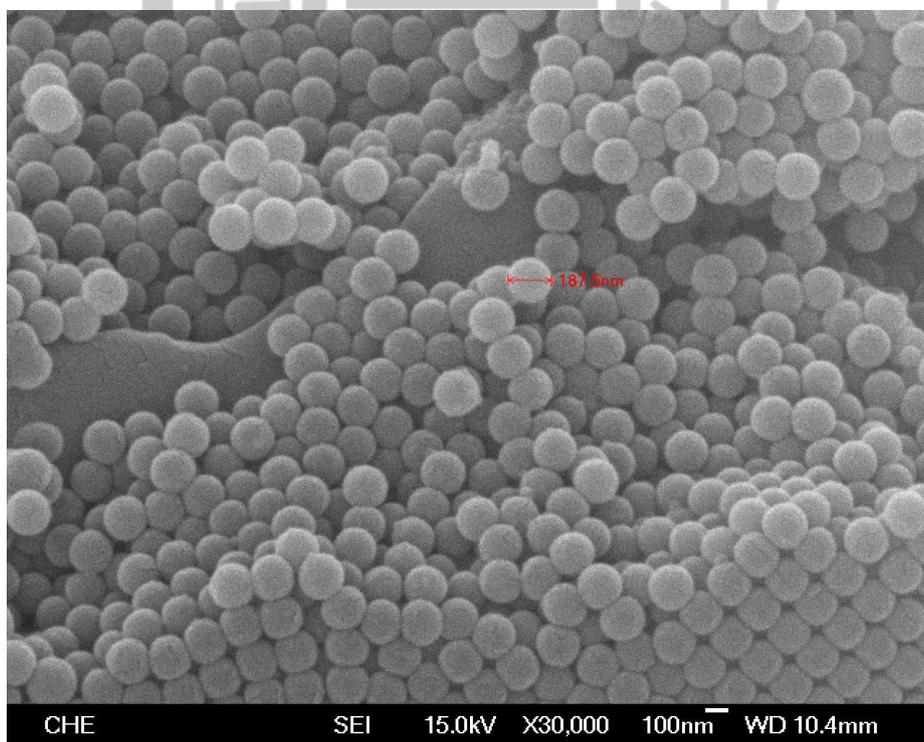
表 3-4 PS 模板之粒徑分析儀結果

模板	平均粒徑(nm)	標準差
PS(10)	206.2	1.5
PS(15)	193.1	2.1
PS(20)	185.1	1.7
PS(25)	161.1	1.1

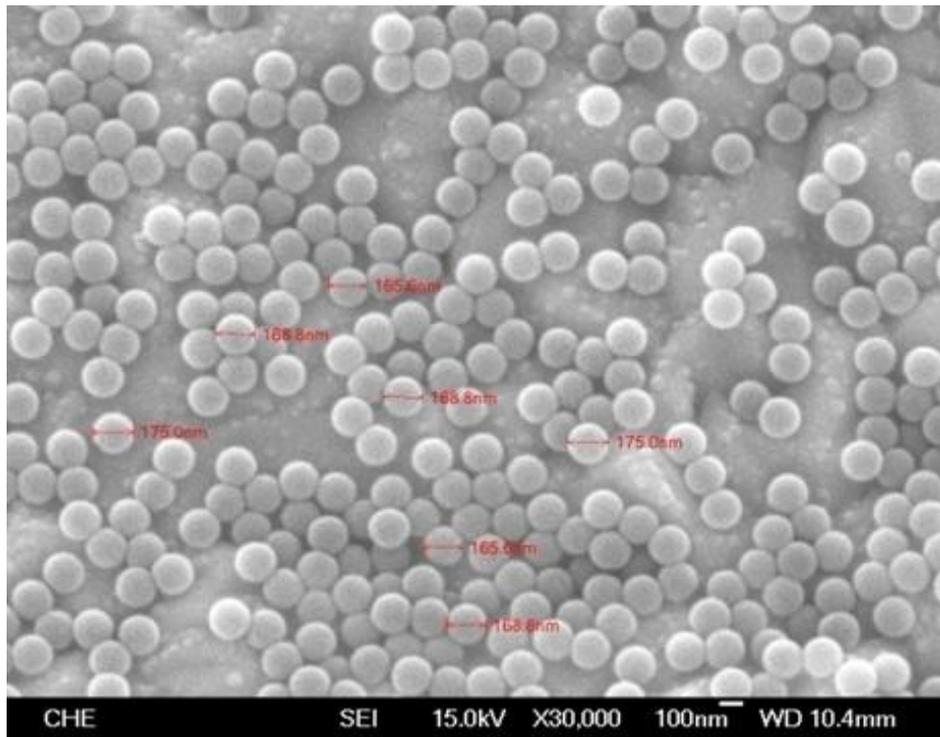
(a) PS(10)



(b) PS(15)



(c) PS(20)



(d) PS(25)

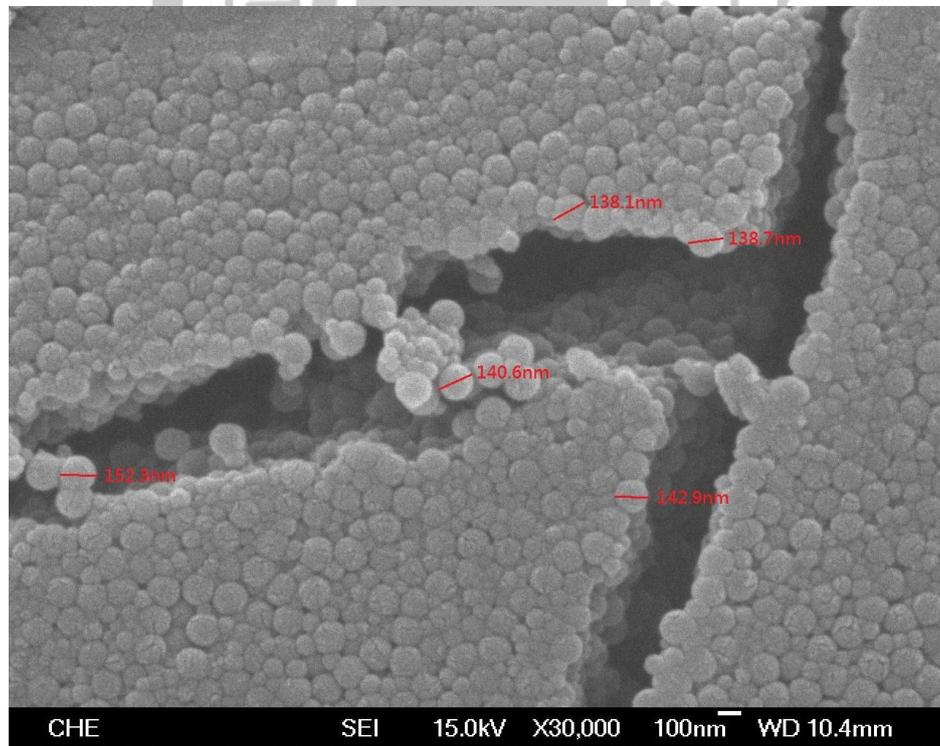


圖 3-6 不同尺寸 PS 模板之 SEM 圖

從圖 3-6 中可看出(a)、(b)和(c)的 PS 粒子結構非常完整，但(d)的粒子尺寸大小不均。經過 SEM 測量發現此實驗方法製備出的 PS 模板尺寸隨著苯乙烯磺酸鈉的莫耳數增加而減少，這個結果跟實驗前所預期的情況相同。

把 PS 的粒徑分析儀結果和 SEM 圖所量出的粒徑大小作比較，結果如表 3-5 和圖 3-7 所示。從表 3-5 和圖 3-7 可以看出兩者所測出的尺寸差距不大，這情況與預期的相符合。

表 3-5 PS 模板之 SEM 和粒徑分析儀的平均粒徑

模板	SEM(nm)	標準差	粒徑分析儀(nm)	標準差
PS(10)	212.5	3.9	206.2	1.5
PS(15)	187.5	1.1	193.1	2.1
PS(20)	169.7	1.4	161.1	1.7
PS(25)	142.5	2.9	152.8	1.1

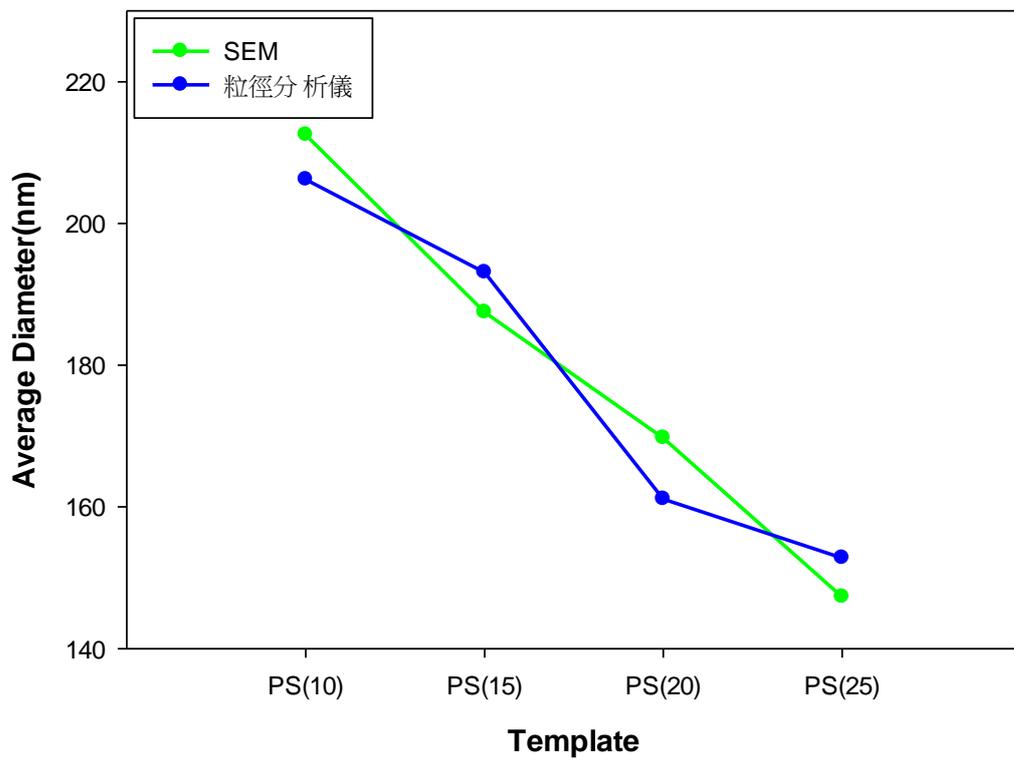


圖 3-7 不同尺寸 PS 模板的 SEM 粒徑和粒徑分析儀平均粒徑之比較



3-5 以 PDADMAC 修飾 PS 粒子

3-5-1 PDADMAC 和 PS 粒子反應

在完成合成 PS 模板後，首先遇到的問題為要如何將 FePt 接到 PS 模板表面上。因為 FePt 無法直接和 PS 模板連接，必須要利用讓兩者之間可以連接的媒介。在此選用 PDADMAC 高分子當作連接的媒介，所配製 PDADMAC 溶液如表 3-6 所示。

把合成後的 PS(15)模板以去離子水清洗 5 次並離心，吸取下層沉澱物加到 PDADMAC(10)溶液中，發現底部會有 PS(15)模板沉澱，結果如圖 3-8 所示。PS(15)模板原本為均勻分散狀態，加到 PDADMAC(10)溶液後產生沉澱，推測沉澱物為已被 PDADMAC(10)修飾後的 PS 模板。

另發現有部分的 PS(15)模板無法沉澱而在溶液中飄浮，為了確認其變化，吸取此混合溶液的上層液滴到銅網上進行 SEM 分析，其結果如圖 3-9 所示。由圖 3-9 看出未沉澱的 PS(15)模板產生嚴重的聚集現象，推測 PS(15)模板並未全部被 PDADMAC(10)修飾。

根據圖 3-9 發現 PDADMAC 無法完全的將 PS(15)模板修飾，所以試著調整 PDADMAC 溶液的 pH 值，期望達到完全修飾的效果。但因無法確定這是否會腐蝕模板，因此對 PS(15)模板進行改變 pH 值的酸鹼腐蝕測試。

取 1 ml 的 PS(15) 粒子分別用 0.01M 的 HCl (pH=1.2) 和 0.01M 的 NaOH (pH=11.6) 來作粒子清洗，清洗完後將粒子滴在銅網上進行 SEM 分析，結果如圖 3-10 所示。從圖 3-10 中看出直接對 PS(15) 模板作酸鹼測試發現並不會對粒子造成腐蝕，且容器底部有修飾完全的 PS(15) 模板產生，溶液中並無飄浮的模板。所以之後對 PDADMAC 溶液作 pH 值的調整，以 0.01M 的 NaOH 溶液調整 PDADMAC 溶液的 pH 值至 9，進行後續之實驗。

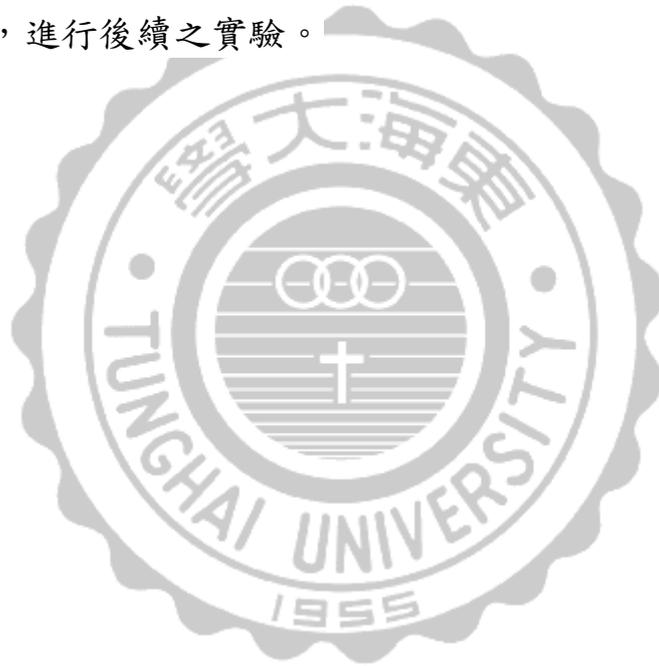


表 3-6 PDADMAC 溶液

PDADMAC 溶液	備註
PDADMAC	無添加 NaCl
PDADMAC(0.01)	0.01 mg/ml PDADMAC + 100ml 0.5M NaCl
PDADMAC(0.05)	0.05 mg/ml PDADMAC + 100ml 0.5M NaCl
PDADMAC(0.1)	0.1 mg/ml PDADMAC + 100ml 0.5M NaCl
PDADMAC(2)	2 mg/ml PDADMAC + 100ml 0.5M NaCl
PDADMAC(5)	5 mg/ml PDADMAC + 100ml 0.5M NaCl
PDADMAC(10)	10 mg/ml PDADMAC + 100ml 0.5M NaCl
PDADMAC(30)	30 mg/ml PDADMAC + 100ml 0.5M NaCl
PDADMAC(50)	50 mg/ml PDADMAC + 100ml 0.5M NaCl
PDADMAC(60)	60 mg/ml PDADMAC + 100ml 0.5M NaCl
PDADMAC(75)	75 mg/ml PDADMAC + 100ml 0.5M NaCl
PDADMAC(100)	100 mg/ml PDADMAC + 100ml 0.5M NaCl

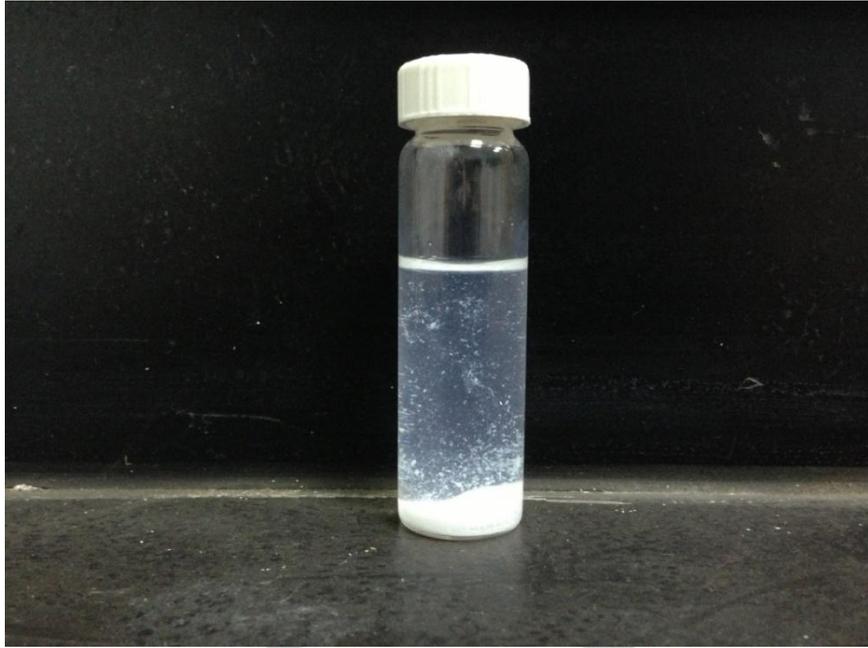


圖3-8 PS(15)模板添加PDADMAC(10)溶液後外觀

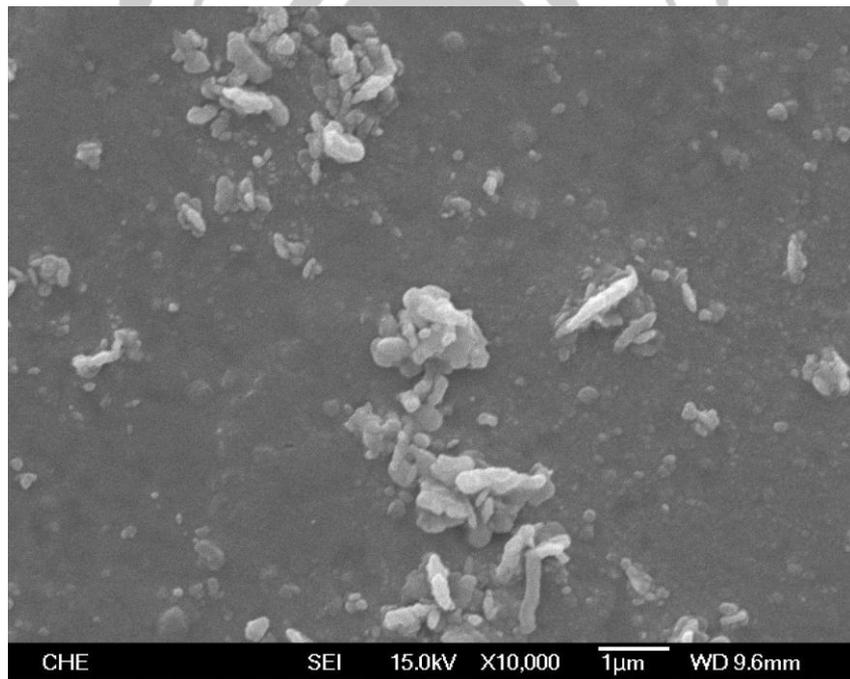
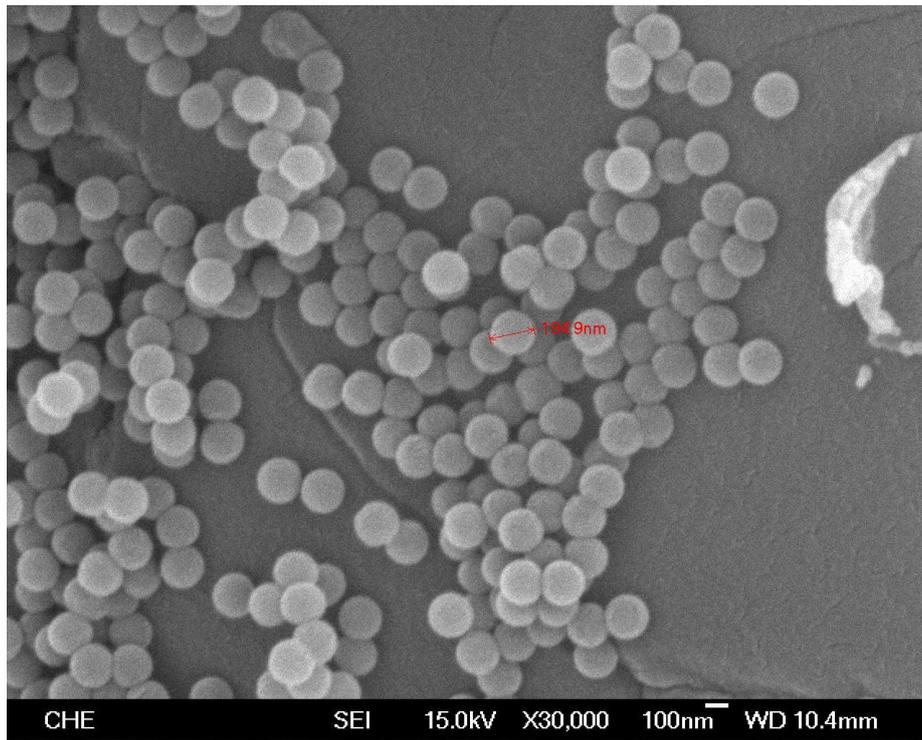


圖 3-9 未經酸鹼處理 PS 模板加入 PDADMAC(10)之上層液 SEM 圖

(a) 酸處理



(b) 鹼處理

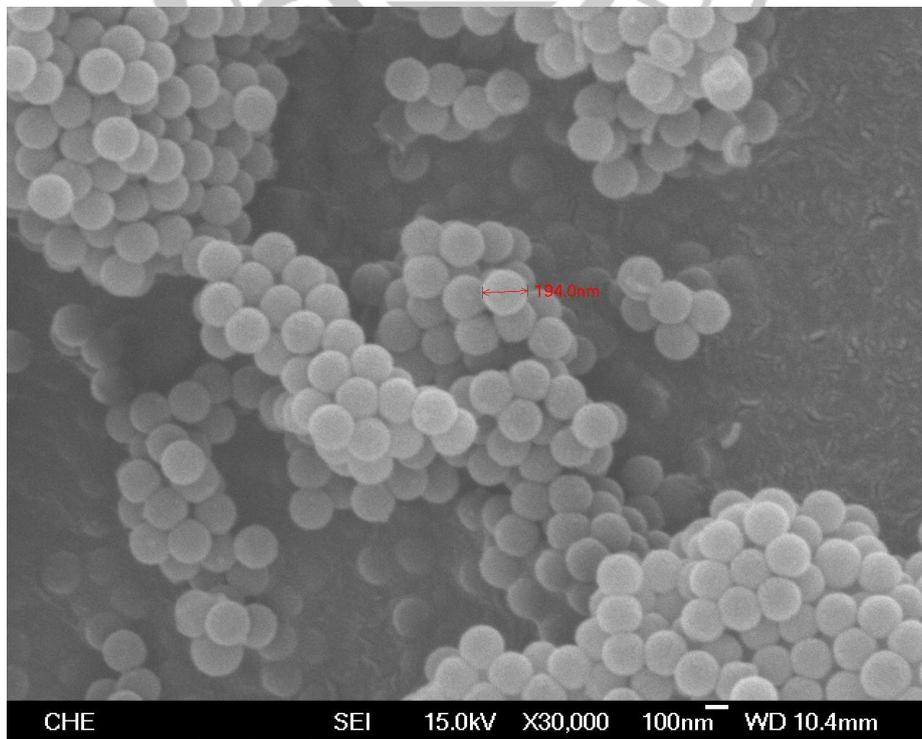


圖 3-10 PS(15)模板經過酸鹼處理之 SEM 圖

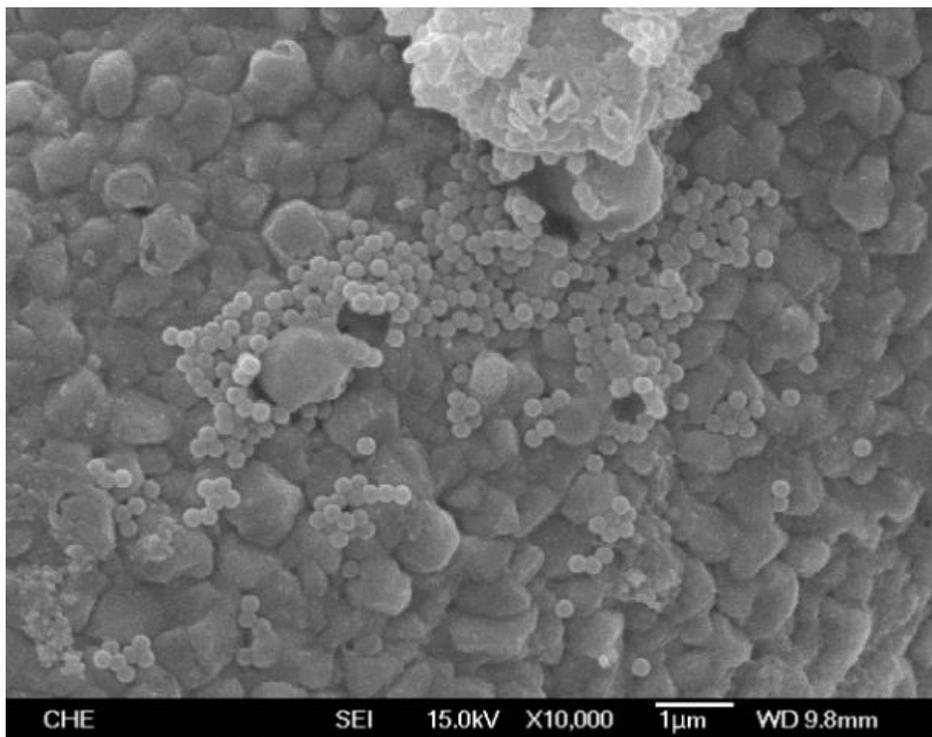
3-5-2 PDADMAC/PS粒子的SEM分析

將合成完之PDADMAC/PS粒子直接滴在銅網上，在真空烘箱中乾燥後以SEM進行粒子形貌之觀測，實驗結果如圖3-11所示，可以看出大部分的粒子還是維持單分散的狀態。

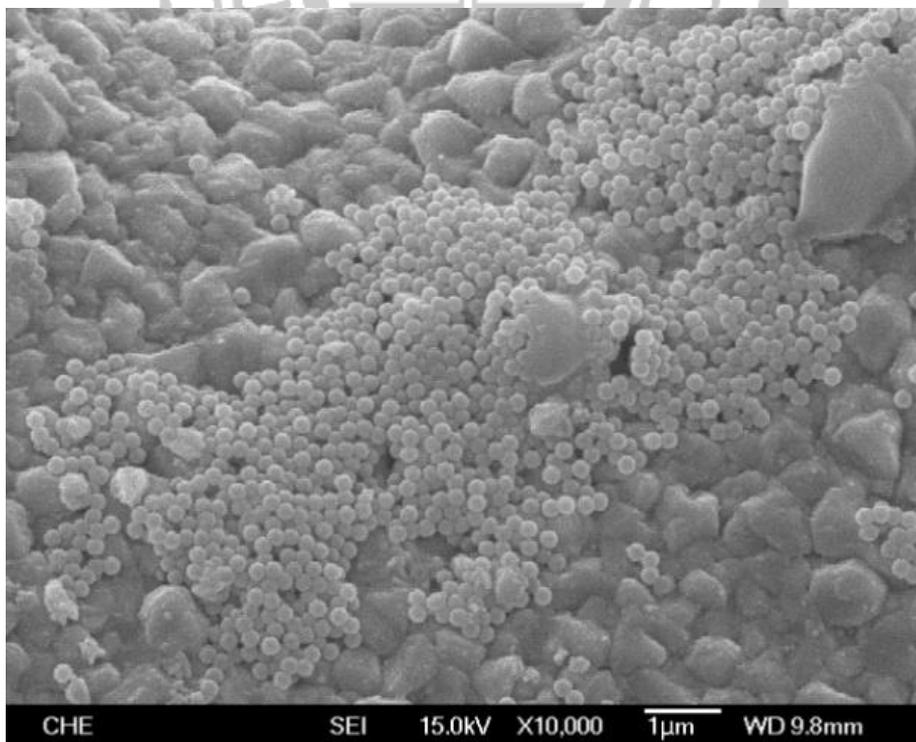
為了能更看清楚合成後的PDADMAC/PS粒子，將SEM放大到30000倍，結果如圖3-12所示。發現粒子結構依然完整，把圖3-6的PS模板平均粒徑和圖3-12的PDADMAC/PS粒子作粒徑比較，如表3-7所示。從圖中發現PDADMAC/PS粒子的粒徑稍微比PS模板粒徑要來的大些，由此結果可以推測PDADMAC溶液確實有修飾到PS模板上。



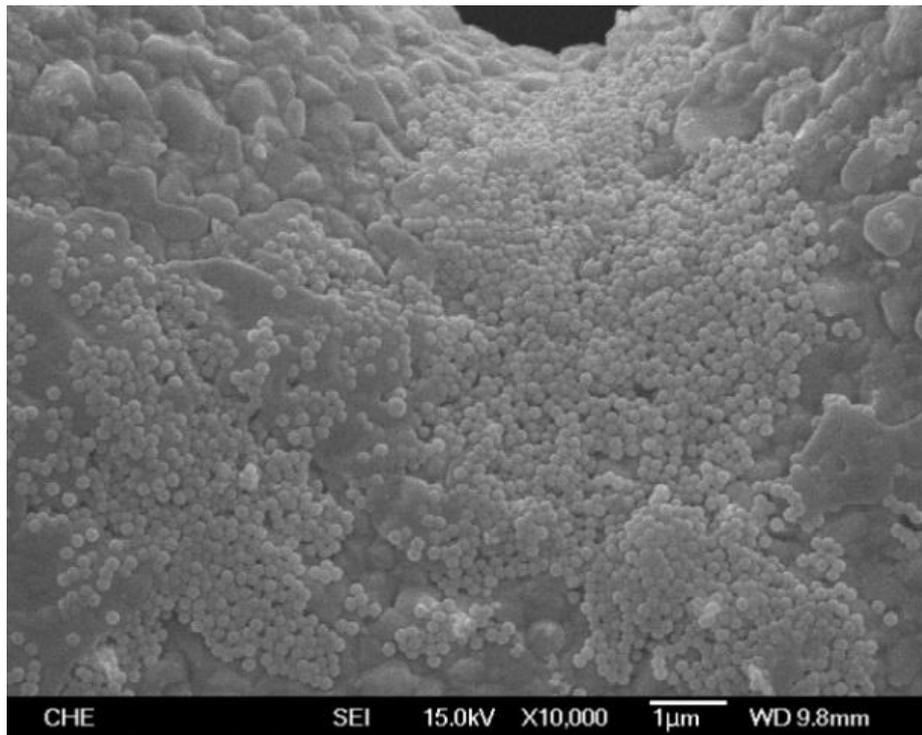
(a) PDADMAC(10)/PS(10)



(b) PDADMAC(10)/PS(15)



(c) PDADMAC(10)/PS(20)



(d) PDADMAC(10)/PS(25)

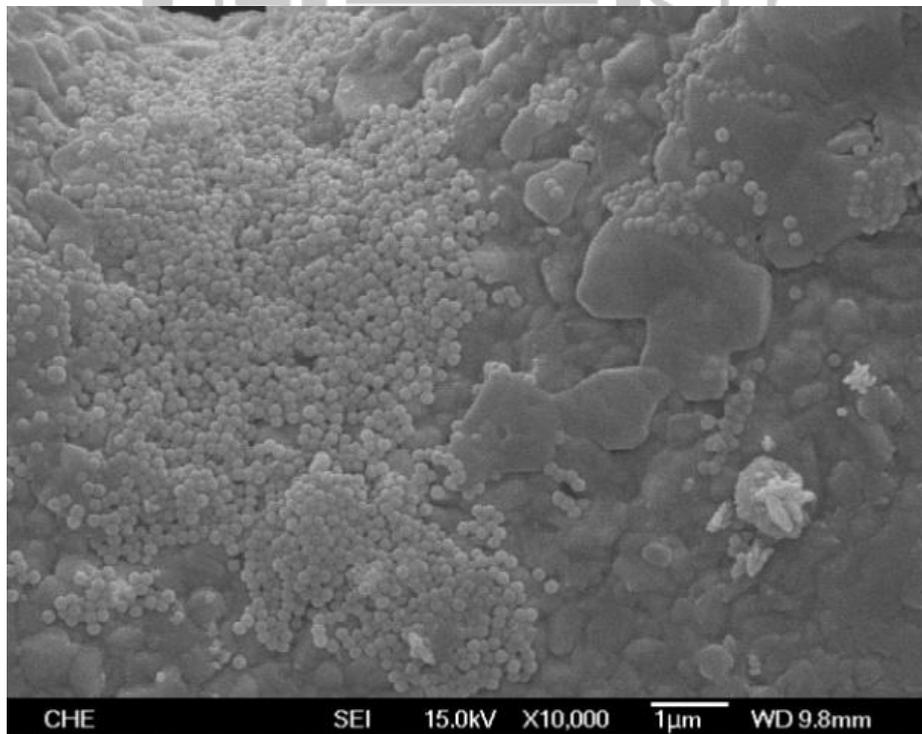
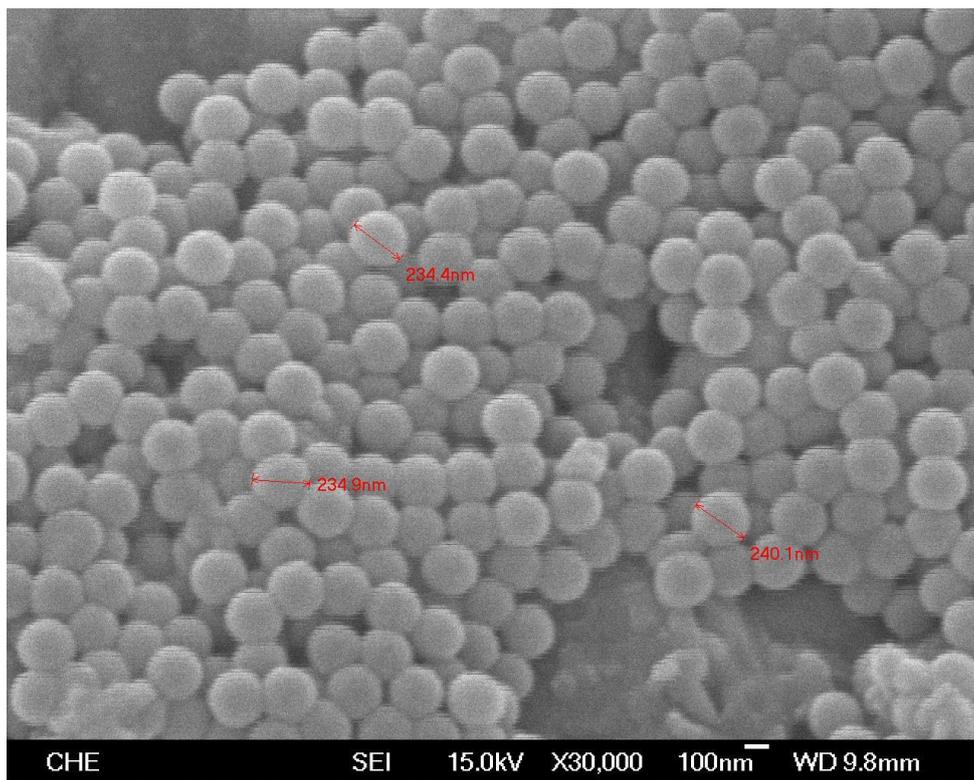
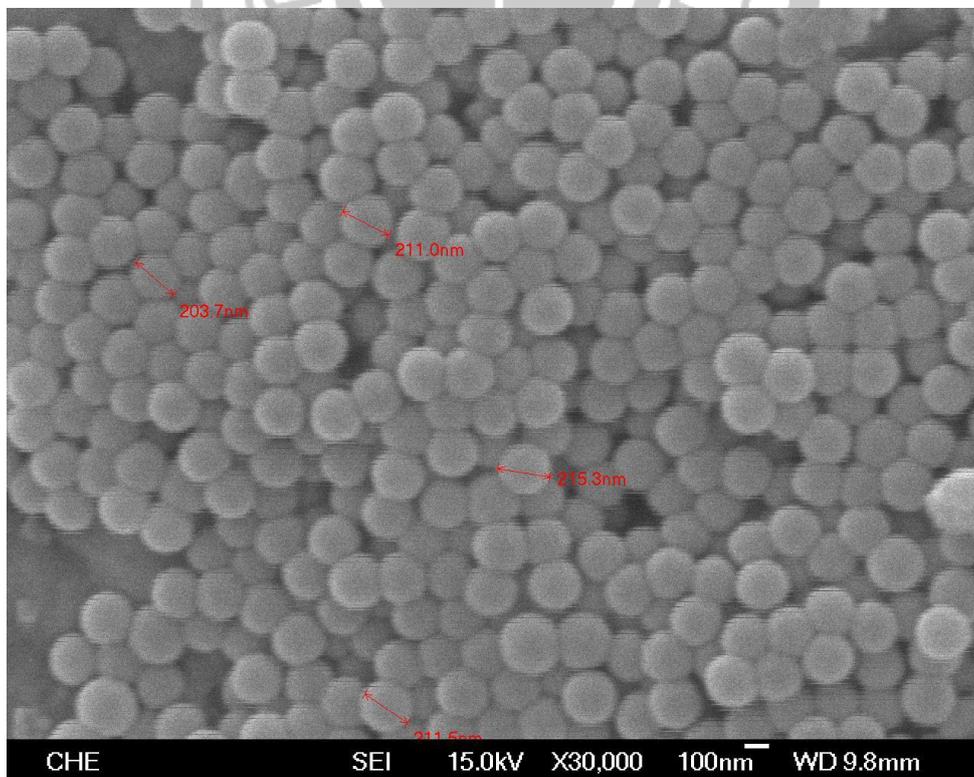


圖3-11 PDADMAC(10)/PS(X) 粒子之SEM圖 放大倍率10000倍
X=10, 15, 20, 25

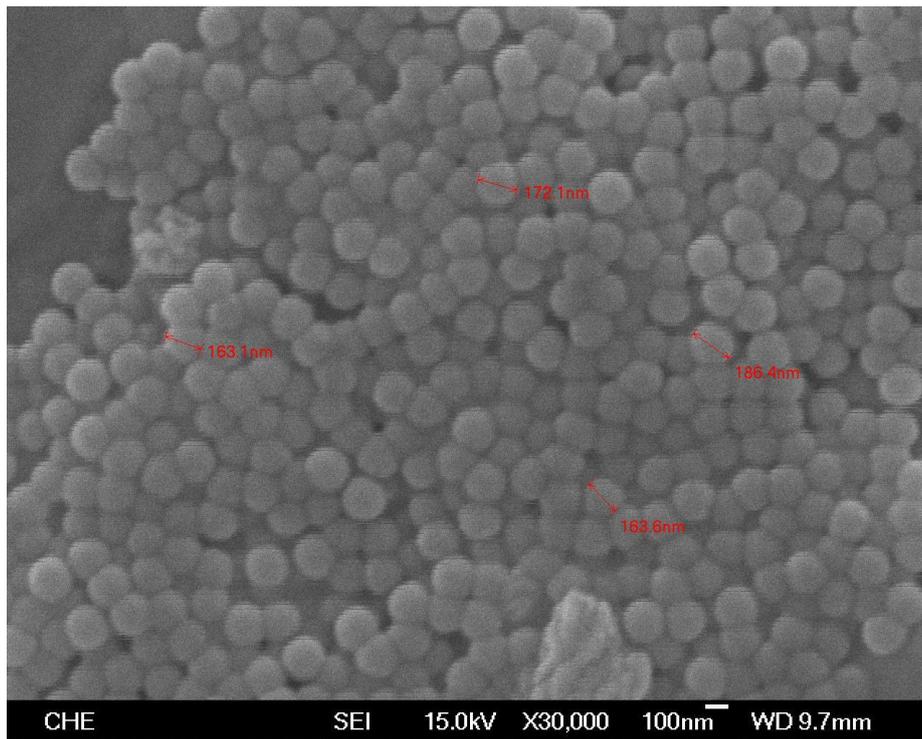
(a) PDADMAC(10)/PS(10)



(b) PDADMAC(10)/PS(15)



(c) PDADMAC(10)/PS(20)



(d) PDADMAC(10)/PS(25)

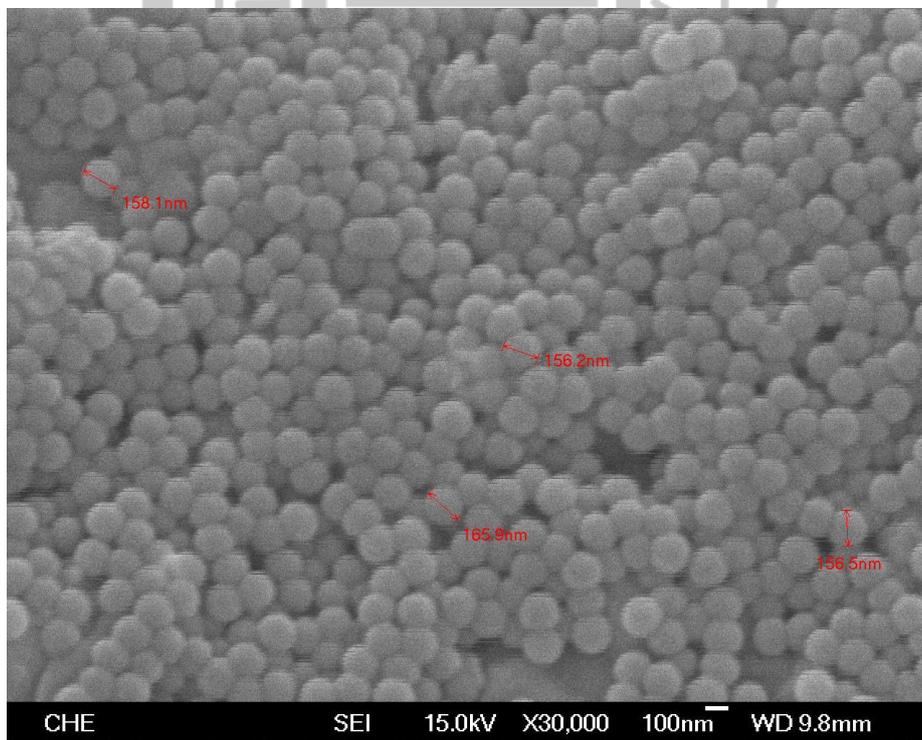


圖3-12 PDADMAC(10)/PS(X) 粒子之SEM圖 放大倍率30000倍
X=10, 15, 20, 25

表3-7 PS模板與PDADMAC(10)/PS粒子平均粒徑比較

PS模板	平均粒徑(nm)	PDADMAC(10)/PS	平均粒徑(nm)
PS(10)	212.5±3.9	PDADMAC(10)/PS(10)	234.5±2.8
PS(15)	187.5±1.1	PDADMAC(10)/PS(15)	210.3±4.5
PS(20)	169.7±1.4	PDADMAC(10)/PS(20)	171.3±2.2
PS(25)	147.3±5.6	PDADMAC(10)/PS(25)	159.2±2.3



3-5-3 PDADMAC/PS 粒子的表面電位分析

將合成好的PS模板稀釋約10倍後加入以0.01M NaOH將pH調整至9的PDADMAC溶液中，再以粒徑/電位分析儀來分析其表面電位。取用 PS(15) 和 PS(25) 模板和 PDADMAC(2)、PDADMAC(5) 和 PDADMAC(10)溶液混合來測量表面電位，分析結果如圖3-13所示，粒子的表面電位從正值轉變為負值，由電位的變化可說明PS模板的表面確實修飾了一層PDADMAC。

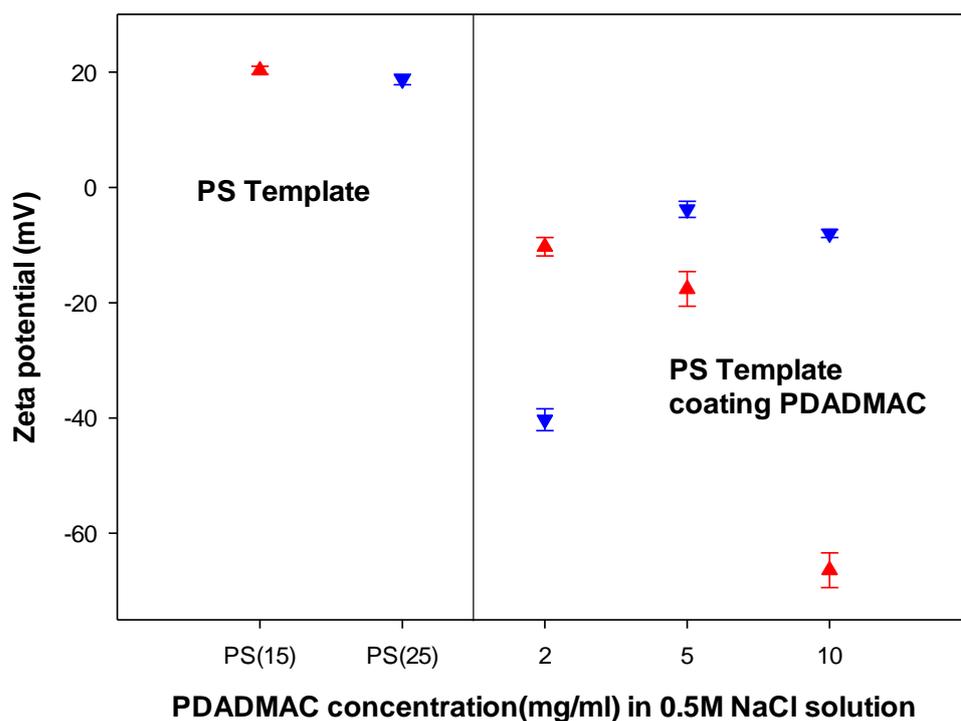


圖3-13 PS模板和PDADMAC/PS粒子的表面電位分析

3-5-4 PDADMAC/PS粒子的FTIR分析

為了做FTIR分析，將PS模板離心後倒掉上層液並乾燥，乾燥後放入研磨鉢中加入適量KBr並均勻混合後進行FTIR分析。結果如圖3-14所示。表3-8為PS的吸收峰文獻值，從FTIR圖中的吸收波峰位置對照文獻值可以確認的確為PS。

將PS(15)模板、PDADMAC(10)/PS(15)粒子、PDADMAC(10)分別與KBr混合後烘乾，乾燥後放入研磨鉢中加入適量KBr並均勻混合進行FTIR分析，結果如圖3-15所示。可以看出PDADMAC(10)/PS(15)粒子在1642、2347和3452 cm^{-1} 有PDADMAC(10)的吸收峰，再對照表3-8的PS文獻值，可以確定PS(15)模板表面有修飾一層PDADMAC(10)。

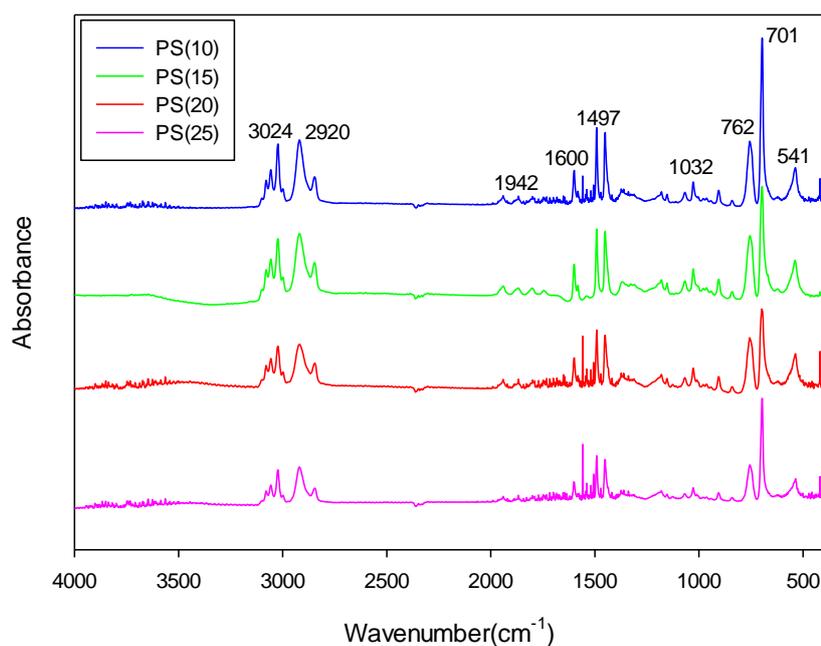


圖3-14 不同PS模板之FTIR圖

表3-8 PS的吸收峰文獻值^[29]

官能基	吸收峰(cm^{-1})
芳香=C-H伸縮振動	3100
烷基C-H伸縮振動	2920
芳香C-H外彎曲振動	1950-1730
芳香-C=C伸縮振動	1600-1410
芳香=C-H平面內 變形振動	1272-996
芳香=C-H平面 變形振動	840, 760
苯基變形振動	701, 541

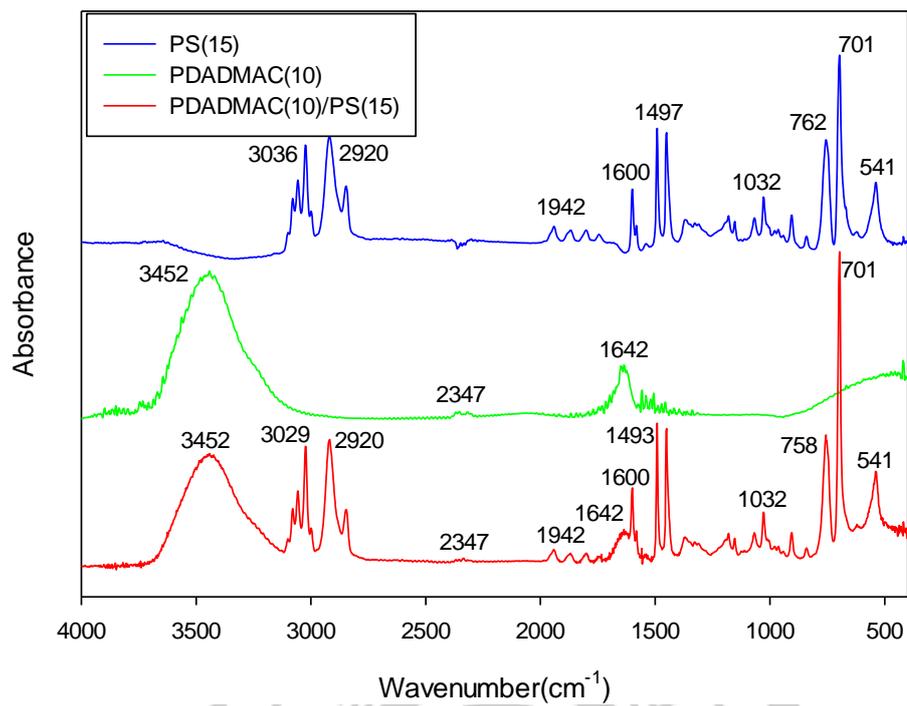


圖3-15 PS(15)、PDADMAC(10)和PDADMAC(10)/PS(15)之FTIR圖



把四種PS模板離心，倒掉上層液後加入PDADMAC使其重新分散後烘乾，加入適量KBr均勻混和後進行FTIR分析，結果如圖3-16所示。從圖3-16中可看出彼此比較並無不同的吸收峰，但是發現在1642、和3429 cm^{-1} 的位置出現了新的吸收峰，這兩個吸收峰應為PDADMAC所造成的，對照文獻值確定PS模板表面修飾了一層PDADMAC。

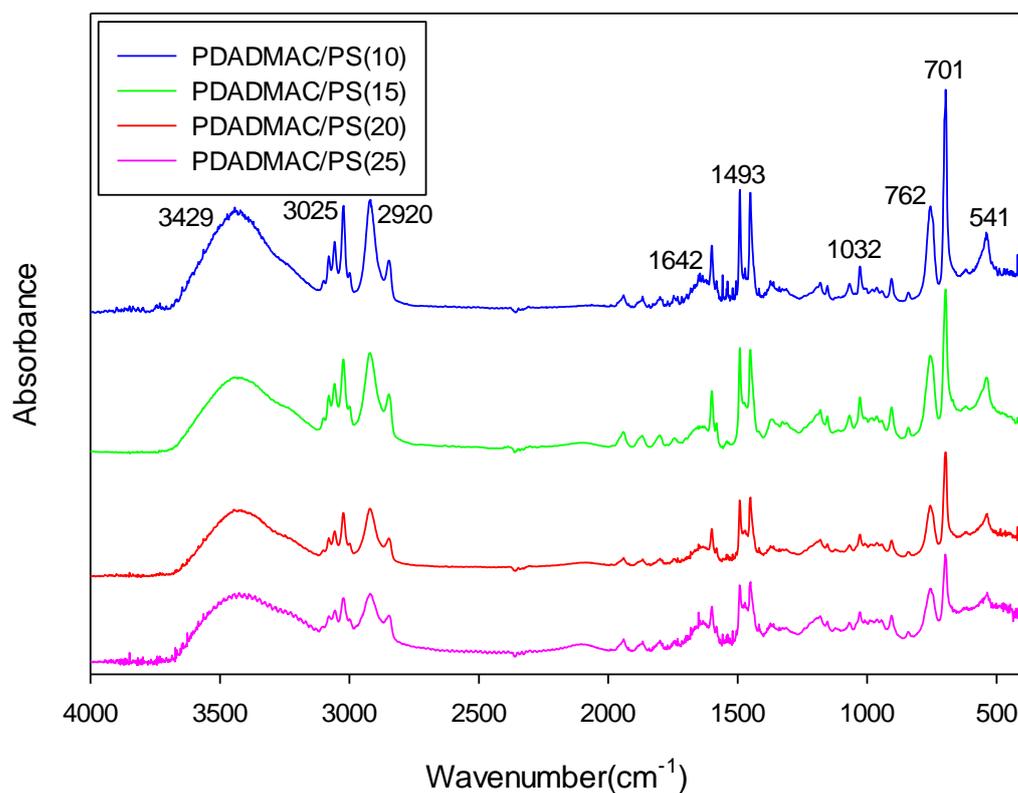


圖3-16 PDADMAC/PS(X)粒子之FTIR圖

X=10, 15, 20, 25

把PS(15)模板分別與未添加NaCl的PDADMAC和有添加NaCl的PDADMAC混合後進行FTIR分析，結果如圖3-17所示。從圖3-17中可以發現在1642、2347、3429 (或3436) cm^{-1} 的位置出現了新的吸收峰，對照前面的實驗結果，確定這三個吸收峰確實為PDADMAC及PDADMAC(10)所造成的。

從圖中發現PDADMAC溶液未添加NaCl時吸收峰的強度和添加NaCl時相比，強度稍微弱了一點。推測可能是NaCl可以在溶液中提供離子強度使得PDADMAC的正負電荷能較順利的接觸到原本不帶電的PS表面，進而造成有強度落差的現象，也多了2347 cm^{-1} 及少了2092 cm^{-1} 的吸收峰。

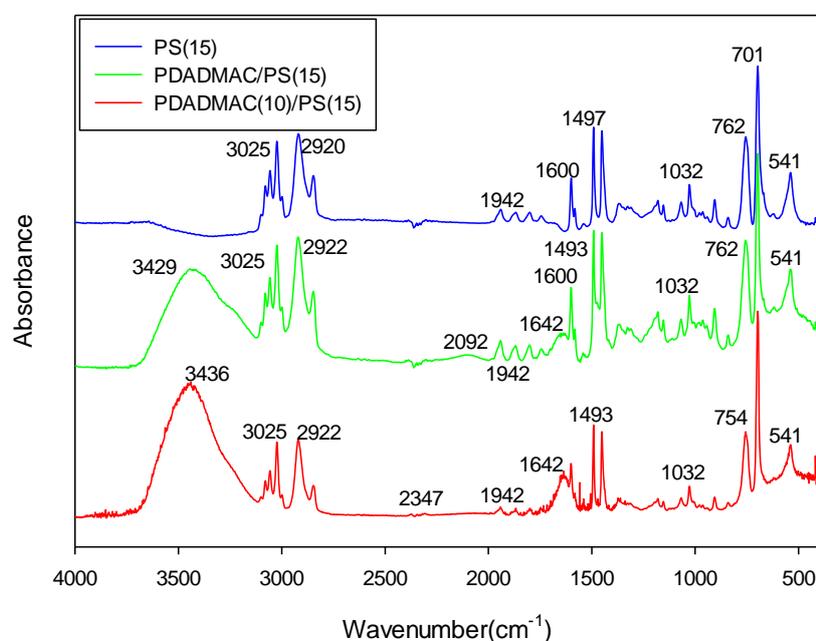


圖3-17 PS(15)、PDADMAC/PS(15)和PDADMAC(10)/PS(15) FTIR圖

為了確定PDADMAC溶液的濃度是否對於測量上有影響，所以把PDADMAC(2)、PDADMAC(10)、PDADMAC(30)溶液和PS(15)模板混合，再進行FTIR分析，比較結果如圖3-18所示。從圖3-18中可發現模板PS(15)隨著PDADMAC溶液濃度的增加，不會產生新的吸收峰，彼此不同的是吸收峰的強弱差別。

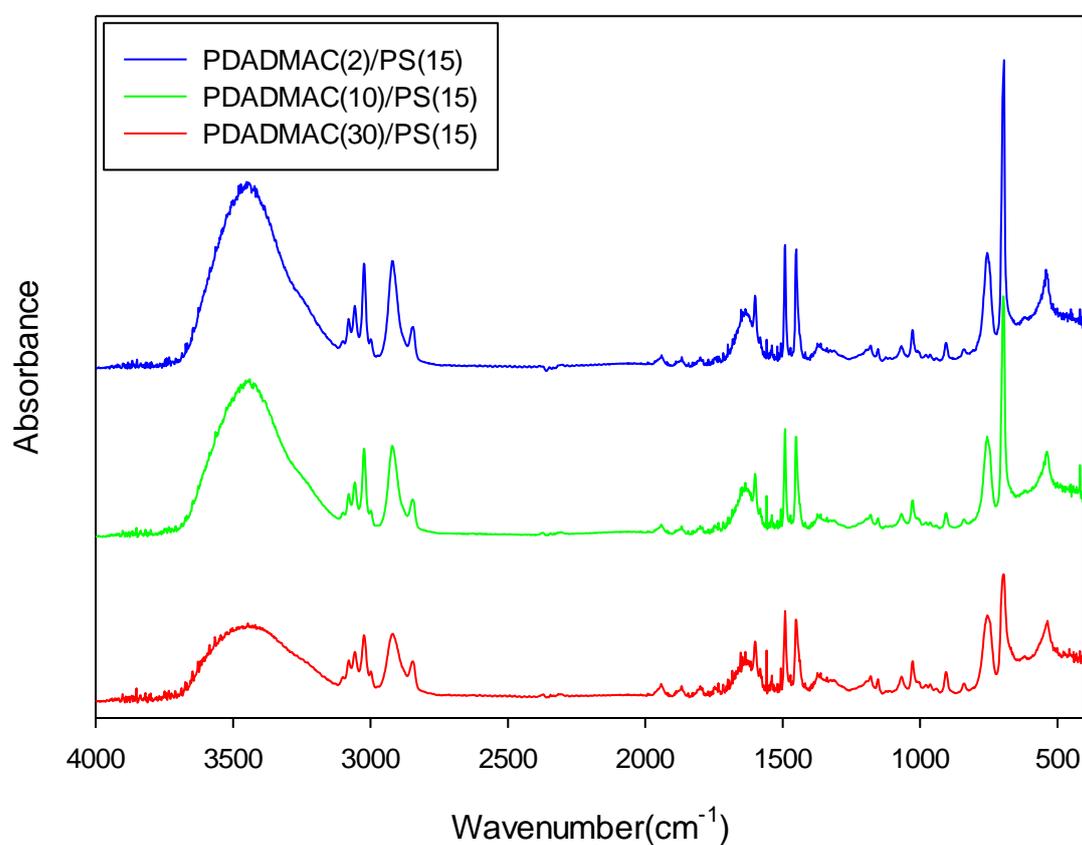


圖3-18 PDADMAC(Y)/PS(15)粒子之FTIR圖

Y=2, 10, 30

為了確定有添加NaCl的PDADMAC溶液是否會對不同粒徑的PS模板有所影響，選用PDADMAC(10)和不同的PS模板合成，其結果如圖3-19所示。從圖中發現固定PDADMAC且選擇不同的PS也沒有新的吸收峰產生，彼此不同的也是吸收峰的強弱差別。

從實驗結果發現，不管是選用不同粒徑的PS模板或是不同濃度的PDADMAC溶液，從FTIR所量測出來的吸收峰彼此都不會有太大的差別，也沒有新的吸收峰產生，顯示出來的都是因為濃度的不同而產生不同強弱的吸收峰。

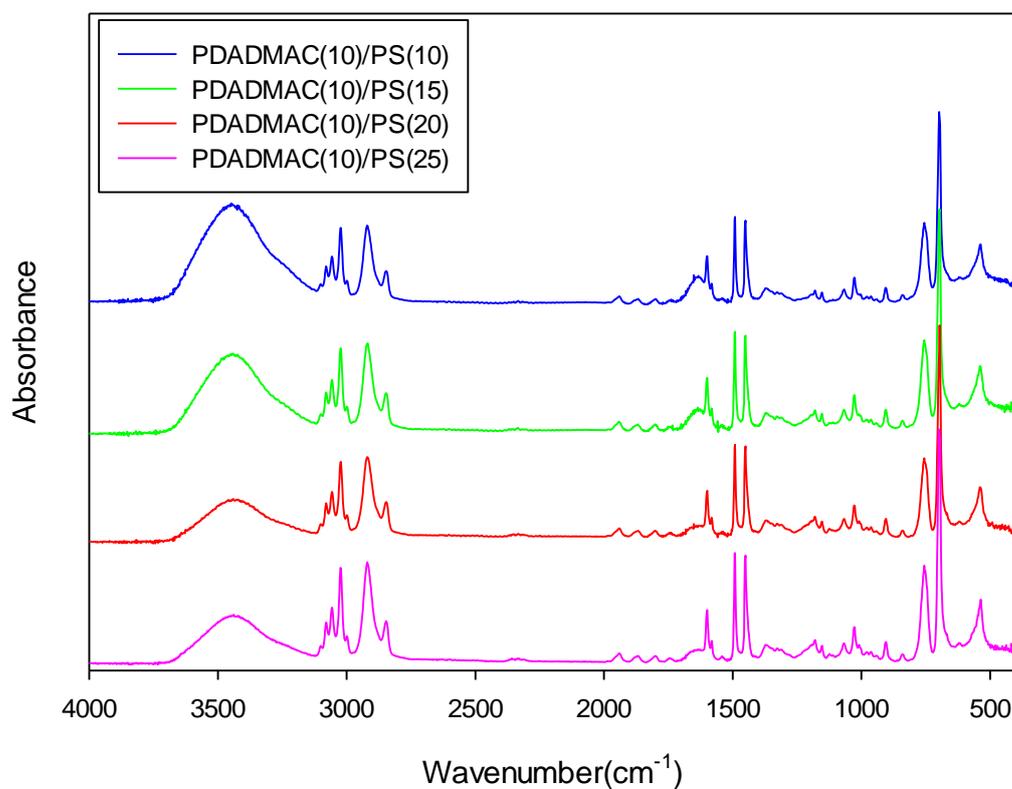


圖3-19 PDADMAC(10)/PS(X)粒子之FTIR圖

X=10, 15, 20, 25

3-6 FePt奈米粒子的製備

3-6-1 實驗步驟

本實驗參考Teruaki Fuchigami 團隊所使用之 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 和 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 的莫耳數劑量為1.1比1作為反應之前驅物，使用四乙二醇(TEG)同時做為溶劑、保護劑和還原劑的功能來製備FePt奈米粒子。

1. 取0.084 mmole的 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 和0.076 mmole的 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 作為前趨物，並加入30 ml四乙二醇，將上述藥品置入三頸圓底瓶內。
2. 將圓盤狀十字攪拌磁石放進三頸圓底瓶內，並開起攪拌裝置，再放置溫度探棒的玻璃管中，置入少許的矽油使液面和反應液的液面同高以幫助加熱時的熱傳導，使溫度的控制可以更精準。
3. 將氬氣通入三頸圓底瓶中，作氣體交換30分鐘，在此做為前驅物混和攪拌的時間並確保反應瓶中呈現絕氧的封閉狀態，並套上氣球，關閉氬氣及真空閥。
4. 開啟冷卻水調整流量。調整完成後開始加熱，將微電腦加熱器設定升溫速率為 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ，加熱至 230°C 並持溫30分鐘。升溫期間可以觀察到約 120°C 時開始溶液會從橘紅色慢慢轉變黑色。表示此時FePt 粒子已經開始漸漸的生成。
5. 反應完電腦會自動關閉加熱源使樣品自然冷卻至室溫。瓶內溶液冷卻至室溫，才可將氣球及冷卻水移除，此時整個製程即完成。

3-6-2 PDADMAC/FePt奈米粒子的SEM分析

把合成後的FePt奈米粒子離心後，用乙醇清洗5次再使其重新分散，圖3-20為FePt奈米粒子的樣貌，圖3-21為將其粒子離心後倒掉上層液加入乙醇之樣貌。並將FePt粒子滴到銅網上後放入真空烘箱乾燥，以SEM觀察其形貌，結果如圖3-22所示。

從圖3-22中顯示，用此種劑量之 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 和 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 所合成出的FePt奈米粒子的粒徑範圍約為60至120 nm左右，粒子粒徑很明顯的比PS粒子小的很多，粒子與粒子間也有聚集的現象，且粒子在乙醇中只能穩定分散數分鐘，也不是單分散結構之粒子狀態。

把合成好的FePt奈米粒子離心完後，用乙醇清洗5次加到PDADMAC(10)溶液中，再滴到銅網上進行SEM分析，結果如圖3-23所示。從圖3-23可看出PDADMAC(10)/FePt粒子的粒徑較大，和FePt粒子相比大了數倍以上，粒子尺寸大小也不平均，由此推論PDADMAC(10)確實有接於FePt粒子上。

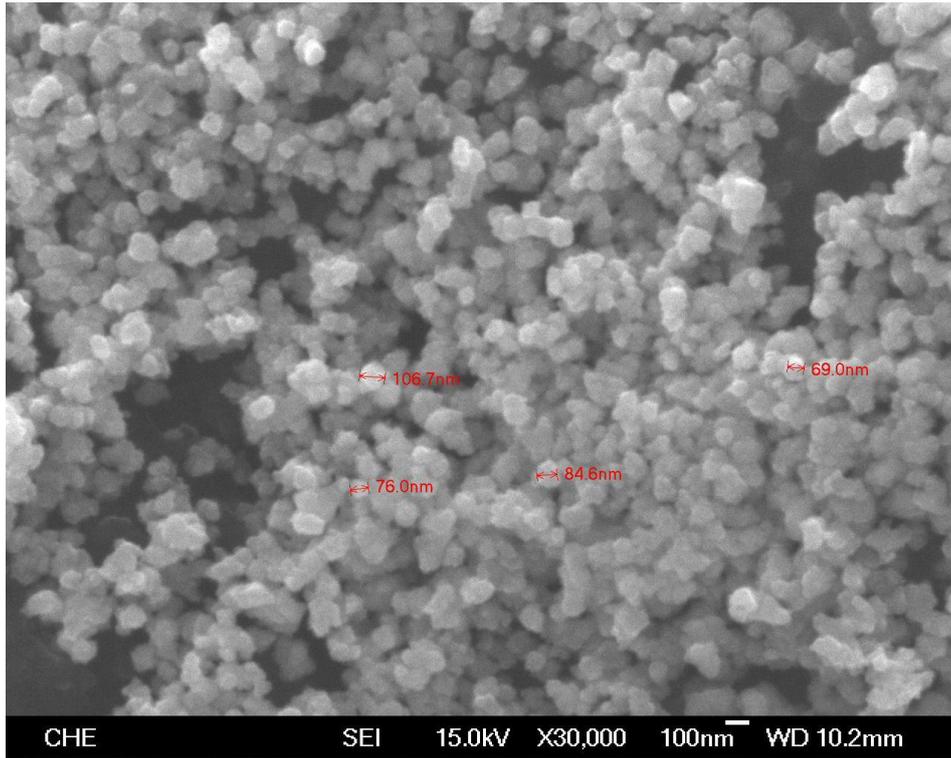


圖3-20 FePt奈米粒子



圖3-21 FePt粒子乙醇清洗後加入PDADMAC(10)之樣貌

(a)



(b)

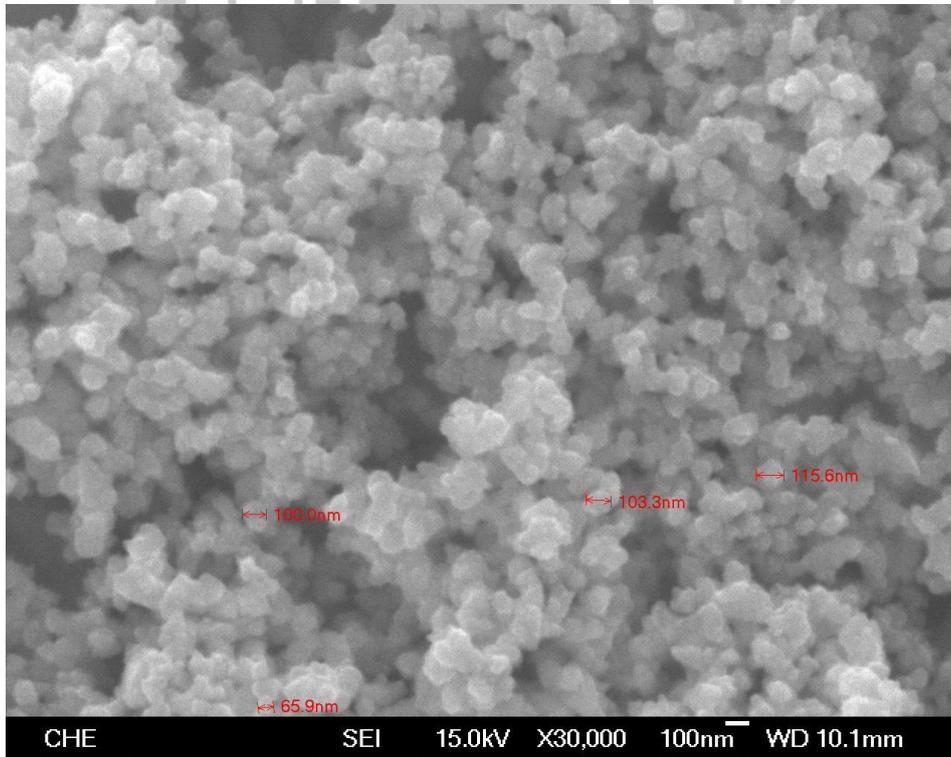


圖3-22 FePt奈米粒子之SEM圖

(a)和(b)為銅網上不同位置之SEM圖 放大倍率為30000倍

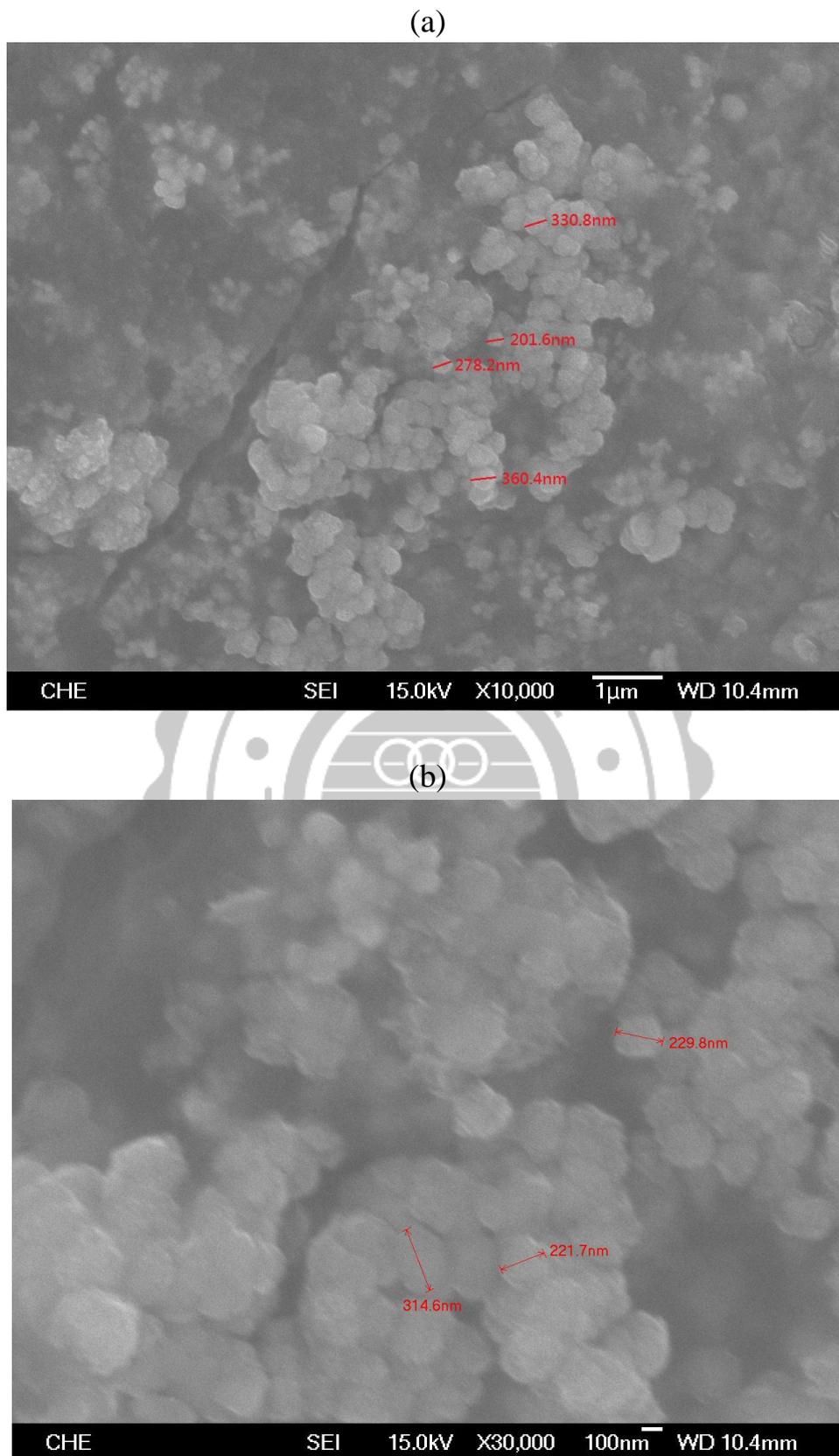


圖3-23 PDADM(10)/FePt奈米粒子之SEM圖

(a)放大倍率為10000倍；(b)放大倍率為30000倍

3-6-3 PDADMAC/FePt奈米粒子的表面電位分析

把合成好的FePt奈米粒子稀釋約10倍後，加入以0.01M NaOH將pH調整至9的PDADMAC溶液中，以粒徑/電位分析儀來分析其粒子表面電位。把FePt粒子分別和三種不同濃度的PDADMAC溶液混合來測量表面電位，分析結果如圖3-24所示，粒子的表面電位從26.7降到小於15的數值，由此表面電位的變化可以說明FePt粒子的表面確實修飾了一層PDADMAC溶液。

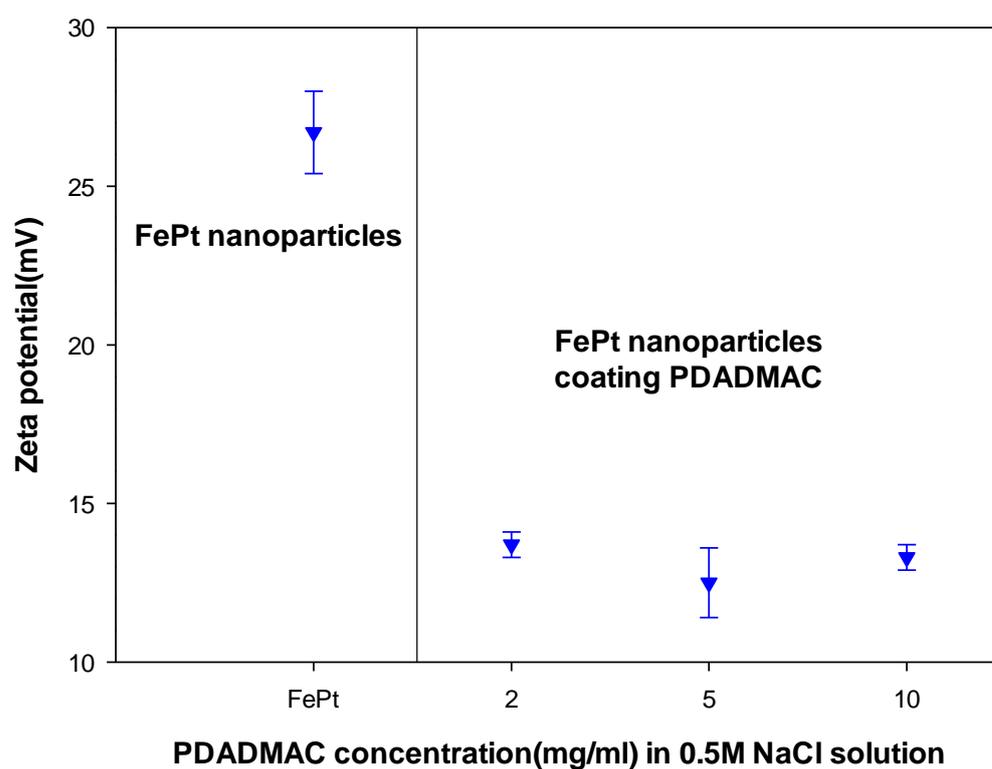


圖3-24 FePt粒子和PDADMAC(Y)/FePt粒子的表面電位分析
Y=2, 5, 10

從圖3-23可看出PDADMAC(Y)/FePt粒子的表面電位比FePt粒子的表面電位來的低，但彼此間比較沒有明顯差異。因此我們把更多不同濃度的PDADMAC溶液和FePt粒子合成，再以粒徑/電位分析儀來測量其表面電位，結果如圖3-25所示。圖3-25顯示出當和PDADMAC(60)溶液混合時FePt粒子表面電位會有明顯的提高，和其他濃度的PDADMAC溶液相比有明顯的差距，且在全部濃度的趨勢上呈現了最大值，因此把濃度為PDADMAC(60)溶液作為之後實驗的固定條件。

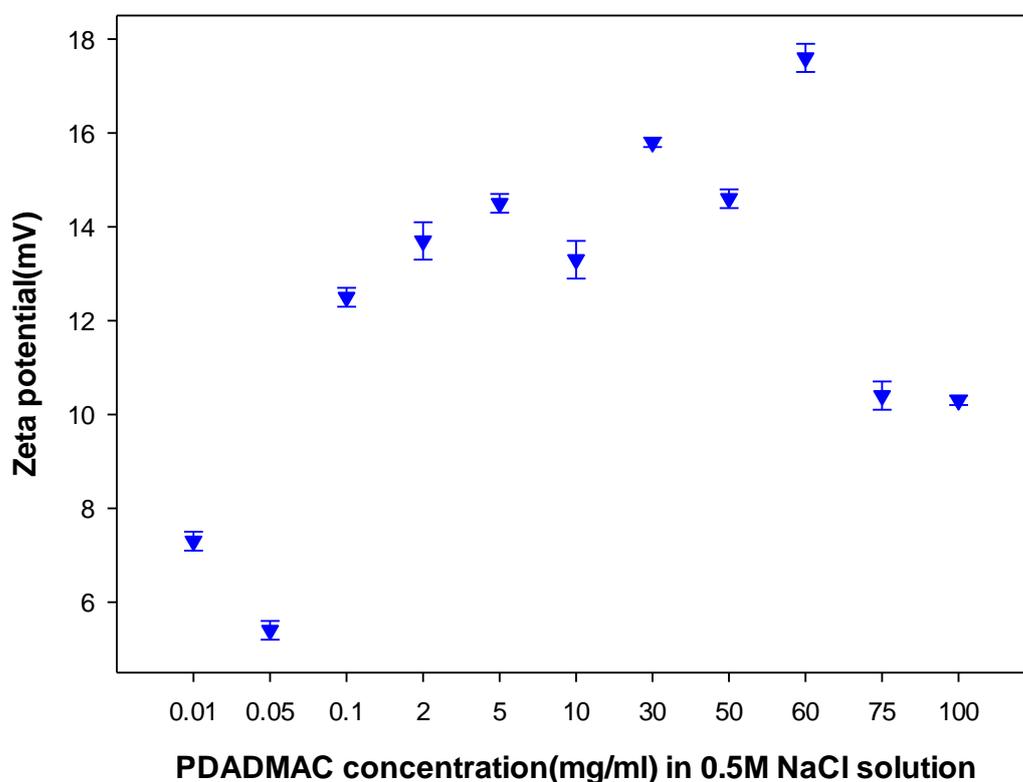


圖3-25 PDADMAC(Y)/FePt粒子的表面電位分析

Y=0.01, 0.05, 0.1, 2, 5, 10, 30, 50, 60, 75, 100

3-6-4 PDADMAC/FePt奈米粒子的FTIR分析

將合成好的FePt粒子以乙醇清洗5次後，放入烘箱中烘乾，另一組清洗後再加入PDADMAC(60)溶液使FePt粒子重新分散在溶液中再放入烘箱中乾燥。將乾燥後的粒子放入研磨鉢中加入適量KBr並均勻混合後進行FTIR分析，結果如圖3-26所示。

從圖3-26中看到FePt有幾個吸收峰，分別為1067、1326、1417、1596、2328和2869 cm^{-1} ，而在PDADMAC(60)/FePt粒子在1044、1470、2354、2869 cm^{-1} 上也有FePt的吸收峰。但根據文獻指出，FePt 本身應不具有能被FTIR 偵測到的官能基存在，故推測所有的吸收峰皆為TEG鍵結在FePt粒子上所造成的結果^[30]。

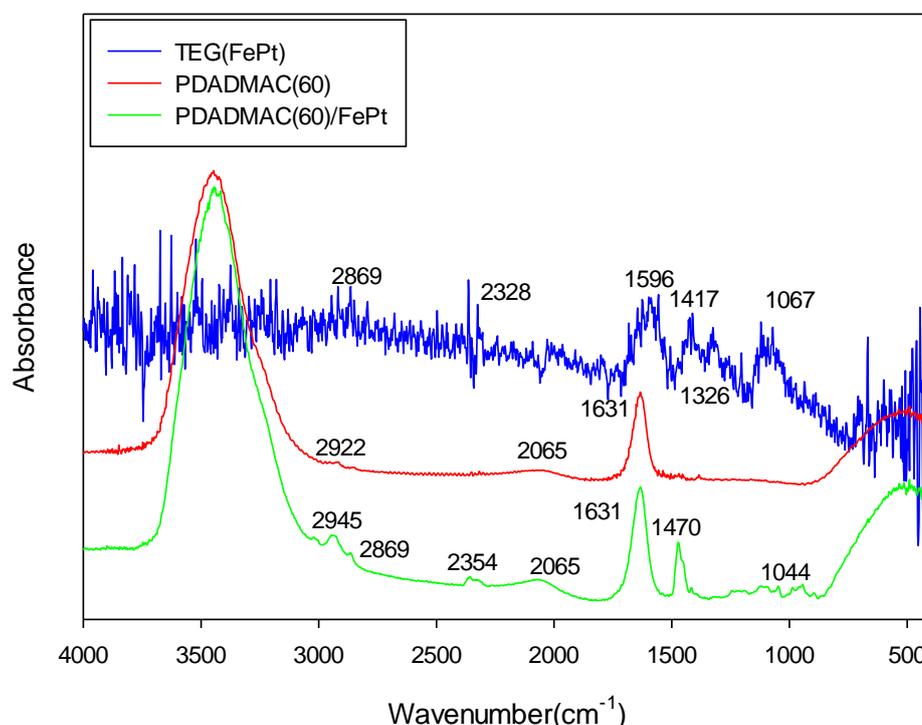


圖3-26 FePt、PDADMAC(60)、PDADMAC(60)/FePt粒子之FTIR圖

3-7 FePt/PDADMAC/PS粒子的合成

從前面所製備的PADAMAC/PS和PDADMAC/FePt粒子，藉由粒徑分析儀、FTIR、SEM所測量出的數據比較，皆和原本的PS、FePt粒子結果有所不同。最後步驟將先製備出FePt奈米粒子，再根據前面實驗的結果，用乙醇清洗5次後使其粒子重新分散在PADAMAC(60)溶液中，製備PDADMAC(60)/FePt粒子。並將PS模板以去離子水離心清洗5次後倒掉上層液，吸取下層膠體粒子加入PDADMAC(60)/FePt粒子中，用超音波震盪機使粒子徹底均勻混合，完成FePt/PDADMAC(60)/PS(X)粒子的製備，再藉由粒徑分析儀、FTIR、SEM的量測得到粒子的性質。

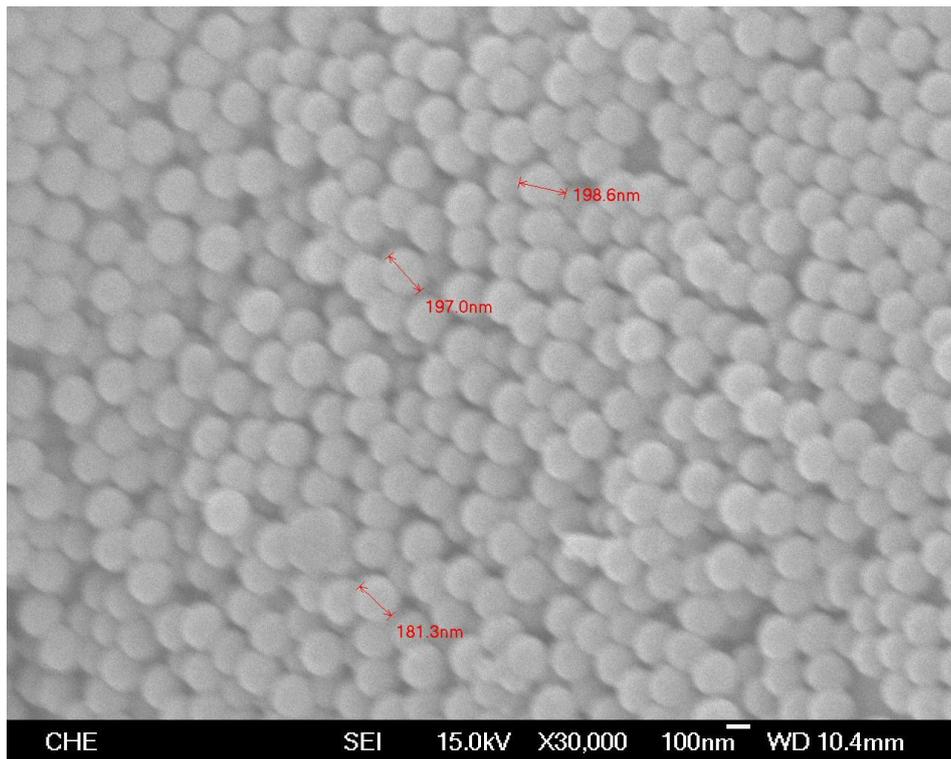


3-7-1 FePt/PDADMAC/PS粒子的SEM分析

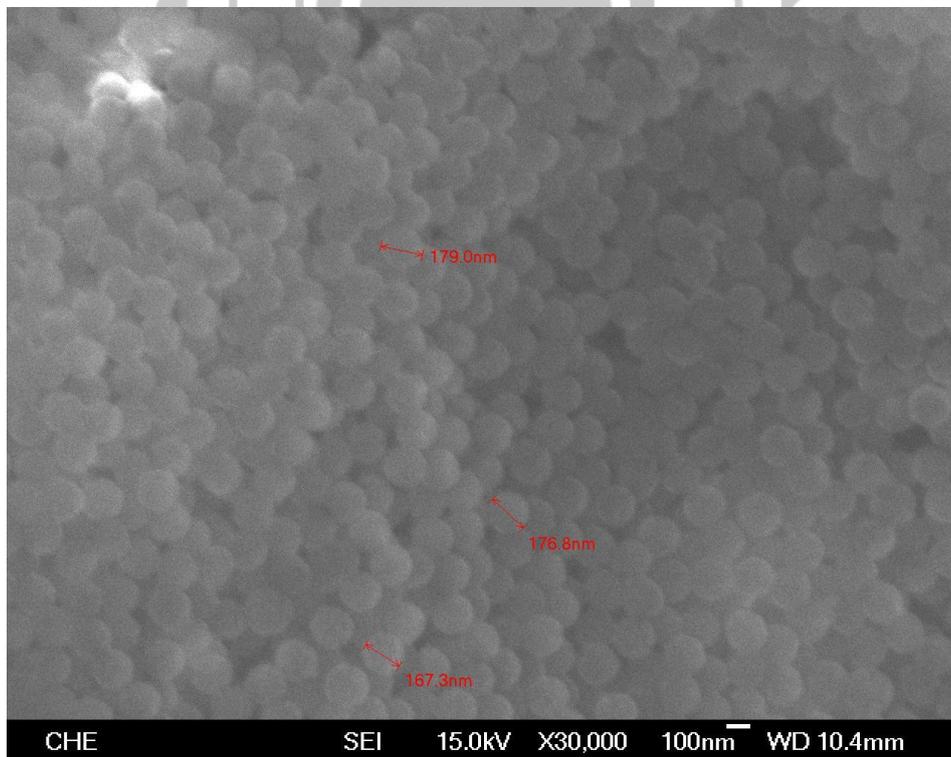
把製備好的FePt/PDADMAC(60)/PS(X)粒子以PDADMAC(60)溶液稀釋後，用超音波震盪機使樣品均勻分散，再滴到銅網上，放進烘箱烘乾後進行SEM分析，結果如圖3-27所示。

因為NaSS莫耳比的增加，所合成出的PS模板尺寸逐漸縮小。經由PDADMAC(60)溶液與PS模板和FePt相連結，合成出的FePt/PDADMAC(60)/PS粒子粒徑也是逐漸縮小。透過EDS分析都確認粒子中皆含有Fe成分，故能確定PS模板上有連接FePt粒子。FePt/PDADMAC(60)/PS粒子在PDADMAC(60)溶液中只能穩定分散數分鐘，之後會慢慢沉澱，圖中也顯示合成出的粒子並非單分散結構，這表示合成條件還有很大的改善空間。

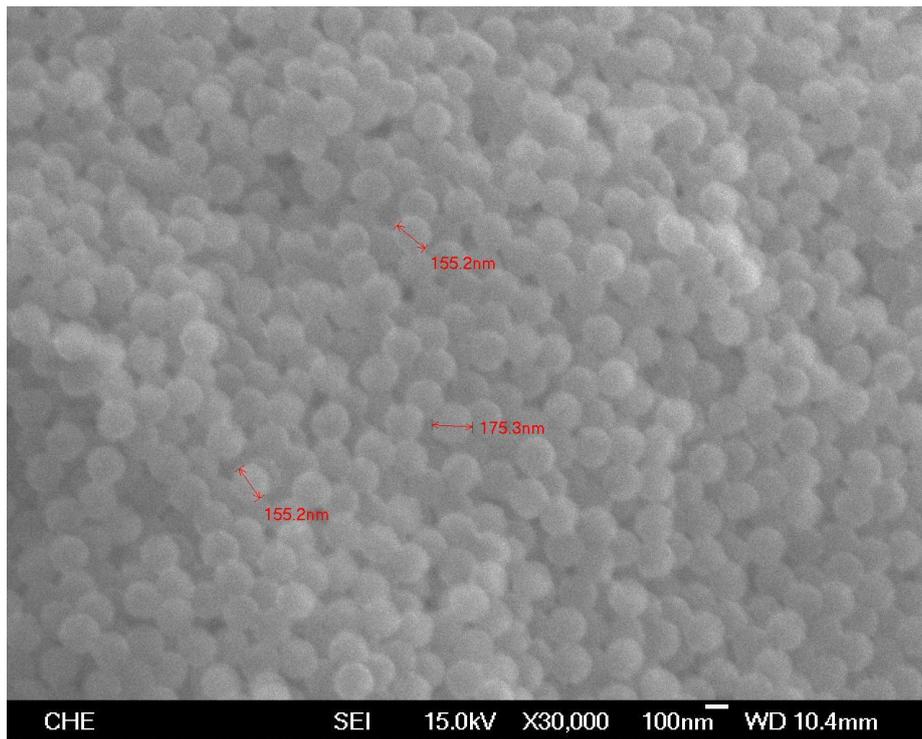
(a) FePt/PDADMAC(60)/PS(10)



(b) FePt/PDADMAC(60)/PS(15)



(c) FePt/PDADMAC(60)/PS(20)



(d) FePt/PDADMAC(60)/PS(25)

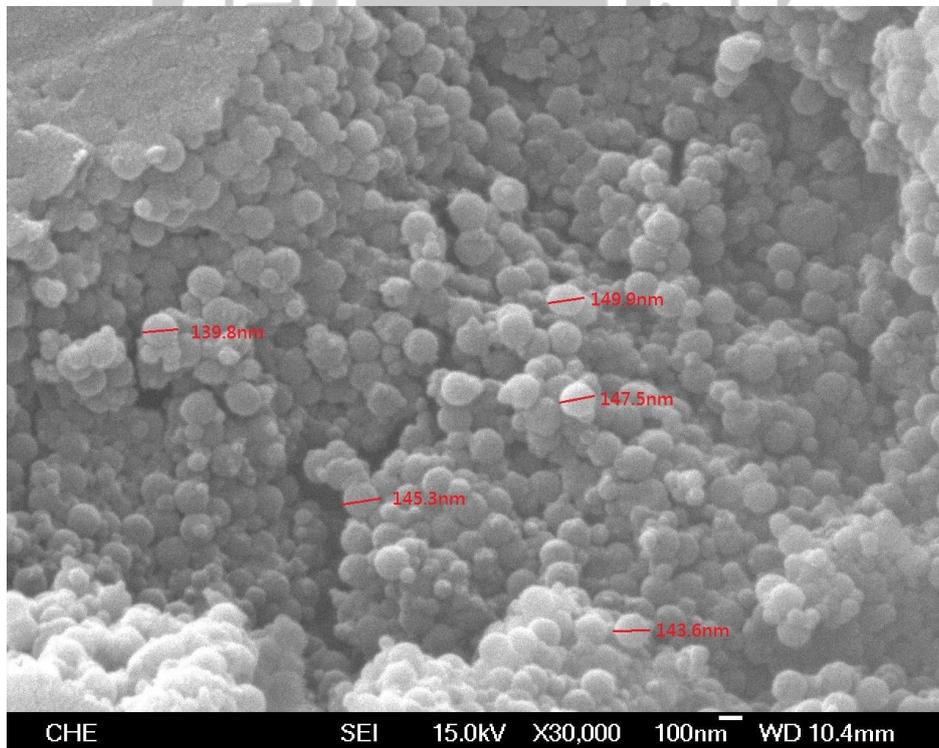


圖3-27 FePt/PDADMAC(60)/PS(X)粒子之SEM圖

X=10, 15, 20, 25

3-7-2 FePt/PDADMAC/PS粒子的表面電位分析

把製備好的FePt/PDADMAC(Y)/PS粒子用PDADMAC(Y)溶液稀釋後(Y=10, 60, 100)，以粒徑/電位分析儀來分析粒子表面電位。為了比較粒子稀釋混合前後電位的差別，分別放上PDADMAC(Y)/PS粒子與和FePt混合之電位結果，如圖3-28和圖3-29所示。

從圖3-28中發現當PS粒子和PDADMAC(Y)連接後其電位皆落在負值，而圖3-29顯示當PDADMAC(Y)/PS粒子和FePt混合後，電位有明顯的變化，把圖3-28和圖3-29的電位比較整理如表3-10所示。結果顯示在和PDADMAC(60)溶液相混合時改變的電位最多，根據電位上升的結果可以推論PDADMAC(X)/PS粒子外層確實連接了FePt粒子。

從圖3-28和圖3-29中也可以看出PDADMAC(Y)/PS(15)粒子和FePt/PDADMAC(Y)/PS(15)粒子隨著PDADMAC溶液濃度的增加而降低；PDADMAC(Y)/PS(25)粒子和FePt/PDADMAC(Y)/PS(25)粒子隨著PDADMAC溶液濃度的增加而增加。電位的改變可能和各粒子的狀況及PDADMAC溶液離子間造成的影響有關。

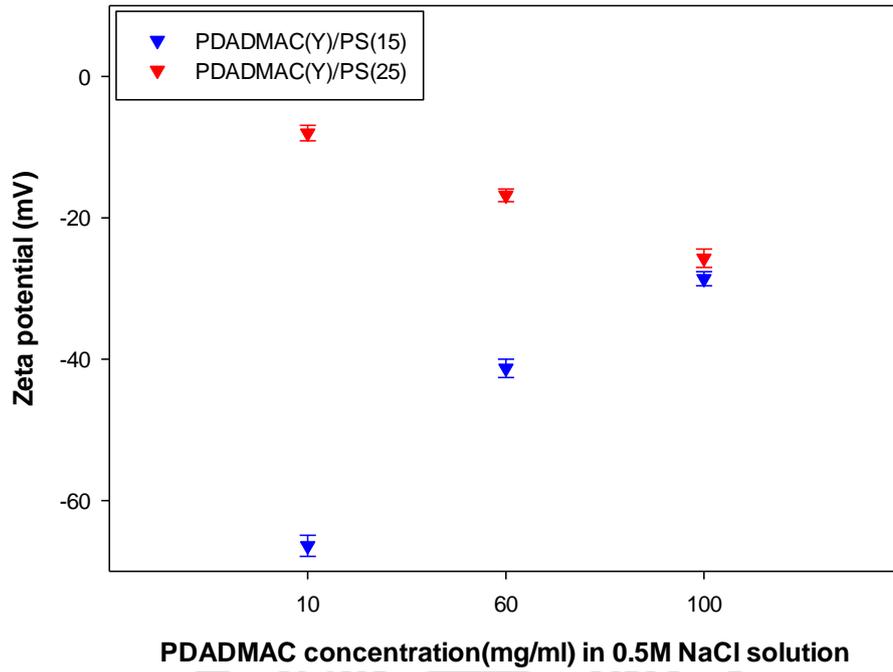


圖3-28 PDADMAC(Y)/PS粒子表面電位分析
Y=10, 60, 100

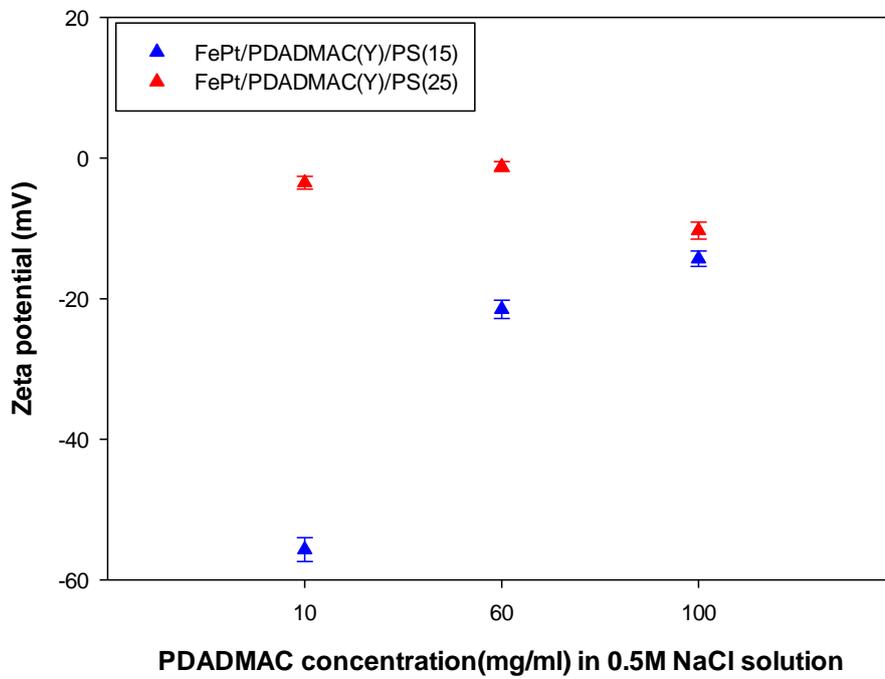
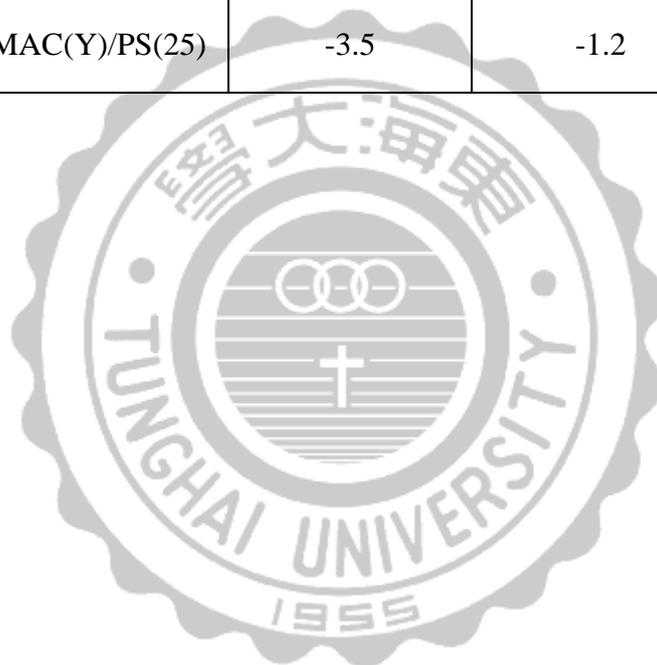


圖3-29 FePt/PDADMAC(Y)/PS粒子表面電位分析
Y=10, 60, 100

表3-9 PDADMAC(Y)/PS粒子與FePt/PDADMAC(Y)/PS粒子電位分

析結果比較

模板	PDADMAC溶液	PDADMAC(10)	PDADMAC(60)	PDADMAC(100)
PS(15)	PDADMAC(Y)/PS(15)	-66	-41.3	-28.6
	FePt/PDADMAC(Y)/PS(15)	-55.7	-21.5	-14.3
PS(25)	PDADMAC(Y)/PS(25)	-8	-16.8	-25.7
	FePt/PDADMAC(Y)/PS(25)	-3.5	-1.2	-10.3



3-7-3 FePt/PDADMAC/PS粒子的FTIR分析

以模板 PS(15)、PDADMAC(60)溶液和 FePt 來合成 FePt/PDADMAC(60)/PS(15)粒子，將合成好的粒子用超音波震盪機使其充分均勻分散後，放進烘箱裡乾燥，將乾燥後的粒子放入研磨鉢中加入適量KBr並均勻混合後進行FTIR分析，結果如圖3-30所示。

把此次實驗結果與前面實驗結果對照，發現合成出的 FePt/PDADMAC(60)/PS(15)粒子皆有PS(15)模板、PDADMAC(60)及 FePt的吸收峰訊號，因此可以推斷PS(15)模板外層有修飾一層PDADMAC(60)溶液形成PDADMAC(60)/PS(15)粒子，而粒子外又接上一層FePt粒子，完成FePt/PDADMAC/PS粒子的製備。

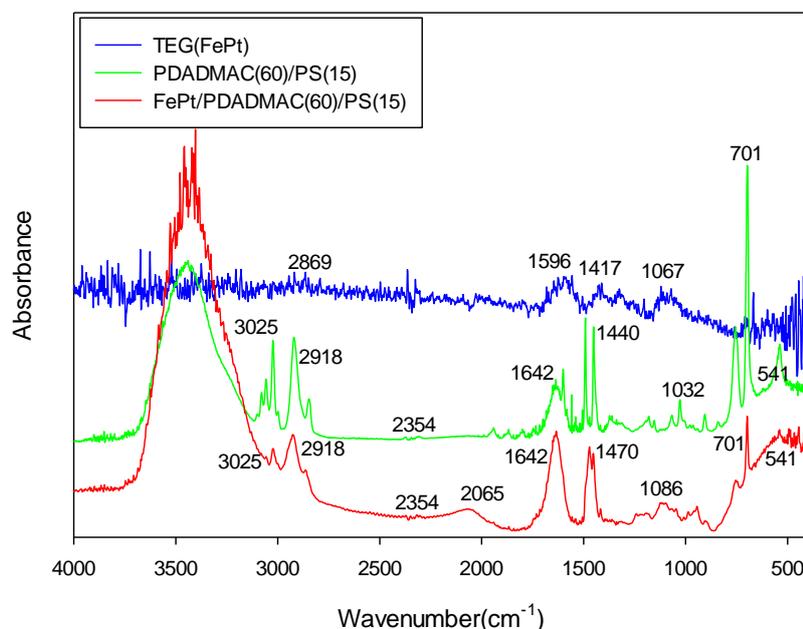


圖3-30 FePt、PDADMAC(60)/PS(15)、FePt/PDADMAC(60)/PS(15)

粒子之FTIR圖

第四章 結論

1. 成功的以化學合成法合成出 PS 模板，改變苯乙烯磺酸鈉(NaSS)的莫耳比，可以改變 PS 模板的粒徑大小，粒徑尺寸會隨著 NaSS 的莫耳比增加而減少。
2. 將 PDADMAC 溶液的 pH 值調整至 9 後，可成功的將 PDADMAC 修飾至全部的 PS 模板表面，製備成 PDADMAC/PS 奈米粒子。
3. 成功的合成出 FePt 奈米粒子，但是粒子尺寸卻不均勻，也不是單分散結構，推測可能是反應的加熱條件帶來的影響，在製備粒子的操作及條件上有很大的改善空間。
4. 由表面電位分析結果證實，當 PDADMAC(Y)成功修飾到 PS 模板上及 FePt 粒子表面形成 PDADMAC(Y)/PS 及 PDADMAC(Y)/FePt 粒子，所測得的電位皆會改變。而合成出 FePt/PDADMAC(60)/PS 粒子過程所可測得電位的改變，所以可以推論 FePt 粒子確實連接於已修飾 PDADMAC 的 PS 模板表面上。
5. 在進行 FePt/PDADMAC/PS 粒子的 FTIR 結果發現，不會因為 PS 模板粒徑的不同或是 PDADMAC 溶液濃度的不同而合成出有不同吸收峰訊號的 PDADMAC(Y)/PS(X)粒子，差別只在於吸收峰的強弱不同。
6. 根據 FTIR 所量測到的吸收峰結果，發現 PDADMAC(60)溶液確

實有修飾在 PS 模板上，且 FePt 也有接在 PDADMAC(60)/PS 粒子上，確實合成出 FePt/PDADMAC(60)/PS 粒子。

7. 成功的合成出不同粒徑大小的 FePt/PDADMAC/PS 粒子，粒子尺寸也隨著 PS 模板縮小而縮小。



第五章 參考文獻

1. 何建新，「FePt 奈米微粒之製備與自組裝特性研究」，國立清華大學材料科學工程研究所，碩士論文，2004。
2. 王正文，「FePt 和核殼式FePt@Au 奈米粒子的製備及性質探討與生醫上之應用」，私立東海大學化學工程研究所，碩士論文，2007。
3. J. Wang, K. P. Loh, Y. L. Zhong, M. Lin, J. Ding, and Y. L. Foo, “Bifunctional FePt Core-Shell and Hollow Spheres: Sonochemical Preparation and Self-Assembly”, *Chem. Matter.*, **19**, 2566-2572, 2007.
4. S. Bae and S. W. Lee, “Applications of NiFe₂O₄ nanoparticles for a hyperthermia agent in biomedicine”, *Appl. Phys. Letters*, **89**, 252503, 2006.
5. W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, Davidmann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. Mcconnell, D. G. Nishimura, and H. Dai, “FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents”, *Nature Materials*, **5**, 971-976, 2006.
6. 李昆峰、高肇鴻、陳靜誼、趙啟民、卓慧如、林玉娟、「磁性奈米粒子於生醫領域之應用」，科儀新知，第28卷，第1期，61-69，2006。
7. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine”, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **36**, R167-R181, 2003.
8. 周志謂，「神奇的奈米煉丹術」，科學發展，第431期，16-22，

- 2008。
9. R. E. Rosensweig, "Heating magnetic fluid with alternating magnetic field", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **252**, 370-374, 2002.
 10. 呂宗昕, 「圖解奈米科技與光觸媒」, 商周出版社, 2003。
 11. 蔣伯頡, 「利用化學還原法製備生醫應用的FePt奈米粒子」, 私立東海大學化學工程研究所, 碩士論文, 2006。
 12. 郭清癸、黃俊傑、牟中原, 「金屬奈米粒子的製造」, 物理雙月刊, 第23卷, 第6期, 2001。
 13. S. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray, B. D. Terris, "Controlled Synthesis and Assembly of FePt nanoparticles", *J. Phy. Chem. B*, **107**, 5419-5425, 2003。
 14. S. Sun, "Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles", *Adv. Mater.*, **18**, 393-403, 2006.
 15. NAR Labs 國家實驗研究院, 「奈米球模板技術」, 2006。
 16. S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, "Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices", *Science*, **287**, 1989-1992, 2000.
 17. B. Stahl, J. Ellrich, R. Theissmann, M. Ghafari, S. Bhattacharya, H. Hahn, N. S. Gajbhiye, D. Kramer, "Electronic properties of 4-nm FePt particles", *Phy. Rev. B*, **67**, 014422, 2003.
 18. K. E. Elkins, T. S. Vedantam, J. P. Liu, H. Zeng, S. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, "Ultrafine FePt Nanoparticles Prepared by the Chemical Reduction Method", *Nano Lett.*, **3**, 1647-1649, 2003.
 19. B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. Hobo, N. Chinnasamy, K. Shinoda, K.

- Tohji, D. D. J. Djayaprawira, M. Tsunoda and M. Takahashi, Jpn. J., “Direct Synthesis of fct-FePt Nanoparticles by Chemical Route”, *Appl. Phys.*, **42**, L350-L352, 2003.
20. P. Gibot, E. Tronc, C. Chanéac, J. P. Jolivet, D. Fiorani, A. M. Testa, “(Co,Fe)Pt nanoparticles by aqueous route ; self-assembling, thermal and magnetic properties”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **555**, 290-291, 2005.
21. M. Delalande, P. R. Marcoux, P. Reiss and Y. Samson, “Core–shell structure of chemically synthesized FePt nanoparticles: a comparative study”, *J. Mater. Chem.*, **17**, 1579-1588, 2007.
22. M. P. Morales, M. F. Bedard, Alejandro G. Roca, Patricia de la Presa, Antonio Hernando, Feng Zhang, Marco Zanella, Abbasi Azhar Zahoor, Gleb B. Sukhorukov, Loretta L. del Mercato and Wolfgang J. Parak, “Relaxation times of colloidal iron platinum in polymer matrixes”, *J. Mater. Chem.*, **19**, 6381–6386, 2009.
23. T. Fuchigami, R. Kawamura, Y. Kitamoto, M. Nakagawa, and Y. Namiki, “Ferromagnetic FePt-Nanoparticles/Polycation Hybrid Capsules Designed for a Magnetically Guided Drug Delivery System”, *Langmuir*, **27**, 2923-2928, 2011.
24. T. Fuchigami, R. Kawamura, Y. Kitamoto, M. Nakagawa, Y. Namiki, “A magnetically guided anti-cancer drug delivery system using porous FePt capsules”, *Biomaterials*, **33**, 1682-1687, 2012.
25. F. Caruso, “Hollow Inorganic Capsules via Colloid-Templated Layer-by-Layer Electrostatic Assembly”, *Top. Curr. Chem.*, **227**, 145-168, 2003.
26. G.B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, H. Möhwald, “Layer-by-layer self assembly of polyelectrolytes on colloidal particles”, *Colloids Surf. A: Physicochemical Engineering Aspects*, **137**, 253-266, 1998.
27. E. Donath, G.B. Sukhorukov, F. Caruso, S.A. Davis, H.

- Möhwald, “Novel hollow polymer shells by colloid-templated assembly of polyelectrolytes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2201-2205, 1998.
28. F. Caruso, E. Donath, H. Möhwald, “Influence of polyelectrolyte multilayer coatings on Forster resonance energy transfer between 6-carboxyfluorescein and rhodamine B-labeled particles in aqueous solution”, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2011-2016, 1998.
29. Liang Li, Renzhi Ma, Nobuo Iyi, Yasuo Ebina, Kazunori Takada and Takayoshi Sasaki, “Hollow Nanoshell of Layered Double Hydroxide”, *Chem. Commun.*, **29**, 3125-3127, 2006.
30. 吳東錡，「FePt/PDADMAC/SiO₂ 磁性奈米粒子的製備」，私立東海大學化學工程與材料工程研究所，碩士論文，2012。

