

東海大學化學研究所

碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

介觀二氧化矽薄膜中製備高密度金奈米
粒子應用於表面增強拉曼光譜

Surface Enhanced Raman Scattering Substrates Formed by
Ultrahigh Number Density Gold Nanoparticles Confined in
Mesostructured Silica Films

研究生：鄭澆勤 撰

中華民國 102 年 7 月

致謝

碩士二年，寫起來那麼輕鬆，過程卻又那麼沉重。從懵懵懂懂不知人生目標為何物的大學生，經過二年實驗淬煉中漸漸找到研究興趣。無奈，歲月不待人，下一站的旅程終要啟程。

這段日子，最要感謝的就是我的指導教授 賴英煌博士，老師悉心的指導，不時的討論並指點我正確的方向，讓我在這段日子中獲益良多，並在做人處事的方面更深深的影響著我。另外，感謝百忙之中前來擔任口試委員的鄭有舜博士及林宗吾教授，經過您們的指導與建議，使得本篇論文架構更完整嚴謹。

兩年的日子裡，實驗室的學長校偉與同梯聖翰(彌補他不能當兵之憾)，在實驗與論文寫作上的指導與建議，感謝郭寶與立平幫忙處理實驗室的事務，感謝專題生承凭、鈺棠對於實驗上的幫忙，助你們推上理想的學校，沒推上的話.....，我想實驗室很樂意收留你們的，窩哈哈哈哈哈，那太好啦。感謝奕州定時的晚餐呼喚，讓我們都不會餓肚子做實驗。感謝大帥在我實驗不順時的陪伴及鼓勵，助你在英國研究能順利啦。

最後，要感謝我的父母與兄妹，有您們在背後的支持與鼓勵，是我能夠堅持下去的動力。如果這本論文所代表的是一份榮耀，願這份榮耀能與您們分享。

中文摘要

本研究選用 C₁₈TAB 為界面活性劑，成長具介觀結構的二氧化矽薄膜，並運用光催化法於介觀結構中擔載金奈米粒子，創造高密度的熱點，最後將此功能性材料應用於 4-MBA 的 SERS 量測。

由小角度 X-ray 散射及穿透式電子顯微鏡的結果，顯示此二氧化矽薄膜為二維六角晶形結構 (2D hexagonal)；利用紫外-可見光 (UV-vis) 吸收光譜量測，觀察於 545 nm 表面電漿共振吸收峰的增長，確認金奈米粒子形成；透過熱重分析 (TGA) 數據估算金奈米粒子於光催化薄膜 PMS 中重量比為 74.4%；穿透式電子顯微鏡影像顯示金奈米粒子緊密堆積於薄膜通道中，且均勻分佈於薄膜內。

以 4-MBA 當作 SERS 的標定分子，當界面活性劑為短碳鏈 (C₁₆TAB) 時，可偵測之 4-MBA 濃度達 1.0×10^{-6} M，增顯係數為 6.9×10^4 ；若改變界面活性劑碳鏈長度 (C₁₈TAB)，最低偵測極限則可達 1.0×10^{-8} M，增顯係數為 2.7×10^7 。本研究證實，隨著界面活性劑碳鏈增長，有效提升 SERS 的偵測靈敏度。

Abstract

In this study, we demonstrated that gold nanoparticles (NPs) can be directed and reduced along the pre-embedded polyoxometalates (photocatalytic agents) on the channel surfaces of a cationic-surfactant-silica template, thereby, forming highly interconnected metal NPs of uniform particle size in the 2D hexagonally packed SiO₂ channels. In addition, we will study hot-spot effect at the junctions between NPs, give rise to large enhancement that enable surface enhanced Raman scattering (SERS) detection at small amount target molecular (4-MBA).

The results of small angle X-ray scattering (SAXS) and transmission electron microscopy (TEM) indicate that the mesostructure of as-synthesized silica thin films are 2D-hexagonal. The 545 nm surface plasmon resonance increasing during photocatalytical reduction confirms the formation of gold NPs. The weight ratio estimated from thermogravimetric analysis (TGA) is 74.4% with gold NPs. TEM images show the gold NPs which closely packing and uniformly in mesostructure.

In SERS measurement, we used hybrid films to enhance the intensity of 4-MBA, when the surfactant with short carbon chain (C₁₆TAB), the 4-MBA detect concentrations could up to 1.0×10^{-6} M. The enhancement factor is 6.9×10^4 . We selected longer carbon chain surfactant (C₁₈TAB) improved SERE effect. The 4-MBA detect concentrations could up to 1.0×10^{-8} M. The enhancement factor is 2.7×10^7 .

This study demonstrated that gold nanoparticles size increases with the surfactant carbon chain increase, and effectively enhance the SERS detection signals.

目錄

第一章 緒論	5
1-1 拉曼光譜的演進與應用	5
1-2 拉曼光譜(Raman spectroscopy)原理	6
1-3 表面增顯拉曼光譜 (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)	6
1-4 文獻回顧	11
1-5 中孔材料	19
1-6 動機	23
第二章 實驗步驟	25
2-1 化學藥品	25
2-2 樣品的製備	26
2-2-1 中孔道二氧化矽薄膜製備	27
2-2-2 含多氧金屬酸化合物混合薄膜製備	28
2-2-3 製備奈米金屬複合薄膜(C ₁₈ PMS-GNP).....	29
第三章 實驗儀器與原理	31
3-1 紫外-可見光吸收光譜儀(UV-Vis Spectroscopy)	31
3-2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)	33

3-3	熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)	35
3-4	X 光繞射光譜儀 (X-ray Diffraction spectroscopy, XRD)..	36
3-5	X 光小角度散射儀 (Small Angle X-ray scattering, SAXS)	37
3-6	拉曼光譜 (Raman spectra)	39
第四章	結果與討論	42
4-1	C ₁₈ PMS 混合薄膜光學性質鑑定	42
4-2	C ₁₈ PMS 之 X-ray Diffraction 結構鑑定	46
4-3	熱重分析	51
4-4	穿透式電子顯微鏡(TEM)量測	55
4-5	PMS-GNP 複合材料應用於表面增顯拉曼光譜(SERS)....	59
第五章	結論	69
第六章	參考文獻	71
第七章	附錄	74

圖表目錄

圖 1.1 分子與金屬奈米粒子之 SERE 電場效應示意圖	8
圖 1.2 表面增顯拉曼的化學反應 HIGHEST OCCUPIED MOLECULAR LEVEL (HOMO) : 最高電子佔有能階 ; LOWEST UNOCCUPIED MOLECULAR LEVEL (LUMO) : 最低電子未佔有軌域 ⁷ 。	11
圖 1.3 利用“SERS”做為搜索關鍵字, 在 SCI 搜索器上發表的文獻。	12
圖 1.4 不同維度結構的 SERS 基板示意圖, (A) 一維金屬奈米粒子串聯; (B) 有序排列的一維金屬 奈米盤; (C) 二維緊密堆積的奈米粒子排列; (D) 藉由析出的膠體晶體排列合成二維金屬奈 米結構模板; (E) 在有序排列的金屬奈米通道中鑲嵌金屬奈米粒子; (F) 金屬薄膜上製備有 序排列的奈米通道。	12
圖 1.5 (A) 銀奈米粒子聚集的 TEM 圖: (1) 單顆銀奈米粒子 (2) 串連兩顆銀奈米粒子 (3) 串連三顆 銀奈米粒子 (4) 串連四顆銀奈米粒子 (B) 改變不同鍊長的銀奈米粒子吸收光譜圖 (C) R6G 吸附在銀奈米粒子上的表面增顯拉曼光譜。	14
圖 1.6 (A)-(C) 為 SERS 樣品, 紫色為二氧化矽, 藍色為石墨烯, 黃色為金電極, (A) 圖為樣品全貌; (B,C) 金擔載在二氧化矽上。	15
圖 1.7 改變金電極之間的距離之 SERS 光譜圖。	16
圖 1.8 (A) 光纖線的 SEM 圖, 中間孔洞直徑約 20MM、包層的空氣孔洞直徑約 3.5MM; (B) 包層 的空氣孔道鑲嵌金屬奈米粒子的 SEM 圖 (C) 以苯硫酚為分析物吸附在銀奈米粒子上面, 改 變孔洞數量的表面增顯拉曼圖。	18
圖 1.9 矽藻	20
圖 1.10 (A) 六角形結構 (B) 立方堆積結構 (C) 層狀結構。	21
圖 1.11 (A) 在膠體溶液中兩個緊密堆積的奈米粒子, 在不同距離之間, 表面增顯係數 ³² (B) 介觀結構中擔載高密度金奈米粒子的示意圖。	24
圖 2.1 C ₁₈ PMS-GNP 複合薄膜合成路徑示意圖	27
圖 2.2 C ₁₈ TAB 二氧化矽薄膜製備流程圖	28
圖 2.3 多氧金屬酸化合物混合薄膜 (C ₁₈ PMS) 製備流程示意圖, 反應溫度為 35 °C。	29
圖 2.4 製備奈米金屬複合薄膜 (C ₁₈ PMS-GNP)	30
圖 3.1 紫外-可見光吸收光譜儀, 型號: TIDASS 500 / MCS UV/NIR 光譜儀	32
圖 3.2 中興大學穿透式電子顯微鏡 型號: JEM-1400(上) 與東海大學高解析度穿透式電子顯微鏡 型號: JEM-2100(下)。	34
圖 3.3 熱重分析儀, 廠牌: EXSTAR 6000, 型號: TG/DTA 6200。	35
圖 3.4 東海大學 X 光繞射光譜儀, 型號: X'PERT PRO MPD。	37
圖 3.5 國家同步輻射研究中心小角度 X 光散射儀 ^{37,38} 。	39
圖 3.6 彈性散射與非彈性散射, 電子能階躍遷示意圖。	40
圖 3.7 (A) 國家同步輻射中心之拉曼光譜儀全貌 (B) 左圖為樣品載台, 右圖為 CCD 偵檢器。	41
圖 4.1 紫外-可見光吸收光譜: 磷鎢酸水溶液 (PTA, 3.0×10 ⁻⁴ M); 四氯金酸 (HAuCl ₄ , 3.0×10 ⁻³ M);	

C ₁₈ TAB 與四氯金酸混合水溶液。.....	44
圖 4.2 紫外-可見光吸收光譜：未鍛燒之中孔二氧化矽薄膜(AS-C ₁₈ MCM-41)；光催化薄膜(C ₁₈ PMS)；光催化薄膜加入四氯金酸離子 C ₁₈ PMS-HAuCl ₄ ；光催化薄膜鑲嵌金奈米粒子 C ₁₈ PMS-GNP。.....	45
圖 4.3 C ₁₈ PMS-HAuCl ₄ 複合薄膜進行光催化反應時，不同反應時間之紫外-可見光吸收光譜 (A) HAuCl ₄ 之 LMCT (B) 金奈米粒子之表面電漿共振吸收。.....	46
圖 4.4 未鍛燒的 PMS (模板：C ₁₈ TAB) 之小角度 X 光繞射圖譜，紅色正方形、黑色正方形、藍色菱形、綠色直角三角形各別代表六角晶型(10)、(11)、(20)、(21)。圖中為二維六角晶型結構示意圖，A、B 長度比 B/A 為 1.73。.....	48
圖 4.5 二維六角晶型(P6MM) 中孔二氧化矽薄膜 C ₁₈ PMS；加入四氯金酸至薄膜中 C ₁₈ PMS-HAuCl ₄ ；四氯金酸離子照光還原成金奈米粒子後 C ₁₈ PMS-GNP。.....	50
圖 4.6 熱重分析曲線圖譜：升溫速率為 5°C/MIN，溫度範圍為 25–800°C，(A) 未鍛燒之 C ₁₈ MCM-41、(B) 磷鎢酸(PTA)、(C) 光催化附合薄膜 C ₁₈ PMS、(D) C ₁₈ PMS 鑲嵌金奈米粒子之複合薄膜 C ₁₈ PMS-GNP，0 到 100°C 為吸附水之重量損失。.....	54
圖 4.7 (A) C ₁₈ PMS-GNP 複合薄膜之 TEM 影像，(B) 圖(A)紅線之線圖譜；(C) C ₁₈ PMS-GNP 複合薄膜中奈米粒子之距離，(D) 圖(C) 紅線之線圖譜；(E) C ₁₈ PMS-GNP 金奈米粒子大小，(F) 圖(E)框線中局部放大圖之金奈米粒子大小.....	59
圖 4.8 校正品：聚苯乙烯的拉曼光譜圖.....	60
圖 4.9 4-MBA 吸附在 C ₁₆ PMS-GNP 上之表面增顯拉曼光譜。.....	62
圖 4.10 4-MBA 吸附在 C ₁₈ PMS-GNP 上之表面增顯拉曼光譜。.....	64
圖 4.11 (A) C ₁₆ PMS-GNP 與 C ₁₈ PMS-GNP 之表面增顯拉曼光譜圖 (B) C ₁₆ PMS-GNP(左)與 C ₁₈ PMS-GNP(右)之 4-MBA 濃度與拉曼增強係數比較圖。.....	67
圖 4.12 4-MBA 低濃度下，各個振動模式的表面增顯效果。.....	68
圖 4.13 4-MBA 濃度為 1×10 ⁻⁷ 之 SERS 量測再現性圖。.....	68
圖 5.1 複合薄膜中金奈米粒子與 4-MBA 分子作用示意圖；A 為金奈米粒子到二氧化矽之間的距離，B 為界面活性劑，C 為通道到通道間距離，S 為金奈米粒子大小。.....	70
圖 6.1 (A)、(B) C ₁₆ PMS-GNP 複合薄膜之 HRTEM 影像 (C) (A)圖中，金奈米粒子局部放大圖，晶面間距為 0.23 nm (D) (B)中黃線線之數據圖(LINE PROFILE)。.....	74

第一章 緒論

1-1 拉曼光譜的演進與應用

拉曼光譜最早於 1928 年由印度科學家 Chandrasekhara Venkata Raman 所發現，因此稱為拉曼效應(Raman effect)¹。拉曼效應是利用不同波長的雷射光源或單射光照射樣品產生散射，收集散射的訊號中有較長和較短的波長，利用兩者與雷射之間的波長差異，進行光譜分析，其波長的位移與散射分子之化學結構有關，因此常被用來分析分子結構與官能基或化學鍵的位置。拉曼初期的散射截面積太小，導致訊號強度不足常伴隨著螢光效應的干擾訊號，並缺少可偵測此微弱訊號的偵測器，應用受到限制。隨著高功率單色雷射的發明，拉曼光譜漸漸受到重視。直到 1980 年代後，近紅外光波段雷射(NIR-laser)與電荷耦合元件 (Charge-coupled Device, CCD)的發明及電腦運算技術增強，使得拉曼光譜廣泛被應用在生物醫藥及化學分析領域上面。拉曼光譜具有下列優點：

1. 樣品製備簡單
2. 不需添加多餘的反應試劑
3. 即時監控
4. 樣品狀態無限制

5. 具定性與定量分析能力

與其他振動光譜相比，拉曼光譜訊號擁有較窄的光譜半高寬，使光譜訊號辨識度提高，並且拉曼光譜不會受到水溶液的干擾，更適合應用於生物醫藥分子檢測²。

1-2 拉曼光譜(Raman spectroscopy)原理

拉曼光譜為一散射光譜可提供分子振動的訊息，可用於辨識各種分子，且其譜線較窄，較不會有波峰重疊影響，可應用於多成分之分子定性與定量分析。但拉曼受限於分子之拉曼散射截面積 (Raman cross section) 微小，拉曼訊號強度相當微弱(式 1-1)，使得拉曼光譜應用受到限制。

$$I_R = I_0 \sigma_j D_{dz} \quad \text{式 1-1}$$

I_R 為拉曼強度， I_0 為雷射強度， D 是單位體積的分子的散射光密度(強度)， dZ 是雷射通過樣品的距離，而 σ_j 即為散射截面。

1-3 表面增顯拉曼光譜 (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)

在 1974 年，Fleischmann 在電鍍銀電極表面上面吸附吡啶 (pyrimidine) 會有很強的拉曼訊號產生³，這是最早發現的表面增強拉曼散射效應(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)。Jeanmaire⁴、

Van、Moskovits、Creighton 等人也實驗發現此現象，但他們認為訊號增強僅是散射體的數目增加所造成。他們提出分子與金屬表面作用及電場增強機制來解釋此一現象。當時對於此現象的反應機制並不清楚，後來引起各界熱烈研究，在 1985 年，已大致從實驗結果證明此增顯效應機制。由實驗發現，SERS 成立的主要條件為分子吸附於奈米等級 (10~100 nm) 的粗糙的金屬結構表面上，而 SERS 的增顯效果與金屬奈米粒子大小、形狀和結構有關係。近年來大量學者投入研究，表面增顯拉曼的實驗方法逐漸改良，並廣泛的運用在各個領域當中。

目前使用的 SERS 基材合成方法大致上可分為兩類：一種是利用半導體製程技術製造的固態 SERS 基板，另一種為使用化學或光化學還原反應來製備不同大小形狀的奈米粒子。

1-3-1 電磁場效應 (Electromagnetic effect)

電磁場效應⁵可由式 1-2 可以了解到，表面增顯拉曼散射訊號與激發光源強度、分子數目和拉曼散射面積有關，將表面增強拉曼以下式表示：

$$I^{\text{SERS}} = N' \sigma_{\text{asd}}^{\text{R}} |A(V_L)|^2 |A(V_S)|^2 I(V_L) \quad \text{式 1-2}$$

I^{SERS} : SERS 訊號強度

N' : 吸附分子數目

$\sigma_{\text{asd}}^{\text{R}}$: SERS 截面積

$A(\nu_{\text{L}})$: 激發光電場增強因子

$A(\nu_{\text{S}})$: 散射光電場增強因子

$I(\nu_{\text{L}})$: 散射光強度

假設金屬奈米粒子為一半徑 $2r$ 的圓球($2r$ 遠小於激發光波長)，介電常數為 $\epsilon(\nu)$ ，周圍介質的介電常數為 ϵ_0 ，分子到金屬奈米粒子之間距離為 d ，電場強度為 E_{M} ， E_{M} 為激發光電場 E_0 和金屬奈米球誘發偶極產生之電場 E_{SP} 之累加，如圖 1.1

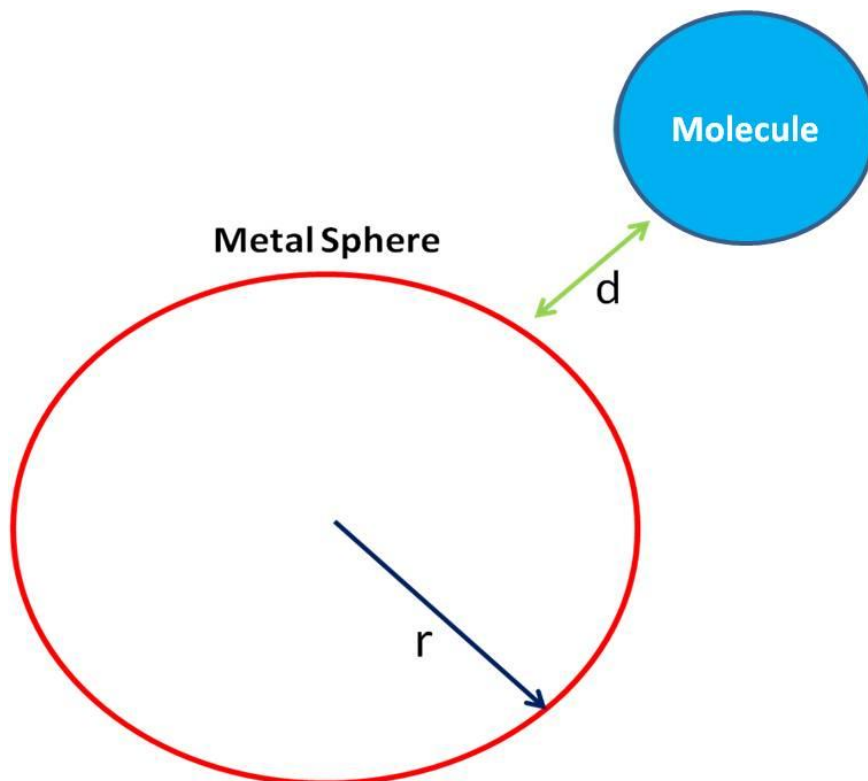


圖 1.1 分子與金屬奈米粒子之 SERS 電場效應示意圖

式 1-3 中電場增強因子 $A(\nu)$ 則是 E_{M} 和 E_0 的比值：

$$A(\nu) = \frac{E_M(\nu)}{E_0(\nu)} \approx \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \left(\frac{r}{r+d}\right)^3 \quad \text{式 1-3}$$

由式 1-3 可知，當 $\varepsilon(\nu)$ 等於 $-2\varepsilon_0$ 時， $A(\nu)$ 電場增強因子會增大，另外當介電常數虛數項很小時，電磁場強度會很大，所以金屬的種類會影響表面電漿共振，金屬的選擇就相當重要。將式 1-2 和 1-3 將 SERS 訊號強度表示為下式：

$$I^{\text{SERS}}(\nu_s) = |A(\nu_L)|^2 |A(\nu_s)|^2 \approx \left| \frac{\varepsilon(\nu_L) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu_L) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(\nu_s) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu_s) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \left(\frac{r}{r+d}\right)^{12} \quad \text{式 1-4}$$

當激發光電場與金屬奈米粒子產生表面電漿共振，造成激發光電場增強，產生 SERS 電場效應；此外，分子所發出的拉曼散射光也會與金屬奈米粒子產生表面電漿共振，進而造成散射光電場增強，產生拉曼訊號增強效果。雖然在 SERS 電磁效應中，分子與金屬之間不需接觸就會產生，但分子與金屬奈米粒子之間距離越遠，拉曼訊號強度會迅速下降，約與距離的 12 次方成反比(式 1-4)，理論上電磁場效應可增強拉曼訊號 10^{12} 倍。

1-3-2 化學效應 (Chemical effect)

一般電磁效應⁶不會選擇性增強分子的拉曼訊號，但實驗發現，相同量測環境下，有些不同分子會有不同的拉曼增顯效果，這是最早發現化學效應存在的證據。實驗發現金屬表面共振訊號變寬或有新的序號產生。這些現象，可以用兩個解釋來說明：(1) 分子的電子能

階因為與金屬作用而變較寬，(2) 因為分子的化學性吸附，進而產生新的電子能階，新的能階符合並產生表面增顯拉曼效果。現今理論較支持偏向後者解釋。

化學效應經理論計算約可提供 100 倍的增顯效應，但化學效應需透過分子和金屬粒子之間直接接觸，產生”分子-金屬”系統，並增加拉曼散射截面積。一般而言，分子受激發光照射後，會由電子會由基態直接轉變至激發態，如圖 1.2(a)的路徑。但分子與金屬鍵結後，分子受激發光照射後，分子的電子會轉移至金屬上，最後才到激發態，如圖 1.2 路徑(b)、(c)，提供化學增顯。

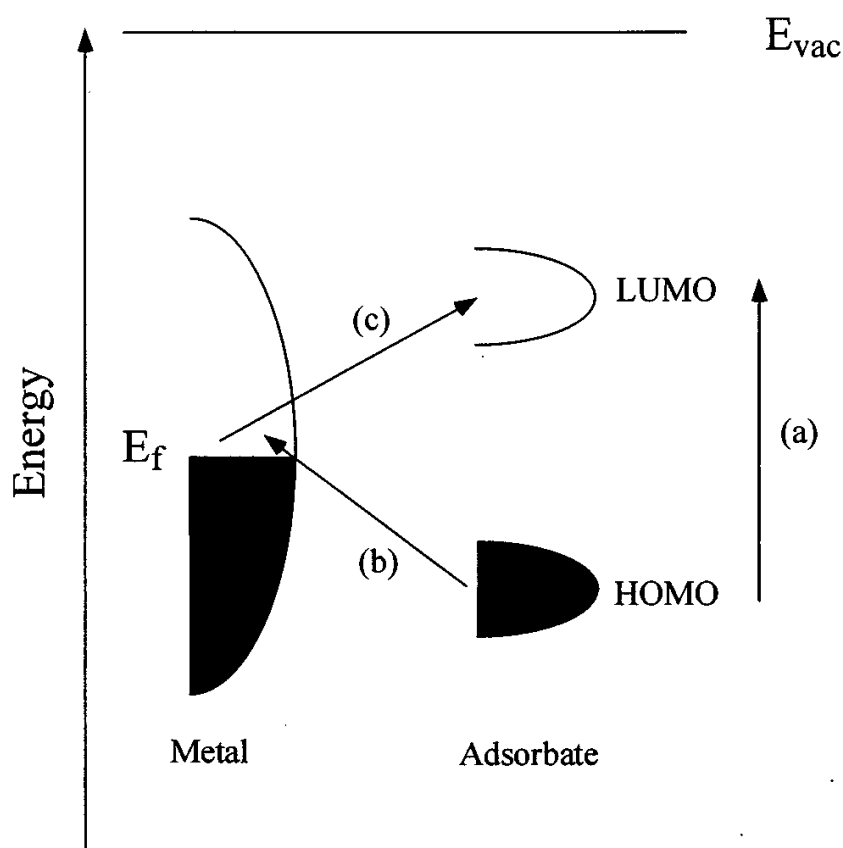


圖 1.2 表面增顯拉曼的化學反應 Highest Occupied Molecular level

(HOMO): 最高電子佔有能階; Lowest Unoccupied Molecular level

(LUMO): 最低電子未佔有軌域⁷。

1-4 文獻回顧

由圖 1.3 顯示，表面增顯拉曼在過去 30 年出版刊物⁸，近十年間隨著偵測技術的進步，例如：單一分子(Single molecule)檢測、奈米科技的進步，改善儀器的檢測能力，使出版文獻急速增加。先前科學家證實，表面增顯拉曼會與金屬粒子的尺寸、粒子間的距離有關，當粒子與粒子距離縮小會產生熱點(hot-spot)，拉曼訊號可能會增強好幾個級數，但 SERS 實際應用受限於缺乏高再現性及擁有高度穩定訊號的 SERS 基板，並且製備過程繁雜。現今，科學家投入表面增顯拉曼製造熱點(hot-spot)，製備不同的維度奈米結構，藉由改變不同維度來增加結構中的熱點數量(如圖 1.4)。

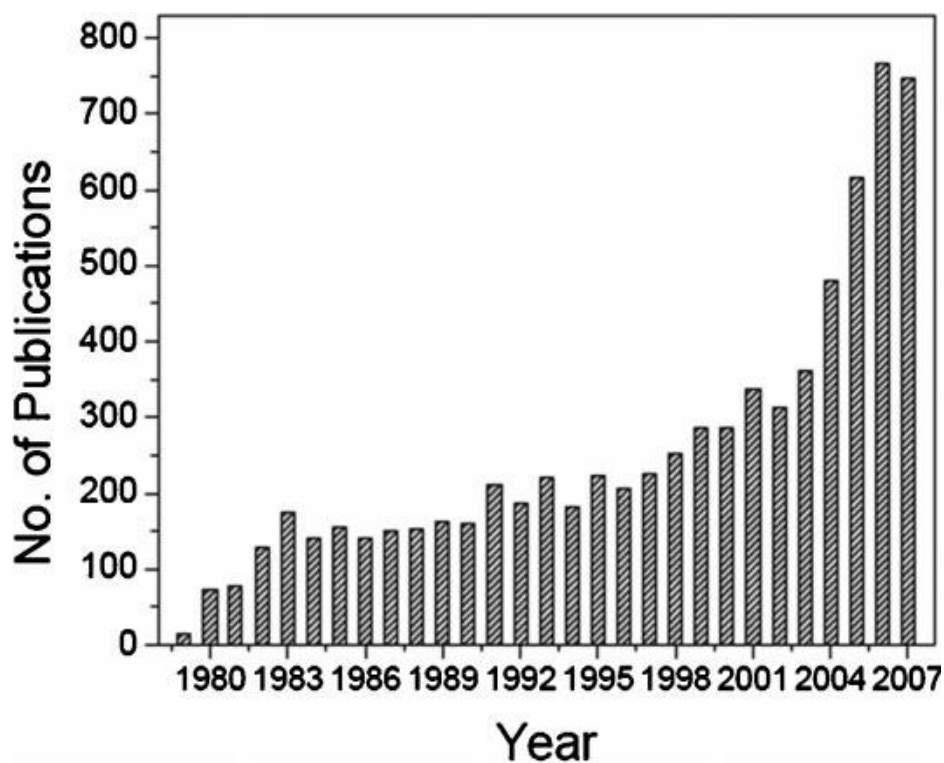


圖 1.3 利用”SERS”做為搜索關鍵字，在 SCI 搜索器上發表的的貢獻。

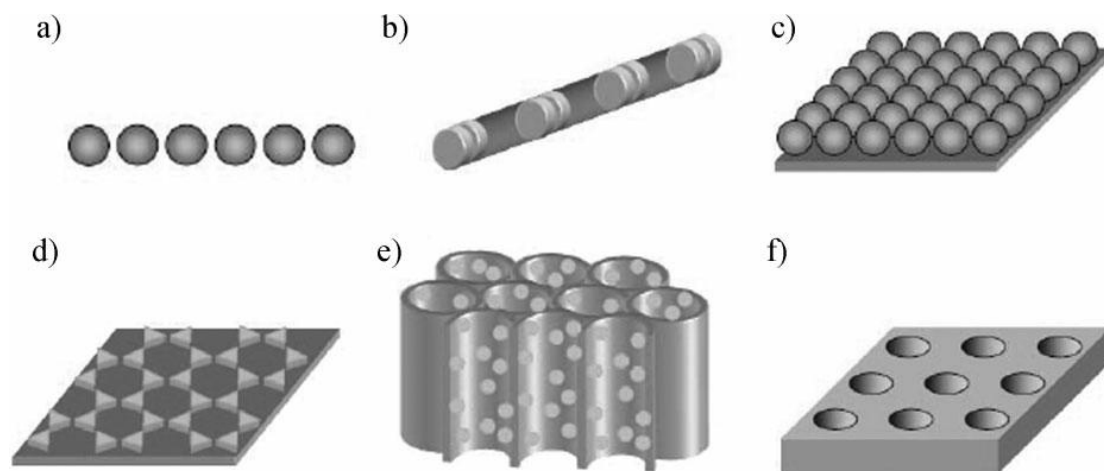


圖 1.4 不同維度結構的 SERS 基板示意圖，(a) 一維金屬奈米粒子串聯；(b) 有序排列的一維金屬奈米盤；(c) 二維緊密堆積的奈米粒子排列；(d) 藉由析出的膠體晶體排列合成二維金屬奈米結構模

板；(e) 在有序排列的金屬奈米通道中鑲嵌金屬奈米粒子；(f) 金屬薄膜上製備有序排列的奈米通道。

1-2-1 一維 SERS 基板製備

有序排列的金屬奈米粒子可用來當作奈米光學元件及電路，奈米粒子的排列具有良好的表面增顯拉曼的效果，因為入射光被限制在奈米粒子之間，在粒子與粒子連接點附近提供表面增顯電場的效果，並可以調整局部的表面電漿共振⁹。

例如：在 2007 年 Y. Yang¹⁰ 利用銀奈米粒子當作 SERS 的模板就是典型的一維結構模板，藉由改變添加之保護劑(CTAB)的量，來控制連結在一起的銀奈米粒子數量，如圖 1.5 (a) 改變保護劑添加量，銀奈米粒子由一顆慢慢連結成四顆，圖 1.5 (b) 吸收波長也會隨著鍊長改變有紅位移的現象。作者以 Rhodamine (R6G) 當作待測分子，藉由不同鍊長的銀奈米粒子當作 SERS 的模板，圖 1.5 (c) 可以看到當鍊長增加增顯效果會越好，表示可以藉由增加鍊長，增加結構中熱點數量，使得表面增顯拉曼的效果越好。

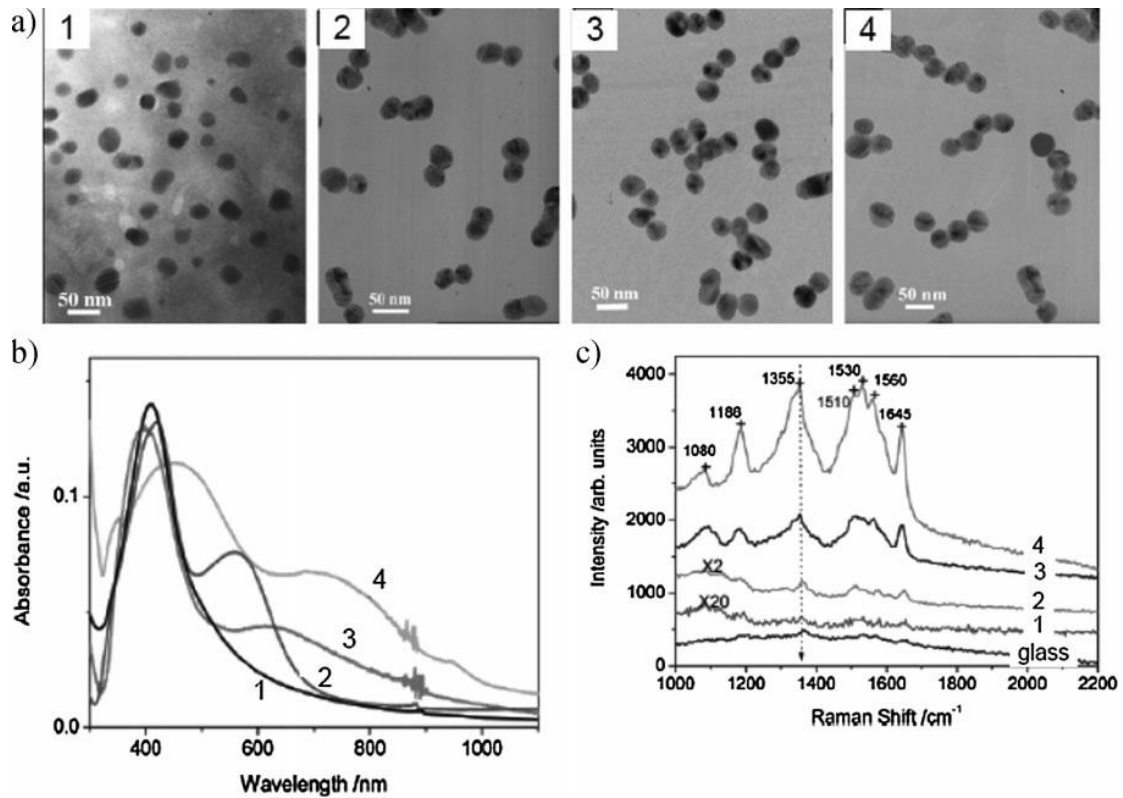


圖 1.5 (a) 銀奈米粒子聚集的 TEM 圖: (1)單顆銀奈米粒子 (2) 串連兩顆銀奈米粒子 (3) 串連三顆銀奈米粒子 (4) 串連四顆銀奈米粒子 (b) 改變不同鍊長的銀奈米粒子吸收光譜圖 (c) R6G 吸附在銀奈米粒子上的表面增顯拉曼光譜。

1-2-2 二維 SERS 基板製備

與非有序金屬奈米結構比較，二維有序排列的金屬奈米粒子在 SERS 的應用會有兩個不同的優點。1. 當奈米粒子以最緊密排列方式排列，使得表面熱點數量可以達到最大化，提供額外的拉曼增顯效能。2. 二維有序排列的金屬結構提供增顯效果較非有序排列的金屬奈米粒子薄膜可達好幾個級數。經理論計算後，當二維有序排列金屬奈米

盤直徑大於空間比例超過 30 時，SERS 增顯係數可以達到 2×10^{11} 倍，而二維有序排列金屬奈米粒子增顯係數為 2×10^{11} 倍¹¹。

例如：在 2010 年 Fred Schedin 利用石墨烯做為一理想的二維結構的載體¹²，如圖 1.6 (a)-(c)，利用光影蝕刻法製備不同大小的金電極，擔載在石墨烯上，藉由改變金電極與金電極之間的距離，圖 1.6 (d)-(e)，並增加表面積，使熱點數量增加。利用改變不同熱點距離做 SERS 的量測，圖 1.7 指出，當金電極之間距離(d)小於金電極大小(s)，能有效增顯拉曼訊號。

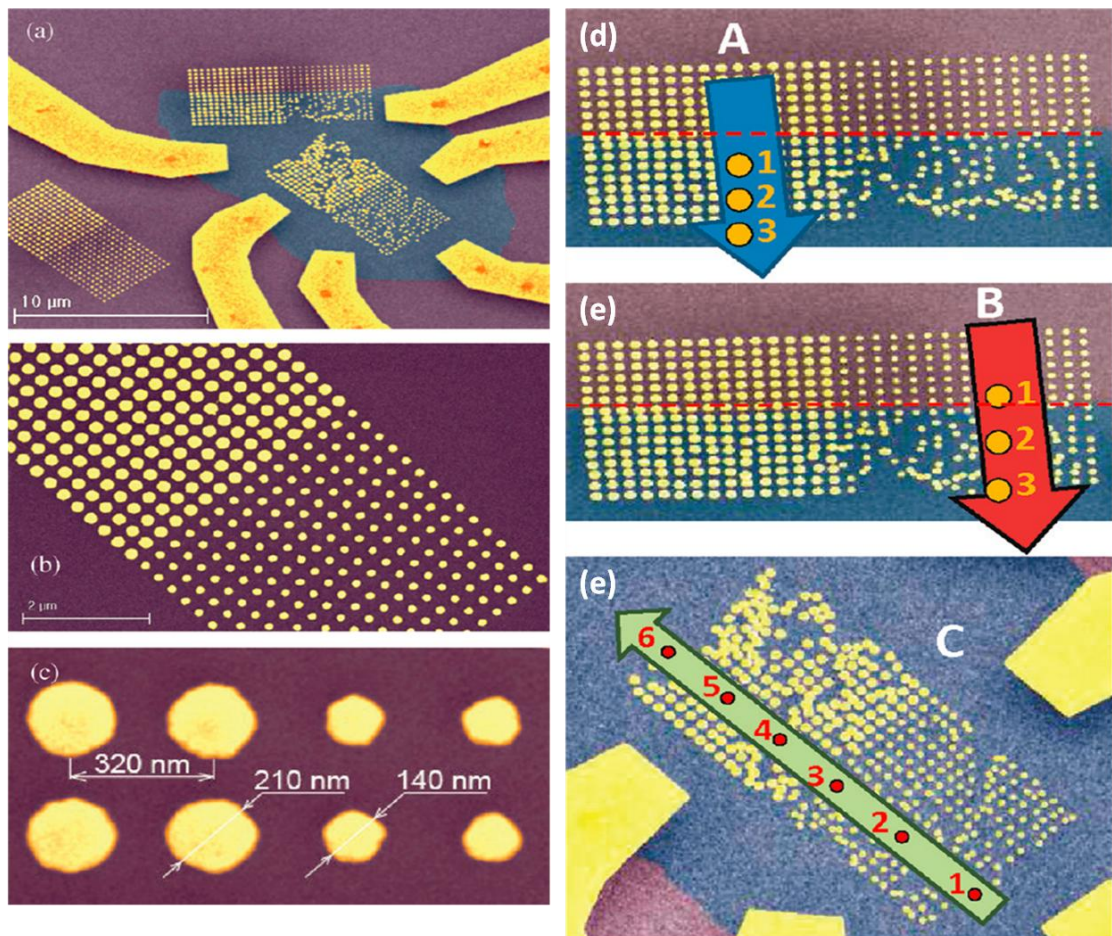


圖 1.6 (a)-(c)為 SERS 樣品，紫色為二氧化矽，藍色為石墨烯，黃色

為金電極，(a)圖為樣品全貌；(b,c)金擔載在二氧化矽上。

(d,e,f)SERS 的量測，不同熱點之間的排列。

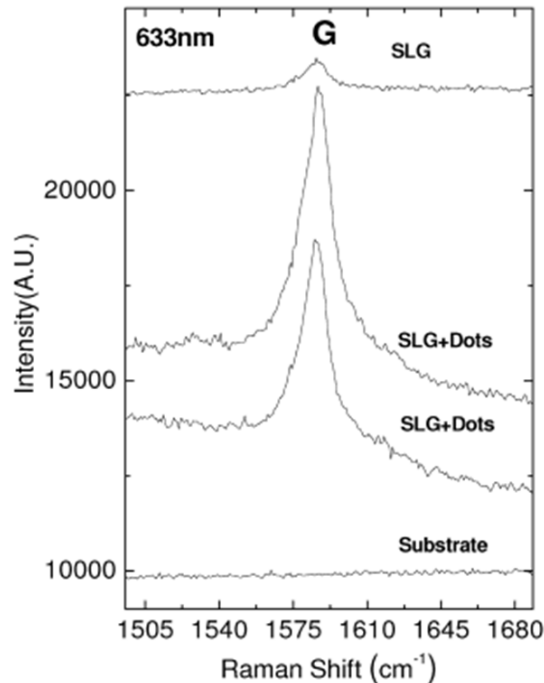


圖 1.7 改變金電極之間的距離之 SERS 光譜圖。

1-2-3 三維 SERS 基板製備

在膠體溶液中的金屬奈米聚集體一直是最靈敏的表面增顯光譜系統，能用來記錄偵檢極限，甚至可偵測至單一分子^{13,14}。主要是因為光的穿透度增加、光與奈米粒子之間的作用機會提高，提高激發光源與熱點接觸機會大增。此外，使移動的奈米粒子有更好的捕捉分析物的能力，並在粒子之間提供小的間距(gap)。當膠體奈米粒子擔載於平面基板，因限制了激發光與金屬奈米結構之間相互作用，使拉曼散射訊號明顯的減少¹⁵。膠體溶液限制粒子聚集空間的穩定度，因此，

必須製備堅固的三維金屬奈米結構在固體表面上，讓入射光能有效的與 SERS 基板上的活性位置作用。

固態的三維 SERS 基板必須要能有效的吸附分析物，並提供大表面積及高密度的熱點在激發光照射的區域。此外，結合三維幾何圖案上的光學性質，能額外讓拉曼訊號增強。大部份的三維 SERS 基板的製備都是利用三維結構當做模板，將金屬奈米粒子擔載在三維模板上，最後移除三維的模板產生週期性的孔道奈米結構。或者，以三維 SERS 模板為基底來支撐金屬奈米結構，改善結構的完整性。

在 2007 年 Adrian Amezcua-Correa 以光纖線裡的孔道鑲嵌銀奈米粒子即為典型的三維 SERS 模板¹⁶，如圖 1.8 (a)-(c)，圖 1.8 (b)在光纖線內包層的空氣孔道藉由高壓鑲嵌銀奈米粒子，以苯硫酚當作分析物進行拉曼光譜測定，並改變孔道數量，由圖 1.8 (c)指出表面增顯拉曼訊號會隨著孔道量增加而增強，導致結構中熱點數量增加，造成訊號的增顯。

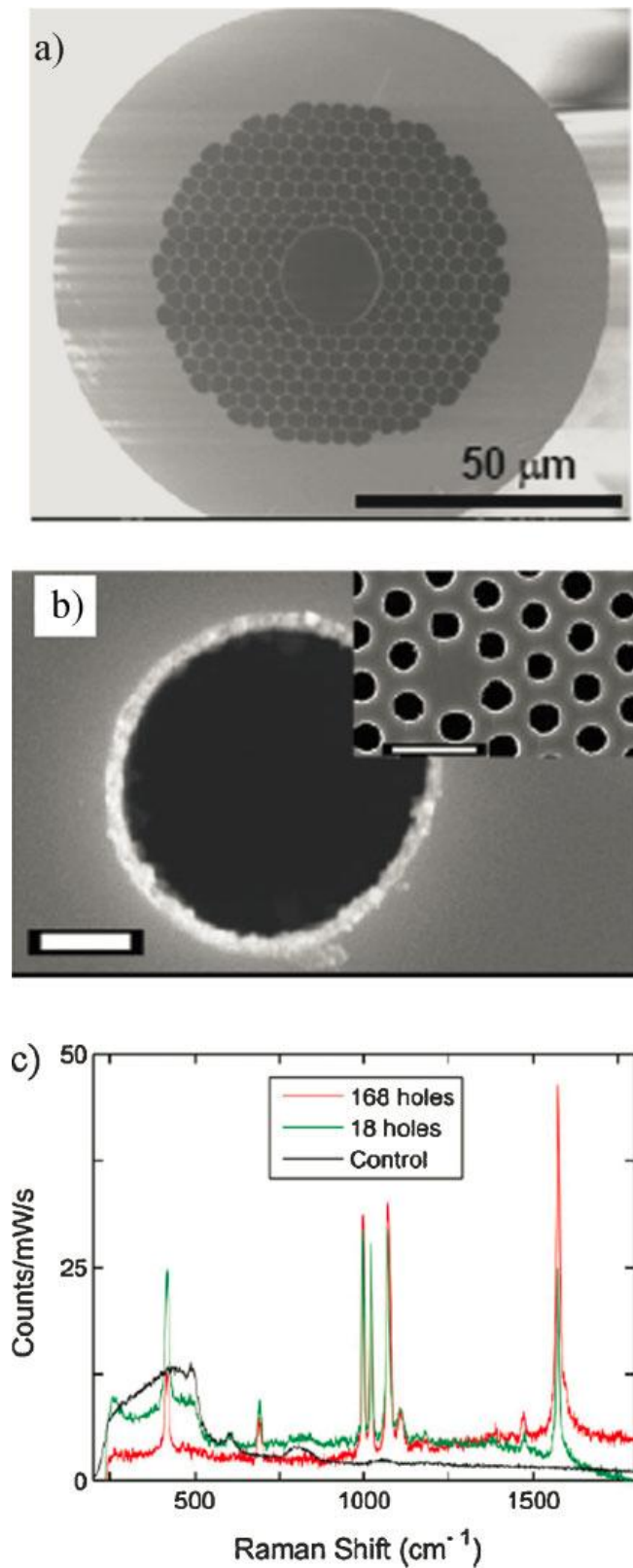


圖 1.8 (a) 光纖線的 SEM 圖，中間孔洞直徑約 $20\mu\text{m}$ 、包層的空
 氣孔洞直徑約 $3.5\mu\text{m}$ ；(b) 包層的空氣孔道鑲嵌金屬奈米粒子的

SEM 圖 (c) 以苯硫酚為分析物吸附在銀奈米粒子上面，改變孔洞數量的表面增顯拉曼圖。

1-5 中孔材料

本實驗，希望透過在中孔材料中，擔載金奈米粒子，於結構中製備高數量的熱點 (hot-spots)，應用SERS的量測上面。

仿生科技是藉由觀察大自然、模擬生物特性，設計出能解決人類生活問題的新材料。生物成礦便是其中一種，生物體大部分藉由高度結合的有機物與無機物複合而成，如生物體的骨骼、牙齒、海洋中的矽藻、放射蟲與貝類。這些特殊的構型通常是由有機分子(如胺基酸，脂質或界面活性劑)當作模板，透過自組裝反應(self-assembly)生成特殊構型，再由無機物(如碳酸鈣、氧化矽、)逐漸吸附上去，形成複雜且堅固的結構 (圖 1.9)。在19世紀末期Pieter Harting 教授就進行類似生物體形狀的碳酸鈣合成研究¹⁷。但是此類研究並未受到廣泛的重視，直到光電科技微小化的發展，科學家利用生物成礦技術，製造量子化電路、分子感應器、非線性光學具形狀選擇性的催化反應槽¹⁸⁻²⁰等用途的奈米材料。由文獻可知界面活性劑的種類、溫度、濃度、無機添加物...等會影響構型。

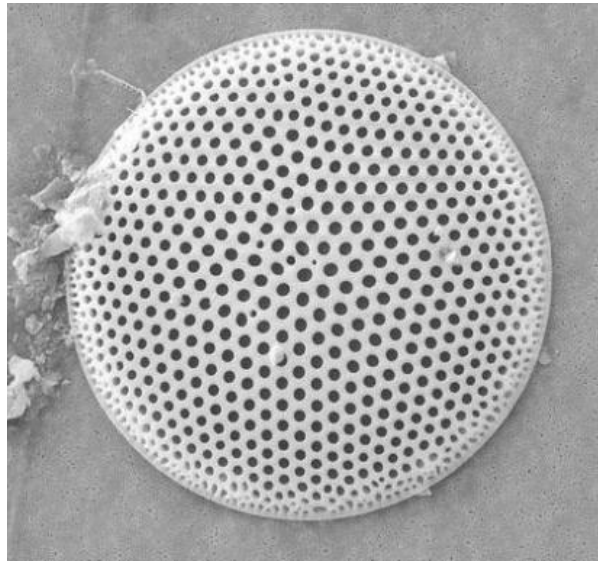


圖 1.9 矽藻

在1992年Mobil Oil公司，利用帶正電的四級銨鹽界面活性劑 (Quaternary ammonium surfactants) 當模板，當濃度高於臨界微胞濃度 (Critical Micelle Concentration, CMC) 時，在溶液中形成微胞，藉由自組裝的方式形成棒狀微胞堆積，再與添加帶負電矽鋁酸鹽結合，組裝形成孔徑均一、排列完整的二為六角結構(hexagon packing)，乾燥鍛燒後得到中孔二氧化矽材料，成功開發出一系列中孔洞分子篩 M41S^{21,22}，氧化矽材料陸續被研究，主要以調控孔洞大小、各型尺度結構及構型變化。根據國際純化學與應用化學聯盟 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 定義，孔洞大於500 nm 為巨孔 (Macroporous) 材料，孔洞大小介於2-50 nm 為中孔 (Mesoporous) 材料，孔洞小於2 nm 為微孔 (Microporous) 材料，

表 1.1 孔洞的定義。

表 1.1 多孔材料孔洞大小與分類

Pore-Size regimes	Definition	Examples
Macroporous	> 500 nm	Glass
Mesoporous	20-500 nm	Aerogels
Microporous	< 20 nm	Activated carbon

一般孔洞材料有所謂的介尺度結構，介尺度結構是依照孔洞的堆積排列情形而定。中孔材料依介尺度結構可分為三大類(圖 1.10)：

1.孔洞排列堆積為六角型結構 (hexagonal ; MCM-41、SBA-15、HMS、FSM-16)，2.孔洞排列堆積為立方堆積結構 (cubic ; MCM-48)，3.層狀結構 (lamellar ; MSM-50)，其中 MCM-41 是當中發展最早且被研究最為透徹的孔洞材料。

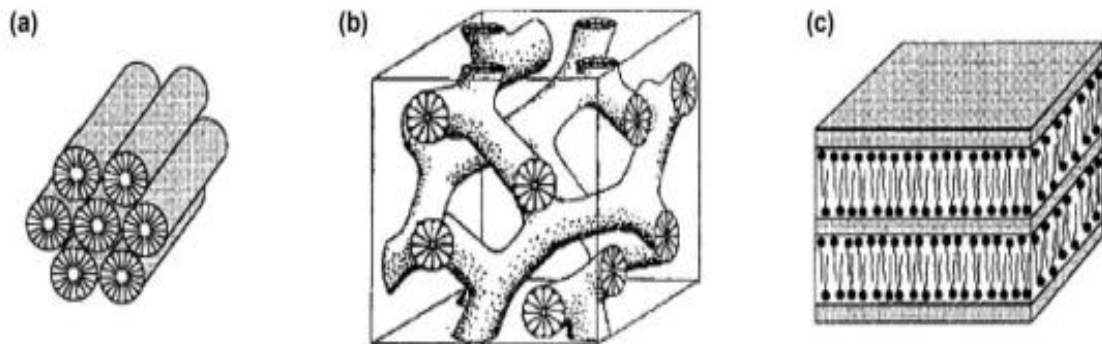


圖 1.10 (a) 六角形結構 (b) 立方堆積結構 (c) 層狀結構。

中孔材料最主要研究可大略分為四大部分

(1). 孔洞結構：

孔洞大小的調控^{23,24}、孔洞形狀²⁵、孔洞的介尺結構²⁶等部份。利用不同碳鏈長度的界面活性劑或添加擴孔劑來調控孔洞大小。透過界面活性劑與無機前驅物之間的作用力調控孔洞形狀。介尺度結構可利用合成系統的控溫及改變界面活性劑微胞行為能力來調整。

(2). 孔壁結構：

最早發展的中孔材料 M41S 系列孔壁均由氧化矽聚合組成，近年來，有科學家透過加入金屬氧化物(Metal Oxide)或具有催化活性的金屬前驅物當作中孔材料骨架(Frarmwork)增加材料的催化活性^{27,28}，此類材料又稱為軟模板²⁹ (Soft-template)。此外，孔壁厚度、結晶性及穩定度也是影響中孔材料穩定性的原因。

(3). 孔洞內部表面的特性：

以矽源當前驅物當骨架的催化活性較低，所以在催化應用上面受到限制，因此有研究利用修飾孔洞材料表面的官能基來改善表面性質^{30,31}。

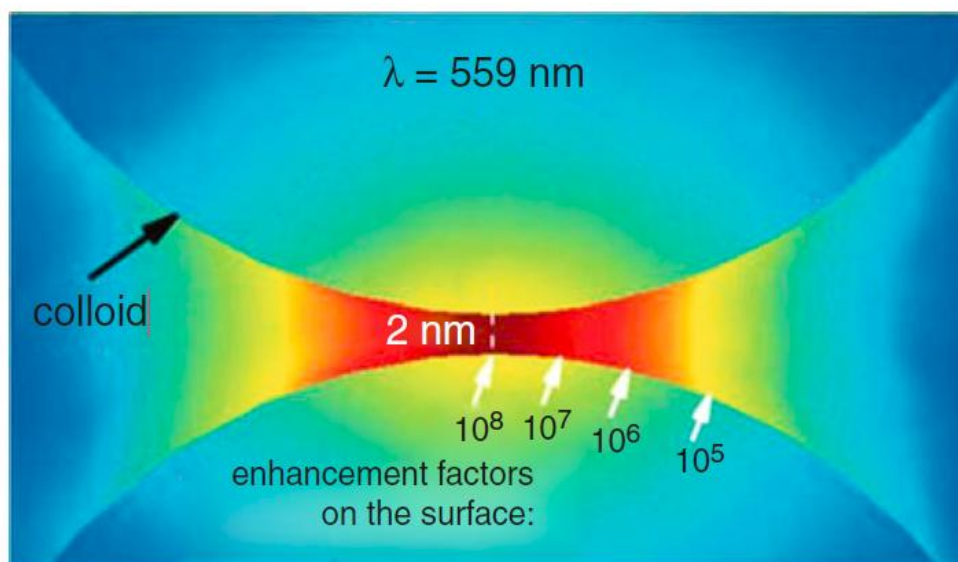
(4). 外觀形狀的控制：

中孔材料的外觀是利用自然界許多的孔洞物質含有各式各樣的形狀，這些生物物質成分不乏為氧化矽孔洞材質，所以科學家希望藉由模擬生物成礦的方式來合成不同外觀的中孔材料。

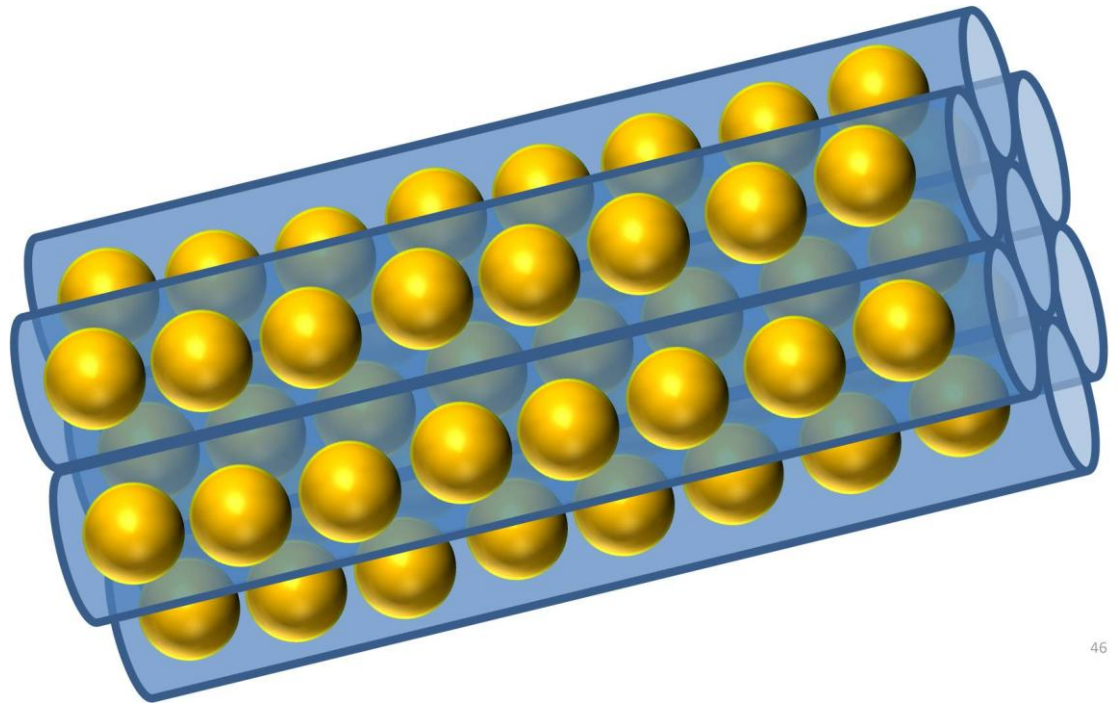
1-6 動機

上述文章 (1-4 節) 提到，表面增顯拉曼訊號可以藉由增加結構中的熱點數量提升。目前 SERS 基板製備最常見方式為光影蝕刻方式來製備奈米結構，由於樣品製備過程繁雜，花費成本又高。圖 1.11 (a) 為一熱點示意圖，當粒子間距離縮短，拉曼增顯效果越好³²。因此，本研究希望在介觀結構中擔載高密度的金奈米粒子，增加結構中的熱點，增強拉曼訊號。此方法製程簡單，花費成本低，預期此法製備的金奈米粒子應具有高擔載量(圖 1.11 b)，二氧化矽在拉曼光譜訊號無干擾，能有效提升拉曼光譜之訊號。

(a)



(b)



46

圖 1.11 (a) 在膠體溶液中兩個緊密堆積的奈米粒子，在不同距離之間，
表面增顯係數³² (b)介觀結構中擔載高密度金奈米粒子的示意
圖。

第二章 實驗步驟

2-1 化學藥品

本實驗所用藥品，分為無機物骨架的前驅物、陽離子界面活性劑、以及金屬前驅物與其他四大部分，分別如下：

實驗用溶劑均為二次去離子水，比阻抗值為 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$

表 2.1 無機骨架材料

中文名稱	英文名稱	化學式與簡寫	純度	來源
四乙基矽	Tetraethyl orthosilicate	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ TEOS	98%	Aldrich

表 2.2 介面活性劑

中文名稱	英文名稱	化學式與簡寫	純度	來源
十六烷基三甲基 溴化胺	Hexadecyltrimethyla mmonium bromide	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ C_{16}TAB	$\geq 99\%$	Aldrich
十八烷基三甲基 溴化胺	Trimethyloctadecyla mmonium bromide	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ C_{18}TAB	$\geq 98\%$	Aldrich

表 2.3 金屬前驅物

中文名稱	英文名稱	化學式與簡寫	純度	來源
四氯金酸	Tetrachloroauric acid	HAuCl ₄	98%	Aldrich

表 2.4 其他

中文名稱	英文名稱	化學式與簡寫	純度	來源
鹽酸	Hydrochloric acid	HCl	37%	Merck
磷鎢酸	Phosphotungstic	H ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) · H ₂ O PTA	99%	Merck
異丙醇	2-Propanol	CH ₃ COHCH ₃	≥99.5%	Merck

2-2樣品的製備

本實驗利用陽離子界面活性劑：十八烷基三甲基溴化胺(C₁₈TAB)為有機模板，在 HCl 所提供酸性條件下，加入無機前驅物：四乙基矽(TEOS)進行水解縮合反應做為骨架，並加入光催化劑：磷鎢酸(PTA)鑲嵌於微胞中，最後添加金屬前驅物：四氯金酸(HAuCl₄)，照光還原成金奈米粒子，合成光催化混合薄膜。圖 2.1 為實驗反應機制示意圖。

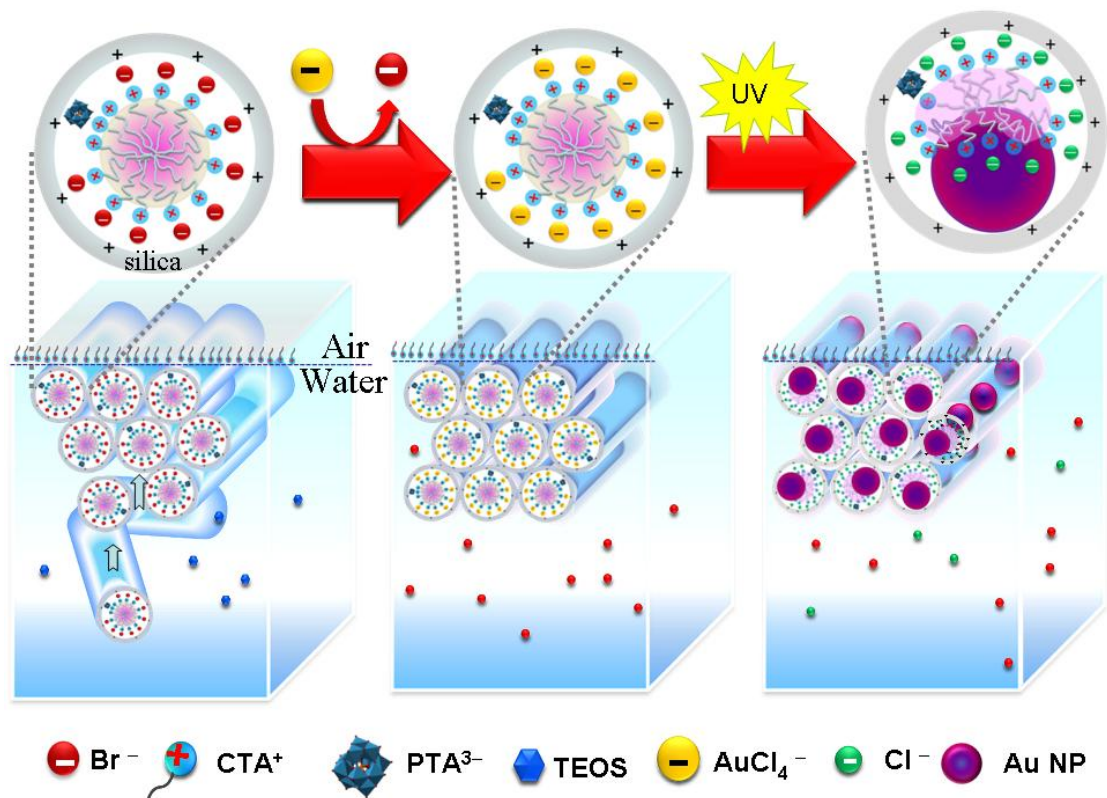


圖 2.1 C₁₈PMS-GNP 複合薄膜合成路徑示意圖

2-2-1 中孔道二氧化矽薄膜製備

合成條件參考 J. L. Ruggles^{33, 34}, 首先取 C₁₈TAB 和置於樣品瓶中, 再加入的去離子水與鹽酸在 35°C 下攪拌二個小時, 使白色粉末 C₁₈TAB 完全溶解, 在劇烈攪拌下加入 TEOS, 並在 35°C 下維持攪拌 5 分鐘, 將溶液倒至培養皿中, 35°C 下熟成 14 小時。取出生長於氣液界面之二氧化矽薄膜。使用的藥品莫爾比為 C₁₈TAB: HCl: TEOS: H₂O = 7.2 × 10⁻²: 1.9: 1: 3.6 × 10²。

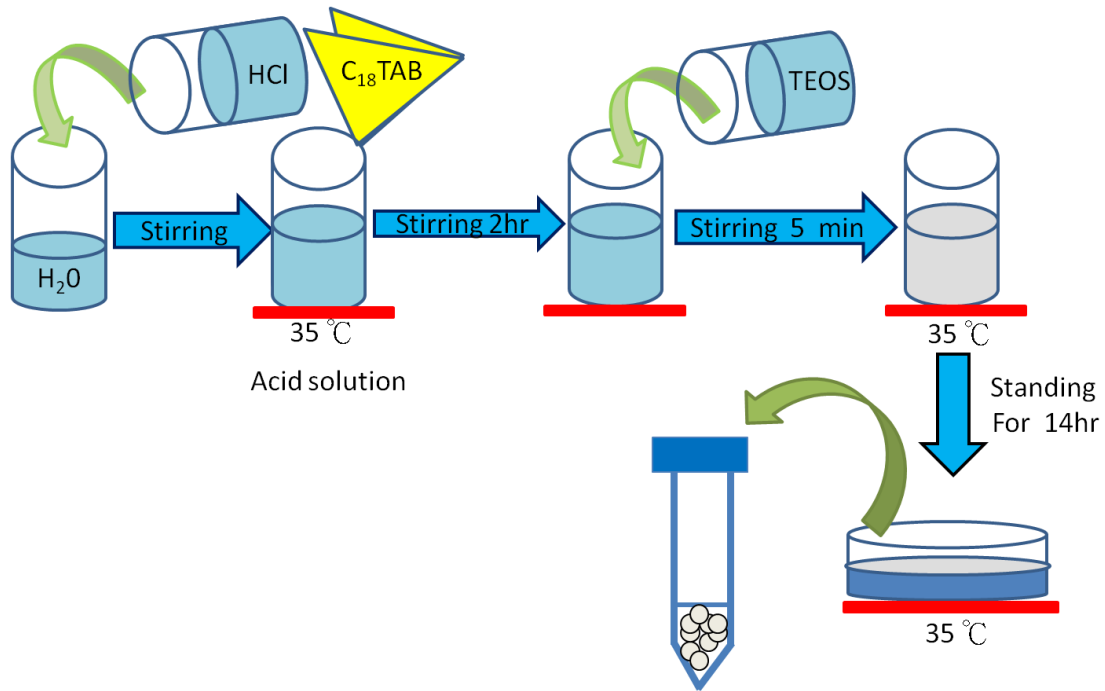


圖 2.2 C₁₈TAB 二氧化矽薄膜製備流程圖

2-2-2 含多氧金屬酸化合物混合薄膜製備

多氧金屬酸化合物混合薄膜，PTA embedded mesostructure silica (PMS) film，在二氧化矽薄膜製備過程中，額外加入少量 PTA，將 PTA 鑲嵌於結構中。首先取 C₁₈TAB 和置於樣品瓶中，再加入的去離子水與鹽酸在 35°C 下攪拌二個小時，使白色粉末 C₁₈TAB 完全溶解，接著加入 PTA 水溶液在 35°C 下攪拌 5 分鐘，於劇烈攪拌下加入 TEOS，並在 35°C 下維持攪拌 5 分鐘，將溶液倒至培養皿中，35°C 下熟成 14 小時。取出生長於氣液界面之 PMS 薄膜。使用的藥品莫爾比為 C₁₈TAB : HCl : TEOS : H₂O : PTA = $7.2 \times 10^{-2} : 1.9 : 1.0 : 4.3 \times 10^2 : 3.4 \times 10^{-4}$ 。

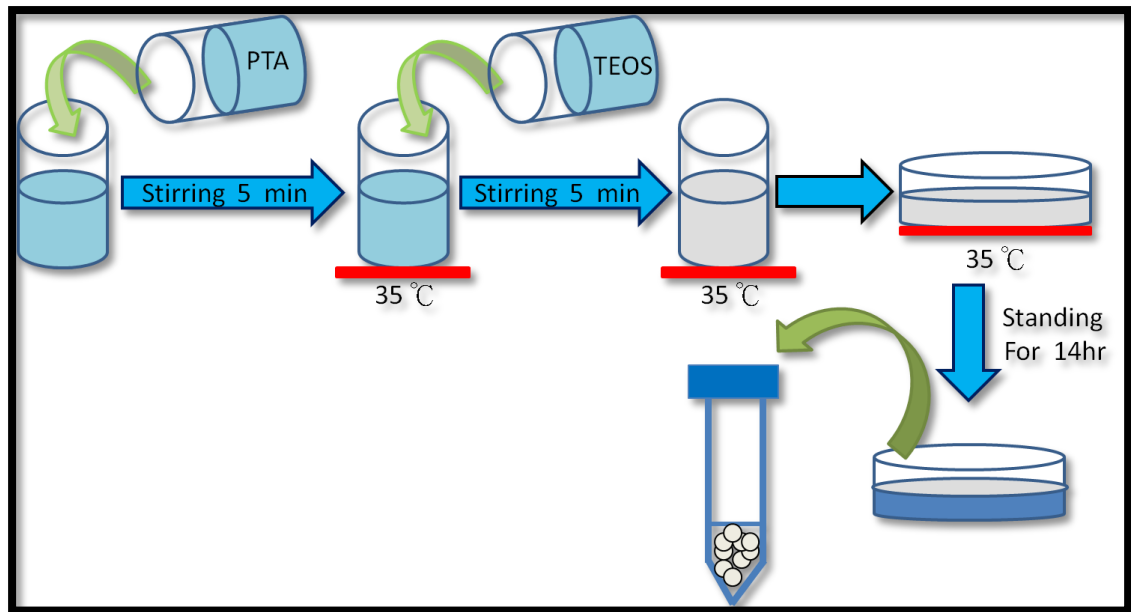


圖 2.3 多氧金屬酸化合物混合薄膜 ($C_{18}PMS$) 製備流程示意圖，反應溫度為 $35^{\circ}C$ 。

2-2-3 製備奈米金屬複合薄膜($C_{18}PMS-GNP$)

將上述的混合薄膜在熟成 14 小時後，移出至室溫，利用針筒取 $HAuCl_4$ 水溶液緩慢插入薄膜下方，將 $HAuCl_4$ 緩慢打入，靜置 7 小時後，將 Air / water interface 薄膜(黃色)撈出，以去離子水離心 (6000 轉，5 分鐘) 清洗 3 次，此舉可將吸附於薄膜外的金離子除去，確保照光還原反應只發生在通道內部，加入少量異丙醇，以 300W 高壓 Xe 燈照射，顏色由黃色轉變為白色，以 6000 rpm 離心 5 分鐘，並以除氧去離子水清洗 3 次，離心下來的固體即為 $C_{18}PMS-GNP$ 。使用的

藥品莫爾比為 $C_{18}TAB : HCl : TEOS : H_2O : PTA : HAuCl_4 = 7.2 \times 10^{-2} :$

$1.9 : 1.0 : 4.3 \times 10^2 : 3.4 \times 10^{-4} : 3.43 \times 10^{-3}。$

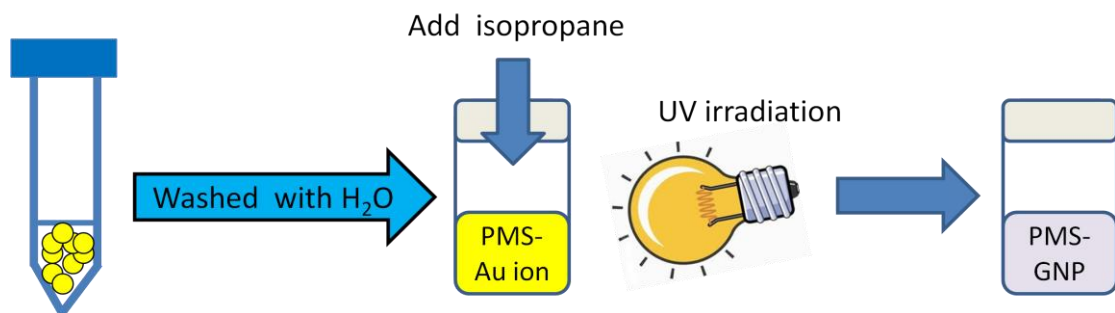


圖 2.4 製備奈米金屬複合薄膜 ($C_{18}PMS-GNP$)

第三章 實驗儀器與原理

3-1 紫外-可見光吸收光譜儀(UV-Vis Spectroscopy)

紫外—可見光光譜^{35,36} (Ultraviolet-visible spectroscopy ; UV-vis spectroscopy) 為吸收光譜，因為 UV 光具有非破壞性、無污染、快速、信號清晰等優點。所以近年來在物理、光電、光學元件、化學分析及電子製程，線上監測等應用。而特定金屬奈米粒子因具有表面漿共振吸收的特性，在 UV-Vis 波段具有吸收光的性質，也常經吸收光譜法鑑定。本篇吸收波長量測範圍為 190 nm 到 1010 nm。儀器基本構造，使用氬燈與鎢絲燈為光源提供紫外光與可見光，當連續光通過濾光鏡、稜鏡等裝置進行分光，透過單光器 (Monochromators) 選擇波長，形成單一波長的入射光。經反射鏡將光束分成兩束，分別通過樣品槽與參考槽。最後測量通過偵測器的光束強度，藉由吸收的光量差，可求得樣品波長吸收值。而物質濃度與光吸收量之間的關係，可用比爾定律 (Beer's law) 來描述，如式

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = abc \quad \text{式 3-1}$$

A 為溶液之吸光度；T 為透光度或穿透率； P_0 為入射光之功率、P 為

通過樣品後之功率； a 為吸收係數(Absorptivity)，與樣品本身成分所受的外界化學環境(pH 值、離子強度、溶劑等)有關； b 為光徑長(樣品槽厚度)； c 為樣品濃度。

本篇論文中，利用紫外-可見光吸收光譜儀來偵測 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、及還原後的金奈米粒子(Au nanoparticles)的表面電漿共振訊號。使用光譜儀型號為 J&M TIDAS S 500 / MCS UV/NIR 光譜儀，波長範圍 190 nm 至 1010 nm，光徑為 10 mm。



圖 3.1 紫外-可見光吸收光譜儀，型號：TIDASS 500 / MCS
UV/NIR 光譜儀

3-2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)

近年來奈米材料迅速發展，因材料的光學、熱學、電學、磁學、力學、化學等性質，會受到原子排列與結構影響，出現特異的表面效應、體積效應和量子效應。為了觀察這些小尺度材料，新的研究工具也陸續的發展出來，其中又以穿透式電子顯微鏡能直接觀察材料內部形態與晶體結構，在奈米材料研究上被廣泛的使用。

穿透式電子顯微鏡是利用高能電子束照射超薄試片，與試片內各種原子晶格產生繞射與散射後的電子束經不同路徑通過透鏡和光圈，形成明暗對比之影像，藉由 CCD (Charge-coupled device)或螢光板來收集、呈現結構影像。

穿透式電子顯微鏡(TEM)利用穿透過樣品，用來探測中孔材料的通道大小、形狀、及結構的排列。本實驗使用中興大學貴儀中心的穿透式電子顯微鏡，及東海大學貴儀中心高解析度穿透式電子顯微鏡，廠牌：JEOL，型號：JEM-1400 與 JEM-2100，操作電壓分別為120 KV與200 KV。前處理方式：取少量樣品加入乙醇，經超音波振盪使其成為均勻分散的膠體溶液，吸取10 μ L的溶液滴在鍍好碳膜的銅網上，放入真空箱中，靜置待乾燥後即可直接觀測及拍照。



圖 3.2 中興大學穿透式電子顯微鏡 型號：JEM-1400(上) 與
東海大學高解析度穿透式電子顯微鏡 型號：
JEM-2100(下)。

3-3熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

熱重分析(Thermogravimetric analysis)方法為將樣品放置於一耐高溫的容器中，利用具有可程式控制溫度的高溫爐，將樣品放置於高溫爐中，此時樣品被懸掛在高靈敏度及精確度的天平上，於加溫或冷卻過程中，其組成物質開始蒸發，裂解、氧化等，樣品重量會隨之損失，樣品隨著反應導致重量產生變化，重量的變化可藉由天平量測獲得。此種方法需要高準確的重量、溫度與溫度變化分析。

本實驗使用東海化學系 TGA 儀器，廠牌：Exstar 6000 ，型號：TG/DTA 6200 ，樣品載盤為 Pt 材質，設定條件：將 10 ~ 20 mg 的樣品置入白金盤中，起始溫度設定為 25℃ ，升溫速度為 5 °C/min ，分別於 100 °C 與 800 °C 持溫 10 分鐘和 20 分鐘，藉此觀察移除界面活性劑與磷鎢酸所需的溫度，計算金奈米粒子的產量。



圖 3.3 熱重分析儀，廠牌：Exstar 6000 ，型號：TG/DTA

6200。

3-4 X 光繞射光譜儀 (X-ray Diffraction spectroscopy, XRD)

X 光繞射光譜儀，因為 X 射線波長大約在 10^{-8} cm (1Å) 附近，因此穿透力大，空間解析度高。X 射線適合用來做各種的分析，小至分子中原子的距離、鍵結型態，大至人體各部位的透視，廣泛應用於奈米材料晶體結構鑑定、醫學及非破壞性的檢測實務上。晶體材料各結晶面距離與 X 光的波長的數量級相當，當 X 光源照射在結晶面 (hkl) 上時，兩鄰近面在入射及繞射光之光程差為波長的整數倍時，會產生建設性干涉，又稱繞射，符合布拉格公式 (Bragg's diffraction)，如式

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{式 3-2}$$

d：鄰近平行結晶面 (hkl) 之間的距離

θ ：入射光與晶面的夾角

λ ：X 光源的波長

n：任意整數 (n > 0)

利用布拉格公式 (Bragg's diffraction)，求出 d 各個晶面間距，再利用 Scherrer Equation 式，求出 D 晶體大小。儀器廠牌為 Philips，型號 X'pert Pro MPD，使用能量為 8 KeV，波長為 0.154 nm，使用單

位均為 nm。

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{式 3-3}$$

D：晶體大小 (nm)

κ ：常數 0.89

β ：繞射峰之半高寬(2θ)

λ ：波長 (nm)



圖 3.4 東海大學 X 光繞射光譜儀，型號： X'pert Pro MPD。

3-5 X 光小角度散射儀 (Small Angle X-ray scattering, SAXS)

隨著奈米科技的迅速發展，在鑑定工具也陸續發展出來，其中 X 光小角度散射儀為非破壞分析技術，利用物質與 X 光的電磁交互作

用，可觀察物質的為結構與物理特性。原理為利用物質與 X 光的電磁交互作用，產生光電吸收與原子束縛電子的彈性散射。原子序較大的物質，內含電子束較多，因此對光的散射能力就越強。當材料內電子密度不均勻，X 光照射後產生相對散射分佈的特徵，透過電子的分佈，可進一步分析物質結構。

本實驗利用同步加速器光源，同步輻射光源有以下優點：一.波段強度較傳統 X 光機強上百萬倍，因此所實驗耗費時間可有效縮短，且光源穩定性佳，物質內部結構皆可清楚觀察到。二.能量強度可調，波長連續，掃描範圍可在紅外光、可見光、紫外光及 X 光等波段，可分辨不同原子的種類。三：光束截面積小、有良好的準直性，對於小面積樣品亦可量測。四：具有時間脈波性與高度偏振性，對於表面幾何結構的研究有極大的幫助。

使用國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center)小角度 X 光散射(BL23A)實驗站。實驗 X 光能量為 15keV，將薄膜樣品烘乾，直接注射至 SAXS 樣品槽 (厚度為 3.5 mm) 進行量測。

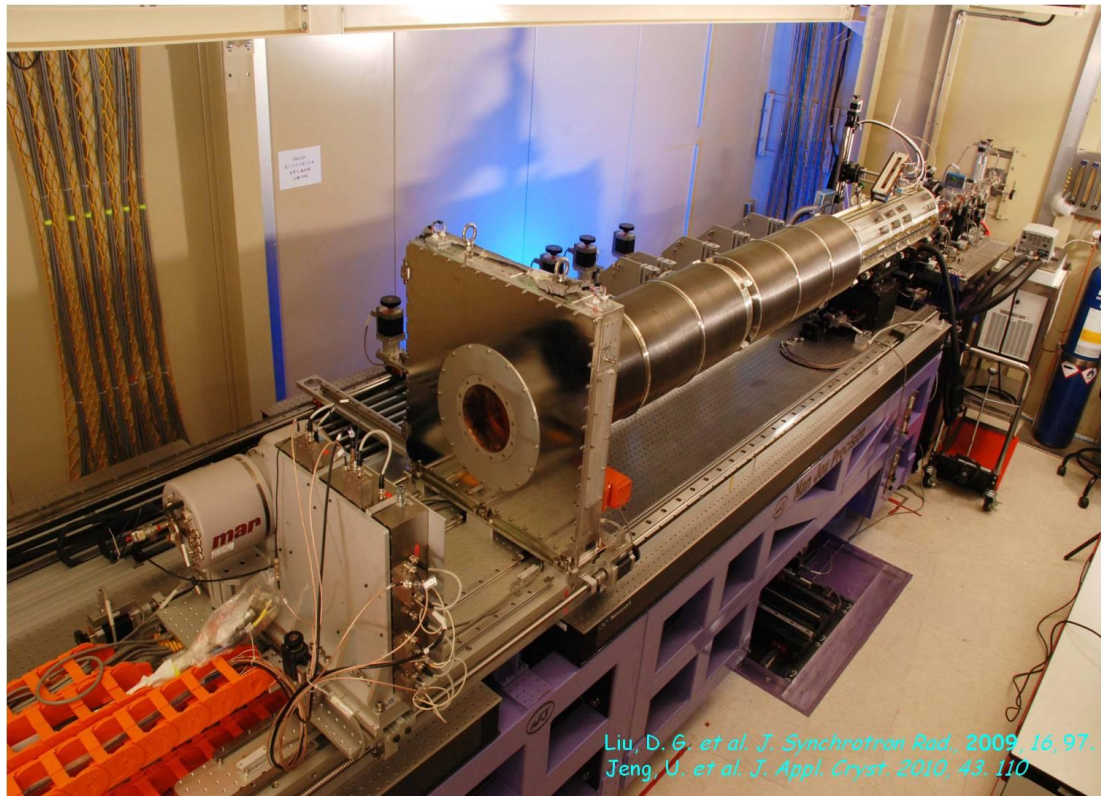


圖 3.5 國家同步輻射研究中心小角度 X 光散射儀^{37,38}。

3-6 拉曼光譜 (Raman spectra)

拉曼光譜是利用光子與物質相互碰撞所造成的非彈性散射，所產生的光譜。圖 3.6，當入射光與物質作用後，電子會受到入射光影響，躍遷至激發虛擬態能階，由於在激發態並不穩定，電子會迅速釋放吸收之能量，並以光的形式釋放，產生散射光，回到較穩定的基態。當激發態回到基態，則散射光能量會與入射光能量相等，為彈性散射，又稱為雷利(Rayleigh)散射。若散射光能量不等於入射光能量，則稱為非彈性散射。非彈性散射分為兩種，當基發態電子降至較基態能階高的能階態時，則稱為斯托克斯(Stokes)散射，散射光能量比

入射光能量低；當激發態電子降至比基態能階更低時，稱為反斯托克斯(Anti-Stokes)散射，散射光能量較高。

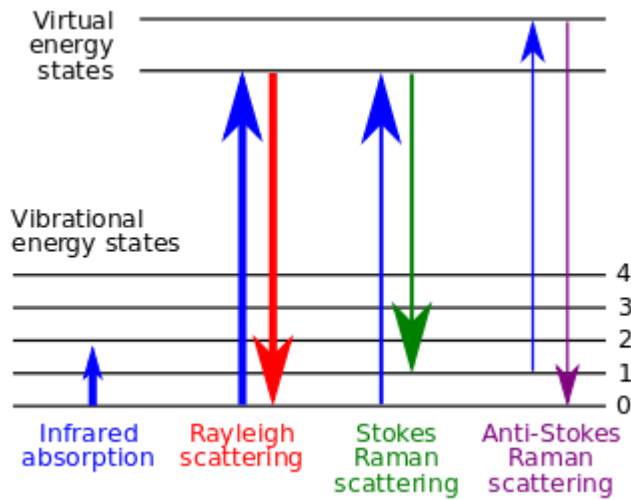
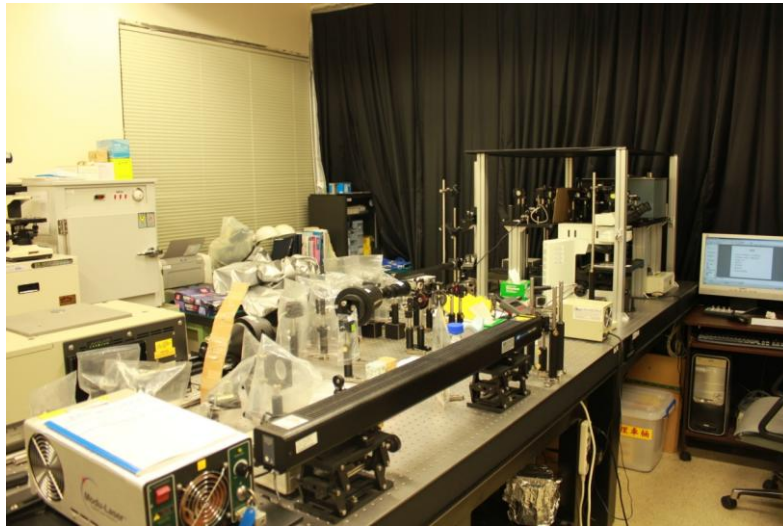


圖 3.6 彈性散射與非彈性散射，電子能階躍遷示意圖。

本實驗使用國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center) 拉曼光譜儀，激發光光源為氬-氬雷射系統 (25 LHR/P 928, CVI Melles Griot)。波長為 632.8 nm，輸出功率最高可達 35 mW。聚焦在樣品的光點為 1 μm ，聚焦到 40 \times 0.65 N.A 的物鏡上 (Plan N, Olympus)，偵測器為冷卻式 CCD (DU406, Andor Technology)，光柵 (1200 l/mm) 與狹縫提供的光譜解析度為 5.5 cm^{-1} 。拉曼光譜量測使用 4-MBA 當標定分子，以聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 做 X 軸校正 (波峰 1001.4 cm^{-1})，使用的強度為 6000 (counts/s) (圖 4.8)，雷射光激發波長為 632.8 nm，於樣品處雷射功率為 12.2 mW，曝光時間 10 秒，均收 6 張。

(a)



(b)

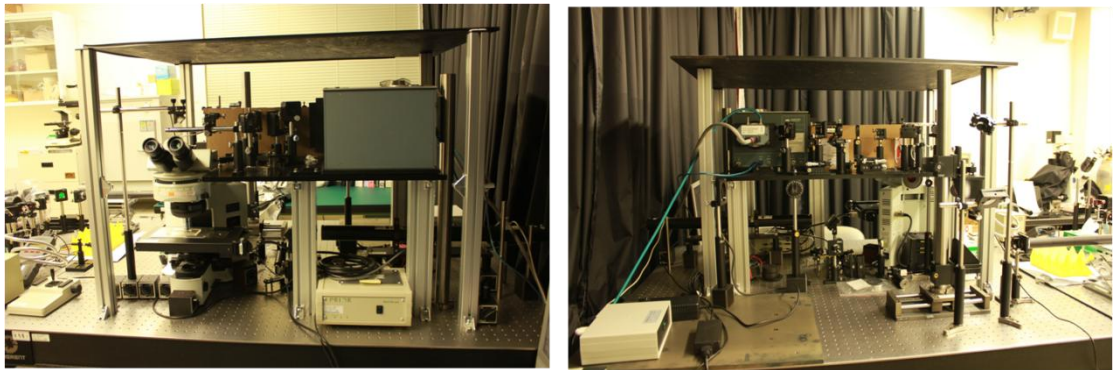
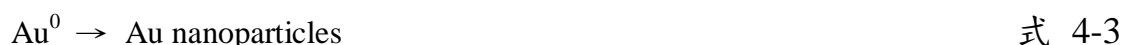
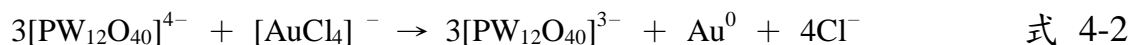


圖 3.7 (a) 國家同步輻射中心之拉曼光譜儀全貌 (b) 左圖為
樣品載台，右圖為 CCD 偵檢器。

第四章 結果與討論

4-1 C₁₈PMS 混合薄膜光學性質鑑定

本篇利用多氧金屬酸化合物(PTA)鑲嵌在具有介觀結構 (mesostructure) 的二氧化矽薄膜，產生具有光催化性的中孔薄膜，C₁₈PMS，接著加入金屬前驅物與 C₁₈TAB 上的 Br⁻ 進行離子交換反應，再添加基質(異丙醇)，透過光催化反應將四氯金酸離子還原成金奈米粒子(Gold nanoparticles)，下式為反應機制。



利用 Gibbs 自由能的變化量來判斷此反應是否為自發性的氧化還原反應。

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad \text{式 4-4}$$

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} \quad \text{式 4-5}$$

E_{cathode} 為陰極還原電位； E_{anode} 為陽極還原電位；G 為 Gibbs 自由能；F 為法拉第常數 (96485 C/mol)。

磷鎢酸(PTA)標準還原電位為 0.221 V，而 $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0$ 標準還原

電位為 0.990 V³⁹，在本實驗中 PTA 為還原劑提供電子，因此當做陽極，四氯金酸從 PTA⁻ 取得電子還原成金奈米粒子，進行還原反應為陰極 (cathode)，根據式 4-1、4-2，分別將 PTA 與 H₂AuCl₄ 還原電位帶入。

$$E_{\text{cell}} = 0.990 - 0.221 = 0.769 \text{ (V)} \quad \text{式 4-6}$$

$$\Delta G = -3 \times 96485 \times 0.769 = -223 \text{ kJ/mol} \quad \text{式 4-7}$$

$\Delta G < 0$ 為自發反應，預計本實驗照光還原能夠進行，不需在額外添加能量。

為了確認混合薄膜反應是否如預期進行，利用吸收光譜進行量測。未鍛燒過的二氧化矽薄膜(as-C₁₈MCM-41)與 C₁₈PMS 做比較，如圖 4.2 可以觀察到 C₁₈PMS 在 275 nm 會有一額外的吸收，這是 C₁₈PMS 中的 PTA 之 LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) 吸收。由圖 4.1 發現單純 PTA 水溶液吸收波長在 259 nm，PTA 在 C₁₈PMS 混合薄膜中，吸收峰會位移至 275 nm，這是由於 PTA 在水溶液中受到四級胺鹽離子之作用使吸收波長紅位移(圖 4.2 C₁₈PMS)；另外我們由圖 4.1 觀察到四氯金酸水溶液在 221 nm 與 290 nm 有 LMCT 吸收峰，與界面活性劑 C₁₈TAB 結合後，在 256 nm 與 390 nm，在圖 4.2 中 C₁₈PMS 加入四氯金酸離子 [AuCl₄]⁻ 後，在 259 nm 和 405 nm 出現吸收峰，

表示四氯金酸離子取代與 $C_{18}PMS$ 中的 Br^- 離子，進行離子交換，與 CTA^+ 產生靜電作用力，證實金屬離子可進入 $C_{18}PMS$ 薄膜中。透過光催化還原，圖 4.2 ($C_{18}PMS-GNP$) 觀察到四氯金酸離子與 $C_{18}TA^+$ 所產生的吸收峰下降，並有一金奈米粒子吸收峰在 545 nm 出現，證實可透過光催化還原讓四氯金酸離子還原成金奈米粒子，與我們推論的反應機制符合。

UV-vis spectrum

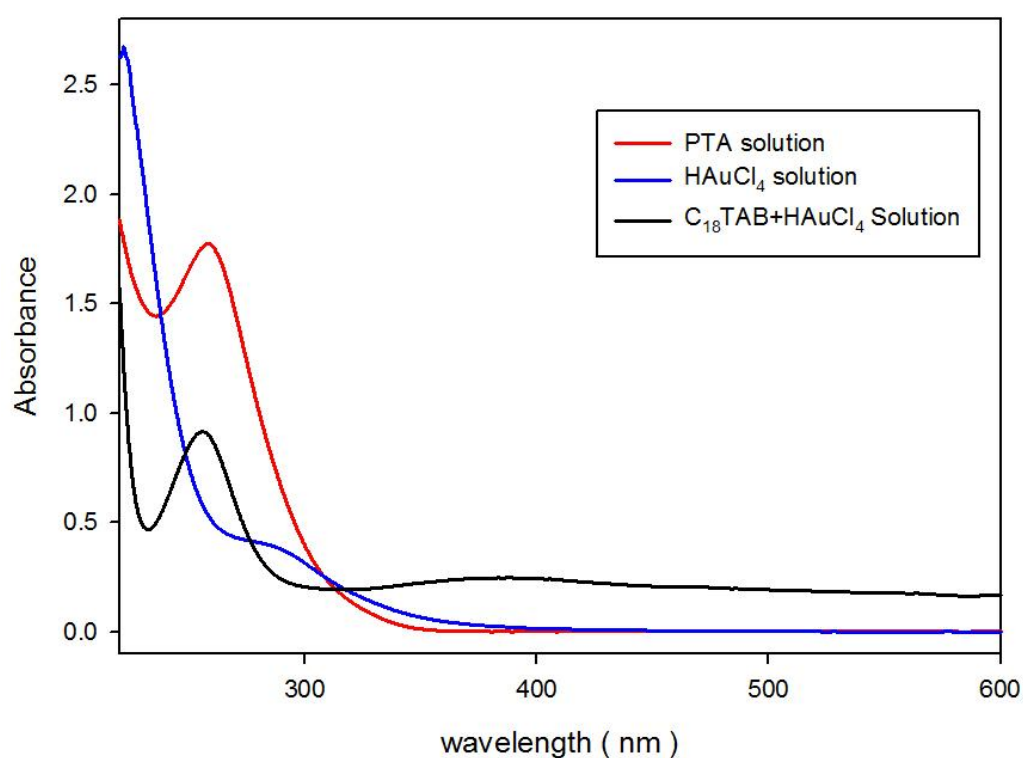


圖 4.1 紫外-可見光吸收光譜：磷鎢酸水溶液 (PTA, 3.0×10^{-4} M)；四氯金酸 ($HAuCl_4$, 3.0×10^{-3} M)； $C_{18}TAB$ 與四氯金酸混合水溶液。

UV-vis spectrum

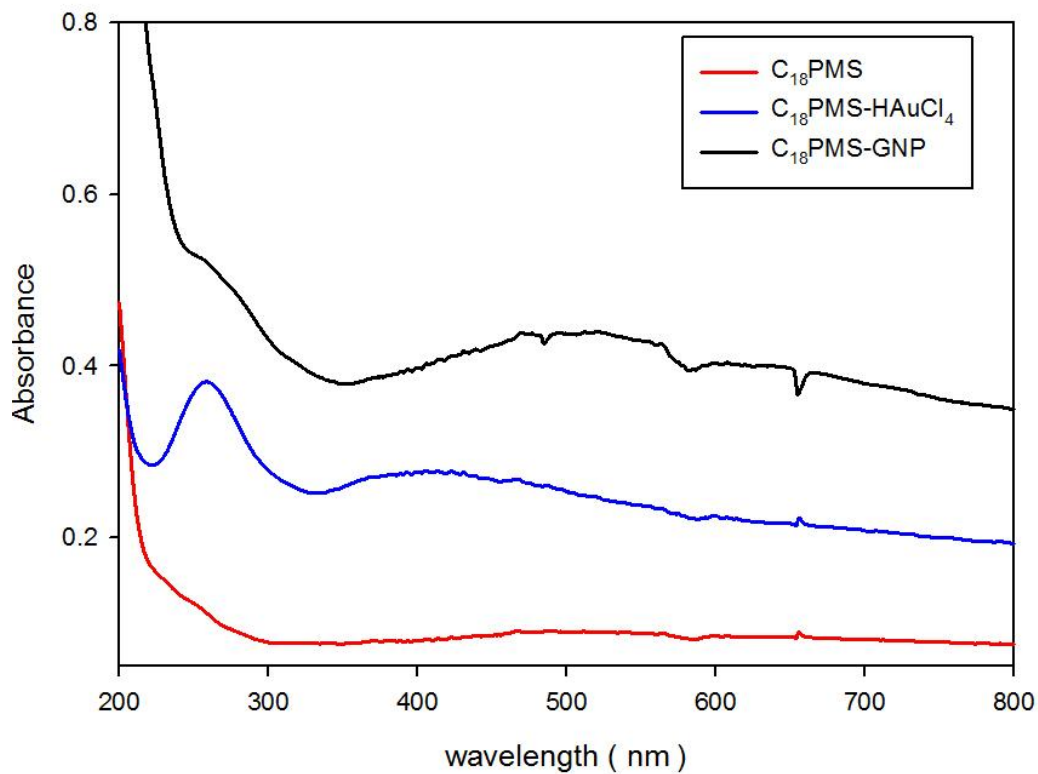


圖 4.2 紫外—可見光吸收光譜：未鍛燒之中孔二氧化矽薄膜 (as-C₁₈MCM-41)；光催化薄膜 (C₁₈PMS)；光催化薄膜加入四氯金酸離子 C₁₈PMS-HAuCl₄；光催化薄膜鑲嵌金奈米粒子 C₁₈PMS-GNP。

為了更進一步確定 C₁₈PMS-HAuCl₄ 可藉由光催化還原產生 C₁₈PMS-GNP 複合材料，我們量測在不同照光時間下 C₁₈PMS-HAuCl₄ 在吸收光譜上的改變，結果如圖 4.3(a)，在照光時間 1 分鐘後，在 C₁₈PMS 中四氯金酸與 C₁₈TA⁺ 所貢獻的吸收峰迅速下降，表示在 C₁₈PMS 中的四氯金酸離子含量快速下降，在圖 4.3 (b) 可以觀察到照

光 1 分鐘在 540 nm 有一很廣泛金奈米粒子的吸收峰，隨著照光時間增加，在 2 分鐘後四氯金酸與 $C_{18}TA^+$ 所貢獻的吸收峰已完全消失，當照光時間到達 180 分鐘後，在 540 nm 吸收訊號變強，代表金奈米粒子隨著照光時間增加，在 $C_{18}PMS$ 分布密度也逐間提高，導致粒子之間距離縮短，產生表面電漿共振耦合。由圖 4.3 證實 $C_{18}PMS$ -GNP 複合材料合成路徑可以實現，四氯金酸離子會與界面活性劑 $C_{18}TA^+$ 有靜電吸引力，進入 $C_{18}PMS$ 中，光催化還原也如預期能夠進行。

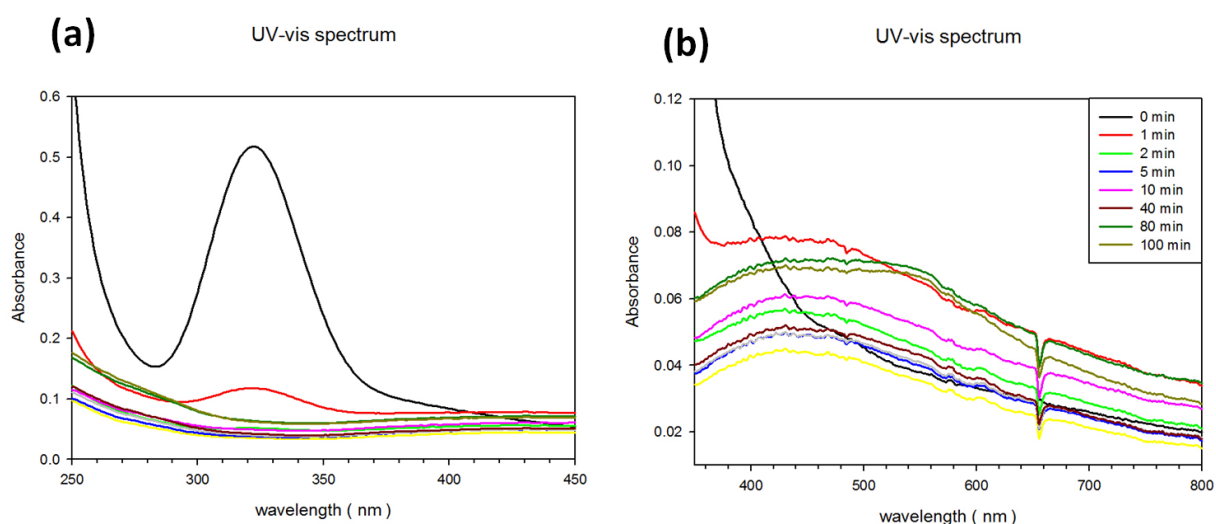


圖 4.3 $C_{18}PMS$ - $HAuCl_4$ 複合薄膜進行光催化反應時，不同反應時間之紫外-可見光吸收光譜 (a) $HAuCl_4$ 之 LMCT (b) 金奈米粒子之表面電漿共振吸收。

4-2 $C_{18}PMS$ 之 X-ray Diffraction 結構鑑定

本實驗 X-ray Diffraction 分析是利用同步輻射中心 BL23A 小角度

X 光散射儀進行量測，由小角度 XRD 可證實與 Mobile 公司 M41S 系列中的 MCM-41 均為中孔結構二維六角晶型(2D hexagonal)，如圖 4.4，當我們鑲嵌光催化劑 PTA 合成 PMS 薄膜，繞射峰分別為 $Q = 0.131$ 、 0.227 、 0.263 、 0.347 \AA^{-1} ，晶面間距 (d-spacing) 各別為 4.79 、 2.76 、 2.38 、 1.81 nm ，經過積分計算晶面間距比分別為 $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7}$ ，與典型的二維六角晶型結構 (hexagonal) 晶面繞射峰(10)、(11)、(20)、(21)相符合。本實驗所使用的界面活性劑為長碳鏈的 $C_{18}TAB$ ，在水溶液中疏水端對水具有很強的排斥力，易形成較完整的二維六角晶型結構，在此 PTA/ $C_{18}TAB$ 莫爾比合成條件下製備 $C_{18}PMS$ 混合薄膜結構仍具有高度有序性。由圖 4.2 吸收光譜圖證實在此條件下，PMS 具光催化還原四氯金酸為金奈米粒子的效果。圖 4.5 為複合材料，分別是鑲嵌 PTA 的中孔薄膜 $C_{18}PMS$ 、添加四氯金酸水溶液的中孔薄膜 $C_{18}PMS-HAuCl_4$ 、四氯金酸還原成金奈米粒子的中孔薄膜 $C_{18}PMS-GNP$ ，將樣品置於小角度 X 光散射樣品槽上，利用入射 X 光散射觀察三種複合材料。由圖譜可知， $C_{18}PMS$ 添加 PTA 進去後，依然維持二維六角晶型($p6mm$)的散射，其長短軸比值 $b/a = 1.70$ 。

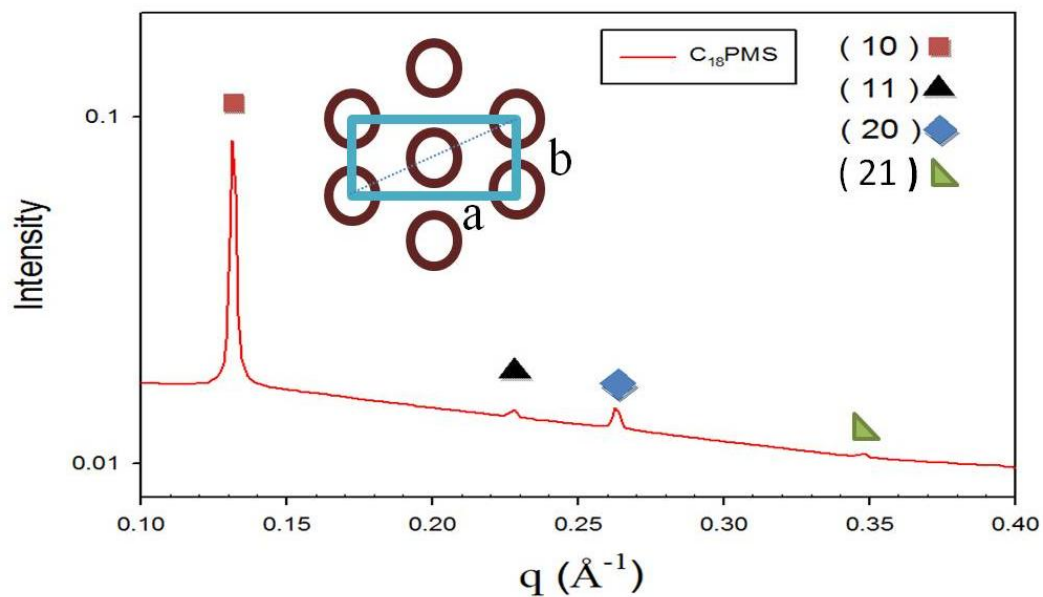


圖 4.4 未鍛燒的 PMS (模板：C₁₈TAB) 之小角度 X 光繞射圖譜，紅色正方形、黑色正方形、藍色菱形、綠色直角三角形各別代表六角晶型(10)、(11)、(20)、(21)。圖中為二維六角晶型結構示意圖，a、b 長度比 b/a 為 1.73 。

表 4.1 C₁₈PMS 之晶面間距

Sample name C ₁₈ PMS	(10)	(11)	(20)	(21)
q range (Å ⁻¹)	0.13	0.23	0.26	0.35
d spacing (nm)	4.79	2.77	2.39	1.81

隨著四氯金酸加入，q 值會往更低間距方向移動，代表晶面間距增大，推測是當四氯金酸取代掉 C₁₈TAB 官能基上的 Br⁻ 離子時，由於四氯金酸離子體積比 Br⁻ 離子大，當四氯金酸離子進入 C₁₈PMS 進

行離子交換取代 Br^- 離子後， C_{18}PMS 之二維六角結構也隨著變大，導致晶格間距增大，並且有額外的繞射峰產生於 $q = 0.293 \text{ \AA}^{-1}$ 。當光照還原後，金前驅物還原成金奈米粒子後， $q = 0.293 \text{ \AA}^{-1}$ 訊號則消失，並且繞射訊號增強，推測是 $\text{C}_{18}\text{PMS-HAuCl}_4$ 在 X 光照射後，發生光催化還原，在 $\text{C}_{18}\text{PMS-HAuCl}_4$ 中四氯金酸含量隨著照光反應發生而降低，二維六角形結構在鑲嵌金奈米粒子後並不遭到破壞。我們認為當 C_{18}PMS 加入四氯金酸後，造成電子密度產生改變，所以在 $q = 0.293 \text{ \AA}^{-1}$ 產生新的繞射峰，但當金離子還原成金奈米粒子後，電子密度變高，使得二維六角形結構強度增加，並形成高度有序性的六角形結構。

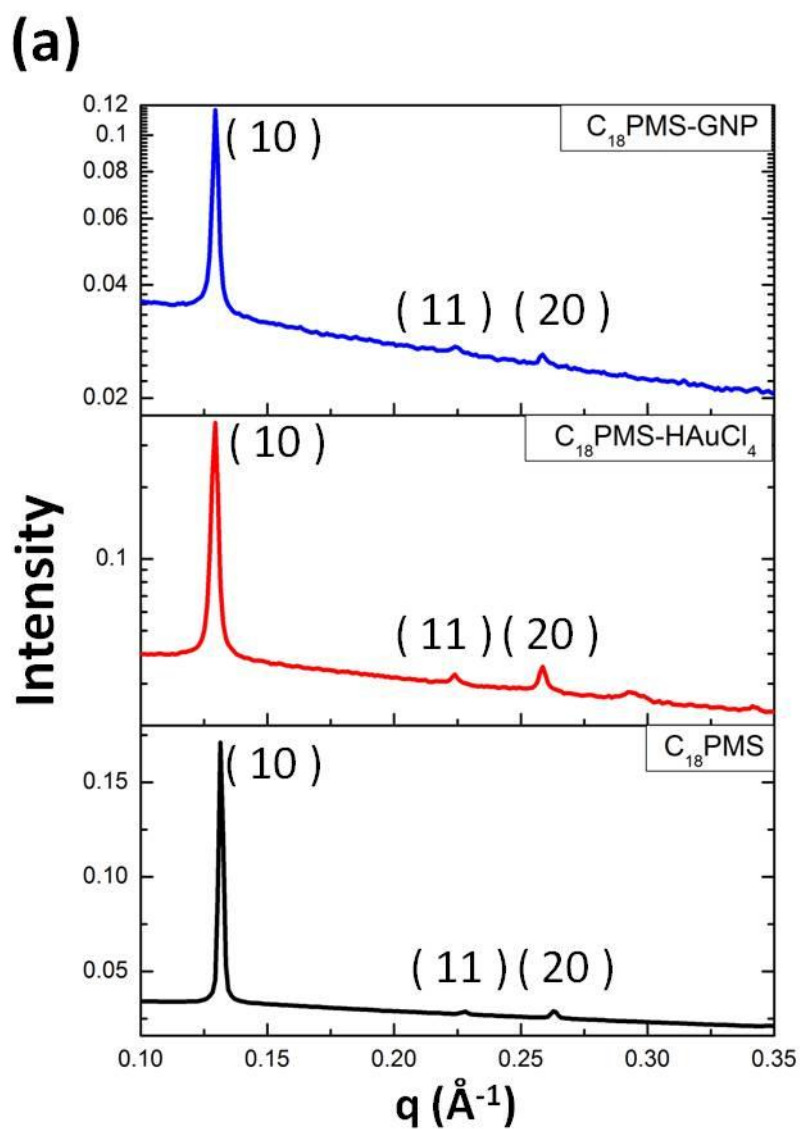


圖 4.5 二維六角晶型($p6mm$)中孔二氧化矽薄膜 $C_{18}PMS$ ；加入四
 氯金酸至薄膜中 $C_{18}PMS-HAuCl_4$ ；四氯金酸離子照光還原成金
 奈米粒子後 $C_{18}PMS-GNP$ 。

表 4.2 各個樣品晶面間距

Sample name	(10)	(11)	(20)	New signal
$C_{18}PMS$ (\AA^{-1})	0.131	0.228	0.262	
$C_{18}PMS-HAuCl_4$ (\AA^{-1})	0.129	0.223	0.259	0.293
$C_{18}PMS-GNP$ (\AA^{-1})	0.129	0.223	0.258	

4-3 熱重分析

圖 4.6 為各樣品之熱重分析曲線，實驗升溫速率為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度範圍為 $25 - 800^{\circ}\text{C}$ ，並於 100°C 和 800°C 時各維持十與二十分鐘，將水與界面活性劑燒解乾淨。表 3.1 為各樣品之熱重損失，結果顯示，界面活性劑 $C_{18}TAB$ 在 198 至 530°C 間有大幅重量損失，由於 $C_{18}TAB$ 中碳氫鍊及銨鹽隨著溫度上升而分解，當溫度至 800°C ，殘於重量為 0% ， $C_{18}TAB$ 完全分解。PTA 在 100°C 後會有 4.37% 的重量損失，這是 PTA 中結晶水分解所造成。複合材料 $as-C_{18}MCM-41$ 在 100 至 530°C 也有大幅重量損失，大部分是 $C_{18}TAB$ 分解所造成。 $C_{18}PMS$ 與 $as-C_{18}MCM-41$ 比較，因 $C_{18}PMS$ 中鑲嵌 PTA，PTA 在 800°C 中間只有損失 4.37% ，所以 $C_{18}PMS$ 整體重量損失較低。而 $C_{18}PMS-GNP$ 又在 $C_{18}PMS$ 中鑲嵌金奈米粒子，而金奈米粒子在 800°C 幾乎不會有重

量損失，造成 C₁₈PMS-GNP 重量損失較 C₁₈PMS 更低。

進一步估算複合材料中各成分之重量百分比，先假定 100°C 以後沒有水的殘留。利用表 3.1 計算金奈米粒子於薄膜中的重量比

(1) 計算 C₁₈MCM-41 中成分組成

由於 C₁₈MCM-41 主要成分為 C₁₈TAB 與二氧化矽，C₁₈TAB 在 800°C 完全分解，C₁₈MCM-41 殘餘的 45.03 % 即為二氧化矽的重量百分比，C₁₈TAB 重量百分比則為 54.97 %， $W_{\text{CTAB}} : W_{\text{SiO}_2} = 54.97 : 45.03$ ，重量損失 $54.97 \text{ wt}\% = 1 W_{\text{CTAB}}$ 。

(2) 計算 C₁₈PMS 中成分組成

C₁₈PMS 由 C₁₈TAB、PTA、二氧化矽所組成，C₁₈PMS 在 800°C 殘餘 64.26 %，PTA 殘餘 95.31 %，C₁₈PMS 重量損失為 35.74 %，因此可以列出下式

$$C_{18}\text{PMS 重量損失} = 35.74 \text{ wt}\% = 1 W_{\text{CTAB}} + 0.047 W_{\text{PTA}}$$

$$W_{\text{SiO}_2}/W_{\text{CTAB}} = 45.03/54.97 = 0.82$$

$$W_{\text{PTA}} = 100 \text{ wt}\% - W_{\text{CTAB}} - W_{\text{SiO}_2}$$

解聯立方程式後，可得到在複合薄膜中各成份的重量百分比

$$W_{\text{CTAB}} : W_{\text{SiO}_2} : W_{\text{PTA}} = 39.6 : 32.5 : 27.9$$

(3) 計算 C₁₈PMS-GNP 中成分組成

C₁₈PMS-GNP 由 C₁₈TAB、PTA、二氧化矽及金奈米粒子所組

成，C₁₈PMS-GNP 在 800°C 殘餘(89.54 %)，可得下式

$$C_{18}PMS-GNP \text{ 的成份} = 89.54 \text{ wt\%} = 0 W_{CTAB} + W_{SiO_2} + 0.953 W_{PTA} +$$

$$W_{Au}$$

$$100 \text{ wt\%} = W_{CTAB} + W_{SiO_2} + W_{PTA} + W_{Au}$$

$$W_{SiO_2}/W_{CTAB} = 32.5/39.6 = 0.82$$

$$W_{PTA}/W_{CTAB} = 27.9/39.6 = 0.70$$

解出聯立方程式，得到在複合薄膜中各成份的重量百分比為

$$W_{CTAB} : W_{SiO_2} : W_{PTA} : W_{Au} = 10.1 : 8.3 : 7.1 : 74.4$$

假設 C₁₈PMS-GNP 成分不變，加入金屬後提供的表面積經過計算約為 PMS 的 4 倍，由熱重分析結果顯示，當溫度 100—800 °C，每加入新成份，重量損失便減少，這是因為添加新的成份在此溫度範圍熱穩定性較高，也證實添加的成分能與二氧化矽薄膜結合，另外證實在此薄膜內包含相當高的金奈米粒子，為 74.4 %。

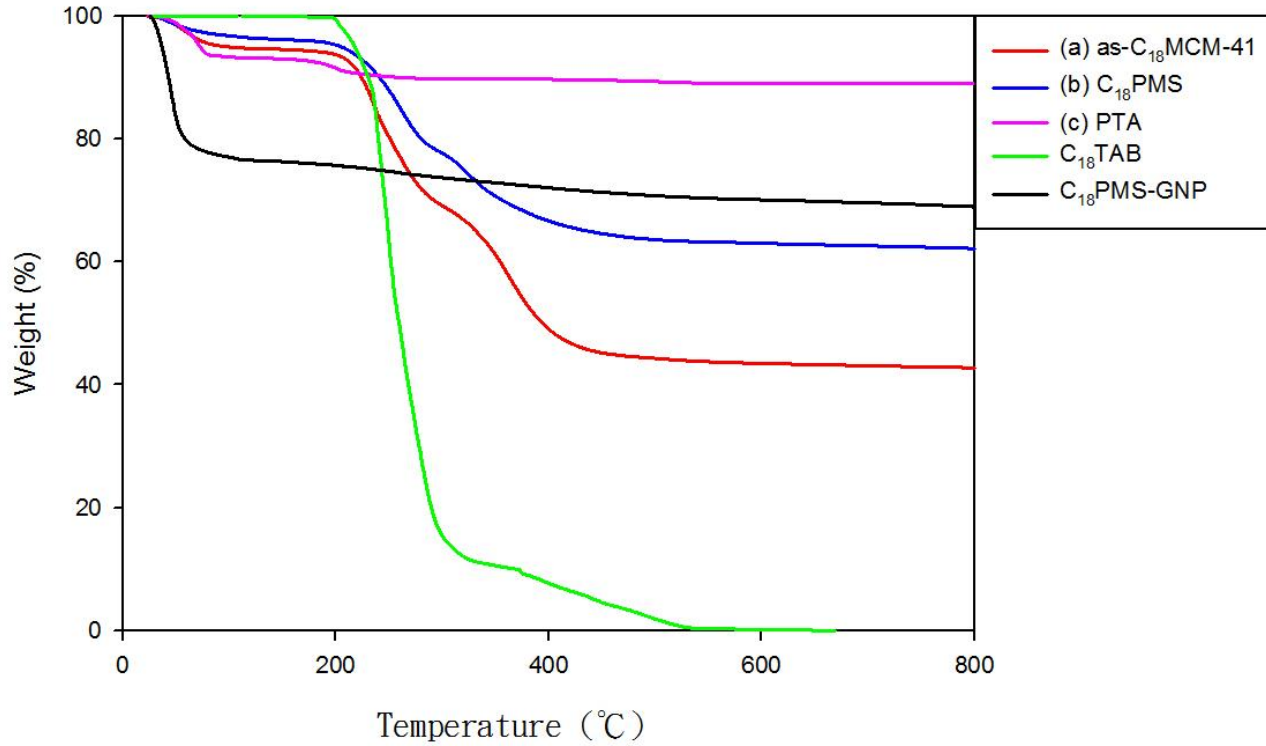


圖 4.6 熱重分析曲線圖譜：升溫速率為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度範圍為 $25 - 800^{\circ}\text{C}$ ，(a) 未鍛燒之 $\text{C}_{18}\text{MCM-41}$ 、(b) 磷鎢酸(PTA)、(c) 光催化附合薄膜 C_{18}PMS 、(d) C_{18}PMS 鑲嵌金奈米粒子之複合薄膜 $\text{C}_{18}\text{PMS-GNP}$ ，0 到 100°C 為吸附水之重量損失。

表 4.3 各樣品熱重分析結果，Final / Initial weight (%) 為不考慮物裡吸附水後，樣品之殘留重量百分比。

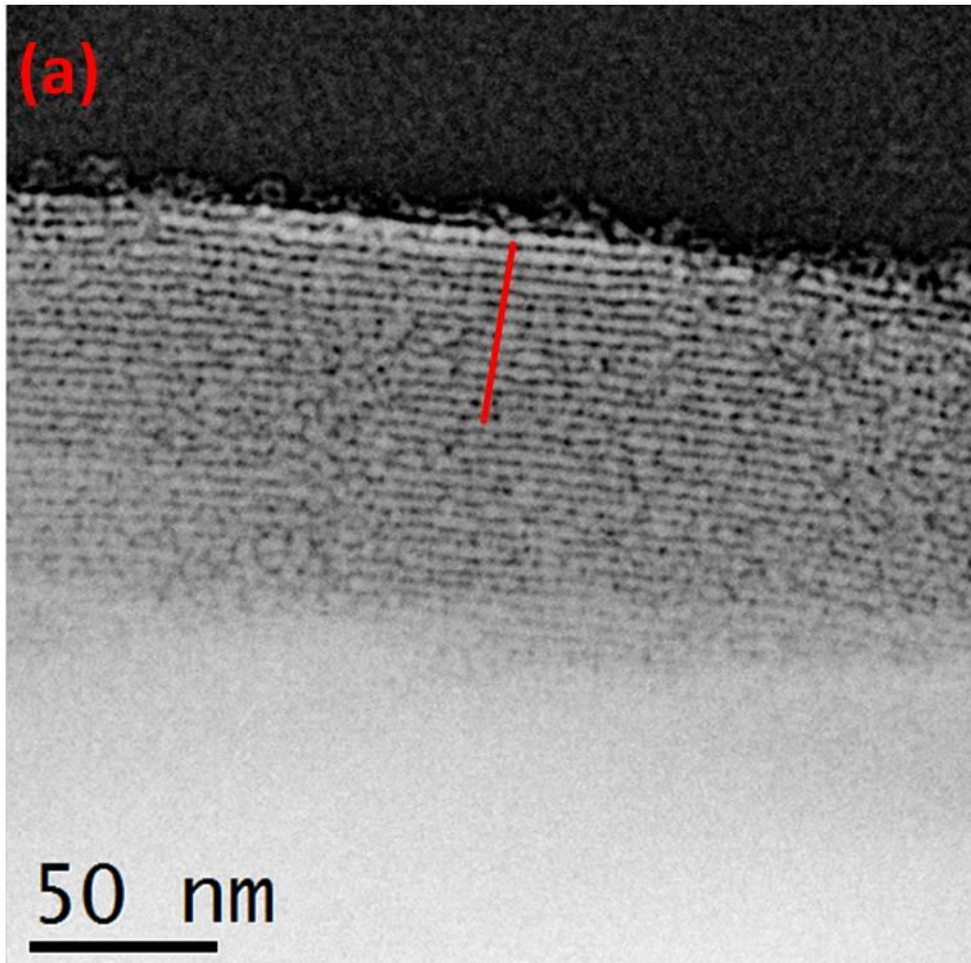
Sample name	Initial Temp (°C)	Initial Weight (%)	Final Temp (°C)	Final Weight (%)	Weight Loss (%)	Final/initial Weight (%)
PTA	100	93.32	800	88.95	4.37	95.31
C_{18}TAB	100	99.94	800	0	99.94	0
as- $\text{C}_{18}\text{MCM-41}$	100	94.98	800	42.77	52.21	45.03
C_{18}PMS	100	96.77	800	62.18	34.59	64.26

C ₁₈ PMS-GNP	100	77.03	800	68.97	8.06	89.54
-------------------------	-----	-------	-----	-------	------	-------

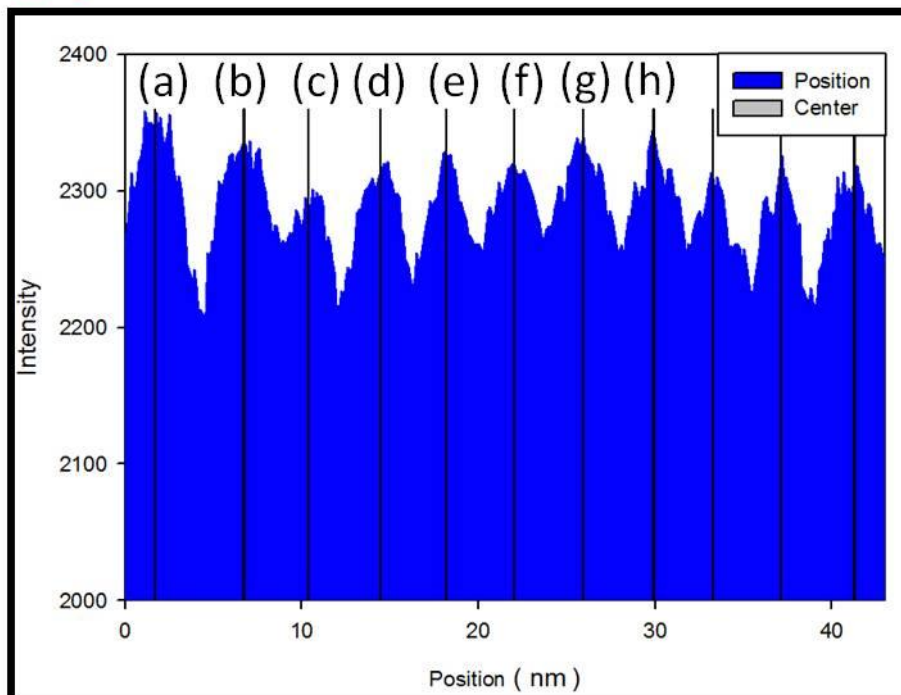
4-4 穿透式電子顯微鏡(TEM)量測

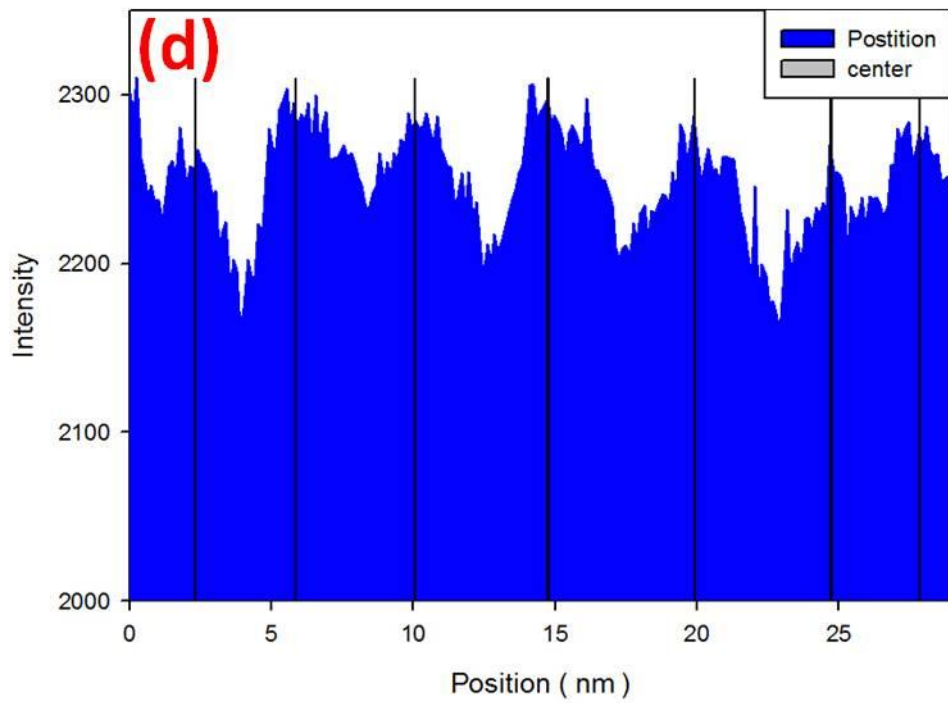
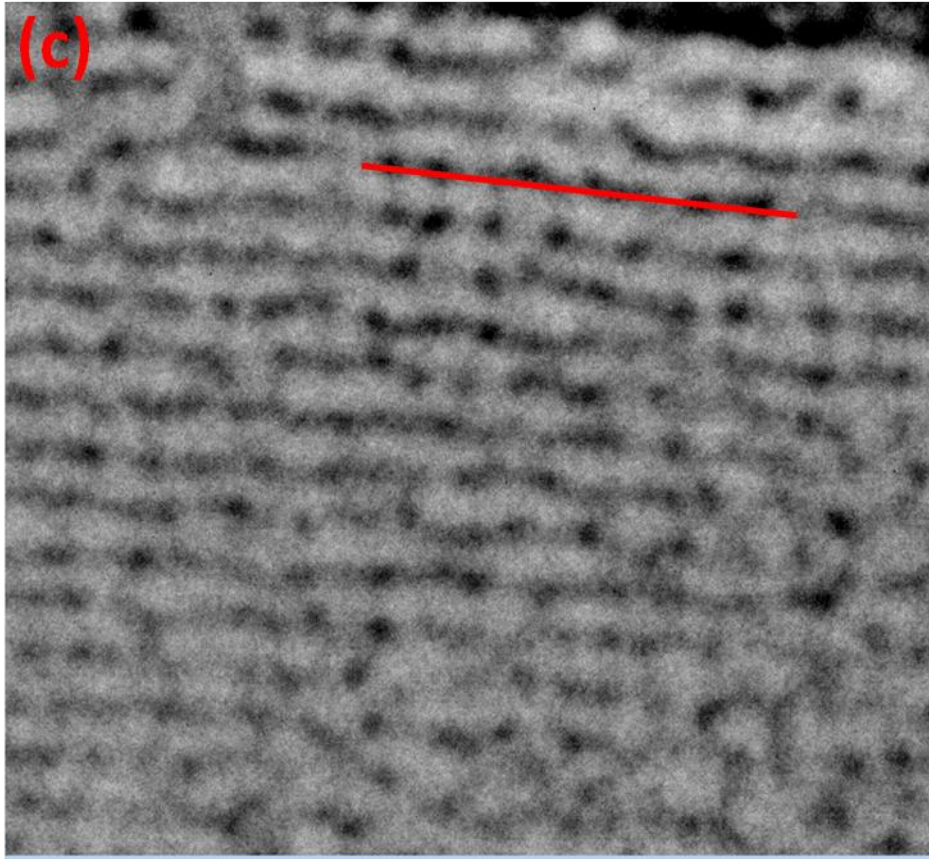
穿透式電子顯微鏡量測，先取少量樣品於乙醇中，經超音波震盪後均勻分散於溶液中，取 10 μ g 滴於鍍好碳膜的銅網上。

圖 4.7(a)為 C₁₈PMS-GNP 複合薄膜之穿透式電子顯微鏡圖像，可觀察到，沿著平行薄膜方向有層狀排列，並具有高度有序性，且柱狀模板與薄膜平行。平均晶面間距為 3.8 ± 0.4 nm，與小角度散射做比較(圖 4.5)加入金奈米粒子後晶格面 (10) 之間晶格間距為 4.9 nm，因此推測 TEM 上面看到晶格間距為(10)的貢獻。圖 4.7(c)指出粒子與粒子之間距為 2.0 ± 0.9 nm。圖 4.7(f)局部放大圖估算出金奈米粒子大小為 2.1 ± 0.2 nm。



(b) (a) \longrightarrow (k)





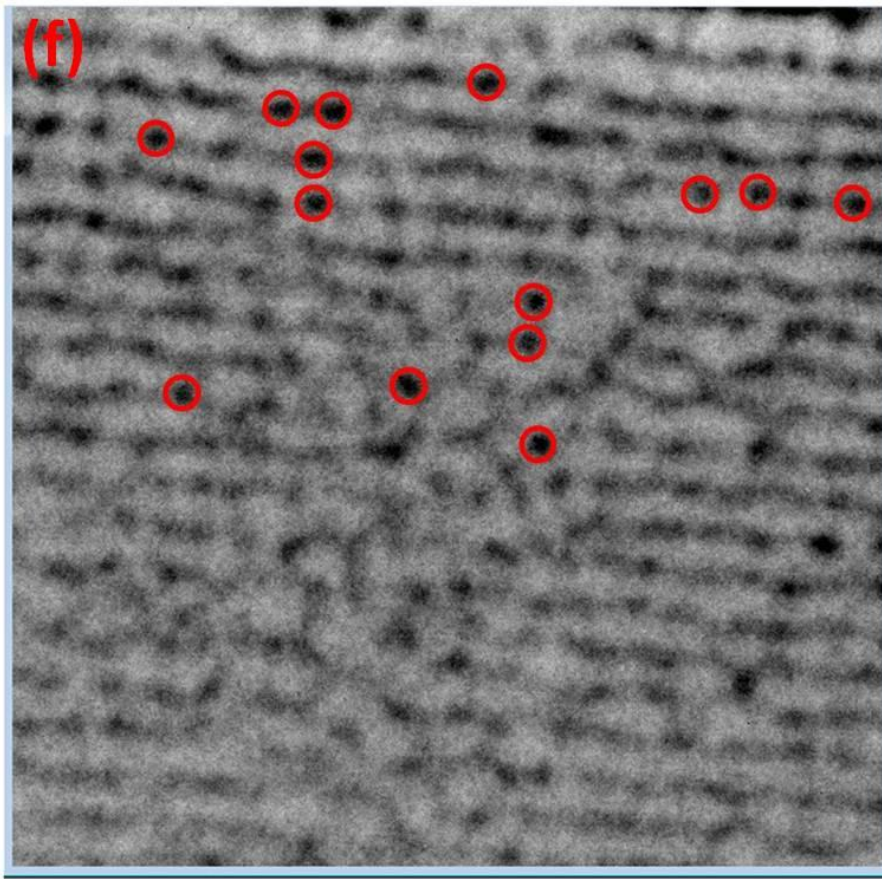
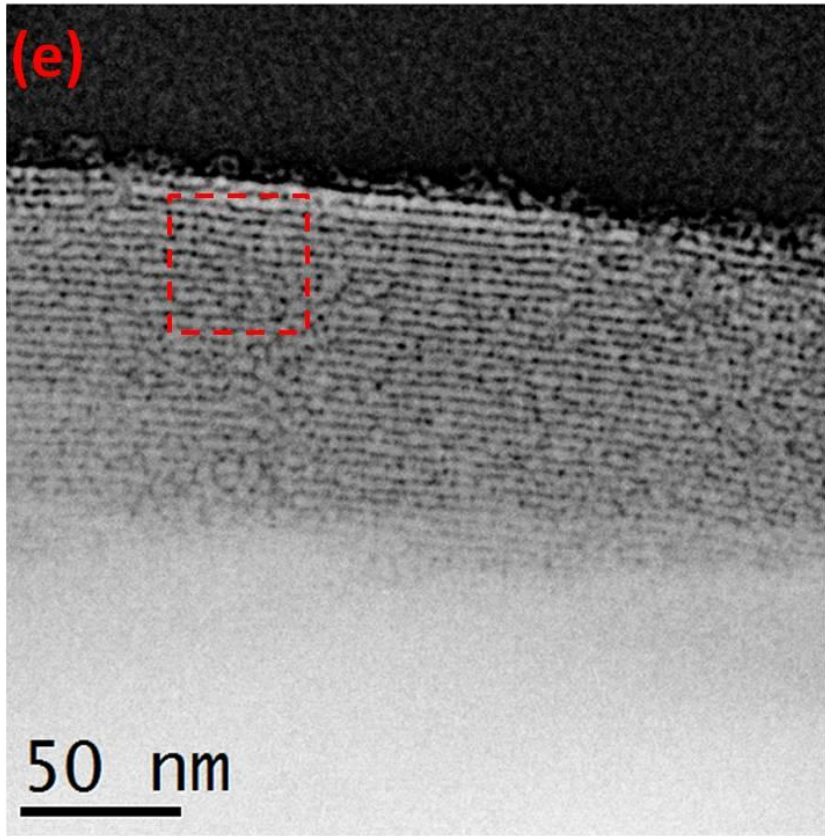


圖 4.7 (a) C_{18} PMS-GNP 複合薄膜之 TEM 影像，(b) 圖(a)紅線之線圖譜； (c) C_{18} PMS-GNP 複合薄膜中奈米粒子之距離，(d) 圖(c)紅線之線圖譜； (e) C_{18} PMS-GNP 金奈米粒子大小，(f) 圖(e)框線中局部放大圖之金奈米粒子大小

4-5 PMS-GNP 複合材料應用於表面增顯拉曼光譜 (SERS)

在前言中提到，金屬/二氧化矽複合材料的應用，其中表面增顯拉曼(SERS)就是其中之一。SERS 具有對樣品非破壞性、樣品製備步驟簡單、並可直接測定氣體、液體和固體樣品，樣品製備可用水當溶劑等優點，在生物及無機物質與含水溶液等分析上為一良好的定性技術，能藉由振動能譜得知金屬表面分子資訊。

樣品製備：取 0.010 g C_{16} PMS-GNP 和 C_{18} PMS-GNP 加入 1 mL 的 4-MBA(溶劑為 95% 乙醇)攪拌 24 小時後，放入真空烘箱中室溫乾燥。

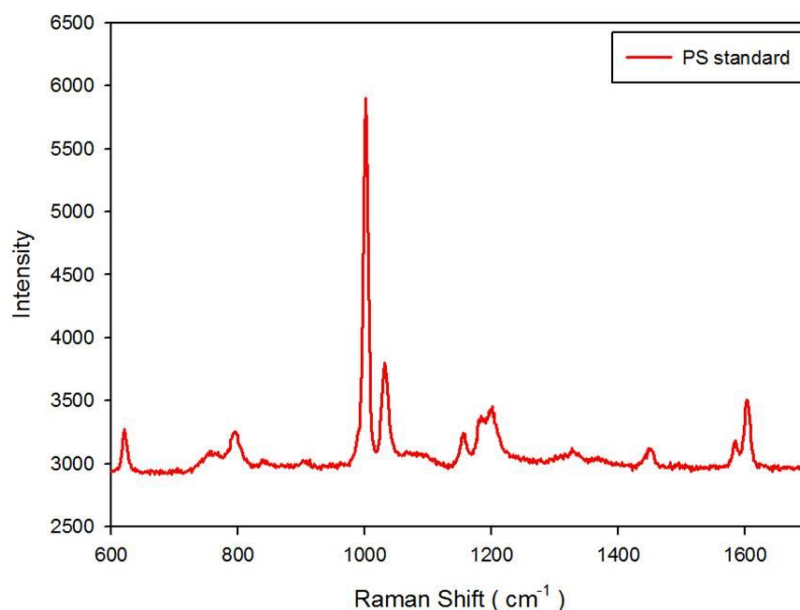


圖 4.8 校正品：聚苯乙烯的拉曼光譜圖

利用實驗室先前發表的光催化二氧化矽薄膜⁴⁰與本實驗製備之複合薄膜做為 4-MBA 的載體，C₁₆PMS-GNP 為二維六角晶型結構，金奈米粒子以極高密度分佈於 PMS 薄膜中，金奈米粒子粒徑大小為 1.7 ± 0.2 nm，粒子與粒子間距離為 1.1 nm (附錄)。

當 4-MBA 與薄膜上金奈米粒子接觸或靠近時，會因為金奈米粒子的大小、形狀、排列方式、薄膜表面粗糙度等因素有關，圖 4.9 為 4-MBA 吸附在 C₁₆PMS-GNP 上之表面增顯拉曼光譜。本實驗以 4-MBA 上官能基的 1074 與 1587 Raman Shift (cm⁻¹) 為主要指標，各別為對位苯環上 C-H 與 S-H 伸縮、苯環上 C-C 伸縮振動和 C-H 平面彎曲，為在拉曼光譜上的特徵峰⁴¹。

SERS 增顯效果通常與金屬奈米粒子形狀、大小有關，在約 100 nm

範圍內，粒徑越大增強效果越明顯。但金奈米粒子小於 2 nm 以下，會失去其表面電漿共振，無法與入射雷射光產生共振⁴²。但在本實驗中複合薄膜內金奈米粒子粒徑為 1.7 nm，表面增顯拉曼光譜仍可清晰辨識出 4-MBA 之特徵訊號峰，這是由於高密度的金奈米粒子有序的排列於薄膜中，且粒子與粒子之間間距(gap)約為 1.1 nm，在薄膜中產生熱點效應(hot-spots)使得拉曼訊號增強，Rafael 研究證實高密度的金奈米粒子也會使得 4-MBA 分子有較高的 SERS 效果⁴³。圖 4.9 為 SERS 增強的變化情形，可偵測至 4-MBA 濃度為 1.0×10^{-6} M(紫線)，仍可清楚辨識出 4-MBA 之特徵峰。而未加金奈米粒子於 PMS 上所吸附的 4-MBA 可偵測濃度為 1.0×10^{-2} M(黑線)。表 4.4 顯示目前複合薄膜 C₁₆PMS-GNP 可偵測 4-MBA 濃度為 1.0×10^{-6} M。

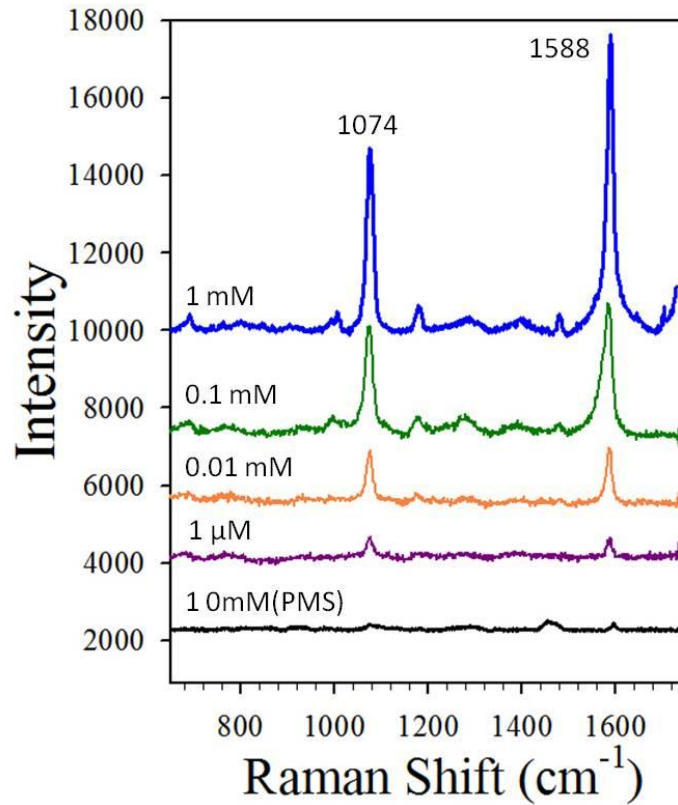


圖 4.9 4-MBA 吸附在 $C_{16}PMS-GNP$ 上之表面增顯拉曼光譜。

表 4.4 樣品名稱與 4-MBA 濃度與積分面積。

Sample name	4-MBA conc. (M)	Fitted Area ($\sim 1074 \text{ cm}^{-1}$)	FWHM	Fitted Area ($\sim 1587 \text{ cm}^{-1}$)	FWHM
$C_{16}PMS-GNP-3$	1×10^{-3}	8.8×10^4	18.07	1.5×10^5	21.07
$C_{16}PMS-GNP-4$	1×10^{-4}	5.5×10^4	20.66	9.2×10^4	29.02
$C_{16}PMS-GNP-5$	1×10^{-5}	2.1×10^4	16.93	2.3×10^4	17.15
$C_{16}PMS-GNP-6$	1×10^{-6}	6.8×10^3	15.51	6.1×10^3	13.70
$C_{16}PMS-2$	1×10^{-2}	3.6×10^3	34.85	2.4×10^3	14.49

由於 SERS 效應會隨著金奈米粒子增大而提升⁴²，因此調整粒子粒徑大小為優化增強訊號強度方法之一，本實驗利用調整界面活性劑種類與增加金屬粒子排列密度來進行 SERS 訊號優化，藉由改變界面活

性劑碳鏈長度(C₁₈TAB)，進而放大粒子尺寸(D)及縮短粒子與粒子間距離(s)，使熱點數目增加，預期可明顯增強訊號。圖 4.10 為改變界面活性劑碳鏈長度(C₁₈TAB)，SERS 增強變化情形，當改變界面活性劑碳鏈長度可偵測至 4-MBA 之濃度為 2.0×10^{-8} M(灰線)，可清楚辨識出 4-MBA 之特徵峰。而未加金奈米粒子於 C₁₈PMS 上所吸附的 4-MBA 可偵測濃度為 1.0×10^{-2} M(黑線)。表 4.5 為目前複合薄膜 C₁₈PMS-GNP 可偵測 4-MBA 濃度為 2.0×10^{-8} ，SERS 效果因改變界面碳鍊長而有明顯表面拉曼增顯效果，由於改變界面活性劑碳鏈長度，使二維六角晶型晶面間距變大 $d = 3.8 \pm 0.4$ nm，金奈米粒子在薄膜通道中可生長之範圍變更大，金奈米粒子粒徑增大為 2.1 ± 0.2 nm，粒子與粒子之間距離為 2.0 ± 0.9 nm，使 C₁₈PMS-GNP 表面增顯拉曼效果較 C₁₆PMS-GNP 好。

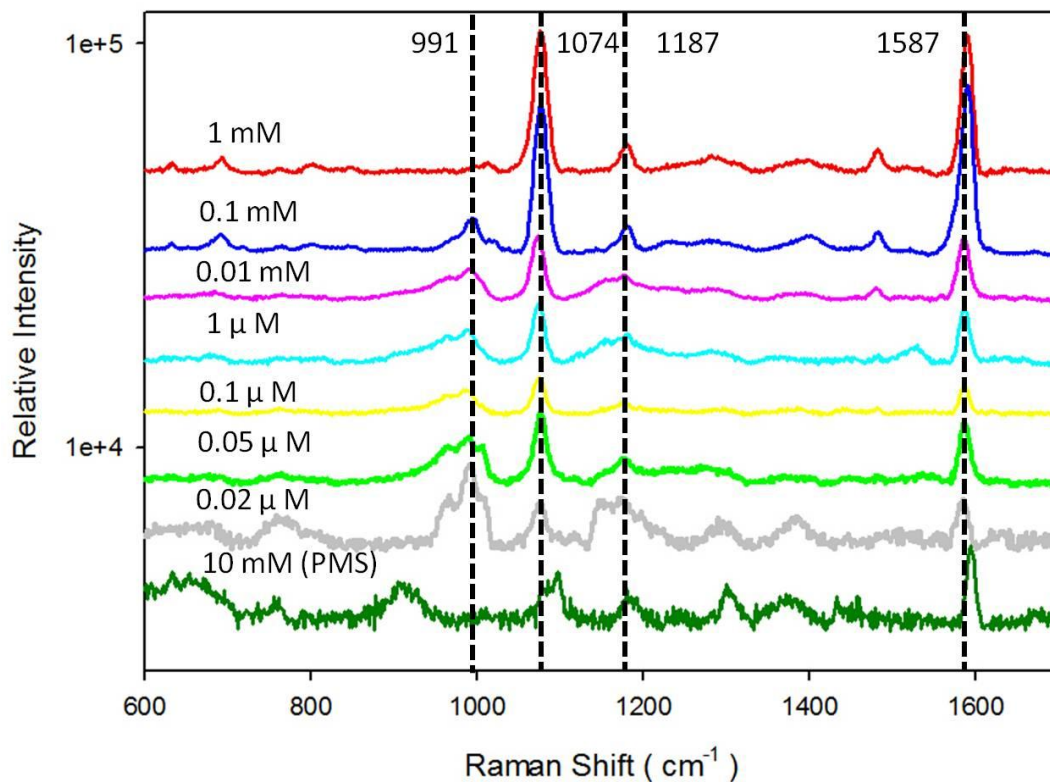


圖 4.10 4-MBA 吸附在 C₁₈PMS-GNP 上之表面增顯拉曼光譜。

表 4.5 樣品名稱與 4-MBA 濃度與積分面積

Sample name	4-MBA conc. (M)	Peak Area (1073 cm ⁻¹)	FWHM	Peak Area (1587 cm ⁻¹)	FWHM
C ₁₈ PMS-GNP-3	1.0×10 ⁻³	1.1×10 ⁶	17.76	8.7×10 ⁵	14.29
C ₁₈ PMS-GNP-4	1.0×10 ⁻⁴	7.0×10 ⁵	16.54	7.8×10 ⁵	15.74
C ₁₈ PMS-GNP-5	1.0×10 ⁻⁵	1.8×10 ⁵	17.42	1.6×10 ⁵	15.92
C ₁₈ PMS-GNP-6	1.0×10 ⁻⁶	1.1×10 ⁵	16.84	8.4×10 ⁴	14.19
C ₁₈ PMS-GNP-7	1.0×10 ⁻⁷	4.7×10 ⁴	16.39	3.0×10 ⁴	12.35
C ₁₈ PMS-GNP-5-8	5.0×10 ⁻⁸	3.7×10 ⁴	16.68	2.5×10 ⁴	13.20
C ₁₈ PMS-GNP-2-8	2.0×10 ⁻⁸	1.5×10 ⁴	25.81	1.3×10 ⁴	22.77
C ₁₈ PMS-2	1.0×10 ⁻²	1.2×10 ⁴	11.30	2.6×10 ⁴	11.81

圖 4.11(a)為 4-MBA 濃度 1 mM 時 C_{16} PMS-GNP 與 C_{18} PMS-GNP 之表面增顯拉曼光譜比較圖，當在相同濃度下 1074 與 1587 cm^{-1} ，在 C_{18} PMS-GNP 表面增顯拉曼效應確實比 C_{16} PMS-GNP 訊號強度強，利用 Analytical enhancement factor (AEF)⁴⁴ 式 4-8 算出個別拉曼增強係數。圖 4.11 (b) 為 4-MBA 與 SERS 增顯係數比較圖，當在 4-MBA 為高濃度時 C_{16} PMS-GNP 與 C_{18} PMS-GNP 表面增強拉曼效果差異並不顯著，在低濃度時則有明顯的差異。表 4.6 為 C_{16} PMS 與 C_{18} PMS 在 4-MBA 各個濃度下增顯係數數值，可以看到隨著調降 4-MBA 濃度，兩者表面增顯拉曼效果則越差越多，並且可偵測之 4-MBA 最低濃度增顯係數也差了 50 倍。較特別的是，991 與 1187 Raman shift (cm^{-1})，各別為 4-MBA 中苯環偏離分子軸的振動及硫附近 C-C 伸縮 C-H 的彎曲，會隨著 4-MBA 濃度下降增顯效果會越好。初步推論當低濃度的 4-MBA 吸附於金奈米粒子上，因二氧化矽通道內可用空間較大，4-MBA 在金奈米粒子上的位向不受限制，使得這些非對稱性的振動有明顯的增顯效果⁴⁵。圖 4.12 指出每根訊號峰至少能增顯至 10^6 ，證實改變界面活性劑碳鏈長度能有效的擴大孔徑，增加 4-MBA 之表面拉曼增顯效果。圖 4.13 以 4-MBA 濃度為 1×10^{-7} 為例，透過 4-MBA 特徵峰 1074 與 1587 算出增顯效果之標準偏差各別為 $1.7 (\pm 0.3) \times 10^6$ 、 $4.7 (\pm 0.7) \times 10^5$ ，證實 C_{18} PMS-GNP 的 SERS 量測效果具有高再現性。

未來期望能在不破壞中孔結構下，添加擴孔劑擴大薄膜孔徑，例如：
 N,N-dimethylhexadecylame (DMHA)⁴⁶，trialkylamines 或 aromatic
 hydrocarbons⁴⁷ 達成孔徑擴大，進而得到較大粒徑的奈米粒子。

$$AEF = \frac{I_{SERS}/C_{SERS}}{I_{RS}/C_{RS}} \quad \text{式 4-8}$$

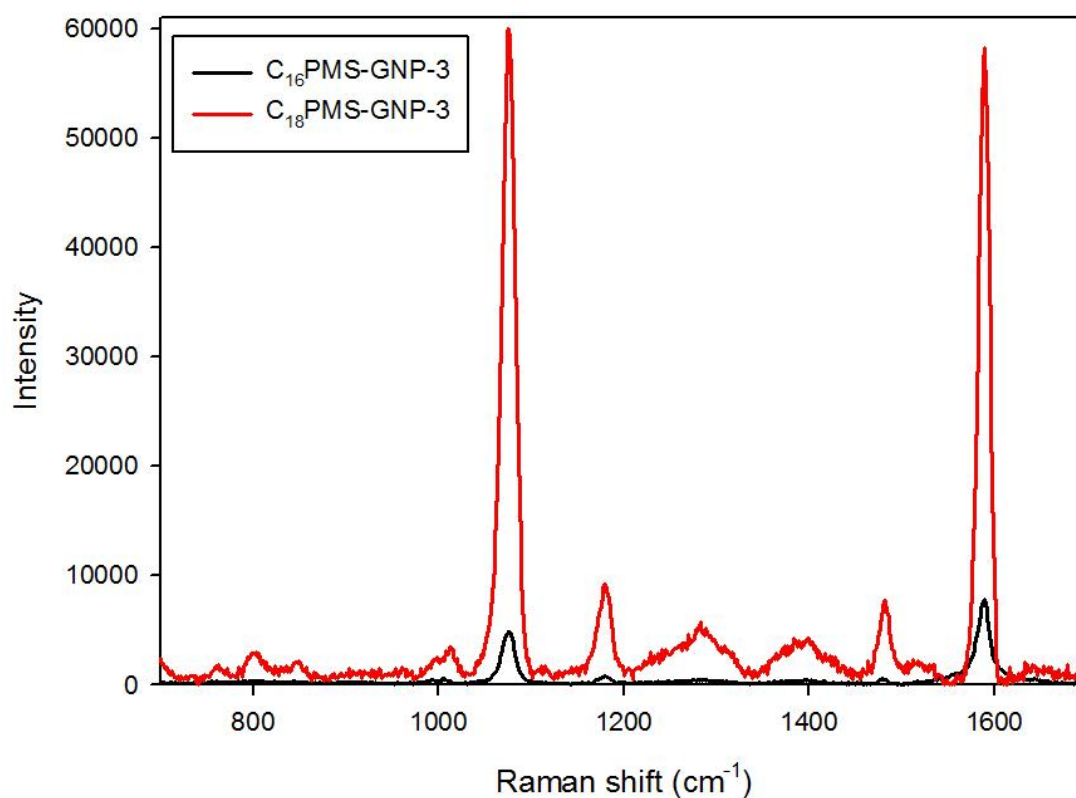
I_{SERS} ：目標分子的 SERS 訊號強度

I_{RS} ：目標分子的 Raman 訊號強度

C_{SERS} ：目標分子的 SERS 的濃度

C_{RS} ：目標分子在 Raman 的濃度

(a)



(b)

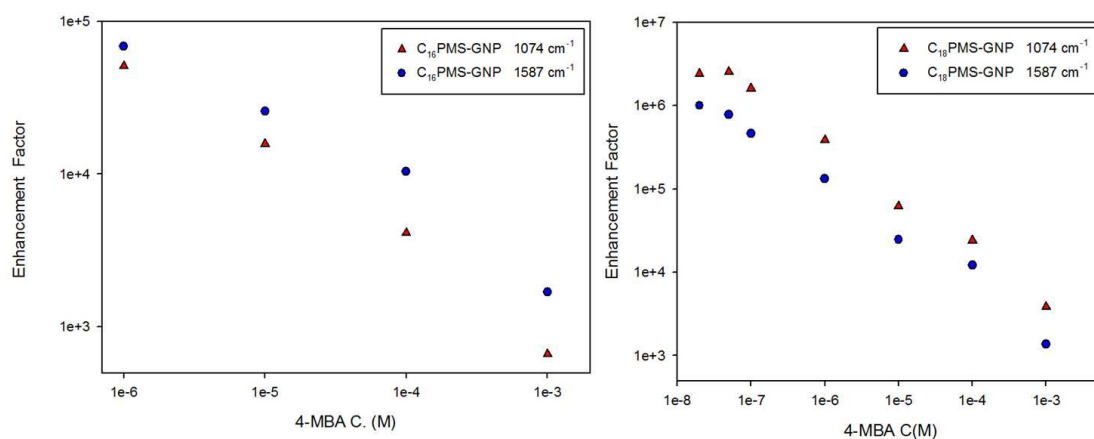


圖 4.11 (a) C₁₆PMS-GNP 與 C₁₈PMS-GNP 之表面增顯拉曼光譜圖

(b) C₁₆PMS-GNP(左)與 C₁₈PMS-GNP(右)之 4-MBA 濃度與拉曼增強係數比較圖。

表 4.6 各樣品 4-MBA 苯環伸縮振動訊號~1587 之拉曼增顯係數比較

Sample name (C ₁₆ PMS)	4-MBA conc. (M)	Enhancement Factor	Sample name (C ₁₈ PMS)	4-MBA conc. (M)	Enhancement Factor
C ₁₆ PMS-GNP-3	1.0×10 ⁻³	1.7×10 ³	C ₁₈ PMS-GNP-3	1.0×10 ⁻³	1.4×10 ³
C ₁₆ PMS-GNP-4	1.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁴	C ₁₈ PMS-GNP-4	1.0×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁴
C ₁₆ PMS-GNP-5	1.0×10 ⁻⁵	2.6×10 ⁴	C ₁₈ PMS-GNP-5	1.0×10 ⁻⁵	2.4×10 ⁴
C ₁₆ PMS-GNP-6	1.0×10 ⁻⁶	6.9×10 ⁴	C ₁₈ PMS-GNP-6	1.0×10 ⁻⁶	1.3×10 ⁵
			C ₁₈ PMS-GNP-7	1.0×10 ⁻⁷	4.6×10 ⁵
			C ₁₈ PMS-GNP-5-8	5.0×10 ⁻⁸	7.8×10 ⁵
			C ₁₈ PMS-GNP-2-8	2.0×10 ⁻⁸	1.0×10 ⁶

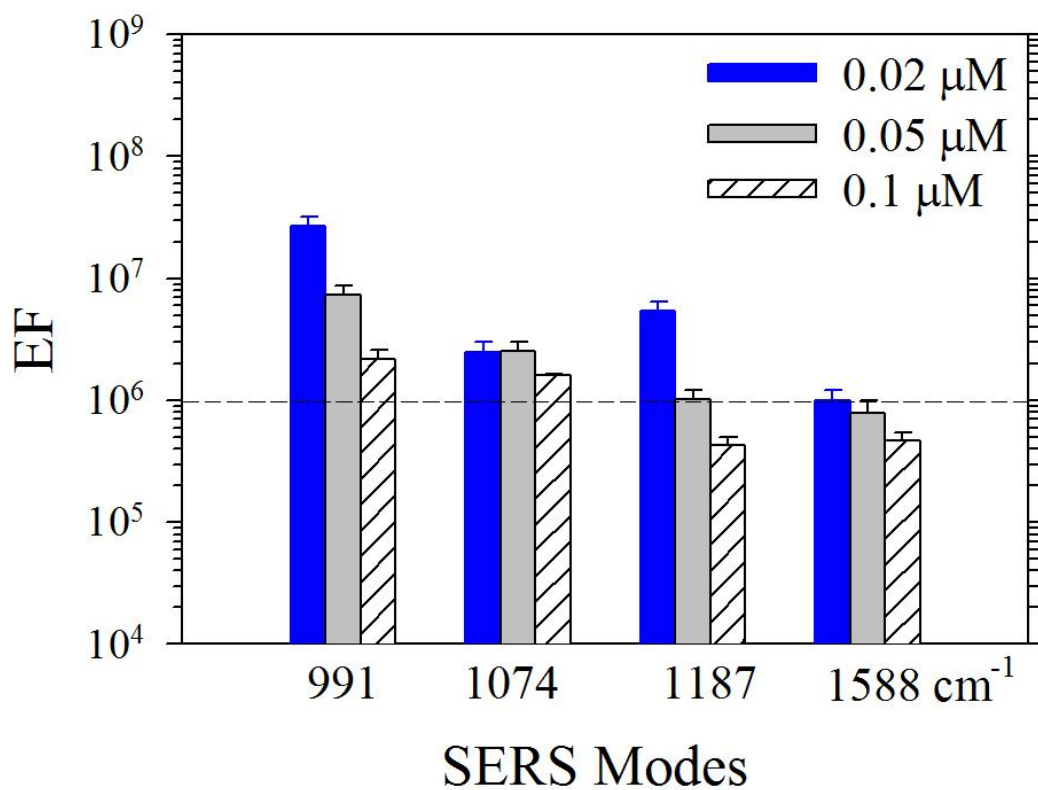


圖 4.12 4-MBA 低濃度下，各個振動模式的表面增顯效果。

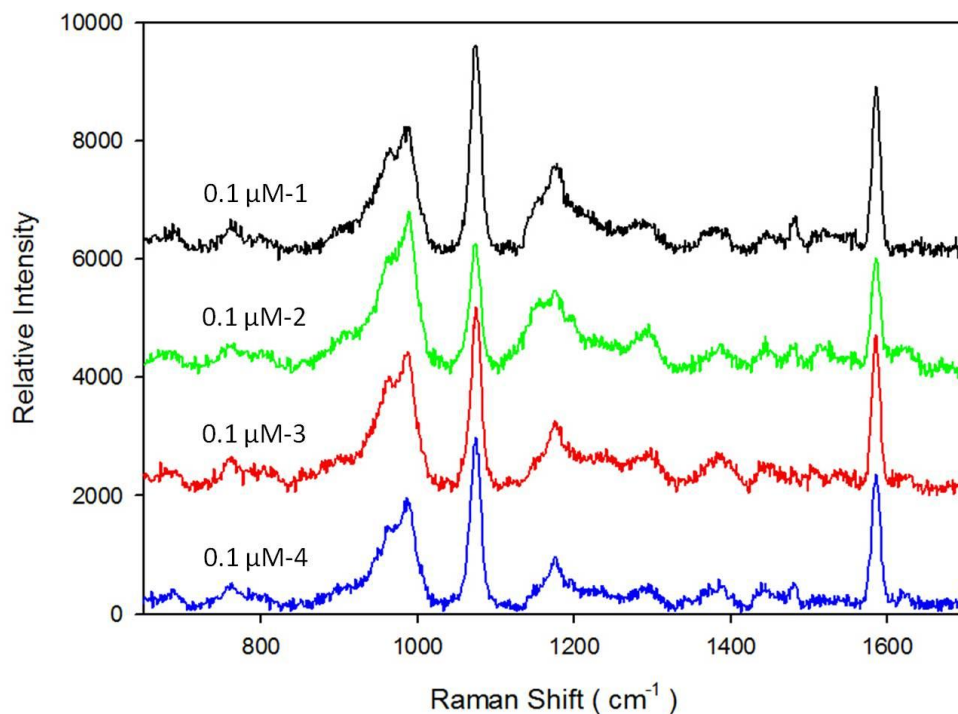


圖 4.13 4-MBA 濃度為 1×10^{-7} 之 SERS 量測再現性圖。

第五章 結論

本研究利用簡單的合成步驟，擔載高密度的金奈米粒子於介觀結構中，增加介觀結構中熱點數量，並且改變界面活性劑碳鏈長度，調整晶面間距大小。由 SAXS 指出 $C_{18}PMS-GNP$ 為一典型的二維六角結構，晶面間距(10)、(11)、(20)、各為 0.129\AA^{-1} 、 0.223\AA^{-1} 、 0.258\AA^{-1} 。在吸收光譜中， $C_{18}PMS-AuCl_4^-$ 吸收峰(259 nm、405 nm)經光催化還原反應後，在吸收光譜 545 nm 有金奈米粒子之表面電漿共振吸收峰增長。由熱重分析儀得知，在 $C_{18}PMS-GNP$ 中金奈米粒子佔的重量百分比達 74.4%，表示薄膜中擔載著高密度的金奈米粒子。TEM 圖像顯示 $C_{18}PMS-GNPs$ 中金奈米粒子緊密的堆積於薄膜通道中，金奈米粒子均勻分布於薄膜內，晶面間距為 3.8 ± 0.4 nm，粒子與粒子間距為 2.0 ± 0.9 nm，金奈米粒子大小為 2.1 ± 0.2 nm。利用 $C_{16}PMS-GNP$ 與 $C_{18}PMS-GNP$ 偵測 4-MBA 之 SERS 量測， $C_{16}PMS-GNP$ 可偵測之 4-MBA 濃度可達 1×10^{-6} M，增顯係數($1587 \text{ Raman Shift cm}^{-1}$)為 2.5×10^4 ； $C_{18}PMS-GNP$ 可偵測之 4-MBA 濃度可達 2×10^{-8} M，增顯係數($1587 \text{ Raman Shift cm}^{-1}$)為 1.0×10^6 ，特別的是在 4-MBA 低濃度的情況下， $991 \text{ Raman Shift cm}^{-1}$ 的拉曼增顯效果可達 2.7×10^7 ，圖 5.1 為 4-MBA 與薄膜中金奈米粒子作用示意圖，本篇可藉由改變界面活性劑長度(b)與金奈米粒子大小(S)有效改善 SERS 量測效果。

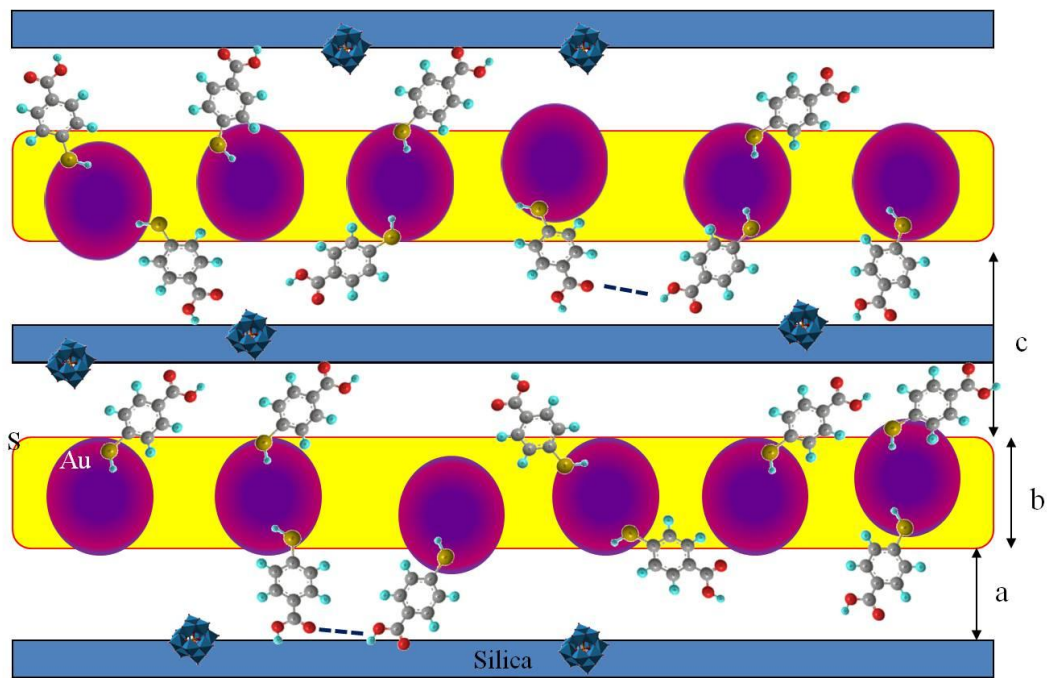


圖 5.1 複合薄膜中金奈米粒子與 4-MBA 分子作用示意圖；a 為金奈米粒子到二氧化矽之間的距離，b 為界面活性劑，c 為通道到通道間距離，S 為金奈米粒子大小。

第六章 參考文獻

- (1) Kneipp, K. ; Kneipp, H. ; Itzkan, I. ; Dasari, R. R. ; Feld, M. S. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 2957.
- (2) Baena, J. R. ; Lendl, B. *Current Opinion in Chemical Biology* **2004**, *8*, 534.
- (3) Fleischmann, M. ; Hendra, P. J. ; McQuillan, A. J. *Chemical Physics Letters* **1974**, *26*, 163.
- (4) Jeanmaire, D. L. ; Van Duyne, R. P. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1977**, *84*, 1.
- (5) Katrin, K. ; Harald, K. ; Irving, I. ; Ramachandra, R. D. ; Michael, S. F. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14*, R597.
- (6) Aroca, R. ; Rodriguez-Llorente, S. *Journal of Molecular Structure* **1997**, *408 - 409*, 17.
- (7) Champion, A. ; Kambhampati, P. *Chemical Society Reviews* **1998**, *27*, 241.
- (8) Ko, H. ; Singamaneni, S. ; Tsukruk, V. V. *Small* **2008**, *4*, 1576.
- (9) Krenn, J. R. ; Dereux, A. ; Weeber, J. C. ; Bourillot, E. ; Lacroute, Y. ; Goudonnet, J. P. ; Schider, G. ; Gotschy, W. ; Leitner, A. ; Aussenegg, F. R. ; Girard, C. *Physical Review Letters* **1999**, *82*, 2590.
- (10) Yang, Y. ; Shi, J. ; Tanaka, T. ; Nogami, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 12042.
- (11) Genov, D. A. ; Sarychev, A. K. ; Shalaev, V. M. ; Wei, A. *Nano Letters* **2003**, *4*, 153.
- (12) Schedin, F. ; Lidorikis, E. ; Lombardo, A. ; Kravets, V. G. ; Geim, A. K. ; Grigorenko, A. N. ; Novoselov, K. S. ; Ferrari, A. C. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5617.
- (13) Kneipp, K. ; Wang, Y. ; Kneipp, H. ; Itzkan, I. ; Dasari, R. R. ; Feld, M. S. *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 2444.
- (14) Nie, S. ; Emory, S. R. *Science* **1997**, *275*, 1102.
- (15) Jana, N. R. ; Pal, T. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1761.
- (16) Amezcua-Correa, A. ; Yang, J. ; Finlayson, C. E. ; Peacock, A. C. ; Hayes, J. R. ; Sazio, P. J. A. ; Baumberg, J. J. ; Howdle, S. M. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 2024.
- (17) Ozin, G. A. *Accounts of Chemical Research* **1997**, *30*, 17.
- (18) Mal, N. K. ; Fujiwara, M. ; Tanaka, Y. *Nature* **2003**, *421*, 350.
- (19) Stein, A. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 763.

- (20) Davis, M. E. *Nature* **2002**, *417*, 813.
- (21) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834.
- (22) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710.
- (23) Fan, J.; Yu, C.; Gao, F.; Lei, J.; Tian, B.; Wang, L.; Luo, Q.; Tu, B.; Zhou, W.; Zhao, D. *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 3254.
- (24) Vinu, A.; Murugesan, V.; Hartmann, M. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 1385.
- (25) Lin, H. P.; Tang, C. Y.; Lin, C. Y. *J. Chin. Chem. Soc.* **2002**, *49*, 981.
- (26) Alfredsson, V.; Anderson, M. W. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1141.
- (27) Bhaumik, A.; Inagaki, S. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 691.
- (28) Zhang, Z.; Han, Y.; Zhu, L.; Wang, R.; Yu, Y.; Qiu, S.; Zhao, D.; Xiao, F.-S. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 1258.
- (29) Yamauchi, Y.; Suzuki, N.; Radhakrishnan, L.; Wang, L. *Chem. Rec.* **2009**, *9*, 321.
- (30) Walcarius, A.; Etienne, M.; Lebeau, B. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2161.
- (31) Yokoi, T.; Yoshitake, H.; Tatsumi, T. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 951.
- (32) Etchegoin, P. G.; Le Ru, E. C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 6079.
- (33) Ruggles, J. L.; Holt, S. A.; Reynolds, P. A.; White, J. W. *Langmuir* **2000**, *16*, 4613.
- (34) Simister, E. A.; Lee, E. M.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 1373.
- (35) Skoog, e. a. *Principles of Instrumental Analysis*; 6th ed ed.; Thomson Brooks/Cole., 2007.
- (36) Misra, P.; Dubinskii, M. *Ultraviolet Spectroscopy and UV Lasers*; New York, 2002.
- (37) Jeng, U. S.; Su, C. H.; Su, C.-J.; Liao, K.-F.; Chuang, W.-T.; Lai, Y.-H.; Chang, J.-W.; Chen, Y.-J.; Huang, Y.-S.; Lee, M.-T.; Yu, K.-L.; Lin, J.-M.; Liu, D.-G.; Chang, C.-F.; Liu, C.-Y.; Chang, C.-H.; Liang, K. S. *Journal of Applied Crystallography* **2010**, *43*, 110.

- (38) Liu, D.-G.; Chang, C.-H.; Liu, C.-Y.; Chang, S.-H.; Juang, J.-M.; Song, Y.-F.; Yu, K.-L.; Liao, K.-F.; Hwang, C.-S.; Fung, H.-S.; Tseng, P.-C.; Huang, C.-Y.; Huang, L.-J.; Chung, S.-C.; Tang, M.-T.; Tsang, K.-L.; Huang, Y.-S.; Kuan, C.-K.; Liu, Y.-C.; Liang, K. S.; Jeng, U.-S. *Journal of Synchrotron Radiation* **2009**, *16*, 97.
- (39) Troupis, A.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9*, 851.
- (40) Lai, Y.-H.; Cheng, S.-W.; Chen, S.-W.; Chang, J.-W.; Su, C.-J.; Su, A.-C.; Sheu, H.-S.; Mou, C.-Y.; Jeng, U. S. *RSC Advances* **2013**, *3*, 3270.
- (41) Nagashree, K. L.; Lavanya, R.; Kavitha, C.; Narayanan, N. S. V.; Sampath, S. *RSC Advances* **2013**, *3*, 8356.
- (42) Njoki, P. N.; Lim, I. I. S.; Mott, D.; Park, H.-Y.; Khan, B.; Mishra, S.; Sujakumar, R.; Luo, J.; Zhong, C.-J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14664.
- (43) Silva, R.; Biradar, A. V.; Fabris, L.; Asefa, T. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 22810.
- (44) Le Ru, E. C.; Blackie, E.; Meyer, M.; Etchegoin, P. G. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 13794.
- (45) Konishi, T.; Kiguchi, M.; Takase, M.; Nagasawa, F.; Nabika, H.; Ikeda, K.; Uosaki, K.; Ueno, K.; Misawa, H.; Murakoshi, K. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *135*, 1009.
- (46) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *35-36*, 545.
- (47) Luechinger, M.; Pirngruber, G. D.; Lindlar, B.; Laggner, P.; Prins, R. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *79*, 41.

第七章 附錄

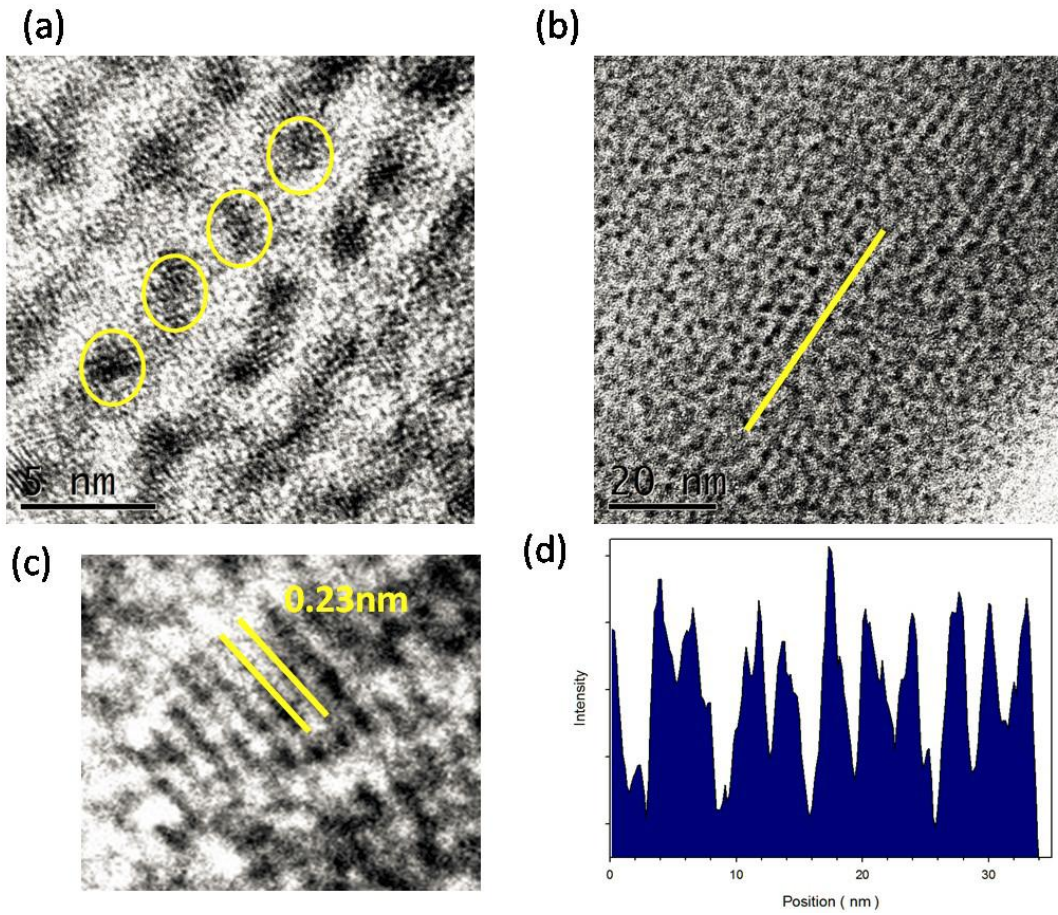


圖 6.1 (a)、(b) C16PMS-GNP 複合薄膜之 HRTEM 影像 (C) (a) 圖中，金奈米粒子局部放大圖，晶面間距為 0.23 nm (d) (b) 中黃線線之數據圖 (line profile)。