

東海大學化學研究所

碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

介孔性多氧金屬矽酸鹽中製備金/銀
奈米粒子及其光學酸鹼計之應用

Preparation of Mesoporous
Polyoxometalate Silicate Containing
Au/Ag Nanoparticles and their Optical
pH Meter Applications

研究生：何培碩 撰

中華民國 104 年 6 月

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

化學系 碩士班 何培碩 君所提之論文

介孔性多氧金屬矽酸鹽中製備金/銀奈米粒子及其光學酸鹼計之應用

Preparation of Mesoporous Polyoxometalate
Silicate Containing Au/Ag Nanoparticles and their
Optical pH Meter Applications

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 賴英棧 (簽章)

104年7月2日

東海大學碩士班研究生
論文口試委員審定書

化學系 碩士班 何培碩 君所提之論文

介孔性多氧金屬矽酸鹽中製備金/銀奈米粒子及其光學酸鹼計之應用

Preparation of Mesoporous Polyoxometalate
Silicate Containing Au/Ag Nanoparticles and their
Optical pH Meter Applications

論文口試委員會 召集人 林宗吉 (簽章)

委員

鄭有學

沈建中

賴英棧

中華民國 104 年 7 月 2 日

摘要

本篇研究中，利用表面增顯拉曼偵測附載高密度合金奈米粒子之介觀性二氧化矽薄膜，其二維六角立體結構創造了高密度熱點、高比表面積亦提供高目標分子吸附量，且其二氧化矽具有優異光學性質可降低光學干擾；而微結構特性更可靈敏且可靠的偵測微細的化學環境變化。

經由小角度 X 光散射繞射顯示其二氧化矽薄膜確為二維六角晶型結構(2D hexagonal)；X 光繞射圖譜證實金屬奈米粒子含於其結構；穿透式電子顯微鏡更可清楚看見高密度金屬奈米粒子沿著孔道成長，其微細結構孔道間距為 4.5 ± 0.4 奈米而粒徑則為 2.1 ± 0.7 奈米。

在表面增顯拉曼中本材料偵測極限可達 10nM，而在控制酸鹼條件環境下其工作線性範圍約為 pH2.0~pH10.0 之間，氣體酸鹼度更可依液相線性估出其鹽酸氣體 pH \approx 1.5；氨氣則可得其 pH \approx 9.8 之結果。

Abstract

In this study, we prepare of two dimensional hexagonal (2DH) mesoporous polyoxometalate-silica composites containing Au nanoparticles (NPs) were fabricated using a photo-catalysis method at air-water interface. The resulting Au NPs can be functionalized with 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) to anchor Ag metal. The formed composites, Ag/Au@PSS-18, were characterized using Small Angle X-ray Scattering (SAXS), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and thermo gravimetric analysis (TGA). In addition, 4-MBA was chosen as the probe molecule to examine the analyte-concentrating ability and surface enhanced Raman scattering (SERS) activity of the Au@PSS-18 composites. The results indicate that the Au@PSS-18 composites exhibit a prominent SERS effect. The best 4-MBA detection limit obtained was 1×10^{-8} M, with a corresponding SERS enhancement factor exceeding 1×10^5 . The 4-MBA was used as the pH sensing molecule. The Ag modified Ag/Au@PSS-18 not only provides a high sensitive response to pH changes ranging from pH 2.0 to 10.0 in solution but also exhibits good response in gas samples.

目錄

摘要.....	I
Abstract	II
目錄.....	III
圖表目錄.....	VI
第一章、 緒論	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究動機.....	3
1-3 文獻回顧.....	4
第二章、 實驗原理	7
2-1 中孔性二氧化矽材料 (Mesoporous silica material).....	7
2-1-1 中孔二氧化矽材料自組裝作用力 (Mesoporous silica Self-assembly).....	7
2-1-2 界面活性劑表面堆積參數 (Surfactant packing parameter)	9
2-1-3 中孔薄膜生長方式 (Mesoporous silica grow way)	11
2-2 拉曼散射與表面增強拉曼散射原理.....	12
2-2-1 散射 (Scattering).....	12
2-2-2 拉曼散射發現 (Raman scattering)	13
2-2-3 拉曼散射類型 (Scattering type)	14
2-2-4 表面增顯拉曼 (Surface Enhanced Raman Scattering).....	14
2-2-5 電磁場增顯效應 (Electromagnetic enhancement effect)	15
2-2-1 表面電漿共振 (surface plasmaon resonance).....	17
2-2-2 化學增顯效應 (chemical enhancement effect).....	18
2-2-3 熱點效應 (Hot spot).....	20
2-3 酸鹼及解離 (PH and dissociation).....	21
2-3-1 酸鹼理論 (Acid-base)	21
2-3-2 酸度係數 (Acid dissociation constant)	24

2-3-3	等電點 (Isoelectric point)	25
2-4	朗繆爾等溫吸附 (Langmuir Isothermal adsorption)	25
2-4-1	競爭吸附 (Competitive Adsorption).....	26
第三章、	實驗方法與儀器	27
3-1	實驗藥品.....	27
3-2	4MBA 分子簡介.....	28
3-3	實驗流程.....	29
3-4	實驗步驟及樣品製備.....	30
3-4-1	中孔型二氧化矽薄膜製備	30
3-4-2	含多氧金屬酸化合物混合薄膜製備	31
3-4-3	製備奈米金屬混合薄膜(Au-C ₁₈ PSS).....	32
3-4-4	製備複合奈米金屬混合薄膜(Au@Ag-C ₁₈ PSS).....	33
3-5	儀器及原理.....	35
3-4-1	穿透式電子顯微鏡.....	35
3-4-2	熱重分析儀.....	35
3-4-3	小角度 X 光散射.....	35
3-4-4	X 光繞射光譜儀.....	36
3-4-5	拉曼光譜.....	37
第四章、	結果與討論	38
4-1	小角度 X 光散射對介觀結構之探討	38
4-2	X 光繞射光譜探討孔道內金屬元素及粒徑	40
4-3	穿透式電子顯微鏡量測得與微觀圖像.....	42
4-4	朗繆爾等溫吸附與偵測極限.....	44
4-4-1	樣品製備	44
4-4-2	拉曼光譜探討偵測極限及單層吸附量	44
4-4-3	拉曼增顯係數.....	45
4-5	熱重量損失分析.....	46

4-6	Ag/Au@PSS 應用於表面增顯拉曼光譜量測.....	48
4-6-1	拉曼光譜探討 Au@PSS 導入銀離子方法及過程.....	48
4-6-2	拉曼光譜探討於酸鹼環境中訊號峰之變化.....	53
第五章、	結論.....	57
第六章、	參考文獻.....	58



圖表目錄

圖目錄

第一章

- 圖 1-1、pH 感測器系統原理圖，為核殼奈米金粒子，表面具有 4-MBA 之單層飽和吸附，及其拉曼圖譜。.....4
- 圖 1-2、(a)4-MBA 於核殼金奈米粒子在不同酸鹼環境下之表面增顯拉曼圖譜；(b) 透過改變環境酸鹼值 $I_{(\text{COO}^-)}/I_{(\text{C=O})}$ ($1702\text{ cm}^{-1}/1393\text{ cm}^{-1}$)之循環圖。.....5
- 圖 1-3、(A)4-MBA 於 pH 1~12 之 SERS 圖譜，光譜顯示於 1400-1420 以及 1720 cm^{-1} 處有著顯著變化；(B)特徵峰變化以 1075 cm^{-1} 苯環特徵做比值 $1400-1420/1075\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1720/1075\text{ cm}^{-1}$ 。.....6
- 圖 1-4、顯微照片與 SERS 映射複合圖於 hy926 細胞。.....6

第二章

- 圖 2-1、MCM41 中孔性材料合成路徑。.....7
- 圖 2-2、不同酸鹼條件下，矽酸鹽與界面活性劑之間作用力。.....9
- 圖 2-3、M41S 系列結構示意圖；MCM-41、MCM-48 以及 MCM-50。.....10
- 圖 2-4、界面活性劑堆積參數示意圖。.....10
- 圖 2-5、中孔薄膜各種成長方式。.....12
- 圖 2-6、入射光與散射光能量差示意圖。.....14
- 圖 2-7、電磁場增顯效應機制.....16
- 圖 2-8、入射光與奈米粒子作用產生表面電漿共振現象示意圖。.....17
- 圖 2-9、表面增顯拉曼電荷轉移機制，電躍遷至 LUMO 路徑。.....19
- 圖 2-10、電子躍遷過程示意圖。.....20
- 圖 2-11、兩奈米粒子之間形成熱點之示意圖。.....21

圖 2-12、酸解離出質子為可逆反應示意圖。.....	25
-----------------------------	----

第三章

圖 3-14-巯基苯甲酸分子結構圖。.....	28
-------------------------	----

圖 3-2、銀奈米粒子導入、成長示意圖及樣品粉末顏色圖。.....	30
-----------------------------------	----

圖 3-3、Au@PSS 複合薄膜於氣液介面合成路徑示意圖。.....	31
-------------------------------------	----

圖 3-4、小角度 X 光散射工作示意圖。.....	36
----------------------------	----

第四章

圖 4-1、Ag/Au@PSS 二氧化矽複合薄膜熱點位置模擬示意圖。.....	38
---	----

圖 4-2、附載不同金屬之二氧化矽薄膜 GISAXS 繞射圖。.....	39
--------------------------------------	----

圖 4-3 粉末廣角 X 光繞射圖譜：(a)Silicon PSS、(b)Au@PSS、(c)Au/Ag@PSS， 以及 FCC 之金及銀之 X 光繞射標準特徵峰。.....	40
--	----

圖 4-4、Au/Ag@PSS 繞射訊號之擬合曲線.....	41
--------------------------------	----

圖 4-5、Ag/Au@PSS 複合薄膜之穿透式電子顯微影像圖。.....	42
---------------------------------------	----

圖 4-6、(a)Ag/Au@PSS 複合薄膜之 TEM 影像，(b)圖(a)中線段之對比強度圖譜。	43
---	----

圖 4-7、(a)Ag/Au@PSS 複合薄膜之 TEM 影像，(b)圖(a)中線段之對比強度圖譜。	43
---	----

圖 4-8、4-MBA 分子吸附於 Au@PSS 之表面增顯拉曼光譜；及 4-MBA 分子之等 溫吸附圖。.....	45
---	----

圖 4-9、Ag/Au@PSS、PTA 以及 4MBA 之熱重損失質量分析圖譜。.....	47
---	----

圖 4-10、金，銀之介電常數比較圖 ²⁷ 。.....	49
---	----

圖 4-11、Au@PSS 孔道內各元素分佈情形，及可能反應元素簡單示意圖.....	50
--	----

圖 4-12、Ag/Au@PSS 樣品製備各階段之拉曼光譜圖。.....	51
--------------------------------------	----

圖 4-13、藉由雷射還原銀離子之拉曼圖譜變化圖。.....	52
--------------------------------	----

圖 4-14、以不同方式(雷射、Xe-UV-Vis 燈)還原之比較拉曼圖.....	52
---	----

圖 4-15、Ag/Au@PSS 於液相中改變酸鹼變化之拉曼圖及其 S 形模擬曲線圖。	53
圖 4-16、Ag/Au@PSS 於液相中改變酸鹼變化COO ⁻ 特徵峰之細部拉曼圖	54
圖 4-17、Ag/Au@PSS 於液相中改變酸鹼變化COOH特徵峰之細部拉曼圖	55
圖 4-18、(A) Ag/Au@PSS 於酸鹼氣相吸附之拉曼圖；(B)I ₁₇₀₀ /I ₁₇₅₀ 訊號峰比值對 應酸鹼度圖。	56
圖 4-19、以廣用試紙於氣相偵測酸鹼度實驗結果；左側為酸鹼度對應試紙顏色對 照圖。	56

表目錄

第二章

表 2-1、中孔結構與界面活性劑堆積參數對應表。	11
--------------------------------	----

第四章

表 4-1、小角度 X 光散射 Q 值估算晶面間距表	39
表 4-2、擬合曲線之半高寬與粒徑估算。	41
表 4-3、個樣品熱重分析結果，探討物理吸附之含水量，及其樣品損失情形。	47

第一章、緒論

1-1 前言

酸鹼一詞對多數人而言一直是貼近化學的名詞，但其實酸鹼應用一直在我們生活周遭，舉凡農業、漁業、環境、降雨、生理、食品、化學甚至醫療行為，皆有酸鹼之應用；然而在這極其微細的化學變化中所富含的資訊卻遠超乎我們的想像。

傳統酸鹼度計¹一般為電位差式酸鹼計最具代表性，其原理為兩電極之電動勢不同所造成電位差；當 pH 電極浸入樣品溶液中時，其電極因溶液中所含氫離子不同而產生一電位，其兩電極差異經由儀器校正曲線換算後可直接得知樣品之 pH 值，此種 pH 量測方法最為廣用，其特點有即時量測、量測點具有代表性、直接量取 pH 讀值以及便於維護這些優點，因此成為使用最廣的 pH 量測方法；但其量測方法仍受限於相態、過度酸鹼、黏性與活體之限制。

近年來更有研究報告指出細胞發生病變時其周圍之酸鹼及離子濃度可能隨之改變，隨著此發現傳統量測技術亦遇上瓶頸，科學家開發了許多奈米感測器，並以近紅外光²(near infrared)發送訊號，於是光學型酸鹼傳感器開始受到世人關注，但因其訊號、解析度隨著深入生物組織深度而大幅減弱，大大的限制了其應用性。非侵入式的量測一直受到各界熱烈關注，為突破傳統技術瓶頸，各項非傳統量測技術紛紛問世，目前技術如下：AIE³ 螢光發光(aggregation-induced emission, AIE)、拉曼表面增顯⁴(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)；其中大部分為光學型；其非破壞性、非侵入性式量測方式更受到醫療領域的青睞。

但其實光學型 pH 計最早可追溯到十七世紀酸鹼指示劑的發現，人類藉由可見光範圍溶液變色現象對物質做一簡單的酸鹼判定，而十九世紀科學家才對酸鹼指示計做進一步探討，由化學家威廉奧士華(Wilhelm Ostwald)、漢茲許(A. Hantzsch)、科爾索夫(I. M. Kolthoff)及史帝格立茲(Julius Stiegliez)等人修正歸納

後，才有當今指示計變色理論誕生；其工作原理為指示劑本身弱酸或弱鹼特性之平衡，一般而言酸鹼指示劑含有兩共軛形式如： (HA) 之顏色與 (A^-) 顏色具有明顯變化，根據酸鹼環境改變導致平衡趨向偏向於某方，其共軛結構所呈現顏色不同進而影響主導溶液顏色，酸鹼指示劑標定範圍越窄則準度越高；近年此技術更有數位化趨勢，以影像軟體判定 RGB(光三原色；Red、Green and Blue color model) 之值做更準確之量測。



1-2 研究動機

本實驗室所研發 Au@PSS 於表面增顯拉曼上已有著優異的表現，賴於其二維六角結構熱點密度與高比表面積之吸附量。一般而言，銀於表面增顯拉曼光譜中有著優異的表面增顯效應，本實驗將固有材料修飾後導入銀離子，除提升訊號強度外、亦有助於螢光路徑之改變，使之微細訊號更加突顯，提高其訊號靈敏度；作為一光學微型酸鹼傳感器可敏感地偵測極其微細的化學環境變化。

一般氣體於無水環境下並無解離情形，利用本材料具有極大表面積特性、且其材料二氧化矽之親水特性使其於大氣下可吸附大量水氣，助於氣體分子之解離性質；通過訊號消長比例藉此量得氣體之酸鹼程度。

結合表面增顯拉曼光譜之光學酸鹼計更具有潛在應用性，未來可望在生醫領域做更進一步之發展。



1-3 文獻回顧

於 2006 年, Sandra W. Bishnoi 等人對 4-巰基苯甲酸(4-MBA)以表面拉曼增顯作一光學型酸鹼感測器, 該期刊成功地取得了 4-MBA 上之基藉由環境酸鹼值改變, 其分子形式由質子化(COOH)與去質子化(COO⁻)兩型態改變, 導致特徵峰之增消長, 並依訊號峰消長得到了一系列趨勢圖, 並以其兩訊號峰消長之比值做一判定, 其為弱酸(pH=4.0)抑或弱鹼(pH=9.0), 並藉由循環次數圖得知了 4-MBA 於酸鹼變化的穩定性, 證實該分子為一適合做為酸鹼感測之分子。

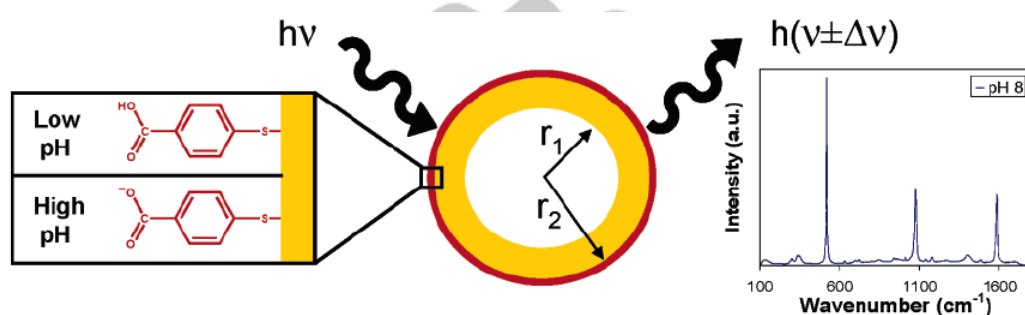


圖 1-1、pH 感測器系統原理圖, 為核殼奈米金粒子, 表面具有 4-MBA 之單層飽和吸附, 及其拉曼圖譜。

但未能取得一明確的酸鹼值 4.0~9.0 中間值之訊號峰關係, 此系統雖為穩定, 直接地指出極值之酸鹼變化, 無法將變化中之訊號峰作一有效之定量分析, 達到精準地量測酸鹼度絕對值。

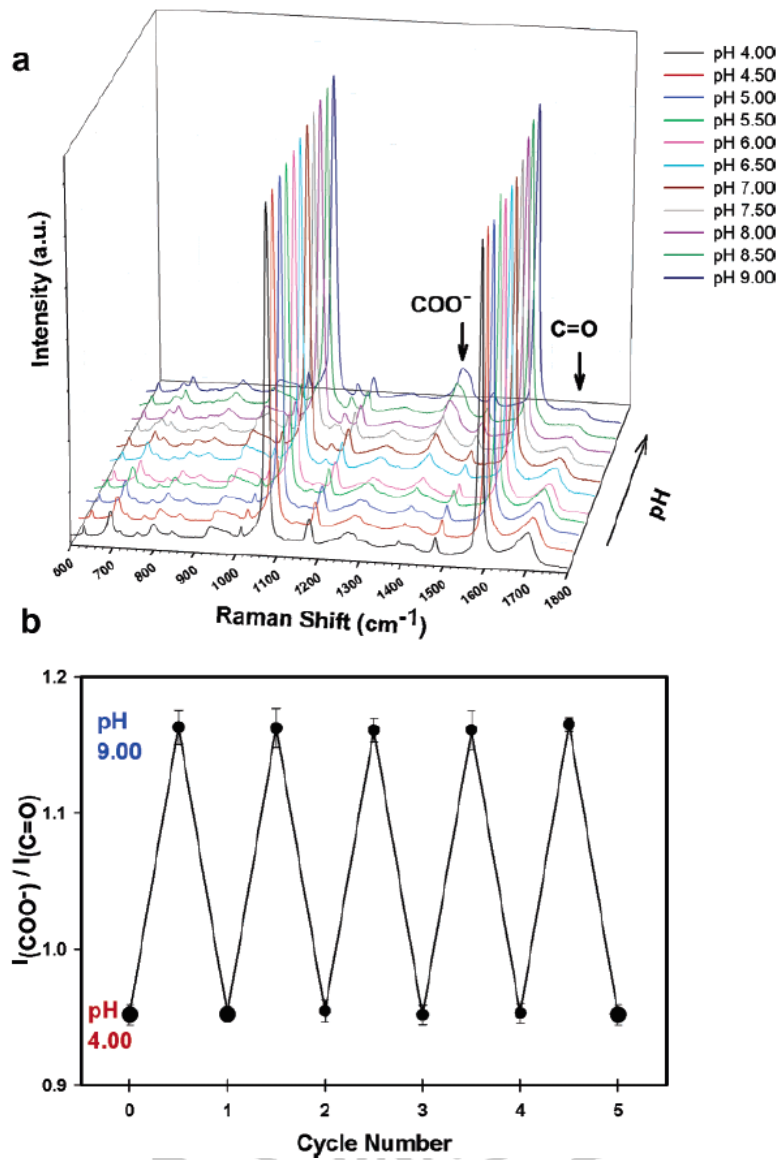


圖 1-2、(a)4-MBA 於核殼金奈米粒子在不同酸鹼環境下之表面增顯拉曼圖譜；(b)

透過改變環境酸鹼值 $I_{(\text{COO}^-)}/I_{(\text{C=O})}$ ($1702 \text{ cm}^{-1}/1393 \text{ cm}^{-1}$) 之循環圖。

2014 年，Aleksandra Jaworska 等人亦藉由 4-MBA 得出了一藉由酸鹼變化且具有趨勢性之訊號峰變化拉曼圖譜，如圖 1-3 (A)，其以苯環振動特徵峰 (1075 cm^{-1}) 對 $\text{C}=\text{O}$ ($1400\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$) 及 COO^- (1720 cm^{-1}) 做比值取得定量關係，如圖 1-3 (B)，得到了一有線性之滴定曲線圖，如並應用於健康與病變細胞之觀測其細胞內部酸鹼度變化；如圖 1-4。證實了 4-MBA 分子除穩定特性外，亦可以精準的量測環境中酸鹼變化，並估計出酸鹼絕對值。

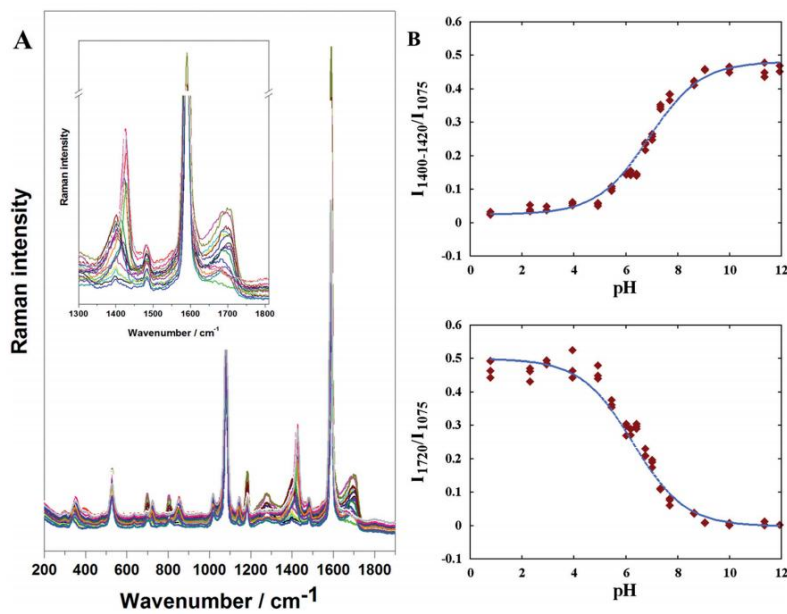


圖 1-3、(A)4-MBA 於 pH 1~12 之 SERS 圖譜，光譜顯示於 $1400\text{-}1420$ 以及 1720 cm^{-1} 處有著顯著變化；(B)特徵峰變化以 1075 cm^{-1} 苯環特徵做比值 $1400\text{-}1420/1075\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1720/1075\text{ cm}^{-1}$ 。

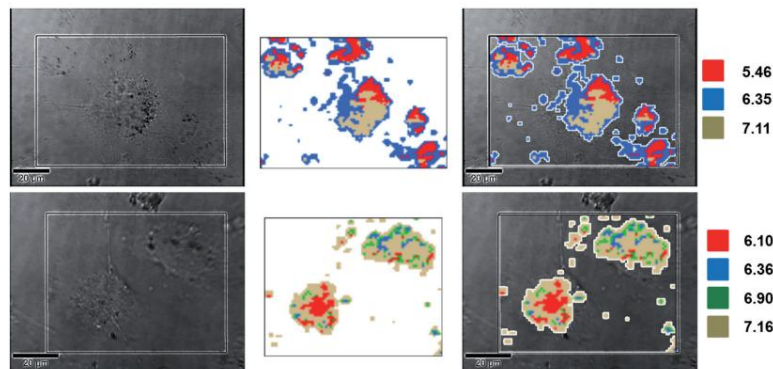


圖 1-4、顯微照片與 SERS 映射複合圖於 hy926 細胞。

第二章、 實驗原理

2-1 中孔性二氧化矽材料 (Mesoporous silica material)

中孔二氧化矽材料 M41S⁵⁻⁷，是由 Mobile 公司於 1992 所發表，其合成方法為利用界面活性劑形成微胞作為模板，矽源水解於縮合過程中，自組裝形成高有序性之二氧化矽結構，如圖 2-1⁸；此孔性材料具有高有序性結構、高比表面積、高孔隙體積以及高熱穩定性，因而引發各界關注。根據 IUPAC 定義，孔徑大於 50nm 為巨孔(macroporous)材料，孔徑小於 2nm 為微孔(microporous)材料，而孔徑介於兩者之間(2-50nm)稱之為中孔(mesoporous)材料。

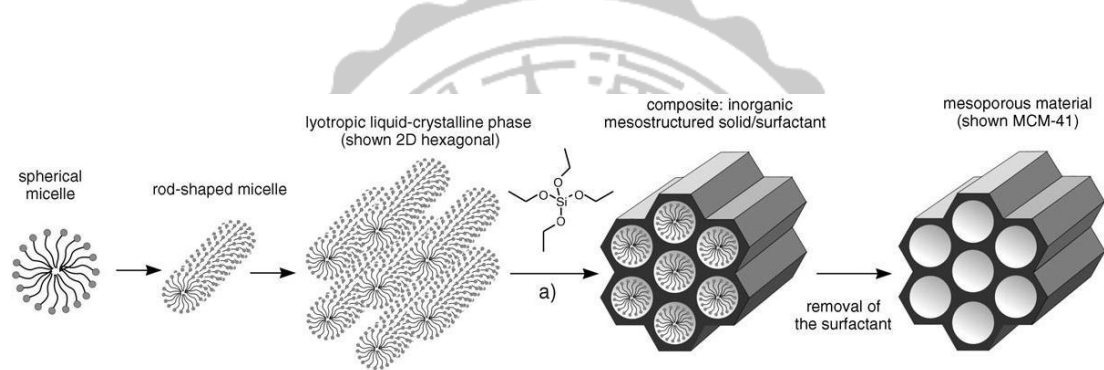


圖 2-1、MCM41 中孔性材料合成路徑。

2-1-1 中孔二氧化矽材料自組裝作用力 (Mesoporous silica

Self-assembly)

中孔二氧化矽材料有序結構形成過程中，其引導模板為界面活性劑，矽酸鹽經水解縮合作用後形成一具機械性質之堅固骨架；不同之界面活性劑帶有不同電性，矽酸鹽亦隨不同酸鹼度帶有不同電荷，故兩者間自組裝形成作用力共分六大類⁹，如：

一、 $S^{+}I^{-}$ ：鹼性條件下，二氧化矽的矽醇基帶負電荷，與陽離子型界面活性劑進行自組裝，陽離子界面活性劑與二氧化矽間以靜電作用力作用；如圖 2-2(a)。

二、

- 三、 $S^-M^+I^-$ ：鹼性條件下，二氧化矽的矽醇基帶負電荷，若使用陰離子界面
 $S^+X^-I^+$ ：二氧化矽的矽醇基帶，若使用陽離子型界面活性劑進行自組裝，
則需使用陰離子作為架橋，產生正負電靜電吸引力；如圖 2-2 (b)。活性劑
進行自組裝，則需使用陽離子作為架橋，產生負正的靜電吸引力；圖
2-2(c)。
- 四、 S^-I^+ ：酸性條件下，二氧化矽的矽醇基帶正電荷，若使用陰離子界面活性
劑進行自組裝，陰離子界面活性劑與二氧化矽之間以靜電作用力作用；如
圖 2-2(d)。
- 五、 S^0I^0 ：若使用非離子型界面活型劑，當酸鹼度達等電點二氧化矽之矽醇基
呈電中性，其界面活性劑與二氧化矽藉由氫鍵形成自組裝作用力；如圖
2-2(e)
- 六、 $S^0(XI)^0$ ：使用非離子型界面活性劑時，二氧化矽矽醇基帶正電荷，與溶液
中陰離子達電荷平衡，再與界面活性劑藉氫鍵產生自組裝作用力；如圖
2-2(f)

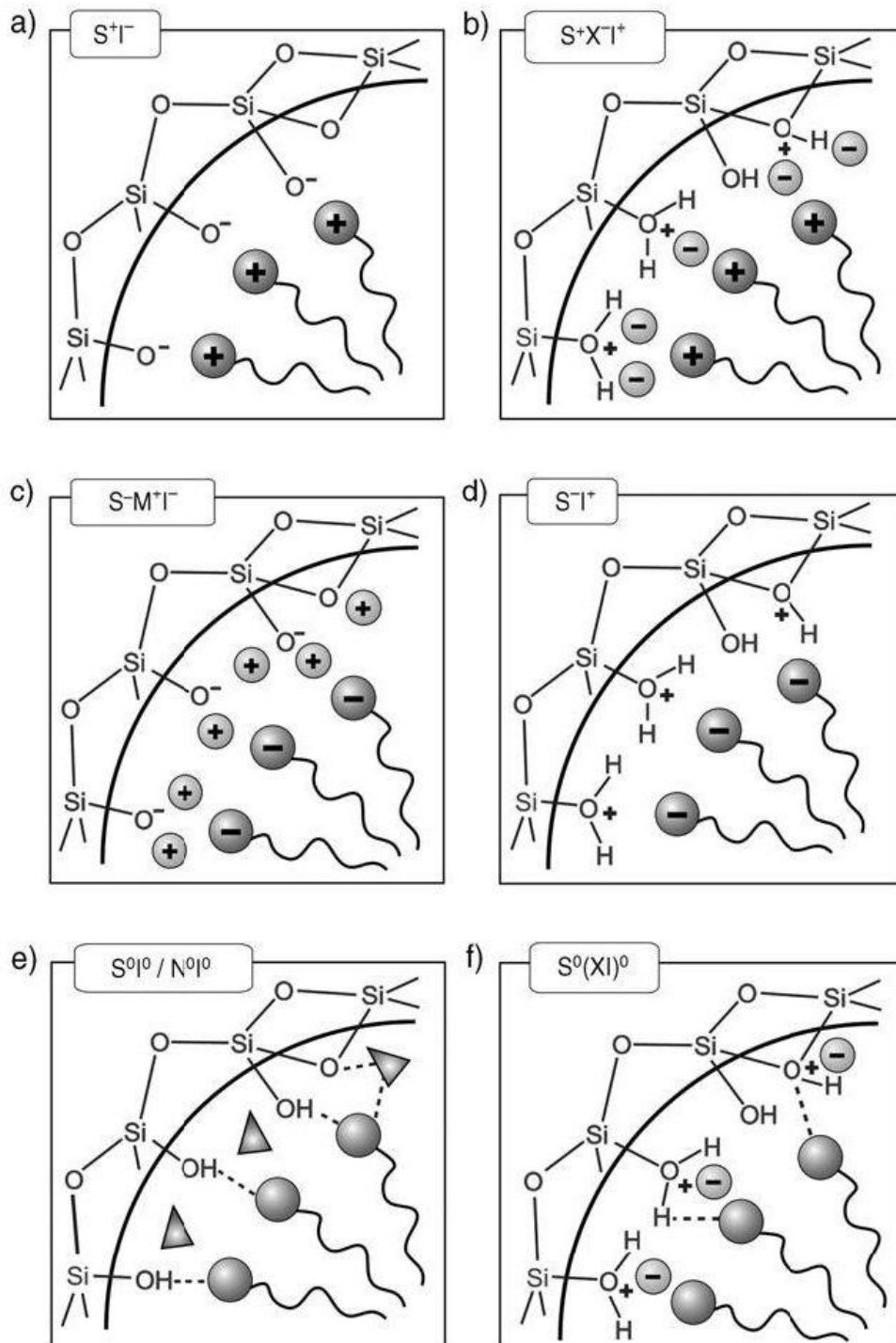


圖 2-2、不同酸鹼條件下，矽酸鹽與界面活性劑之間作用力。

2-1-2 界面活性劑表面堆積參數 (Surfactant packing parameter)

Mobile 公司所合成出的中孔材料 M41S 系列：MCM-41、MCM-48 以及 MCM-50 其結構分別為空間群 $p6mm$ 之二為六角晶型(2D-hexagonal)，空間群 $Ia3d$

立方堆積結構(cubic)，空間群 p2 的層狀結構(lamellar)，如圖 2-3¹⁰：

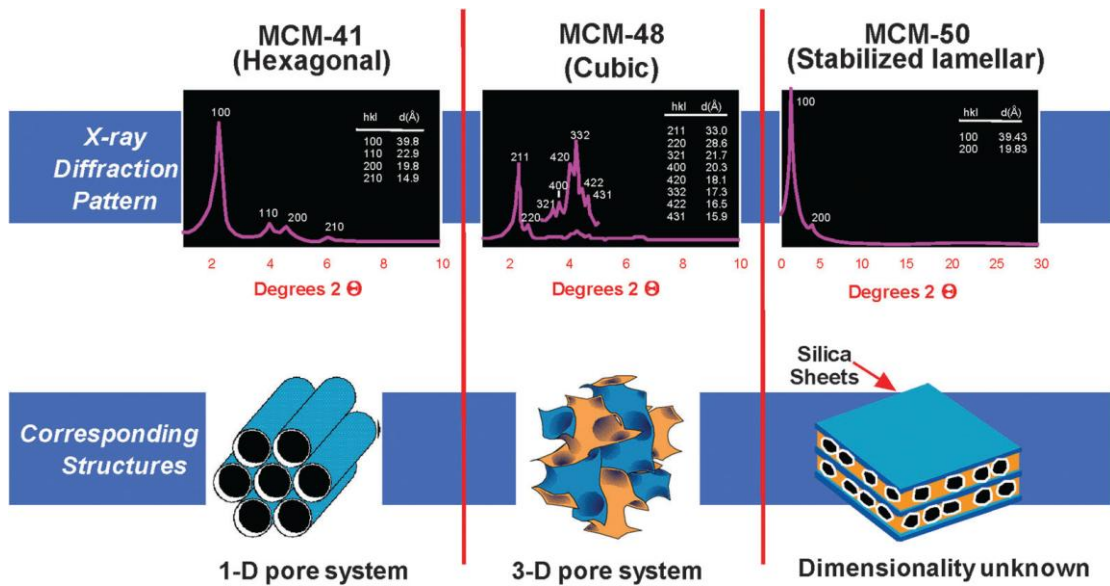


圖 2-3、M41S 系列結構示意圖；MCM-41、MCM-48 以及 MCM-50。

中孔材料中結構的預測與解釋，主要以界面活性劑表面堆積參數¹¹(Surfactant packing parameter)來做說明，其值通常以 g 表示，其可表示為 $g = V/(a_0 \times l)$ ； a_0 為親水頭基維包提供有效表面基， V 則代表疏水基佔有體積， l 為疏水基之動態鍊長(kinetic length)，如圖 2-4：

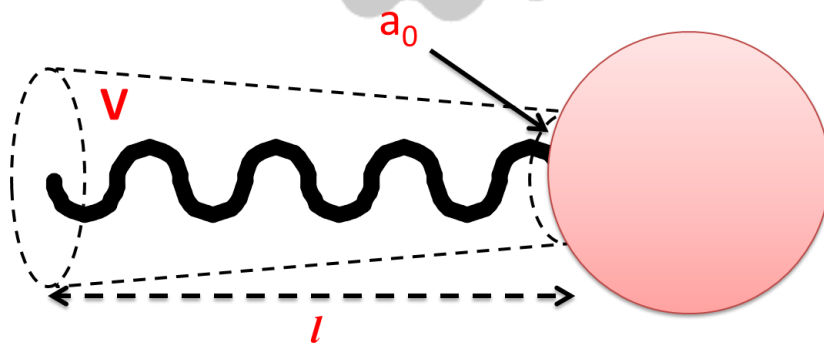


圖 2-4、界面活性劑堆積參數示意圖。

根據 g 值範圍不同，會生成不同結構的中孔型材料， $g < \frac{1}{3}$ 為粒方晶型與三

維六角晶型、 $\frac{1}{3} < g < \frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{2} < g < \frac{2}{3}$ 為雙連續立方晶型， $g = 1$ 則為層狀結構。不同的界面活性劑一有不同 g 值，不同合成條件(溫度、濃度、pH 值等)也是影響結構因素之一，因此合成不同結構中孔材料，會使用不同模板與合成條件來達成所需的中孔材料結構。其對應關係如表 2-1¹² 所示：

表 2-1、中孔結構與界面活性劑堆積參數對應表。

		$g = V/a_0l \rightarrow$			
$< 1/3$		$1/3 < 1/2$	$1/2 < 2/3$	1	> 1
spherical micelles		cylindrical micelles	3D cylindrical micelles	lamellar micelles	reversed micelles
single-chain surfactants with large headgroups, e.g., $C_nH_{2n+1}N(C_2H_5)_3X$ ($n = 12-18$), $18B_{4-3-1}$, C_{n-3-1} ($n = 12-18$)		single-chain surfactants with small headgroups, e.g., $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3X$ ($n = 8-18$)	single-chain surfactants with small headgroups, e.g., CTAB special surfactants with large hydrophobic polar head and double-chain surfactants with large headgroups and flexible chains, e.g., $C_{16}H_{33}(CH_3)_2N(CH_2)(C_6H_5)$, Gemini C_{m-12-m}	double-chain surfactants with small headgroups or rigid, immobile chains, e.g., $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3X$ ($n = 20, 22$), $C_{16-2-16}$	double-chain surfactants with small groups
SBA-6 (cubic $Pm\bar{3}n$)	SBA-7 (3D hexagonal $P6_3/mmc$)	MCM-41 (2D hexagonal $p6mm$)	Basic Synthesis MCM-48 (cubic $Ia\bar{3}d$)	MCM-50 (lamellar structure)	
SBA-1 (cubic $Pm\bar{3}n$)	SBA-2 (3D hexagonal $P6_3/mmc$)	SBA-3 (2D hexagonal $p6mm$)	Acidic Synthesis	SBA-4 (lamellar structure)	

2-1-3 中孔薄膜生長方式 (Mesoporous silica grow way)

中孔薄膜具高度有序性及方向性，十分有應用的潛力。此類薄膜生長方式可分為支撐物成長與無支撐物成長二類型，圖 2-5¹³ 為中孔薄膜材料於基板表面及兩相介面成長示意圖。

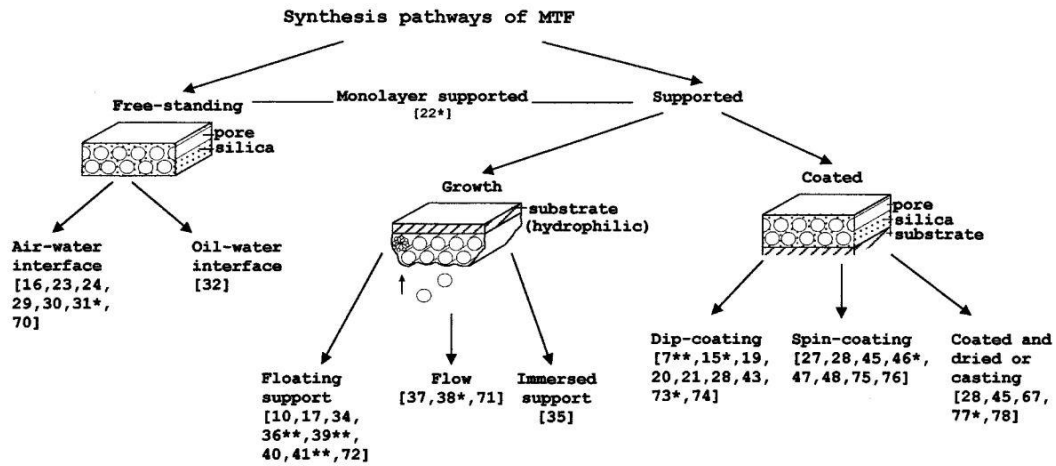


圖 2-5、中孔薄膜各種成長方式。

兩成長路徑相異比較如下：

一、支撐物成長：

將含界面活性劑為模板的溶膠塗佈於基材上，運用旋轉及浸泡塗佈技術，使微胞以有序排列方式堆積於支撐物上，當溶劑完全揮發時，誘發模板及無機反應兀自組裝成中孔材料。

二、無支撐物成長：

薄膜可於氣-液介面或極性相異之液-液界面成長。在氣液介面中，溶液中無機物及界面活性劑微胞形成較大液體狀顆粒，隨著粒子遷移到界面即生成薄膜；無支撐物成長乃經自發性之有序結構堆積，與支撐物成長相較下，其效率較高，成膜速度亦較快速。

2-2 拉曼散射與表面增強拉曼散射原理

2-2-1 散射 (Scattering)

光與物質作用可能發生數種現象，其一為散射；散射好發生於曲率較大物體，由於介質引發光線偏離原本路徑所造成，其中雷利散射(Rayleigh scattering)又稱彈性散射，即為散射光無能量上損失，當物質尺度遠小於光波長，其入射光以頻率 ν_0 碰撞分子後，光以原頻率 ν_0 經彈性碰撞做非特定方向散射。於 1871 年雷利

提出了雷利散射理論：

$$I(\lambda)_{\text{scattering}} \propto \frac{I(\lambda)_{\text{incident}}}{\lambda^4} \quad (2-1)$$

式中 $I(\lambda)_{\text{scattering}}$ 為散射光光強分布函數， $I(\lambda)_{\text{incident}}$ 為入射光光強分布函數， λ 為入射光波長，由上式得知雷利散射光強度與入射光波長成四次方反比，證明了雷利散射條件適用於尺寸遠小於光波長之物質。

2-2-2 拉曼散射發現 (Raman scattering)

拉曼散射¹⁴ (Raman scattering)又稱拉曼效應，是一種非彈性散射，光通過介質時，入射光與分子振動互相作用引起光波頻率改變的散射現象，1923年 A.G.S 斯梅卡爾從理論預言了頻率改變的散射。而1928年，物理學家 C.V.拉曼於氣體及液體中發現散射光頻率改變現象，此散射光皆都有類似的弱螢光性質，並藉由偏振性證實了此波長變化並非螢光效應所造成。而後拉曼使用了單色光作為光源，並透過分光鏡觀察散射光，每條入射線皆有對應的散射線，一般情況下，散射線之頻率較入射線要低，偶爾得到散射線頻率要比入射線高，但強度略弱。並稱此現象為拉曼效應¹⁵，而拉曼也因此發現獲得了1930年的諾貝爾物理獎。

拉曼光譜(Raman Spectroscopy)的技術與紅外線光譜(Infrared Spectroscopy)有互補性，並有優秀的偵測分子結構特性，但因訊號微弱易受螢光干擾影響，且無良好的光源及偵測器，故無法普及於各研究領域，直到1960年高功率單色雷射的發明、1986年電荷耦合裝置(Charge-coupled Decice)以及電腦演算的進步，才將這份技術普及至各領域，成為化學分析的重要工具。

$$I_R = I_0 \sigma_j D d_z \quad (2-2)$$

I_R ：拉曼強度

I_0 ：雷射強度

σ_j : 散射截面

D : 單位體積分子散射光強度

d_z : 雷射與樣品之距離

2-2-3 拉曼散射類型 (Scattering type)

拉曼散射有兩種情況，其一為散射光頻率較入射光頻率低，或散射光頻率較入射光頻率高，前者稱之史托克斯散射(Stokes scattering)後者為反史托克斯散射(Anti-stokes scattering)，如圖 2-6，若當入射光與散射光的能量差牽涉分子振動、轉動能階時，又稱非彈性散射。

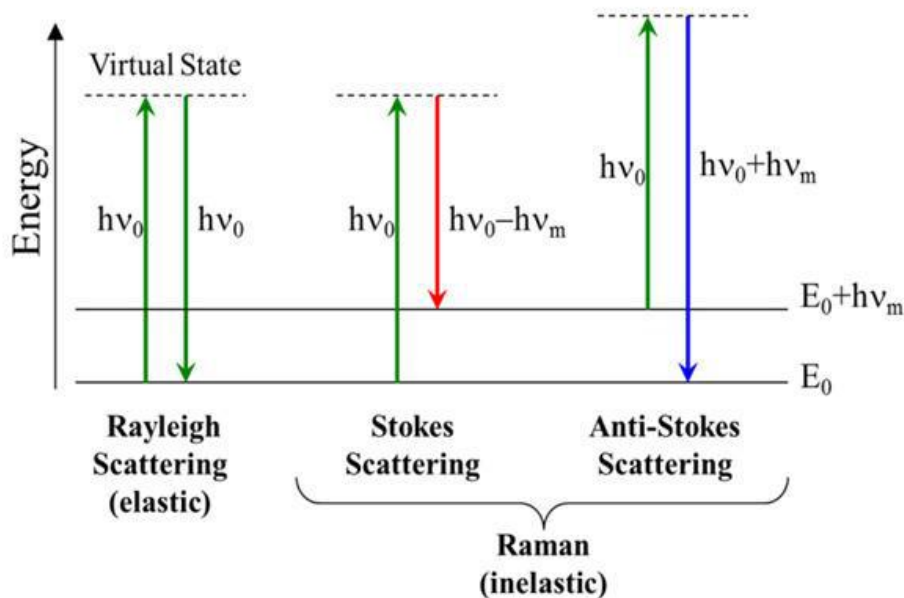


圖 2-6、入射光與散射光能量差示意圖。

2-2-4 表面增顯拉曼(Surface Enhanced Raman Scattering)

表面增顯拉曼於 1974 年由 Fleischman 工作團隊發現，在粗糙銀電極表面上吸附的吡啶(pyrimidine)具有很強的拉曼訊號，Fleischman 認為拉曼訊號增強是因粗糙的表面所提供表面積增加所造成，但 Jeanmaire¹⁶、Van、Moskovits、Creighton 等人提出了分子與金屬表面電廠增強機制解釋此效應。並於 1980 年後，經實驗

發現，分子吸附在奈米級(10-100nm)粗糙金屬(Ag、Ag、Cu)結構表面上，才可有效引發表面增顯拉曼現象。此效應亦可分為電磁場增顯效應及化學增顯效應兩部分做探討。

2-2-5 電磁場增顯效應 (Electromagnetic enhancement effect)

表面增顯拉曼散射強度可用下列公式¹⁷表示：

$$I_{SERS} = N' \cdot I(\nu_L) |A(\nu_L)|^2 \cdot |A(\nu_S)|^2 \cdot \sigma_{ads}^R \quad (2-3)$$

式中 N' 為分子吸附數目， $I(\nu_L)$ 為雷射光強度， σ_{ads}^R 為拉曼散射截面積， $A(\nu_L)$ 和 $A(\nu_S)$ 分別為激發光電場增強因子和散射光電場增強因子。

電場增強因子的滿足條件與表面電漿共振條件有關：假設一金屬圓型奈米球體，半徑為 r (r 遠小於入射光波長)，其介電常數為複數 ε ，粒子周圍介電常數為 ε_m ，則距離奈米粒子距離 d 時其電場強度 E_M ， E_M 為入射光電場 E 與金屬球與金屬球誘發之電場 E_{SP} 的累加：

$$E_M = E + E_{SP} \quad (2-4)$$

$$E_{SP} = r^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E \frac{1}{(r+d)^3} \quad (2-5)$$

即滿足表面電漿共振條件： $\varepsilon = -2\varepsilon_m$ 時，又發電場 E_{SP} 為最大。

電場增強因子 $A(\nu)$ 為入射電場 E 和的 E_M 比值：

$$A(\nu) = \frac{E_M}{E} = \frac{E \left(1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \frac{r^3}{(r+d)^3} \right)}{E} = \left[1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \left(\frac{r}{r+d} \right)^3 \right] \quad (2-6)$$

$$\cong \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \left(\frac{r^3}{(r+d)^3} \right), \text{ when } \varepsilon = -2\varepsilon_m \quad (2-7)$$

由上式可知，當滿足表面電漿共振條件： $\varepsilon = -2\varepsilon_m$ ，電場增強因子 $A(v)$ 達最大值。

當同時考慮激發光電場增強因子 $A(v_L)$ 和散射光電場增強因子 $A(v_S)$ ，則史托克訊號強度 $G(v_S)$ 的增強因子為：

$$G(v_S) = |A(v_L)|^2 \cdot |A(v_S)|^2 \cong \left| \frac{\varepsilon(v_L) - \varepsilon_m}{\varepsilon(v_L) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(v_S) - \varepsilon_m}{\varepsilon(v_S) - \varepsilon_m} \right|^2 \left(\frac{r}{r+d} \right)^{12} \quad (2-8)$$

$$G(v_S) \cong |E|^4 \left(\frac{r}{r+d} \right)^{12}, \text{ when } \varepsilon(v_L) = \varepsilon(v_S) \quad (2-9)$$

由上式得知滿足表面電漿共振的條件下，激發電廠和散射電場會明顯增強，且增強因子與金屬奈米粒子的局部電場四次方成正比外並與距離的十二次方成反比。

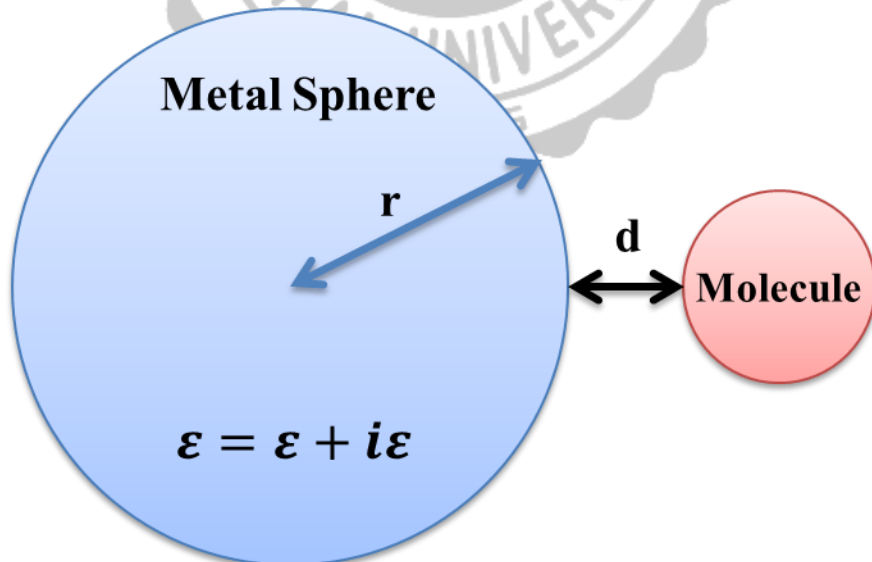


圖 2-7、電磁場增顯效應機制

2-2-1 表面電漿共振 (surface plasma resonance)

當電磁波通過金屬奈米粒子，粒子上電子受入射電磁波交流電場的驅動產生震盪。當電磁波波長接近金屬奈米粒子表面電漿共振(λ_{sp})時，因局部表面電漿共振現象於 λ_{sp} 有相當大的光吸收，金屬奈米粒子吸收相應 λ_{sp} 光後產生一短暫的極化現象，進而在金屬奈米粒子表面產生一強大局部電場，圖 2-8¹⁸。

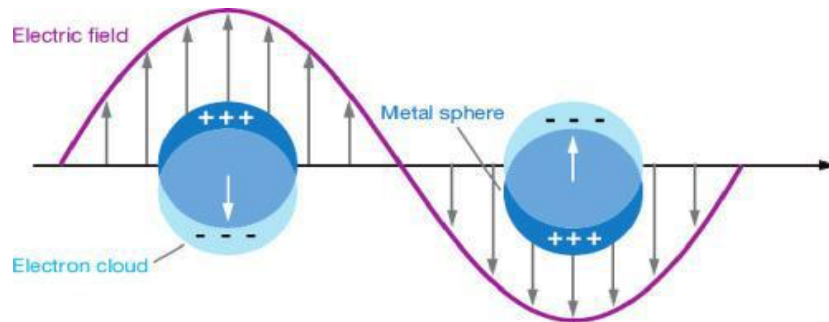


圖 2-8、入射光與奈米粒子作用產生表面電漿共振現象示意圖。

對單一球形金屬奈米粒子，其電偶極矩 μ 與外加電場 E 的關係為：

$$\mu = \alpha \epsilon_m E \quad (2-10)$$

式中 α 為 Clausius-Mossotti 偶極極化率：

$$\alpha = \epsilon_0 V (1 + \kappa) \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + \kappa \epsilon_m} \right) \quad (2-11)$$

$$\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i \quad (2-12)$$

其中 ϵ_0 為真空電係數， ϵ_m 為粒子周圍物質介電常數， ϵ 為金屬塊材與光頻率相關介電函數， V 為奈米粒子體積， κ 為粒子形狀幾何因子，粒子為球形時 $\kappa = 2$ 。

由式(2-11)得知，當 $\varepsilon + \kappa\varepsilon_m = 0$ ，且其虛部極小可忽略，外加電場造成的偶極化率最大，即：

$$\varepsilon_r |_{SPmax} = -\kappa\varepsilon_m \quad (2-13)$$

金屬的介電函數 ε_r 由 Drude 自由電子模型可得：

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2-14)$$

則表面電漿共振波長 λ_{sp} 為：

$$\lambda_{sp} = 2\pi c \sqrt{\frac{\varepsilon_0 m (\varepsilon_\infty + \kappa\varepsilon_m)}{Ne^2}} \quad (2-15)$$

由上式得知表面電漿共振波長 λ_{sp} 與粒子幾何形狀 κ 、周圍物質介電常數 ε_m 以及金屬本身特性皆有相關。

2-2-2 化學增顯效應 (chemical enhancement effect)

理論上，電磁場增顯效應，應不會選擇性增強拉曼分子訊號，但經由實驗發現在相同條件下，偵測 CO 及 N₂，發現兩分子極化率相似但增強幅度卻高達 100 倍之差，證實表面增顯效應除電磁場增顯效應之外，應有其他增顯效應所貢獻。

化學增顯效應¹⁹為分子吸附在金屬表面，造成分子極化率改變，此極化率改變將可能增強或減弱拉曼散射訊號；當吸附物與金屬形成鍵結其激發態將更接近共振條件，且產生電荷轉移(charge-transfer)時，拉曼共振訊號引此更符合共振條件而導致訊號增強。化學增顯並不局限於與金屬形成鍵結之分子，但滿足電荷轉移仍需依靠鍵結形成，一般而言化學增顯與電磁場增顯為協同作用，無法單獨作用。

電荷轉移機制²⁰牽涉到四個步驟²¹：

1. 入射光子激發奈米金屬粒子電子成為熱電子(Hot-electro state)。
2. 熱電子經由金屬的價帶躍遷到分子的 LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital)。
3. 熱電子造成分子的振動模式改變後，電子從分子的 LUMO 躍遷會到金屬軌域。
4. 電子由激發態回到基態並放出拉曼散射。

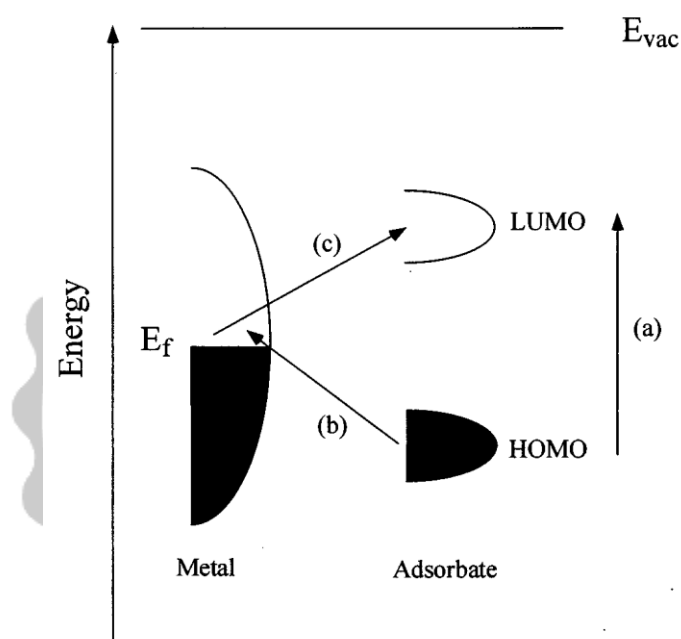


圖 2-9、表面增顯拉曼電荷轉移機制，電躍遷至 LUMO 路徑。

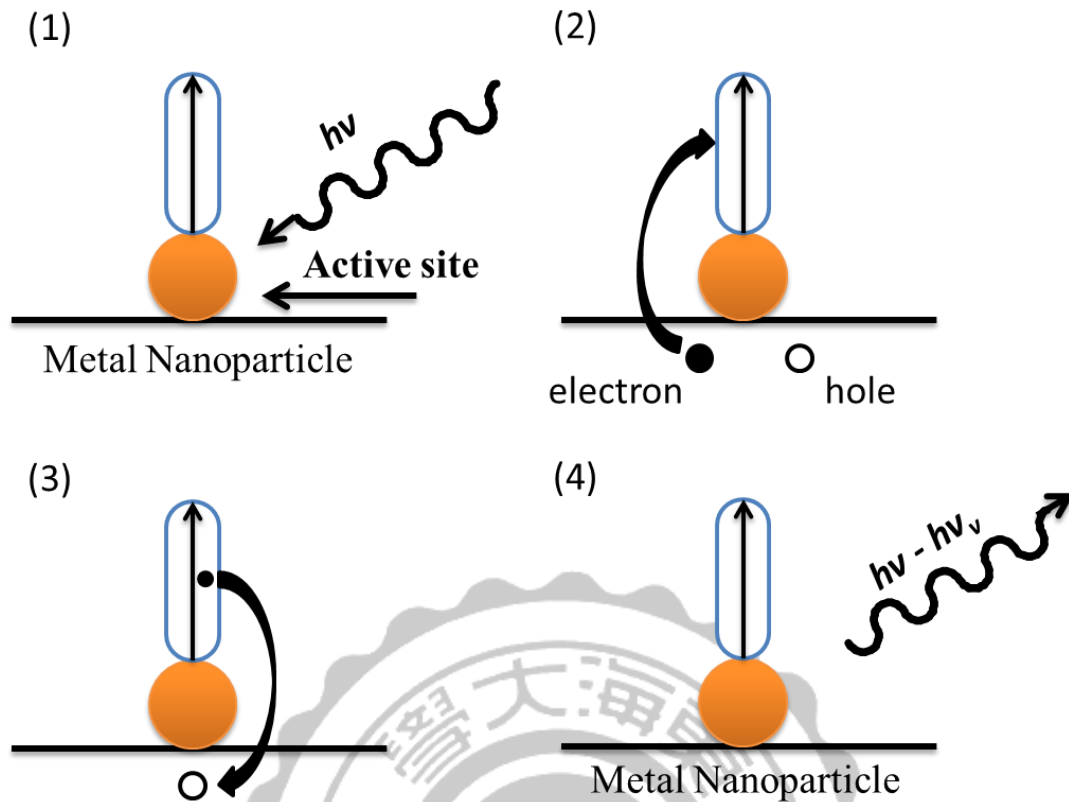


圖 2-10、電子躍遷過程示意圖。

2-2-3 熱點效應 (Hot spot)

當兩奈米金屬球距離十分接近時，該奈米金屬粒子受到入射光激發，兩奈米金屬粒子間將產生非常巨大的局部電場，此局部電場所涵蓋範圍稱為熱點(Hot spot)，其間距僅數奈米，但隨間距拉長此效應增強效應亦呈現指數性下降，如圖 2-11；相同尺寸之奈米粒子之熱點增顯效應與金屬球距離有甚大的依賴關係。

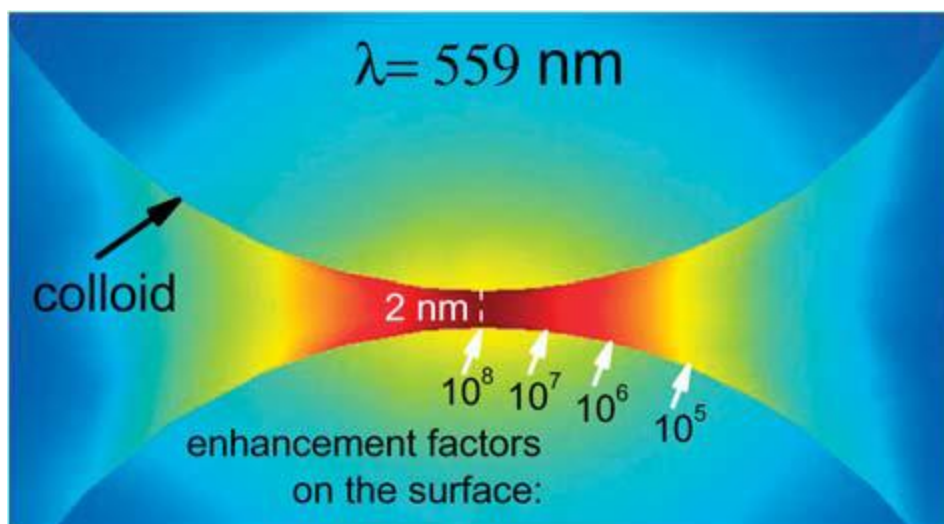


圖 2-11、兩奈米粒子之間形成熱點之示意圖。

2-3 酸鹼及解離 (PH and dissociation)

2-3-1 酸鹼理論 (Acid–base)

拉瓦節是最早提出酸鹼概念的人。於 1776 年提出一套酸鹼理論，當時強酸主要以硝酸及硫酸這類含氧酸，因此拉瓦傑認為氧是酸的的基本組成元素，並將氧元素定義成酸生成者(οξύς γεινομαι)，並且認為當時未經研究清楚成分之氫鹵酸中組成亦含氧元素。此定義沿用了 30 年後，直至戴維於 1810 年證明了 H_2S 、 H_2Te 及鹵化氫屬於酸，但組成卻不含氧原子，才將此理論推翻，而後尤斯圖斯·馮·李比希研究了有機酸組成後，於 1838 年提出酸乃含氫元素物質，且其中氫原子可被金屬原子取代，此理論更是推行了 50 年後被理論更加全面的阿瑞尼士酸鹼電離理論所完全替代，日後有三大酸鹼理論較為著名。

一、阿瑞尼士酸鹼理論 —— 鹼電離理論

阿瑞尼士及威廉·奧斯特瓦爾德以在 1884 年的研究為基礎，提出了酸鹼電離主義，阿瑞尼士酸鹼理論中酸鹼定義為：酸在水溶液中解離出氫離子；而鹼則解離出氫氧根離子，相比其他酸鹼理論更加簡明易懂，阿瑞尼士因此獲得了 1903 年的諾貝爾化學獎，但因僅能以水溶液作為前提，阿瑞尼士酸

鹼理論被歸類在最狹義的酸鹼理論。

阿瑞尼士認為酸鹼反應的本質為氫離子與氫氧根離子反應生成水：



而其中水合氫離子(H_3O^+)簡寫為 H^+ 故上式亦可簡寫為：



而該理論下，酸鹼反應形成鹽和水也被稱作中和反應。

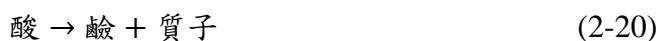


鹼中的陽離子可與酸中陰離子形成鹽類；比如一莫爾的鹽酸(HCl)與一莫爾的氫氧化鈉(NaOH)反應，產物即為氯化鈉及水。

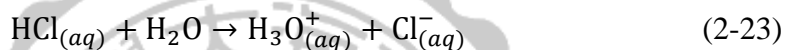


二、布忍斯特—里酸鹼理論 —— 酸鹼質子理論

而後於 1923 年兩位科學家布忍斯特與勞里幾乎同時提出，酸鹼質子理論，也稱作布忍斯特—勞里酸鹼理論，該理論認為，凡能提供質子(H^+)皆為酸、凡可接受質子者皆為鹼，而可同時提供質子，亦能接受質子者則稱兩性物質，。酸鹼並非孤立存在，而是經由質子互相聯繫，以通式表示為：

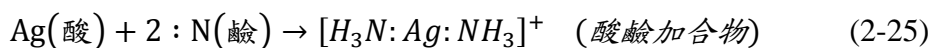


此酸鹼歸為一對稱為共軛酸鹼對，其中的酸和鹼別稱為相應物質之共軛酸及共軛鹼；與阿瑞尼士酸鹼理論差異為，布忍斯特酸鹼理論下酸鹼反應為兩共軛酸鹼之間傳遞質子之反應，並不盡然生成鹽與水：



三、路易士酸鹼理論 —— 酸鹼電子理論

路易士酸鹼理論由吉爾伯特·牛頓·路易士在 1923 年提出，結合了布忍斯特－勞里酸鹼溶劑理論特點，在水溶液和非水溶劑中皆有很廣的應用，因此被稱作廣義酸鹼理論。該理論著重於電子的得失，路易士酸為電子接受者，路易士鹼為電子提供者。



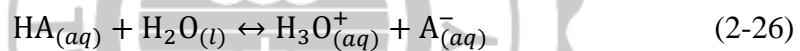
路易士酸與路易士鹼反應時，路易士鹼含有孤對電子的最高佔有軌域(HOMO)向路易士酸缺電子的最低未佔軌域(LUMO)貢獻電子生成配位鍵，產物生做酸鹼加合物。在急性強的三氟化硼中，電負度強的元素吸引電子，帶有部分電荷，電負度較弱的元素則帶正電荷，孤對－成鍵電子(LpBp)之間作

用力超過成鍵—成鍵電子(Bp—Bp)之間作用力。金屬的加合物又被稱為配位化合物。

2-3-2 酸度係數 (Acid dissociation constant)

酸度係數(Acid dissociation constant)又稱酸解離常數，代號 K_a ，在化學及生物化學中，是指一個只特定平衡常數，是代表一種酸解離氫離子的能力。該平衡指某種酸(HA)中，將質子轉移至水中狀況，水的濃度為一常數固可忽略不表示。一種酸之 pK_a 越大則酸性越弱， pK_a 越小則酸性越強(K_a 值越大酸性越強； K_a 值越小酸性越弱)。

$pK_a < 0$ 的酸在水中為強酸，介於 0~4.0 之間為中強酸，除此之外皆為弱酸。解離的化學反應(酸電離反應通式)為：



平衡狀況會依氫離子來表達，反映出酸質子理論：



則平衡常數方程式為：

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (2-28)$$

由於在不同的酸此常數會有所不同，在酸度係數會以常用對數的加法逆元，以符號 pK_a 來表示：

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad (2-29)$$

一般而言，較大的 K_a 值(較低的 pK_a)代表較強的酸，這是由於在同一濃度下，質子解離程度越高。

利用酸度係數可以簡易迅速的計算酸濃度、共軛鹼、質子及氫氧離子。如一種酸是部分中和， K_a 值可以用來計算出緩衝溶液的酸鹼度，在亨德森-哈賽爾巴爾赫方程式亦可得出以上結論。



圖 2-12、酸解離出質子為可逆反應示意圖。

2-3-3 等電點 (Isoelectric point)

等電點乃一分子或表面不帶電荷之 pH 值。被稱為兩性離子的兩性分子並同時帶有正電荷和負電荷之官能團，其分子總電荷數由環境 pH 值所決定，根據不同 pH 值整個分子可能呈現帶正電荷或負電荷。其原因是因分子於不同酸鹼環境下有吸收或丟出質子(H^+)之可能，當 pH 值相等於等電點時，分子所帶正電荷與負電荷剛好相互抵銷，使整個分子平均電荷達電中性。

2-4 朗繆爾等溫吸附 (Langmuir Isothermal adsorption)

Langmuir 等溫吸附為應用較廣之吸附模型，其基本假設如下：

1. 固體表面具有分布均勻的活性位(Active site)，每一個活性位置僅能吸附一個分子。
2. 各吸附位對吸附物之親和力均相同。
3. 固體表面吸附之最大容量為單層吸附。

4. 吸附能不受其它被吸附物或吸附位置影響。
5. 以吸附分子之活性位置將不會影響鄰近活性位置之吸附行為。

根據 Langmuir 的理論，吸附行為為動態平衡，當吸附速率等同脫附速率時，吸附行為達平衡。所以依據上述假設之洞力學原理，可推出 Langmuir 等溫吸附方程式²²：

$$\theta = \frac{\alpha c}{1 + \alpha c} \quad (2-30)$$

θ ：表面覆蓋率

α ：Langmuir 吸附常數

c ：吸附分子濃度

2-4-1 競爭吸附 (Competitive Adsorption)

當同時有兩種吸附物 A 和 B 兩分子要競爭吸附活性位置，其基本假設如下：

1. 每個活性位置只能吸附一個分子，而無法同時吸附 A 和 B 兩分子。
2. 吸附分子之間無彼此無交互作用力。

假設總覆蓋率為一，則未被覆蓋率為 $1 - \theta_A - \theta_B$ ，而根據 Langmuir 理論可以推導出競爭吸附的 Langmuir 等溫方程式：

$$\theta_A = \frac{\alpha_A C_A}{1 + \alpha_A C_A + \alpha_B C_B} \quad (2-31)$$

$$\theta_B = \frac{\alpha_B C_B}{1 + \alpha_A C_A + \alpha_B C_B} \quad (2-32)$$

第三章、 實驗方法與儀器

3-1 實驗藥品

十八烷甲基溴化銨 (Trimethyloctadecylammonium bromide) : $C_{21}H_{46}NBr$, 99% , Aldrich。

矽酸四乙酯 (Tetraethylsilicate) : $C_8H_{20}O_4Si$, 98% , Acros。

四氯金酸三水合物 (Hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate) : $HAuCl_4$, 99.99% , Alfa Aesar。

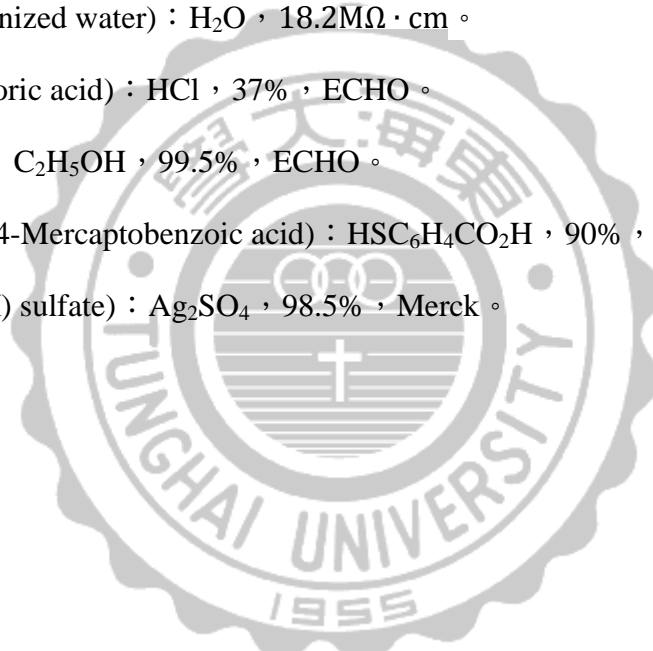
去離子水 (Deionized water) : H_2O , $18.2M\Omega \cdot cm$ 。

鹽酸 (Hydrochloric acid) : HCl , 37% , ECHO。

乙醇 (Ethanol) : C_2H_5OH , 99.5% , ECHO。

4-巰基苯甲酸 (4-Mercaptobenzoic acid) : $HSC_6H_4CO_2H$, 90% , Acros。

硫酸銀 (Silver(I) sulfate) : Ag_2SO_4 , 98.5% , Merck。



3-2 4MBA 分子簡介

本實驗選用 4-Mercaptobenzoic acid (4-MBA) 作為探測分子進行表面增強拉曼散射效應的酸鹼度應用與探討，由於 4-MBA 拉曼特徵峰顯著，並隨著酸鹼度改變特定特徵峰呈現消長現象，故常使用於 SERS 觀察 pH 變化實驗中。

4-MBA 為淺黃色結晶粉狀固體，其分子式為 $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ ，如圖 3-1 所示：

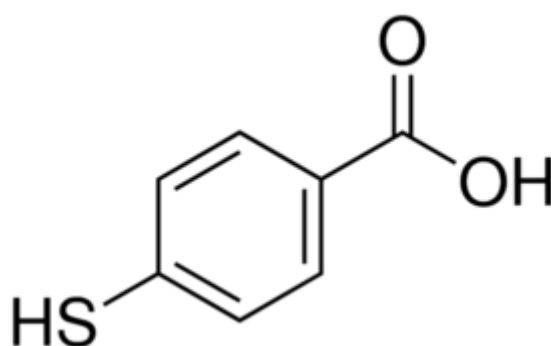


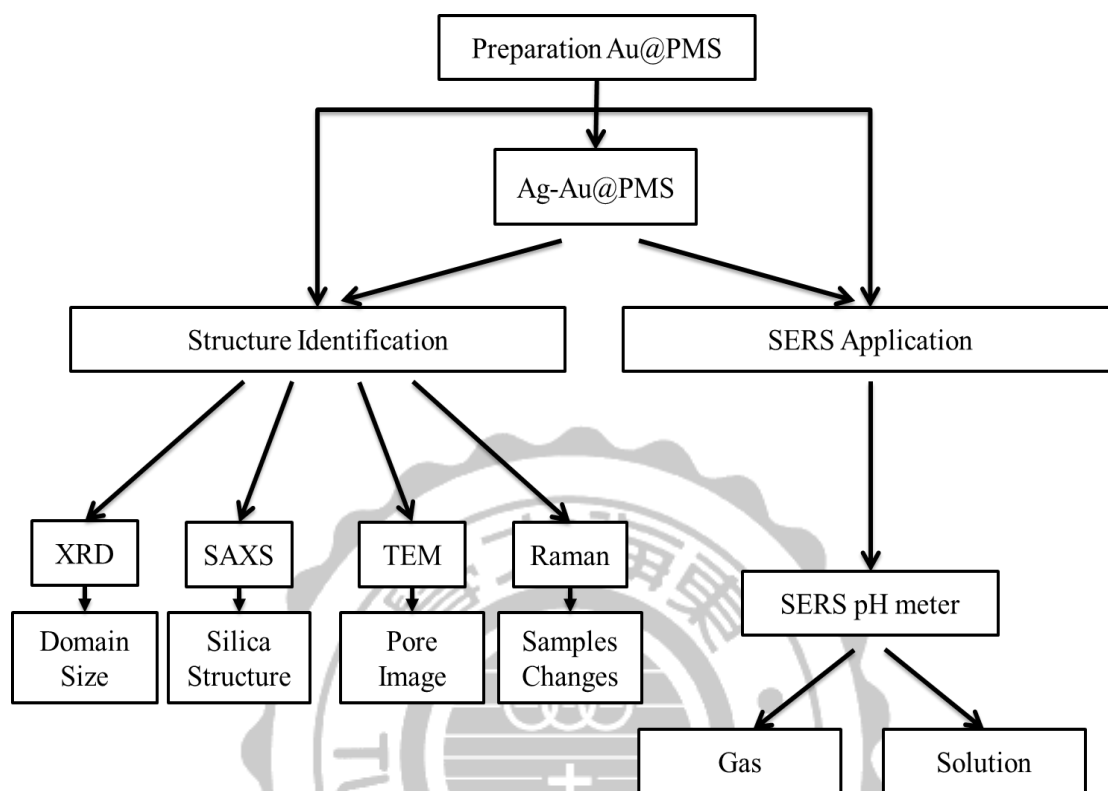
圖 3-1、4-巯基苯甲酸分子結構圖。

其拉曼特徵峰及其對應分子震動模式，列於表 3-1²³，拉曼圖譜則列於

表 3-1、4-巯基苯甲酸(4-MBA)訊號特徵峰表。

peak frequency (cm^{-1})		assignment ^{a,b}
4-MBA SAM on gold	0.01 M 4-MBA	
1070	1073	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$
1132	<i>c</i>	$\delta(\text{CH})$
1173	<i>c</i>	$\delta(\text{CH})$
1357	<i>c</i>	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1575	1575	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$

3-3 實驗流程



本實驗分為兩大部分，其一為結構鑑定部分，以鑑定結構於製備過程前後樣品性質、變化與否，內容為 X 光繞射藉此鑑定二氧化矽內部金屬粒徑大小，小角度 X 光散射鑑定二氧化矽之晶面間距，最後以穿透式電子顯微鏡圖像佐證之。另外以熱重分析儀測得其樣品含水量，以確保酸鹼氣體之質子解離。最後以拉曼光譜鑑定樣品界面活性劑移除程度，以防止銀離子與鹵素反應形成沉澱物影響銀離子吸附數量。

其二為表面增顯拉曼應用端，將製備完成樣品分別以液相、氣相使其改變環境質子數量，進而影響目標分子 4-巰基苯甲酸 (MBA) 特徵峰消長藉此判斷其酸鹼度變化情形，而以液相作為定量之酸鹼變化曲線，以對應並估計氣相實驗中酸鹼氣體之酸鹼變化情形。

3-4 實驗步驟及樣品製備

本實驗分為兩大部分，第一部分為高密度奈米金粒子介孔性材料製備，第二部分為用 4-巰基苯甲酸修飾金奈米粒子表面，並引入銀離子並還原，始之增強表面增顯拉曼效應。

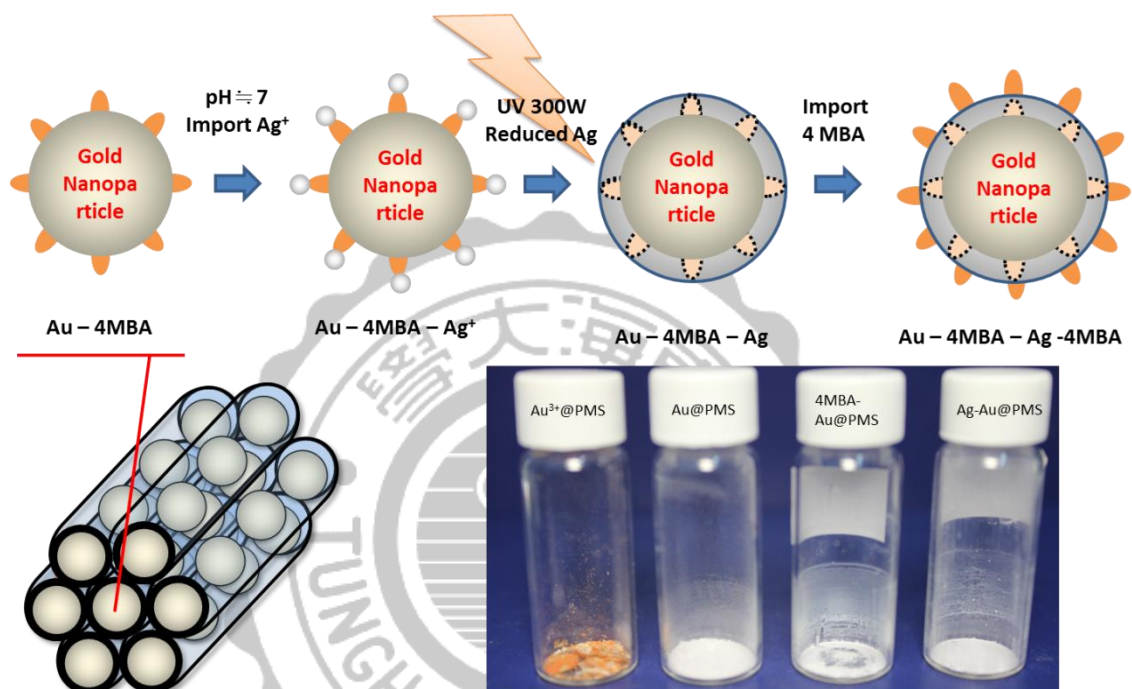


圖 3-2、銀奈米粒子導入、成長示意圖及樣品粉末顏色圖。

3-4-1 中孔型二氧化矽薄膜製備

合成條件參考 J. L. Ruggles，首先配置母液，取 $C_{18}TAB$ 、去離子水與鹽酸於 $35^{\circ}C$ 下攪拌二小時，直至 $C_{18}TAB$ 完全溶解後，於劇烈攪拌下將 $TEOS$ 加入其中維持數分鐘，將溶液倒入培養品中，於 $35^{\circ}C$ 下熟成 14 小時，即可得氣液界面二氧化矽薄膜。

使用藥品莫爾比為：

$$C_{18}TAB : HCl : TEOS : H_2O = 7 \times 10^{-2} : 1.9 : 1 : 3.6 \times 10^2。$$

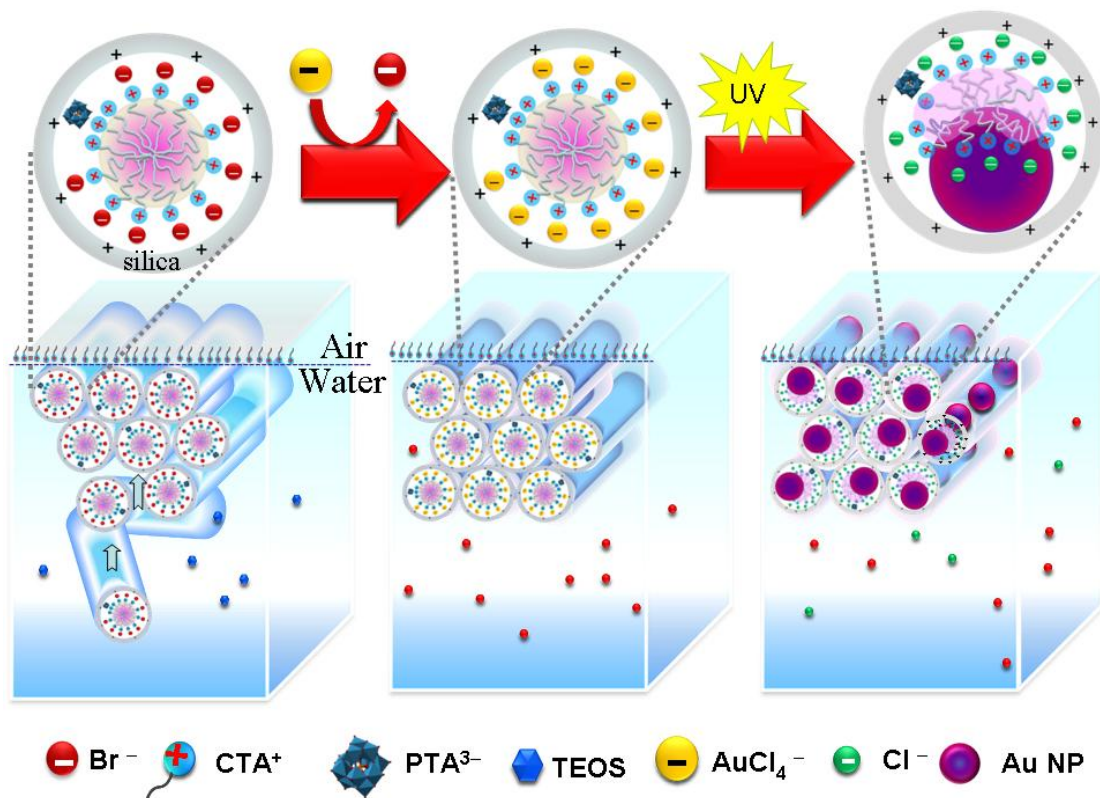


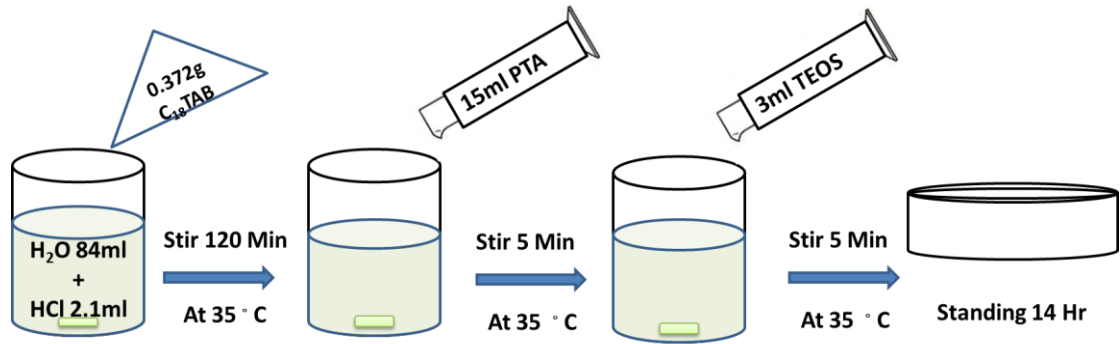
圖 3-3、Au@PSS 複合薄膜於氣液介面合成路徑示意圖。

3-4-2 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 film，於二氧化矽薄膜製備過程中，額外加入少量 PTA 將之嵌入於二氧化矽結構中。同 3-1 中孔型二氧化矽薄膜製備母液流程，於 C₁₈TAB 完全溶解後，加入 PTA 水溶液於 35°C 下攪拌 5 分鐘，再加入 TEOS 劇烈攪拌 5 分鐘後，將溶液倒入培養皿中於 35°C 下熟成 14 小時，即得氣液界面之 PSS 薄膜。

使用藥品莫爾比為：

$$\text{C}_{18}\text{TAB} : \text{HCl} : \text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} : \text{PTA} = 7 \times 10^{-2} : 1.9 : 1 : 4.3 \times 10^2 : 3.4 \times 10^{-4}。$$

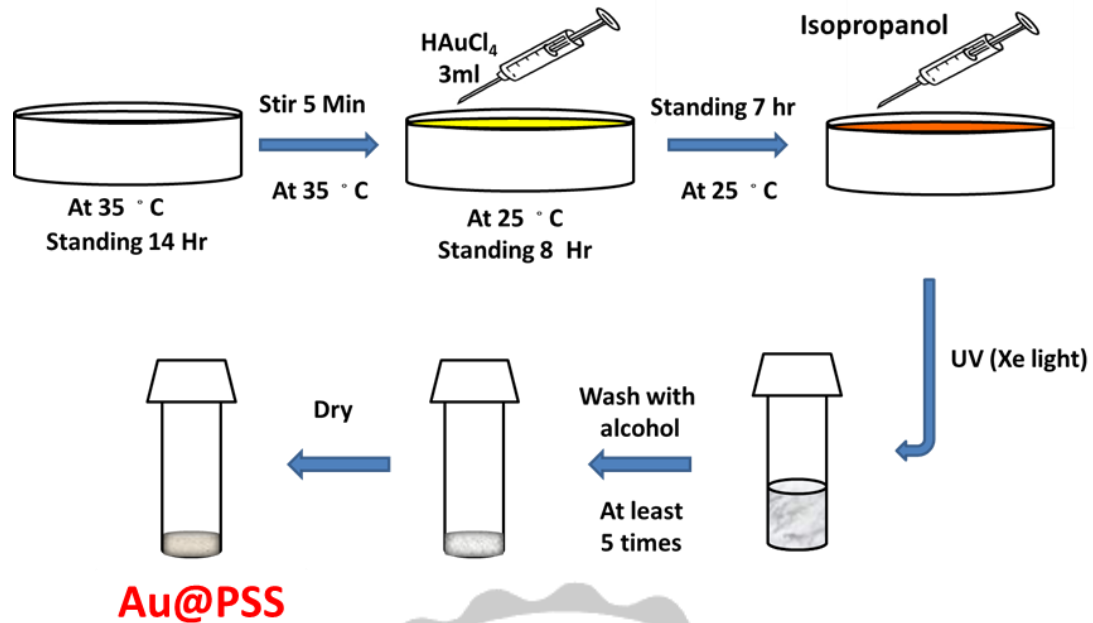


3-4-3 製備奈米金屬混合薄膜(Au-C₁₈PSS)

將上述混合薄膜薄膜熟成 14 小時，移出制室溫，將四氯金酸水溶液以針筒注射至薄膜下方，靜置 7 小時等待金屬離子完全擴散後，加入少量異丙醇，使用高壓 Xe 燈以原位照光還原直至薄膜呈現半透明狀態，重複兩次此步驟後將透明薄膜撈出，以 95% 酒精清洗 5 次並以 6000 rpm 離心，將額外金離子與孔道內界面活性劑清除，即得底層固體 Au-C₁₈PSS。

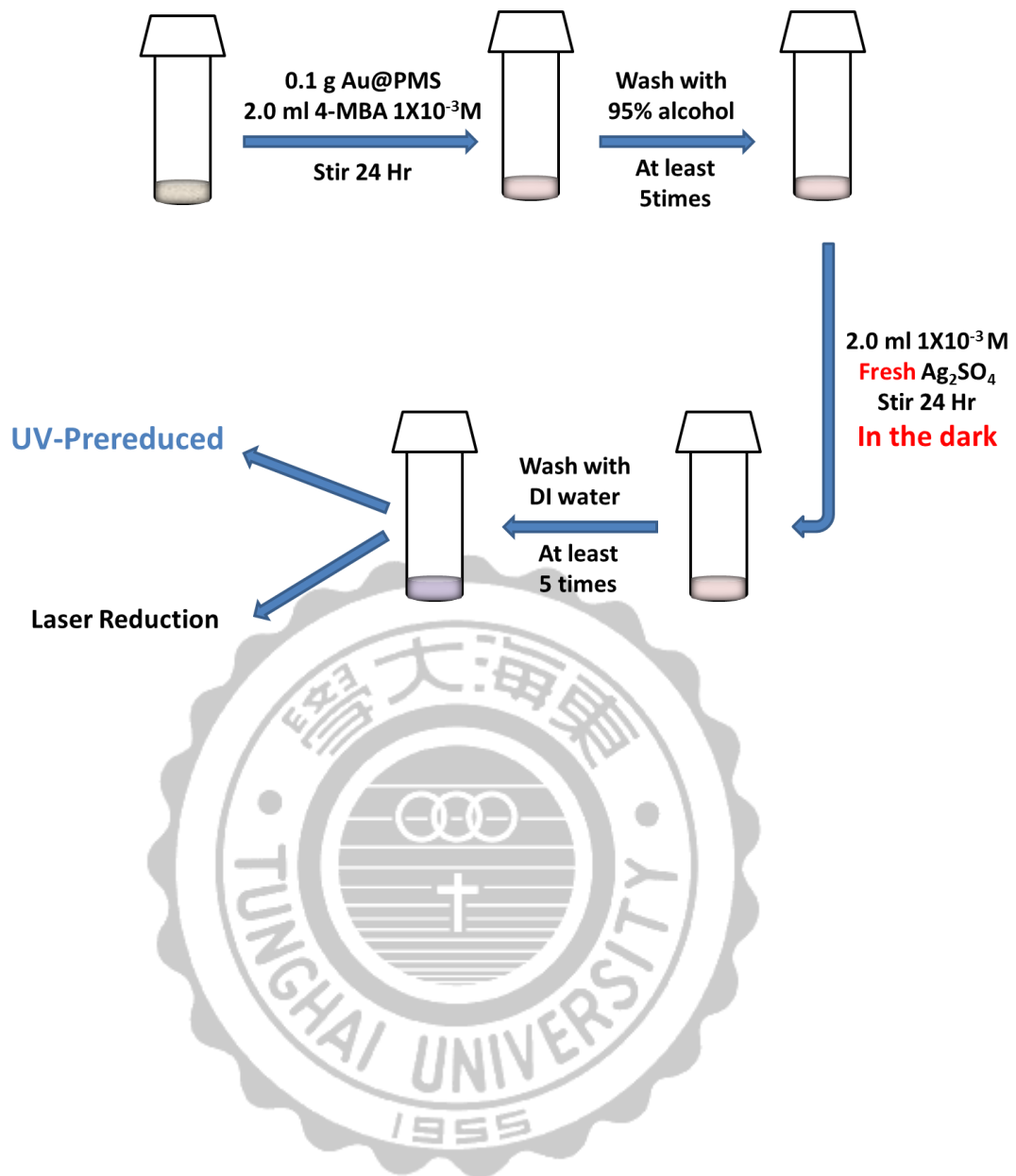
使用藥品莫爾比為：

$$\begin{aligned} & \text{C}_{18}\text{TAB} : \text{HCl} : \text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} : \text{PTA} : \text{HAuCl}_4 \\ & = 7 \times 10^{-2} : 1.9 : 1 : 4.3 \times 10^2 : 3.4 \times 10^{-4} : 3.43 \times 10^{-3} \end{aligned}$$



3-4-4 製備複合奈米金屬混合薄膜(Au@Ag-C₁₈PSS)

將上述 Au-C₁₈PSS 固體粉末加入 4-巰基苯甲酸攪拌二十四小時；目的為修飾表面，使之硫醇與金奈米粒子形成穩定支硫金鍵，後以酒精清洗 5 次並以 6000rpm 離心以去除未吸附之 4-巰基苯甲，其乾燥後加入硫酸銀攪拌 24 小時，使 4-巰基苯甲之酸根吸附銀離子，後以去離子水清洗 5 次並以 8000rpm 離心去除未吸附銀離子，加入少量異丙醇攪拌並以 UV-Vis light 照射半小時，使其吸附銀離子還原，再以前去離子水清洗 5 次並以 8000rpm 離心。



3-5 儀器及原理

3-4-1 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)是由電子束打至試片，再放大成像，因此，TEM 樣品的薄度，必需達到電子束能穿透的等級；TEM 的原理為利用電磁透鏡(Electromagnetic Lens)來偏折、聚焦加速的電子，使電子撞擊材料，產生穿透電子束與彈性散射電子束，然後這些電子束再經過電磁透鏡放大、聚焦，最後形成影像或繞射圖形。

本實驗所用之穿透式電子顯微鏡為 JEOL JEM-1400 和 JEM-2100，操作電壓分別為 120KV 與 200KV。

3-4-2 熱重分析儀

熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis, TGA)的原理為量測樣品隨溫度上升時的重量變化；當樣品溫度隨著時間持續升高，其組成物質開始蒸發，裂解或氧化等，樣品重量損失也隨之變化，因此此方法須要高準確的重量，溫度與時間的變化分析。本實驗所使用之熱重分析儀為 Exstar 6000 TG/DTA 6200，樣品載盤為陶瓷材質，其耐熱溫度可達攝氏 1500 度。

3-4-3 小角度 X 光散射

小角度 X 光散射(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)是利用 X 光的特性：短波長、高穿透力，與待測樣品交互作用，主要為光電吸收和原子束縛電子的彈性散射，原子序較大之惡質內涵電子數較高，因此對 X 光之散射能力相對較強，並透過電子分佈進一步分析物質結構，亦可研究物質的奈米級結構。

本實驗使用國家同步輻射加速器光源，同步輻射光源有以下優點：

一、波段強度較傳統 X 光機光源要強上百萬倍；可有效縮短實驗耗費所需時間；

- 且因光源穩定性佳，物質內部結構可更清楚的觀察到期現象。
- 二、能量強度可調，波段連續，其掃廟範圍可於紅外光、可見光、紫外光以及 X 光等波段。
- 三、光束截面積小、具有優秀的準直性，對於小面積樣品亦可量測。
- 四、具時間脈波性與高度偏振性，對於探討表面幾何結構的研究有著極大的解析程度。

使用國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center ; NSRRC) 小角度 X 光散射(BL23A)實驗站。

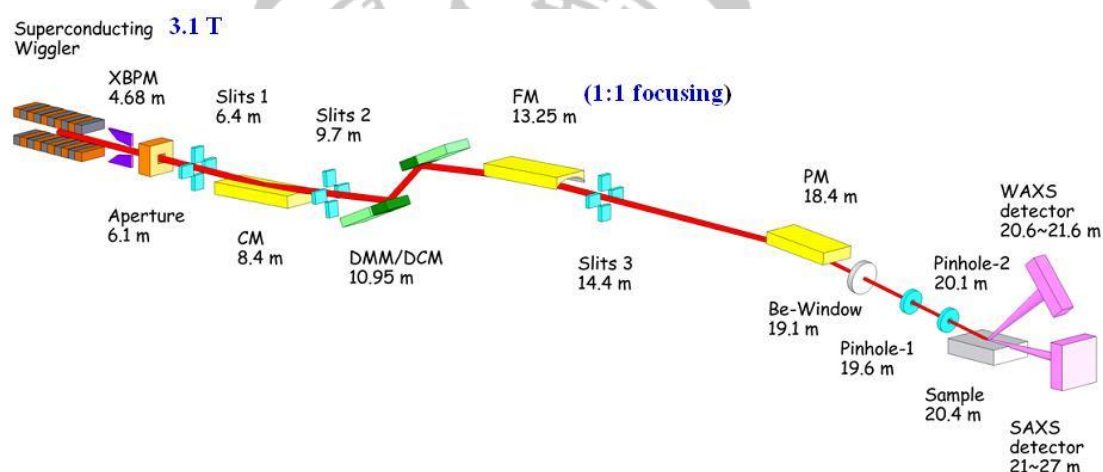


圖 3-4、BL23A 小角度 X 光散射光束配置示意圖^{24,25}。

3-4-4 X 光繞射光譜儀

X 光繞射光譜儀 (X-Ray Diffraction spectroscopy, XRD) 用來鍵定物質之結晶晶態，結構鑑定，成份分析和粒徑大小分析，其原理為 X 光的繞射：當 X 光入射到樣品時，在某些入射角時，樣品的相鄰結晶面散射波彼此相位相同，且 X 光所走的路徑差為波長的整數倍時，發生建設性干涉，產生繞射，稱為布拉格定律 (Bragg's Law)，如下式，不同的晶體結構，晶面間距不同，繞射角度也不同。

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

d : 鄰近結晶面(hkl)之間距

θ : 入射光與晶面之夾角

λ : X 光波長

n : 任意整數

本實驗使用國家同步輻射中心(National Synchrotron Radiation Research Center ; NSRRC)X 光粉末繞射(BL01C2)實驗站。

3-4-5 拉曼光譜

拉曼光譜(Raman spectra)為光子與物質碰撞所造成的非彈性散射光譜；入射光照射樣品後，其基態、轉動激發態、振動激發態受入射光影響，躍遷至激發虛擬態能階，虛擬態能階不穩定，會迅速返回穩定能階態，並放出散射光，若散射光能量等於入射光能量，則為彈性散射，又稱雷利(Rayleigh)散射；若散射光能量不等於入射光能量，則為非彈性散射，非彈性散射可分為兩種：斯托克斯(Stokes)散射，虛態電子能階態較初始能階態高時，此時散射光能量比入射光能量低；反斯托克斯(Anti-stokes)散射，虛態電子能階較初始能階低時，此時散射光能量比入射光能量高。拉曼光譜藉由偵測樣品的拉曼位移(Raman shift)，即入射光與散射光能量差，得知不同分子的特徵振動、轉動能階圖譜。

第四章、 結果與討論

4-1 小角度 X 光散射對介觀結構之探討

本篇論文藉由介觀結構二氧化矽導入銀金屬，藉此提升拉曼散射訊號，亦降低拉曼散射螢光路徑，為確定其介觀結構於過程中得以維持，以確保該結構提供足夠之拉曼訊號熱點；如圖 4-1 所示

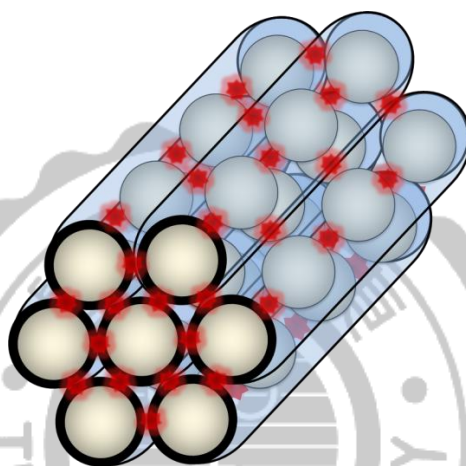


圖 4-1、Ag/Au@PSS 二氧化矽複合薄膜熱點位置模擬示意圖。

由圖 4-2 繞射圖可見，Au Ion@PSS 與 Au@PSS 其兩者(10)、(11)、(20)晶面之繞射峰 q 值分別為 0.129、0.224、0.259，晶面間距分別為 4.87nm、2.80nm、2.43nm，其(10)、(11)與(20)晶面間距比值為 1：1.732：2，屬於典型二維六角晶型結構。導入銀金屬後其(10)、(11)、(20)之晶面繞射峰 q 值分別為 0.144、0.251、0.289，晶面間距分別為 4.4nm、2.5nm、2.2nm，其(10)、(11)與(20)比值亦為 1：1.732：2；由此表明，證實其結構同樣維持二維六角晶型結構。

Au Ion@PSS、Au@PSS 其(10)之 q 值為 0.129 \AA^{-1} ，而其晶面間距為 4.87 nm，從結果可得知金奈米粒子還原前後之二氧化矽晶面間距並無變化；而後導入銀金屬後可見 Ag/Au@PSS 之 q 值位移至 0.144 \AA^{-1} ，其晶面間距為 4.35 nm，顯示 Ag/Au@PSS 可能有收縮現象，在此推測是為除去界面活性劑後二氧化矽無支撐物導致小幅度收縮現象，但仍然維持二維六角結構且無崩解之現象。

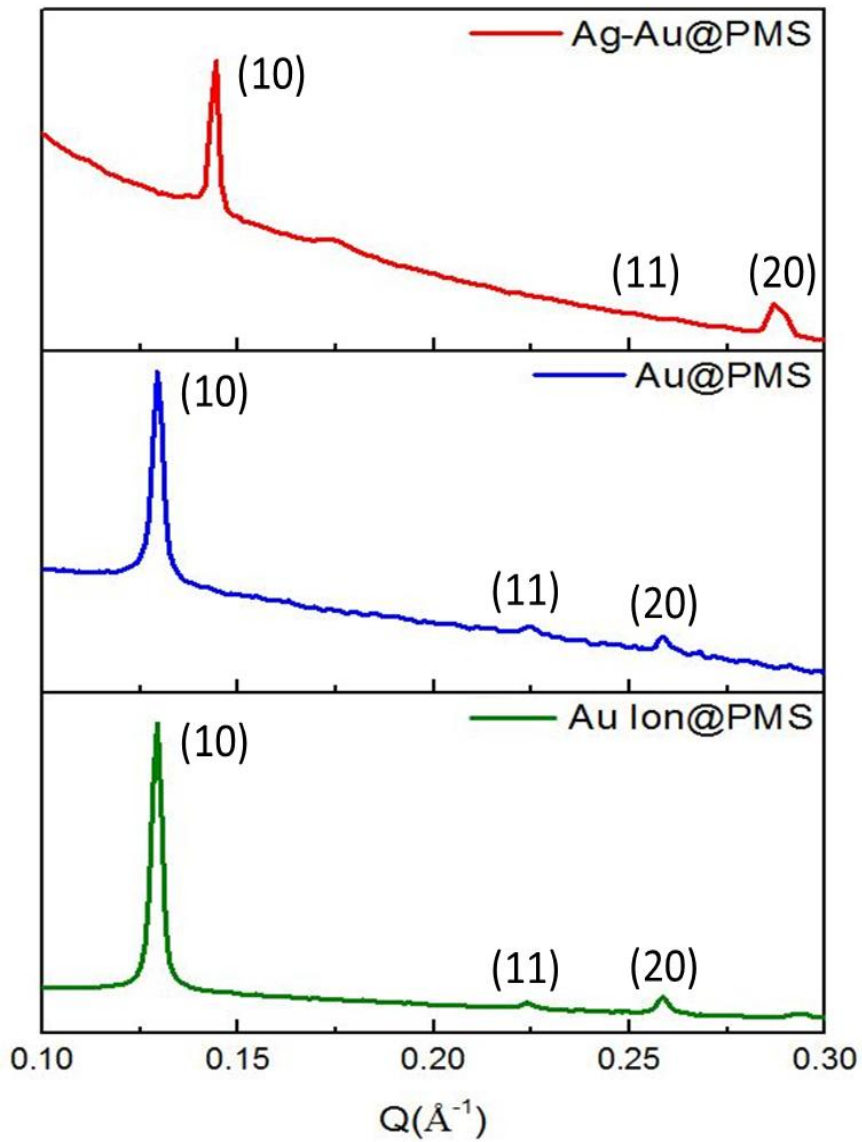


圖 4-2、附載不同金屬之二氧化矽薄膜 GISAXS 繞射圖。

表 4-1、小角度 X 光散射 Q 值估算晶面間距表

樣品名稱	$Q(\text{\AA}^{-1})$	(10)晶面間距 (nm)	a value(nm)
Au Ion@PSS	0.129	4.9	5.6
Au@PSS	0.129	4.9	5.6
Ag/Au@PSS	0.144	4.4	5.0

4-2 X 光繞射光譜探討孔道內金屬元素及粒徑

此節我們以 X 光繞射，證明樣品含有金奈米粒子確實分布於 Au-PSS 中，並藉由分析繞射峰之半高寬，對金奈米粒子進行估算，結果如圖所示為金及銀之標準繞射峰，分別為(111)晶面 38.2 度、(200)晶面 44.4 度、(220)晶面 64.6 度及(311)晶面 77.6 度；圖中紅色線段為 PSS 之 XRD 繞射圖譜，由於未含金屬故並無繞射峰生成；而藍色線段 Au-PSS 則於約 38、44、64 及 77 度處有繞射峰生成；綠色線段為導入銀金屬之 XRD 繞射峰圖譜，繞射峰亦於 38、44、64、77 度處分別生成(111)、(200)、(220)、(311) 之晶面繞射峰，情形與 Au-PSS 相當吻合，藉由 Debye-Scherrer equation 進行晶面晶粒尺度估算：Au-PSS 晶面(111)、(200)、(220)與(311)峰半高寬分別為 3.04、6.07、7.33、6.81；而 Au@Ag-PSS 晶面(111)、(200)、(220)與(311) 峰半高寬分別為 2.62、5.34、6.91 及 6.28，估算出晶粒尺寸分別為 Au-PSS：2.7、1.4、1.3、1.5 nm 以及 Ag/Au@PSS：3.2、1.6、1.4 及 1.6 nm，晶面(111)估算值略大推測為孔道內(111)面粒子與粒子間距離過近出現聚集情況所導致，樣品孔道中有部分以奈米棒形式存在，經由估算數值得知導入銀金屬後各晶面皆有些微成長現象，判斷銀金屬經由還原後直接批覆於奈米金表層。

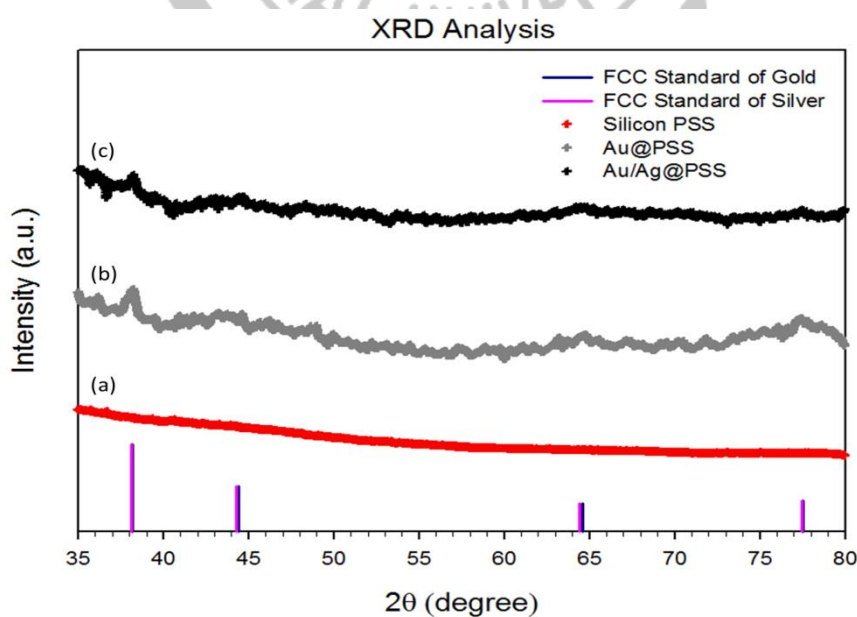


圖 4-3 粉末廣角 X 光繞射圖譜：(a)Silicon PSS、(b)Au@PSS、(c)Au/Ag@PSS，以及 FCC 之金及銀之 X 光繞射標準特徵峰。

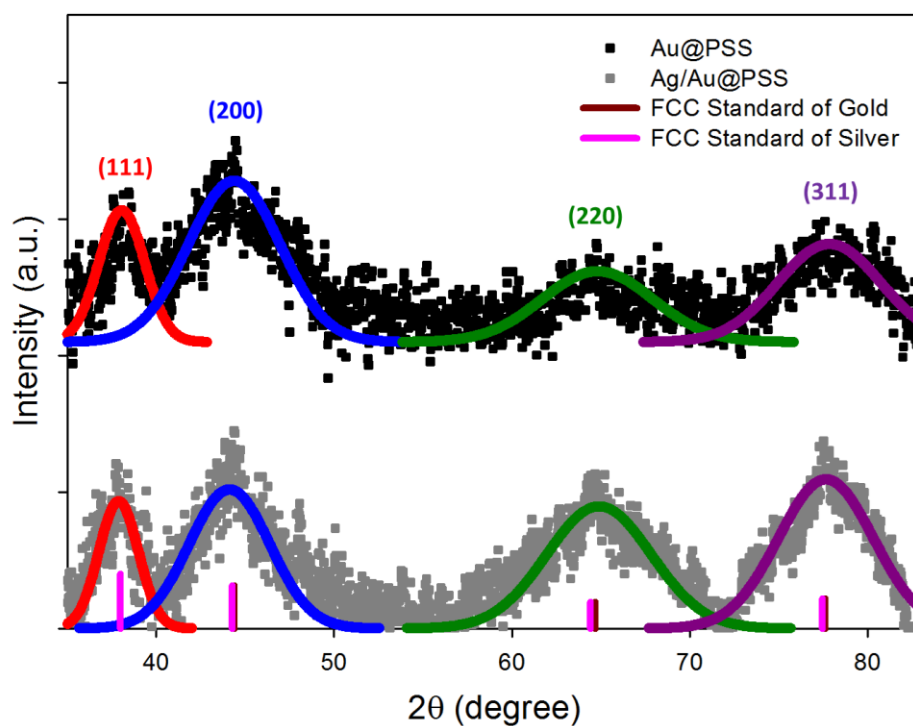


圖 4-4、Au/Ag@PSS 繞射訊號之擬合曲線

表 4-2、擬合曲線之半高寬與粒徑估算。

Au@PSS			Ag/Au@PSS		
Center	FWHM	Size (nm)	Center	FWHM	Size (nm)
38(111)	3.04	2.7	38(111)	2.62	3.2
44(200)	6.07	1.4	44(200)	5.34	1.6
64(220)	7.33	1.3	64(220)	6.91	1.4
77(311)	6.81	1.5	77(311)	6.28	1.6

4-3 穿透式電子顯微鏡量測得與微觀圖像

為確定奈米金屬於二氧化矽複合材料薄膜內分布情形，將使用穿透式電子顯微鏡做量測並且藉此判斷，圖 4-5 為 Ag/Au@PSS 之 TEM 圖譜，圖 4-5 中可見其為層狀排列証實其高有序性，其圖中分為明暗部分其顏色較深者為金屬奈米粒子，而顏色較淺者為二氧化矽，因金屬金及金屬銀之電子密度皆比二氧化矽高，故呈現較深之對比色，並從其對比色可判斷，本材料是一具有高密度奈米金屬分佈之二氧化矽複合薄膜。

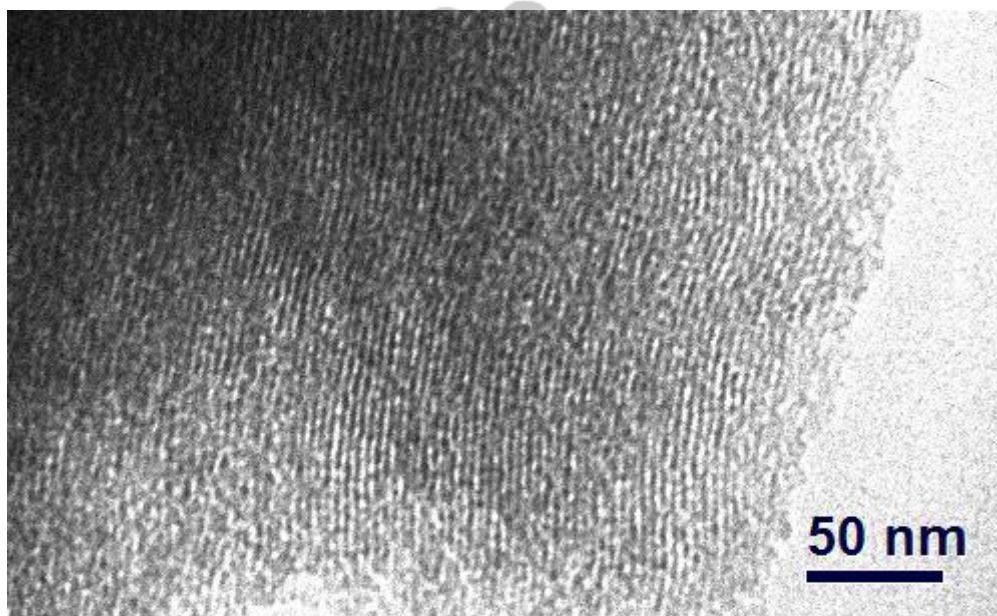


圖 4-5、Ag/Au@PSS 複合薄膜之穿透式電子顯微影像圖。

為了更進一步探討二氧化矽薄膜材料結構成長情形，從圖 4-6 (a) 穿透式顯微圖像中取多處橫面圖像對比，其結果如圖 4-6 (b) 其晶面間距約為 4.5 ± 0.4 奈米，與小角度 X 光散射圖像估算值互相匹配；另外同將圖 4-7 (a) 穿透式顯微圖像做多處縱切線對比比較，其縱切對比資料如圖 4-7 (b) 將兩對比峰高做一估算得金奈米粒子粒徑為 2.1 ± 0.7 nm，與 X 光繞射圖譜峰半高寬估算值差距不甚大，在此可以斷定二氧化矽確為一孔道二維六角之微細結構，奈米金屬於其孔道內沿特定方向成長，其孔道距限制了奈米粒子成長大小，此晶面立體排列無論橫縱向皆提供

了該材料一高密度的表面增顯拉曼熱點效應，故該材料於 4-MBA 分子下偵測值可達到 10 nM，並將於下節對偵測極限做一探討。

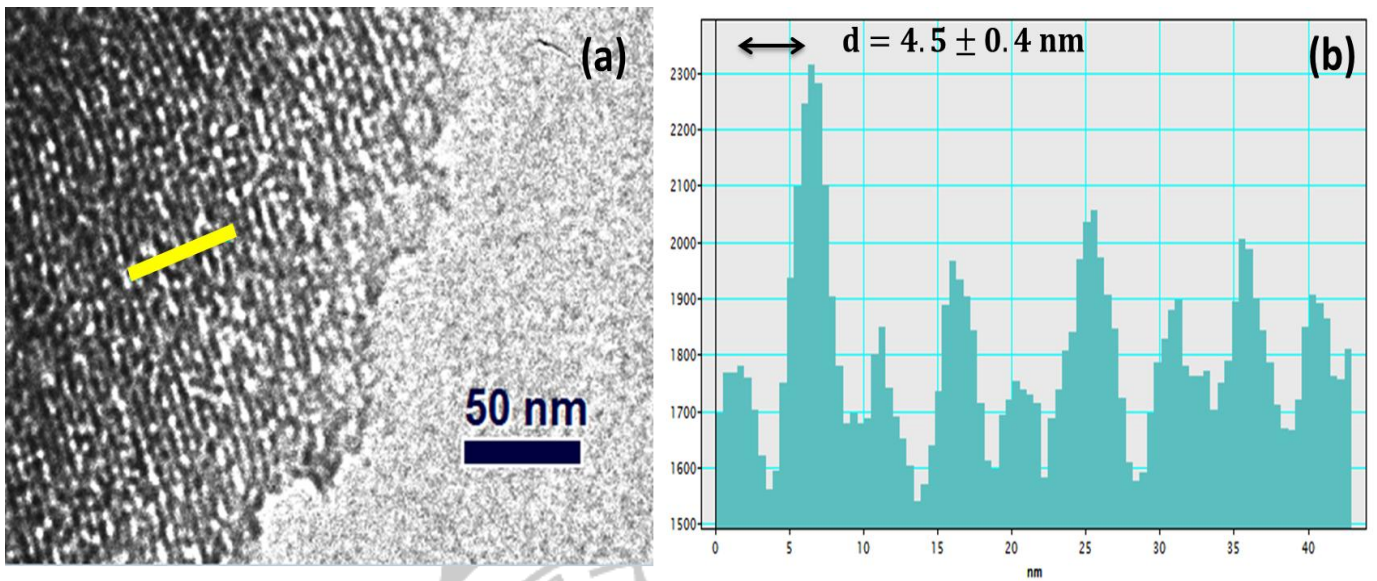


圖 4-6、(a)Ag/Au@PSS 複合薄膜之 TEM 影像，(b)圖(a)中線段之對比強度圖譜。

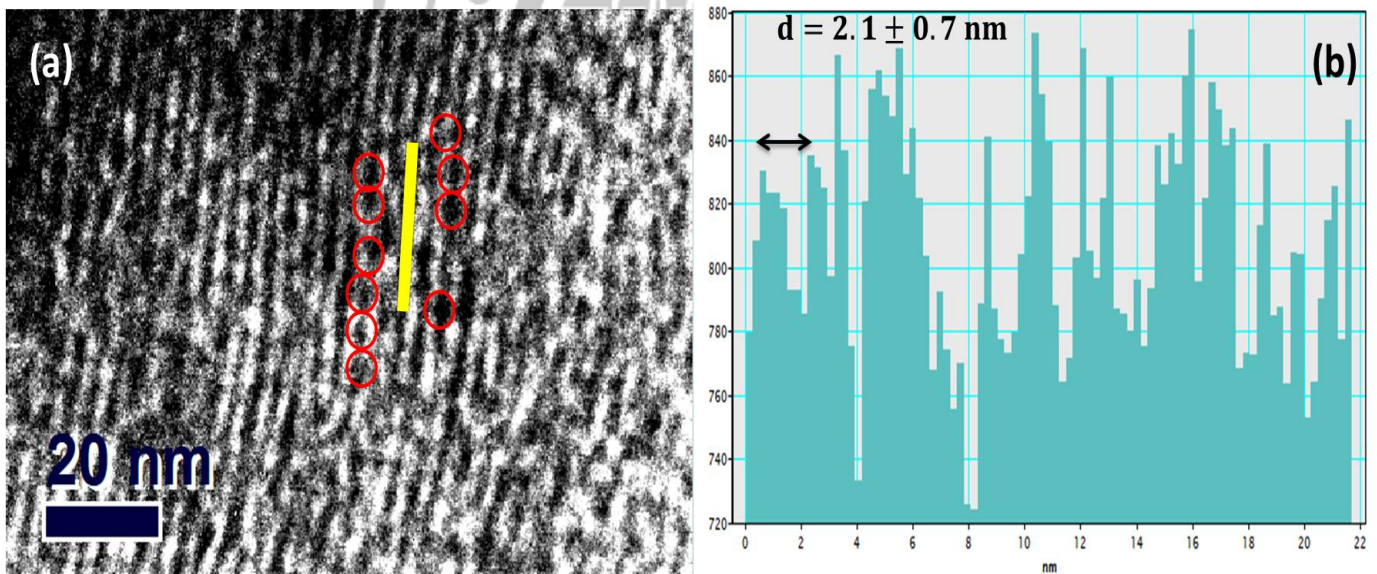


圖 4-7、(a)Ag/Au@PSS 複合薄膜之 TEM 影像，(b)圖(a)中線段之對比強度圖譜。

4-4 朗繆爾等溫吸附與偵測極限

4-4-1 樣品製備

本實驗以 4-Mercaptobenzoic acid (4-MBA) 做為拉曼訊號分子，其樣品製備方法為將 5.0 毫克乾燥粉末 Au@PSS，同時加入 1 毫升不同濃度之 4-MBA 溶液，將其攪拌 24 小時後將之乾燥，製備完成後以拉曼光譜儀量測；其雷射光波長為 632.8nm，並且利用聚苯乙烯(PS)之 1001.4 cm^{-1} 訊號特徵峰校正強度為 7000，雷射功率為 8.6 mW 作為量測條件。

4-4-2 拉曼光譜探討偵測極限及單層吸附量

如圖 4-8，在表現增顯拉曼光譜上之 1075 cm^{-1} 之特徵峰²⁶，苯環上 C-S、C-H、C-C 震動所致，於本實驗中吾將此做為定量分析特徵峰。圖 4-8 中對照組為黑色線段為 0.1M 4MBA 酒精溶液之拉曼訊號，與 Au@PSS 相比其訊號峰差異甚大，證實 Au@PSS 為有效之表面增顯拉曼複合材料，並且強度隨濃度下降亦逐漸下降，最終其偵測極限可達到 10 nM。

本段將藉由朗繆爾等溫吸附方程式(Langmuir equation)，探討分子 4-MBA 於 Au@PSS 之中吸附行為，其公式如下：

$$\theta = \frac{\alpha c}{1 + \alpha c} \quad (4-1)$$

θ 為表面覆蓋分子數，其與拉曼強度成正比、C 為濃度，將圖 4-8 訊號之訊號峰作積分，將其數據擬合得 4MBA 對 Au@PSS 等溫吸附圖；如圖 4-8 所示其曲線於高濃度時 θ 幾乎持平於 1.0，並於約 75 μM 時發生轉折，估計此處為 Au@PSS 單層飽和吸附濃度，此時吸附常數 α 為 2.83×10^5 ，若 α 值越大，則可吸附目標分子量越高。

Source : laser 632.8 nm
 Wattage : 8.65 mW
 Integration time : 10 sec

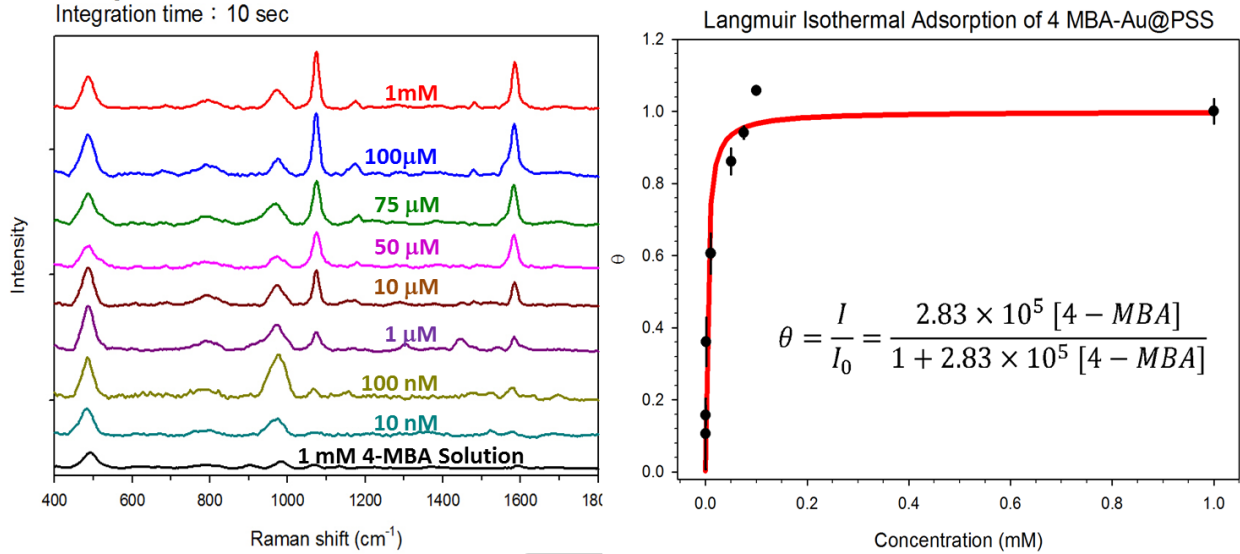


圖 4-8、4-MBA 分子吸附於 Au@PSS 之表面增顯拉曼光譜；及 4-MBA 分子之等溫吸附圖。

4-4-3 拉曼增顯係數

為了應證 Au@PSS 為一適合作為表面增顯拉曼基材之材料，藉由檢測 Au@PSS 於 SERS 上訊號所增強之幅度，將對圖 4-8 之 1075 cm^{-1} 苯環震動訊號峰做積分並用其值由 4-1 式計算其增顯係數(Enhancement factor, EF)：

$$EF = \frac{I_{SERS} \times C_{RS}}{I_{RS} \times C_{SERS}} \quad (4-1)$$

I_{SERS} ：表面增顯拉曼訊號強度

I_{RS} ：拉曼訊號強度

C_{SERS} ：表面增顯拉曼訊號之目標分子濃度

C_{RS} ：拉曼訊號之目標分子濃度

由圖 4-8 對應 4-1 式可預測，SERS 訊號濃度越低可以得到越高之增顯，以偵測極限 10 nM SERS 訊號與 1 mM 之 Raman 訊號套入 4-1 式，及計算結果 EF 值可

達 1×10^5 ，證明 Ag/Au@PSS 為一優秀之 SERS 基材。

4-5 熱重量損失分析

由於常溫常壓下氣體無解離之特性，以氨氣(NH₃)為例其餘無水條件下無鹼性，需溶於水中形成氨水(NH₄OH)方可解離出 OH⁻，本實驗為探討本樣品 Ag/Au@PSS 是否得以吸附一定量水氣，以供氣體分子解離達到酸鹼感測器之目的，圖 4-9 為各樣品之熱重分析之曲線圖，本實驗升溫條件為 5°C/min，其溫度範圍為攝氏 25~800°C，並於 110°C 及 800°C 時各持溫三十分鐘，待測前採取開放式於常溫常壓下放置 24 小時，目的為使其與大氣濕度達平衡，以溼度計為標準值其相對溼度為 60% (誤差值 10% 於以內)。

其熱重損失計算如表所示，由圖 4-9 可見於 105 度前樣品 Ag/Au@PSS 之重量損失約 15% 總重量，其重量為樣品所吸附之大氣中水氣及磷鎢酸之結晶水所貢獻，但因樣品中磷鎢酸於 110 度前所損失重量僅為 2.5%，再者其於樣品中組成僅為少數，故在此忽略磷鎢酸之結晶水重量，由此得到本樣品之含水量約為 15%，4-巯基苯甲酸之碳氫化合物於 200°C 至 600°C 間有大幅重量損失，其可理解為碳氫鍵結之分解，當溫度達 800°C 並且持溫半小時，其重量僅存 2%，其材料近乎完全分解；而剩下重量達 75%，其為金奈米粒子及二氧化矽所占重量。本實驗證實本材料因二氧化矽之親水性及比表面積大之特性，利於吸附大氣中之水氣，並有助於吸附酸鹼性氣體後其質子解離以完成反應而達成酸鹼性之判定。若不探討樣品中物理吸附之水量，僅探討樣品於 110 度至 800 度之熱重損失，可發現其 Ag/Au@PSS 於 800 度後總重量較 Au@PSS 要高出 1.2%，可推斷系統中確實含有微量銀金屬元素。

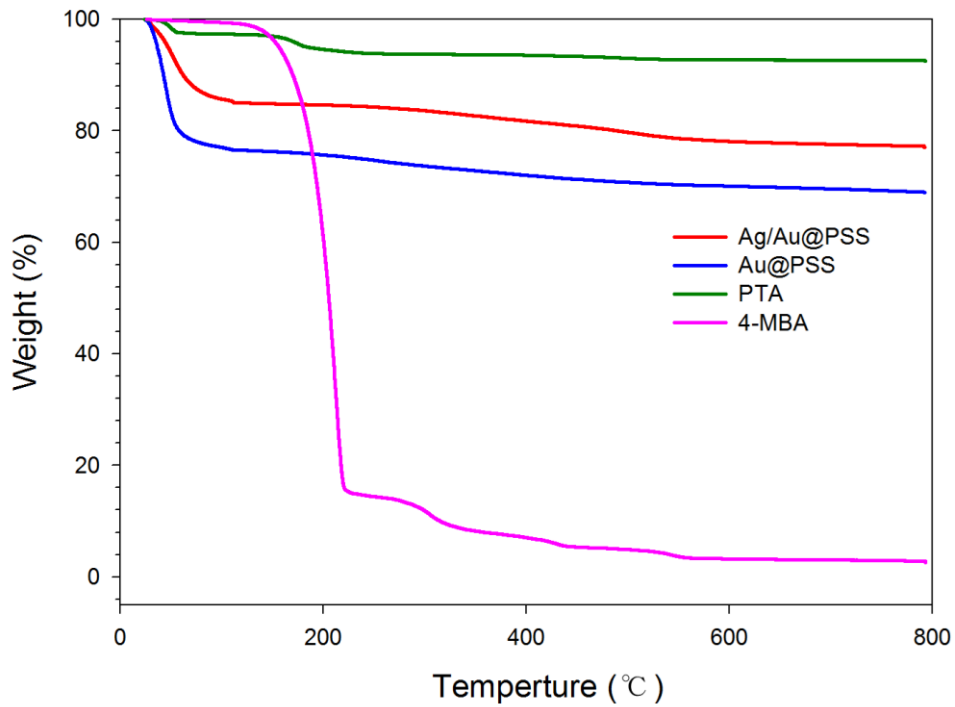


圖 4-9、Ag/Au@PSS、PTA 以及 4MBA 之熱重損失質量分析圖譜。

表 4-3、個樣品熱重分析結果，探討物理吸附之含水量，及其樣品損失情形。

Sample	Initial Temp (°C)	Initial weight (%)	Final Temp (°C)	Final weight (%)	Loss weight (%)	Water weight(%)
Ag/Au@PSS	25.0	100.0	800.0	77.1	22.9	15.0
Au@PSS	25.0	100.0	800.0	69.0	31.0	24.3
PTA	25.0	100.0	800.0	92.5	7.5	2.5
4MBA	25.0	100.0	800.0	2.5	97.5	0.5

4-6 Ag/Au@PSS 應用於表面增顯拉曼光譜量測

4-6-1 拉曼光譜探討 Au@PSS 導入銀離子方法及過程

最常用於表面拉曼增顯之金屬有：銀、金；其中銀金屬的表面拉曼增顯效果最為優秀，以 4-1 式對其介電常數做一簡單探討。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_R + \varepsilon_i \quad (\text{式 4-1})$$

介電常數分為兩部分，分別為實部(ε_R)以及虛部(ε_i)，實部項代表電場極化程度，其數值越負代表極化程度越強；虛部項代表電場衰退程度，其數值愈小表其能量消散損耗程度愈低，如圖 4-10、金，銀之介電常數比較圖²⁷所示，金屬銀之介電常數之實部部分不僅較金屬金要負，表示金屬銀其電場極化程度之現象較金更加；且其虛部部分亦較金要低，其電場衰退程度遠低於金屬金，綜合其兩點可驗證表面拉曼增顯於金屬銀條件下，可以得到較優化之訊號峰光譜，而本實驗室所研發之 PSS 二氧化矽材料，其導入金屬原理為陰離子置換，礙於銀無以陰離子形式存在之錯離子，故本實驗經由修飾奈米金粒子表面，將銀離子導入並且還原，並且預期經由此步驟可以優化拉曼光譜，除可得到較強的訊號強度，並且觀察到於金屬金所無法呈現之微細訊號。

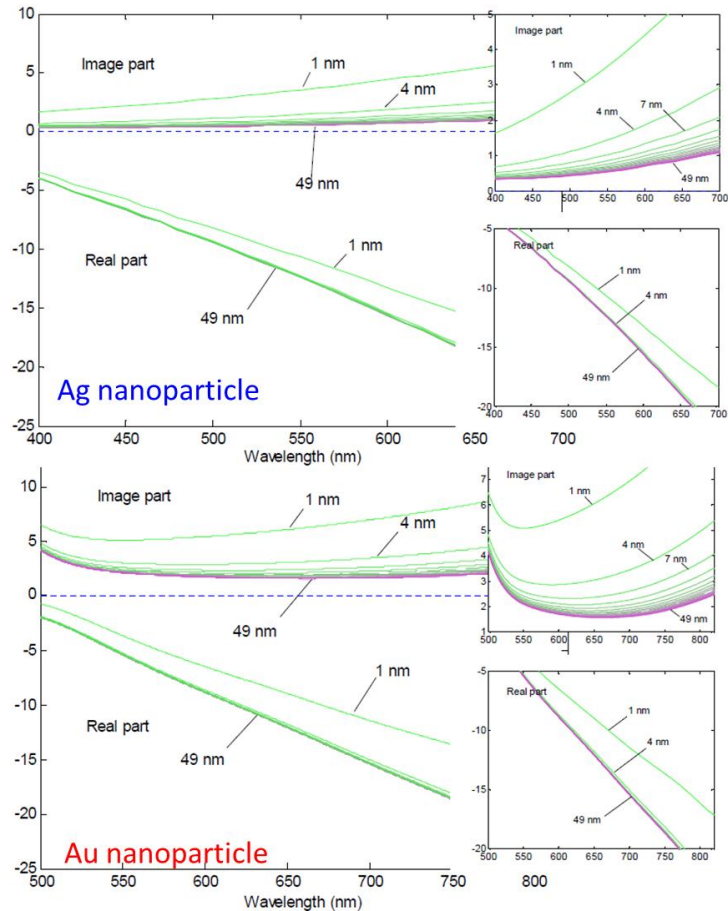


圖 4-10、金，銀之介電常數比較圖²⁷。

本段我們將探討導入銀離子所需要之驅動力、以及如何有效排除阻力，如圖 4-11、中可清楚看到孔道內富含帶有正電界面活性劑及四氯金酸置換所提供之負電鹵素離子，分別為溴離子、氯離子；其與界面活性劑帶正電親水端之間有靜電吸引力，若無法完整的移除界面活性劑與周遭鹵素離子，否則鹵素離子將與銀離子反應，形成氯化銀與氧化銀沉澱物，並大大地降低銀離子吸附量；其中因界面活性劑於常溫下對水溶解性不佳造成移除困難，故選擇常溫下溶性較佳之乙醇做為清洗溶劑，由圖 4-12 紅色線段為初步製備完成之 $C_{18}TAB-Au@PSS$ ，明顯可看出界面活性劑之特徵峰(約 1080 、 1300 、 1450cm^{-1} 三處)，經由乙醇清洗三次後由圖 4-12(綠色線段)可明顯看出，界面活性劑三處明顯特徵峰已幾乎移除，僅僅殘存二氧化矽之訊號特徵峰(490 、 980cm^{-1})²⁸。而後加入 4-MBA 後由圖 4-12(紫色線段)可見其苯環特徵峰(1080 、 1580cm^{-1})十分明顯，接著導入銀離子並照光

還原後發現除微細訊號提升外，於 $1360 \sim 1420 \text{cm}^{-1}$ 處羧基訊號有明顯提升，經判斷 1360cm^{-1} 為第一層 4MBA 羧基與銀接合處貢獻，另外圖 4-12 中黑色線段之 980cm^{-1} 處 Si-OH 特徵峰已完全消失，猜測為本樣品製備為常溫氣液界面條件，故二氧化矽水解縮合反應部分未完全反應，經由銀還原過程中扮演提供電子角色，使二氧化矽水解縮合達到完全反應，故此猜測部分收縮現象為此之貢獻。經由結果判斷我們可藉由乙醇清洗樣品移除界面活性劑及鹵素離子提升銀離子吸附量，銀金屬的導入除對拉曼光譜有訊號提升，亦可降低螢光路徑使微細訊號之特徵峰更為明顯。

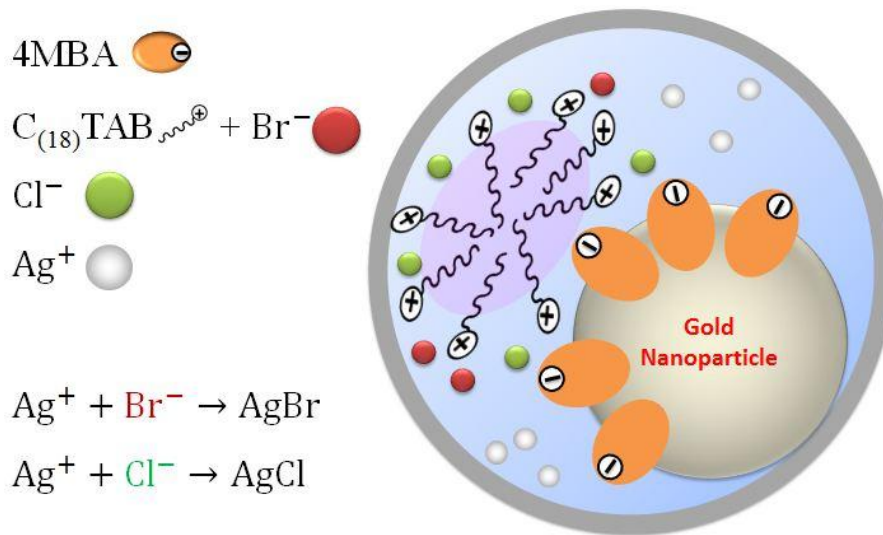


圖 4-11、Au@PSS 孔道內各元素分佈情形，及可能反應元素簡單示意圖

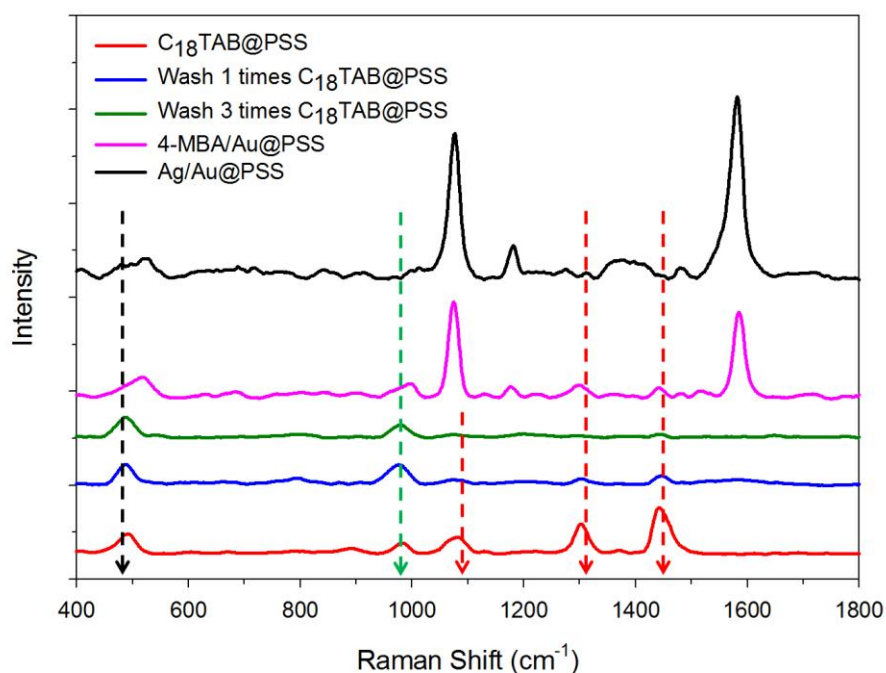


圖 4-12、Ag/Au@PSS 樣品製備各階段之拉曼光譜圖。

圖 4-13 為分別為紫外光 (UV-Xe-light) 還原與雷射還原銀離子，4-巰基苯甲酸 (4-MBA) 拉曼圖，從圖 4-14 中明確的表示了預先還原較雷射還原強度要高出數倍，說明了雷射還原速率需耗時 3 分鐘僅達局部還原飽和，銀所披覆於金奈米粒子連續面較少，故增長現象較為有限，而紫外光還原訊號較為穩定，在此推測為紫外光還原速率較快，銀離子得到較大的還原面積，得到較厚、完整的批覆層，故往後樣品製備上採用了紫外光還原。

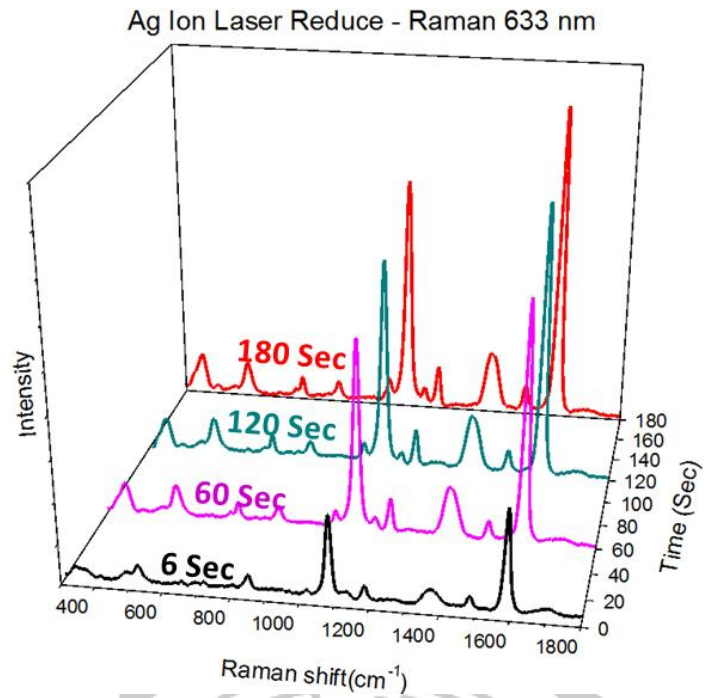


圖 4-13、藉由雷射還原銀離子之拉曼圖譜變化圖。

Ag^+ reduce method

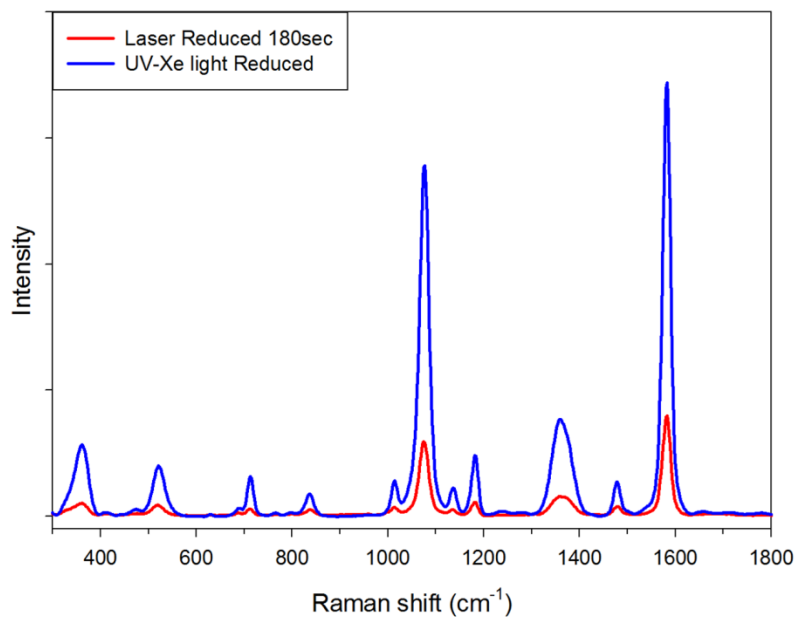


圖 4-14、以不同方式(雷射、Xe-UV-Vis 燈)還原之比較拉曼圖

4-6-2 拉曼光譜探討於酸鹼環境中訊號峰之變化

本節將探討 4-MBA 於 Ag/Au@PSS 基材上之拉曼光譜表現，藉由裸露之羧基得失質子間之轉換($COO^- \leftrightarrow COOH$)藉此觀察特徵峰訊號消長，其中 $C=O$ 之特徵峰位於約 1420cm^{-1} 處、而 $COOH$ 特徵峰於約 1700cm^{-1} 處；溶液中質子與羧基產生一吸脫附動態平衡，並藉由酸鹼環境改變控制質子濃度，改變反應趨向；達到訊號消長目的。在此以苯環呼吸震動訊號(1075cm^{-1})將訊號強度做歸一化得此圖 4-15，圖中清楚可見隨著 pH 逐漸上升，羧基(COO^-)特徵峰 1420cm^{-1} 漸漸增長、而羧基($C=O$)特徵峰 1700cm^{-1} 一路呈現消滅現象，將 1700 訊號峰強度做積分對 pH 值作圖，並且做微分可得到一極值(pK_a)，得 pK_a 值約為 3.95，相較文獻之自由 4-MBA 之 pK_a 值 5.0 要略低，再此推測本系統之 4-MBA 上之 S-H 官能基接於金奈米粒子上，金屬趨向為提供電子使得 4MBA 之電子密度傾向於硫醇端，故羧基之電子密度下降，接受質子能力顯得略弱，更容易釋放出質子於環境之中，故本系統之 4-MBA 之 pK_a 值相較位官能化之 4-MBA 顯得略低。

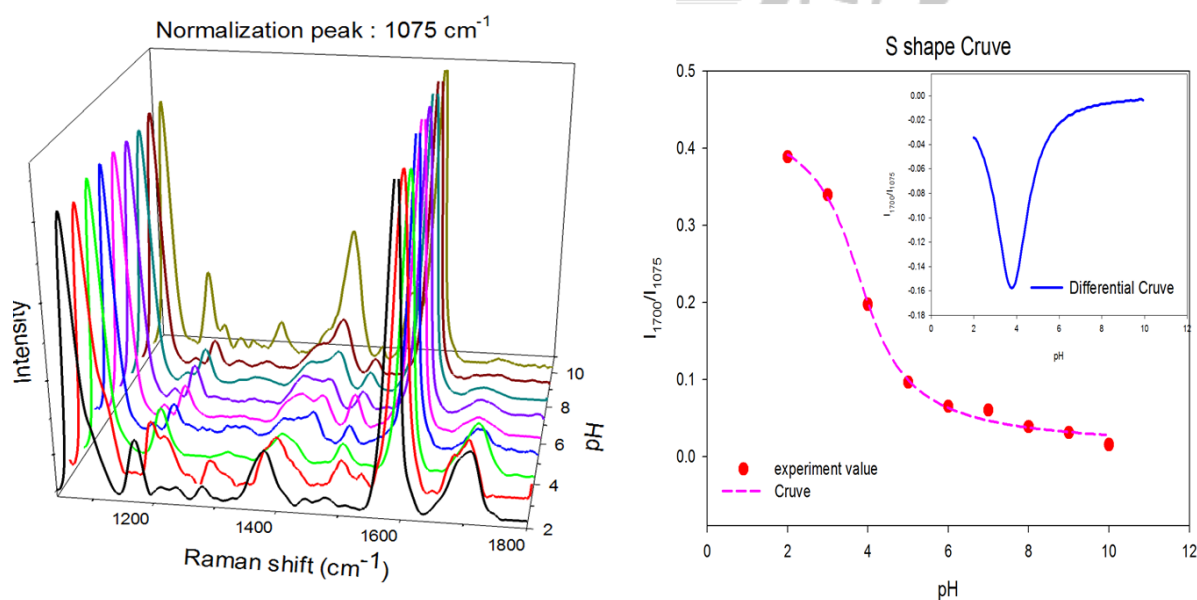


圖 4-15、Ag/Au@PSS 於液相中改變酸鹼變化之拉曼圖及其 S 形模擬曲線圖。

首先將探討羧基(COO^-) 特徵峰($1360\sim 1420\text{cm}^{-1}$)震動可看作($C-O$)與

($C = O$)之間共振，圖 4-17 可見特徵峰 1420 cm^{-1} 因 4MBA 分子出現去質子化現象，原因乃由於溶液中質子濃度低於 pK_a 值，故羧基上之質子解離至溶液之中以達到 K_a 之平衡，導致反應平衡趨向於($COO^- \leftarrow COOH$)，故其($C - O$)與($C = O$)共振分子數目提高，因此訊號隨 pH 值上升一路爬升。將此訊號面積做積分，與苯環呼吸震動訊號做比值得圖 4-16 (B)，其工作範圍於 pH 2.0~9.0 間，線性值約為 0.98，而其線性值可達到 0.98，且其線性斜率為 0.04，即隨著 pH 每上升 1 其訊號峰比值上升 0.04。

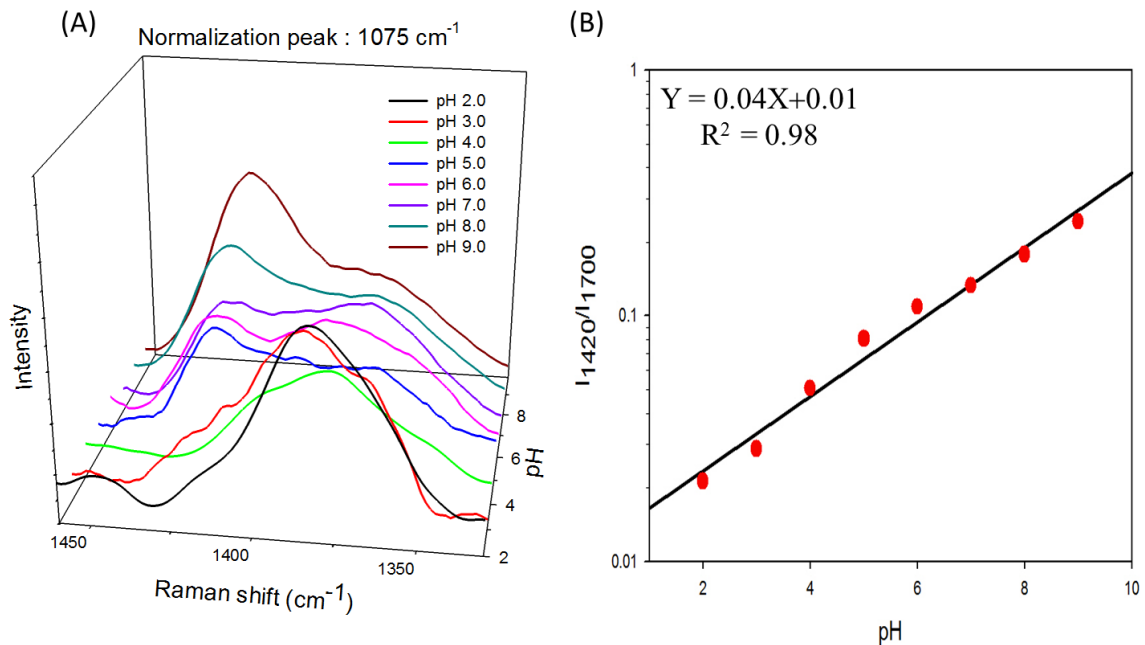


圖 4-16、Ag/Au@PSS 於液相中改變酸鹼變化 COO^- 特徵峰之細部拉曼圖

而羧基($COOH$)此特徵峰(1700 cm^{-1})因質子化使得($C - O$)與($C = O$)之間共振無法進行，故特徵峰僅由($C = O$)官能基貢獻，圖 4-17 可見特徵峰 1700 cm^{-1} 於酸性環境下 4MBA 分子出現質子化現象(溶液中氫離子被 COO^- 所吸附)，導致反應平衡趨向於($COO^- \rightarrow COOH$)，固其($C = O$)鍵結數量上升，因此($C = O$)訊號隨 pH 值上升一路下降。將此訊號面積做積分，與苯環呼吸震動訊號做比值得圖 4-17 (B)其工作範圍於 pH 2.0~10.0 間；線性值亦達 0.98，其線性斜率為 -0.09 ，

亦即隨著 pH 每上升 1 其訊號峰比值下降 0.09。

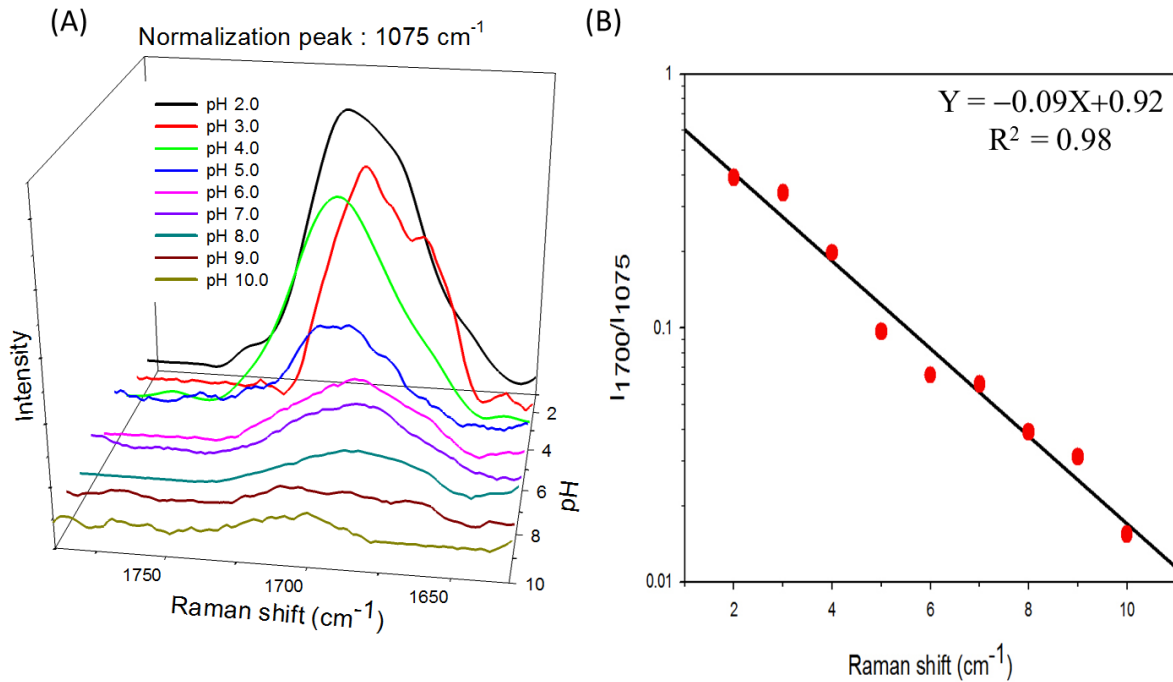


圖 4-17、Ag/Au@PSS 於液相中改變酸鹼變化COOH特徵峰之細部拉曼圖

本節將探討不同之酸鹼氣體吸附於 Ag/Au@PSS 材料上所呈現訊號變化，如圖 4-18 可清楚見到不同酸鹼度所表現之拉曼圖譜，由 1360~1420cm⁻¹及 1700 cm⁻¹ 兩訊號峰即可輕易地判斷出酸鹼特性，其中鹽酸蒸氣於 1420 cm⁻¹處訊號峰於 1380 cm⁻¹處較為突出以及 1700 cm⁻¹有一明顯訊號峰，由此可以初步地判斷該氣體為酸性氣體，硝酸亦表現出相同特性，但明顯判斷其酸性不如鹽酸；然而 NH₃ 氣體則相反，其 1420 有一明顯訊號峰，而 1700 處訊號峰則不甚明顯，由此可初步判斷此氣體為鹼性；最後以水蒸氣做為環境，其訊號峰於 1420 稍有訊號峰，於 1700 處亦不明顯，依此判斷該物質呈現中性。

將氣體訊號峰代入圖 4-16 (B)之線性，經由判定鹽酸氣體 pH 值約於 1.5；硝酸氣體 pH 值約於 3.5；氨氣 pH 約為 9.8；而水蒸氣 pH 值則介於 pH 6.4。分別以沾水與乾燥之廣用試紙驗證驗證得下結果：其中沾濕之試紙可得鹽酸氣體 pH 值約於 0~1；硝酸氣體 pH 值約 2~3；水氣 pH 值約 5~6；氨氣 pH 值約 6~7，而乾燥之廣用試紙鹽酸氣體 pH 值約於 1~2；硝酸氣體 pH 值約 4~5；水氣 pH 值約

5~6；氨氣 pH 值約 6~7。其中濕式試紙與本實驗所測得之實驗結果雷同，乾式之試紙應缺乏水分，故無法有效提供硝酸及氨氣之質子解離介質，在此推測鹽酸因蒸氣壓較高，其氣體蒸氣挾帶有大量水氣故質子可得較完整解離而達到正確酸度，此實驗亦應證了 Ag/Au@PSS 樣品無須額外提供水分即可估得正確之氣體之酸鹼程度。

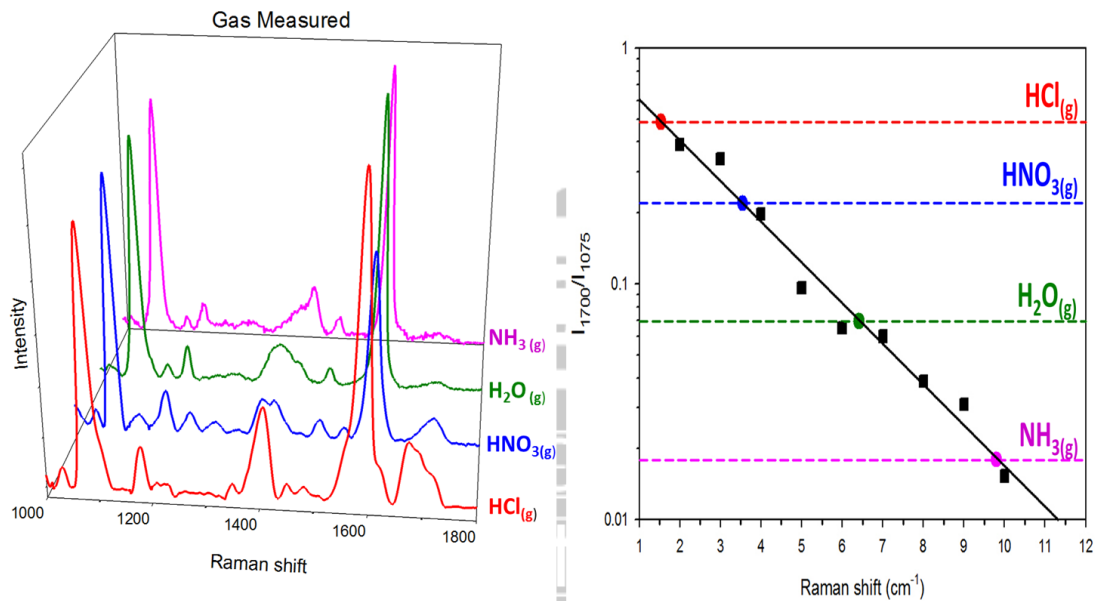


圖 4-18、(A) Ag/Au@PSS 於酸鹼氣相吸附之拉曼圖；(B) I_{1700}/I_{1750} 訊號峰比值對應酸鹼度圖。

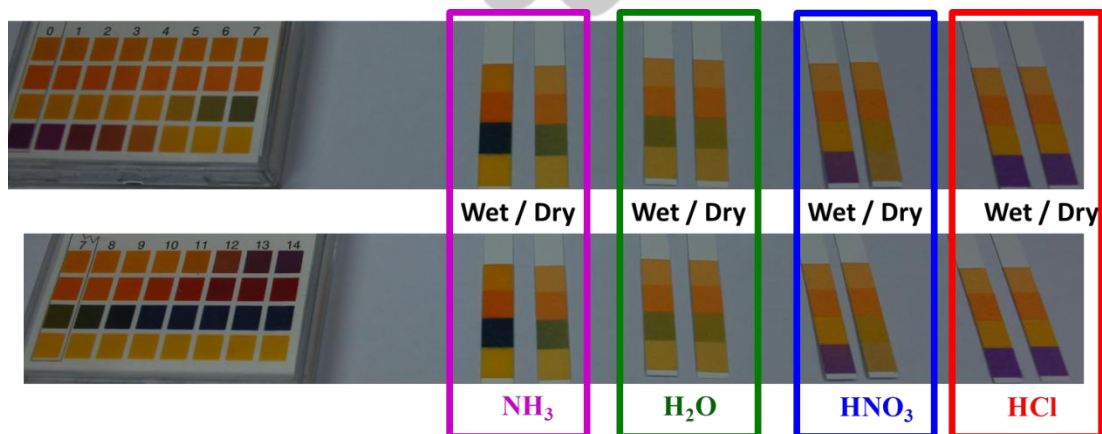


圖 4-19、以廣用試紙於氣相偵測酸鹼度實驗結果；左側為酸鹼度對應試紙顏色對照圖。

第五章、 結論

本研究藉由等溫吸附曲線得其吸附常數 $\alpha=2.83 \times 10^5$ ，其證明該材料 Au@PSS，具有高吸附表面積、其增顯係數約為 1×10^5 ；證明適合做於表面增顯拉曼基材。再將表面增顯優良的銀金屬，使之訊號增強、改變螢光路徑，有效地突顯其微細訊號峰，可更明顯地觀察訊號變化，增加了作為微型傳感器之應用潛力。

本研究成功的將 Ag/Au@PSS 做為一光學酸鹼微型傳感器，藉由控制溶液 pH 值可得線性曲線，並可經由兩特徵峰對未知氣、液體樣品做初步酸鹼判斷，再將特徵峰比值代入線性公式中以求得更精確酸鹼區間，而其線性工作範圍於 pH 2 ~ pH 10，以廣用試紙對氣相實驗做一驗證，得到雷同結果，表示 Ag/Au@PSS 樣品確實可應用於量測氣體之酸鹼度。

第六章、 參考文獻

- (1) Sheppard Jr, N. F.; Guiseppi-Elie, A.
- (2) Tang, B.; Yu, F.; Li, P.; Tong, L.; Duan, X.; Xie, T.; Wang, X. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3016.
- (3) Lu, H.; Xu, B.; Dong, Y.; Chen, F.; Li, Y.; Li, Z.; He, J.; Li, H.; Tian, W. *Langmuir* **2010**, *26*, 6838.
- (4) Jaworska, A.; Jamieson, L. E.; Malek, K.; Campbell, C. J.; Choo, J.; Chlopicki, S.; Baranska, M. *Analyst* **2015**, *140*, 2321.
- (5) Zhang, X.; Zhang, C.; Guo, H.; Huang, W.; Polenova, T.; Francesconi, L. C.; Akins, D. L. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 19156.
- (6) Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63*, 988.
- (7) 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.
- (8) Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. *Science* **1993**, *261*, 1299.
- (9) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3216.
- (10) Kresge, C. T.; Roth, W. J. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 3663.
- (11) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1147.
- (12) Wan, Y.; Zhao *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2821.
- (13) Pevzner, S.; Regev, O.; Yerushalmi-Rozen, R. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1999**, *4*, 420.
- (14) Smekal, A. *Naturwissenschaften* **1923**, *11*, 873.
- (15) Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* **1928**, *121*, 501.
- (16) Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1977**, *84*, 1.
- (17) Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14*, R597.
- (18) Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267.
- (19) Kerker, M.; Siiman, O.; Bumm, L.; Wang, D. *Surface enhanced Raman scattering (SERS) of citrate ion adsorbed on colloidal silver*; Defense Technical Information Center, 1980.
- (20) Campion, A.; Kambhampati, P. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 241.

(21) Brolo, A. G.; Irish, D. E.; Smith, B. D. *Journal of molecular structure* **1997**, *405*, 29.

(22) Huang, F. K.; Horton, R. C.; Myles, D. C.; Garrell, R. L. *Langmuir* **1998**, *14*, 4802.

(23) Orendorff, C. J.; Gole, A.; Sau, T. K.; Murphy, C. J. *Analytical chemistry* **2005**, *77*, 3261.

(24) Jeng, U.-S.; Su, C.-J.; Chen, C.-Y.; Yeh, Y.-Q.; Su, W.-B.; Liao, K.-F. 2009.

(25) 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. *Journal of Applied Crystallography* **2009**, *43*, 110.

(26) Nagashree, K.; Lavanya, R.; Kavitha, C.; Narayanan, N. V.; Sampath, S. *RSC Advances* **2013**, *3*, 8356.

(27) Enhanced detection signal of surface plasmon resonance and surface-enhanced Raman scattering biosensors by manipulating nanoplasmons , Yih, J.-N. 2006.

(28) Spallino, L.; Vaccaro, L.; Sciortino, L.; Agnello, S.; Buscarino, G.; Cannas, M.; Gelardi, F. M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 22028.

