

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

中空 Ag-Au、Ag-Pt 合金奈米粒子之合成  
及其光學特性之研究

Hollow Ag-Au, Ag-Pt alloyed nanoparticles: synthesis,  
and tunable optical properties.

研究生：陳建穎

指導教授：陳軍華 博士

中華民國九十八年十月

中空 Ag-Au、Ag-Pt 合金奈米粒子之合成  
及其光學特性之研究  
Hollow Ag-Au, Ag-Pt alloyed nanoparticles: synthesis,  
and tunable optical properties.

研究生：陳建穎

Student：Chan-Yin CHEN

指導教授：陳軍華 博士

Advisor：Chun-Hua CHEN, Ph.D.

國立交通大學  
材料科學與工程學系



Submitted to Department of Materials Science and Engineering  
College of Engineering  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in

Materials Science and Engineering

Oct. 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年十月

# 中空 Ag-Au、Ag-Pt 合金奈米粒子之合成及其光學特性之研究

學生：陳建穎

指導教授：陳軍華 博士

國立交通大學材料科學與工程學系（研究所）碩士班

## 摘 要

本論文研究主題包括：各式實心及中空 Ag-Au、Ag-Pt 奈米粒子之合成、結構分析、光學特性及其理論模擬計算。

在實心奈米粒子合成方面，主要利用檸檬酸鈉還原法，成功製備出純 Au、Ag 奈米粒子，Ag/Au、Au/Ag 核殼奈米粒子，以及不同成分比例之 Ag-Au 合金奈米粒子。藉由 HRTEM 形貌觀察顯示，這些奈米粒子之尺寸均小於 20 nm。此階段所形成之奈米粒子，是作為製備空心奈米粒子之用，以及光學性質比較之用。在中空奈米粒子合成方面，主要是利用伽凡尼取代反應，在先行合成之 Ag 奈米粒子(二種尺寸)溶液中加入適當濃度之  $\text{Au}^{3+}$  前趨物( $\text{HAuCl}_4$ )，由於還原電位之差異， $\text{Au}^{3+}$  將取代  $\text{Ag}^0$  形成中空結構。藉由調控  $\text{Au}^{3+}$  前趨物之濃度，可以製備具有不同 Ag-Au 成分比例之特殊形貌中空奈米粒子。根據 HRTEM 觀察，中空 Ag-Au 合金奈米粒子主要可分為二類：其一是由較小尺寸 Ag 奈米粒子所合成之交聯型中空 Ag-Au 合金奈米粒子，另一則是由較大尺寸(~15 nm)Ag 奈米粒子所合成之甜甜圈型中空 Ag-Au 合金奈米粒子。此二種特殊結構有別於文獻中利用大尺寸 Ag 奈米粒子(~50 nm)所得之 Ag-Au 中空結構。利用此 Ag-Au 中空結構之合成技術，本研究亦另以  $\text{Pt}^{4+}$  前趨物( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )來取代  $\text{Au}^{3+}$  前趨物進行中空 Ag-Pt 奈米粒子之合成。結果發現，合成所得之 Ag-Pt 奈米粒子呈現球型中空結構，其表面具有多孔通道，深具應用之潛力。

從實心 Ag-Au 合金奈米粒子之 UV-vis 吸收光譜可以發現，吸收峰位於純 Au(520 nm)以及純 Ag(400 nm)奈米粒子的吸收峰間，其峰形單一且較為寬廣。有別於 Ag-Au

合金奈米粒子，在實心 Ag/Au 核殼奈米粒子中，Au 殼層具有極大之屏蔽作用，當 Au 含量超過 Ag:Au=34.1/65.9 比例時，其吸收峰與純 Au 奈米粒子相仿。而實心 Au/Ag 核殼奈米粒子則呈現 Au 與 Ag 雙重吸收峰。在中空 Ag-Au 合金奈米粒子方面，若使用較小尺寸 Ag 奈米粒子，當 Au 添加量較少時(Ag:Au=2:1, 3:1, 4:1)，由於尚有許多 Ag 仍未被 Au 取代，故 UV-vis 吸收光譜主要呈現純 Ag 奈米粒子之吸收峰，此外，由於初始 Ag 奈米粒子之團聚造成取代反應後之交聯形貌中空 Ag-Au 奈米粒子，在 UV 吸收光譜後段(1000 nm)之揚起猜測與此特殊結構相關。而當 Au 添加量較多(Ag:Au=1:1)時，由於取代反應較為完全，故其吸收峰與純 Au 相仿，且由於此較完全之取代反應，使得原本相團聚之 Ag 奈米粒子得以切斷，而形成較為獨立之中空 Ag-Au 奈米粒子，故不呈現特殊結構之吸收峰。若使用較大尺寸之 Ag 奈米粒子，則 UV-vis 吸收光譜將產生極大之紅位移，吸收峰位於 600 nm~1000 nm，隨著表層 Au 比例增加而逐漸產生藍位移現象，與合金以及核殼結構大不相同。而在中空 Ag-Pt 結構的奈米粒子中，吸收峰則是隨著 Pt 含量增加而逐漸消失。在理論計算方面，利用古典 Mie Theory，配合 Drude Model 理論，模擬出合金、核殼以及中空結構之奈米粒子，並且與實驗數據相互參照，藉以掌握影響 UV-vis 吸收光譜之奈米粒子結構參數，同時提昇實驗之可信度。

**關鍵字：**核殼、中空、Mie Theory、Drude

Hollow Ag-Au, Ag-Pt alloyed nanoparticles: synthesis, and tunable optical properties.

student : Chan-Yin CHEN  
Ph.D.

Advisor : Chun-Hua CHEN,

Department of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University

### ABSTRACT

The thesis contains three main topics: synthesis of various solid and hollow Ag-Au as well as Ag-Pt nanoparticles, structural characterization, and optical properties with theoretical simulations.

Solid nanoparticles including Ag, Au, Au/Ag and Ag/Au core-shell, and Ag-Au alloyed nanoparticles with various compositions were synthesized by means of a chemical reduction method. According to HRTEM images, the mean sizes of the nanoparticles prepared were found to be smaller than 20 nm with a narrow size distribution. Those solid nanoparticles were used as the templates for the further synthesis of hollow nanoparticles and were used as the references of structural and optical observations. For the synthesis of hollow nanoparticles, Galvanic replace reactions with designed compositions were carried out at various temperatures. With different Ag template sizes, and  $\text{HAuCl}_4$  concentrations, a series of hollow Ag-Au nanoparticles was synthesized. From HRTEM images, two distinct nanostructures observed fully depends on the size of Ag template. With smaller and larger Ag nanoparticles, a cross-link nanostructure and a donut-like hollow nanostructures was obtained, respectively. These two special nanostructures are quite different from those using much larger Ag nanoparticles (~50 nm) in some previous studies. In addition, another hollow sphere Ag-Pt nanostructure with many open channels was newly synthesized by using  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  as the precursor.

The optical properties were characterized by UV-vis spectroscopy. It was found that

the absorption peaks of Ag-Au alloyed nanoparticles just located between that of pure Ag and Au nanoparticles as our expectancy. Different with the Ag-Au alloyed nanoparticles, Au shell showed strong sheltered effect in the Ag/Au core-shell nanoparticles. As the atomic ratio of Au shell is higher 65.9% (Ag:Au=34.1:65.9), the absorption peak exhibits features as pure Au nanoparticles. In contrast, the UV-vis spectra of Au/Ag core-shell nanoparticles demonstrated features of both pure Au and Ag nanoparticles. The UV-Vis absorption of the hollow Ag-Au alloyed nanostructures mainly depends on their nanostructures, i.e. the cross-link structures and the donut-like hollow structures. In the case of cross-link hollow Ag-Au alloyed nanoparticles, as the concentration of addition of  $\text{Au}^{3+}$  is lower (Ag:Au=2:1, 3:1, 4:1), a strong absorption peaks was observed at 400 nm (pure Ag nanoparticles) due to the incomplete replacement of residual Ag template. It is interesting that a much broadening absorption peak around 1000 nm might result from the special cross-link nanostructures. Whereas, the donut-like hollow Ag-Au alloyed nanoparticles showed a clear red shift at 600 nm~1000 nm indicating the similar effect as the perfect hollow nanoparticles. By using the classic Mie theory with Drude modification, theoretical spectra of Ag, Au, Au/Ag and Ag/Au core-shell, and Ag-Au alloyed nanoparticles were calculated for the comparing with our experiment data and for the understanding of effective structural factors for the design of functional nanostructures.

**Keywords:** core-shell, hollow, Mie Theory, Drude

## 誌謝

首先，感謝陳軍華老師兩年來的指導還有所有的研究室夥伴。七百多個日子的研究室生活，因為有你們而豐富許多；感謝曾經幫忙過我的大家：學長相宇、修誠、景筌、澤偉、宗漢還有學弟峰哥、坤翰，學妹怡真。在交大的這兩年，實驗室從本來的麻雀雖小五臟俱全，到現在逐漸壯大，每一個人都扮演不可或缺的角色，祝福大家在往後的日子一切順利，也希望研究室的規模可以日益茁壯，最後，感謝一路支持我的家人，在兩年來不斷給我適時的鼓勵，如果沒有你們，也沒有今天的我！謝謝！



# 目錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	v
目錄	vi
圖表目錄	ix
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧與實驗原理	2
2-1 金屬奈米粒子之製備.....	2
2-2 二元實心金屬奈米粒子.....	3
2-2-1 合金結構之奈米粒子.....	3
2-2-2 核殼結構之奈米粒子.....	5
2-3 二元中空結構之奈米粒子.....	6
2-4 製備原理.....	11
2-4-1 伽凡尼取代反應.....	11
2-4-2 Kirkendall effect.....	12
2-4-3 取代機制.....	12
2-4-3-1 Alloy process.....	12
2-4-3-2 Dealloy process.....	14
第三章 實驗方法與步驟	15
3-1 實驗藥品.....	15
3-2 實驗設備.....	15
3-3 實驗方法.....	16
3-3-1 Ag-Au 合金奈米粒子的製備方法.....	16
3-3-2 Au/Ag 核殼奈米粒子的製備方法.....	17
3-3-3 Ag/Au 核殼奈米粒子的製備方法.....	18
3-3-4 中空 Ag-Au 合金奈米粒子的製備方法.....	19



3-3-5 中空 Ag-Pt 合金奈米粒子的製備方法.....	21
3-4 奈米粒子的光學性質測量.....	22
3-4-1 紫外光-可見光吸收光譜(UV-vis absorption spectra) .....	22
3-4-2 X 光繞射分析(XRD) .....	22
3-4-3 場發射穿透式電子顯微鏡(Field Emission Transmission Electron Microscope, FETEM).....	22
第四章 奈米粒子之結構及光學特性分析 .....	23
4-1 Ag-Au 合金奈米粒子 .....	23
4-1-1 結構特性分析 .....	23
TEM 分析 .....	23
SEM 分析.....	25
XRD 分析 .....	25
4-1-2 光學特性分析 .....	26
UV-Vis 光譜分析 .....	26
4-2 Au/Ag 核殼奈米粒子.....	27
4-2-1 結構特性分析 .....	27
TEM 分析 .....	27
SEM 分析.....	29
XRD 分析 .....	30
4-2-2 光學特性分析 .....	31
UV-Vis 光譜分析 .....	31
4-3 Ag/Au 核殼奈米粒子.....	34
4-3-1 結構特性分析 .....	34
TEM 分析 .....	34
SEM 分析.....	38
XRD 分析 .....	38
4-3-2 光學特性分析 .....	39

UV-Vis 光譜分析 .....	39
4-4 中空 Ag-Au 合金奈米粒子 .....	41
4-4-1 結構特性分析 .....	41
Ag 奈米粒子的 XRD 分析.....	41
TEM 分析 .....	41
XRD 分析 .....	55
4-4-2 光學特性分析 .....	55
Ag 奈米粒子生長之 Ex-situ UV 分析.....	55
中空 Ag-Au 合金奈米粒子生長之 Ex-situ UV 分析 .....	58
4-5 中空 Ag-Pt 合金奈米粒子 .....	62
4-5-1 結構特性分析 .....	62
TEM 分析 .....	63
XRD 分析 .....	68
4-5-2 光學特性分析 .....	69
中空 Ag-Pt 合金奈米粒子之 Ex-situ UV 分析 .....	69
第五章 奈米粒子之 UV-Vis 光譜模擬 .....	72
5-1 理論推導.....	72
5-2 傳統理論計算.....	77
5-2-1 Classical Mie 的模型 .....	77
5-2-2 Quasi-static 的假設 .....	79
5-3 Drude Model 的假設 .....	82
第六章 結論 .....	88
6-1 實驗結果.....	88
6-2 未來展望.....	89
參考文獻 .....	90

## 圖表目錄

Table 2-1 Physical reduction process of nanoparticles. ....	2
Table 2-2 Chemical reduction process of nanoparticles.....	2
Fig. 2-1 UV-vis spectra of Ag core (black) and Ag/Au core-shell with a shell thickness of one monolayer (red) and two monolayers (blue). The inset shows Ag/Au core-shell with a shell thickness of one monolayer (red) and Ag/Au alloy nanoparticles.[60] .....	5
Fig. 2-2 Core ( $R_c = 3$ nm): Ag; Shell (variable thickness): Au. Bulk dielectrical data are deduced from Drude model. [52] .....	6
Fig. 2-3 Absorption cross-section versus wavelength for $Ag_{core}Au_{shell}$ nanospheres with different relative Au composition. With the increasing Au content, the absorption peak decreases and red-shifts.[47] .....	6
Fig. 2-4 Schematic illustration of the experimental procedure that generates nanoscale shells of gold from silver templates with various morphologies. The reaction is illustrated in the schematic as follows: (A) Addition of $H AuCl_4$ to a dispersion of silver nanoparticles and initiation of the replacement reaction;(B) The continued replacement reaction of $H AuCl_4$ with the silver nanoparticles; (C) Depletion of silver and annealing of the resultant shells to generate smooth hollow structures. Note that the shape of each silver nanoparticle is essentially preserved in this template-engaged reaction. [56] .....	7
Fig. 2-5 UV-Vis absorption spectra of an aqueous dispersion of silver nanoparticles (~50 nm in diameter) before and after various volumes of 1 mM $H AuCl_4$ aqueous solution had been added. There existed an isosbestic point at ~530 nm.[56] .....	8
Fig. 2-6 (A) TEM image of silver nanoparticles synthesized using the polyol process. (B, C) TEM and SEM images of gold nanoshells formed by reacting these silver nanoparticles with an aqueous $H AuCl_4$ solution. [56] .....	8
Fig. 2-7 (A) UV-visible extinction spectra of solid colloids made of pure silver, pure gold, and silver/gold alloys with various molar fractions of gold.All spectra were normalized against their peak extinctions. (B) A plot showing the linear dependence between the extinction peak position ( $\lambda_{max}$ ) and the molar fraction ( $x_{Au}$ ) of gold in the nanoparticles: $\lambda_{max} = 412 + 1.13x_{Au}$ .[57].....	9
Fig. 2-8 TEM images of (A) gold nanoshells obtained by reacting 25 nm silver nanoparticles with $H AuCl_4$ and (B) gold solid colloids with diameter of ~ 30 nm.[57] .....	9
(C) UV-visible extinction spectra and (D) photographs of aqueous dispersions of gold nanoshells (e, ~ 25 nm in core diameter) after their surfaces had been electrolessly plated with gold of various thicknesses (b–d). As a comparison, the spectrum and photograph of a dispersion of gold solid colloids ( ~ 30 nm in diameter) were also	

shown (a). [57] .....	10
Fig. 2-9 Plots of the dependence of peak shift ( $\Delta\lambda_{\max}$ , relative to the peak position calculated for water with $n = 1.33$ ) on the refractive index of surrounding medium. The sensitivity factors, $\Delta\lambda_{\max}/n$ , were 328.5 and 66.5 nm RIU <sup>21</sup> for gold nanoshell (with a core diameter of 25 nm and a wall thickness of 2 nm) and solid colloid (with diameter of 25 nm), respectively. [57] .....	10
Fig. 2-10 Schematic of the Kirkendall effect. ....	12
Fig. 2-11 The schematic illustration the proposed mechanism for the formation of gold truncated octahedra. A truncated cuboctahedron is used to represent the starting spherical silver nanocrystal. A replacement reaction between gold and silver removes silver atoms preferentially from (111) facets, while depositing gold atoms selectively to higher energy facets such as (100) and (110).[58] .....	13
Fig. 2-12 (A) HRTEM image of a silver nanocrystal, confirming spherical morphology and single crystalline structure. (B-D) HRTEM images of gold hollow nanocrystals, showing a faceted morphology and a single crystalline domain within each particle: (B) imaged along the $\langle 100 \rangle$ direction and (D) imaged along the $\langle 110 \rangle$ direction. Various views of the faceted nanocrystals are consistent with a truncated octahedron as the dominant particle shape, as illustrated schematically.[58].....	13
Fig. 2-13 Simulated evolution of an artificial pit in Au10%Ag90% (atom%), $\Phi=1.8$ eV. Cross sections along the (111) plane defined by the yellow line in a are shown below each plan view. (a), The initial condition is a surface fully passivated with gold except within a circular region (the “artificial pit”). (b), After 1 s, the pit has penetrated a few monolayers into the bulk. We note how there are fewer gold clusters near the side wall than at the centre of the pit. (c), After 10 s, a gold cluster has nucleated in the centre of the pit. (d), At 100 s, the pit has split into multiple pits.[59] .....	14
Table 3-1 The chemicals used for preparing the experimetanl nanoparticles. ....	15
Fig. 3-1 Process of synthesizing Ag-Au alloy nanoparticles by aqueous process.....	16
Fig. 3-2 Process of synthesizing pure Au and Au/Ag core-shell nanoparticles by aqueous process.....	17
Fig. 3-3 Process of synthesizing pure Ag and Ag/Au core-shell nanoparticles by aqueous process.....	18
Fig. 3-4 Process of synthesizing 1hr reaction time at 60°C Ag nanoparticles by aqueous process.....	19
Fig. 3-5 Process of synthesizing hollow Ag-Au alloyed nanoparticles by aqueous process. 20	
Fig. 3-6 Process of synthesizing hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles by aqueous process. ....	21
Fig. 4-1 HRTEM images of Ag-Au alloyed nanoparticles (Ag:Au=1:1).....	24

Fig. 4-2 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag-Au alloyed nanoparticles (Ag:Au=1:1).....	24
Table 4-1 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag-Au alloyed nanoparticles (Ag:Au=1:1).....	24
Fig. 4-3 SEM images of Ag-Au alloyed nanoparticles ((1) Ag:Au=1:1,(2) Ag:Au=3:1). .....	25
Table 4-2 SEM/EDX results of Ag-Au alloyed nanoparticles. ....	25
Fig. 4-4 XRD of Ag-Au alloyed nanoparticles (Ag/Au=1:1).....	26
Table 4-3 The XRD fitting result of Ag-Au alloyed nanopaticles (Ag/Au=1:1).....	26
Fig. 4-5 UV-Vis absorption spectra of Ag, Au and Ag-Au alloyed nanoparticles.....	27
Fig. 4-6 HRTEM images of Au/Ag core-shell nanoparticles (Ag/Au=29/71). ....	28
Fig. 4-7 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Au/Ag core-shell nanoparticles (Ag/Au=29/71).....	28
Table 4-4 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Au/Ag core-shell nanoparticles (Ag/Au=29/71).....	28
Fig. 4-8 HRTEM images of Au/Ag core-shell nanoparticles (Ag/Au=29/71). ....	29
Fig. 4-9 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Au/Ag core-shell nanoparticles (Ag/Au=29/71).....	29
Table 4-5 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Au/Ag core-shell nanoparticles (Ag/Au=29/71).....	29
Fig. 4-10 SEM images of Au/Ag core-shell nanoparticles (1.) Ag/Au=70/30, (2.) Ag/Au=60/40, (3.) Ag/Au=44/56 and (4.) Ag/Au=29/71. ....	30
Table 4-5 SEM/EDX results of Au/Ag core-shell nanoparticles (1.) Ag/Au=70/30, (2.) Ag/Au=60/40, (3.) Ag/Au=44/56 and (4.) Ag/Au=29/71. ....	30
Fig. 4-11 XRD of Au/Ag core-shell nanoparticles.....	31
Table 4-6 The XRD fitting result of Au/Ag core-shell nanopaticles with different Au seed volumes. ....	31
Table 4-7 The molar ratios and their SPR band positions of Au, Ag and Au/Ag core-shell nanoparticles.....	32
Fig. 4-12 UV-Vis absorption spectra of of Au, Ag and Au/Ag core-shell nanoparticles (the compositions showed here were the real compositions obtained from SEM/EDX). ....	32
Fig. 4-13 Calculated optical extinction spectra for Au/Ag core-shell nanoparticles .We use Quasi-static theory with Drude model coefficients for the calculation. The Au core radii are 5 nm, 10 nm, 15 nm, and 20 nm with the same Ag shell thickness (3 nm).It can be found that the sheltered effect from Ag shell is very obvious. ....	33
Fig. 4-14 Calculated optical extinction spectra for Au/Ag core-shell nanoparticles. The Au core radii are 3 nm, 5 nm, and 7 nm, with the same Ag shell thickness (0.5 nm). It can be found that the sheltered effect from Ag shell isn't very obvious.....	33
Fig. 4-15 HRTEM images of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=25:75). ....	35

Fig. 4-16 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=25:75).....	35
Table 4-8 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=25:75).....	35
Fig. 4-17 HRTEM images of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=25:75). ....	36
Fig. 4-18 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=25:75).....	36
Table 4-9 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=25:75).....	36
Fig. 4-19 HRTEM images of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=6:94). ....	37
Fig. 4-20 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=6:94).....	37
Table 4-10 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=6:94).....	37
Fig. 4-21 SEM images of Ag/Au core-shell nanoparticles (1.) Ag/Au=6/94, (2.) Ag/Au=8/92, (3.) Ag/Au=13/87 and (4.) Ag/Au=25/75. ....	38
Table 4-11 SEM/EDX results of Ag/Au core-shell nanoparticles (1.) Ag/Au=6/94, (2.) Ag/Au=8/92, (3.) Ag/Au=13/87 and (4.) Ag/Au=25/75. ....	38
Fig. 4-22 X-ray diffraction of Ag/Au core-shell nanoparticles. ....	39
Table 4-19 The XRD fitting result of Ag/Au core-shell nanoparticles with different Au seed volumes . ....	39
Table 4-20 The molar ratios and their SPR band positions of Au, Ag,Ag/Au core-shell nanoparticles.....	40
Fig. 4-23 UV-Vis absorption spectra of of Au, Ag and Ag/Au core-shell nanoparticles (the compositions showed here were the real compositions obtained from SEM/EDX). ....	40
Fig. 4-24 X-ray diffraction of Ag nanoparticles for 1 hr reaction time at 60°C.....	41
Table 4-21 The XRD fitting result of Ag nanoparticles with 1 hr reaction time at 60°C. ....	41
Fig. 4-25 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 1:1. ....	42
Table 4-22 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs .The atomic ratio of Ag/Au=15/85. ....	42
Fig. 4-26 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 1:1. ....	43
Table 4-23 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=9/91. ....	43
Fig. 4-27 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 2:1. ....	43

Table 4-24 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=23/77. ....	43
Fig. 4-28 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 2:1. ....	44
Table 4-25 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=21/79. ....	44
Fig. 4-29 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1. ....	45
Table 4-26 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=82/18. ....	45
Fig. 4-30 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1. ....	45
Table 4-27 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=56/44. ....	45
Fig. 4-31 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 4:1. ....	46
Table 4-28 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=42/58. ....	46
Fig. 4-32 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 4:1. ....	46
Table 4-29 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=39/61. ....	47
Fig. 4-33 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 1:1. ....	49
Fig. 4-34 HRTEM/EDX results (inner part) of hollow Ag-Au nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 1:1. ....	49
Table 4-30 HRTEM/EDX results (inner part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 1:1. ....	49
Fig. 4-35 HRTEM/EDX results (outer part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 1:1. ....	50
Table 4-31 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 1:1. ....	50
Fig. 4-36 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 2:1. ....	50
Fig. 4-37 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 2:1. ....	51
Table 4-32 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 2:1. ....	51

Fig. 4-38 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1. ....	51
Fig. 4-39 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1. ....	52
Table 4-33 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1. ....	52
Fig. 4-40 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1. ....	52
Fig. 4-41 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1. ....	53
Table 4-34 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1. ....	53
Fig. 4-42 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 4:1. ....	53
Fig. 4-43 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 4:1. ....	54
Table 4-35 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 4:1. ....	54
Fig. 4-44 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 4:1. ....	54
Table 4-36 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 4:1. ....	54
Fig. 4-45 X-ray diffraction of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles. ....	55
Table 4-37 The XRD fitting result of hollow Ag-Au nanoparticles with different atomic ratio. ....	55
Fig. 4-46 Ex-situ UV-Vis absorption spectra of Ag nanoparticles with 1hr reaction time at 60°C . ....	56
Fig. 4-47 UV-Vis absorption spectra of Ag nanoparticles with 10 min reaction time at 60°C . ....	57
Fig. 4-48 Photographs of aqueous dispersions of Ag nanoparticles after reacted with NaBH <sub>4</sub> (bottle No.3~5) and the colors began to change dramatically from light orange to brown (bottle No.10~15). ....	58
Fig. 4-49 Photographs of aqueous dispersions of Ag nanoparticles after 1 hr reaction time at 60°C, the samples have less change in color. ....	58
Fig. 4-50 Exsitu-UV-Vis absorption spectra of Ag NPs with 1 hr reaction time at 60°C before and after they had reacted with different volumes of 1mM HAuCl <sub>4</sub> aqueous solution . The composition of Ag : Au is 3:1 . ....	60
Fig. 4-51 UV-Vis absorption spectra of Ag NPs with 10 min reaction time at 60°C after	



reacted with different volumes of 1mM H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> aqueous solution. ....	60
Table 4-38 The molar ratios and their SPR band positions of 10 min reaction time at 60°C hollow Ag/Au nanoparticles. ....	60
Fig. 4-52 UV-Visabsorption spectra of Ag NPs with 1 hr reaction time at 60°C after reacted with different volumes of 1mM H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> aqueous solution. ....	61
Table 4-39 The molar ratios and their SPR band positions of 1 hr reaction time at 60°C hollow Ag/Au nanoparticles. ....	61
Fig. 4-53 Photographs of aqueous dispersions of hollow Ag-Au nanoparticles after they have been reacted with increasing volumes of H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> and the colors began to change dramatically from brown to dark blue (bottle No.5~46). After adding NH <sub>4</sub> OH, the color began to change from dark blue to light blue. ....	62
Fig. 4-54 HRTEM images of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 2:1. ....	63
Fig. 4-55 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 2:1. ....	64
Table 4-40 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 2:1. ....	64
Fig. 4-56 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 2:1. ....	64
Table 4-41 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 2:1. ....	64
Fig. 4-57 HRTEM images of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 4:1. ....	65
Fig. 4-58 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 4:1. ....	65
Table 4-42 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 4:1. ....	65
Fig. 4-59 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 4:1. ....	66
Table 4-43 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 4:1. ....	66
Fig. 4-60 HRTEM images of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 8:1. ....	66
Fig. 4-61 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 8:1. ....	67
Table 4-44 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 8:1. ....	67
Fig. 4-62 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag/Pt alloyed nanoparticles with	

larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 8:1. ....	67
Table 4-45 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 8:1. ....	67
Fig. 4-63 X-ray diffraction of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles. ....	68
Table 4-46 The XRD fitting result of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles. ....	68
Fig.4-64 X-ray diffraction of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles. ....	69
Table 4-47 The XRD fitting result of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles ....	69
Fig. 4-65 UV-Vis absorption spectra of Ag NPs (1hr reaction time) reacted with different volumes of 1mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> aqueous solution.....	70
Fig. 4-66 Exsitu UV-Vis absorption spectra of Ag NPs (1hr reaction time) reacted with different volumes of 1mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> aqueous solution. ....	71
Fig. 4-67 Photographs of aqueous dispersions of hollow Ag-Pt nanoparticles after they have been reacted with increasing volumes of H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> and the colors changed dramatically from dark brown to light brown (bottle No.1~31). After adding of NH <sub>4</sub> OH, the color changed from light brown to light yellow. ....	71
Fig. 5-1 Calculated optical extinction spectra of Au nanoparticles with different sizes by classical Mie model. ....	78
Fig. 5-2 Calculated optical extinction spectra of Ag nanoparticles by classical Mie model....	78
Fig. 5-3 Calculated optical extinction spectra of Ag-Au alloy nanoparticles by classical Mie model. ....	79
Fig. 5-4 Schematic of the Quasi-static theory. ....	79
Fig. 5-5 Calculated optical extinction spectra of Au nanoparticles by Quasi-static model.....	80
Fig. 5-6 Calculated optical extinction spectra of Ag nanoparticles by Quasi-static model.....	80
Fig. 5-7 Calculated optical extinction spectra of Ag-Au alloy nanoparticles by Quasi-static model. ....	81
Fig. 5-8 Calculated optical extinction spectra of Ag/Au core-shell nanoparticles by Quasi-static model. The core radii are (a)5 nm (b)10 nm (c)15 nm (d)20nm and with different shell thickness. ....	81
Fig. 5-9 Calculated optical extinction spectra of Au/Ag core-shell nanoparticles by Quasi-static model. The core radii are (a)5 nm (b)10 nm (c)15 nm (d)20nm and with different shell thickness. ....	82
Fig. 5-10 Calculated optical extinction spectra of hollow Au nanoparticles by Quasi-static model. The hollow part radii are (a)5 nm (b)10 nm and with different shell thickness... ..	82
Fig. 5-11 Calculated optical extinction spectra of Au nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by classical Mie theory. ....	83
Fig. 5-12 Calculated optical extinction spectra of Ag nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by classical Mie theory. ....	83
Fig. 5-13 Calculated optical extinction spectra of Ag-Au alloy nanoparticles .We use	

Drude model coefficient and calculate by classical Mie theory.....	84
Fig. 5-14 Calculated optical extinction spectra of Au nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by Quasi-static theory.....	84
Fig. 5-15 Calculated optical extinction spectra of Ag nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by Quasi-static theory.....	85
Fig. 5-16 Calculated optical extinction spectra of Ag-Au alloy nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by Quasi-static theory.....	85
Fig. 5-17 Calculated optical extinction spectra of Au/Ag core-shell nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by Quasi-static theory. The core radii are (a)5 nm (b)10 nm (c)15 nm (d)20nm and with different shell thickness.....	86
Fig. 5-18 Calculated optical extinction spectra of Ag/Au core-shell nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by Quasi-static theory. The core radii are (a)5 nm (b)10 nm (c)15 nm (d)20nm and with different shell thickness.....	86
Fig. 5-19 Calculated optical extinction spectra of hollow Au nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by Quasi-static theory. The hollow part radii are (a)5 nm (b)10 nm and with different shell thickness.....	87



# 第一章 緒論

奈米材料由於量子尺度效應，使其展現出各種異於傳統薄膜或是塊材之獨特物理及化學特性。以「中空(hollow)」Au 與 Ag 奈米粒子為例，所形成的 Shell、Box 或是 Cage 等結構，在近年來受到相當之注目。從其中空結構上之特點來看，其較實心(solid)奈米粒子，具有更大之比表面積、更低之密度、使用更少之原料(成本)，再加上立體框架結構等特性，均能符合未來對奈米粒子應用發展之期望。另外，從中空奈米粒子的特性來看，由於表面電漿子所造成的特性以及觸媒活性，與實心奈米粒子截然不同，因此本研究希望能藉由控制奈米粒子的結構以及組成成分，來獲得不同特性之各式奈米粒子，期待能在電學、光學以及觸媒上有所應用。另外值得一提的是，在生醫方面的研究中指出，中空結構的奈米粒子由於內層和外層金屬會彼此產生交互作用，鍵結與未鍵結電子的能階差異大，所以在 UV-Vis 吸收光譜上可以呈現較大之位移，使其易於觀察，在未來後續的應用方面，提供極大的可能性。由此可知，中空結構奈米粒子較實心奈米粒子具有更大的應用潛力，然而，有關中空奈米粒子的相關研究，從合成到性質分析，至今仍屬少數，為此，本論文研究方向將主要分成兩個部分：

1. 製程與結構之關係探討：
  - a. Ag 奈米粒子的尺寸對中空 Ag-Au 合金奈米粒子結構合成之影響。
  - b. 形成過程的 Ex-situ 觀察。
  - c. 不同合金系統(Ag-Pt)特殊中空結構之合成。
2. 結構與光學之關係探討：
  - a. 利用 Mie Theory 計算實心及空心奈米粒子之 UV-Vis absorbance 光譜。
  - b. 藉由理論值與實驗值之比較，得到最佳的光學參數結果。

## 第二章 文獻回顧與實驗原理

### 2-1 金屬奈米粒子之製備

奈米粒子的製備方法可分為(1)物理製備方法與(2)化學製備方法，其優缺點如下表所示：

Table 2-1 Physical reduction process of nanoparticles.

物理方法	內容	特點
氣相冷凝法	用真空蒸發、加熱、高頻感應等方法使原料氣化或形成等粒子體，然後驟冷。	純度高、結晶組織好、粒度可控制。
物理粉碎法	通過機械粉碎、電火花爆炸等方法得到奈米粒子。	操作簡單、成本低，但產品純度低，粒子分佈不均勻。
機械球磨法	採用球磨方法，控制適當的條件到純元素、合金或複合材料的奈米粒子。	操作簡單、成本低，但產品純度低，粒子分佈不均勻。
熱分解法	利用加熱到高溫的方式將複合物分解以製備奈米複合材料，如在真空狀態下，以約 300 度 C 的高溫熱分解複合物 $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{H}_6$ 、 $(\text{CoCCo}_4)_2$ 可得到包含有 $\text{Co}_2\text{C}$ 奈米微粒的非晶體矽複合材料	有機金屬前驅物的熱穩定性不佳，且在高溫下分解時易產生 CO 等有毒氣體，影響製程上之品質。

Table 2-2 Chemical reduction process of nanoparticles.

化學方法	內容	特點
檸檬酸鈉還原法	配置金屬奈米粒子的溶液，到達溶液的沸點時(Ex: 水溶液=100 °C)，再加入還原劑檸檬酸鈉與其反應，生成奈米粒子。	方法簡單且較容易控制粒子尺寸，形成的奈米粒子穩定，可應用的範圍廣泛。
沈澱法	把沈澱劑加入到鹽溶液中反應後，將沈澱熱處理得到奈米材料。	簡單易行，但純度低，粒子半徑大，適合制備氧化物。
水熱法	高溫高壓下在溶液或蒸汽等流體中合成，再經分離和熱處理得奈米粒子。	純度高，分散性好、粒度易控制。
溶膠凝膠法	金屬化合物經溶液、溶膠、凝膠而固化，再經低溫熱處理而生成奈米粒子。	反應物種多，產物粒子均一，過程易控制，適於氧化物和 II~VI 族化合物的制備。

微乳液法	兩種互不相溶的溶劑在表面活性劑的作用下形成乳液，在微泡中經成核、聚結、團聚、熱處理後得奈米粒子。其特點粒子的單分散和介面性好，II~VI族半導體奈米粒子多用此法制備。	在水系中，濃度控制需相當嚴謹，才能有效合成出粒徑分布均一的奈米金屬粒子。
化學氣相沈積法	利用金屬化合物蒸氣的化學反應合成奈米材料。	產品純度高，粒度分佈窄。

## 2-2 二元實心金屬奈米粒子

金屬奈米粒子因為具有獨特的光學性質而廣為被人們所研究，貴金屬像是 Au、Ag、Cu 等在可見光波段具有吸收峰，因此其水溶液相之顏色與塊材型態截然不同。而此些吸收峰之位置受到電場引起之導電電子震盪，以及表面電漿子之共振的影響甚鉅。G.Mie[1,2]首先以古典的電磁學理論解釋了此現象，其理論是建立在球形粒子之上，並且以適當的邊界條件解出 Maxwell 方程式，用以計算小尺寸金屬粒子之 UV-Vis 吸收光譜。

關於奈米粒子的研究，早在 1857[3]年，Faraday 發現將溶於二硫化碳(Carbon disulfide, CS<sub>2</sub>)的磷與溶有四氯金酸(Gold(III) chloride hydrate, H<sub>3</sub>AuCl<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O)的水溶液劇烈混合，可將 Au 離子還原形成深紅色溶液，乾燥後可得緻密的薄膜。Faraday 對此 Au 粒子溶液所形成的薄膜進行光學特性的探討，發現隨著外加壓力的改變，薄膜的顏色也會由亮紫色到綠色產生可逆的變化。但是，由於當時鑑定儀器尚未成熟，所以無法解釋上述現象。直到 1980 年代，電子顯微鏡的發展逐漸成熟，才發現其實是由於這些小於 100 nm 的微小分子團(colloids)因為量子效應的影響，使其具備不同於塊材的特殊性質。1951[4]年由 Turkevitch 所發展出使用檸檬酸(Citrate)，同時作為保護劑與還原劑還原四氯金酸的水溶液，並且形成穩定的水相懸浮液，為合成 Au 奈米粒子的先驅。

### 2-2-1 合金結構之奈米粒子

二元金屬或三元金屬奈米粒子，如果依照奈米粒子中金屬分佈的情況來分類，主要可分為兩種形式，一為合金型(alloy)奈米粒子，另一則是核-殼型(core-shell)奈米粒子。所謂合金型奈米粒子，指的是兩種或多種金屬原子以均勻的方式分佈於整個粒子之中，

而核-殼型(core-shell)，指的則是以其中一個金屬為核心，而另一種金屬則成長於核外而形成一殼層，稱為核-殼型奈米粒子。

關於合金奈米粒子方面的應用研究，主要是由於合金奈米粒子具有獨特的觸媒、電學、光學、結構以及熱力學的性质[5-9]，舉例來說，Au-Ag 奈米粒子對低溫的 CO 氧化以及酒精的需氧性氧化皆有良好的觸媒效果[10,11]。此外二元合金也能應用於觸媒、感測器、奈米電子元件[12-18]和生物感測器[19]，而此些性質往往與奈米粒子之形貌、尺寸，以及組成相關。二元金屬合金的奈米粒子諸如 Pt-Ru、Cu-Pd、Pt-Mo、Pt-W、Pt-Ni、Au-Ag 的組成和結構對觸媒性質，乃至於光學特性的影響已經被廣泛的研究[20-23]。

另一方面，Au-Ag 二元金屬，由於結構上的差異(合金結構或是核殼結構)，在光學性質上有著完全不同的表現，即便組成相同亦有完全不同的結果。例如，Au-Ag 合金奈米粒子在表面電漿共振光譜(SPR)中呈現單一吸收峰，吸收峰介於純 Au、Ag 奈米粒子，而核殼奈米粒子則隨核殼之尺寸，而呈現完全相異之特質。

關於 Au-Ag 奈米合金奈米粒子的合成，首先是由 Papavassiliou[24]等人以 2-丁醇為溶劑，使用氣相法(vapor condensation)製造出粒徑 10 nm 之 Au-Ag 合金奈米粒子。同時發現其電漿子吸收之最大值與合金的組成呈線性關係。Liz-Marzan[25]等人利用  $\text{NaBH}_4$  還原法在水溶液中還原 Au、Ag 奈米粒子，並利用無機纖維當作穩定劑，來得到半徑 2-3 nm 之 Au-Ag 奈米粒子。Teo[26]等人合成  $\text{Au}_{18}\text{Ag}_{20}$  之 Au-Ag cluster，其在 495 nm 有單一吸收峰。Perng[27]等人製備出 Ag-Pd 合金奈米粒子，發現其於氫氣的純化與分離上具有良好效果，可應用於薄膜反應器。Toshima[28,29]等人則以醇還原法製得 Cu-Pd、Cu-Pt、Au-Pd 二元金屬奈米粒子。El-Sayed[30]利用檸檬酸鈉同時還原 Au 與 Ag 離子，藉以產生 Au-Ag 合金奈米粒子。Shi[31]等人則發現，隨著 Ag 濃度的增加， $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$  合金奈米粒子之 SPR 吸收峰的最大值會從原本的 524 nm 朝 400 nm 移動。Chen[32]利用微乳化法來製備 Au-Ag 二元金屬，而 Chan[27]利用微乳化法製備出的 Pt-Ru 二元金屬奈米粒子，其在甲醇氧化的催化應用上，具有良好的催化效果。Nuzzo[33,34,35]等人將  $\text{PtRu}(\text{CO})_5$  以還原冷凝法(reductive condensation)成功製備 PtRu/C 二元金屬奈米粒子。Yeh[36,37,38]則利用高能脈衝雷射照射 Au 與 Ag 奈米粒子前趨物混合溶液中，成功製得 Au-Ag 合金奈米粒子，其後，再以相同方法成功製備出 Au-Pd、Ag-Pd 及 Au-Ag-Pd 合金奈米粒子。Kim[39]等人則直接使用 Au-Ag 合金金屬片，於水溶液中，以高能脈衝雷射光打擊金屬片，也得到 Au-Ag 合金奈米粒子。Delcourt[40]則以光化學法製備出團聚的 Au-Pt、Ag-Pt 二元金屬奈米粒子。Han[41]等人提出 dodecanethiol-derivatized 形式的

Ag-Au 合金。Link[42]等人將  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{HAuCl}_4$  以共還原的方式加入檸檬酸鈉還原得到 Ag-Au 的合金。Hostetler[43]等人所做出的 Ag-Au 合金的 cluster 可在溶液形式中分離，並且不會再混合。Esumi[44]等人在乙醇溶液中 coating PVP 之後再以 laponite suspensions 的方式製備 Au-Ag 合金的奈米粒子。Toshima[45,46]等人製備出 Cu-Pd 合金奈米粒子，發現其對於丙烯腈催化成丙烯醯胺具有極高的轉化率，且更具高穩定性。

## 2-2-2 核殼結構之奈米粒子

關於二元金屬奈米粒子的核殼結構研究，較為重要的事件如下：

Mizukoshi[8]等人以超音波共振法製備出 Au/Pd 的核殼奈米粒子，並探討其對 4-戊烯酸氫化的催化效果，發現 Au:Pd 比例為 1:4 時，催化效果約為 Pd 奈米粒子的 3 倍。Mulvaney[47]和 Sinzig[48,49]製備了 Ag/Au 核殼結構奈米粒子，並發現隨著殼層厚度的不同，而存在有兩個吸收峰。Natan[50]先製備出 Au 奈米粒子，再將 Ag 鹽加入 Au 奈米粒子的溶液中，並使其還原於 Au 奈米粒子表面上，藉以形成 Au 核 Ag 殼的二元金屬核殼奈米粒子。Bruzzone[51]等人則指出在 Ag/Au 核殼奈米粒子結構中，組成與線性光學性質的關係，並提出 Drude 和 Quantum-mechanical (DFT theory) 模型來說明二元金屬粒子的介電性質。而 Jian[52]則提出，無論是合金結構或是核殼結構，隨著 Au 濃度的增加，吸收光譜的最大值都會朝向長波長的部分偏移。

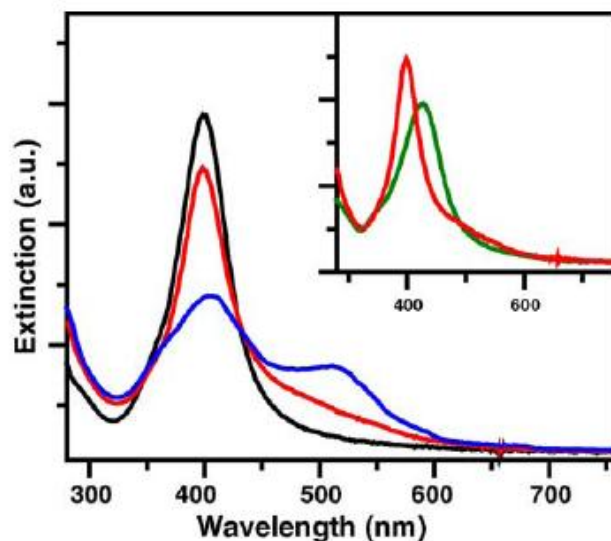


Fig. 2-1 UV-vis spectra of Ag core (black) and Ag/Au core-shell with a shell thickness of one monolayer (red) and two monolayers (blue). The inset shows Ag/Au core-shell with a shell thickness of one monolayer (red) and Ag/Au alloy nanoparticles.[60]



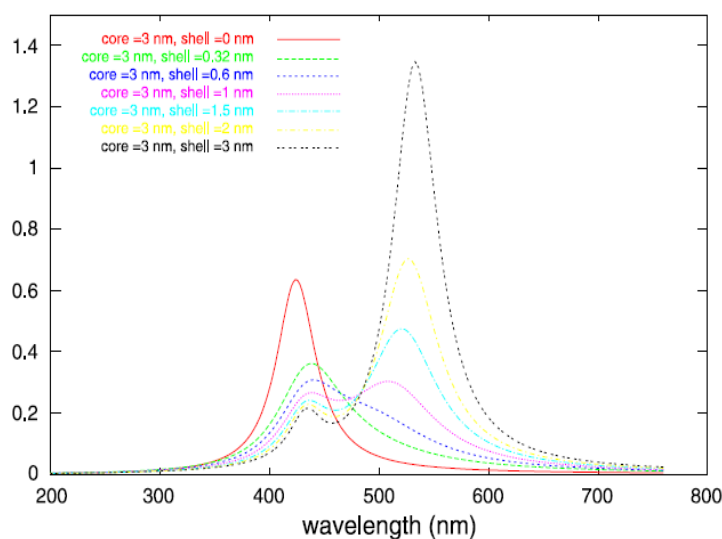


Fig. 2-2 Core ( $R_c = 3$  nm): Ag; Shell (variable thickness): Au. Bulk dielectrical data are deduced from Drude model. [52]

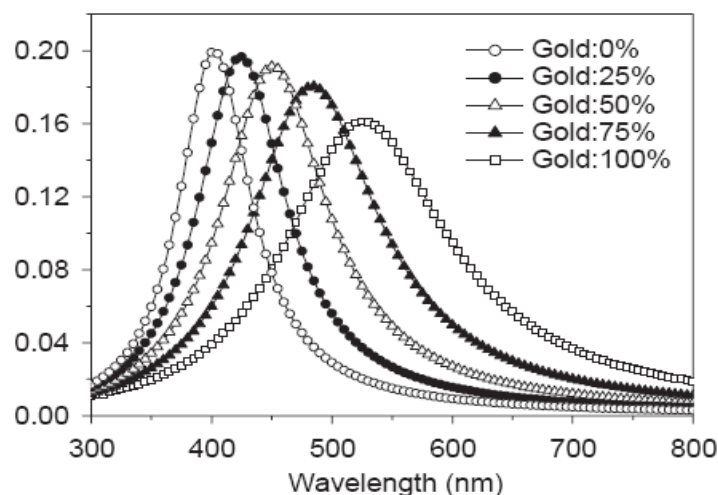


Fig. 2-3 Absorption cross-section versus wavelength for  $Ag_{core}Au_{shell}$  nanospheres with different relative Au composition. With the increasing Au content, the absorption peak decreases and red-shifts.[47]

### 2-3 二元中空結構之奈米粒子

Halas[53]等人做出 Au 的奈米殼層，說明在 1~2 nm 的 Au 奈米粒子可以吸附在 Si 的表面，並且會自聚合成 monolayer，並且證明表面電漿效應的影響，而且能應用在全身血液的快速檢驗上，並且說明 Au 的奈米殼層會受殼層的厚度以及核的尺寸影響，從 600 nm 位移到 1200 nm；Xia[54]等人以 Ag(基板)以及四氯金酸，用化學取代的方法做出不同成分的中空殼層結構，並提出中空結構的奈米 Au 粒子對於表面電漿共振的影響

比實心的 Au 粒子更靈敏。表面電漿共振的頻率受粒子大小、形狀、以及表面官能基的影響，而對中空結構來說，頻率則受核殼元素的厚度影響，而近年來結構朝向中空形式發展的原因，主要是因為相對於實心的結構來說，它們密度較低、表面積較大，舉例來說 Yin [55] 等人提出奈米 Pd 殼層的結構對 Suzuki coupling 反應能有較佳的反應性，並且可以取代實心的 Pd 結構。

Younan Xia 與 Yugang Sun[56] 首先以 Ag 奈米粒子做為反應的基板，之後加入 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> 進行取代反應，理論上，所使用的 Ag 奈米粒子的形狀，和最後所合成出來的中空 Au 奈米粒子的形狀會是相同的，反應的示意圖如 Fig. 2-4.

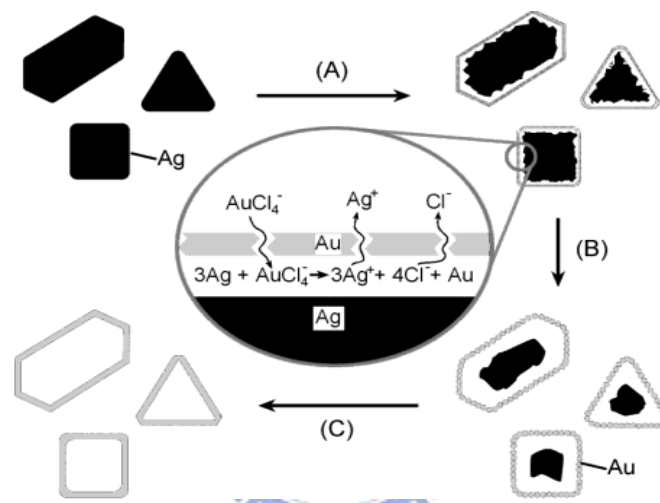


Fig. 2-4 Schematic illustration of the experimental procedure that generates nanoscale shells of gold from silver templates with various morphologies. The reaction is illustrated in the schematic as follows: (A) Addition of H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> to a dispersion of silver nanoparticles and initiation of the replacement reaction; (B) The continued replacement reaction of H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> with the silver nanoparticles; (C) Depletion of silver and annealing of the resultant shells to generate smooth hollow structures. Note that the shape of each silver nanoparticle is essentially preserved in this template-engaged reaction. [56]

而從 Fig. 2-5 的 UV-Vis 光譜圖可以看到，反應前的 Ag 奈米粒子在 422 nm 有一個明顯的吸收峰，隨著 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> 的加入，422 nm 的吸收峰值逐漸下降，另外一個明顯的吸收峰則在 634 nm 逐漸上升。

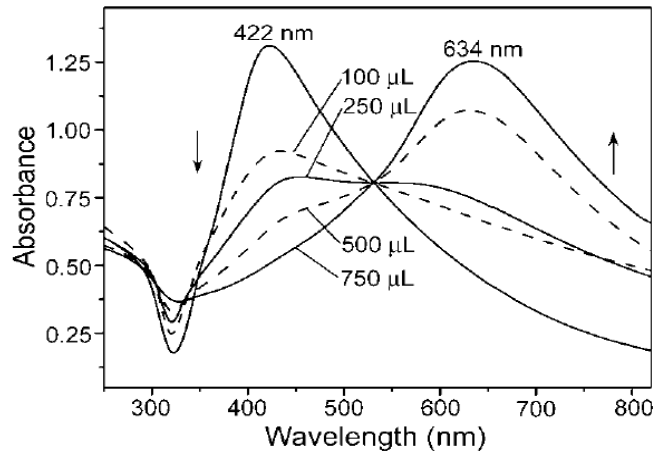


Fig. 2-5 UV-Vis absorption spectra of an aqueous dispersion of silver nanoparticles (~50 nm in diameter) before and after various volumes of 1 mM H<sub>AuCl<sub>4</sub></sub> aqueous solution had been added. There existed an isosbestic point at ~530 nm.[56]

而由 TEM 影像可以觀察到合成所得之 Au 奈米粒子確實產生中空結構，Fig.2-6(A) 為實心的 Ag 奈米粒子，Fig.2-6(B,C)則為所合成之中空 Au 奈米粒子。

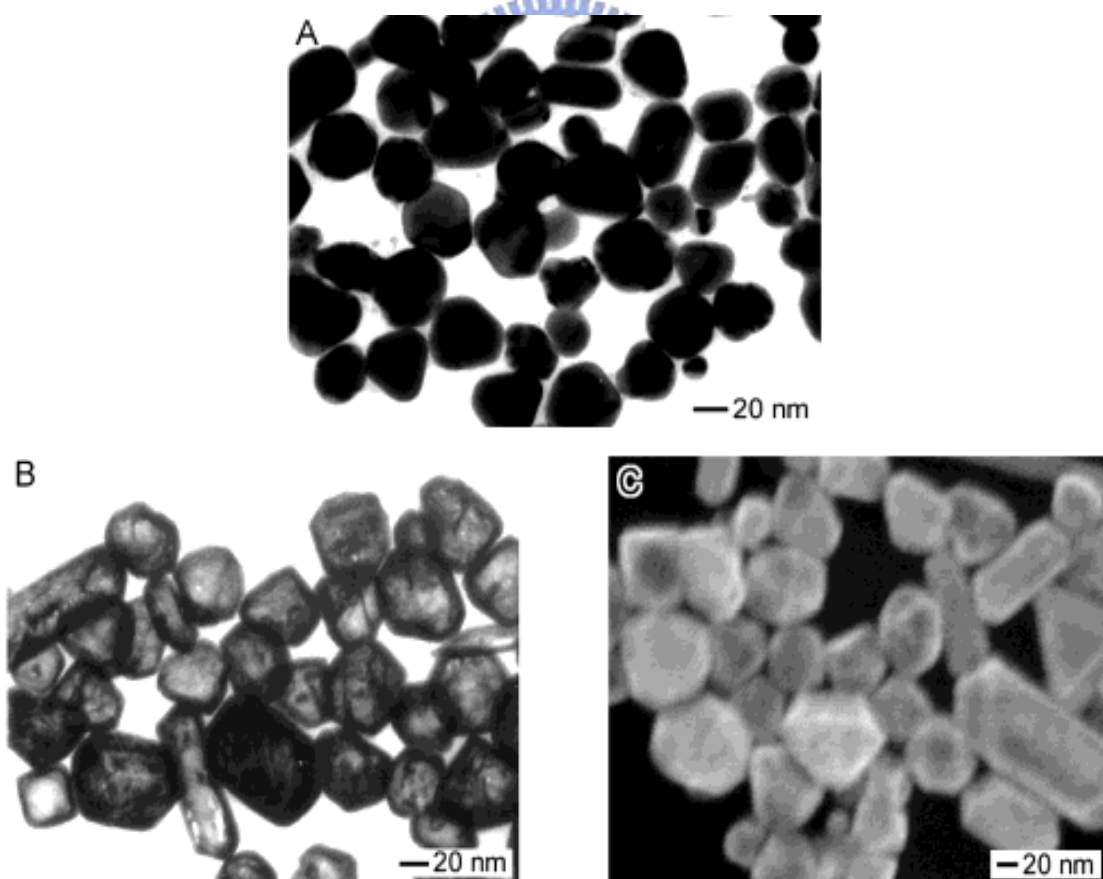


Fig. 2-6 (A) TEM image of silver nanoparticles synthesized using the polyol process. (B, C) TEM and SEM images of gold nanoshells formed by reacting these silver nanoparticles with an aqueous H<sub>AuCl<sub>4</sub></sub> solution. [56]

在之後的文獻中[57]，該團隊再度對 UV-Vis 光譜提出討論，首先是 Ag-Au alloy 的討論，從光譜中可以得知，隨著 Au 的莫耳比例逐漸增加，光譜將會產生紅位移的現象，最後將只呈現 Au 奈米粒子的吸收峰。

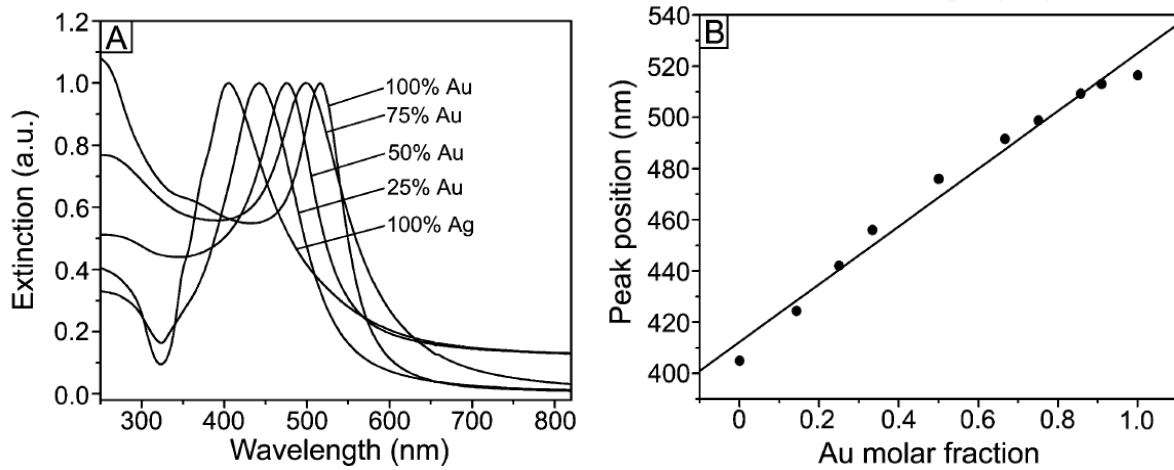


Fig. 2-7 (A) UV-visible extinction spectra of solid colloids made of pure silver, pure gold, and silver/gold alloys with various molar fractions of gold. All spectra were normalized against their peak extinctions. (B) A plot showing the linear dependence between the extinction peak position ( $\lambda_{\max}$ ) and the molar fraction ( $x_{\text{Au}}$ ) of gold in the nanoparticles:  $\lambda_{\max} = 412 + 1.13x_{\text{Au}}$ . [57]

可以將吸收峰的最高值隨著 Au 奈米粒子的含量作圖，得到兩者呈現線性的關係，並且得到關係式：

$$\lambda_{\max} = 412 + 1.13x_{\text{Au}}$$

而吸收峰的最大值則會介在實心的 Au、Ag 奈米粒子中間，大約是 410 nm~510 nm 之間；另外文獻中也提出實心的 Au 奈米粒子以及中空 Au 奈米粒子的比較：

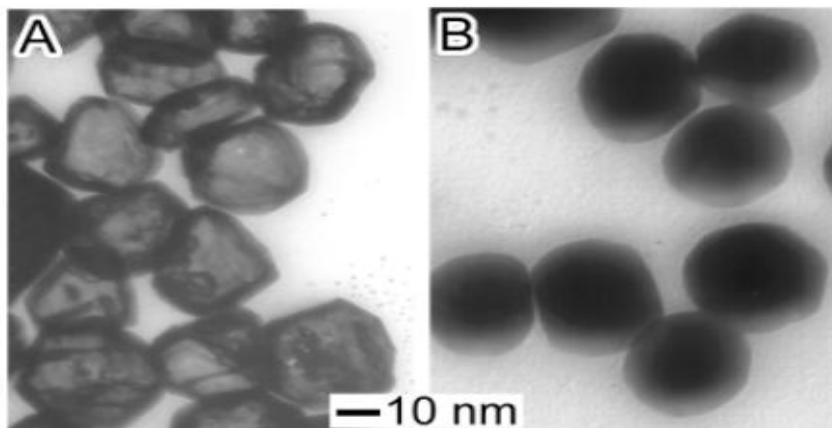
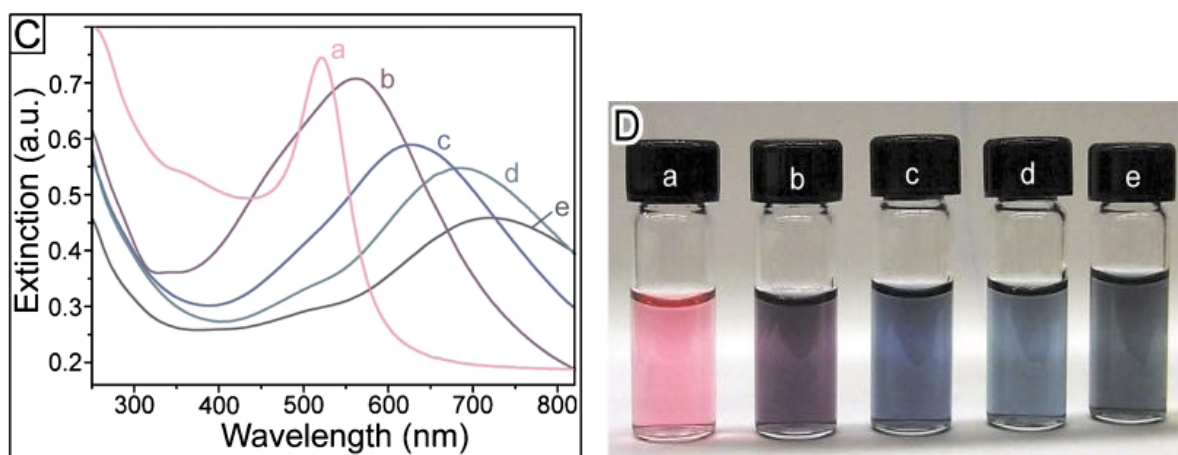


Fig. 2-8 TEM images of (A) gold nanoshells obtained by reacting 25 nm silver nanoparticles

with  $\text{HAuCl}_4$  and (B) gold solid colloids with diameter of  $\sim 30$  nm.[57]

圖 A 為中空 Au 奈米粒子，圖 B 為實心 Au 奈米粒子的 TEM 圖，可以明顯的由圖中觀察到兩者在形貌上有明顯的差異；



(C) UV-visible extinction spectra and (D) photographs of aqueous dispersions of gold nanoshells (e,  $\sim 25$  nm in core diameter) after their surfaces had been electrolessly plated with gold of various thicknesses (b–d). As a comparison, the spectrum and photograph of a dispersion of gold solid colloids ( $\sim 30$  nm in diameter) were also shown (a). [57]

而從 Fig. 2-8(C)的 UV-Vis 的光譜中也可以發現，實心的 Au 奈米粒子吸收峰大約位於 520 nm 左右，而中空 Au 奈米粒子隨著殼層厚度的增加，光譜呈現明顯的藍位移，約略是從 760 nm 位移到 560 nm，因此我們可以由 UV-Vis 光譜中以及溶液的顏色，簡易的判別所合成出來的 Au 奈米粒子的結構，以及其殼層的厚度，進而搭配其他儀器的檢測加以判定。

另外，文獻中也根據以理論計算的方式，比較在不同折射率的介質當中，相同尺寸之下，實心的 Au 奈米粒子以及中空 Au 奈米粒子的吸收峰變化情形，以水的折射係數 ( $n=1.33$ ) 為基準，和其他介質做比較，可以發現在相同奈米粒子大小之下，中空 Au 奈米粒子受到介質的影響比實心 Au 奈米粒子來的大，兩者的斜率分別是 328.5 以及 66.5 (nm/refractive index unit)，可以說明中空 Au 奈米粒子對於環境變化的靈敏度比實心 Au 奈米粒子來的好(大約是五倍左右)，此外由於中空奈米粒子具有低密度、低材料使用量、較大的表面積、並且在 SPR 光譜上有特殊且明顯的吸收峰，因此成為日後廣為被科學家研究。而發展的趨勢也朝向(1)殼層的厚度(2)中空結構尺寸的大小，兩方面探討。

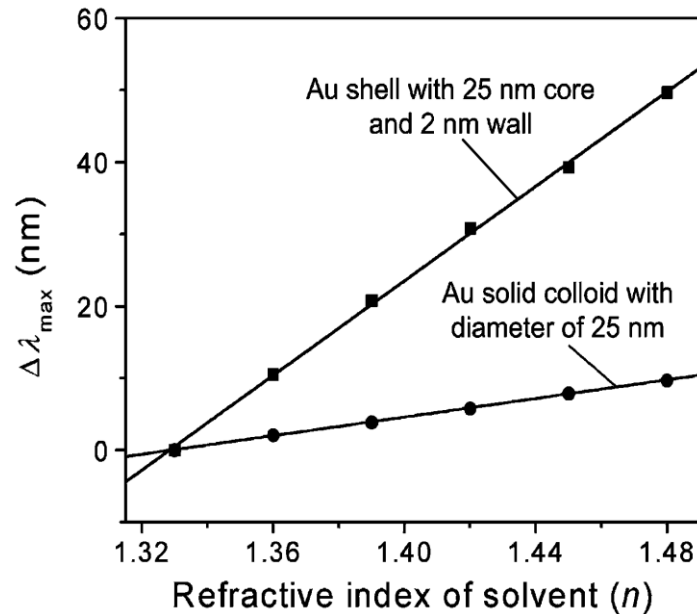


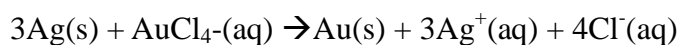
Fig. 2-9 Plots of the dependence of peak shift ( $\Delta\lambda_{\max}$ , relative to the peak position calculated for water with  $n = 1.33$ ) on the refractive index of surrounding medium. The sensitivity factors,  $\Delta\lambda_{\max}/n$ , were 328.5 and 66.5 nm RIU<sup>-1</sup> for gold nanoshell (with a core diameter of 25 nm and a wall thickness of 2 nm) and solid colloid (with diameter of 25 nm), respectively. [57]

## 2-4 製備原理

### 2-4-1 伽凡尼取代反應

氧化(oxidation)原始的定義為物質與氧化合生成氧化物的反應；而還原(reduction)則為氧化物失去氧的反應。例如：煤焦的燃燒(氧化反應)： $2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$ 鐵礦的煉製(還原反應)： $Fe_2O_3(s) + 3C(s) \rightarrow 2Fe(l) + 3CO(g)$ 但此種以物質和氧化合生成氧化物或從氧化物中失去氧的觀點，來定義氧化還原反應(redox reaction)過於狹隘，常無法說明某些化學反應。例如：把 Cu 片放入  $AgNO_3$  溶液中，則 Cu 片溶解而析出 Ag，該反應並無氧的參與，故無法以狹義的定義來說明。 $Cu(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$ 若以電子的觀點而言，有電子轉移的化學反應，稱為氧化還原反應，即為氧化半反應與還原半反應組合而成，而且兩半反應必須同時發生而且同時結束。失去電子的半反應稱為氧化半反應；而得到電子的半反應則稱為還原半反應，兩個半反應中電子的得失數目相等，所以整個反應系統維持電性守恆的狀態。另外也能以氧化數(oxidation number)的觀點來說明，原子在反應後，氧化數增大的反應，稱為氧化；氧化數減小的反應，稱為還原。

而所謂的伽凡尼取代反應，就是一種氧化還原反應，以 Xie 等人所合成的 Au-Ag 奈米殼層為例子來說：將四氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )加入前驅物  $\text{AgNO}_3$  中，反應方程式如下：



其中，Ag 失去電子發生氧化反應，而 Au 得到電子發生還原反應。不同物質間氧化還原的角色，則是取決於彼此之間，何者較易失去電子，何者較易得到電子，即還原電位的高低，還原電位較低者，較易失去電子，發生氧化反應。

## 2-4-2 Kirkendall effect

當二元溶體中不同組成原子具有不同的擴散速率時，高擴散率元素的右邊區域會有質量損失，因它得到的原子少於失去的；反之，低擴散率元素的左邊會有質量的增加，使得試片右邊及左邊分別會造成收縮及膨脹的現象。依上述效應，當二種原子之擴散速率相差甚大的時候會產生另一情況，即損失質量之擴散區域會形成孔隙。即每當原子躍遷一次，一空孔就會往反方向移動一步，二種原子之不相等量流量時，會產生一淨流量的空孔往反向流動。最後，二種不同成分組合而成的擴散偶合機構，導致原始界面有移動的現象發生。

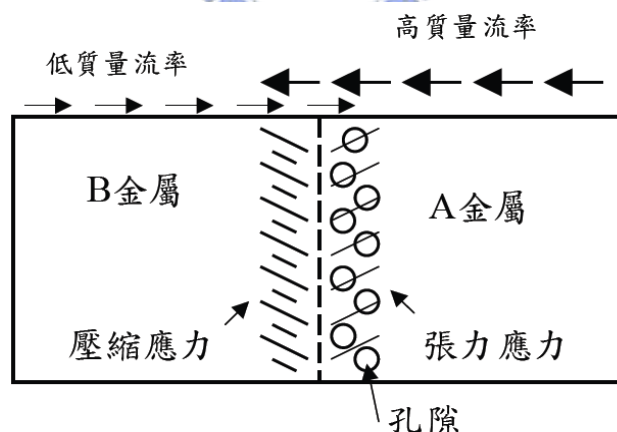


Fig. 2-10 Schematic of the Kirkendall effect.

## 2-4-3 取代機制

### 2-4-3-1 Alloy process

根據文獻，由於  $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$  的標準氧化還原電位(0.99V)比  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ (0.8V)來的大，所以兩者容易進行自發的伽凡尼取代反應(Galvanic Replacement Reaction)，並形成合金(如

Fig. 2-13、Fig. 2-14)，反應式如下：

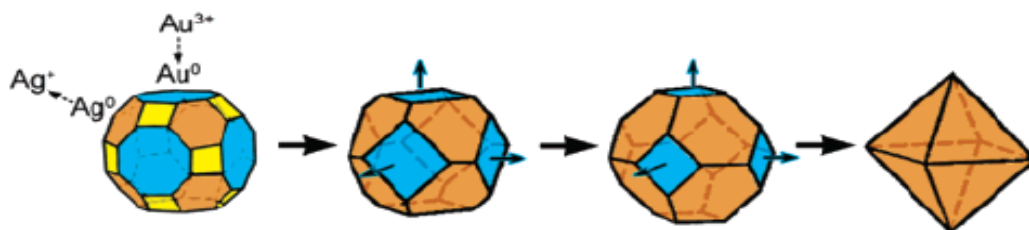
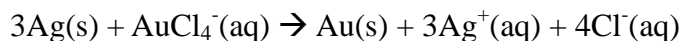


Fig. 2-11 The schematic illustration the proposed mechanism for the formation of gold truncated octahedra. A truncated cuboctahedron is used to represent the starting spherical silver nanocrystal. A replacement reaction between gold and silver removes silver atoms preferentially from (111) facets, while depositing gold atoms selectively to higher energy facets such as (100) and (110).[58]

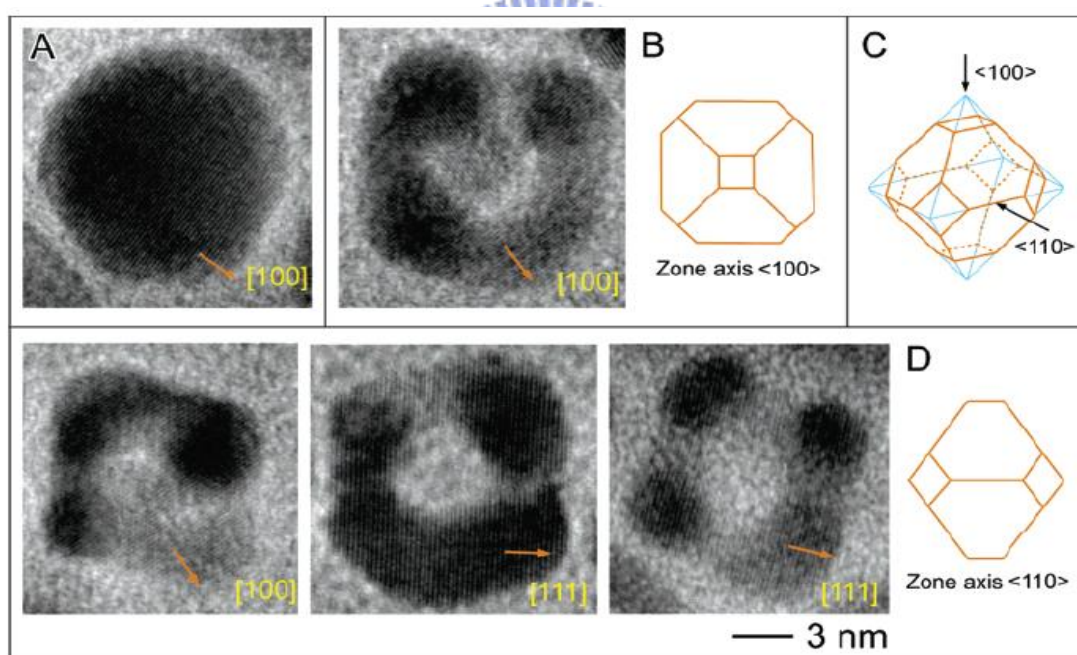


Fig. 2-12 (A) HRTEM image of a silver nanocrystal, confirming spherical morphology and single crystalline structure. (B-D) HRTEM images of gold hollow nanocrystals, showing a faceted morphology and a single crystalline domain within each particle: (B) imaged along the  $\langle 100 \rangle$  direction and (D) imaged along the  $\langle 110 \rangle$  direction. Various views of the faceted nanocrystals are consistent with a truncated octahedron as the dominant particle shape, as illustrated schematically.[58]

Yadong 等人[58]曾提出，由於{110}面的表面能小於{100}、{111}，所以在剛開始



加入四氯金酸的時候，Au 會先不規則的吸附在 Ag 奈米粒子的{110}面上，此外，由於一個 Au 奈米粒子可置換三個 Ag 奈米粒子，所以在{110}面上會形成微小的孔洞(如 Fig. 2-13)；由於 Au 奈米粒子置換 Ag 奈米粒子的速度較快，且兩者皆為 FCC 結構，所以會形成內部是中空結構，而外部則是合金(Au rich)的殼層結構；當加入的 Au 奈米粒子達到一定的程度的時候，孔洞會被表層的 Au 奈米粒子所形成的殼層阻擋，使得在內部的 Ag 奈米粒子無法再被置換出來，此過程我們稱為 Alloy process。

### 2-4-3-2 Dealloy process

當加入過量的 Au 的時候，在合金殼層結構中，位於殼層外部 Ag 奈米粒子會被置換出來，但少部分存在於內部的 Ag 奈米粒子則無法擴散出來，而相鄰的 Ag 奈米粒子會傾向團聚在一起的現象，形成少部分 Ag 奈米粒子和 Au 奈米粒子(rich)的殼層結構，此過程我們稱為去合金化(dealloy) (如 Fig. 2-15)。

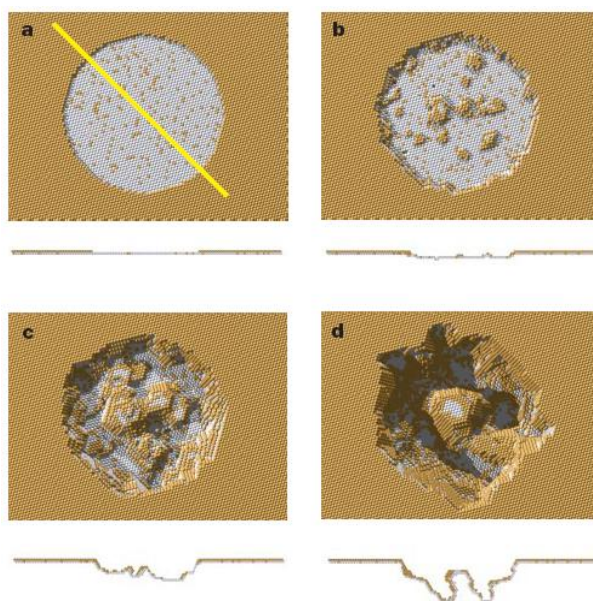


Fig. 2-13 Simulated evolution of an artificial pit in Au10%Ag90% (atomic%),  $\Phi=1.8$  eV. Cross sections along the (111) plane defined by the yellow line in a are shown below each plan view. (a), The initial condition is a surface fully passivated with gold except within a circular region (the “artificial pit”). (b), After 1 s, the pit has penetrated a few monolayers into the bulk. We note how there are fewer gold clusters near the side wall than at the centre of the pit. (c), After 10 s, a gold cluster has nucleated in the centre of the pit. (d), At 100 s, the pit has split into multiple pits.[59]

## 第三章 實驗方法與步驟

### 3-1 實驗藥品

Table 3-1 The chemicals used for preparing the experimetanl nanoparticles.

藥品名稱	廠牌
AgNO <sub>3</sub> (silver nitrate)	Mallinckrodt
HAuCl <sub>4</sub> (hydrogen tetrachloroaurate hexahydrate)	STREM CHEMICALS
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> (Dihydrogen hexachloroplatinate hydrate)	ACROS
NH <sub>4</sub> OH (Ammonia solution)	SHOWA
NaBH <sub>4</sub> (Sodium borohydride)檸檬酸鈉	Riedel-de Haen
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O (Sodium Citrate)	J.T.Baker
Polyvinylpyrrolidone (PVP Mw 58000)	ACROS
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> (L(+))ascorbic acid) 維他命 C 酸	Panreac

### 3-2 實驗設備

儀器名稱	廠牌及型號
X 光繞射儀	SIEMENS , D5000
UV-Vis 紫外光/可見光吸收光譜儀 (UV-Vis spectroscope)	Thermo Scientific /Evolution 300 BB
場發射高分辨穿透式電子顯微鏡 (Field Emission HRTEM)	JEOL /JEM-2100F
高速離心機	HITACHI , CF15RXII
真空烘箱	
電子天秤	
能譜分析儀(TEM/EDS)	Oxford Instruments
超音波振盪機	DELTA , DC200H

### 3-3 實驗方法

#### 3-3-1 Ag-Au 合金奈米粒子的製備方法

1. 配製 25ml 濃度 1mM 的  $\text{AgNO}_3$  水溶液。
2. 加入 25ml 濃度 1.0mM 的  $\text{HAuCl}_4$ 。
3. 加入 2ml 濃度 0.007mM 的 Sodium citrate。
4. 將溶液加熱到  $100^\circ\text{C}$ ，並且持溫一小時。

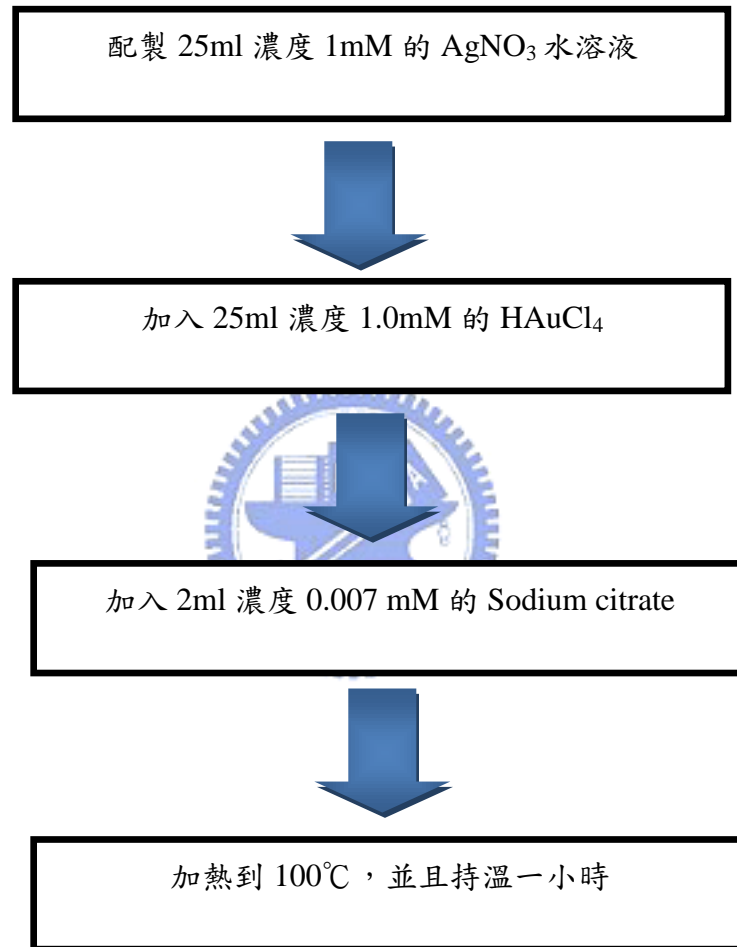


Fig. 3-1 Process of synthesizing Ag-Au alloy nanoparticles by aqueous process.

### 3-3-2 Au/Ag 核殼奈米粒子的製備方法

#### 製備 Au 奈米粒子

1. 取 33ml 濃度 1.0mM 的  $\text{HAuCl}_4$  加熱至  $100^\circ\text{C}$ 。
2. 加入 5ml 濃度 1% 的 Sodium citrate 並且持溫一小時。

#### 製備 Au/Ag 核殼奈米粒子

1. 取上述步驟合成的 Au 奈米粒子溶液 5ml 加入 30ml 去離子水。
2. 之後依序加入 1ml 濃度 38.8mM 的 Sodium citrate、1.2ml 濃度 10mM 的  $\text{AgNO}_3$ 、0.4ml 濃度 100mM 的 ascorbic acid。
3. 將溶液加熱到  $100^\circ\text{C}$ ，並且持溫一小時。

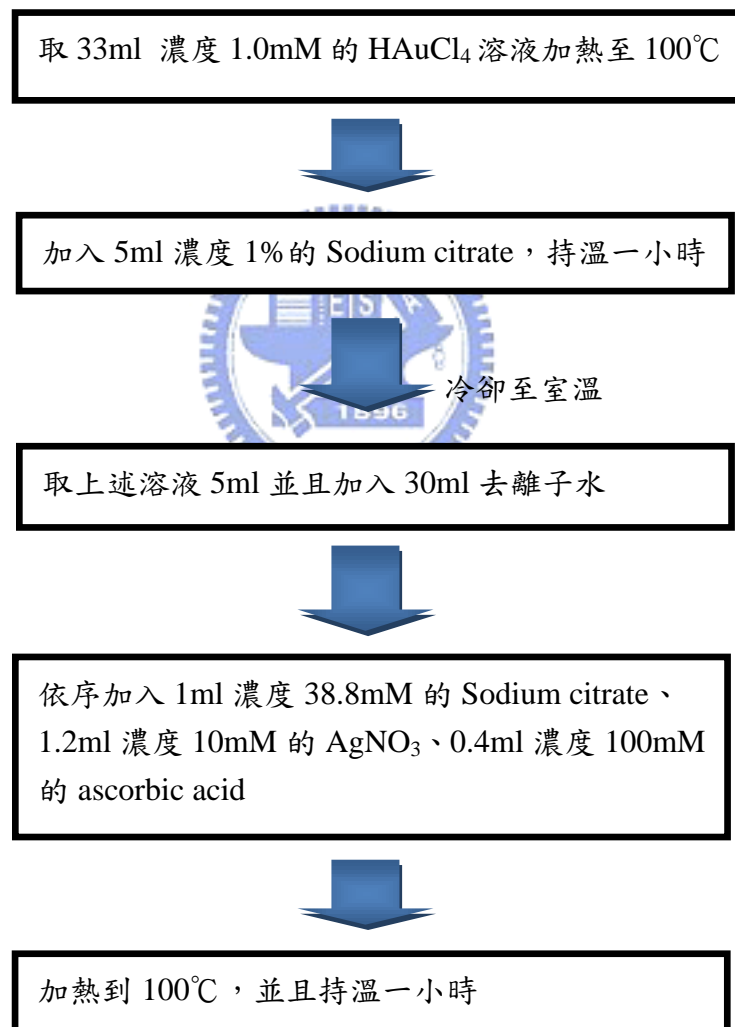


Fig. 3-2 Process of synthesizing pure Au and Au/Ag core-shell nanoparticles by aqueous process.

### 3-3-3 Ag/Au 核殼奈米粒子的製備方法

#### 製備 Ag 奈米粒子

1. 配製 33ml 濃度 1mM 的  $\text{AgNO}_3$  水溶液並加熱至  $100^\circ\text{C}$ 。
2. 加入 5ml 濃度 1% 的 Sodium citrate 並且持溫一小時。

#### 製備 Ag/Au 核殼奈米粒子

1. 取上述步驟合成的 Ag 奈米粒子溶液 5ml 加入 30ml 去離子水。
2. 之後依序加入 1ml 濃度 38.8mM 的 Sodium citrate、不同體積(15ml、30ml、60ml、75ml)濃度 1mM 的  $\text{HAuCl}_4$ ，以及 0.4ml 濃度 100mM 的 ascorbic acid。
3. 將溶液加熱到  $100^\circ\text{C}$ ，並且持溫一小時。

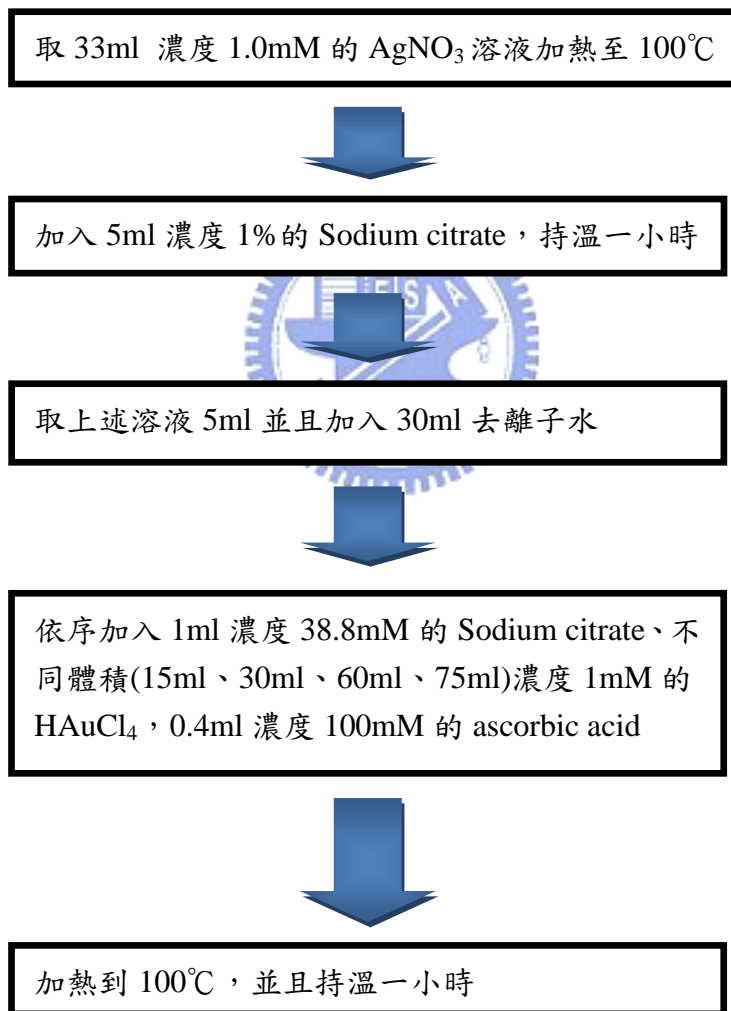


Fig. 3-3 Process of synthesizing pure Ag and Ag/Au core-shell nanoparticles by aqueous process.

### 3-3-4 中空 Ag-Au 合金奈米粒子的製備方法

#### 製備 Ag 奈米粒子

1. 配製 20ml 濃度 4.0 mM 的  $\text{AgNO}_3$ ：取所需的  $\text{AgNO}_3$  溶入 20 ml 去離子水可得 20ml 濃度 4.0mM 的  $\text{AgNO}_3$ 。
2. 將步驟 1 所配置的溶液，加入 10 倍重量的 PVP( $M_w=58000$ )，隨後加熱到  $60^\circ\text{C}$ ，並且持溫 10 分鐘。
3. 配製 4.0 ml 濃度 2.64 mM 的  $\text{NaBH}_4$ ：取所需的  $\text{NaBH}_4$  溶入 4ml 去離子水可得 4 ml 濃度 2.64 mM 的  $\text{NaBH}_4$ 。
4. 將步驟 3 所配製的溶液加入步驟 2 的溶液當中，持溫一小時，等到反應完全之後，即可得到黃褐色的 Ag 奈米粒子之溶液。

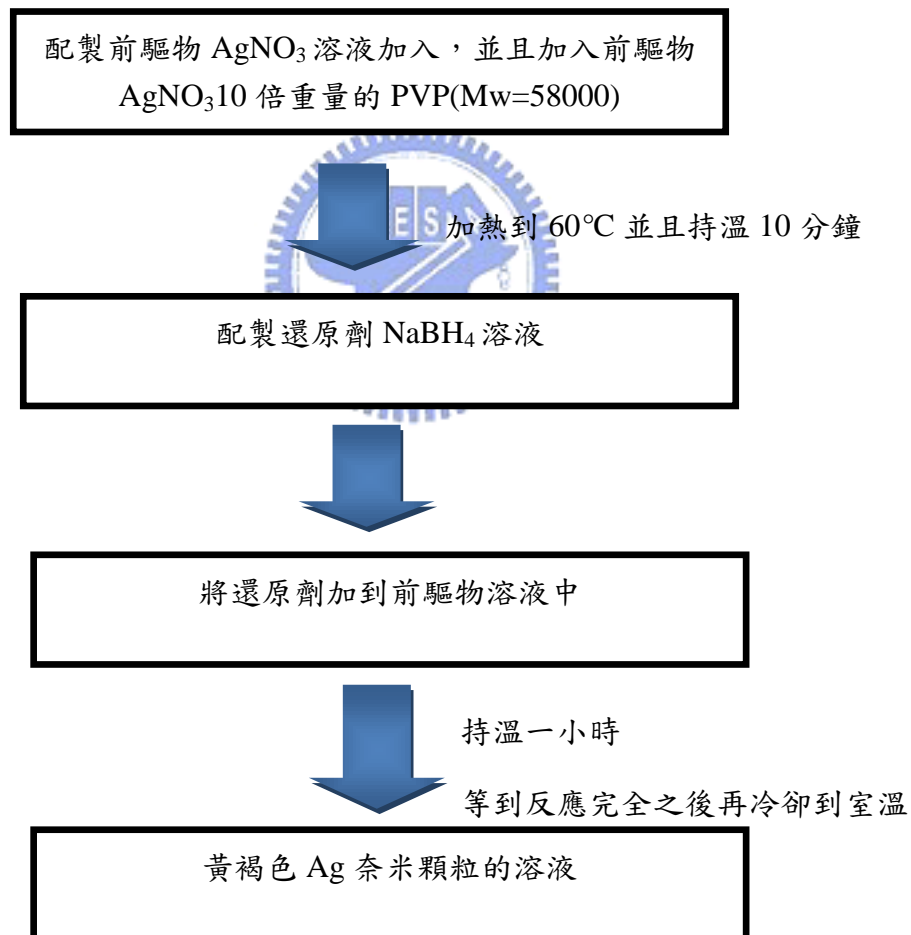


Fig. 3-4 Process of synthesizing 1hr reaction time at  $60^\circ\text{C}$  Ag nanoparticles by aqueous process.

### 製備中空 Ag-Au 合金奈米粒子

1. 配製 500ml 濃度 1.0mM 的  $\text{HAuCl}_4$ ：取所需的  $\text{HAuCl}_4$  溶入 500ml 去離子水可得 500ml 濃度 1.0mM 的  $\text{HAuCl}_4$ 。
2. 在  $60^\circ\text{C}$  下，將步驟 1 所配製的溶液取適量的體積加入之前所製備的 Ag 溶液當中，混合均勻。
3. 持溫一小時，使其反應完全，之後冷卻到室溫，再加入 4ml 濃度 1M 的  $\text{NH}_4\text{OH}$ 。

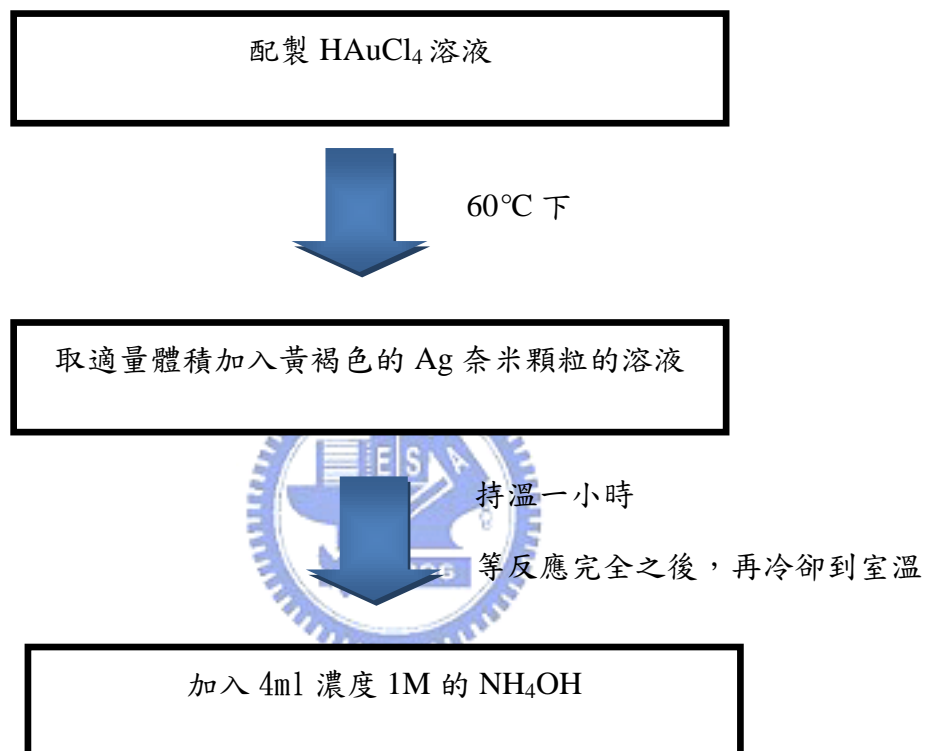


Fig. 3-5 Process of synthesizing hollow Ag-Au alloyed nanoparticles by aqueous process.

### 3-3-5 中空 Ag-Pt 合金奈米粒子的製備方法

1. 配製 500ml 濃度 1.0mM 的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ : 取所需的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶入 500ml 去離子水可得 500ml 濃度 1.0mM 的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 。
2. 在  $60^\circ\text{C}$  下，將步驟 1 所配製的溶液取適量的體積加入之前所製備的 Ag 溶液當中，混合均勻。
3. 持溫一小時，使其反應完全，之後冷卻到室溫，再加入 4ml 濃度 1M 的  $\text{NH}_4\text{OH}$ 。

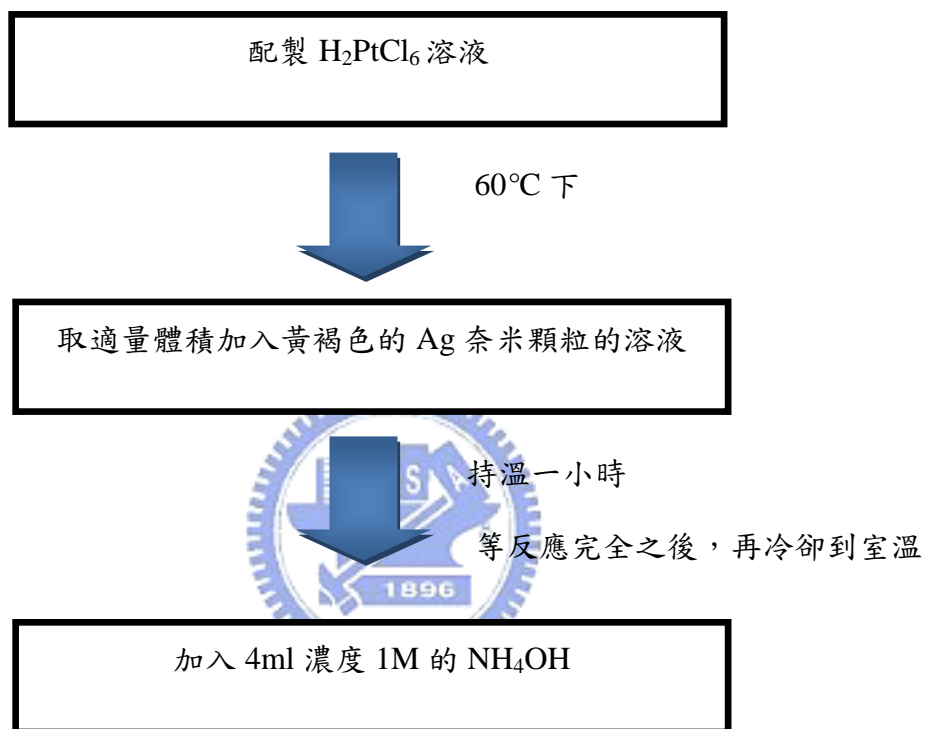


Fig. 3-6 Process of synthesizing hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles by aqueous process.



### 3-4 奈米粒子的光學性質測量

#### 3-4-1 紫外光-可見光吸收光譜(UV-vis absorption spectra)

- (1) 進行參數設定：Photometric Mode選擇Absorbance，Band Width 調整為0.5nm，Scanning Speed設定成600 nm/min，掃描起點波長為200 nm，掃描終點波長為1100 nm，Data Interval為1 nm。
- (2) 將兩個注滿溶劑的石英比色槽(cell)分別放置於參考槽與樣本槽兩個槽內，測量baseline。
- (3) 將樣本槽換上欲測樣品，開始樣品的測量。

#### 3-4-2 X 光繞射分析(XRD)

- (1) 奈米粒子洗淨步驟：將去離子水加入奈米粒子的溶液中，體積比為水：奈米粒子溶液=5：1，接著使用高速離心機，使奈米粒子與溶液分離，轉速為15,000 r.p.m.，離心時間為30分鐘。將離心後上層澄清溶液取出。此清洗步驟重複3~6次。
- (2) 試片製作方法：將清洗過的奈米粒子膠體溶液滴在矽基板上，使其乾燥，重覆此乾燥步驟直到全部溶液使用完畢。
- (3) 掃描模式為Detector Scan (2-theta scan)，操作電壓為40 kV，電流為40 mA，掃描方式為step mode，掃描速度為0.02°/sec，掃描範圍為30°至80°。

#### 3-4-3 場發射穿透式電子顯微鏡(Field Emission Transmission Electron Microscope, FETEM)

- (1) 重複奈米粒子洗淨步驟。
- (2) 試片製作方法：將200 mesh之鍍碳Cu網浸入清洗過重新散佈的奈米粒子之溶液中約一分鐘。
- (3) 將浸泡過之鍍碳Cu網取出，並置於室溫下待其自然乾燥。
- (4) 放入穿透式電子顯微鏡內拍照。

## 第四章 奈米粒子之結構及光學特性分析

### 4-1 Ag-Au 合金奈米粒子

#### 4-1-1 結構特性分析

##### TEM 分析

從 Fig. 4-1 HRTEM 觀察我們可以發現所合成之奈米粒子(Ag:Au=1:1)，具有不規則實心球型樣貌，但由於 Ag( $a=0.4077$  nm)、Au( $a=0.4079$  nm)晶格常數相當接近，雖然由此晶格像可以得知面間距為 0.239 nm，確實極為接近 Ag 或 Au(111)，卻不足以得知是否為 Ag-Au 合金。藉由 TEM/EDX 分析(Fig. 4-2, Table 4-1)，可以發現中心部之 Ag:Au 比例接近 1:1，顯示確實已形成 Ag-Au 合金，而不是個別形成 Au 或 Ag 奈米粒子。但需注意的是，粒子外部成份卻與中心部相異，是富 Ag 之 Ag-Au 合金，推測此現象是由於在相同還原條件之下，Au 前趨物較 Ag 前趨物具有更快之還原速率，故還原較慢的 Ag 附著於粒子表面，形成此表面富 Ag 之 Ag-Au 合金奈米粒子。



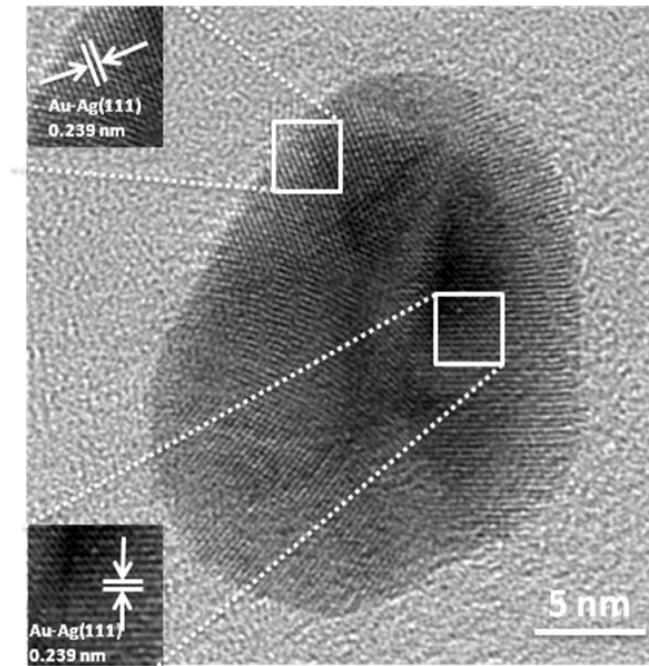


Fig. 4-1 HRTEM images of Ag-Au alloyed nanoparticles (Ag:Au=1:1).

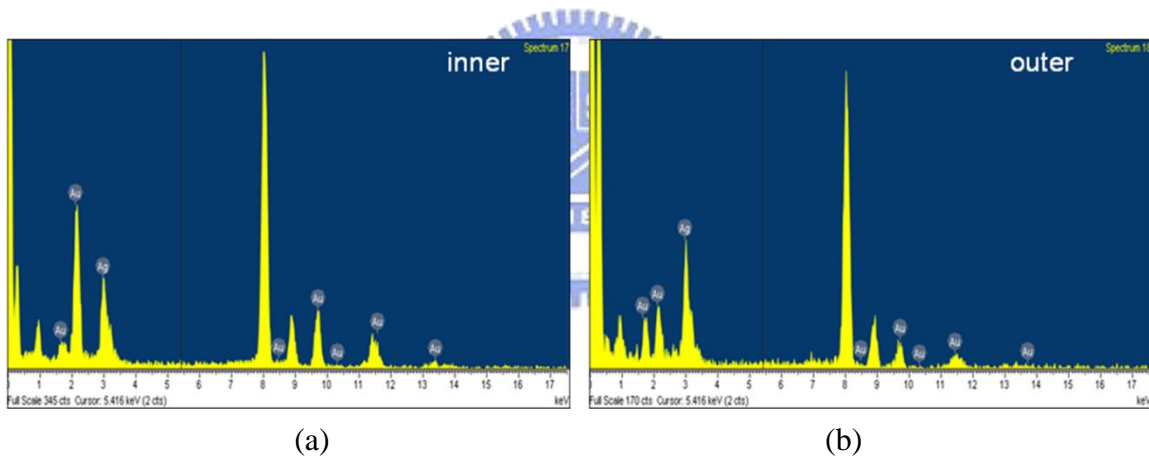


Fig. 4-2 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag-Au alloyed nanoparticles (Ag:Au=1:1).

Table 4-1 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag-Au alloyed nanoparticles (Ag:Au=1:1).

Element		Weight%	Atomic%
Ag L	Inner	34.46	48.98
	Outer	62.92	75.60
Au L	Inner	65.54	51.02
	Outer	37.08	24.40

## SEM 分析

利用 SEM/EDX 分析 (Fig. 4-3, Table 4-3) 發現與 TEM/EDX 的成份比十分接近 (Ag:Au=1:1), 與實驗所設計之成份比例接近, 但反觀 Ag:Au=3:1 之試樣, 與實驗所設計之成份比例並非完全吻合, 提高 Ag 前趨物的濃度至三倍, 並無法成為 Ag:Au=3:1 之成份, 而僅獲得接近 Ag:Au=2:1 之比例。

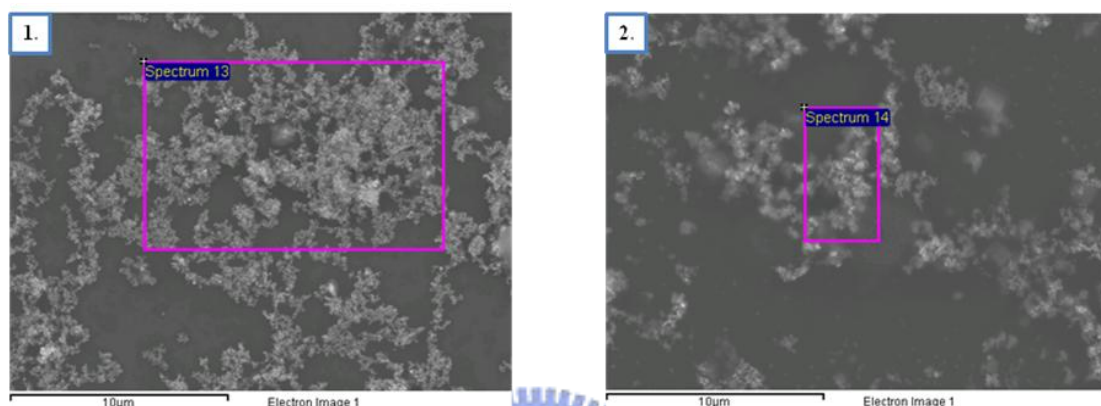


Fig. 4-3 SEM images of Ag-Au alloyed nanoparticles ((1) Ag:Au=1:1,(2) Ag:Au=3:1).

Table 4-2 SEM/EDX results of Ag-Au alloyed nanoparticles.

Element	Ag:Au=1:1	Ag:Au=3:1
Ag Atomic%	52.82	64.14
Au Atomic%	47.18	35.86

## XRD 分析

Fig. 4-4 為 Ag-Au 合金奈米粒子之 XRD 繞射圖, 由於 Ag 與 Au 晶格常數相當接近, 故兩者繞射峰幾乎重疊, 無法從繞射峰位置來判定是否為 Ag-Au 合金。比對 JCPDS 可以得到 Ag(111)/Au(111)、Ag(200)/Au(200)、Ag(220)/Au(220)及 Ag(311)/Au(311)四個繞射峰。從 Ag(111)/Au(111)繞射峰半高寬(FWHM)分析, 推算奈米粒子的大小為 7 nm, 如 Table 4-3 所示。

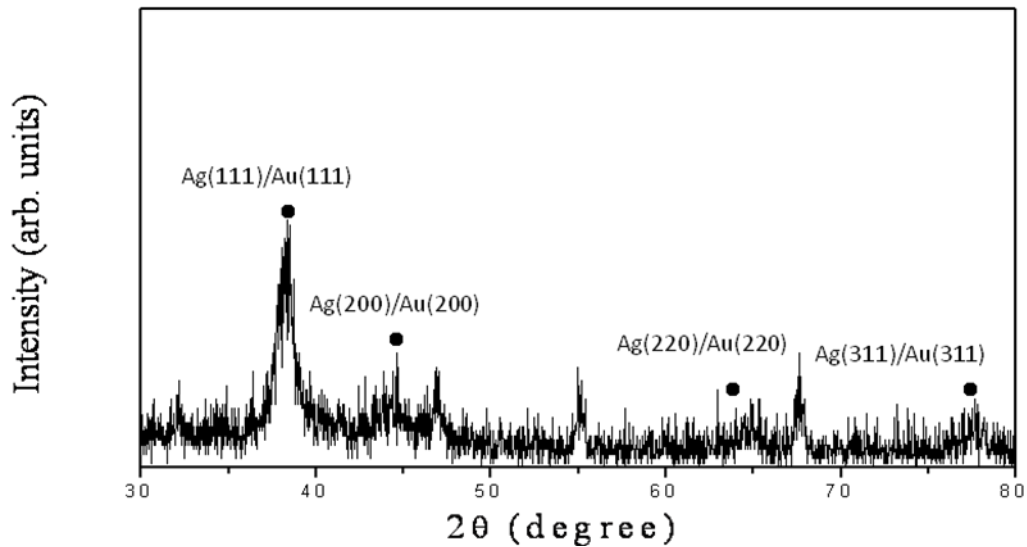


Fig. 4-4 XRD of Ag-Au alloyed nanoparticles (Ag/Au=1:1).

Table 4-3 The XRD fitting result of Ag-Au alloyed nanoparticles (Ag/Au=1:1).

Composition	Ag:Au=1:1
FWHM(111)	1.20
Estimated size / nm	6.95

#### 4-1-2 光學特性分析

##### UV-Vis 光譜分析

Fig.4-5 為 Ag、Au 奈米粒子以及 Ag:Au 分別為 3:1、1:1 之 Ag-Au 合金奈米粒子之 UV-Vis 吸收光譜。由圖可知，Ag、Au 奈米粒子的吸收峰分別於 420 及 520 nm，而所合成之合金奈米粒子，其吸收峰則介於 420 及 520 nm 間，約為 470 nm。

在 Ag:Au=1:1 的樣品中，從上述 TEM/EDX 的分析(Fig. 4-2, Table 4-1)，我們得知所形成的合金奈米粒子為內部 Ag:Au 約為 1:1，而外部則是 Ag 含量較高，亦即單顆奈米粒子中有成份上之差異，所以在 UV-Vis 吸收光譜上將呈現兩個吸收峰相疊合的情況。在 Ag:Au=3:1 的樣品中，呈現較為單一吸收峰，但仍難以排除為兩個吸收峰以上相疊合之結果。從此結果可以了解，合金的結構在 UV-Vis 吸收光譜上，會呈現一個介於 Ag(420 nm)、Au(520 nm)奈米粒子之間的單一吸收峰或因為表層的組成成份不同，而呈現兩者疊合的吸收峰，不似核殼結構會產生個別成份之吸收峰。關於 Ag-Au 合金奈米粒子的

UV-Vis 吸收光譜模擬，請參見第五章 Fig. 5-3、Fig. 5-7、Fig. 5-13 以及 Fig. 5-16。

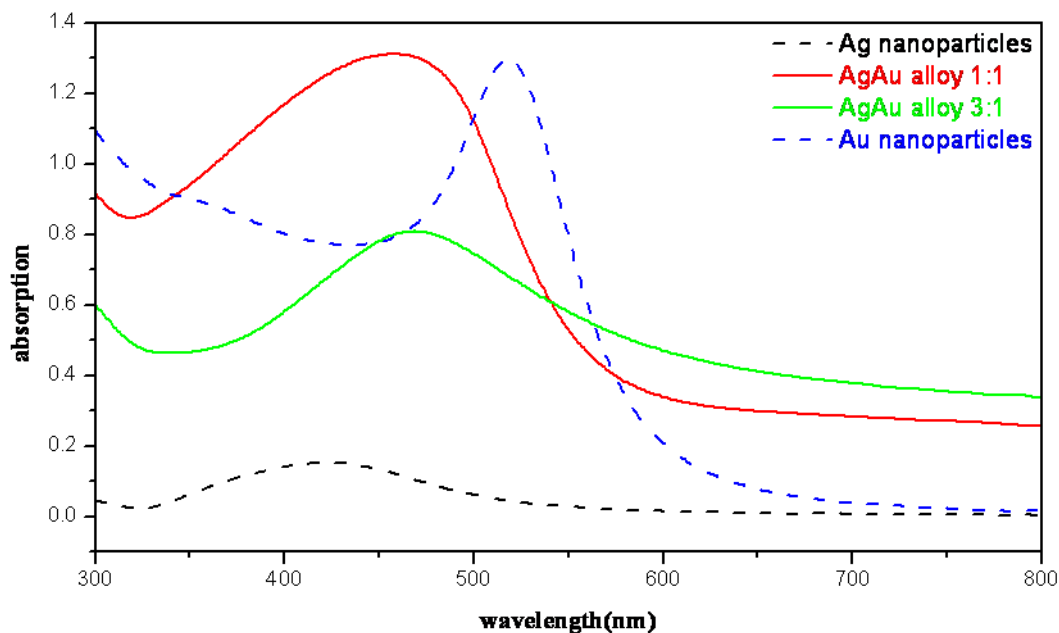


Fig. 4-5 UV-Vis absorption spectra of Ag, Au and Ag-Au alloyed nanoparticles.

## 4-2 Au/Ag 核殼奈米粒子

### 4-2-1 結構特性分析

#### TEM 分析

由於 Au、Ag 奈米粒子的結構十分相似，晶格常數也很接近，所以 Ag 奈米粒子較容易在表層形成「磊晶」核殼的結構。為了使 Au 奈米粒子的表面較容易吸附 Ag 奈米粒子，所以我們先加入少許檸檬酸鈉(sodium citrate)，在加入  $\text{AgNO}_3$  之後，會與 sodium citrate 反應，溶液顏色瞬間由酒紅色轉換為紅棕色(混濁)，而後立刻加入維他命 C 酸(ascorbic acid)，由於 ascorbic acid 是弱還原劑，可以讓未反應完全的 Ag 奈米粒子完全吸附在粒子表面，使得殼層結構更加完整，較不易形成其他副產物。由 HRTEM 影像(Fig. 4-6)可以發現，所合成之奈米粒子(Ag/Au=29/71)發現為十面體(Decahedron)核殼結構。藉由 TEM/EDX 成份分析(Fig. 4-7, Fig. 4-9, Table 4-4, Table 4-5)，可以發現外層之 Ag 成份均較中心部為高，證明此為 Au/Ag 核殼結構。且排除 Au 與 Ag 個別形成的可能性。

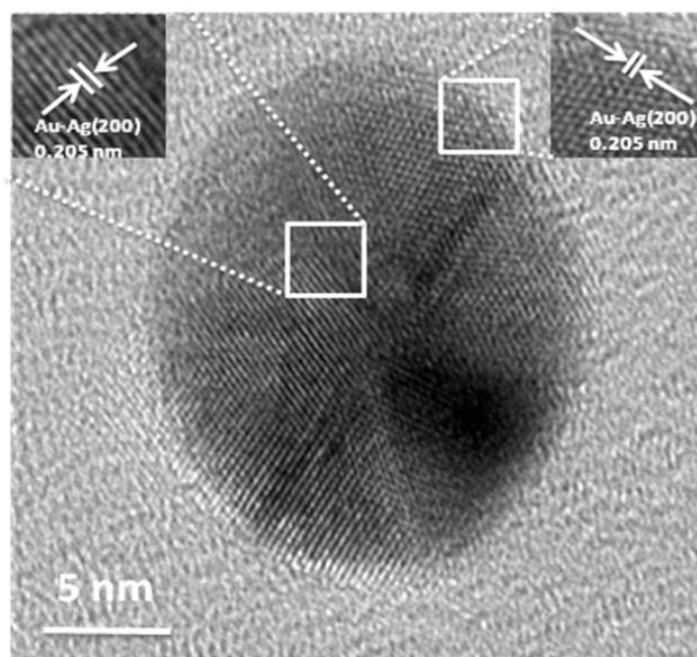


Fig. 4-6 HRTEM images of Au/Ag core-shell nanoparticles (Ag/Au=29/71).

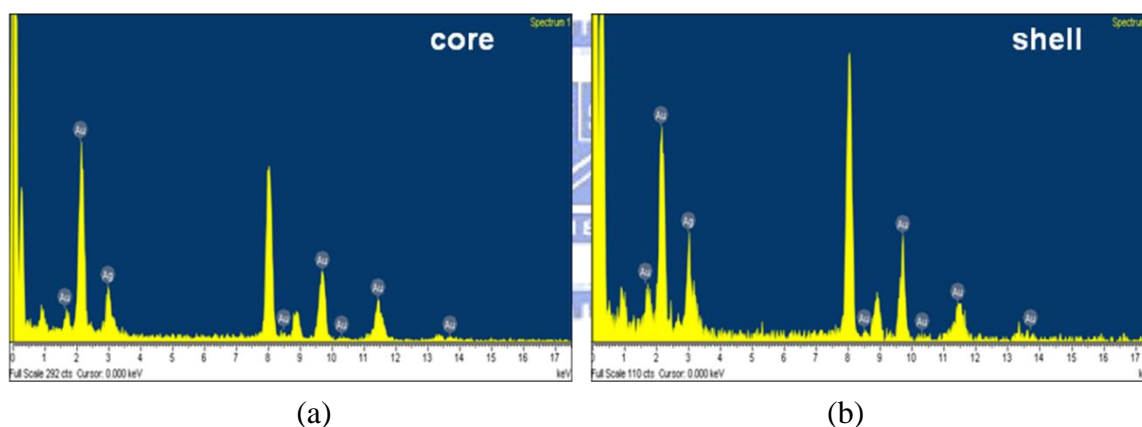


Fig. 4-7 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Au/Ag core-shell nanoparticles (Ag/Au=29/71).

Table 4-4 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Au/Ag core-shell nanoparticles (Ag/Au=29/71).

Element		Weight%	Atomic%
Ag L	Inner	18.99	29.97
	Outer	26.40	39.57
Au L	Inner	81.01	70.03
	Outer	73.60	60.43

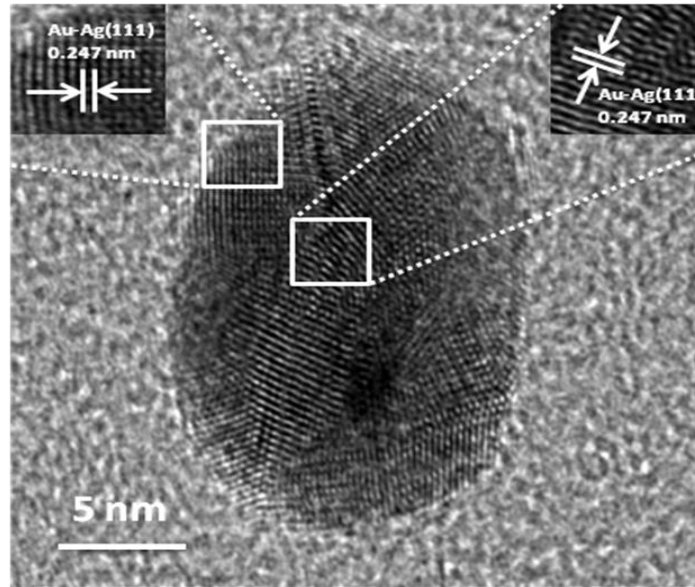


Fig. 4-8 HRTEM images of Au/Ag core-shell nanoparticles (Ag/Au=29/71).

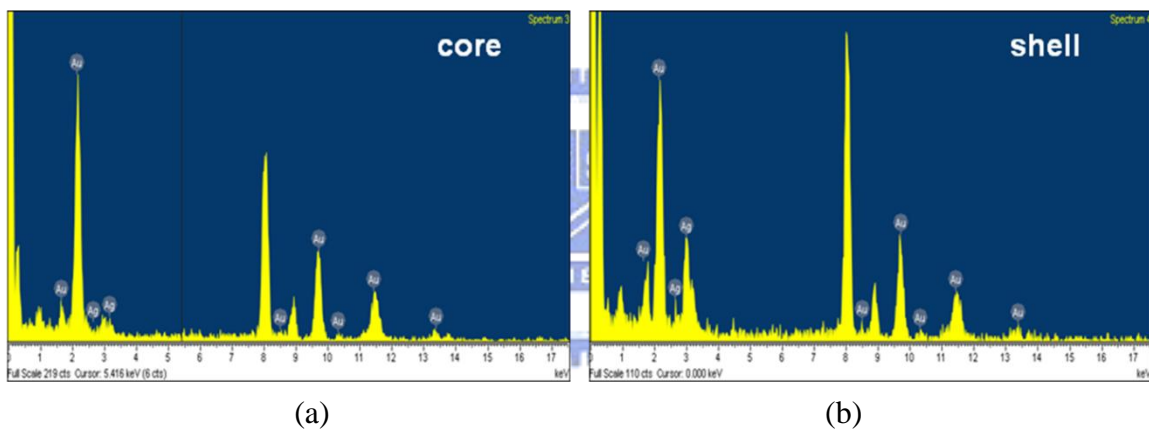


Fig. 4-9 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Au/Ag core-shell nanoparticles (Ag/Au=29/71).

Table 4-5 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Au/Ag core-shell nanoparticles (Ag/Au=29/71).

Element		Weight%	Atomic%
Ag L	Core	4.82	8.47
	Shell	29.57	43.39
Au L	Core	95.18	91.53
	Shell	70.43	56.61

## SEM 分析

根據 SEM/EDX 分析的結果發現，合成奈米粒子之成份與實驗所設計之成份相當吻合，再加上 HRTEM 之分析，我們可以推測，反應已經完全進行，並且形成核殼結構的



奈米粒子，而不是以單一粒子的形式存在。

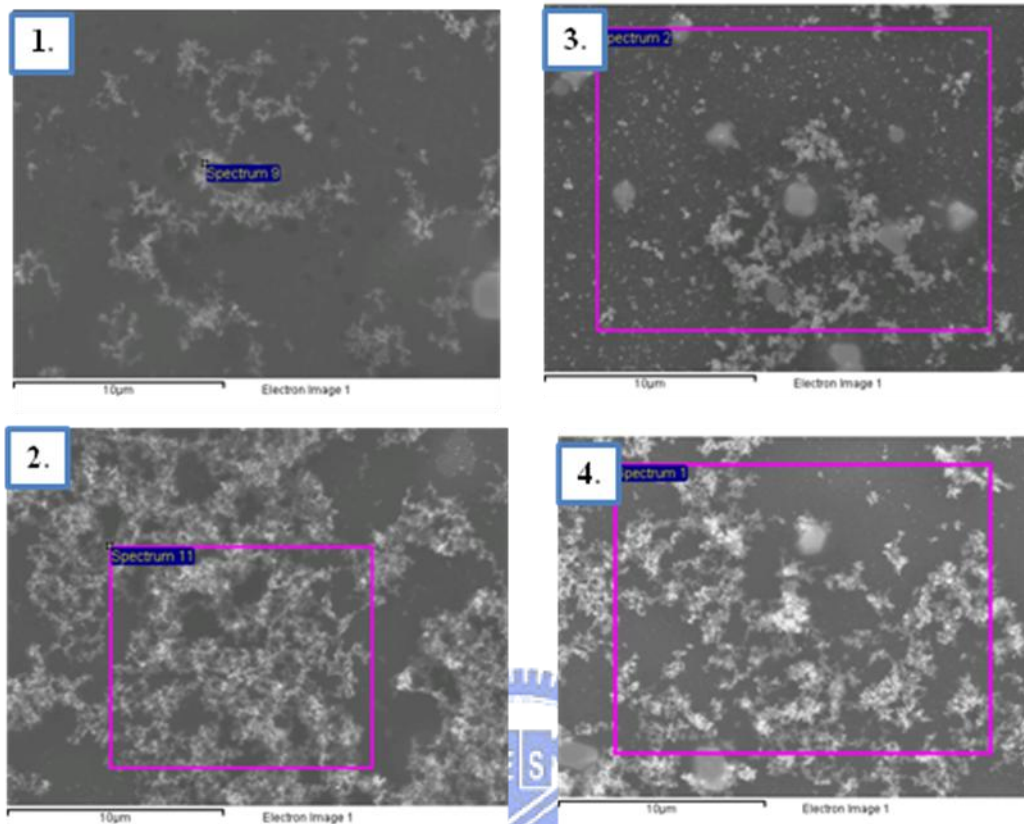


Fig. 4-10 SEM images of Au/Ag core-shell nanoparticles (1.) Ag/Au=70/30, (2.) Ag/Au=60/40, (3.) Ag/Au=44/56 and (4.) Ag/Au=29/71.

Table 4-5 SEM/EDX results of Au/Ag core-shell nanoparticles (1.) Ag/Au=70/30, (2.) Ag/Au=60/40, (3.) Ag/Au=44/56 and (4.) Ag/Au=29/71.

Element	(1.)	(2.)	(3.)	(4.)
Ag Atomic%	70.47	62.87	46.36	34.05
Au Atomic%	29.53	37.13	53.64	65.95

## XRD 分析

如前所述，由於 Au，Ag 晶格常數極為接近，故 XRD 在成分鑑別上並無法提供有效判別，但利用 Fig. 4-11 之 XRD 圖譜與 JCPDS 進行比對可知為標準 Ag(111)/Au(111) 與 Ag(200)/Au(200) 兩個繞射峰。藉由 FWHM 進行尺寸估算，可得到奈米粒子尺寸約 8~11 nm，如 Table 4-6 所示。結果發現隨著 Au/Ag 核殼奈米粒子所形成的核層厚度增加而越來越大。

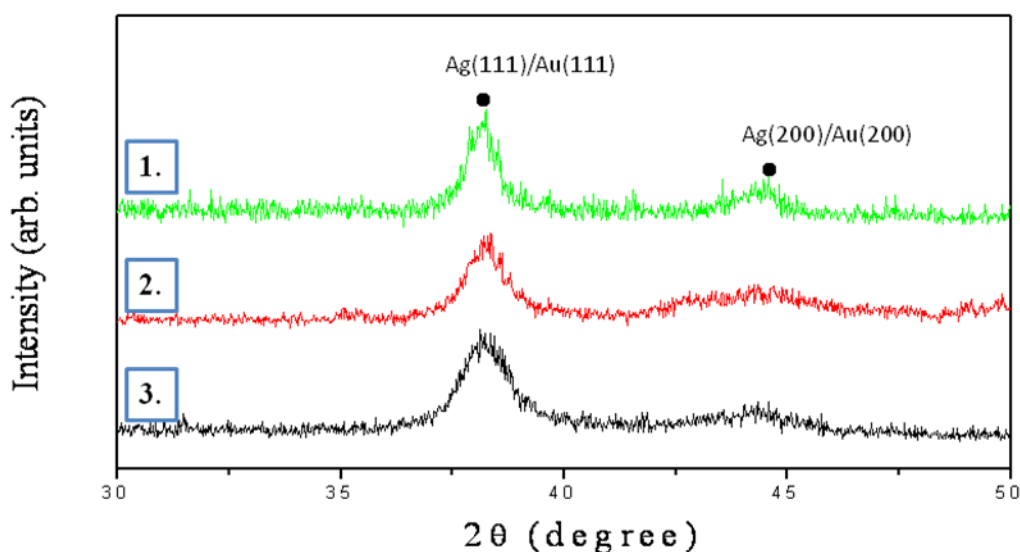


Fig. 4-11 XRD of Au/Ag core-shell nanoparticles.

Table 4-6 The XRD fitting result of Au/Ag core-shell nanoparticles with different Au seed volumes.

Composition	Ag: Au=44:56	Ag: Au=60:40	Ag: Au=70:30
FWHM(111)	0.77	1.34	1.11
Estimated size / nm	10.78 nm	6.25 nm	7.55 nm

## 4-2-2 光學特性分析

### UV-Vis 光譜分析

Fig. 4-12 可以發現 Au 奈米粒子吸收峰約略在 520 nm，對於 Au/Ag 核殼奈米粒子而言，各樣品的吸收光譜有很大之差異。隨著 Au 核層越厚，所呈現的光譜應該會偏向 Au 奈米粒子的吸收峰，但是在所量測出來的光譜中，並未呈現此狀況，推測此現象有可能是由於 Ag 殼層厚度過厚所造成的屏蔽作用。為此根據 SEM/EDX 成份分析結果、並配合 XRD 所估算之奈米粒子尺寸大小，利用 Mie Theory 模擬出其 UV-Vis 吸收光譜如 Fig. 4-13 及 Fig. 4-14 所示，可以發現在 Fig. 4-13 中，當 Ag 殼層的厚度為 3 nm 時，其所造成的屏蔽效應相當嚴重，位於核層部分的 Au 奈米粒子吸收峰隨著核層厚度的增加，才逐漸明顯。利用此模擬結果，對照所合成之樣品，可以發現在 Ag/Au=70/30 (~8 nm, Table 4-6) 以及 Ag/Au=29/71 (~16 nm, Fig. 4-6) 的樣品中，由於尺寸上的差異，即便 Ag/Au=70/30 之 Ag 成份較 Ag/Au=29/71 為高，造成 Ag/Au=70/30 之 Ag 殼層厚度卻較

薄，相反的 Ag/Au=29/71 所形成的 Ag 殼層厚度較厚，所以 Ag/Au=29/71 樣品 Ag 屏蔽的現象較為嚴重。在 Ag/Au=60/40 以及 Ag/Au=44/56 的樣品中，形成的 Ag 殼層厚度較薄，所以 Ag 所造成的屏蔽效應並不明顯，光譜上面大多呈現雙吸收峰的情況，且 Au 核層吸收峰較明顯，而 Ag 殼層吸收峰較弱。關於 Au/Ag core-shell 奈米粒子的 UV-Vis 吸收光譜模擬，請參見第五章 Fig. 5-9、Fig. 5-17，與所合成之 Au/Ag core-shell 奈米粒子之 UV-Vis 吸收光譜趨勢十分相近。由於此製程所合成出來的樣品結構較為複雜，故實驗所得之 UV-Vis 吸收光譜吸收峰剖面上仍與 Fig. 5-9、Fig. 5-17 有所差異。另外，本研究又對其中幾組樣品進行 UV-Vis 吸收光譜模擬，請參見第五章。

Table 4-7 The molar ratios and their SPR band positions of Au, Ag and Au/Ag core-shell nanoparticles.

Sample	Molar ratio (Ag/Au) & SPR (nm)
Au	522
Au-Ag (Ag/Au=70/30)	383、500
Au-Ag (Ag/Au=60/40)	399
Au-Ag (Ag/Au=44/56)	501
Au-Ag (Ag/Au=29/71)	508
Ag	423

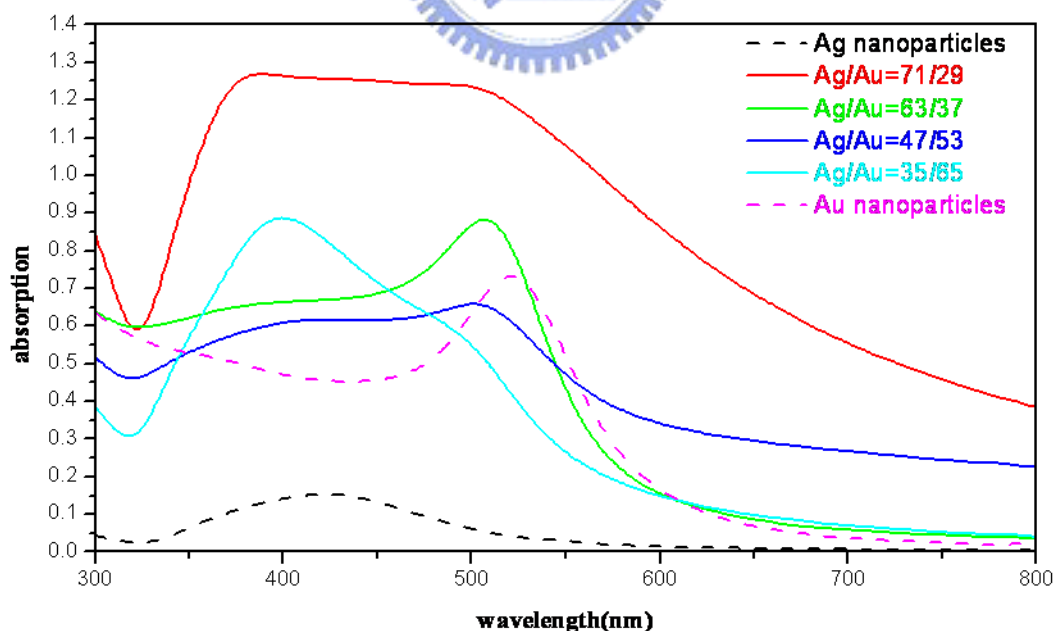


Fig. 4-12 UV-Vis absorption spectra of Au, Ag and Au/Ag core-shell nanoparticles (the compositions showed here were the real compositions obtained from SEM/EDX).

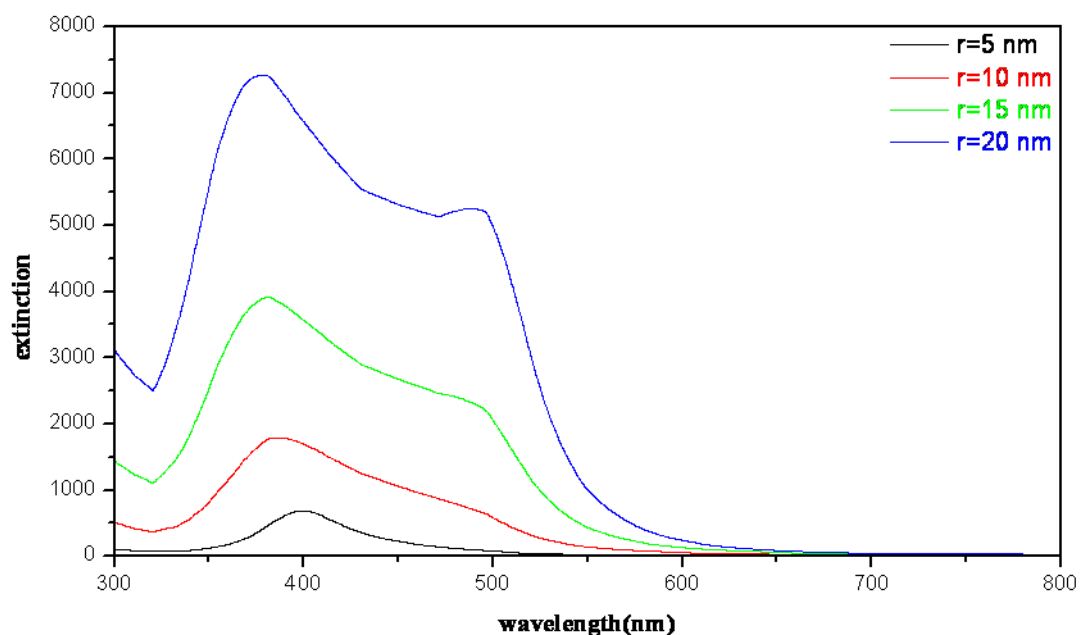


Fig. 4-13 Calculated optical extinction spectra for Au/Ag core-shell nanoparticles .We use Quasi-static theory with Drude model coefficients for the calculation. The Au core radii are 5 nm, 10 nm, 15 nm, and 20 nm with the same Ag shell thickness (3 nm).It can be found that the sheltered effect from Ag shell is very obvious.

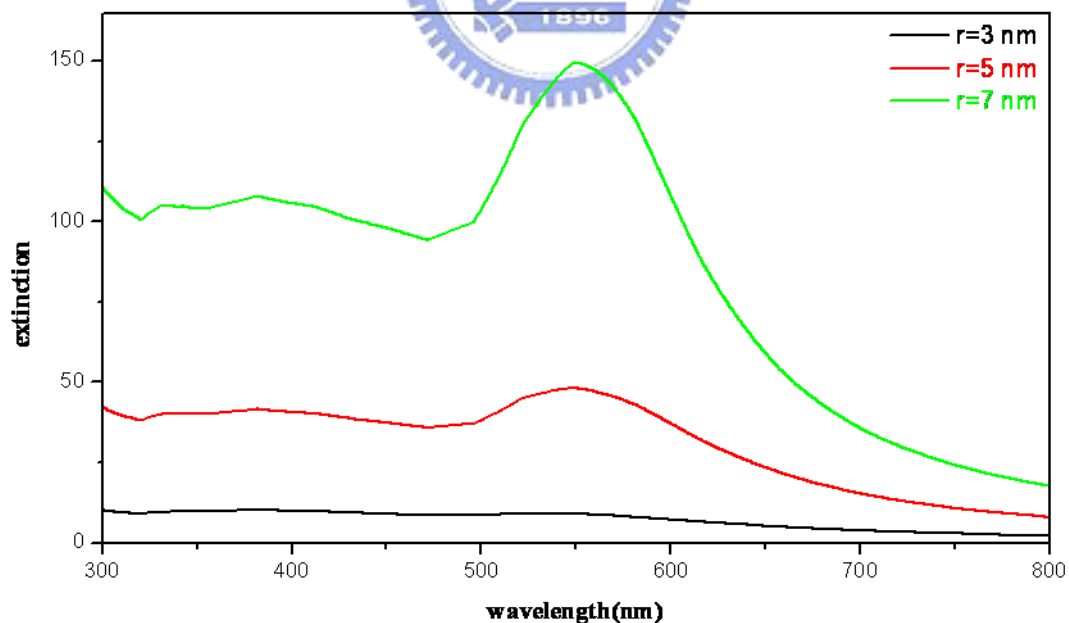


Fig. 4-14 Calculated optical extinction spectra for Au/Ag core-shell nanoparticles. The Au core radii are 3 nm, 5 nm, and 7 nm, with the same Ag shell thickness (0.5 nm). It can be found that the sheltered effect from Ag shell isn't very obvious.

## 4-3 Ag/Au 核殼奈米粒子

### 4-3-1 結構特性分析

#### TEM 分析

利用 HRTEM 觀察可知，所合成奈米粒子之形貌主要為圓球狀，然由 Fig. 4-19 可以發現亦有 Decahedron 十面體結構的存在。在合成方面，與 4-2 節之 Au/Ag 核殼奈米粒子相同，藉由 sodium citrate 的添加，可使 Ag 奈米粒子的表面較容易吸附 Au 奈米粒子，在加入  $\text{HAuCl}_4$  之後，Ag 奈米粒子膠體溶液顏色從黃色立即轉變為橘紅色膠體溶液，顯示 Au 前趨物的還原過程。然此時必須立刻加入 ascorbic acid，由於 ascorbic acid 是弱的還原劑，可以讓未反應完全的 Au 完全吸附在表面，使殼層的結構更加完整。同時由 HRTEM/EDX 影像(Fig. 16, Fig. 18, Fig. 20, Table 8, Table 9, Table 10)，可以發現合成之個別奈米粒子中同時含有 Ag 與 Au 成分，推測確實已經形成核殼結構，並可以排除 Ag 與 Au 個別形成的可能性。



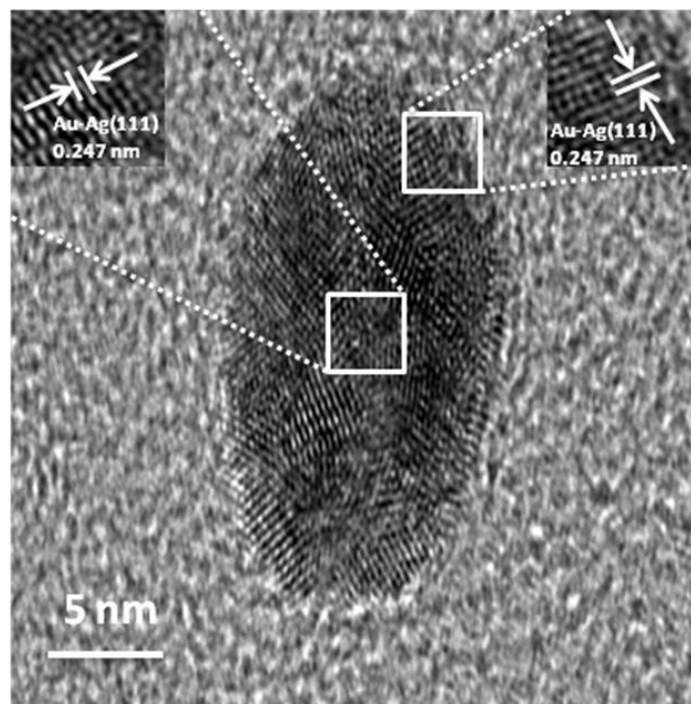


Fig. 4-15 HRTEM images of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=25:75).

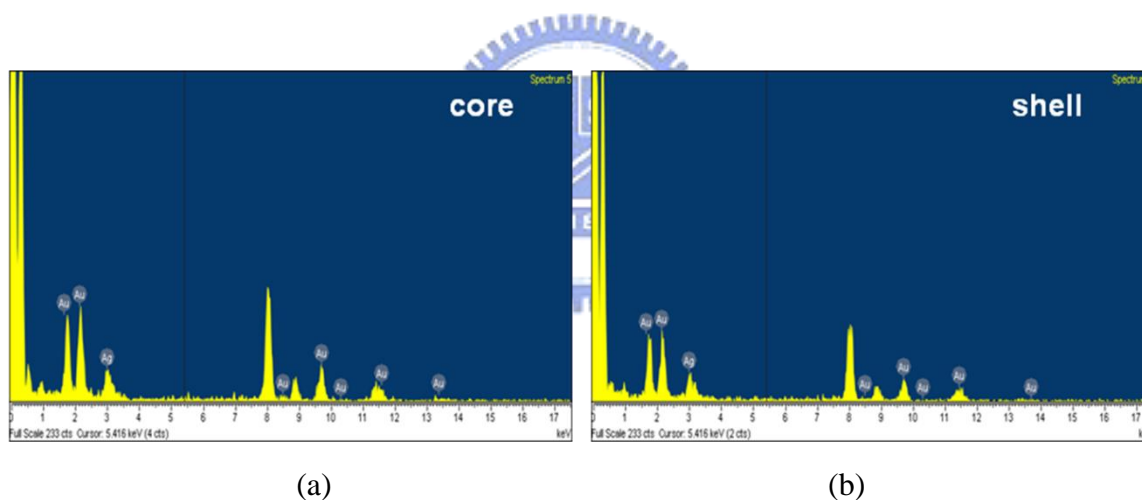


Fig. 4-16 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=25:75).

Table 4-8 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=25:75).

Element		Weight%	Atomic%
Ag L	Core	24.48	37.19
	Shell	27.77	41.24
Au L	Core	75.52	62.81
	Shell	72.23	58.76

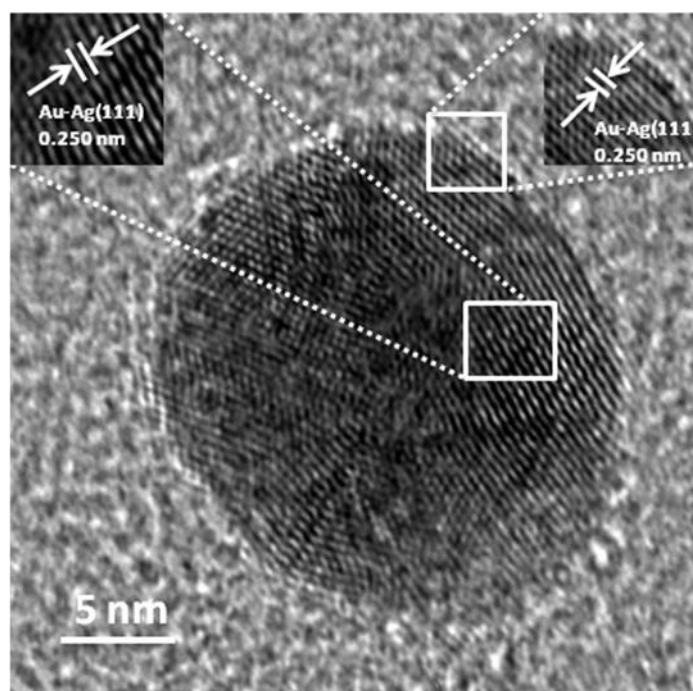


Fig. 4-17 HRTEM images of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=25:75).

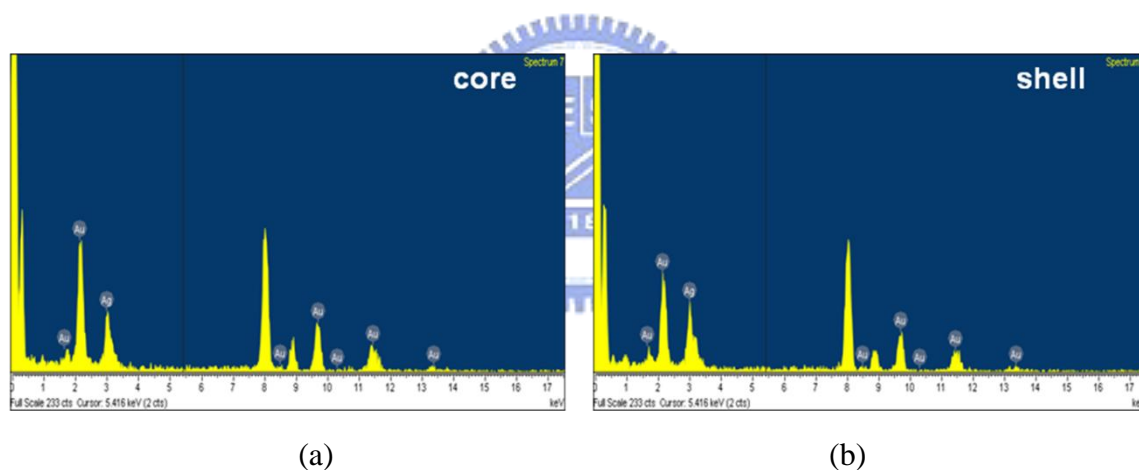


Fig. 4-18 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=25:75).

Table 4-9 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=25:75).

Element		Weight%	Atomic%
Ag L	Core	27.41	40.81
	Shell	36.45	51.16
Au L	Core	72.59	59.19
	Shell	63.55	48.84

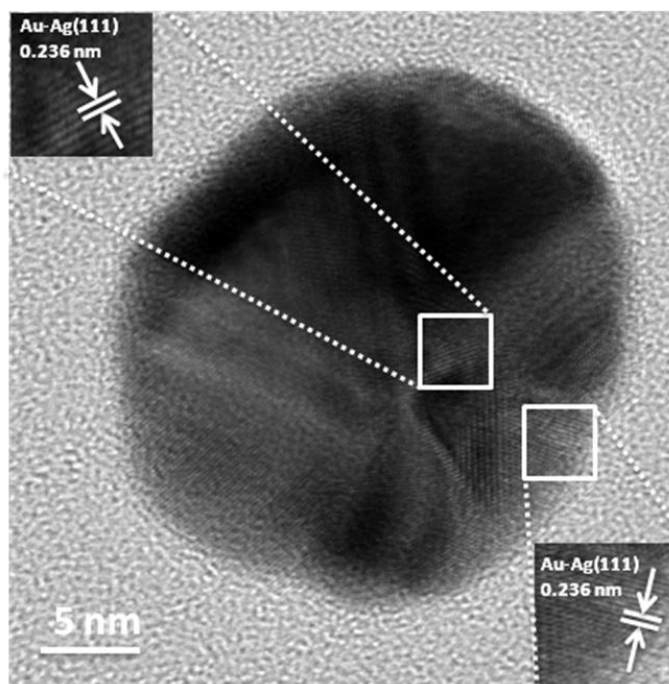


Fig. 4-19 HRTEM images of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=6:94).

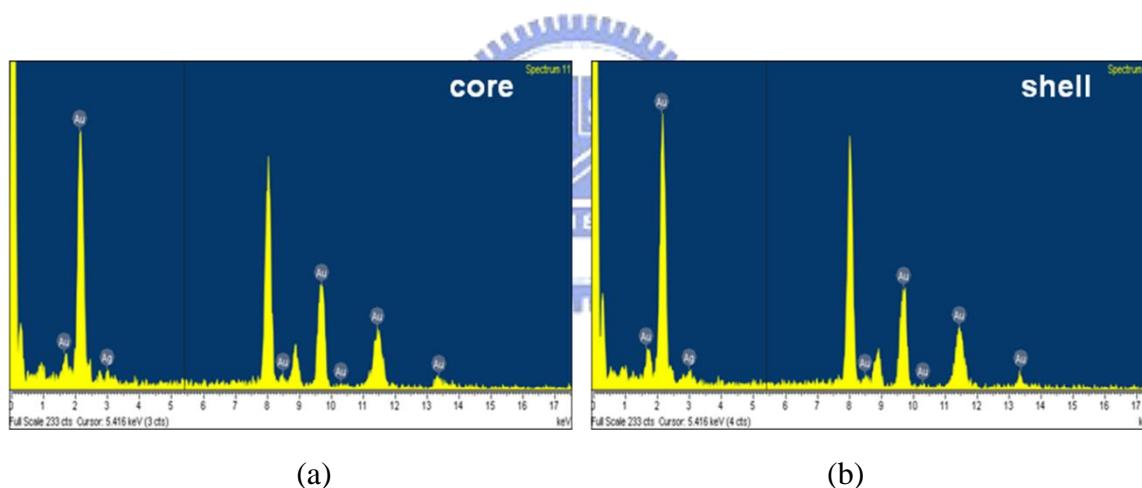


Fig. 4-20 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=6:94).

Table 4-10 HRTEM/EDX results of (a) inner part and (b) outer part of Ag/Au core-shell nanoparticles (Ag:Au=6:94).

Element		Weight%	Atomic%
Core	Ag L	3.74	6.63
	Au L	96.26	93.37
Shell	Ag L	3.50	6.21
	Au L	96.50	93.79



## SEM 分析

根據 SEM/EDX 分析的結果發現，合成奈米粒子之成份與實驗所設計之成份相當吻合，再加上 HRTEM 之分析，我們可以推測，反應已經完全進行，並且形成核殼結構的奈米粒子，而不是以單一粒子的形式存在。

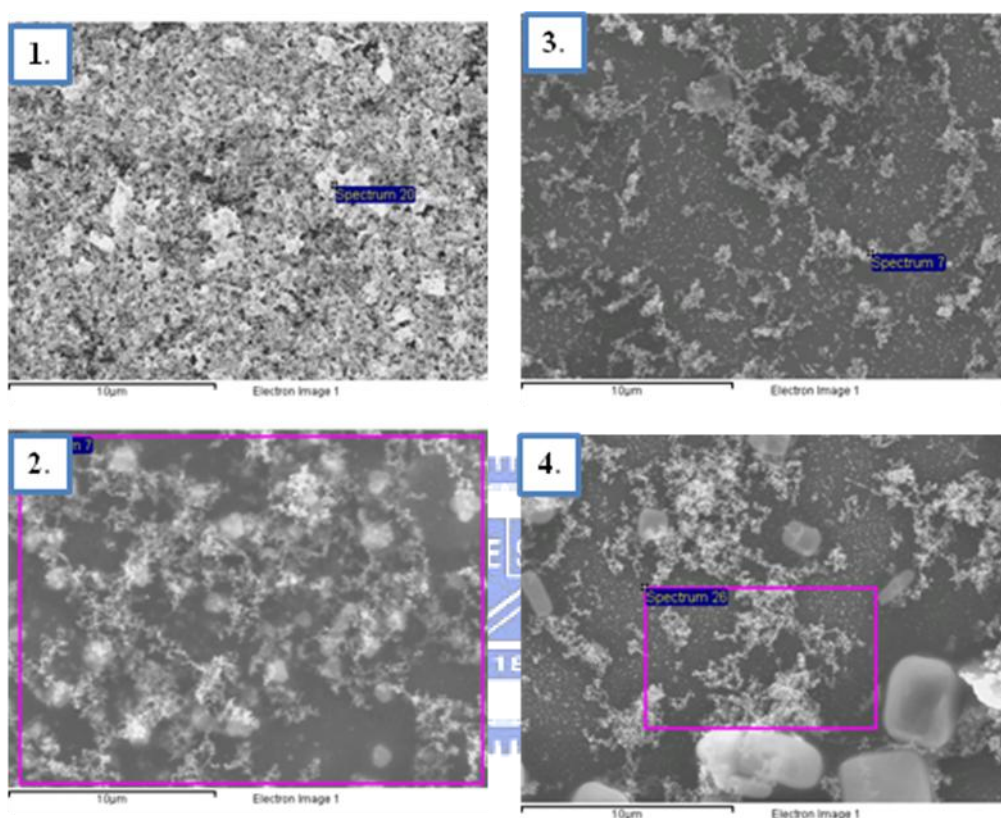


Fig. 4-21 SEM images of Ag/Au core-shell nanoparticles (1.) Ag/Au=6/94, (2.) Ag/Au=8/92, (3.) Ag/Au=13/87 and (4.) Ag/Au=25/75.

Table 4-11 SEM/EDX results of Ag/Au core-shell nanoparticles (1.) Ag/Au=6/94, (2.) Ag/Au=8/92, (3.) Ag/Au=13/87 and (4.) Ag/Au=25/75.

Element	(1.)	(2.)	(3.)	(4.)
Ag Atomic%	7.74	8.40	9.56	34.12
Au Atomic%	92.26	91.60	90.44	65.88

## XRD 分析

如前所述，由於 Au，Ag 晶格常數極為接近，故 XRD 在成分鑑別上並無法提供有效判別，但利用 Fig. 4-22 之 XRD 圖譜與 JCPDS 進行比對可知為標準 Ag/Au(111)、(200)、

(220)、(311)四個繞射峰。藉由 FWHM 進行尺寸估算，可得到奈米粒子尺寸約 10~15 nm，如 Table 4-19 所示。結果發現隨著 Au/Ag 核殼奈米粒子所形成的核層厚度增加而越來越大。

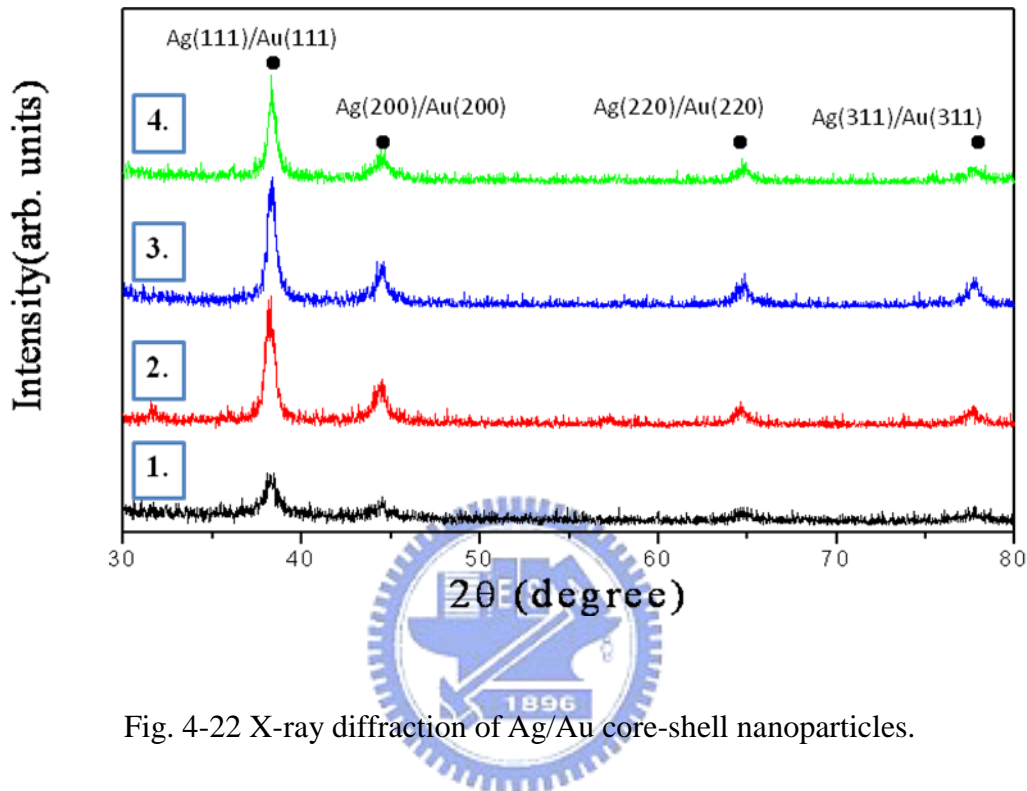


Fig. 4-22 X-ray diffraction of Ag/Au core-shell nanoparticles.

Table 4-19 The XRD fitting result of Ag/Au core-shell nanoparticles with different Au seed volumes .

Composition	Ag/Au=6/94	Ag/Au=8/92	Ag/Au=13/87	Ag/Au=25/75
FWHM(111)	0.84	0.65	0.56	0.58
Estimated size / nm	10.004	12.83	16.09	14.82

### 4-3-2 光學特性分析

#### UV-Vis 光譜分析

分別配置四組相同莫耳數的 Ag 奈米粒子溶液(0.012 mmole/50ml) 50ml，之後再分別加入不同量的四氯金酸溶液(0.033mmole/50ml)，5ml、8ml、15ml、30ml 如 Table 4-20，觀察其 UV-Vis 吸收光譜(Fig. 4-23)可以發現，一開始 Ag 奈米粒子吸收峰位於 423 nm，隨著 Au 離子的加入量逐漸增加，吸收峰明顯的先呈現藍位移後又呈現紅位移的情況，

我們推測一開始呈現藍位移的現象，是由於表面所形成的殼層厚度太薄，所以光譜上會受到 Ag 奈米粒子的影響，而先呈現藍位移，待 Au 殼層厚度逐漸增加，由於表層 Au 奈米粒子所造成之屏蔽現象，所以在光譜上呈現類似 Au 奈米粒子吸收峰。由 Fig.4-23 可以推斷，當 Ag/Au 核殼奈米粒子之 Ag 成份比大於 Ag/Au=34.1/65.9 時，屏蔽的效應開始失去效用，Ag 吸收峰開始稍微出現(red line)。關於 Ag/Au 核殼奈米粒子的 UV-Vis 吸收光譜模擬，請參見第六章 Fig. 5-8、Fig. 5-18，與實驗所得 Ag/Au 核殼奈米粒子之 UV-Vis 吸收光譜十分相近。

Table 4-20 The molar ratios and their SPR band positions of Au, Ag,Ag/Au core-shell nanoparticles.

Sample	Au <sup>3+</sup> (mmol)	Au seed (ml)	Ag <sup>+</sup> (mmol)	Ag seed(ml)	Molar ratio (Ag/Au)&SP R(nm)
Au	0.033			0.012	522
Ag-Au (Ag/Au=7/93)		75	0.033		530
Ag-Au (Ag/Au=8/92)		60	0.033		527
Ag-Au (Ag/Au=9/91)		33	0.033		507
Ag-Au Ag/Au=35/65.		15	0.033		527
Ag			0.033		423

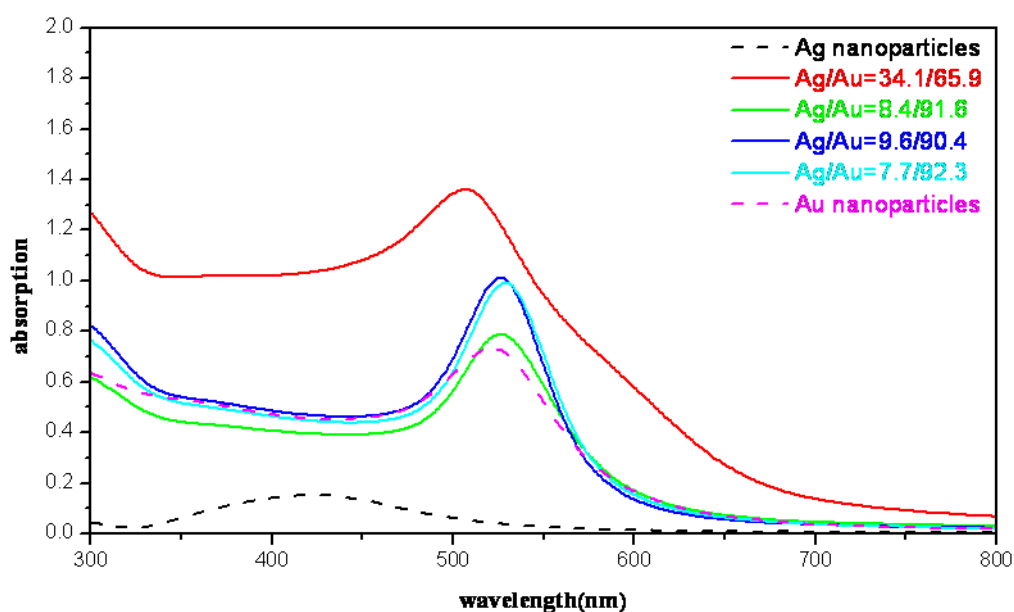


Fig. 4-23 UV-Vis absorption spectra of Au, Ag and Ag/Au core-shell nanoparticles (the compositions showed here were the real compositions obtained from SEM/EDX).

## 4-4 中空 Ag-Au 合金奈米粒子

### 4-4-1 結構特性分析

#### Ag 奈米粒子的 XRD 分析

將合成之 Ag 奈米粒子與 JCPDS 進行比對，可以得到 Ag 的(111)、(200)、(220)、(311)四個繞射峰，利用 Ag(111)之 FWHM 估算 Ag 奈米粒子尺寸約為 14 nm。

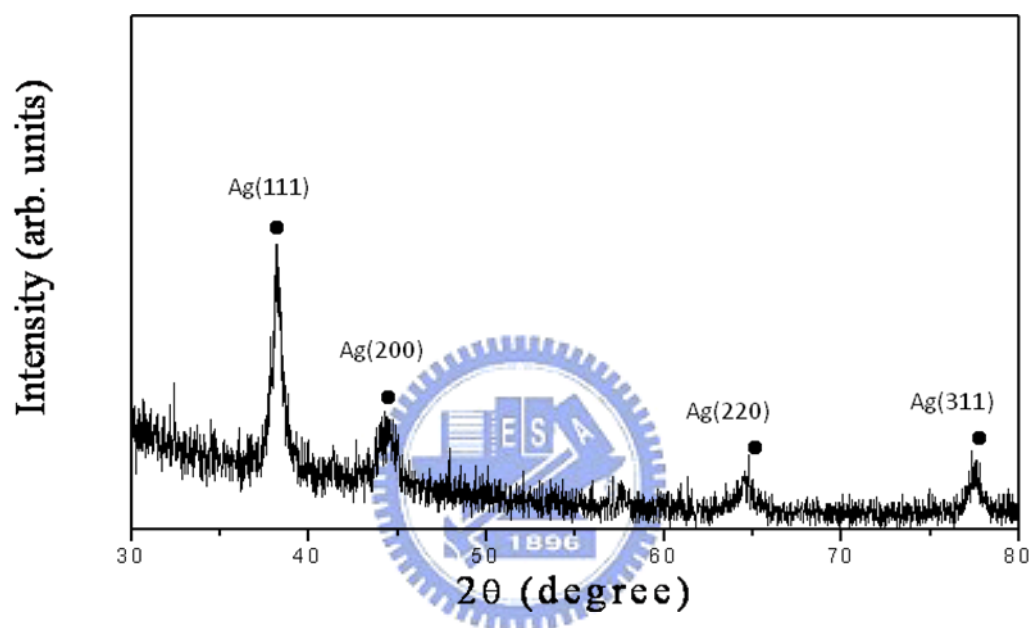


Fig. 4-24 X-ray diffraction of Ag nanoparticles for 1 hr reaction time at 60°C.

Table 4-21 The XRD fitting result of Ag nanoparticles with 1 hr reaction time at 60°C.

Ag nanoparticles	with 1 hr reaction time at 60°C
FWHM (111)	0.60
Estimated size / nm	14.00nm

#### TEM 分析

在實驗中，首先利用之前製備兩種不同持溫時間的 Ag 奈米粒子(10 min 與 60 min)來進行伽凡尼取代反應，並且配置四種成份比例的中空 Ag-Au 合金奈米粒子，經由 HRTEM 觀察，可以發現起始物尺寸較小之 Ag 奈米粒子(10 min)取代反應後之中空 Ag-Au 合金奈米粒子，大多呈現交聯的狀態，並非獨立中空粒子，推測可能是由於起始

Ag 奈米粒子尺寸過小，所以在進行伽凡尼取代反應之時，1 個 Au 離子可以取代 3 個 Ag 原子，故被還原之 Au 對單一顆 Ag 奈米粒子而言，無法有足夠的空間可以形成中空結構。再加上如果 Ag 奈米粒子在反應前已經團聚，例如鏈狀，則在取代反應時，Au 離子會視團聚之 Ag 奈米粒子鏈為單一粒子，而進行整體包覆取代，如此一來便會形成如 Fig. 4-25, Fig. 4-26 所示之分散性較差的交聯型中空 Ag-Au 合金奈米粒子。

此外，由 TEM 分析可以發現，隨著 Ag 成份比例的增加，所合成之中空 Ag-Au 合金奈米粒子交聯的程度也越明顯，例如 Fig. 4-32 所示(Ag:Au=4:1)。而含 Au 量較高的情形下，例如 Ag:Au=1:1 的樣品中(原則上 Ag 可以被完全取代)，可以發現，即便 Ag 奈米粒子在反應前已經團聚，但由於 Au 幾乎完全將 Ag 取代，故將原本交聯在一起的 Ag 奈米粒子切斷，形成獨立並且分散性較佳之特殊形貌 Ag-Au 合金奈米粒子，如 Fig. 4-25 所示。

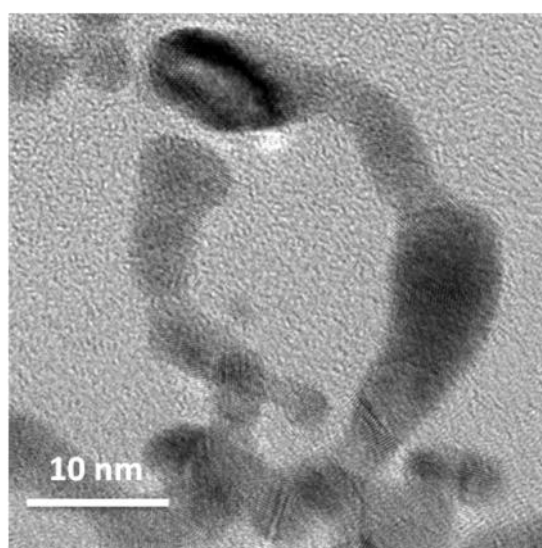


Fig. 4-25 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 1:1.

Table 4-22 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag/Au=15/85.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	8.77	14.93
Au L	91.23	85.07

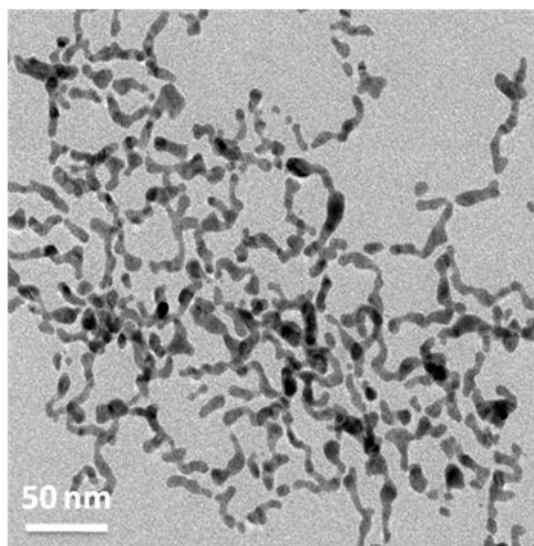


Fig. 4-26 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs.  
The atomic ratio of Ag:Au is 1:1.

Table 4-23 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=9/91.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	4.99	8.74
Au L	95.01	91.26

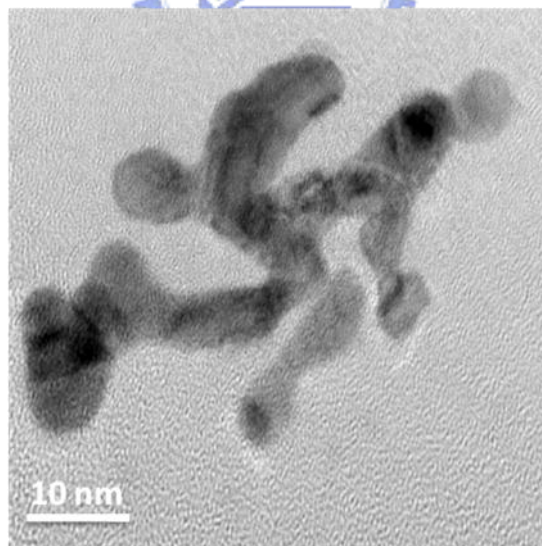


Fig. 4-27 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs.  
The atomic ratio of Ag:Au is 2:1.

Table 4-24 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=23/77.

Element	Weight%	Atomic%
---------	---------	---------

Ag L	13.93	22.82
Au L	86.07	77.18

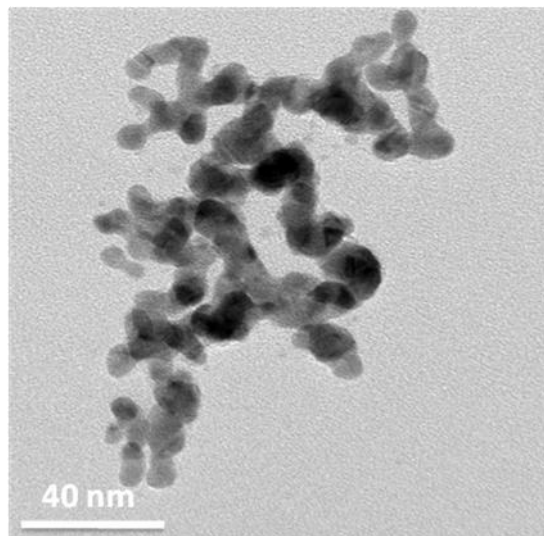


Fig. 4-28 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs.  
The atomic ratio of Ag:Au is 2:1.

Table 4-25 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=21/79.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	12.11	20.10
Au L	87.89	79.90

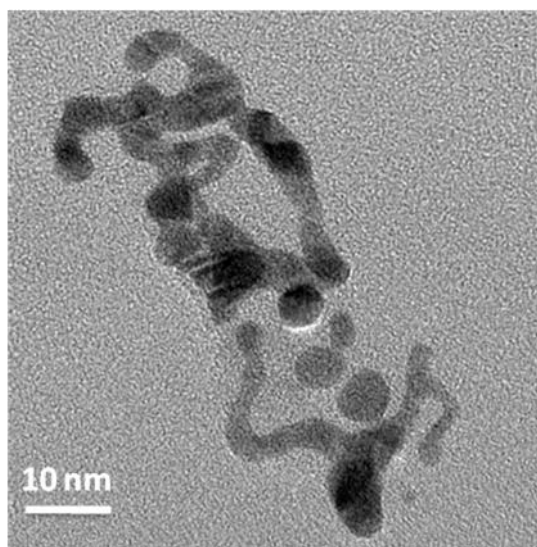


Fig. 4-29 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs.  
The atomic ratio of Ag:Au is 3:1.

Table 4-26 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=82/18.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	70.54	81.38
Au L	29.46	18.62

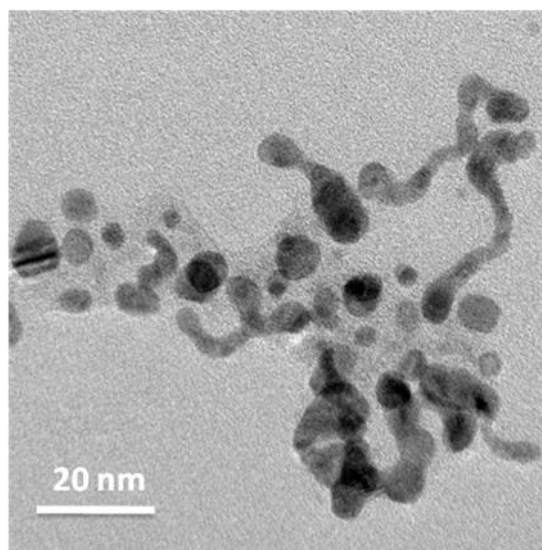


Fig. 4-30 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs.  
The atomic ratio of Ag:Au is 3:1.

Table 4-27 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=56/44.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	40.40	55.31
Au L	59.60	44.69



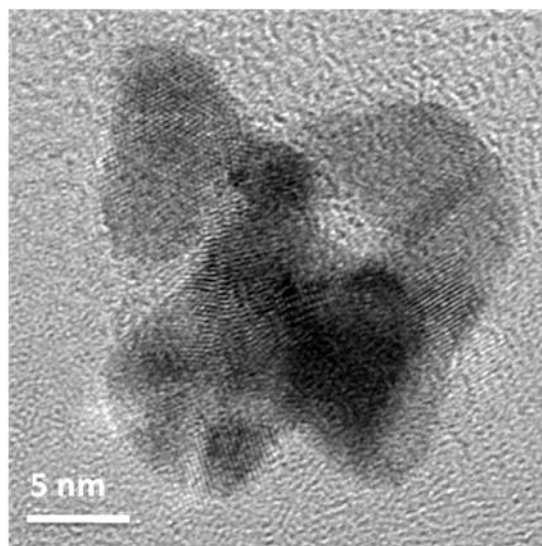


Fig. 4-31 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs.  
The atomic ratio of Ag:Au is 4:1.

Table 4-28 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=42/58.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	27.64	41.09
Au L	72.36	58.91

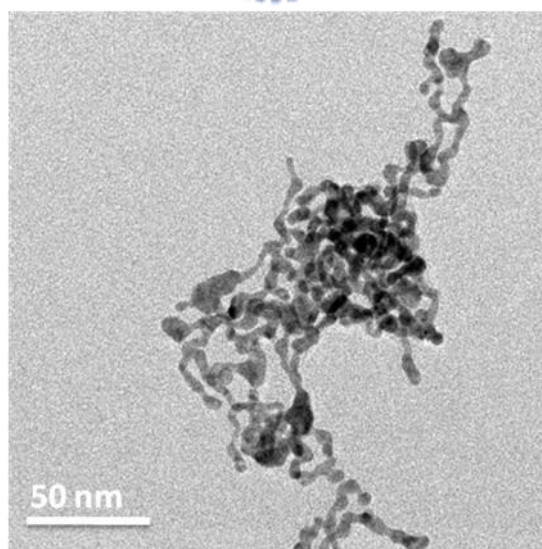


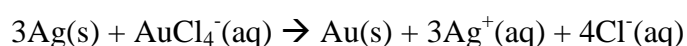
Fig. 4-32 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs.  
The atomic ratio of Ag:Au is 4:1.

Table 4-29 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with smaller initial Ag NPs . The atomic ratio of Ag/Au=39/61.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	25.79	38.82
Au L	74.21	61.18

另外，我們也對起始物尺寸較大的 Ag 奈米粒子(60 min)所合成的中空 Ag-Au 合金奈米粒子進行 HRTEM 觀測，可以發現形貌與前述尺寸較小之 Ag 奈米粒子(10 min)所合成截然不同。在形貌上，起始物尺寸較小的 Ag 奈米粒子所合成出來的中空 Ag-Au 合金奈米粒子大多為獨立性與分散性較差的交聯形奈米粒子，而起始物尺寸較大的 Ag 奈米粒子所合成出來的中空 Ag-Au 合金奈米粒子大多為較為獨立、且分散性佳之甜甜圈狀，推測由於起始物 Ag 奈米粒子的尺寸較大，故被還原之 Au 原子可以順利在表面先形成一層 Au 薄殼層，此 Au 薄殼層具有框架之效果，可以維持住基本中空結構，而尚未還原之 Au 離子則可以透過這個框架的孔洞，與內部之 Ag 原子持續進行伽凡尼取代反應，直到 Au 離子用盡。目前合成所得之中空 Ag-Au 合金奈米粒子，呈現特殊的甜甜圈狀，並且在初始 Ag 奈米粒子的尺寸上大幅下降，一般文獻中均使用 100 nm 以上之初始 Ag 奈米粒子，成為本研究之特色之一。

伽凡尼取代反應是一種傳統而且有效製備奈米結構的方法(ex: thin film)，它是藉由氧化還原電位的不同，所進行的反應，因為  $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}(0.99\text{V})$  的還原電位比  $\text{Ag}^+/\text{Ag}(0.8\text{V})$  來的大，所以加入  $\text{HAuCl}_4$  可以預期會產生自發性反應，反應方程式如下：



所以可以預期在 Ag:Au=3:1 時，Au 會完全取代 Ag，而可以得到具中空結構之奈米粒子，由 Fig. 4-38 可以發現已經形成中空結構(甜甜圈中空)，而殼層部分則是由 Ag、Au 兩個金屬所組成的合金，隨著 Ag 奈米粒子含量的增加，形貌由原本較為破碎的結構，慢慢轉變成較為完整的甜甜圈狀。

根據文獻，在加入少量的  $\text{HAuCl}_4$  後，會在特定的平面形成微小的孔洞，可以說明伽凡尼反應並不是均勻的在表面反應，而是在某些特定的平面上所進行。根據文獻中 SEM 的觀察及統計，大約只有 1/6 的 Ag 奈米粒子會形成孔洞，而 Xia 的團隊更提出在每一個 cube 型結構 Ag 米粒子中，只有一面會進行伽凡尼取代反應；所以我們可以推測，如果持續增加  $\text{HAuCl}_4$  的量，那麼反應會沿著之前進行伽凡尼取代反應的面繼續反應下

去，但是 Ag 奈米粒子的結構並不會有太大的變化，這是由於 Au、Ag 的晶體結構十分相似，晶格常數也很類似，所以我們可以推測此時的 Au 奈米粒子僅僅在表面形成一層非常薄的殼層結構，而也因為有非常薄的殼層結構保護，被包覆在殼層之下的 Ag 奈米粒子便不會再與  $\text{HAuCl}_4$  發生反應而被置換出來，此時的伽凡尼取代反應，便由之前在表面所形成的孔洞進行；而當  $\text{HAuCl}_4$  的量持續增加，先前所形成的小孔便會集結形成較大的孔，當 Au 的殼層尺寸超過臨界值(約為 1 nm)時，孔洞會由於體擴散、表面擴散以及高溫的影響下，開始慢慢的縮小；當加入  $\text{HAuCl}_4$  的量再增加時，表面的孔洞會完全消失，形成平滑而且沒有縫隙的表面，由於孔洞的消失機制和塊材的 Ostwald ripening 機制十分類似，所以我們可以推測在孔洞消失的過程，有質量的轉移情況發生，方程式中一個 Au 奈米粒子可以取代三個 Ag 奈米粒子，恰好可以解釋這個現象，我們並且可以預期整體的結構將會形成中空結構的奈米粒子，此時  $\text{HAuCl}_4$  的加入量與前驅物的莫耳比為 3:1；此外合金化(alloying)也同時進行，合金化能與伽凡尼取代反應同時進行的理由是由於均質的 Au/Ag 合金與單一金屬的 Au、Ag 奈米粒子相較之下屬於熱力學穩定的產物，所以能夠促進表面形成均勻、均質、且高結晶度的中空殼層結構的形成。

當我們繼續加入  $\text{HAuCl}_4$ ，使其超過反應的莫耳數比，此時  $\text{AuCl}_4^-$  離子將會開始與表面的 Au/Ag 奈米殼層結構發生反應，首先將會先附著在奈米殼層表面，接著會將位於表層附近的 Ag 奈米粒子置換出來，此一過程我們稱為去合金化(dealloying)，而過程中會造成大量的晶格缺陷，根據反應方程式可以得知一個 Au 奈米粒子會置換出三個 Ag 奈米粒子，因為產生大量的晶格缺陷，所以會使得殼層結構的厚度減少，並且造成表面能的增加，而為了減少因為加入過量的  $\text{HAuCl}_4$  所增加的表面能，這些位於表面的晶格缺陷會逐漸的聚集，最後造成整體結構的破裂。

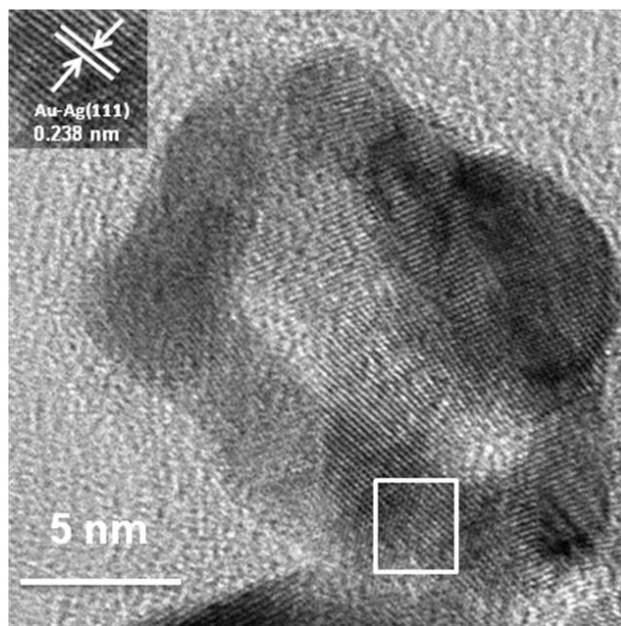


Fig. 4-33 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 1:1.

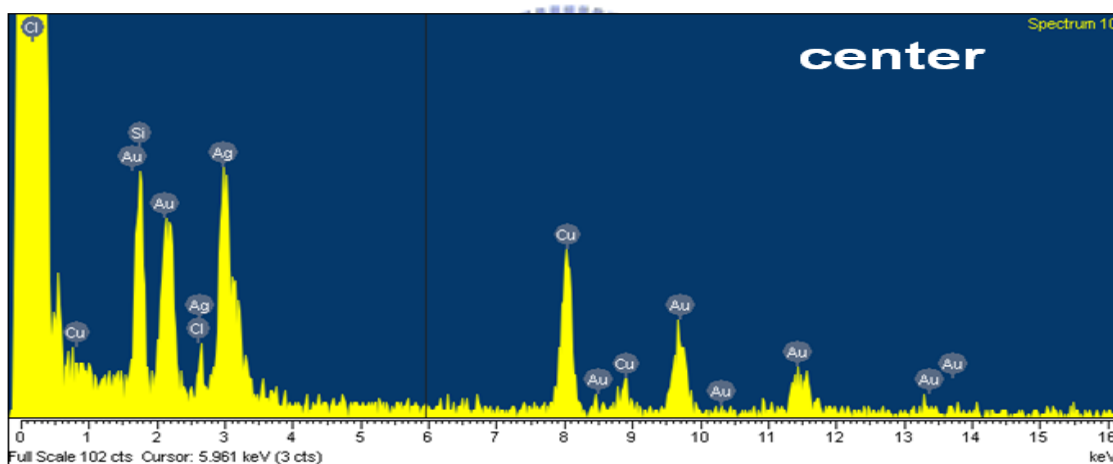


Fig. 4-34 HRTEM/EDX results (inner part) of hollow Ag-Au nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 1:1.

Table 4-30 HRTEM/EDX results (inner part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 1:1.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	34.28	48.79
Au L	65.72	51.21

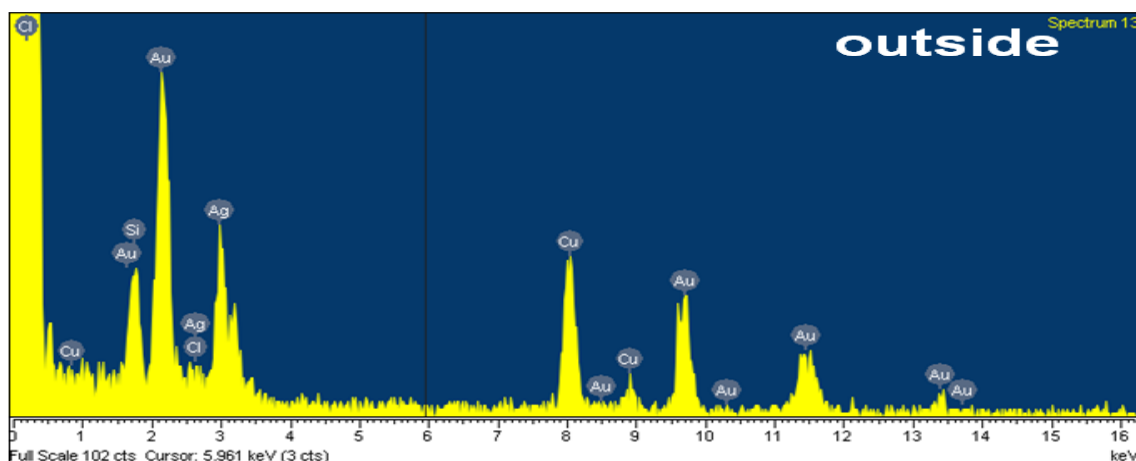


Fig. 4-35 HRTEM/EDX results (outer part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 1:1.

Table 4-31 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 1:1.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	33.90	48.37
Au L	66.10	51.63

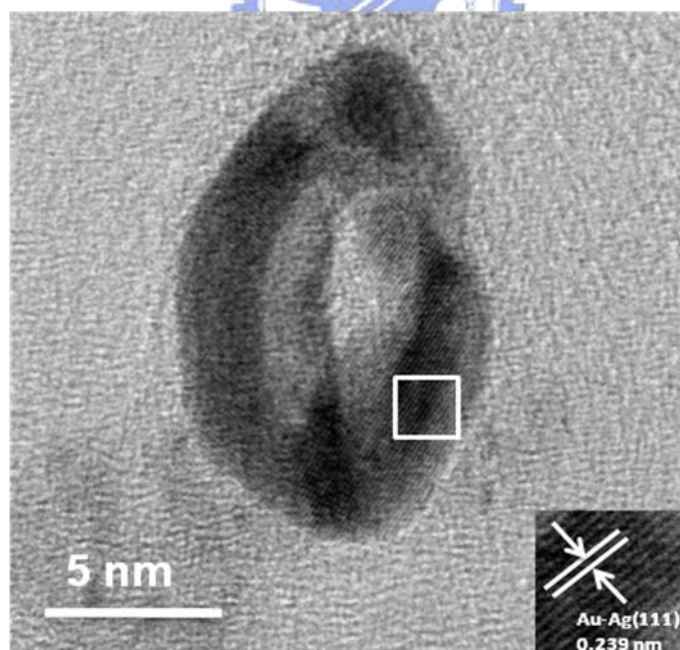


Fig. 4-36 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 2:1.

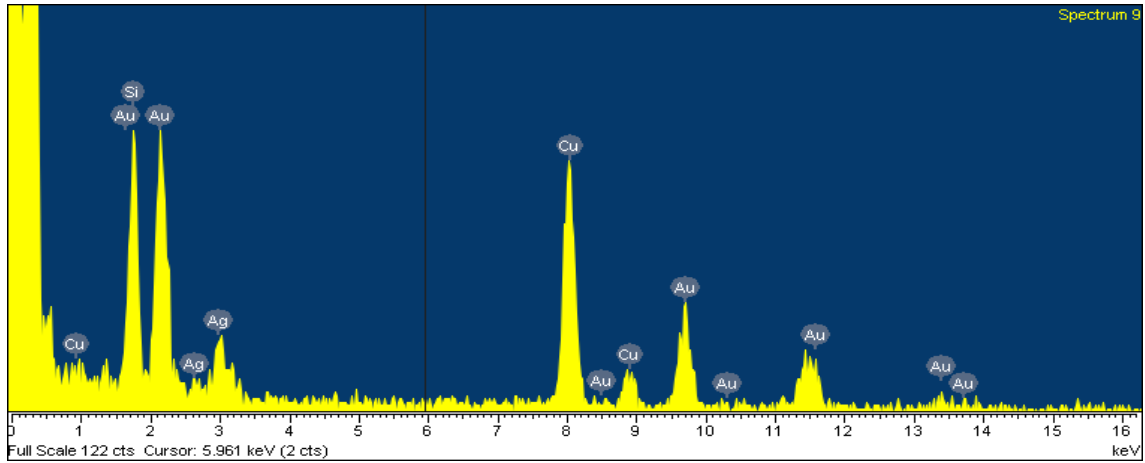


Fig. 4-37 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 2:1.

Table 4-32 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 2:1.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	21.40	33.21
Au L	78.60	66.79

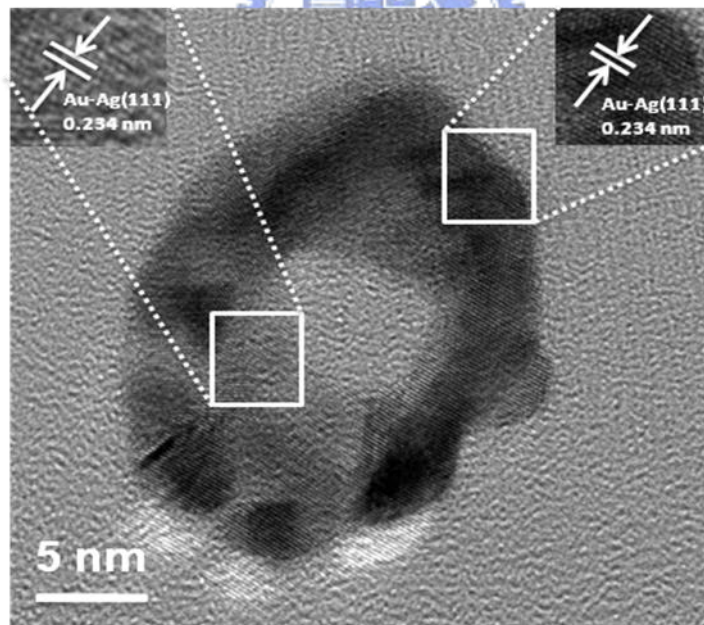


Fig. 4-38 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1.

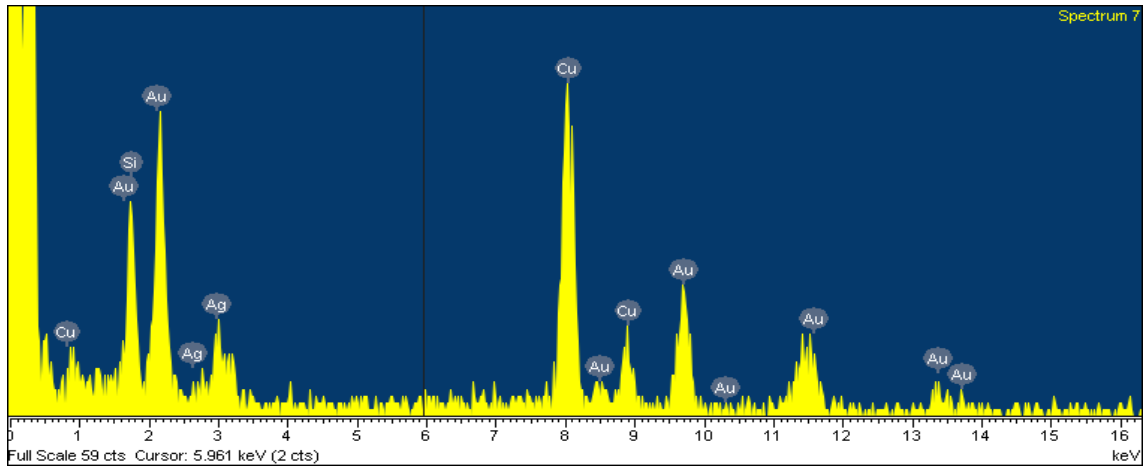


Fig. 4-39 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1.

Table 4-33 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	14.45	23.55
Au L	85.55	76.45

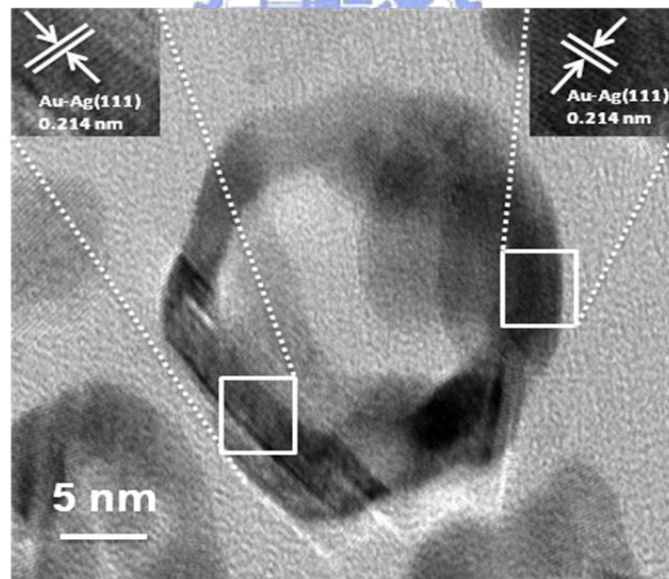


Fig. 4-40 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1.

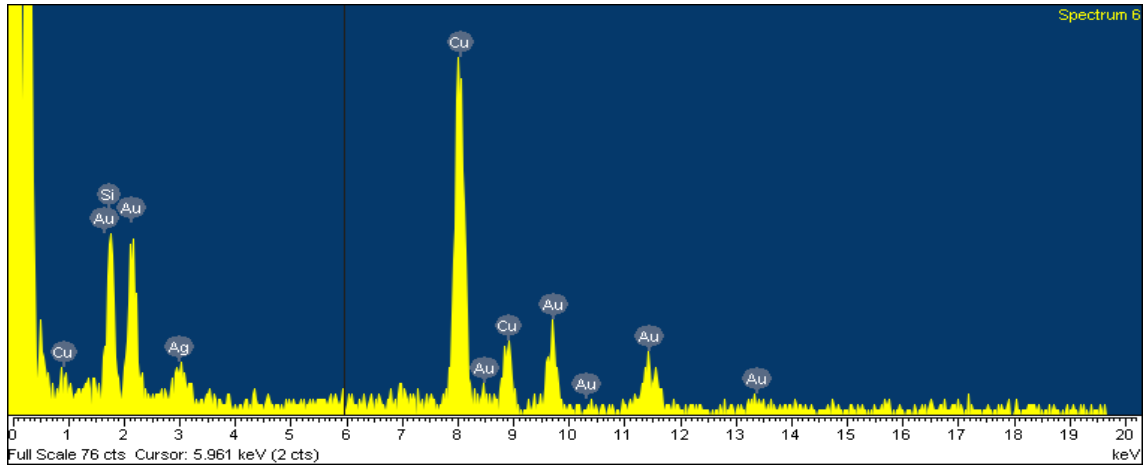


Fig. 4-41 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1.

Table 4-34 HRTEM/EDX results of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 3:1.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	16.40	26.35
Au L	83.60	73.65

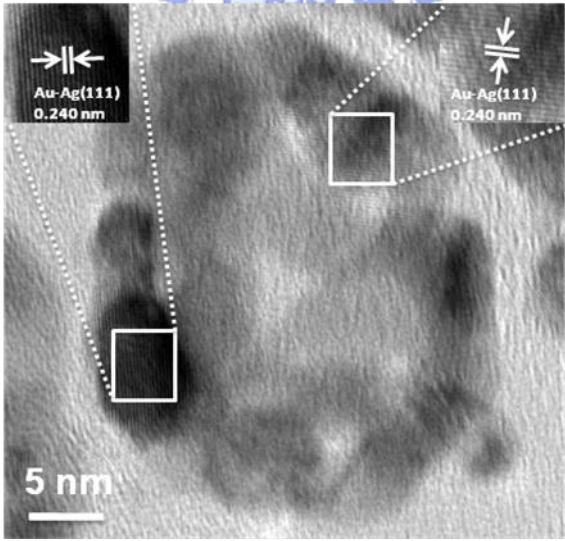


Fig. 4-42 HRTEM images of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 4:1.



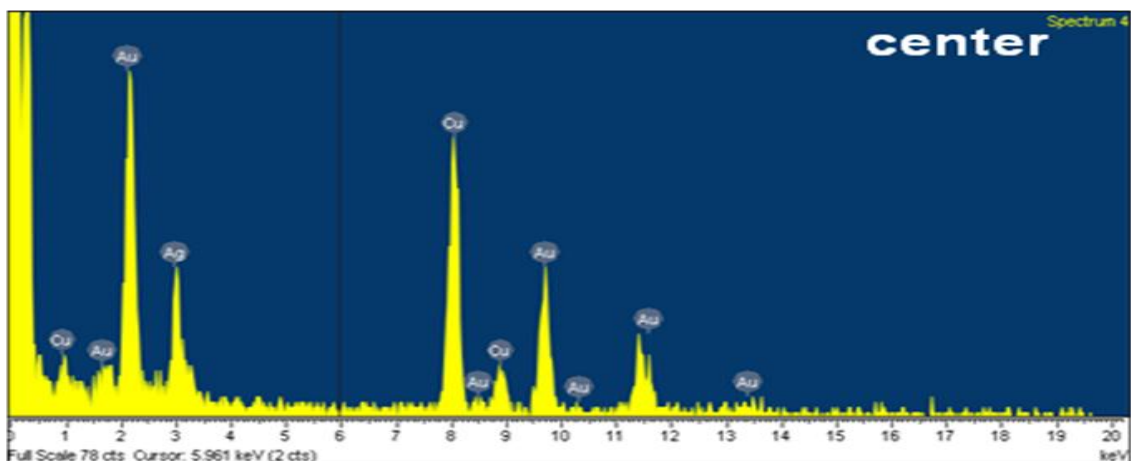


Fig. 4-43 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 4:1.

Table 4-35 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 4:1.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	26.87	40.14
Au L	73.13	59.86

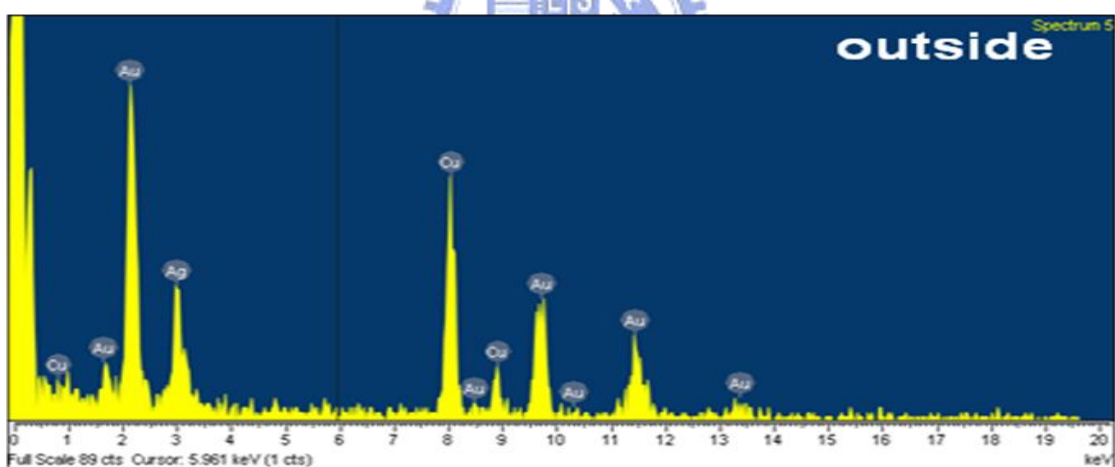


Fig. 4-44 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 4:1.

Table 4-36 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Au is 4:1.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	27.33	40.71
Au L	72.67	59.29

## XRD 分析

經由 HRTEM 分析，合成所得確為特殊中空(甜甜圈)結構 Ag-Au 奈米粒子。其 XRD 圖譜如 Fig. 4-45 所示，進一步比對 JCPDS 確認為 Ag/Au(111)、(200)、(220)、(311)四個繞射峰，其尺寸估算如 Table 4-37 所示。

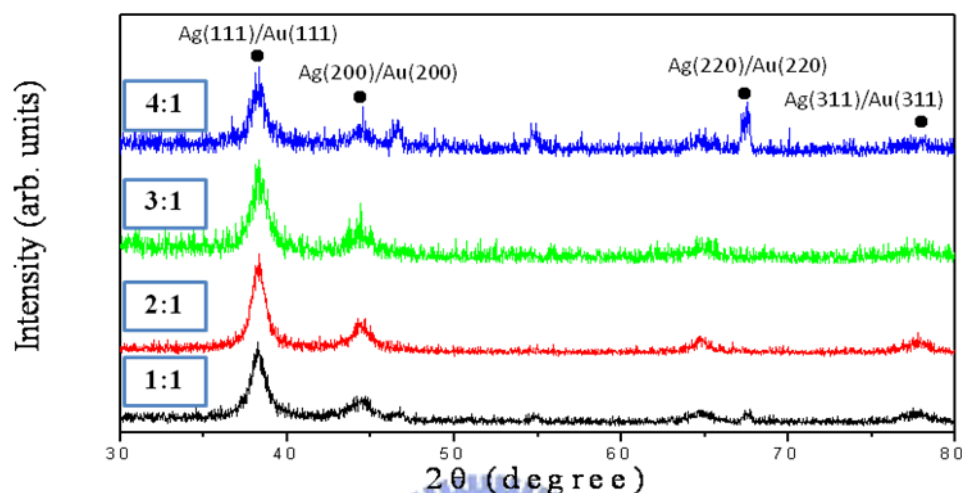


Fig. 4-45 X-ray diffraction of hollow Ag-Au alloyed nanoparticles.

Table 4-37 The XRD fitting result of hollow Ag-Au nanoparticles with different atomic ratio.

Composition	Ag:Au=1:1	Ag:Au=2:1	Ag:Au=3:1	Ag:Au=4:1
FWHM(111)	1.26	1.05	1.29	2.27
Estimated size / nm	6.62	8.00	6.50	3.69

### 4-4-2 光學特性分析

#### Ag 奈米粒子生長之 Ex-situ UV 分析

Ag 奈米粒子前驅物溶液配製完成後，利用 UV-Vis 吸收光譜觀察發現，一開始前驅物溶液並沒有吸收峰，但在加入還原劑(NaBH<sub>4</sub>)之後，開始在 400 nm 處產生一個吸收峰，此吸收峰即為 Ag 奈米粒子吸收峰，與文獻符合，此即為表面電漿共振(SPR)吸收，此吸收峰與溶劑與金屬奈米粒子的介電常數直接相關。隨著反應時間的變化，我們可以發現在 400 nm~600 nm 產生另一個較寬廣吸收峰，溶液顏色也從橘色變成墨綠色，而隨著持溫時間越長，吸收峰產生紅位移現象，逐漸靠近 400 nm，更進一步增加持溫時間，Ag 奈米粒子吸收係數開始下降，推測可能發生粒子團聚所導致。

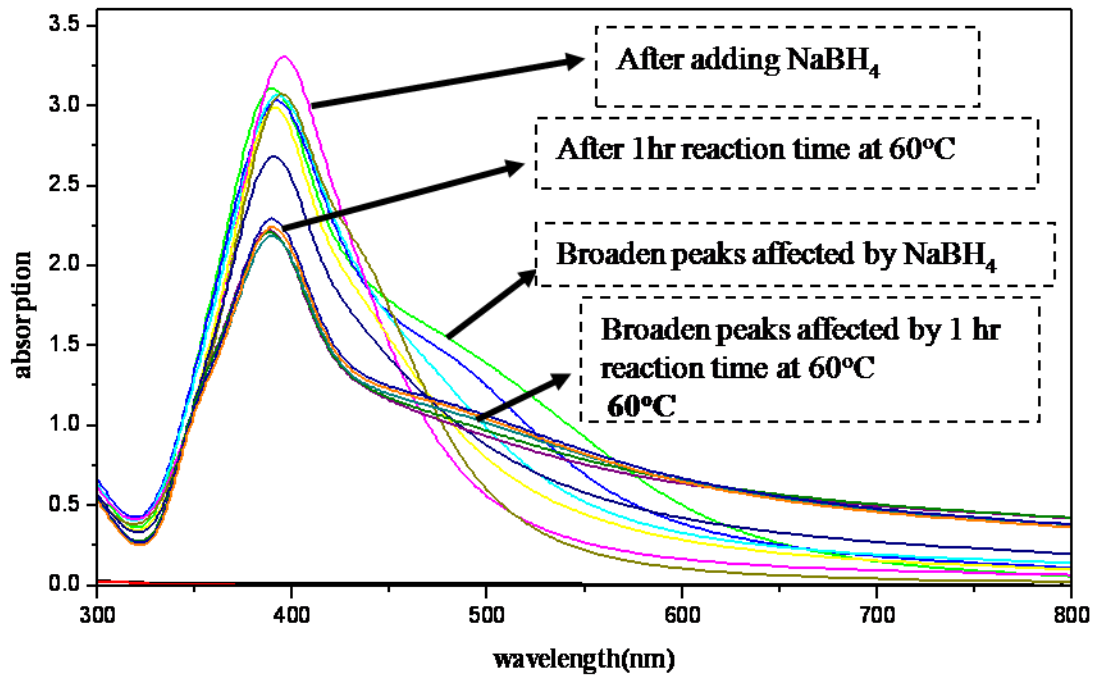


Fig. 4-46 Ex-situ UV-Vis absorption spectra of Ag nanoparticles with 1hr reaction time at 60°C .

從 Ex-situ UV 光譜(Fig. 4-46)可以得知，加入還原劑  $\text{NaBH}_4$  後 1 小時，吸收峰強度(粒子濃度)由最初的 3.3 下降至 2.5，顯示 Ag 奈米粒子可能發生團聚的現象，因而造成粒子濃度的下降。文獻中曾提及可藉由(1)溫度(2)PH 值(3)還原劑的濃度(4)加入包覆劑的量，可以用來控制形貌、尺寸大小、或是「團聚」的程度，而其中，又以調整還原劑的濃度以及包覆劑的量為有效參數。本研究曾分別配製相同濃度但不同劑量之包覆劑(PVP)包括(a)30 倍(b)20 倍(c)10 倍於前趨物重量，以及不同還原劑濃度之後，發現當還原劑的濃度越低，以及包覆劑含量越少時，越能均勻的控制 Ag 奈米粒子之尺寸。主要原因就是加入的還原劑( $\text{NaBH}_4$ )是屬於動力學控制的機制，然而，由於熱力學控制的機制較能均勻地控制奈米粒子的成長，所以我們藉由減少還原劑的濃度、或是加入量，將整個反應導向熱力學控制的機制，藉以控制奈米粒子的尺寸。此外，文獻曾提及，若減少還原劑的量，則應該將反應的時間拉長，而由 UV-Vis 吸收光譜的分析可以發現，隨著反應時間增加，Ag 奈米粒子的尺寸亦隨之增加。

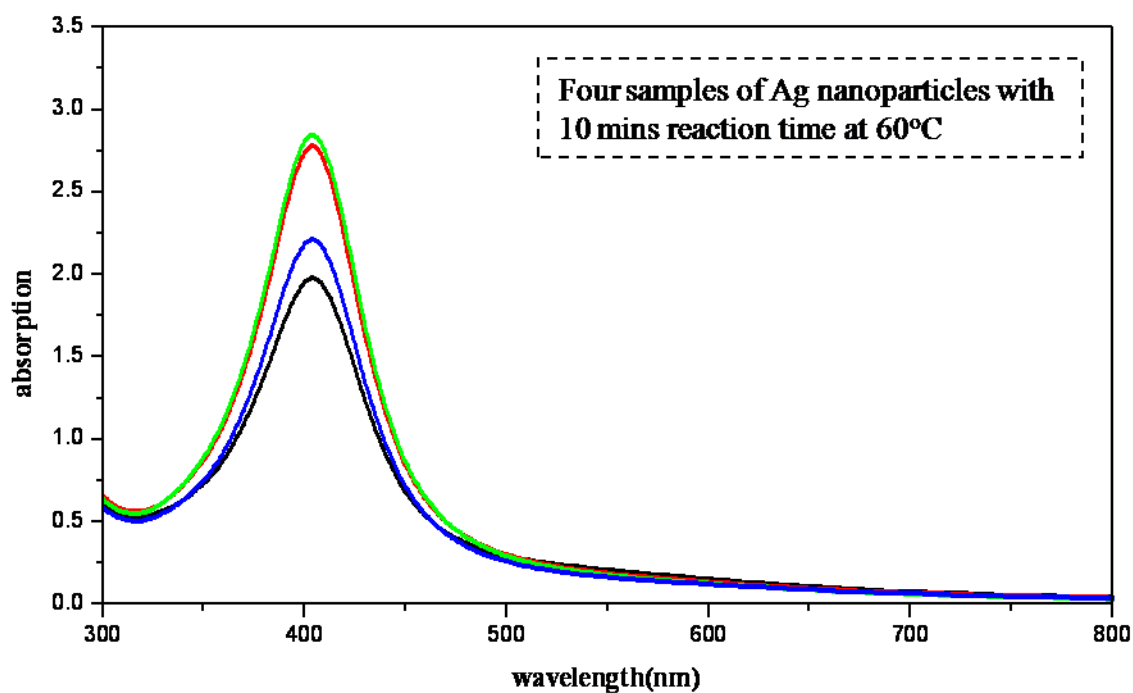


Fig. 4-47 UV-Vis absorption spectra of Ag nanoparticles with 10 min reaction time at 60°C .

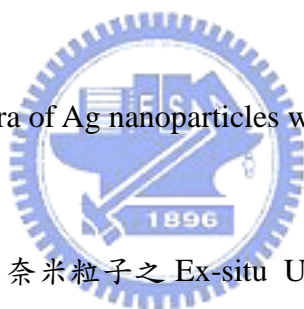


Fig. 4-48 為實驗所合成 Ag 奈米粒子之 Ex-situ UV-Vis 吸收光譜樣品，1 號樣品是 Ag 奈米粒子的前驅物，在 3 號樣品開始加入  $\text{NaBH}_4$ ，一直到 5 號樣品結束，之後反應持溫在 60°C，10 號樣品為持溫 10 分鐘下的產物，我們可以明顯的觀察到在 10~15 號樣品之間，顏色開始產生明顯的變化，而在 15 號樣品之後所合成出來的 Ag 奈米粒子，不論持溫時間經過多久，顏色並沒有產生明顯的變化，我們可以推測 Ag 奈米粒子在在 10~15 號樣品之間可能產生了團聚的現象，之後隨著持溫時間的增加而趨於穩定。

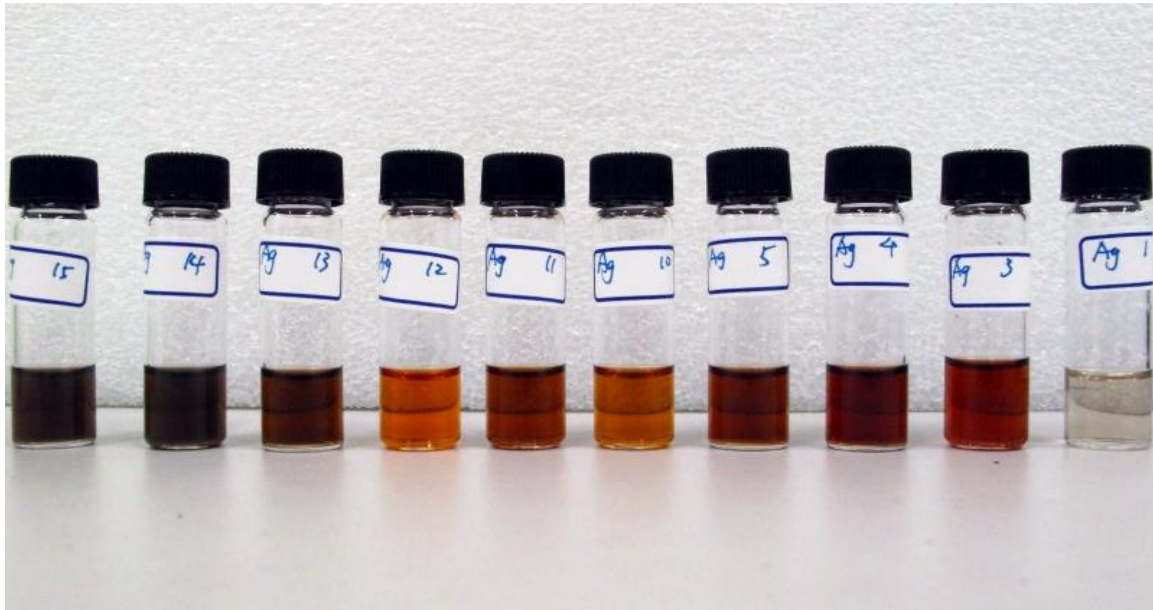


Fig. 4-48 Photographs of aqueous dispersions of Ag nanoparticles after reacted with  $\text{NaBH}_4$  (bottle No.3~5) and the colors began to change dramatically from light orange to brown (bottle No.10~15).



Fig. 4-49 Photographs of aqueous dispersions of Ag nanoparticles after 1 hr reaction time at  $60^\circ\text{C}$ , the samples have less change in color.

### 中空 Ag-Au 合金奈米粒子生長之 Ex-situ UV 分析

文獻指出 UV-Vis 吸收光譜的吸收峰隨著奈米粒子的尺寸、形狀及結構(實心或是空心)有所不同。故藉由 UV-Vis 吸收光譜的吸收峰，可以大略理解奈米粒子的尺寸及結構。從 Ex-situ 的光譜(Fig. 4-46)，在還未加入 Au 前趨物溶液時，Ag 奈米粒子吸收峰大約在 400 nm。如 Fig. 4-50 所示，當緩緩加入 Au 前趨物溶液時，在短波長部分的 Ag 吸收峰並沒有明顯的變化，都維持在 400 nm 左右，而位於長波長的吸收峰(>520 nm)則開始會有明顯的增加，造成此種現象的可能原因即是 Au 奈米粒子已經在 Ag 奈米粒子的表面

形成相當薄的 Au-Ag 合金殼層。隨著 Au 前趨物添加量的提高，表面 Au-Ag 合金殼層亦逐漸增厚，造成 Ag 吸收峰值便逐漸降低，另外出現位在 600 nm~1000 nm 之間的吸收峰，與實心 Ag、Au，Au-Ag 合金奈米粒子吸收峰差異極大，顯示出中空結構的形成。當 Au 前趨物添加量持續增加，原吸收峰呈現藍位移現象，這可能是由於表面形成之 Au-Ag 合金殼層逐漸增厚，故其吸收峰越來越接近實心 Au 奈米粒子 (520 nm)。

Fig.4-51 與 Fig.4-52 分別為持溫時間 10 min 與 60 min 初始 Ag 奈米粒子進行伽凡尼取代反應後之吸收光譜。

關於持溫時間較短的樣品(Fig.4-51)，在伽凡尼取代反應過後，當 Ag 含量相對較高時，(Ag:Au=2:1, 3:1, 4:1)，由於 Au 取代並未完全，造成殘留 Ag 奈米粒子及其 Ag-Au 合金奈米粒子，故吸收光譜接近 Ag 奈米粒子 420 nm 左右，同時值得注意的是，除了此吸收峰之外，從 600 nm 起，可以發現一個逐漸高揚之吸收峰，其最高值可能位於 1000 nm 以上，受限於儀器極限而無法觀測，但推測此極度紅位移之吸收峰為二維(2D)交聯結構所造成。反觀 Ag 含量較低之試樣(Ag:Au=1:1)，由於其呈現良好的分散性(如前 HRTEM 所示)，加上 Au 足以較完全取代 Ag，故在 UV-Vis 吸收光譜中，此樣品已經呈現 Au 奈米粒子之吸收峰(520 nm)，與另外三組樣品大為不同。

而經過長時間持溫的 Ag 奈米粒子，尺寸較大，使伽凡尼反應能進行較為完全，所合成出的中空奈米粒子分散性也較好，故 UV-Vis 吸收光譜上主要呈現中空結構的影響，亦即大幅度紅位移 (Fig.4-52)，與文獻相符合的情況，大約都位於 780 nm 左右。惟值得注意的是，目前文獻之中空結構與本研究之中空結構完全不同。另外，中空結構之吸收峰亦隨著 Ag 奈米粒子添加量增加，而呈現藍位移的現象，此一現象與核殼結構殼層成份所造成的影響有關，在第二章文獻已有介紹。

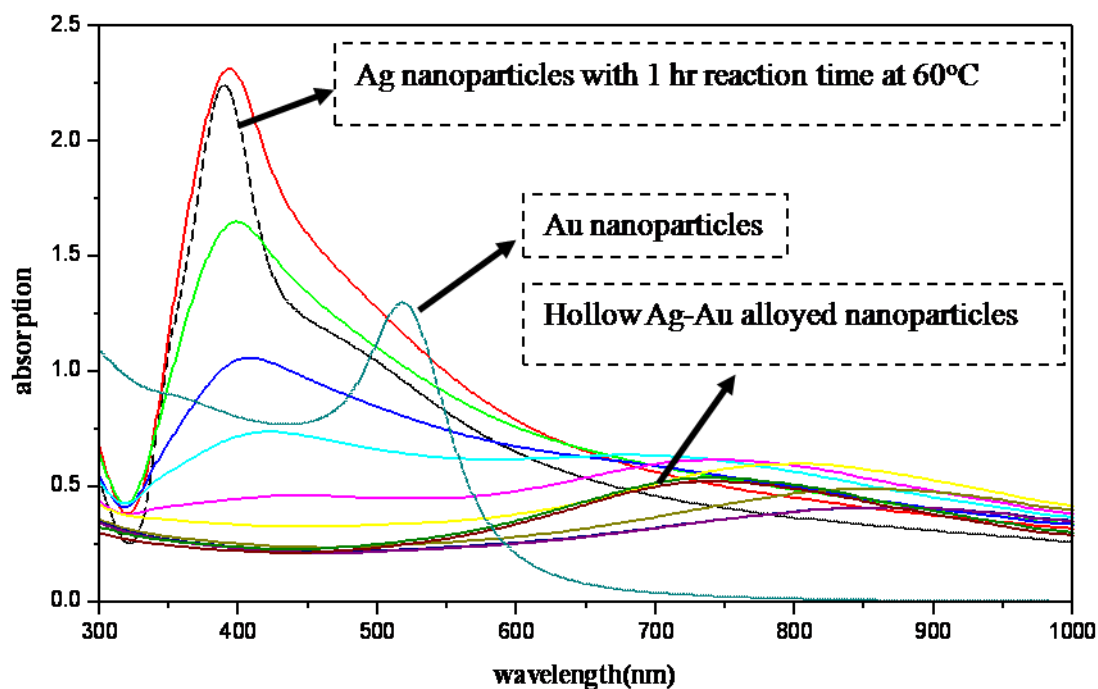


Fig. 4-50 Exsitu-UV-Vis absorption spectra of Ag NPs with 1 hr reaction time at 60°C before and after they had reacted with different volumes of 1mM HAuCl<sub>4</sub> aqueous solution . The composition of Ag : Au is 3:1 .

Fig. 4-51 UV-Vis absorption spectra of Ag NPs with 10 min reaction time at 60°C after reacted with different volumes of 1mM HAuCl<sub>4</sub> aqueous solution.

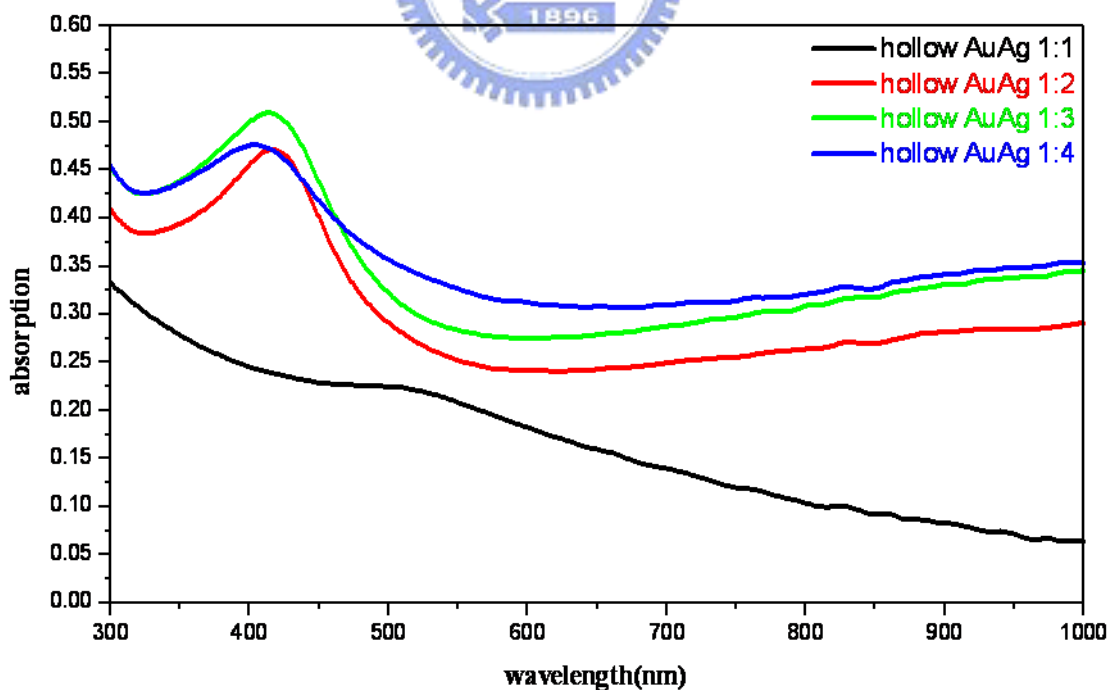


Table 4-38 The molar ratios and their SPR band positions of 10 min reaction time at 60°C hollow Ag/Au nanoparticles.

Composition	Ag:Au=1:1	Ag:Au=2:1	Ag:Au=3:1	Ag:Au=4:1
SPR / nm	512	418	413	409

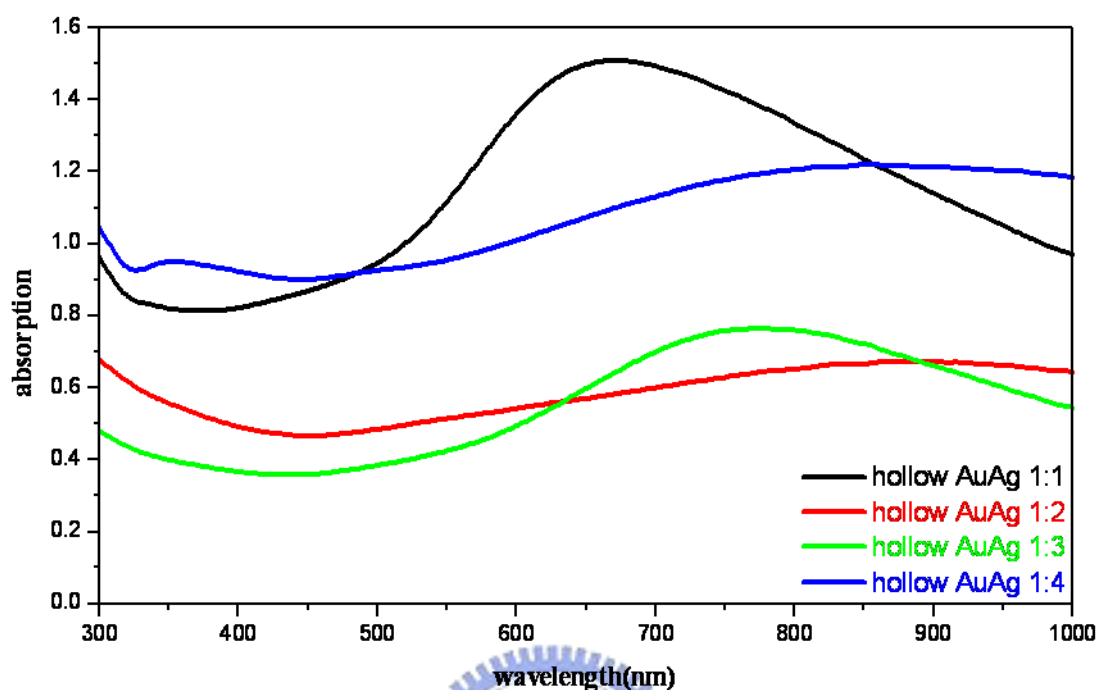


Fig. 4-52 UV-Vis absorption spectra of Ag NPs with 1 hr reaction time at 60°C after reacted with different volumes of 1mM HAuCl<sub>4</sub> aqueous solution.

Table 4-39 The molar ratios and their SPR band positions of 1 hr reaction time at 60°C hollow Ag/Au nanoparticles.

Composition	Ag:Au=1:1	Ag:Au=2:1	Ag:Au=3:1	Ag:Au=4:1
SPR / nm	665	882	892	774

Fig. 4-53 為所合成之中空 Ag-Au 奈米粒子之 Ex-situ UV-Vis 吸收光譜樣品。在加入 Au 前趨物後等時間間隔取出樣品做測量，可以發現隨著 Au 前趨物添加量的增加，樣品顏色開始由深褐色變為深藍色，40 號樣品為反應完成時，Ag:Au=3:1 恰好可以合成中空結構之 Ag-Au 奈米粒子，待冷卻到室溫時，再取出 46 號樣品，發現顏色和持溫在 60°C 的樣品並沒有太大的差異，在 UV-Vis 光譜上也十分相近，沒有產生位移的現象。隨後加入 NH<sub>4</sub>OH，並取出 47 號樣品，發現顏色從深藍色轉為藍綠色，推測是由於加入之 NH<sub>4</sub>OH 將溶液中 AgCl 固體轉化成 Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的錯離子所造成之影響，UV-Vis 光譜上也產生了些許藍位移。接著將樣品放置於室溫，等一段時間後再取出為 55 號樣品，發現此時所取出的樣品顏色及 UV-Vis 光譜上和 47 號樣品相較並沒有明顯差異，推測樣品已經到達穩定的狀態，不再產生變化。有關中空 Ag-Au 合金奈米粒子的 UV-Vis 吸收光譜



模擬，請參見第六章 Fig. 5-10、Fig. 5-19，可以發現與合成所得之中空 Ag-Au 合金奈米粒子之 UV-Vis 吸收光譜十分相近。

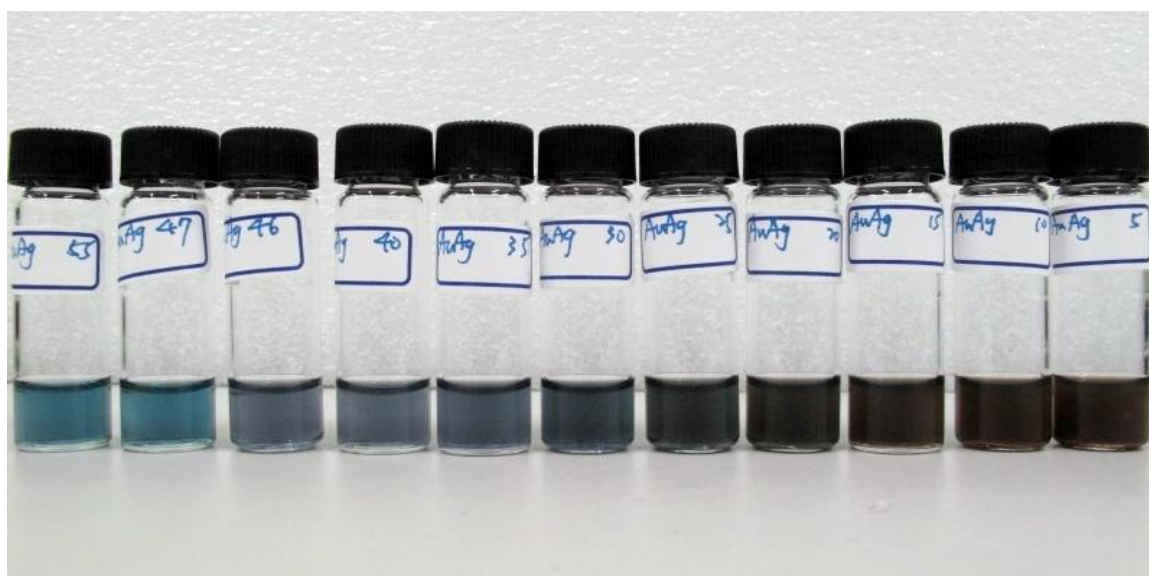


Fig. 4-53 Photographs of aqueous dispersions of hollow Ag-Au nanoparticles after they have been reacted with increasing volumes of  $\text{HAuCl}_4$  and the colors began to change dramatically from brown to dark blue (bottle No.5~46). After adding  $\text{NH}_4\text{OH}$ , the color began to change from dark blue to light blue.

## 4-5 中空 Ag-Pt 合金奈米粒子

### 4-5-1 結構特性分析

隨著中空結構的材料發展，中空 Ag-Pt 合金奈米粒子也緊隨在中空 Ag-Au 合金奈米粒子之後被科學家廣泛的研究。文獻中曾提出在  $\text{AgNO}_3$  以及  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  的溶液中，以化學還原法的方式反應，並且再以 microemulsion 的方式加入聯胺，所得之實心 Ag-Pt 奈米粒子會發現有藍位移的現象。近幾年來，隨著中空粒子的發展，我們知道形成中空結構對於表面電漿共振的吸收有很大的影響，相較於 Au、Ag 奈米粒子，Pt 奈米粒子的研究相對較少，主要是由於在 UV-Vis 吸收光譜中，Pt 奈米粒子呈現較不容易觀察到的黑色以及無明顯吸收峰。Xia 在 2005 發表有關中空 Ag-Pt 合金奈米粒子的文章，藉由  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$  與先前所合成的方型 Ag 奈米粒子進行取代反應，但是 Pt 並不易與 Ag 形成合金形態，而是各自獨立並且各自團聚，所以造成 Pt 含量較低。而 Gao 在 2007 年合成出表面 Pt 含量較高的中空 Ag-Pt 合金奈米粒子，並且具有特殊的光學性質。另外文獻中曾提到，

當加入之  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  量不斷增加時，光譜吸收峰會逐漸消失。而在我們所合成的中空 Ag-Pt 合金奈米粒子中，所具有的光學特性與文獻相仿，顯示所合成產物並非是一般固態的合金形式或是核殼的結構，而是形成中空 Ag-Pt 結構奈米粒子。

## TEM 分析

在實驗中，製備各種不同比例之中空 Ag-Pt 合金奈米粒子，此系列試片皆使用大尺寸初始 Ag 奈米粒子(60 min)，藉由 HRTEM 觀察(Fig. 54, 57, 60)可以發現所有比例之樣品(Ag:Pt=2:1, Ag:Pt=4:1, Ag:Pt=8:1)均具有中空結構的形貌，表面孔洞明顯。相較於 Ag-Au 系統(大尺寸初始 Ag 奈米粒子)，由於一個 Pt 離子可以取代四個 Ag 原子，在取代反應上較 Ag-Au 更為快速，推測為此較完全中空結構之成因。然而值得一提的是，與文獻資料相較，目前所合成之樣品，在尺寸及形貌上都有很大的不同，且在尺寸上已經能將其控制在 20 nm 左右，在形貌上則是具有完美的多孔洞結構。

對於 Ag:Pt=8:1 之試樣來說，其 Pt 離子含量尚不足以完全取代 Ag 原子，從 TEM/EDX 結果顯示(Fig. 4-61, Fig. 4-62)，因為位於中心部之 Ag 含量明顯較 Pt 為高，顯示反應並沒有將大量的 Ag 奈米粒子置換出去。從 Fig. 4-60 可知，表層孔洞已不若其它成份比例來得明顯，推測此時由於 Pt 離子含量過少，無法大量置換出 Ag 原子，故表面估計仍有高含量之 Ag 原子存在。

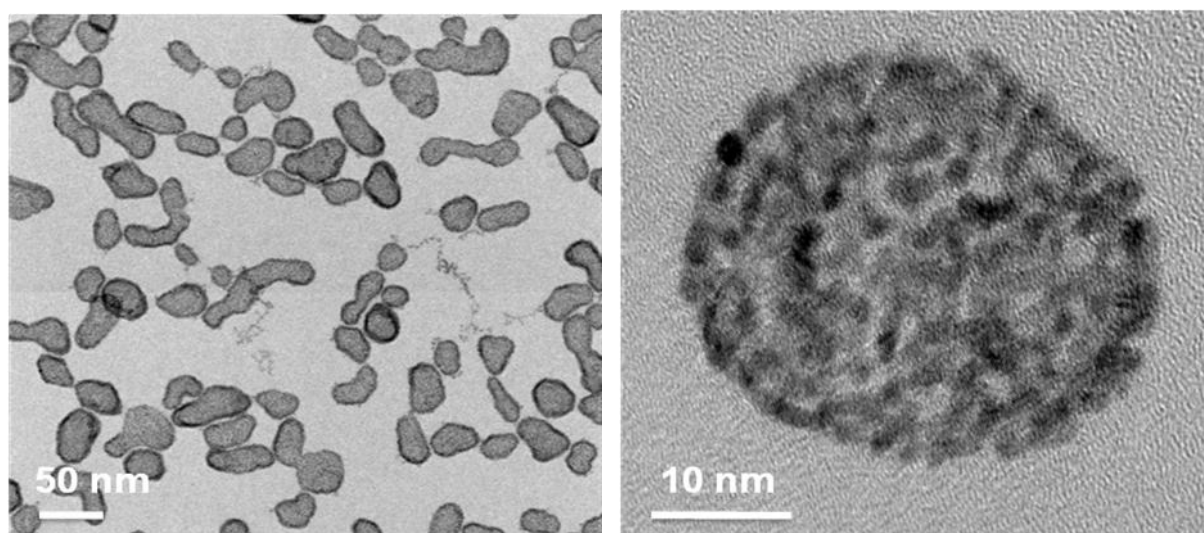


Fig. 4-54 HRTEM images of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 2:1.

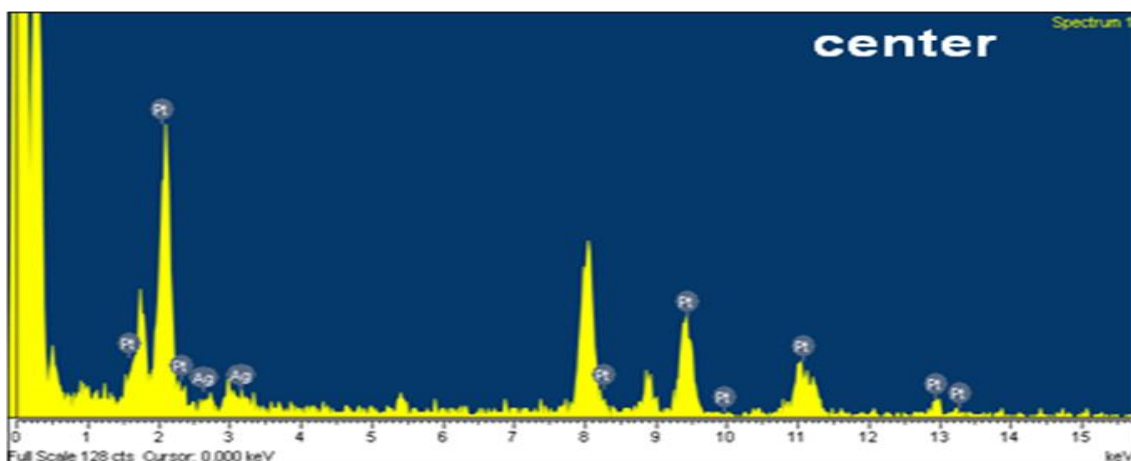


Fig. 4-55 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 2:1.

Table 4-40 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 2:1.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	10.06	16.82
Pt L	89.94	83.18

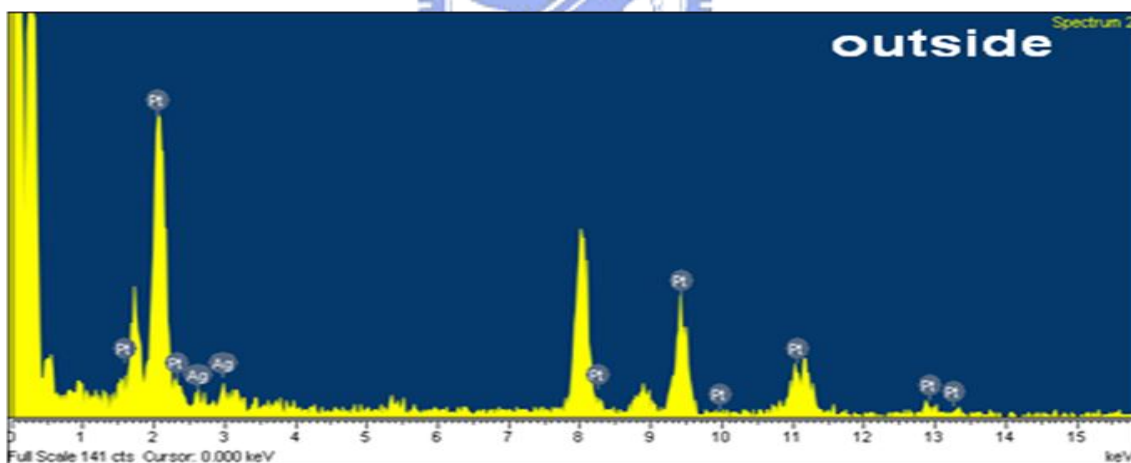


Fig. 4-56 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 2:1.

Table 4-41 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 2:1.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	4.39	7.68
Pt L	95.61	92.32

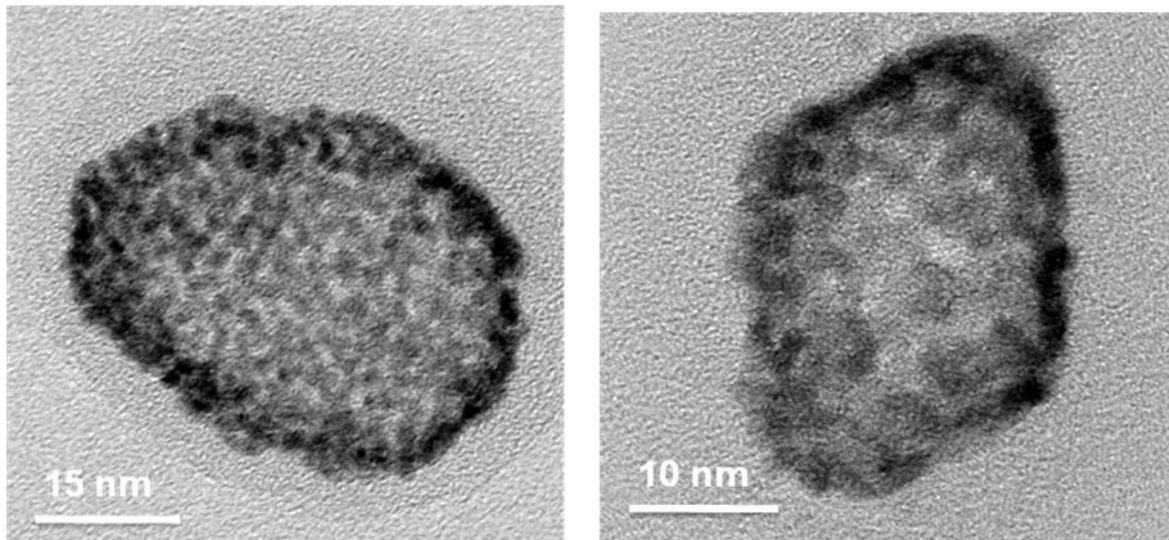


Fig. 4-57 HRTEM images of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 4:1.

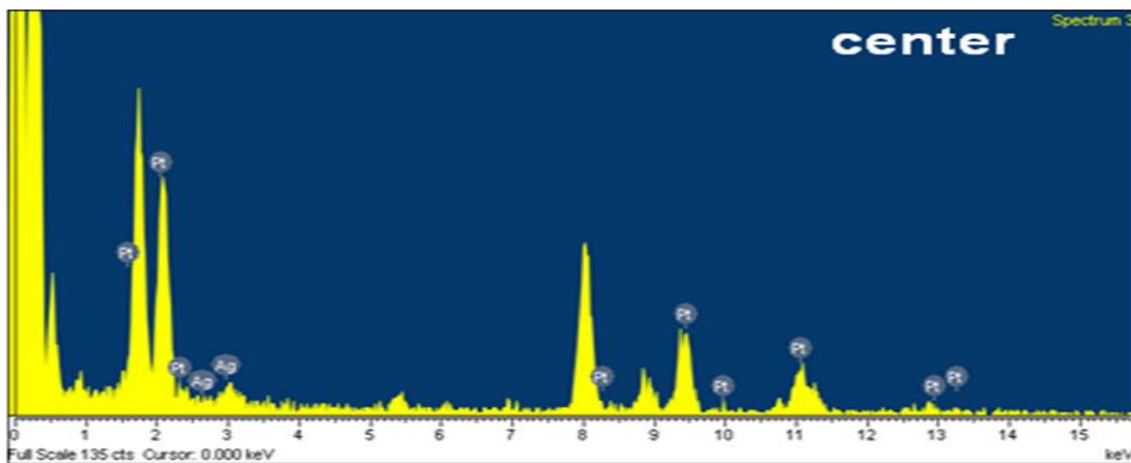


Fig. 4-58 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 4:1.

Table 4-42 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 4:1.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	7.38	12.59
Pt L	92.62	87.41

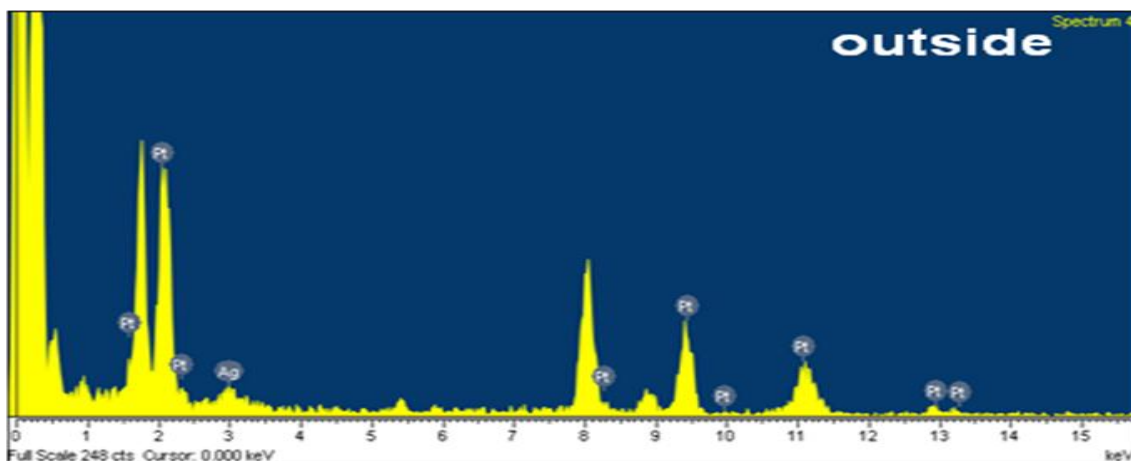


Fig. 4-59 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 4:1.

Table 4-43 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 4:1.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	5.91	10.19
Pt L	94.09	89.81

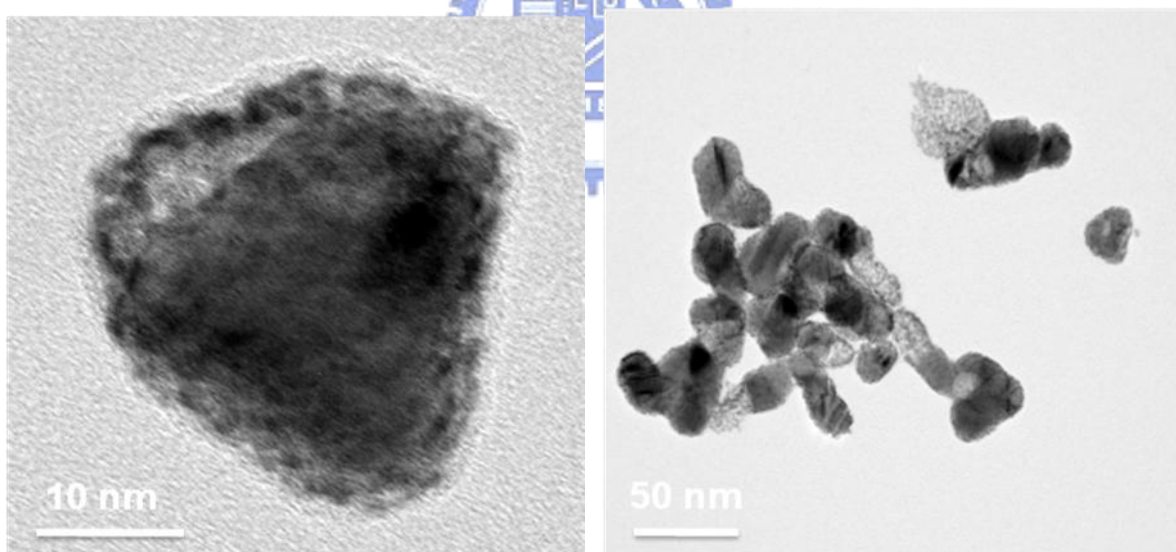


Fig. 4-60 HRTEM images of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 8:1.

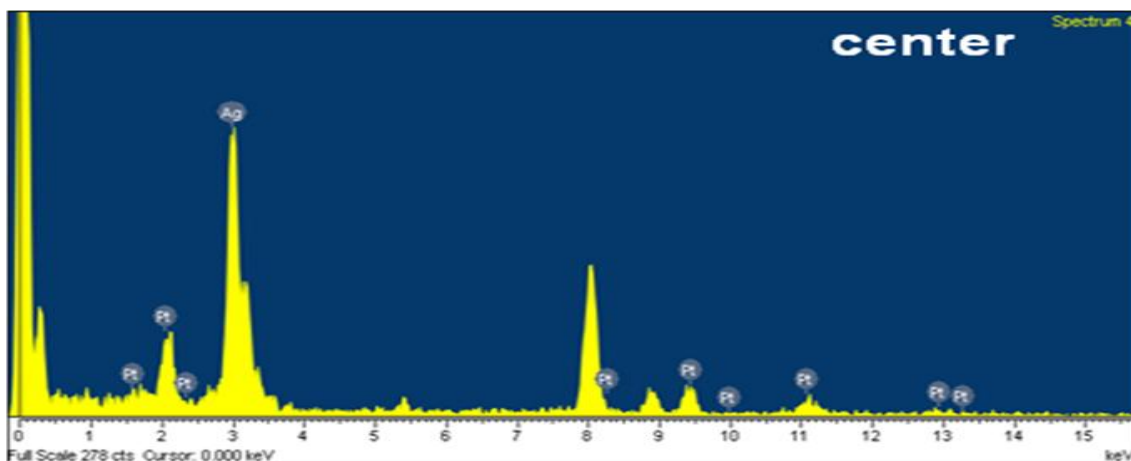


Fig. 4-61 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 8:1.

Table 4-44 HRTEM/EDX results(inner part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 8:1.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	80.52	88.20
Pt L	19.48	11.80

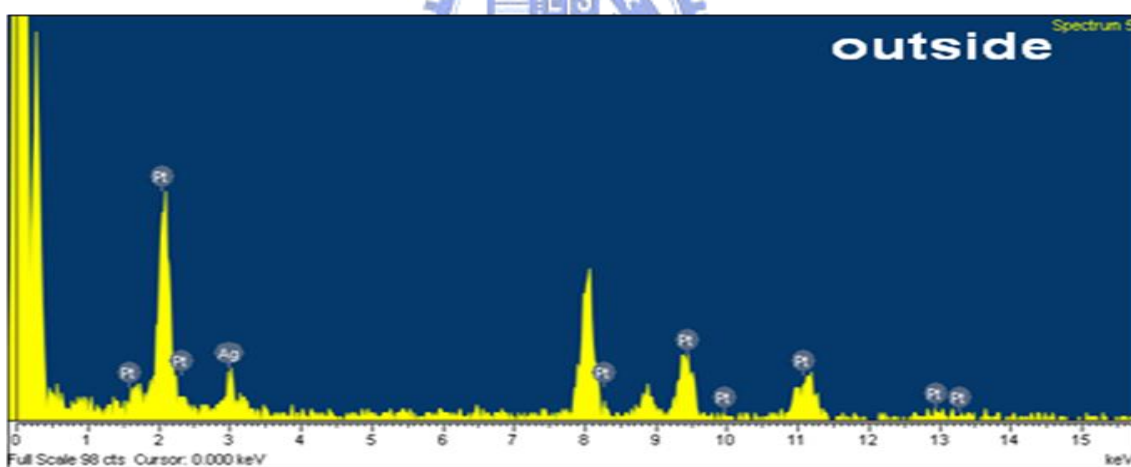


Fig. 4-62 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag/Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 8:1.

Table 4-45 HRTEM/EDX results(outer part) of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles with larger initial Ag NPs. The atomic ratio of Ag:Pt is 8:1.

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	18.14	28.61
Pt L	81.86	71.39

## XRD 分析

Fig. 4-63 與 Fig. 4-64 分別為 Ag:Pt=4:1 與 Ag:Pt=8:1 之 XRD 繞射分析。比對 JCPDS 幾乎僅能看到 Ag (111)、(200)、(220)、(311) 四個繞射峰，幾乎無法觀測到 Pt 繞射峰，如果由 Ag(111) 之 FWHM 估算所得奈米粒子的大小分別約為 12 nm 與 20 nm。從 TEM/EDX 結果可知，無論 Ag:Pt=4:1 與 Ag:Pt=8:1 都可以發現 Pt 確實存在於空心粒子之內，但從 XRD 卻無法獲得相對應之 Pt 強度，在此大膽推測二種可能性，一為 Pt 均勻覆蓋於 Ag 奈米粒子之上，由於厚度過薄，導致 XRD 過分寬廣，而無法顯現。另一可能性則為 Pt 原子進入 Ag 晶格，由於 Pt 原子半徑與 Ag 原子半徑相仿 (Pt: 0.138 nm, Ag: 0.144 nm)，故形成 Pt-Ag 固溶體，卻仍以 Ag 結構為主體。(註: Pt 為 HCP 結構，而 Ag 為 FCC 結構)，然此部份仍需更進一步的檢測。

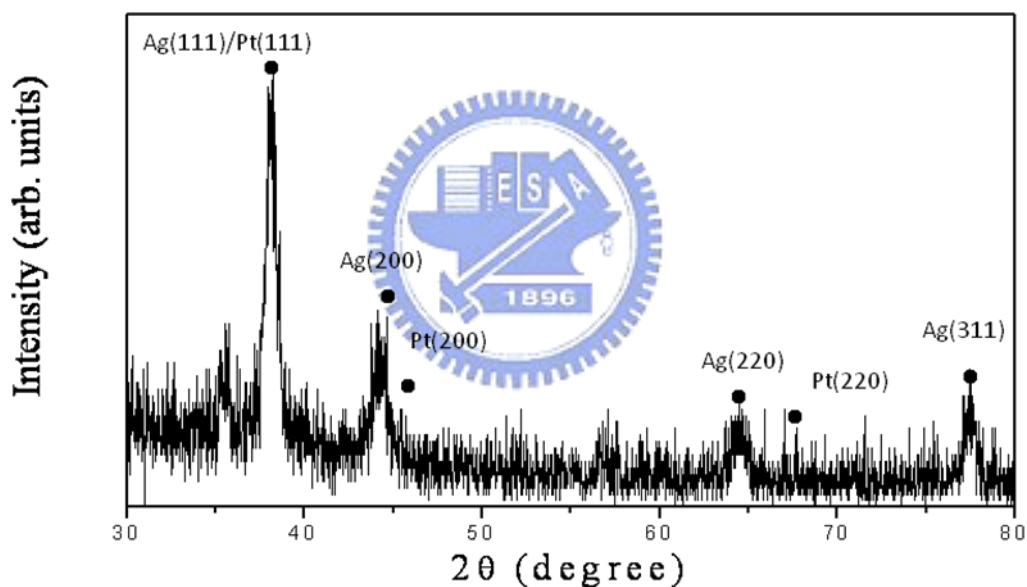


Fig. 4-63 X-ray diffraction of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles.

Table 4-46 The XRD fitting result of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles.

Composition	Ag:Pt=4:1
FWHM	0.72
Estimated size / nm	11.60

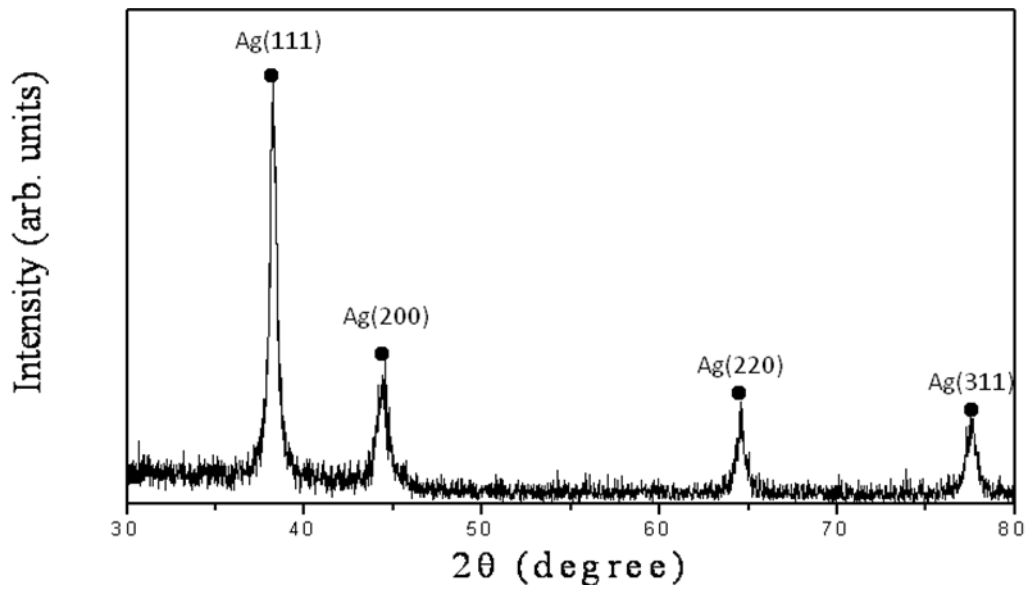


Fig.4-64 X-ray diffraction of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles.

Table 4-47 The XRD fitting result of hollow Ag-Pt alloyed nanoparticles .

Composition	Ag:Pt=8:1
FWHM(111)	0.48
Estimated size / nm	17.46

#### 4-5-2 光學特性分析

中空 Ag-Pt 合金奈米粒子之 Ex-situ UV 分析



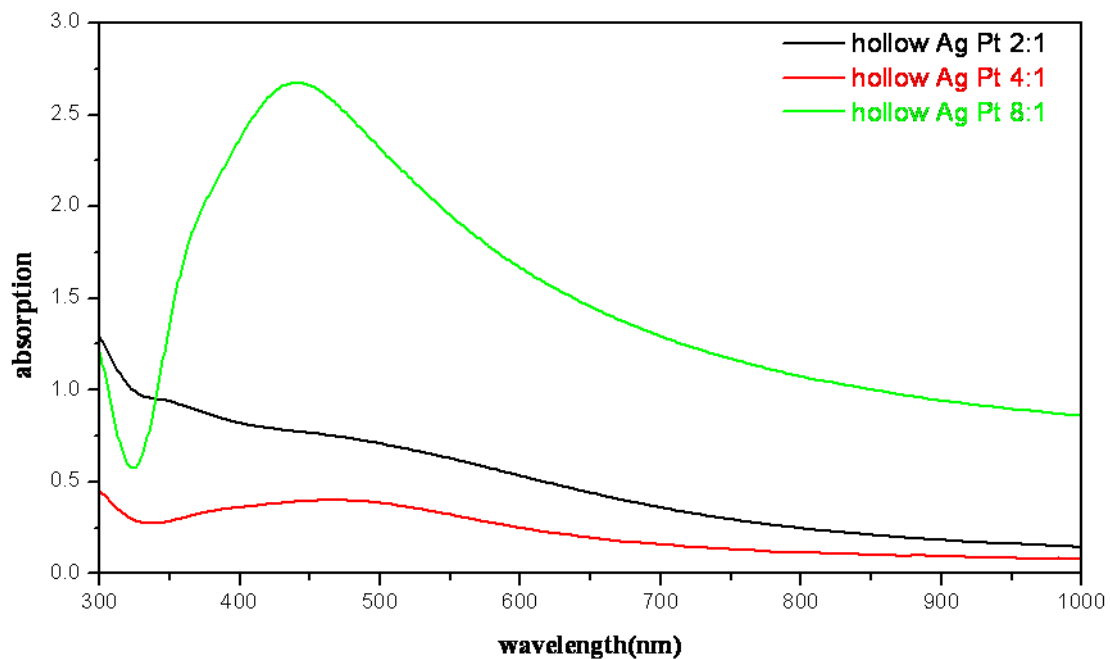


Fig. 4-65 UV-Vis absorption spectra of Ag NPs (1hr reaction time) reacted with different volumes of 1mM  $H_2PtCl_6$  aqueous solution.

Fig. 4-67 為實驗所合成的中空 Ag-Pt 奈米粒子之 Ex-situ UV-Vis 吸收光譜樣品，在加入 Pt 前趨物後等時間間隔取出樣品進行測量，發現隨著 Pt 前趨物添加量的增加，樣品的顏色開始由深褐色變為淡褐色，在 31 號樣品的時候反應完成，Ag:Pt=4:1 恰好可以合成中空結構的中空 Ag-Pt 奈米粒子，等到冷卻到室溫時，再取出 32 號樣品，發現顏色和持溫在  $60^\circ C$  的樣品並沒有太大的差異，在 UV-Vis 光譜上也十分相近，沒有產生位移的現象。隨後加入  $NH_4OH$ ，並取出 35 號樣品，發現顏色從淡褐色轉為淡黃色，推測是由於所加入的  $NH_4OH$  將溶液中的  $AgCl$  轉化成  $Ag(NH_3)_2$  的錯離子所造成的影響，UV-Vis 光譜上也產生了些許藍位移。

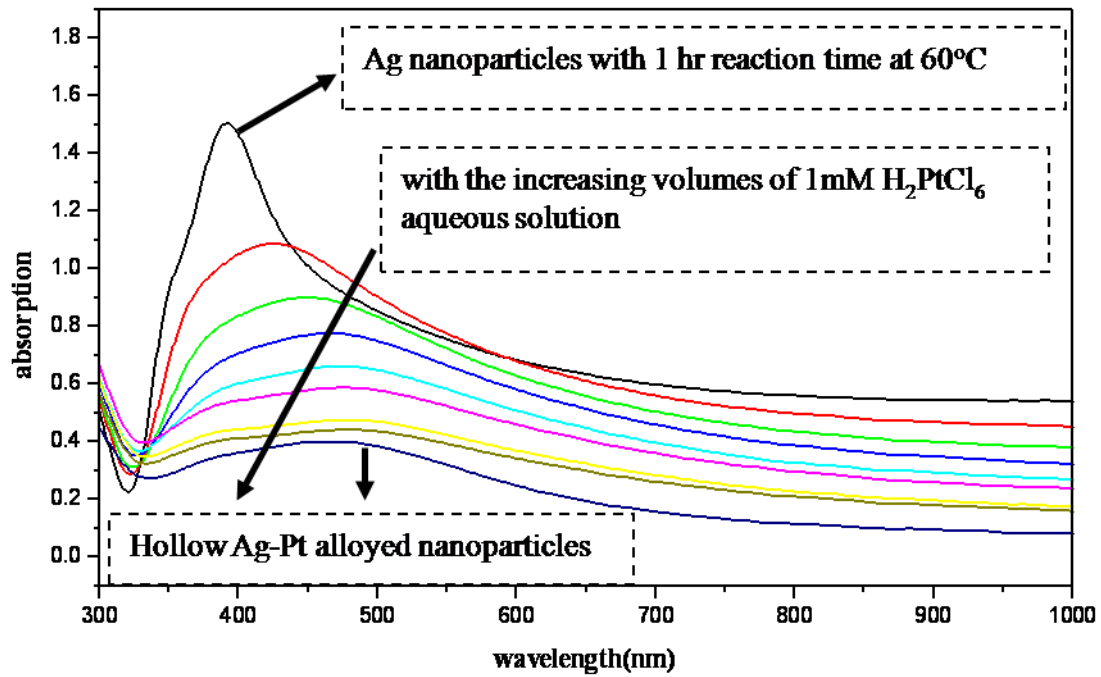


Fig. 4-66 Exsitu UV-Vis absorption spectra of Ag NPs (1hr reaction time) reacted with different volumes of 1mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> aqueous solution.

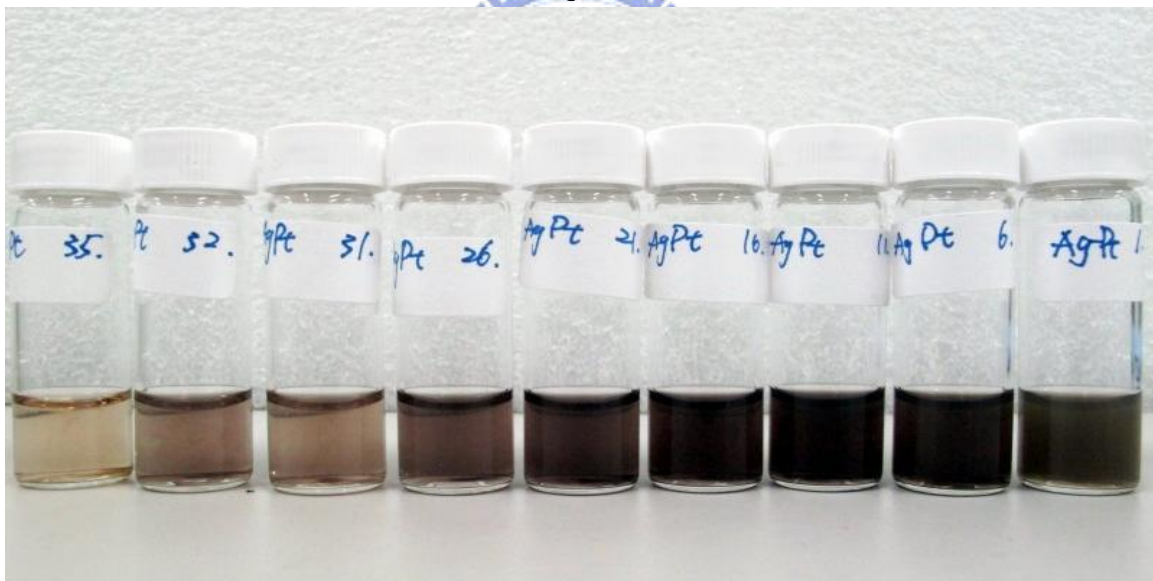


Fig. 4-67 Photographs of aqueous dispersions of hollow Ag-Pt nanoparticles after they have been reacted with increasing volumes of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> and the colors changed dramatically from dark brown to light brown (bottle No.1~31). After adding of NH<sub>4</sub>OH, the color changed from light brown to light yellow.

## 第五章 奈米粒子之 UV-Vis 光譜模擬

### 5-1 理論推導

固體的金屬奈米粒子因為有著廣泛且實用的性質以及光學特性，所以被科學家們廣泛的研究，從理論的角度來看，金屬奈米粒子的能階介於原子和塊材之間，並且在奈米尺度下有著介觀性質的獨特性(介觀:介於微觀尺度和巨觀尺度之間的性質)，一般來說，最為大家所熟知的，應該就是奈米粒子本身的電漿子共振和整體導電電子的震盪有著很大的相關性，進而能顯現出獨特的光學性質，舉例來說固態的 Au 奈米粒子會在 520 nm 產生強烈的吸收峰、Ag 奈米粒子在 390 nm 會產生共振，這些電漿子的共振對於奈米粒子界面的化學環境相當的敏感；而表面激發拉曼散射(SPR)和表面二次簡諧震盪也和表面電漿子的震盪有很大的相關。

最近，大量的固態奈米金屬粒子分別被合成，比較新的一些合成方法，使的奈米粒子的尺寸分布較為均勻並且較以往的小，也因此改善了其光學性質；傳統的光學性質研究包括光學吸收或散射、非線性光學性質、可發出螢光、結構以及共振的性質等，這些性質都已經被廣泛的研究，而研究獨立系統並且單一種奈米粒子的優點，便是它們能避免因為尺寸分部不均、形狀或是結構缺陷所產生的粒子間介面所造成的影響。

有關於球形粒子的光散射理論最先提出的是由 G.Mie，一個粒子(假設其半徑為  $R$ ) 必須遠小於光的波長  $\lambda$ (或是  $2\pi R \ll \lambda$ )，而其吸收截面則是隨  $R^3$  變化。然而對於十分小的粒子而言，吸收的重要性是遠大於散射的，所以檢測吸收的方法必須更加敏銳，而若是粒子的大小和光的波長相當的時候，散射的重要性便遠大於吸收；舉例來說，半徑在 50 nm 以下的球形 Au 奈米粒子，在水溶液中的吸收現象就遠比散射來的重要。

當光照射到某一物體表面時，有可能產生反射、吸收、或穿透的情況。因此我們常用吸收率  $A$ 、反射率  $R$  和穿透率  $T$ ，來表示他們之間的關係

$$A+R+T=1 \quad (5-1)$$

而吸收(extinction)就能表示成奈米粒子對光的散射(scattering)以及對光的吸收(absorption)的和。固體在物質中傳播時會依循比爾定律(Beer's law)，造成強度遵循指數衰減，當光在物質中傳播  $d$  距離後，光強度便衰減為

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (5-2)$$

式中  $\alpha$  稱為吸收係數，表示光在固體中傳播距離，而當  $d = 1/\alpha$  時，我們可發現光衰減為原來的  $1/e$ ，若以  $\omega$  為角頻率的單色平面電磁波場  $E_r$ (或  $H_r$ )的關係式可以表示為

$$\mathbf{E} = E_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t) = E_0 \exp(i\vec{k}_r \cdot \vec{r} - i\omega t) \exp(-\vec{k}_i \cdot \vec{r}) \quad (5-3)$$

而光在介質中的傳播，可以用一個包含實部和虛部的複數波動向量來描述

$$\vec{k} = \vec{k}_r + i\vec{k}_i \quad (5-4)$$

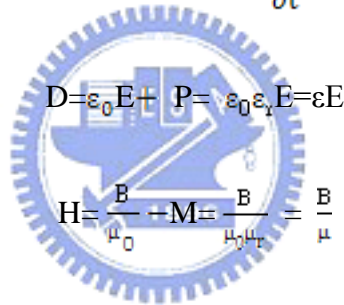
而介質中的 Maxwell 方程組可以表示為

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$$



$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E} \\ \mathbf{H} &= \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} + \mathbf{M} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0 \mu_r} = \frac{\mathbf{B}}{\mu} \end{aligned}$$

(5-5)

其中， $\mathbf{D}$ 、 $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{B}$ 、 $\mathbf{H}$  分別表示介質中的電場強度、電位移向量、磁場強度與磁感應強度， $\epsilon$  和  $\mu$  為介質的介電常數與磁導率， $\epsilon_0$ 、 $\mu_0$  為真空中的介電常數與磁導率。

之後我們可以利用向量公式

$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) = \vec{k} \cdot (\vec{k} \cdot \vec{E}) - \vec{E} \cdot (\vec{E} \cdot \vec{k}) \quad (5-6)$$

得到波向量的方程式

$$\omega^2 \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon = \vec{k} \cdot \vec{k} \quad (5-7)$$

對於非磁性的物質  $\mu \approx 1$ ，真空中的光速

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \quad (5-8)$$

上式可以化簡為

$$c^2 |\vec{k}_i| = \varepsilon \omega^2 \quad (5-9)$$

上式的解可分兩種情況

1. 對於振幅無衰減的物質為實數，可以推導出  $n = \sqrt{\varepsilon}$
2. 對於會衰減的物質為負數，則可表示為

$$c^2 (|\vec{k}_r|^2 - |\vec{k}_i|^2 + 2i\vec{k}_r \cdot \vec{k}_i) = \omega^2 \varepsilon \quad (5-10)$$

而  $\varepsilon$  又可表示為包含實部及虛部的  $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$  之後帶入上式，得到該方程式的解皆為衰減波。若考慮光波垂直入射到介質表面，則式子可以分解為

$$c^2 (|\vec{k}_r|^2 - |\vec{k}_i|^2 + 2i\vec{k}_r \cdot \vec{k}_i) = \omega^2 \varepsilon \quad (5-11)$$

之後我們再考慮折射率  $\vec{n} = n_r + ik$  (5-12)，其實部  $n$  稱為的折射率，虛部  $k$  稱為消光係數(extinction coefficient)，與波向量  $kr$  的關係為



$$(5-13)$$

$$(5-14)$$

由此我們可以簡化的公式：

$$(n^2 - k^2) = \varepsilon_r \quad (5-15)$$

$$2n \cdot k = \varepsilon_i \quad (5-16)$$

也同樣可得到  $n = \sqrt{\varepsilon}$

一般而言，吸收係數與入射光強有關。固體中的光強度(I)定義為單位時間通過單位面積的電磁波能量，或單位面積內所通過電磁波的功率，若將光視為一顆顆具有能量的粒子，則通過一個光子，就有如通過該光子的能量；若每個光子的能量=hf，而強度是I(單位時間、單位面積通過的能量)，則它與光場振幅平方成正比，是可以從實驗測量而來的物理量。若考慮光為電磁波，我們可定義一能量流向量 S (Poynting Vector)來描述瞬間電磁波所傳播的能量流密度。

$$\mathbf{S} \equiv \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rightarrow |\mathbf{S}| = \frac{1}{\mu_0} |\mathbf{E} \times \mathbf{H}| = \frac{EH}{\mu_0} = c\epsilon_0 E^2 = \frac{cH^2}{\mu_0} \quad (5-17)$$

S 向量不僅描述電磁波所傳播的能量流的大小，同時也指出所傳播的方向。通常所量測到的電磁波強度為時間平均能量流密度的大小，故光強度可以表示為

$$I = S_{\text{av}} = c\epsilon_0 (E^2)_{\text{av}} = \frac{c\epsilon_0}{2} E_{\text{max}}^2 = \frac{cB_{\text{max}}^2}{2\mu_0} \quad (5-18)$$

若考慮為複數形式表示，可以將式子整理成

$$I = c\epsilon_0 [(\sqrt{\epsilon})^* + \sqrt{\epsilon}] \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^* \quad (5-19)$$

但不論是單獨考慮實部或是虛部

都能再改寫成

$$I = 2c\epsilon_0 n |\bar{E}_m|^2 \quad (5-20)$$

若假設光沿 X 軸方向傳播，並且考慮光場的空間相位變化

$$|\vec{E}_m|^2 = |E_0|^2 \exp(-2\vec{k}_i \cdot \mathbf{x}) = |E_0|^2 \exp(-2\omega k/c) = |E_0|^2 \exp(-\alpha x) \quad (5-21)$$

$$I = 2c\epsilon_0 n |E_0|^2 \exp(-\alpha x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (5-22)$$

經由上式我們可以得到吸收係數  $\alpha$  與消光係數  $k$  的關係式為

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda_0} \quad (5-23)$$

隨著粒子大小的改變，感應出的介電常數亦會改變，相對的共振頻率隨之改變，吸收峰值也會跟著產生變化。Mie 的理論是考慮入射光頻率為  $\omega$  的電磁場，利用馬克思威爾方程式，預期在奈米粒子的表面，描述光的傳播是透過線性的、等向的、同質的介質，解出其平面波電場與磁場的通解

$$\Psi_{emn} = \cos m\phi P_n^m(\cos\theta) Z_n(k_r) \quad (5-24)$$

$$\Psi_{emn} = \sin m\phi P_n^m(\cos\theta) Z_n(k_r) \quad (5-25)$$

其中  $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, n = 0, 1, 2, \dots$

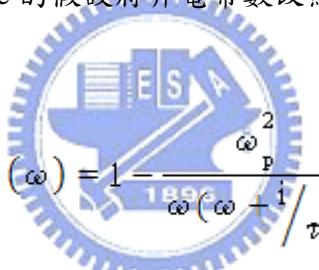
此外我們假設一個金屬球的半徑為  $r$ ，介電常數以複數的形式表示為  $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$

，並且假設置於介電常數為  $\epsilon_0$  的介質當中；如果金屬球接受一個波長為  $\lambda$  的光入射，根據 Mie 的理論，在球表面所產生的表面電漿共振的吸收系數可以表示為

$$K = \frac{18\pi C \epsilon_m^{3/2} \epsilon_2}{\lambda ((\epsilon_r + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2)} \quad (5-26)$$

$C$  是金屬球在系統中所佔有的體積率， $\lambda$  是入射光的波長，而要特別注意的是上式成立的條件為  $R/\lambda_{\max} \leq 1.8 \times 10^{-2}$ ，此時產生共振的條件，也就是吸收系數的極大值條件為

$-2\epsilon_m = \epsilon_r$ ，若我們根據 Drude 的假設將介電常數改寫成  $\omega$ 、 $\tau$  相關的形式，可以將它們表示成



$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} \quad (5-27)$$

$$\omega_p = \frac{4\pi Ne^2}{m_0} \quad (5-28)$$

若考慮實數以及虛數部分，則可以表示成

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5-29)$$

$$\epsilon_i = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (5-30)$$

考慮在  $\omega\tau \gg 1$  時，

$$\varepsilon_r \cong 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (5-31)$$

$$\varepsilon_i \cong \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau} \quad (5-32)$$

$$\frac{\omega_{sp}}{\omega_p} = (\varepsilon_r + 2\varepsilon_0)^{-1/2} \quad (5-33)$$

可以將吸收係數改寫成

$$K = \frac{9\varepsilon_0^{3/2} \omega_p / \omega^2 \tau}{4c(\varepsilon_r + 2\varepsilon_0)^2 (\omega_{sp} + \omega)^2 + (2\tau)^{-2}} \quad (5-34)$$



## 5-2 傳統理論計算

### 5-2-1 Classical Mie 的模型

先前我們曾經提到有關於理論計算的公式推導，以及 Drude 模型的假設，首先，我們先由傳統的 Mie 理論也就是使用塊材的光學常數，模擬出不同尺寸大小的 Au、Ag、Au-Ag 合金、Au/Ag 核殼結構、Ag/Au 核殼結構、中空結構的 Ag-Au 奈米粒子，如圖所示：



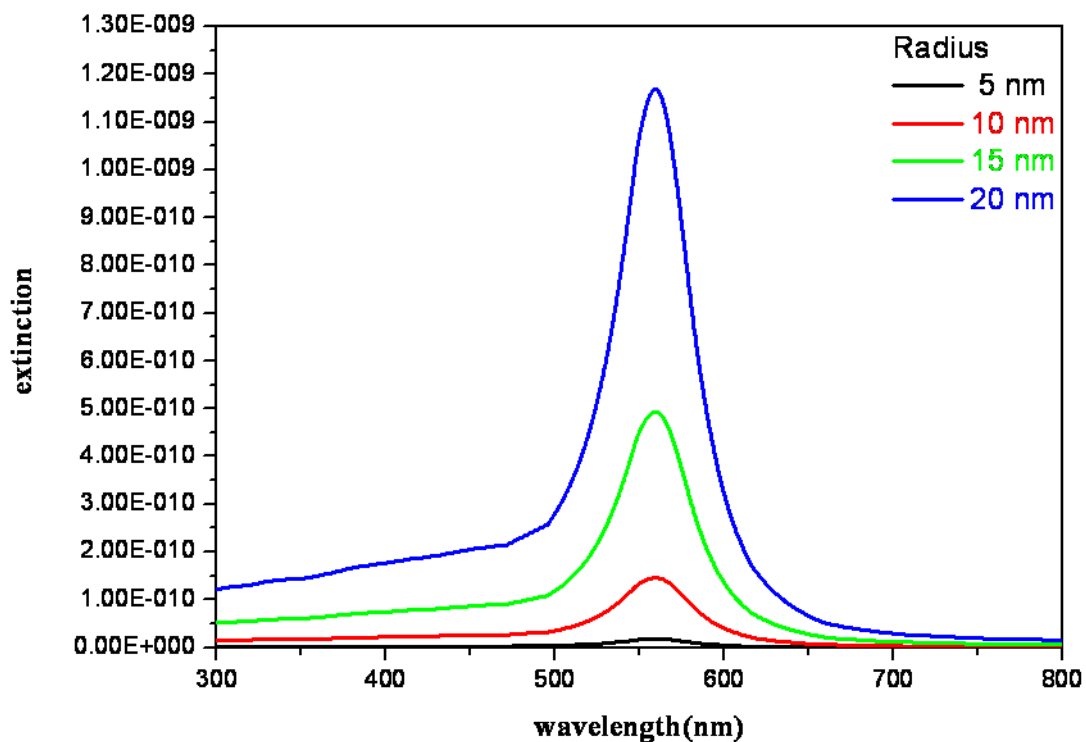


Fig. 5-1 Calculated optical extinction spectra of Au nanoparticles with different sizes by classical Mie model.

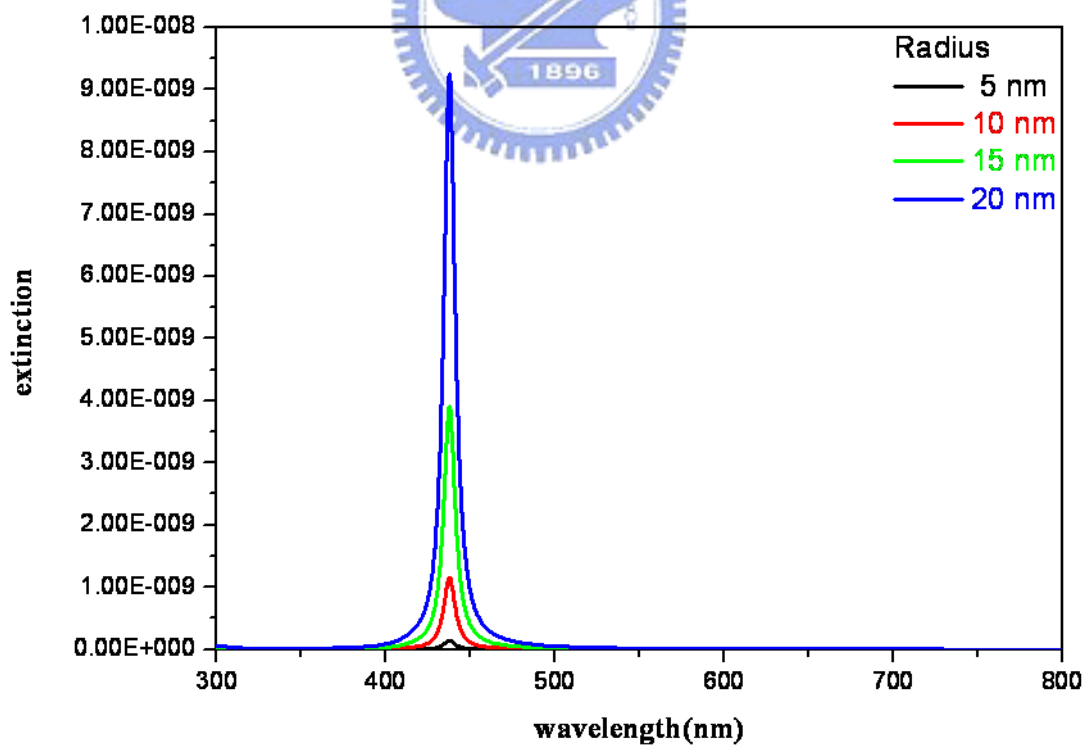


Fig. 5-2 Calculated optical extinction spectra of Ag nanoparticles by classical Mie model.

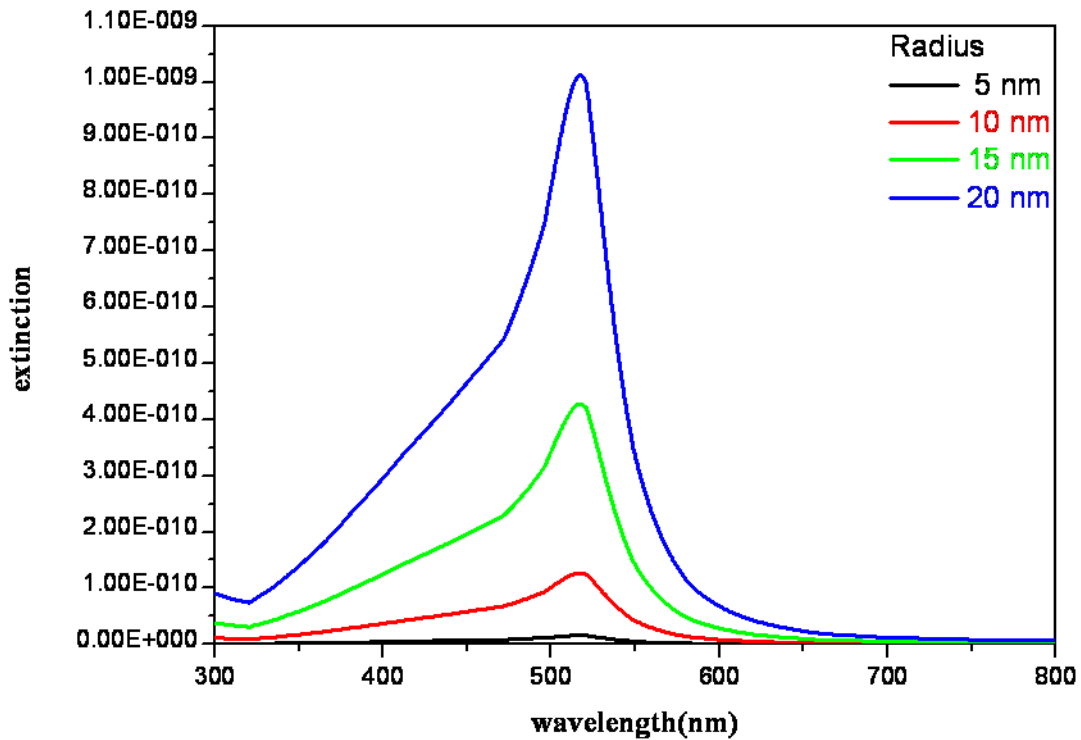


Fig. 5-3 Calculated optical extinction spectra of Ag-Au alloy nanoparticles by classical Mie model.

### 5-2-2 Quasi-static 的假設

由於 Mie 的理論對粒子的尺寸以及形狀限制較多，所造成的誤差較大，為了改善 Mie 理論的假設，我們可以將入射光視為電磁波，以電磁波理論的假設，假設如圖所示：

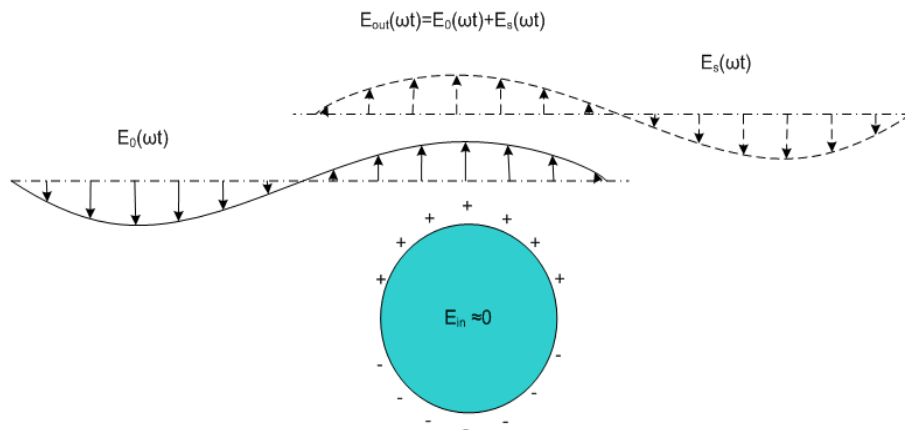


Fig. 5-4 Schematic of the Quasi-static theory.

此外，當粒子結構改變(ex:核殼結構、中空結構等)，Quasi-static 的假設也和實際的情況較為類似，下圖是我們根據 Quasi-static 的假設所模擬出來的各種金屬奈米粒子，以

及各種不同結構的光譜圖形。

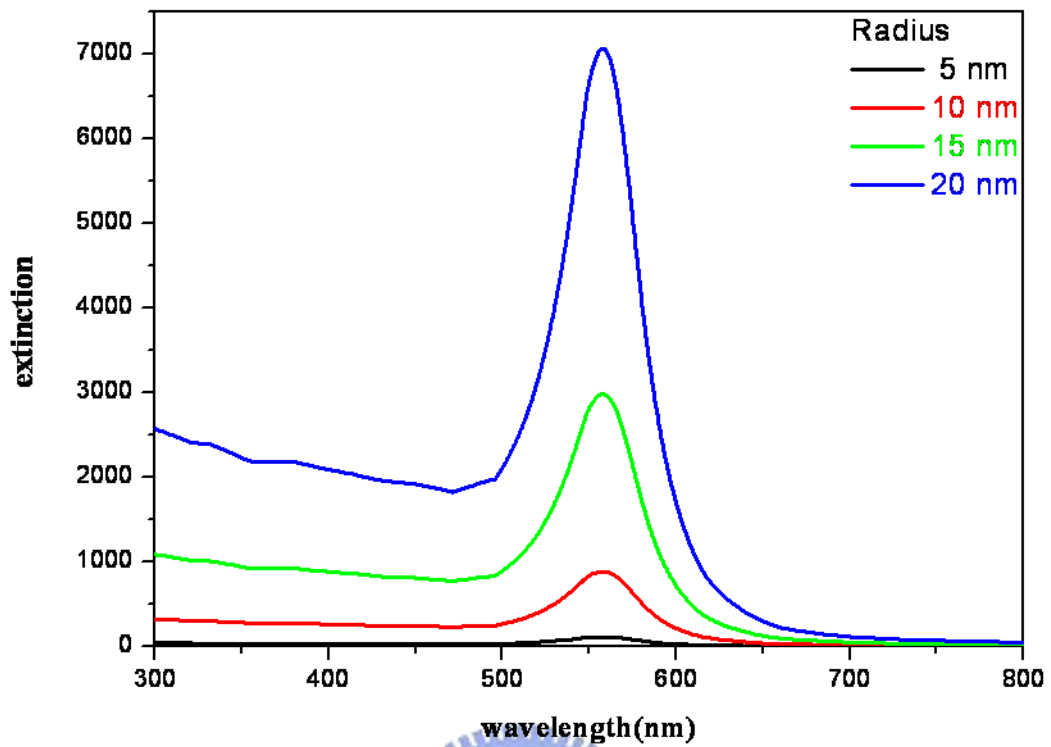


Fig. 5-5 Calculated optical extinction spectra of Au nanoparticles by Quasi-static model.

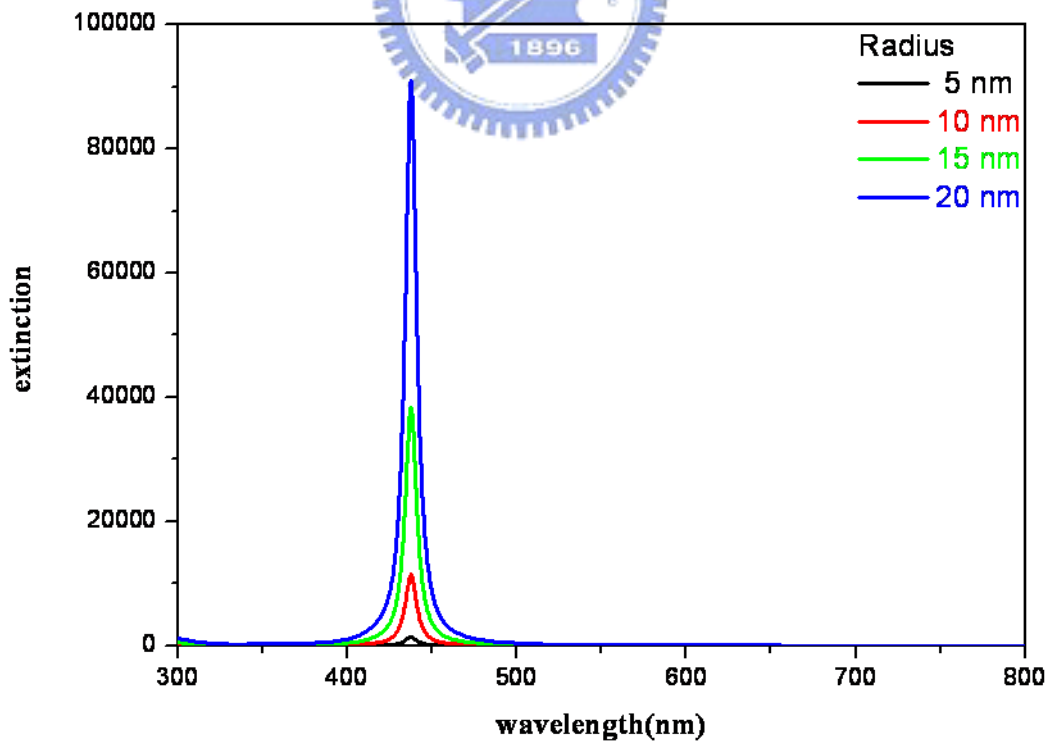


Fig. 5-6 Calculated optical extinction spectra of Ag nanoparticles by Quasi-static model.

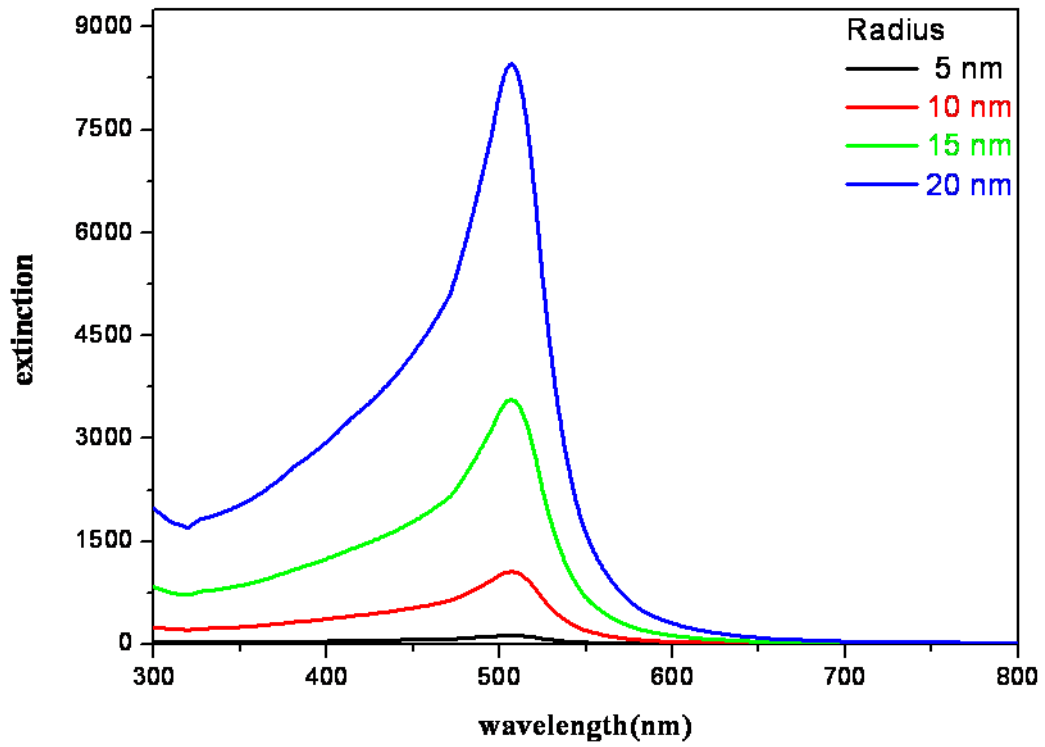


Fig. 5-7 Calculated optical extinction spectra of Ag-Au alloy nanoparticles by Quasi-static model.

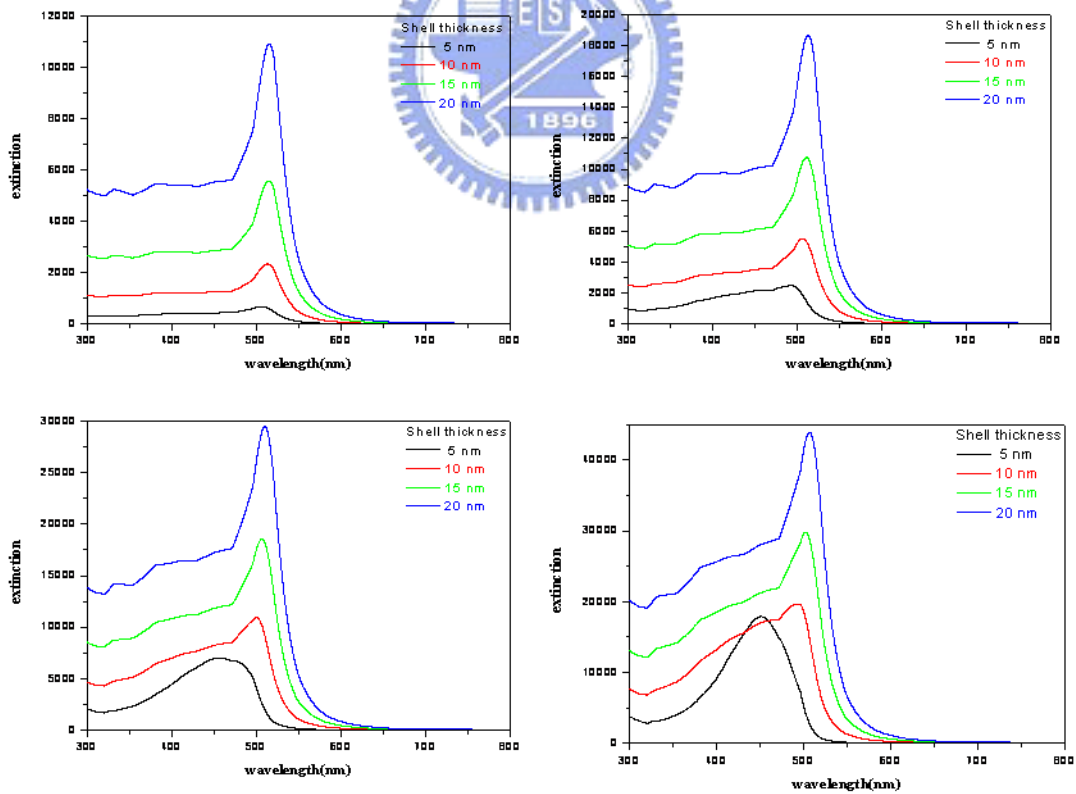


Fig. 5-8 Calculated optical extinction spectra of Ag/Au core-shell nanoparticles by Quasi-static model. The core radii are (a)5 nm (b)10 nm (c)15 nm (d)20nm and with different shell thickness.

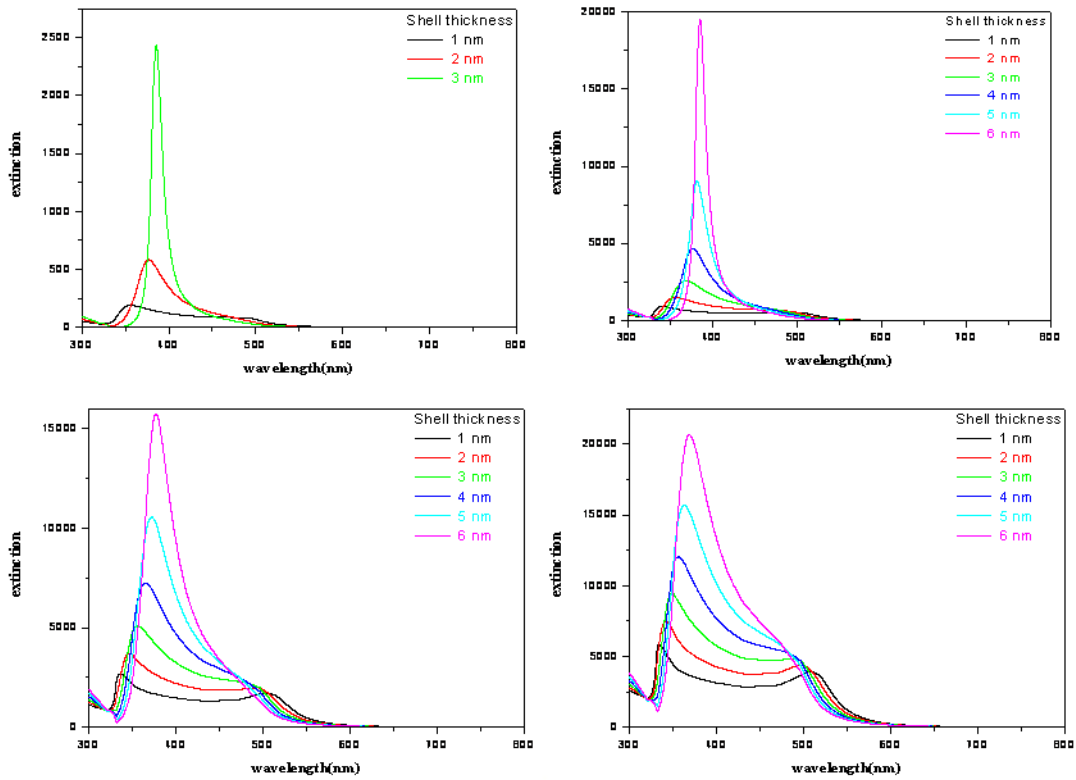


Fig. 5-9 Calculated optical extinction spectra of Au/Ag core-shell nanoparticles by Quasi-static model. The core radii are (a)5 nm (b)10 nm (c)15 nm (d)20nm and with different shell thickness.

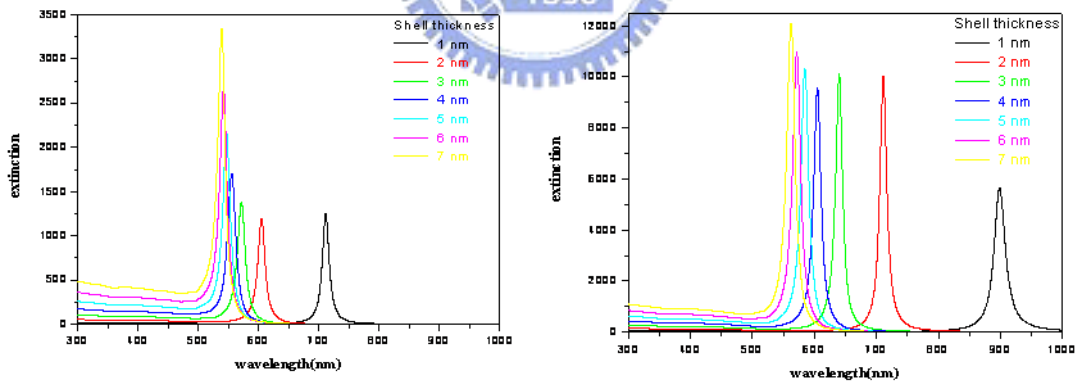


Fig. 5-10 Calculated optical extinction spectra of hollow Au nanoparticles by Quasi-static model. The hollow part radii are (a)5 nm (b)10 nm and with different shell thickness.

### 5-3 Drude Model 的假設

不論 Mie 的假設或是 Quasi-static 的假設，都還是利用金屬塊材的光學常數，和實驗所合成的奈米粒子還是有些微的差距，所以我們再加以修正，利用 Drude model 的假設，希望能夠模擬出更趨近奈米粒子的 UV-Vis 光譜，以下是我們所模擬出來的結果：

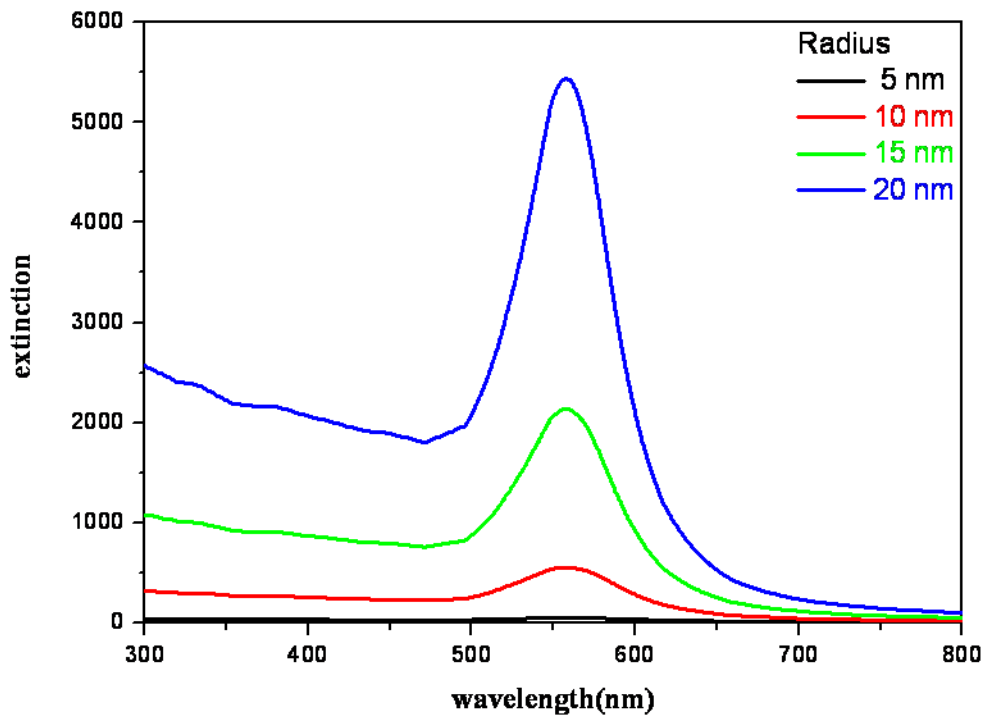


Fig. 5-11 Calculated optical extinction spectra of Au nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by classical Mie theory.

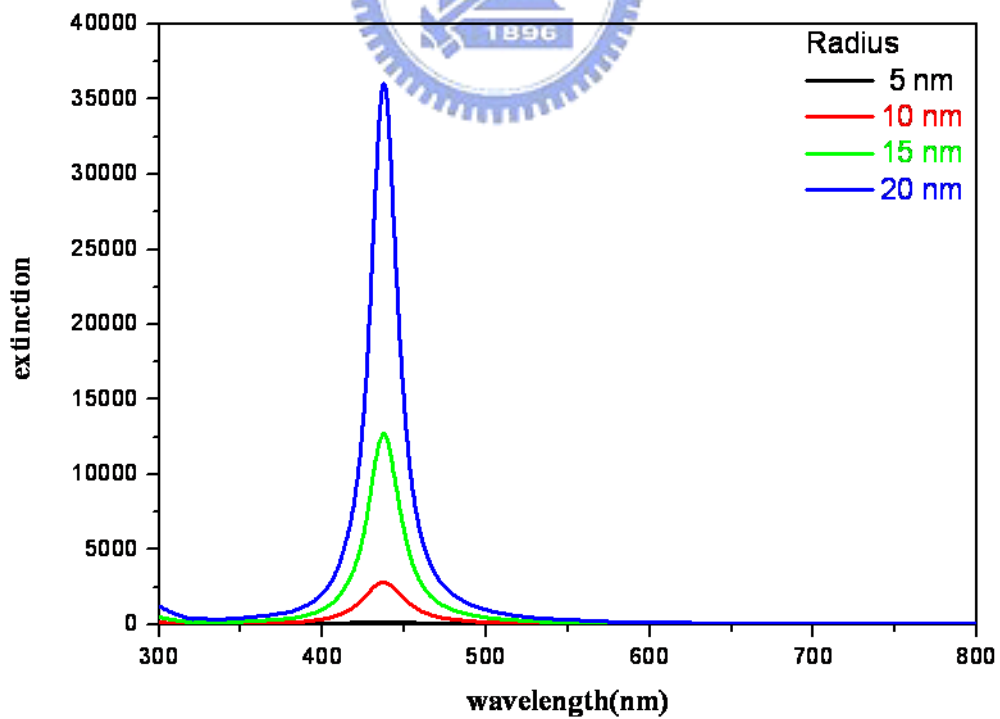


Fig. 5-12 Calculated optical extinction spectra of Ag nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by classical Mie theory.

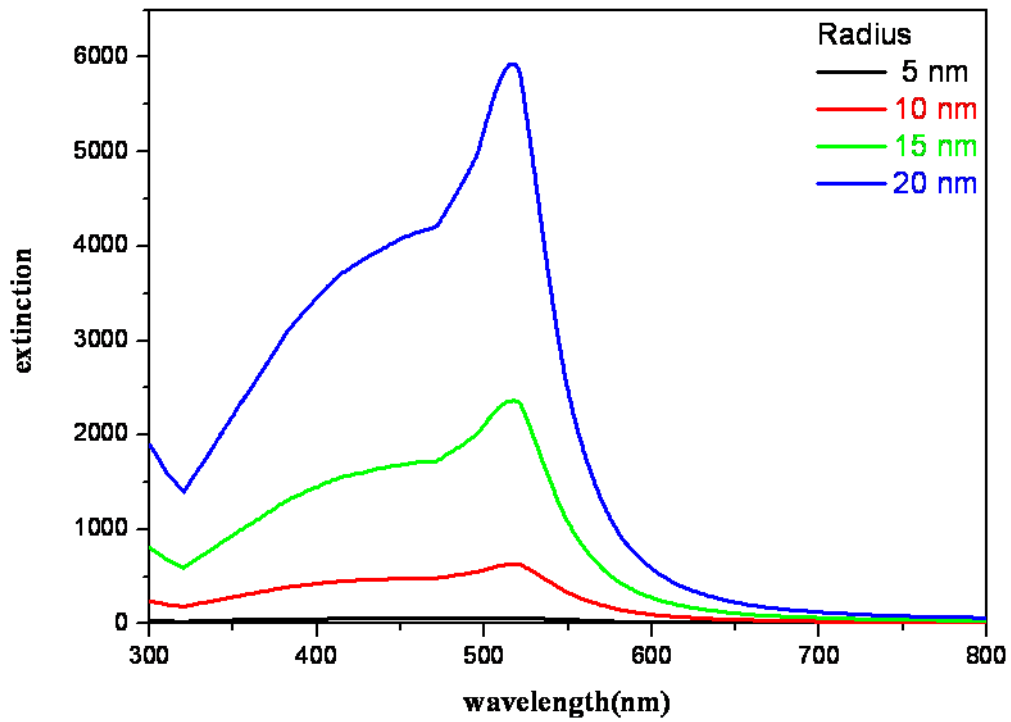


Fig. 5-13 Calculated optical extinction spectra of Ag-Au alloy nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by classical Mie theory.

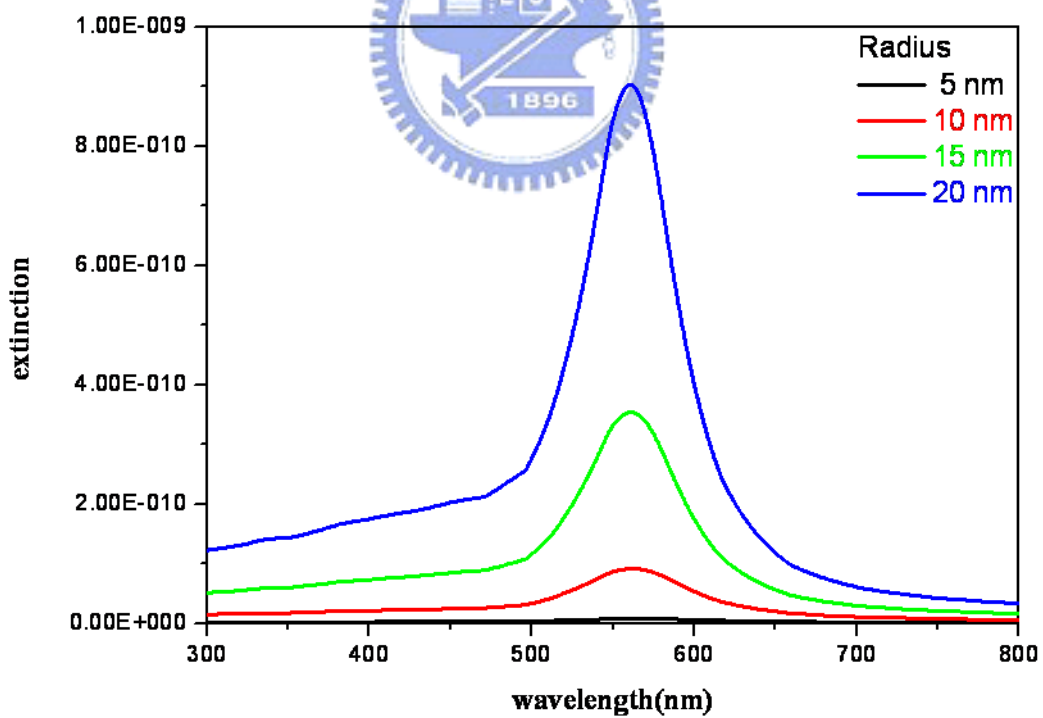


Fig. 5-14 Calculated optical extinction spectra of Au nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by Quasi-static theory.

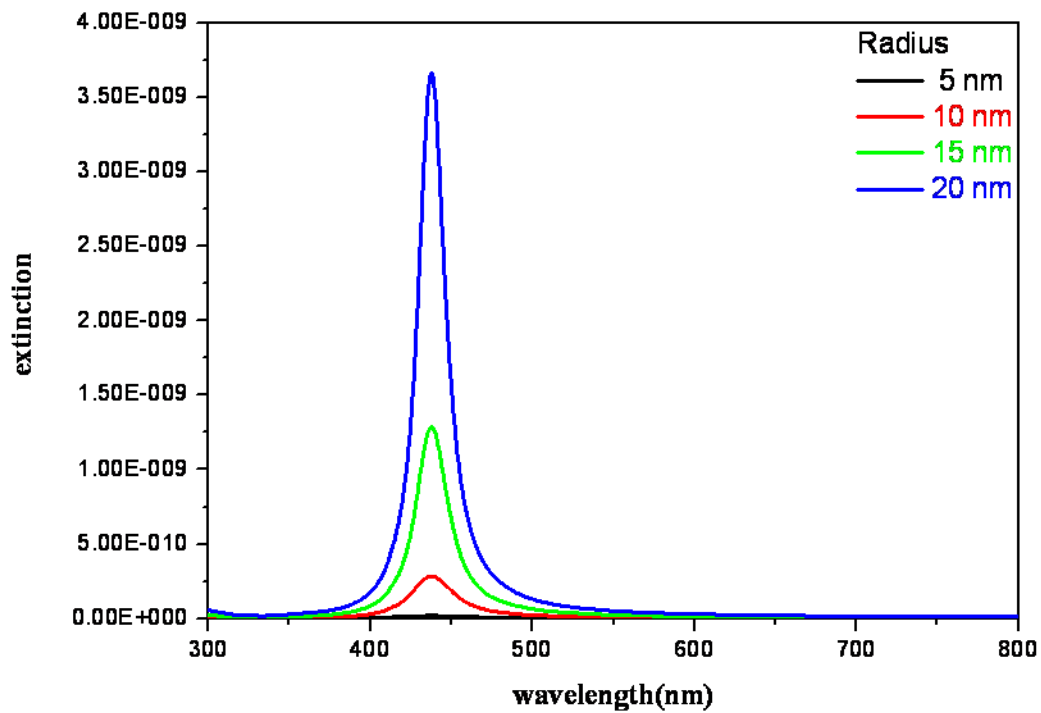


Fig. 5-15 Calculated optical extinction spectra of Ag nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by Quasi-static theory.

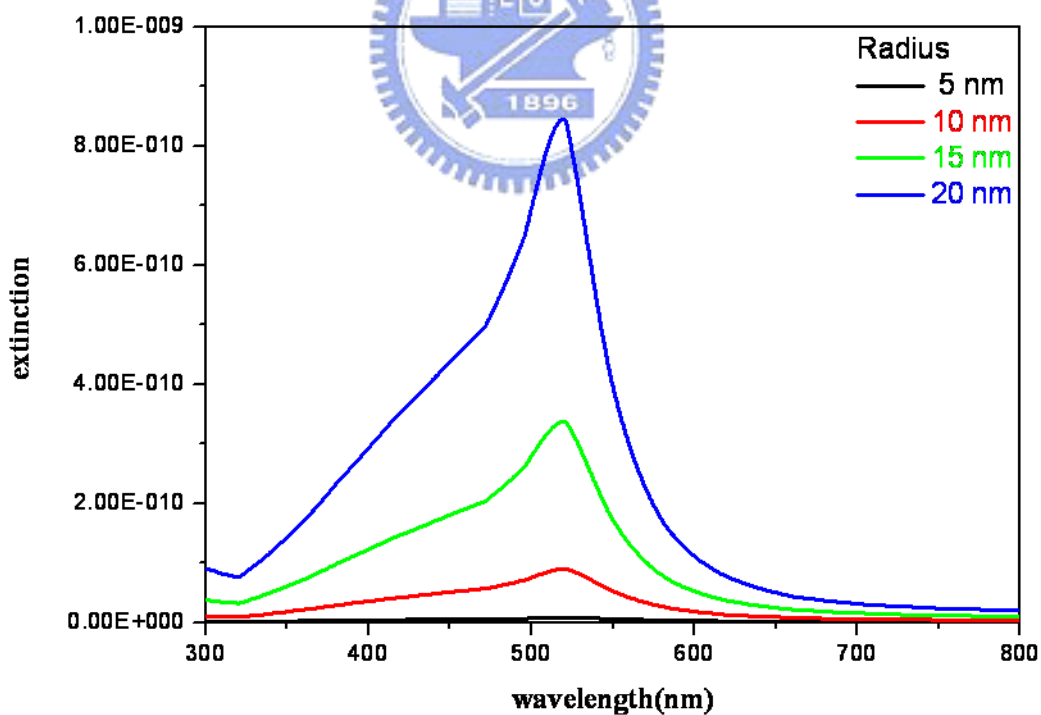


Fig. 5-16 Calculated optical extinction spectra of Ag-Au alloy nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by Quasi-static theory.



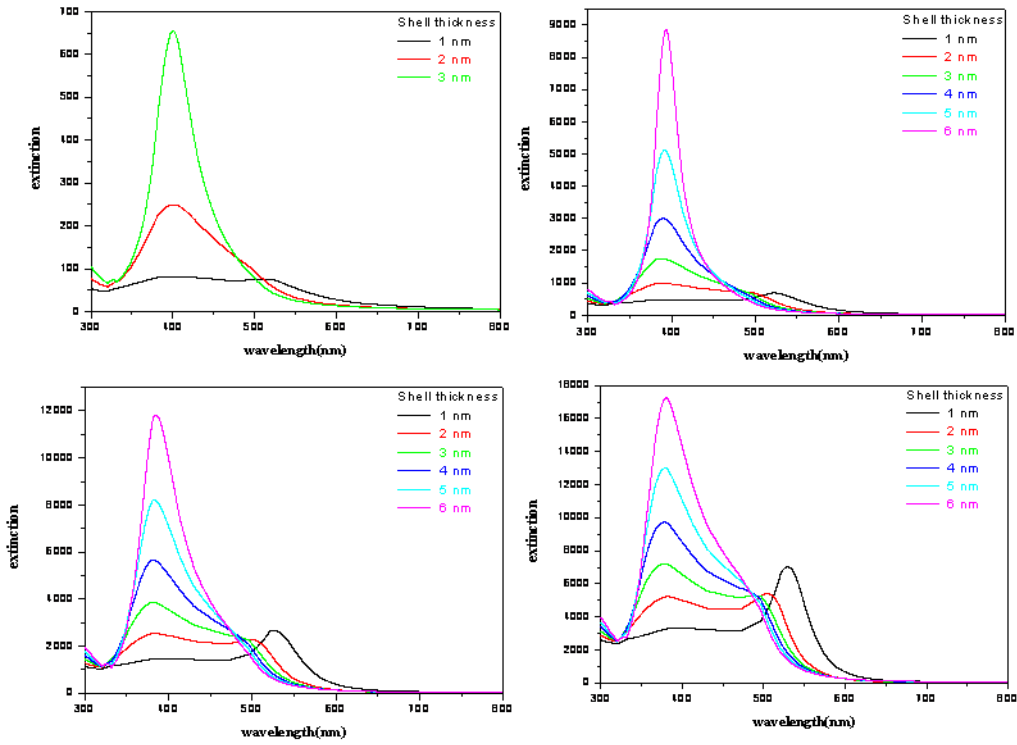


Fig. 5-17 Calculated optical extinction spectra of Au/Ag core-shell nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by Quasi-static theory. The core radii are (a)5 nm (b)10 nm (c)15 nm (d)20nm and with different shell thickness.

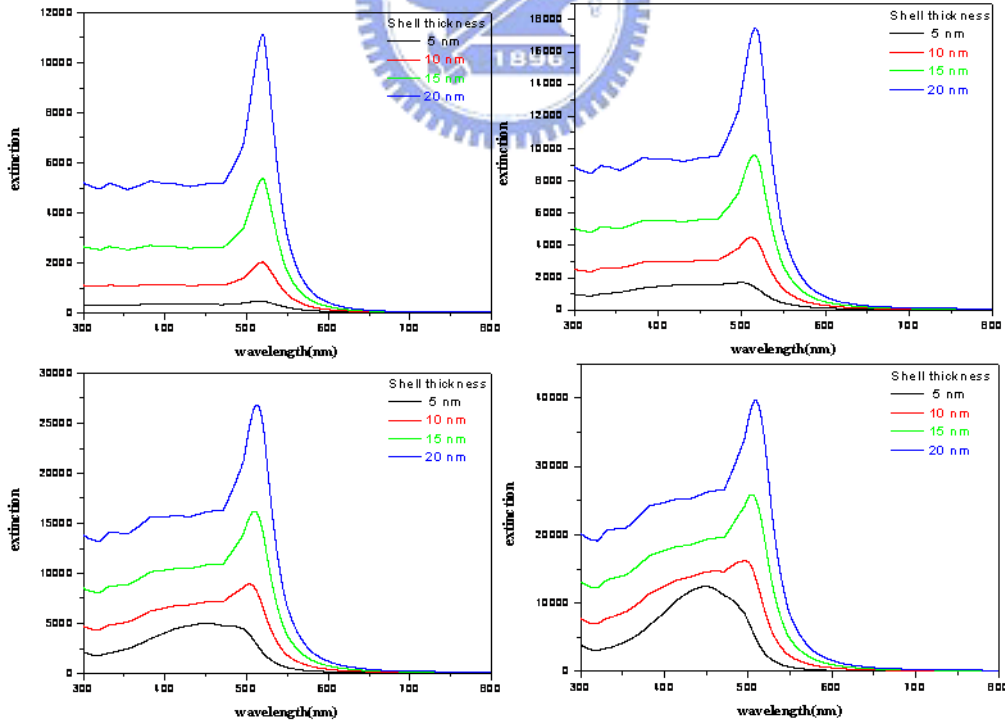


Fig. 5-18 Calculated optical extinction spectra of Ag/Au core-shell nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by Quasi-static theory. The core radii are (a)5 nm (b)10 nm (c)15 nm (d)20nm and with different shell thickness.

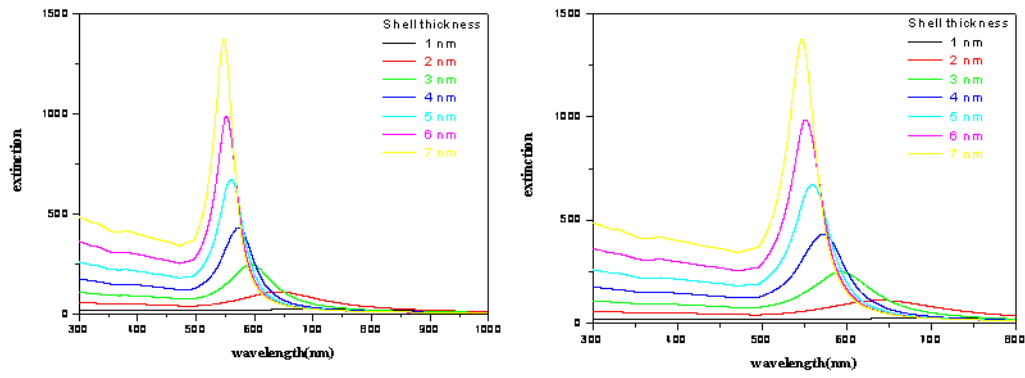


Fig. 5-19 Calculated optical extinction spectra of hollow Au nanoparticles .We use Drude model coefficient and calculate by Quasi-static theory.The hollow part radii are (a)5 nm (b)10 nm and with different shell thickness.



## 第六章 結論

### 6-1 實驗結果

本論文的結構一共分成三個部分：各種結構的 Ag、Au 奈米粒子合成以及光學性質的探討、中空 Ag-Pt 奈米粒子的合成以及光學性質的探討、UV-Vis 光譜的理論計算與實驗數據的結合；首先，我們先在水溶液中合成各種結構的 Ag、Au 奈米粒子，例如：合金、核殼，以及中空的結構，並對其光學性質進行探討，由於實心結構以及中空結構在 UV-Vis 光譜上有很大的差異，我們可以從光譜上做一個簡單的區分，此外，藉由 TEM/EDX 的影像分析，可以觀察到我們所合成出來的中空結構，和文獻上所發表的形狀以及尺寸大小有很大的不同；針對我們的實驗有以下的結論：

1. Au 奈米粒子在核殼結構中，有很大的屏蔽效用，從 Au/Ag 核殼奈米粒子中我們可以發現，吸收峰隨著核層的 Au 奈米粒子增厚，而逐漸呈現純 Au 奈米粒子的吸收峰；在 Ag/Au 核殼奈米粒子部分，當 Ag/Au 的比例大於 35/65 時，屏蔽作用逐漸消失。
2. 中空 Ag-Au 合金奈米粒子部分，如果起始物選用持溫時間較短的 Ag 奈米粒子(尺寸較小)，合成出的中空 Ag-Au 合金奈米粒子便會形成獨立性以及分散性較差的交聯形中空奈米粒子；如果起始物選用持溫較長的 Ag 奈米粒子(尺寸較大)，則會形成獨立性和分散性較佳的甜甜圈狀中空奈米粒子。

另外，我們也成功合成中空的 Ag-Pt 奈米粒子，希望藉由 Pt 奈米粒子的觸媒特性以及特殊的光學性質，提供日後研究的另外一個方向，並且與同樣是中空結構的 Ag-Au 合金奈米粒子做光學、電學，以及觸媒性質上比較；在理論計算方面，我們從最原始的 Classical Mie Theory 開始推導，隨後加入 Quasi0-static 的假設，到最後導入 Drude Model 的理論，並且模擬出各種結構的 Ag、Au 奈米粒子，最後，再將理論部分與實驗數據結合，得到最佳的結果。

## 6-2 未來展望

本研究的方向為實心與中空奈米粒子的合成以及光學性質的探討與比較，未來希望能做為生醫材料方面的應用，根據文獻資料中有關生醫方面的研究指出，核殼結構的奈米粒子由於內層和外層的金屬會產生交互作用，鍵結與未鍵結電子的能階差較大，所以在 UV-Vis 光譜上可以呈現較容易觀察的情況，在後續的應用方面，提供很大的便利性，而中空結構的奈米粒子和實心的核殼結構相較之下，又有更大的能階差，使得我們能簡易的由光譜上得到相關的資訊，另外，由於 Au、Ag 兩種金屬的表面電漿共振效應對尺寸的變化相當敏感，Pt 金屬雖然較不敏感，但在表面電光共振效應上，也有其特色，再加上小尺寸以及球型結構的奈米粒子與人體的細胞形狀較為相近，因此在未來的應用方面，將會是趨勢發展的重點。



## 參考文獻

- (1). G. Mie, *Ann. Phys.*, **1908**, 25, 377.
- (2). H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, *Dover Publications*, **1981**.
- (3). M. C. Daniel, and D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293.
- (4). J. Turkevitch, P. C. Stevenson, and J. Hillier, *Dis. Far. Soc.*, **1951**, 11, 55.
- (5). J. F. S´anchez-Ram´irez, J. L. Jim´enez P´erez, A. Cruz Orea, R. Gutierrez Fuentes, A. Bautista-Hern´andez, and U. Pal, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2006**, 6, 3, 685.
- (6). R. Esparza, G. Rosas, M. L. Fuentes, et al., *Mater. Charact.*, **2007**, 58, 694.
- (7). J. F. S´anchez-Ram´irez, C. V´azquez-L´opez, and U. Pal, *Superficies y Vacio.*, 2002, 15, 16.
- (8). J. L. Rodr´iguez-L´opez, J. M. Montejano-Carrizales, U. Pal, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 92, 19.
- (9). R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1962**, 17, 975.
- (10). J.-H. Liu, A.-Q. Wang, Y.-S. Chi, H.-P. Lin, and C.-Y. Mou, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 40.
- (11). A.-Q. Wang, J.-H. Liu, S. D. Lin, T.-S. Lin, and C.-Y. Mou, *J. Catal.*, **2005**, 233, 186.
- (12). M. O. Nutt, K. N. Heck, P. Alvarez, and M. S. Wong, *Appl. Catal. B.*, **2006**, 69, 115.
- (13). T. Ishii, H. Otsuka, K. Kataoka, and Y. Nagasaki, *Langmuir.*, **2004**, 20, 561.
- (14). A. Sarkar, S. Kapoor, and T. Mukherjee, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 7698.
- (15). H. Ye and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 3627.
- (16). P. Hern´andez-Fern´andez, S. Rojas, P. Oc´on, et al., *J. Phys. Chem. C.*, 2007, 111, 2913.
- (17). A. K. Sharma and B. D. Gupta, *Nanotech.*, **2006**, 17, 124.
- (18). C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1025.
- (19). R. Basnayake, Z. Li, S. Katar, et al., *Langmuir.*, **2006**, 22, 10446.
- (20). A. M. Molenbroek, S. Haukka, and B. S. Clausen, *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, 102, 10680.
- (21). S.-A. Lee, K.-W. Park, J.-H. Choi, B.-K. Kwon, and Y.-E. Sung, *J. ElectroChem. Soc.*, **2002**, 149, 1299.
- (22). R. Esparza, J. A. Ascencio, G. Rosas, J. F. S´anchez-Ram´irez, U. Pal, and R. P´erez Campos, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2005, 5, 641.
- (23). J. F. S´anchez-Ram´irez, U. Pal, L. Nolasco-Hern´andez, J. Mendoza-A´lvarez, and J. A. Pescador-Rojas, *J. Nanomater.*, **2008**, 2008, 1.
- (24). G.C. Papavassiliou, *J. Phys. F. Met. Phys.*, **1976**, 103, 6.

- (25). L. M. Liz-Marzan, A. P. Philipse, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 15120.
- (26). B. K. Teo, K. Keating, Y.H. Kao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 3494, 109.
- (27). H. C. Chu, S. R. Sheen, C. T. Yeh and T. P. Perng, *J. Alloys. Compd.*, **2001**, 322, 198.
- (28). N. Toshima and Y. Wang, *Langmuir.*, **1994**, 10, 4574.
- (29). N. Toshima, T. Yonezawa and K. Asakura, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 9927.
- (30). S. Link, Z. L. Wang and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 3529
- (31). H.Z. Shi, L.D. Zhang, W.P. Cai, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 1572.
- (32). D. H. Chen and C. J. Chen, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1557.
- (33). M. S. Nashner, A. I. Frenkel, D. Somerville, C. W. Hills, J. R. Shapley and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8093.
- (34). M. S. Nashner, A. I. Frenkel, D. L. Adler, J. R. Shapley and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 7760.
- (35). C. W. Hills, M. S. Nashner, A. I. Frenkel, J. R. Shapley and R. G. Nuzzo, *Langmuir.*, **1999**, 15, 690.
- (36). Y. H. Chen and C. S. Yeh, *Chem. Commun.*, **2001**, 371.
- (37). Y. H. Chen, Y. H. Tseng and C. S. Yeh, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1419.
- (38). S. H. Tsai, Y. H. Liu, P. L. Wu and C. S. Yeh, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 978.
- (39). I. Lee, S. W. Han and K. Kim, *Chem. Commun.*, **2001**, 1782.
- (40). S. Remita, M. Mostafavi and M. O. Delcourt, *Radiat. Phys. Chem.*, **1996**, 47, 275.
- (41). W. H. Sang, K. Yunsoo, K. Kwan, *J. Col. AND Int. Sci.*, **1998**, 208, 272.
- (42). S. Link, Z.L. Wang, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.*, **1999**, 3529, 103.
- (43). R. S. Ingram, M. J. Hostetler and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9175.
- (44). N. Aihara, K. Torigoe, K. Esumi, *Langmuir.*, **1998**, 14, 4945.
- (45). Y. Wang, H. Liu and N. Toshima, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 19533.
- (46). Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T. A. Yamamoto, R. Oshima and Y. Nagata, *J. Phys. Chem.*, **1997**, 36, 7033.
- (47). P. Mulvaney, M. Giersig, A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 7061.
- (48). J. Sinzig, U. Radtke, M. Quinten, U. Z. Kreibig, *Phys. D.*, **1993**, 26, 242.
- (49). U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer: Berlin, **1995**.
- (50). R. G. Freeman, M. B. Hommer, K. C. Grabar, M. A. Jackson and M.J. Natan, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 718.
- (51). S. Bruzzone, G.P. Arrighini, C. Guidotti, *Mater. Sci. Eng. C.*, **2003**, 23, 965.
- (52). Z. Jian, *Physica E.*, 2005, 27, 296.
- (53). S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott and N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,

288, 243.

- (54). Y. G. Sun, Y. N. Xia, *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 5297.
- (55). L. Yin, H. M. Xiaoyong, M. C. David, M. A. El-Sayed, *Org. Lett.*, **2000** 2, 2385.
- (56). S. Yugang , T. M. Brian, Y. Xia, *Nano Lett.*, **2002**, 2, 481.
- (57). S. Yugang, Y. Xia, *Analyst.*, **2003**, 128, 686.
- (58). Y. Yadong, C. Erdonmez, S. Aloni, A. Paul Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12671.
- (59). J. Erlebacher, A. J. Michael, K. Alain Karma, D. Nikolay, S. Karl, *Nature*, **2001**, 410, 450.
- (60). Y. Charles Cao, Rongchao Jin, C. Shad Thaxton, Chad A. Mirkin, *Talanta.*, **2005**, 67 449.

