

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文



軟模板合成鉑奈米中空球
及其光學特性之感測應用

Soft-template assisted synthesis and optical-based sensing
applications of platinum nanoparticle assembled hollow spheres

研究生：沈智仁

指導教授：陳軍華 博士

中華民國一百年八月

軟模板合成鉑奈米中空球及其光學特性之感測應用

Soft-template assisted synthesis and optical-based sensing applications
of platinum nanoparticle assembled hollow spheres

研究生：沈智仁

Student: Jen-Ren SHE

指導教授：陳軍華博士

Advisor: Chun-Hua CHEN, Ph.D.

國立交通大學

材料工程與科學系

碩士論文

A Thesis

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

August 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

軟模板合成鉑奈米中空球及其光學特性之感測應用

學生：沈智仁

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

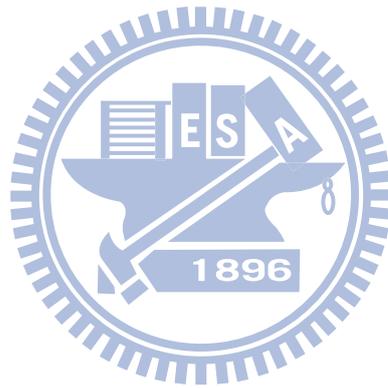
本論文三大主題包括：(1) 三段塊式高分子合成 Pt 奈米中空球、(2) 分析與理論模擬 Pt 奈米中空球的光學特性、(3) Pt 奈米中空球的光學感測應用。

在中空結構合成方面，一個簡單合成步驟的製程可以有效降低汙染並減省能源，此外，單一貴金屬成分則可以滿足各種特殊應用並使其結構及光譜特性單純化，而最重要的是要避免使用傳統合成中空結構常用之加凡尼取代法，以排除標準還原電位所造成之成分限制。在上述綠色合成政策的前提下，我們首次成功地在水溶液中，利用三段塊式高分子(PPO-PEO-PPO, Pluronic 25R4)作為軟模板，以 NaBH_4 還原劑，在冰浴下合成出 Pt 奈米中空球。

當特定波長入射到介質中之金屬奈米粒子時，入射電磁場造成金屬表面自由電子共振，即為表面電漿共振(SPR)效應。此 SPR 現象可由金屬奈米粒子 UV-visible 光譜吸收峰來進行觀察。而吸收峰之波長及波形除了與金屬奈米粒子之成分、尺寸、及排列方式息息相關，亦易受粒子周遭介質介電性質之影響。從 Pt 奈米中空球之 UV-visible 光譜可

以發現，吸收峰由 Pt 實心粒子之 200 nm~250 nm 大幅紅位移至 400~500 nm，且從單一寬吸收峰明顯分解為三個吸收峰，從光譜模擬分析証據顯示，此波峰分解是由三個主要尺寸分佈所造成。Pt 奈米中空球獨特之結構(尺寸)及環境(介電性質)高依存性光譜，可以作為 SPR 感測器之應用，直接偵測能與 Pt 產生各式鍵結之分析物，或是介質中含有分析物時，介質整體介電性質之微變化。本研究亦利用 Pt 奈米中空球特有的光學特性進行(葡萄糖)感測效果的測試。從實驗中發現，Pt 吸收光譜的吸收峰強度會隨葡萄糖濃度的增加而逐漸下降，展示出 Pt 奈米中空球具有感測葡萄糖之潛力。

關鍵字：中空、奈米粒子、鉑、塊式高分子



Soft-template assisted synthesis and optical-based sensing applications of platinum nanoparticle assembled hollow spheres

Student: Jen-Ren SHEN

Advisor: Chun-Hua CHEN, Ph.D.

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University



ABSTRACT

This thesis mainly explores three topics involving (1) tri-block-copolymer assisted synthesis of platinum nanoparticle assembled hollow spheres (Pt NSHS), (2) theoretical simulation of UV-visible extinction spectra of Pt NSHS and (3) applications of Pt NSHS for optical-based sensors (glucose).

Under synthetic policies of facile routes for preventing pollutions and saving energies, sole noble element for satisfying specific applications and simplifying structural and optical properties, and more importantly non-galvanic replacement method for eliminating synthesis limitation regarding materials standard reduction potentials, we have successfully synthesized size-controlled Pt NSHS using tri-block copolymers of poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) -poly(propylene oxide) (PPO-PEO-PPO, Pluronic 25R4) and sodium borohydride as

soft-templates and reducing agents, respectively, in aqueous solutions. In contrast to the most commonly used method of galvanic replacement for the preparation of hollow nanostructures as frequently reported, to the best of our knowledge, the novel Pt NSHS are the first time to be synthesized by this unique and facile way which fulfills our green synthetic polices.

The surface plasmon resonance (SPR), which exhibits obviously absorption band in the UV-visible spectrum, originates from a collective oscillation of the free electrons at the interface between the metallic nanostructures and the dielectric medium with the incident electromagnetic fields. The wavelength and profile of the absorption bands not only strongly depend on the composition, size, shape and pattern of the nanostructures, but are also extremely sensitive to the dielectric surrounding. It has been found that the absorption band shifts from 200 nm–250 nm of Pt solid spheres to 400 nm–500 nm of the present Pt NSHS and splits into three sharper bands mainly due to the existence of three different size distributions as proven with systematically theoretical calculations. The observed distinct structurally- and environmentally-dependent optical properties of the present Pt NSHS allow direct detection of analyte binding or slight dielectric change of medium containing analytes in real time as SPR based sensors. The glucose sensing properties of the Pt NSHS in aqueous solutions have also been demonstrated.

Keywords: hollow, nanoparticle, platinum, block copolymer

誌 謝

在這兩年碩士生涯中受到許多人的幫助，其中當然最感謝就是指導教授陳軍華、劉典謨教授和景筌學長，若沒有他們的指導與協助就無法完成這篇論文。在與劉教授討論過程中學到身為研究人員應有的態度與思維，了解碩士生該具有的思考模式。老師在光學模擬和感測上幫助我解決許多疑難雜症，也提供許多新的應用概念。在設計實驗時景筌學長的經驗就像是資料庫提供很多資訊，避免許多不必要的錯誤，同時在許多儀器使用與分析幫助我很多，尤其是穿透式電子顯微鏡常常要跑到工研院或台科大。當然，也很感謝實驗室的每個學長姐和學弟妹陪我度過這兩年，中午常常和相宇、修誠一起去買便當飲料，宗漢學長也幫解決光學模擬還教我許多電腦軟體的使用。有時候在實驗空暇時有怡真、盈婷學姊和學弟妹可以聊天，讓等待的時間過得特別快。另外，要特別感謝工研院的吳博士和張芳卿學姊，他們提供了許多高分子分析的技術和觀念，使我對高分子有進一步的了解。最後，要感謝父母親養育我 24 年，無論在升大學選擇科系或學校時，選擇研究所或未來工作，都給我許多自由並分析優劣讓我了解，並讓我衣食無缺不必為生活苦惱，可以去做自己想做的事情，現在完成碩士學位，終於有能力可以孝順您們。

目 錄

中文摘要	III
英文摘要	V
誌 謝	VII
目 錄	VIII
圖目錄	X
表目錄	XII
一、 前言	1
二、 文獻回顧	2
2.1 金屬奈米結構	2
2.1.1 金屬奈米結構的製備	4
2.1.2 Pt 奈米結構的水溶液製備	7
2.2 奈米中空球合成技術	9
2.2.1 硬模板	9
2.2.2 軟模板	11
2.2.3 反應模板	13
2.3 塊式高分子與奈米結構的合成	15
2.3.1 塊式高分子結構與性質	16
2.3.2 塊式高分子合成 Pt 奈米粒子	18
2.4 金屬奈米粒子光學特性及其感測應用	20
2.5 材料結構與光學性質	22
2.6 研究動機	24
三、 實驗方法與步驟	25
3.1 實驗藥品	25
3.2 實驗儀器	26
3.3 高分子合成 Pt 奈米粒子之製備法	29
3.4 葡萄糖光學感測	30
四、 Pt 奈米粒子之結構分析與感測應用	31
4.1 Pluronic 25R4 水溶液之微胞分析	31
4.2 Pluronic 25R4 合成 Pt 奈米結構	35
4.2.1 Pluronic 25R4 合成 Pt 奈米中空球	36
4.2.2 合成路徑對 Pt 奈米結構之影響	40
4.2.3 Pluronic 25R4 濃度對合成 Pt 奈米結構之影響	42
4.2.4 合成溫度對 Pt 奈米結構之影響	43
4.2.5 結論	45
4.3 葡萄糖光學感測應用	48

五、 Pt 奈米粒子光學模擬.....	50
5.1 表面電漿共振(surface plasmon resonance)	50
5.2 米氏定理修正	52
5.3 光學核殼模型	55
5.4 模擬計算與實驗結果	56
附 錄	61
加凡尼取代法合成 AgPt 奈米中空球.....	61
AgPt 奈米中空球製備	61
AgPt 奈米中空球分析	64
參考文獻	72



圖目錄

圖 1：物理製備奈米粒子示意圖	4
圖 2：晶種與奈米晶體關係圖[17]	6
圖 3：硬式模板合成中空粒子之示意圖	9
圖 4：PS 球型模板合成 TiO ₂ 中空結構(a)PS 球 (b) TiO ₂ 中空結構[33].....	10
圖 5：SiO ₂ 球型模板合成 Pd 中空結構[36].....	10
圖 6：軟式模板合成中空粒子之示意圖	11
圖 7：P123 為軟模板合成 ZnS 中空奈米粒子之 TEM 影像[42].....	12
圖 8：反應式模板合成中空粒子之示意圖	13
圖 9：Co 為反應模板合成 Pt 中空奈米粒子[22]	13
圖 10：反應式模板合成雙層中空粒子[26](灰色:Ag, 橘色:Au).....	14
圖 11：Au、Ag 和 Pt 與 Pluronic 塊式高分子奈米結構合成表.....	15
圖 12：CMC 和 CMT 與微胞關係.....	16
圖 13：形成液相型液晶相[56]	17
圖 14：Pluronic L64 還原 Pt 奈米粒子[53]	18
圖 15：Pluronic F127 合成 Pt 奈米結構[52]	19
圖 16：F127 與 Pt 奈米結構示意圖.....	19
圖 17：MTT 改質奈米 Au 粒子與三聚氰胺產生團聚反應[59]	20
圖 18：Ag 奈米粒子光學感測[60].....	21
圖 19：吸收光譜隨 AuAg 成分比例而改變[64].....	22
圖 20：直徑 30 nm Au 中空粒子吸收光譜隨著殼厚度改變[64].....	22
圖 21：在可見波段範圍 Au 與 Ag 不同型貌與成分組合的吸收波段[38].....	23
圖 22：塊式高分子合成 Pt 奈米粒子步驟.....	29
圖 23：葡萄糖光學感測流程圖	30
圖 24：Pluronic 25R4 在水中濃度對溫度的相圖[67]	31
圖 25：Pluronic 25R4 加入 H ₂ PtCl ₆ 隨溫度相變化.....	34
圖 26：Pt 奈米中空球之 HR-TEM 影像-1	36
圖 27：Pt 奈米中空球之 HR-TEM 影像-2	37
圖 28：Pt 奈米中空球之 SEM 影像.....	38
圖 29：Pt 奈米中空球之 EDX 元素分析.....	39
圖 30：中空奈米 Pt 粒子合成流程圖	40
圖 31：Pt 奈米中空球之 HR-TEM 影像-3	41
圖 32：不同 Pluronic 25R4 濃度 Pt 奈米中空球之 HR-TEM 影像	42
圖 33：Pt 奈米粒子之 HR-TEM 影像.....	43
圖 34：Pt 奈米中空球之 SEM 影像.....	44
圖 35：Pt 形貌與 Pluronic 25R4 濃度.....	45
圖 36：Pluronic 25R4 與合成結果示意圖	47
圖 37：吸收度與葡萄糖濃度作圖	48
圖 38：積分面積與葡萄糖量作圖	49
圖 39：金屬奈米粒子受到外加電磁場作用下激發電漿子振盪示意圖	50
圖 40：外加電場作用下，Drude 模型自由電子運動示意圖	52
圖 41：核殼結構幾何示意圖	55

圖 42：Pt 奈米中空球吸收光譜.....	56
圖 43：吸收峰分離可能情況(1)不同粒子尺寸(2)三軸不等長.....	56
圖 44：中空奈米 Pt 粒子模擬模型.....	57
圖 45：DLS-散射強度與半徑圖.....	58
圖 46：f= 1 半徑 24 nm 殼厚 3.1 nm 理論吸收光譜.....	58
圖 47：f= 1 半徑 45 nm 殼厚 5.2 nm 理論吸收光譜.....	59
圖 48：f= 1 半徑 95 nm 殼厚 10 nm 理論吸收光譜.....	59
圖 49：直徑 5 nm Pt 奈米粒子理論吸收光譜.....	60
圖 50：AgPt 中空球合成示意圖.....	61
圖 51：Ag 奈米粒子合成流程圖.....	62
圖 52：AgPt 奈米中空球合成流程.....	63
圖 53：不同大小 Ag 奈米粒子 SEM 影像.....	64
圖 54：加凡尼取代後 AgPt 核殼結構之 SEM 影像.....	65
圖 55：硝酸酸蝕後 Pt 奈米中空球之 SEM 影像.....	66
圖 56：Pt 奈米中空球之 HR-TEM 影像.....	67
圖 57：未移除 Ag 核前，不同 Ag/Pt 比例 XRD(Ag:04-783, Pt:04-0802).....	68
圖 58：移除 Ag 核後，不同 Ag/Pt 比例 XRD(Ag:04-783, Pt:04-0802).....	69
圖 59：未移除 Ag 核前，不同溫度 XRD(Ag:04-783, Pt:04-0802).....	70



表目錄

表 1：Pt 奈米粒子合成結構與條件之整理[21]	7
表 2：實驗儀器	26
表 3：3D-DLS, Pluronic 25R4 27.69 wt% 5~40 °C	32
表 4：3D-DLS, Pluronic 25R4 10wt% @15 °C, 40°~150° DLS 偵測角	33
表 5：加凡尼取代合成中空 PtAg 奈米粒子之 EDX.....	67
表 6：未移除 Ag 核前之成分	68
表 7：移除 Ag 核後成分比較	69
表 8：合成溫度與成分比較	70



一、前言

“奈米”不僅僅是一個長度的單位，儼然已成 21 世紀的代名詞。近幾十年來奈米科學及相關技術，成為全球學界及業界最重視的發展項目。隨著合成和分析技術的不斷進步，粒子尺寸從上百奈米縮小至數奈米、甚而次奈米，並可精確控制其形貌、結構和成分。此外，更發現許多與塊材尺度下截然不同之物理化學特性，使得奈米材料可以突破傳統認知，創造出全新的應用領域。奈米科技目前已經走入人類生活，許多產業開始與奈米產生直接或間接相關，從日常生活用品乃至食品均可看到奈米科技的應用，大幅提高產品之特性與附加價值。而生醫產業亦受到奈米科技的影響開始蓬勃發展，藉由無機與有機奈米材料的巧妙結合，包括生醫感測及外科工程等嶄新應用已相繼被研究開發中。

在各種金屬材料之中，Au 和 Pt 金屬的安定性和生物相容性受到科學家所青睞。但在奈米材料方面，Au 奈米材料已被廣泛的研究並應用於各領域，而 Pt 奈米材料則主要作為觸媒之用，其在生醫領域之研究仍鮮少文獻揭露。Pt 具有許多良好特性，諸如：高導電率、耐腐蝕性和許多化學反應的觸媒(ex. 燃料電池、汽/機車觸媒轉化器)，並大量使用在化學、石化、製藥、電子和汽車產業。化學反應的速率與表面積成正比，當尺寸縮小到奈米尺寸時比表面積會巨幅的增加，如前所述，微小尺寸及高比表面積是奈米材料最關鍵之結構參數，為了達到此目的，發展 Pt 中空結構深具學術及應用潛力。

奈米粒子的吸收光譜是材料奈米化重大發現之一，尤其是 Au 與 Ag 有在可見光波段具有明顯的吸收光譜一直受到重視，而一般球形的 Pt 奈米粒子在可見光沒有吸收光譜，但由 Au 和 Ag 光譜研究可知，經由改變結構可使吸收光譜波形改變或者位移，而當形成中空結構時吸收峰會往長波長位移，由此可知當 Pt 形成奈米中空球時，吸收峰會由紫外光區向長波長位移出現在可見光區。將 Pt 奈米中空球與光學感測作結合，對葡萄糖進行光學感測，提供新一代更直接的感測方法，與其他使用電性感測比較更具簡單、泛用和抗毒化的潛力。本研究無論在合成方法、材料選擇和光學特性研究，乃至最終之有機分子感測應用均是嶄新的發展，將 Pt 的應用性再一次提升。

二、文獻回顧

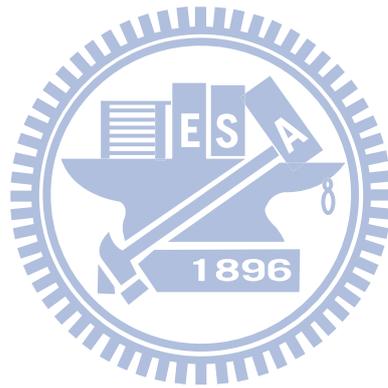
2.1 金屬奈米結構

當材料到達奈米尺寸後因為電子侷限效應(electron confinement)，表現出與塊材狀態明顯不同之光、電、磁、熱特性，例如：量子激發(quantized excitation)，庫倫阻塞效應(Coulomb blockade) [1]、超順磁性(superparamagnetism) [2]、以及金屬-絕緣轉變(metal – insulator transition) [3]等。在元素週期表中有接近三分之二是金屬元素，因此金屬成為奈米研究中最先被探究之材料類別，尤以 Au、Ag、Cu、Pt 等貴金屬為重心，目前已被廣泛地應用於催化、光電子、感測、顯影和醫學.....等領域[4][5][6][7][8]。

而金屬奈米粒子諸特性會隨著粒子的結構參數而變化，這些參數包含形貌、尺寸、成分和晶體結構.....等。以局部表面電漿共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)[9]和表面增強拉曼光譜(surface-enhanced Raman scattering, SERS)[10]為例，從理論模擬和實驗觀察之相互印証，發現 UV-visible 光譜的吸收峰位置、強度和波形與此些結構因子之產生依存性[11]。此外，不僅奈米材料本身結構參數會影響光譜，當奈米結構存在之介質發生改變時，光譜亦會隨之變化。利用此奈米結構對環境的靈敏性，可有效作為有機分子之感測應用[12][13]。

除了上述奈米結構之大小、尺寸(直徑)及形貌是 SPR 效應之直接影響因子之外，當尺寸改變時換而言之是直接增加比表面積。由於許多反應都只發生在材料極表面區域，因此相同體積之下增加表面積可提高反應速率及飽和濃度。以 Cu 氧化為例，由於氧化只發生在表面區域，於過去本實驗室國科會專題計畫中，針對純 Cu 與各種成分 Cu-Au 合金與核殼奈米粒子之氧化特性研究中發現，高比表面積之 Cu 奈米粒子，其氧化行為與塊材明顯不同。此外，近年來更發現不同結晶平面的化學催化效果亦有所不同。以 Pt 奈米粒子為例，{100}對於 H₂ 和 {210}對於 CO 的反應活性相較於其他平面族有更好的催化效果。有機物催化反應也可藉由控制 Pt 觸媒形貌，來獲得不同之產物，例如當使用具有 {100} 和 {111} 的奈米二十面體做為觸媒，進行苯催氫反應會有環己烷

(cyclohexane)和環己烯(cyclohexene)兩種產物，而若使用只有{100}的奈米立方體作為觸媒只會有環己烷[14]。除了比表面積與結晶平面外，相較於 low-index 結晶面，high-index 面有較高密度的懸浮鍵(dangling bonds)、原子階梯(atomic steps)和邊緣，這些可提供更多觸媒反應位置，使用由{730}{210}和/或{520}所組成的 tetrahedral 形貌作為觸媒，發現相較於商用觸媒對於不同的催化反應，效率可提升達 2 到 4 倍[15]，因此要如何去精確的合成控制奈米材料的尺寸、形貌、成分，乃至結晶構造，一直都是奈米領域的研究重點。



2.1.1 金屬奈米結構的製備

金屬奈米粒子之製備，主要可以分為兩大類：

(1) 物理法：氣體蒸汽法、氣液固生長法、機械球磨法和雷射剝削法，都是利用物理方式提供能量，從塊材來產生奈米粒子，其缺點是所製備的奈米粒子粒徑較大、分佈不均勻且形貌控制困難。

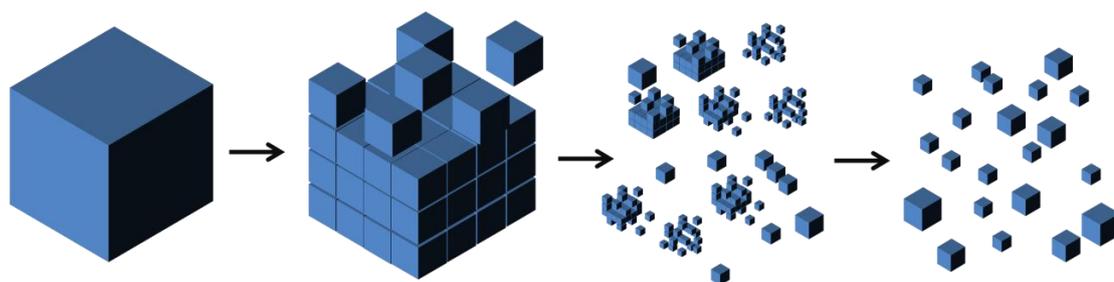


圖 1：物理製備奈米粒子示意圖

(2) 化學法：則是將金屬離子還原為金屬原子而逐漸成核成長，合成之奈米粒子較為均勻且形貌控制容易，是目前最常見的方法。近 20 年來已有許多新穎金屬奈米粒子被相繼報導，其成長機制可分為三個階段：

(I)成核(nucleation)。

(II)核成長至晶種(seeds)。

(III)晶種成長至奈米晶體(nanocrystal)。

其中(II)(III)是控制形貌最重要的階段。成核為前驅物(M^+)還原成金屬(M^0)的過程，其反應速度極快，當原子聚集超過臨界的原子數量且具有明確的結構，此時稱之為晶種：此階段銜接核與奈米結構，一般而言可分為三種結構，單晶(single-crystal)、單層雙晶(singly twinned)和多層雙晶(multiply twinned)，若有疊差(stacking faults)則容易形成平面的晶種。其晶種的結構取決於熱力學和動力學。而這些結構可能同時出現於一個合成過程，若要獲得形貌均一性高的奈米級結構就必須要控制晶種的結構。最後一個階段就是成長，整體而言是受到兩種能量彼此競爭而影響：降低材料總能量(有助於成長)和增加表面能(不利於成長)，這動態交互作用是奈米結構成長的關鍵，不同晶面會因為熱力學

條件而有不同的成長速率，此成長速率與最終奈米結構的形貌有著極大的關聯[3][16][17]，例如：面心立方(FCC)晶種開始成長時，若其沿著 $\langle 100 \rangle$ 方向成長速度較 $\langle 111 \rangle$ 為快時，就會形成由 $\{111\}$ 所構成的八面體；若沿著 $\langle 111 \rangle$ 成長速度較快，則會形成由 $\{100\}$ 所構成的立方體；若成長速度接近就形成同時具有 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 面所構成的二十面體，如果是不等軸的成長則會產生二維平面、一維棒或線的形貌[18][19][20]。

圖 2 整理出面心立方結構晶種與最後奈米形貌之間的關係，綠色、橘色和紫色分別代表 $\{100\}$ 、 $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 三個平面族，紅線為雙晶的晶界，R 為沿著 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 成長速率的比值。利用表面包覆(surface capping)影響不同晶面的成長速率，進而控制成長不同形貌，故選擇適當的包覆劑(capping agent)或表面活性劑(surfactant)可期獲得所需之形貌。而包覆劑可能是實驗中的副產物，或者是離子、高分子甚至是氣體，只要能影響晶面成長速率之物質均可稱為包覆劑。



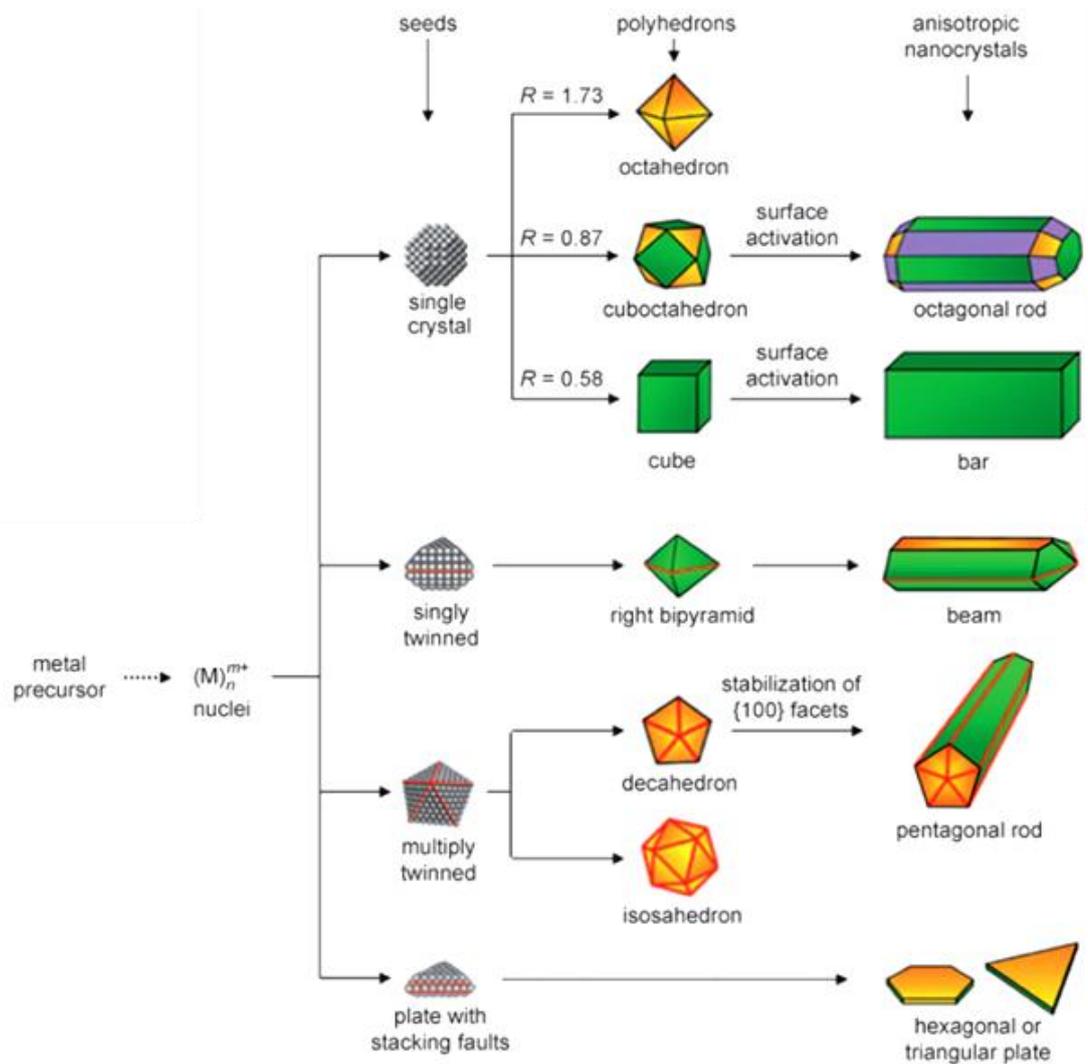


圖 2：晶種與奈米晶體關係圖[17]

2.1.2 Pt 奈米結構的水溶液製備

Pt 奈米結構的製備技術一直不斷發展，由上一章節知道利用化學還原法最為常見，亦是目前最能控制形貌和結構的技術。表 1 詳細整理目前在水溶液環境下合成 Pt 奈米粒子之形貌與所對應的藥品及實驗條件[21]。

表 1：Pt 奈米粒子合成結構與條件之整理[21]

Precursor	Reductant ^a	Surfactant ^b	Additive ^c	Condition ^d	Shape ^e
K ₂ PtCl ₄	H ₂	Na[PA]	pH	RT, 12 h	C, T
K ₂ PtCl ₄	H ₂	Acrylic acid	pH	RT, 12 h	C, T
K ₂ PtCl ₄	H ₂	PNEA		LCST	Tri
K ₂ PtCl ₄	H ₂	PVP, PNIPA, Na[PA]		RT	Tri, Sq, Hex
K ₂ PtCl ₆	H ₂	Na[PA]		RT	C, TO
K ₂ PtCl ₆	H ₂	PVP		25–45 C	T
H ₂ PtCl ₆ , K ₂ PtCl ₄	H ₂	PVP		RT, overnight	T
K ₂ PtCl ₄	H ₂	Na ₃ [Cit]	NaOH	RT	C, T, Hex
H ₂ PtCl ₆	H ₂	PVP		RT, overnight	Tri, SF
K ₂ PtCl ₆	H ₂	PVP		RT	Tet
Na ₂ PtCl ₄	PVP	PVP		80 C	Tri, SP
K ₂ PtCl ₆	Na ₃ [Cit]	Na[PA]		Reflux, 3.5 h	SP
K ₂ PtCl ₆	NaBH ₄ , H ₂ , AA	TTAB		50 C	C, CO, PP
H ₂ PtCl ₆	NaBH ₄	CTAB	AgNO ₃	RT	C
K ₂ PtCl ₆	NaBH ₄	CTAB	HCl	RT, 12 h	DD
H ₂ PtCl ₆	EtOH	PNIPA		Reflux	SP
H ₂ PtCl ₆	NaBH ₄ , H ₂	Pluronic L64		RT	SP
H ₂ PtCl ₆	NaBH ₄	MSA			SP
K ₂ [Pt(C ₂ O ₄) ₂] K ₂ PtCl ₄ K ₂ PtCl ₆	H ₂		K ₂ C ₂ O ₄ , CaCl ₂	RT or 55 C	C, Hex
K ₂ PtCl ₄	Cu foil		Cu ²⁺		C
Na ₂ PtCl ₆	Vitamin B ₂	Vitamin B ₂		RT	SP
H ₂ PtCl ₆	Hydrazine	AOT	Isooctane	RT	SP
K ₂ PtCl ₄	γ-ray	CTAB	Hexanol	RT	NR
H ₂ PtCl ₆	Hydrazine	Berol 050	Isooctane	RT	SP
K ₂ PtCl ₄	UV, AA	SDS, Brij-35, DSPC	SnOEP, chol		SP
K ₂ PtCl ₄	AgNR				C/S
H ₂ PtCl ₆	CoNP			95 C	Hol
H ₂ PtCl ₆	H ₂	Et-HMM		200 °C for 4 h	Nec
H ₂ PtCl ₆	ED			RT	SP
K ₂ PtCl ₄	ED	AA	H ₂ SO ₄	RT	THH
K ₂ PtCl ₆	ED		H ₂ SO ₄	RT	NH
Na ₂ PtCl ₆	ED		HCl	RT	NW
K ₂ PtCl ₆	ED		H ₃ BO ₃	RT	NT
H ₂ PtCl ₆	γ-Ray		MeOH	RT	SP
H ₂ PtCl ₆	UV		MeOH	RT	NW
PtCl ₄	Microwave		α-Glucose		SP

^a PVP = poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone); Na₃[Cit] = sodium citrate; AA = ascorbic acid; EtOH = ethanol; NR = nanorod; NP = nanoparticle; ED = electrodeposition.

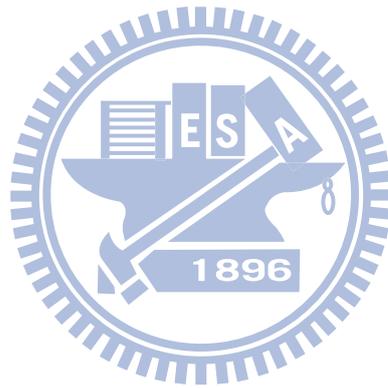
^b Na[PA] = sodium polyacrylate; PNIPA = poly(*N*-isopropylacrylamide); PNEA = poly(*N*-ethylacrylamide); TTAB = tetradecyltrimethylammonium bromide; CTAB = hexadecyltrimethylammonium bromide; Pluronic L64 = EO₁₃PO₃₀EO₁₃ triblock copolymer; MSA = mercaptosuccinic acid; AOT = sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate; SDS = sodium dodecylsulfate; DSPC = 1,2-distearoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine.

^c MeOH = methanol; SnOEP = Sn(IV) octaethylporphyrin; chol = cholesterol.

^d LCST = lower critical solution temperature; RT = room temperature.

^e C = cube; T = tetrahedron; O = octahedron; THH = tetrahexahedron; CO = cuboctahedron; TO = truncated octahedron; SP = spherical particle; Tri = triangle; Sq = square; Tet = tetragon; Hex = hexagon; NR = nanorod; NW = nanowire; NT = nanotube; Nec = necklace-structure; C/S = core/shell structure; SF = snowflake-like particles; DD = dendrite; PP = porous particles; NH = nanohorn; Hol = hollow structure.

由此表可以發現 Pt 奈米結構種類眾多，使用不同介面活性劑、反應溫度、反應物濃度、溶劑、前驅物和溶液中添加離子，可以使 Pt 奈米粒子各平面的成長速度不同，進而造成形貌上的差異，例如：立方體、八面體、棒狀和三角形.....等。由表 1 不難發現，中空結構並無法藉由控制這些條件來成功合成。合成 Pt 中空結構最普遍的方法就是使用 Co[22]、Pd[23]或 Ag[24][25]與 Pt 進行加凡尼取代反應[26][27]，但此種類型的合成法並無法合成純 Pt 中空結構，這是因為加凡尼取代反應無法完全進行取代，造成模板材料殘留，而這些殘留元素會限制其應用性，例如 Ag 與 Co 在生物體中是具有毒性，若這些材料進入生物體中，將對生物體產生影響。因此要如何合成出 100%純 Pt 奈米中空材料是本研究努力的首要目標。



2.2 奈米中空球合成技術

中空奈米材料近年來備受矚目，不外乎其在藥物載體、生物醫學診斷、觸媒、感測和低介電常數.....等應用深具潛力。形成空中材料的過程可大分為無模板和有模板合成，無模板的合成方法多數都是一次合成，常見方法有超音波[28]、噴霧乾燥[29]、熱裂解和雷射分解[30][31].....等，雖然可以一次合成，但是形狀和大小分布控制不易，形成機制也仍未完全了解，這些缺點限制無模板合成的應用；相反的模板合成法的合成機制清楚、形狀控制容易、模板種類眾多，利用模板合成可依照模板性質的不同分為下列三種類型：

2.2.1 硬模板

硬模板：硬模板並非材料的硬度很高，而是其形狀固定、不易改變。合成方法可以分為四個步驟，(I)合成模板。(II)修改模板表面性質，以利之後合成的步驟。(III)在模板表面上合成或還原所設計的材料。(IV)去除模板。

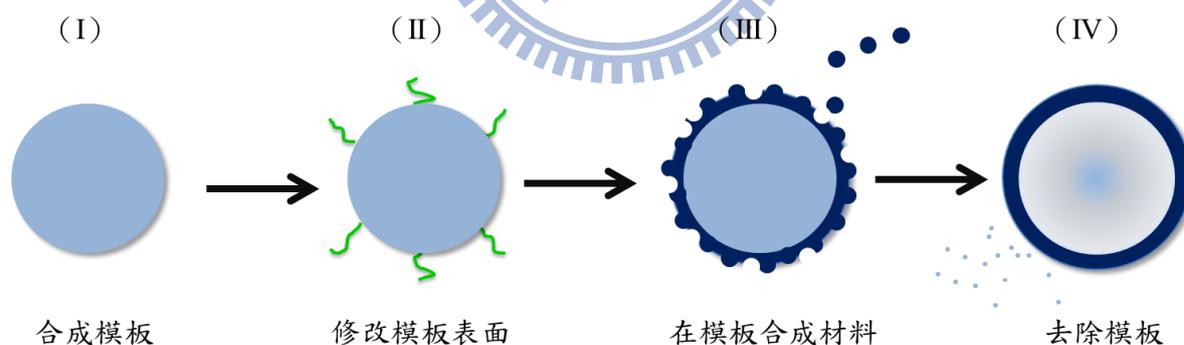


圖 3：硬式模板合成中空粒子之示意圖

模板材料有膠體聚合物、碳、金屬氧化物和金屬，其中二氧化(SiO_2)和聚苯乙烯(PS)由於大小尺寸控制容易、尺寸分布均勻且有許多商業化產品可供選擇，是最被廣為使用。而 Lay-by-lay(LBL)技術由於可控制大小、形狀、成分、厚度和孔洞性近年來發展迅速。LBL 是在模板上連續沉積帶相反電荷的聚合物物種，藉由靜電相互作用力，而非共價鍵來形成層層包覆的結構，金屬、半導體、氧化和複合材料都已有相關文獻報導[32]。除

了利用 LBL 外，還有直接化學沉積、化學吸附和 nanocasting，也被廣泛地應用於合成各種材料，例如： TiO_2 [33]、 NiO 、 ZnS [34]、 Carbon [35]、 Pd [36]、 Ag 、 Ga_2O_3 [37]和 Fe_3O_4等[38][39]。使用硬式模板合成中空奈米結構已經是很成熟的技術，但由於步驟複雜導致不利之後的應用[40]。

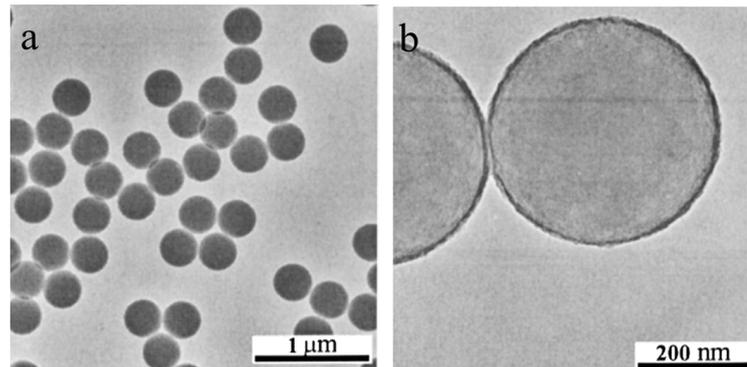


圖 4：PS 球型模板合成 TiO_2 中空結構(a)PS 球 (b) TiO_2 中空結構[33]

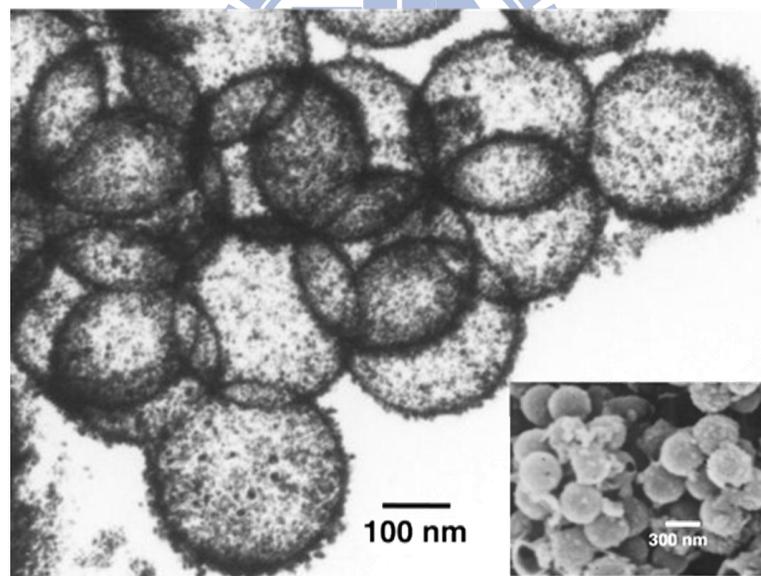


圖 5： SiO_2 球型模板合成 Pd 中空結構[36]

2.2.2 軟模板

軟模板：相對於硬模板，軟模板容易受到外界因素的影響(溫度、溶劑、溶液中離子、溶劑)而改變其形狀及大小，雖然發展較硬式模板為晚，但使用軟性模板具有很多硬式模板所沒有的優點，例如步驟較少、可一次合成、模板材料種類多、合成時可包入其他物質、以及模板去除容易。軟式模板種類可分為塊式高分子微胞、聚電解質、微乳液、液滴和氣泡[41]。以塊式高分子微胞法為例，一般分為四個階段：(I)塊式高分子溶解在適當的溶劑中形成微胞(micelle)，同時溶劑中有所要還原的前驅物離子，離子吸附在微胞的官能基上，形成塊式高分子-離子的複合物。(II)提供能量使離子在微胞表面開始反應，而微胞中離子因為濃度差逐漸往外擴散參與反應。(III)反應完成後，形成由無機物外殼和高分子核的核殼結構。(IV)利用溶劑或提高溫度去除高分子核，形成無機材料中空結構。

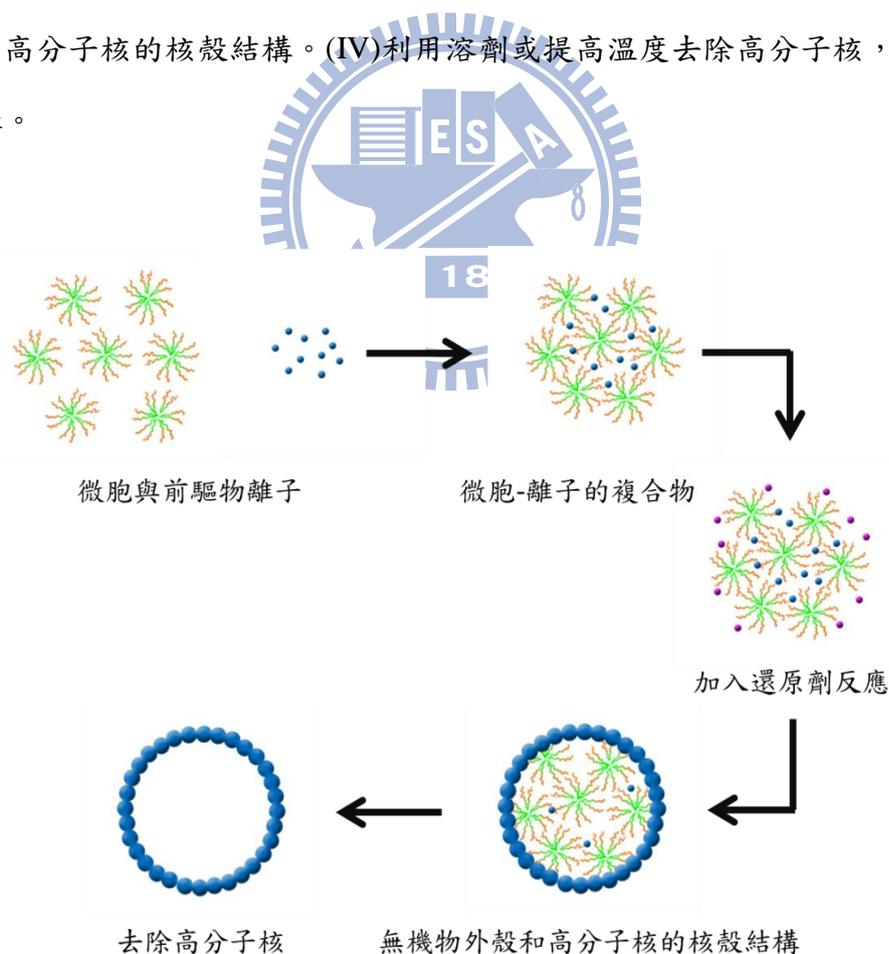


圖 6：軟式模板合成中空粒子之示意圖

至今利用軟式基板合成出中空材料以氧化物較為常見，例如： $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123)
/ ZnS [42]、 CdS 、 PdS 也可經由混合不同高分子來改善模板性質，幫助合成[43]。

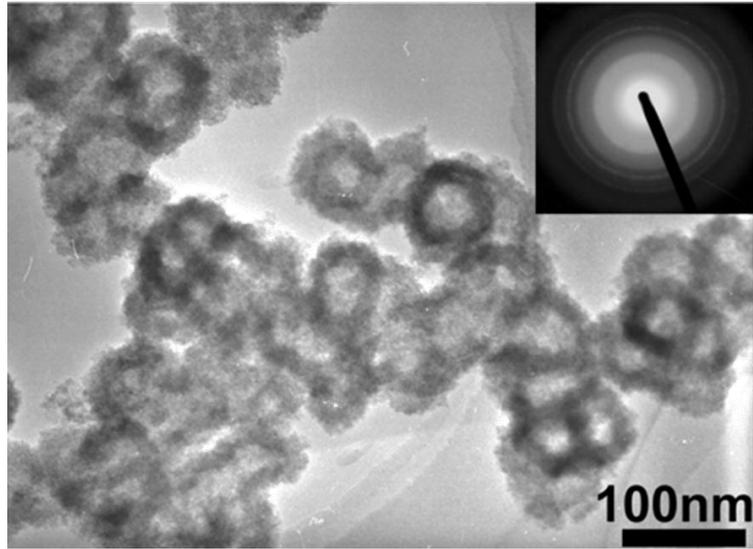


圖 7：P123 為軟模板合成 ZnS 中空奈米粒子之 TEM 影像[42]



2.2.3 反應模板

反應模板：同時是模板也是反應的還原劑或中間產物，模板全部或部分會因為參與反應而消耗，合成過程與硬式模板接近可分為三個步驟：(I)合成模板。(II)加入反應物。(III)去除模板和後續處理。

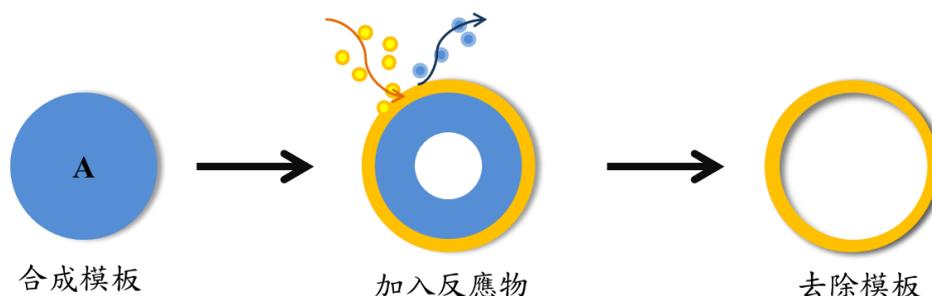


圖 8：反應式模板合成中空粒子之示意圖

反應模板與上列兩種模板最大的不同是，不需要移除模板就可獲得中空結構，最主要的機制有柯肯達爾效應(Kirkendall effect)和加凡尼取代反應(Galvanic replacement)。Kirkendall effect 為擴散偶彼此相互的擴散率相差一個相當的量，空位擴散以彌補不平等的物質移動，而空位逐漸聚集形成空洞，此為構成中空結構的主要機制。而 Galvanic replacement 常用於金屬，利用金屬還原電位之差異，產生氧化還原反應，氧化電位低的金屬原子被氧化電位高的金屬離子氧化，相反的氧化電位高的金屬離子被氧化電位低的金屬原子還原，例如：Ag/Pt、Ag/Au、Co/Pt、Co/Au.....[44][45]等。

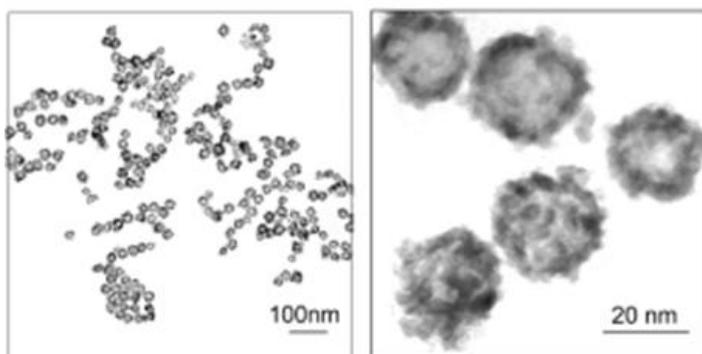


圖 9：Co 為反應模板合成 Pt 中空奈米粒子[22]

反應模板可以形成雙殼結構，以 AgAu 為例：先形成 Ag 奈米粒子，再加入 Au 前驅物，此時 Au 離子與 Ag 原子進行加凡尼取代反應，Au 原子逐漸還原於 Ag 粒子上，而內部因 Kirkendall effect，Ag 原子會往表面擴散與 Au 離子反應，孔洞往內擴散產生中空粒子，待反應完成 Ag 離子溶於溶劑中，此時再加入還原劑還原 Ag 在此結構外面，再一次進行 Au 的取代反應就可以獲得雙殼結構[26][46]。

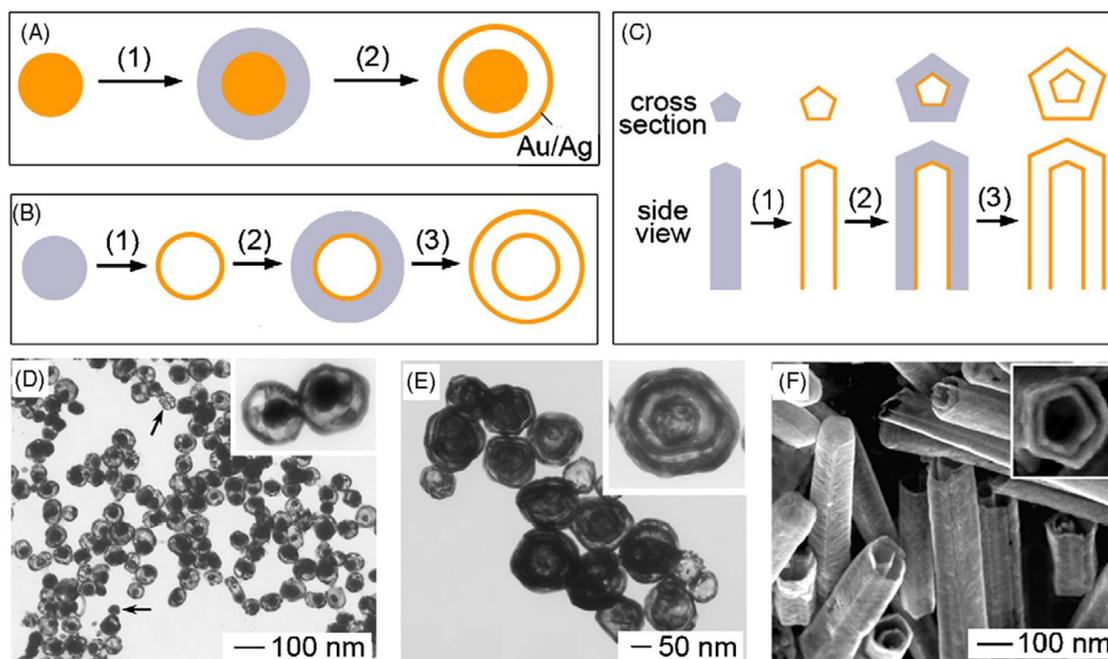


圖 10：反應式模板合成雙層中空粒子[26](灰色:Ag, 橘色:Au)

2.3 塊式高分子與奈米結構的合成

塊式高分子(copolymer)的合成發展很早，目前已經是穩定且可大量生產的商品化有機物，常用於清淨、分散、發泡或乳化。由於此類型高分子具有生物相容性高和低毒性的優點，目前已經有許多有關於藥物載體的研究。因此利用此類高分子合成其他無機材料對未來應用極具潛力[47]。高分子本身會隨著濃度、溶劑、溶質、pH 值和溫度的改變而影響，只要稍加調控就會可改變其狀態或排列結構。在合成奈米結構時，此類高分子不僅是界面活性劑，同時亦具有微弱的還原力可以還原部分種類金屬，更可與其他界面活性劑互相混合，調整其性質，用來改變奈米金屬之形貌或大小[48]。

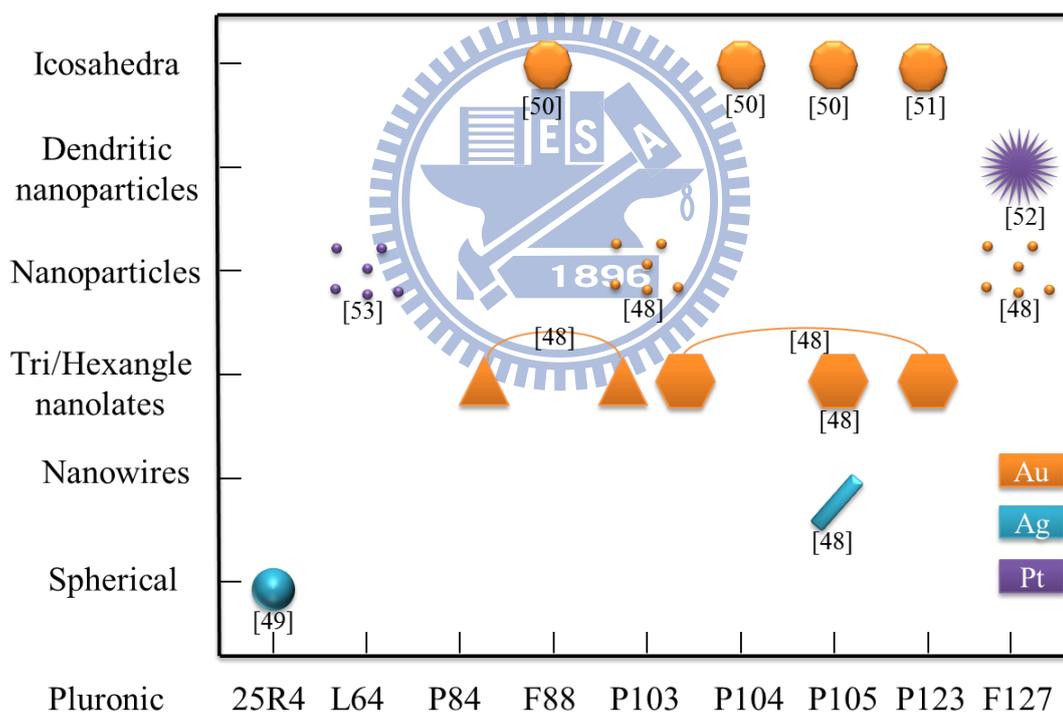


圖 11：Au、Ag 和 Pt 與 Pluronic 塊式高分子奈米結構合成表

2.3.1 塊式高分子結構與性質

本研究所使用之塊式高分子是由三個區段組合，主要是 propylene oxide (PO)與 ethylene oxid (EO)兩種官能基所構成，由組成方式的不同可分為兩類 poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide)(PEO-PPO-PEO) 或 poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)(PPO-PEO-PPO)， $PEO_x-PPO_y-PEO_x$ 的商品名稱為 Pluronic，而 $PPO_x-PEO_y-PPO_x$ 的商品名稱為 Pluronic R，這兩類高分子在適當的溫度與濃度都可以溶於水。PEO 在 0~100 °C 皆是親水性，而在約 15 °C 以下水對 PPO 是不錯的溶劑，但隨溫度升高偏向疏水性[54]，由於同時具有親水性和疏水性，在適當的溶液中，因為親疏水性各自聚集具有自組裝的行為，通常在高分子濃度稍低的環境下高分子的 PPO 端會彼此互相靠近聚集形成 PPO 在內為核 PEO 朝外為殼的結構，此結構稱之為”微胞”(micelle)，而為了要瞭解這些高分子的性質，定出了兩個重要的指標：臨界微胞濃度(CMC：critical micelle concentration)和臨界微胞溫度(CMT：critical micelle temperature)，臨界微胞濃度為固定溫度下能形成微胞的最低濃度；而臨界微胞溫度為固定濃度下能形成微胞的最低溫度，隨著溫度的升高 PPO 的疏水性逐漸增加而臨界微胞濃度也會隨著下降。

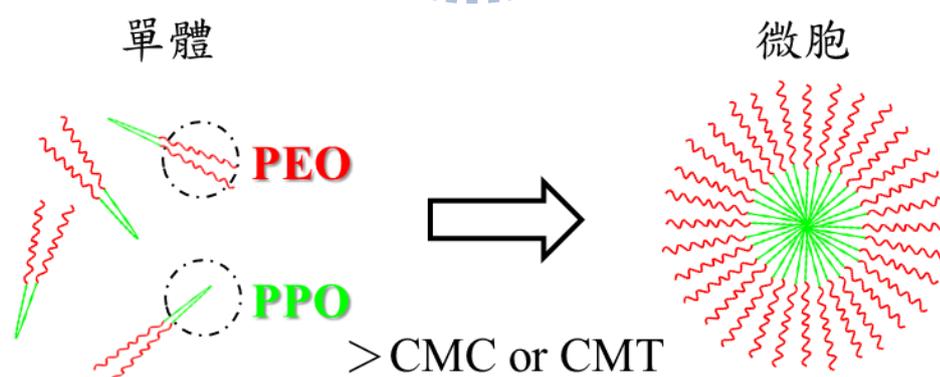


圖 12：CMC 和 CMT 與微胞關係

若 PPO 和 PEO 交換成 PPO 為殼 PEO 為核時，稱之為”反微胞”，透過理論計算得知，反微胞在水溶液中存在的範圍非常狹窄，且經由自由能的計算發現其自由能差小，

因此在實驗中要觀察水溶液中的反微胞是非常不容易。透過在溶液中添加微量的非極性溶劑，或選擇極性-非極性成分百分比(EO)/(PO)較小的高分子都有助於反微胞在水溶液中的形成[55]。

而在高濃度時，某些高分子會形成液向型液晶相(LLC: lyotropic liquid crystalline)，如層狀相(lamellar)、六邊形(hexagonal)相或立方體(cubic)相，這些相的形成與高分子的分子量和化學成分有關，具有較高比例的 PEO 和高分子量較容易形成球形或是立方晶相，而 PEO 比例較低者就容易形成雙層或者是層狀結構[56][57]。

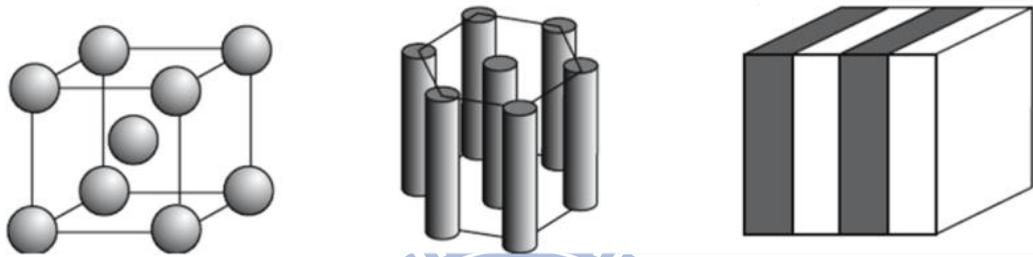


圖 13：形成液相型液晶相[56]

另外文獻中指出 PEO 與 PPO 端都具有還原力，但是主要的還原力是由 PEO 提供，由實驗發現分別由 Pluronic P103、P105、F127 和 F108 所合成出的 Au 奈米粒子尺寸大小依序是 $P103(PEO_{17}PPO_{60}PEO_{17}) < P105(PEO_{37}PPO_{56}PEO_{37}) < F127(PEO_{100}PPO_{65}PEO_{100}) < F108(PEO_{132}PPO_{50}PEO_{132})$ ，因此認為 PEO 端的單體數越多還原力越強，奈米粒子的大小會隨著 PEO 端長度增加而增大[58]。

2.3.2 塊式高分子合成 Pt 奈米粒子

2005 年 Kristian Niesz 等人使用塊式高分子成功合成 Pt 奈米粒子，所使用的高分子為 BASF 公司的 Pluronic L64($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$)，其合成過程分為兩部分：(1)用水為溶劑溶解 Pt 前驅物 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 L64，其中 L64 的濃度低於臨界微胞濃度，在常溫常壓的環境下加入還原劑 NaBH_4 進行還原，合成出直徑 3.5 ± 0.38 nm 奈米 Pt 粒子(圖 10-左)，(2)再通入 H_2 氣體使 Pt 前驅物以 Pt 奈米粒子作為成核點，繼續還原增加尺寸至直徑 5 nm 以上(圖 10-右)，此實驗中塊式高分子所扮演的角色是介面活性劑，Pluronic L64 相較於其他介面活性劑，此類型高分子並不是純的碳鏈，因此在溫和的環境下就可以去除，可避免因為後續處理過程而受汙染或改變形貌進而影響後續之應用。

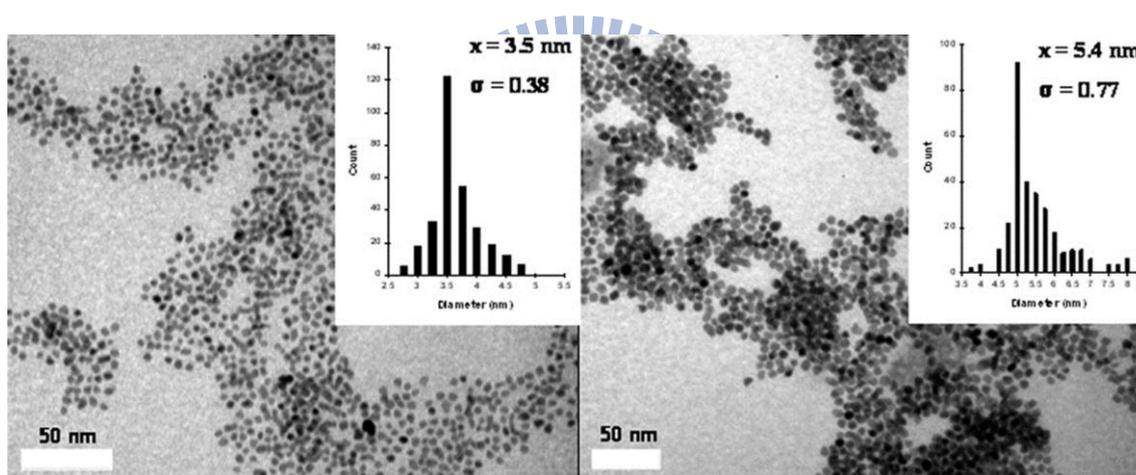


圖 14：Pluronic L64 還原 Pt 奈米粒子[53]

2009 年 Liang Wang 及 Yusuke Yamauchi 使用 BASF 公司 Pluronic F127($\text{PEO}_{100}\text{PPO}_{65}\text{PEO}_{100}$)在常溫常壓的環境下，於水溶液中合成出樹枝狀 Pt 奈米粒子。用水作為溶劑溶解 Pt 的前驅物(K_2PtCl_4)和 F127，均勻混合後再加入檸檬酸鈉，將這混合溶液放入頻率 56k Hz 超音波槽中 10 分鐘，溶液顏色由黃轉黑表示合成完成。合成出的樹枝狀結構直徑分佈 13~23 nm 平均為 17.4 nm，其樹枝尖端為 3~3.5 nm 米粒狀。為了要了解 Pluronic F127 在合成過程中是如何影響 Pt 的形貌，嘗試改變 F127 的濃度，發現若 Pluronic F127 的濃度超過臨界微胞濃度則形成奈米粒子，只有當 F127 的濃度低

於臨界微胞濃度時才會形成奈米樹枝狀結構(圖 15-a)。

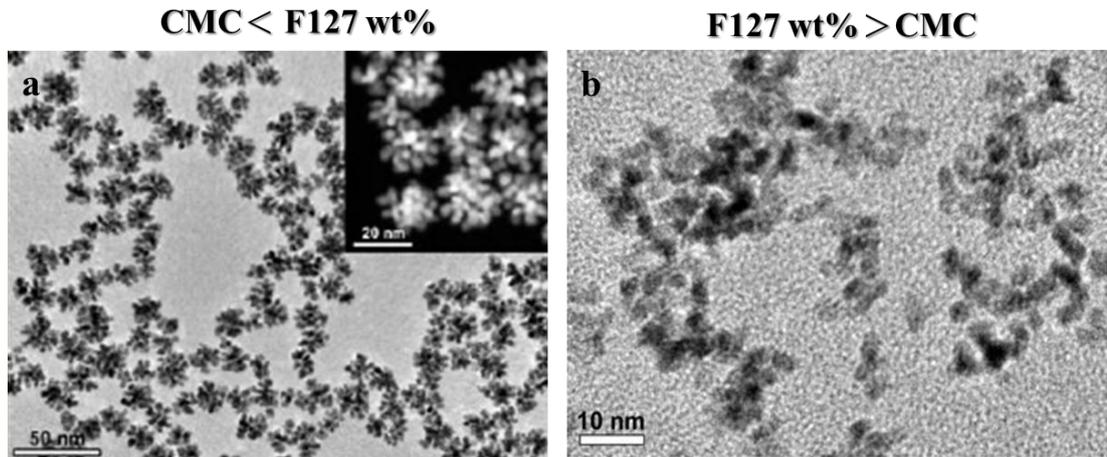


圖 15：Pluronic F127 合成 Pt 奈米結構[52]

由此現象他們提出了假設解釋：疏水性的 PPO 端會傾向吸附在 Pt 的表面，當 F127 吸附在 Pt 的表面時產生空間的限制，使 Pt 在沒有限制的部分還原而形成樹枝狀的結構(圖 16- a)，但如果超過臨界微胞濃度，大部分高分子形成微胞而 PPO 端都會在微胞的核中，因此 PPO 端就不能有效的吸附在 Pt 上就沒辦法形成樹枝狀結構(圖 16-b)，形成奈米粒子(圖 15-b)。

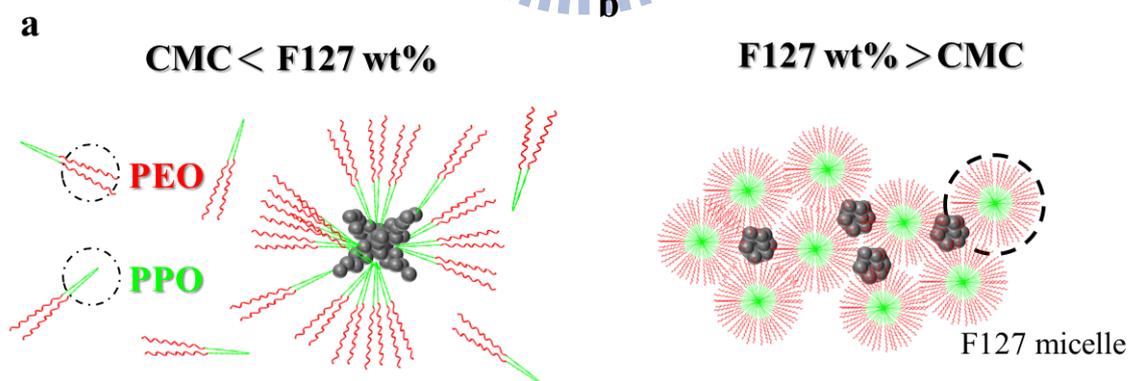


圖 16：F127 與 Pt 奈米結構示意圖

2.4 金屬奈米粒子光學特性及其感測應用

2008 年爆發毒奶粉事件，不肖業者利用三聚氰胺的低價且高含氮比例(66 wt%)，非法摻入牛奶中來提高氮含量以通過凱式氮含量測定，汙染許多嬰幼兒食品，使許多人產生病變。而傳統的檢測方法不夠迅速直接，為了要能更快速直接的判斷這些有機化合物，許多研究利用奈米粒子 SPR 對環境具有極高靈敏性的優點，進行三聚氰胺的感測。2009 年 Kelong Ai 等人利用 Au 奈米粒子進行表面改質，將 Au 奈米粒子與 1-(2-mercaptoethyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione (MTT) 結合，MTT 一端的硫基與 Au 結合而另一端的氰尿酸在外，氰尿酸會與三聚氰胺產生氫鍵形成一個穩定的結構，因此當三聚氰胺加入改質過的 Au 奈米粒子溶液中時，三聚氰胺會與 Au 上的 MTT 氧原子產生氫鍵，一個三聚氰胺分子可吸引改質 Au 奈米粒子並結合，最後 Au 奈米粒子因為三聚氰胺而彼此團聚，使得 SPR 產生變化，吸收峰由 519 nm 紅移至 600 nm，溶液由紅色轉變成藍色，最低可辨別 2.5 ppb 的濃度差[59]。

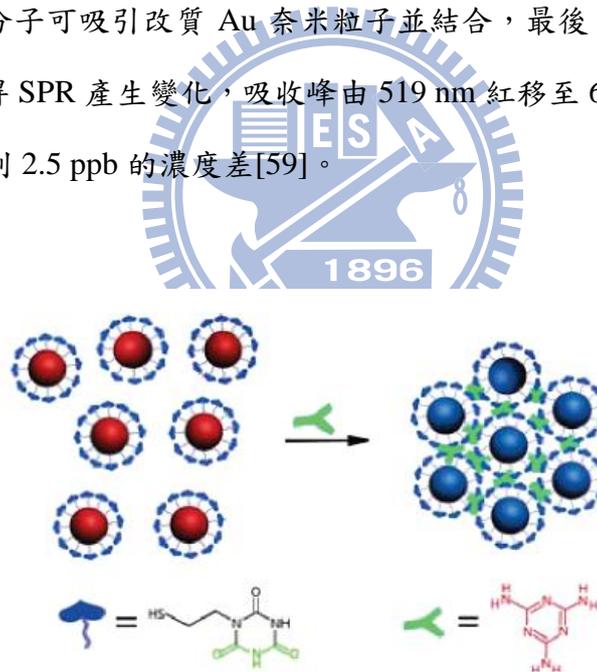


圖 17：MTT 改質奈米 Au 粒子與三聚氰胺產生團聚反應[59]

除了 Au 奈米粒子，2010 年 Cuiping Han 和 Haibing lin 用 p-Nitroaniline 將 Ag 奈米粒子表面進行改質，進行三聚氰胺感測，發現其靈敏度極佳，0.1 ppm 即可肉眼觀察到溶液顏色變化，反應時間亦在 2 分鐘以內就可以判別。一個好的感測除了具有極佳的靈敏性也應具抗干擾性，使用許多類似三聚氰胺結構的有機化合物進行干擾測試，發現只對三聚氰胺具有感測性並不會受到其他有機分子干擾。對於比色分析而言，相較於 Au 奈米粒子在相同的尺寸下，Ag 具有較高散色係數，且 Ag 的表面改質容易[60]，近年經改質而具有穩定且高靈敏度和選擇性的 Ag 奈米粒子，已被利用比色法應用於許多物質，如 DNA[61]、金屬離子[62]和農藥[63]等感測。

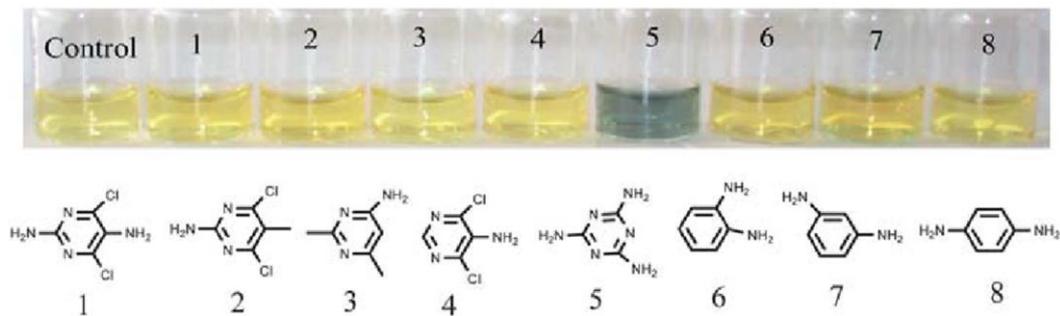


圖 18：Ag 奈米粒子光學感測[60]

相較於一般的感測，金屬奈米粒子 SPR 光學感測有兩個優點：(1) 不需要昂貴複雜的分析儀器，簡化了操作和流程，減少成本和分析時間，可利用肉眼直觀的判定。(2) 可對不同的待測分子進行調整，具有極佳的選擇性和靈敏性。金屬奈米粒子在光學感測具有極高的應用性，但還是有許多方面可以加強，如在複雜生物或環境系統中選擇性檢測，依然要保持極佳的敏感度。

2.5 材料結構與光學性質

奈米光學性質與一般塊材的光學性質極為不同，如 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 會產生共振呈現出紅色與黃色。由已知的報導中可知道奈米粒子的光譜會受到粒子的形貌、大小、成分比例和溶劑而影響，隨著粒子尺寸減小粒子吸收光普位移之現象越顯著[64]。

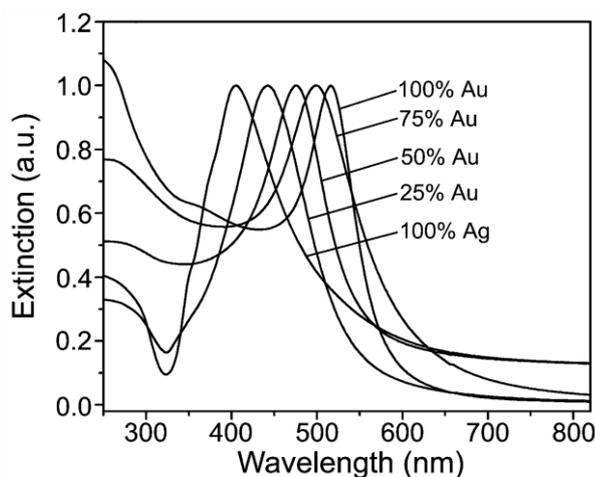


圖 19：吸收光譜隨 AuAg 成分比例而改變[64]

由於 Au 與 Ag 的吸收光譜在可見光波段相當明顯，一直受到科學家的重視，已經透過模擬與實驗互相應證，由實驗控制參數調出各種吸收光譜，可知當 Au 或 Ag 奈米粒子形成中空結構後吸收峰會產生紅位移。

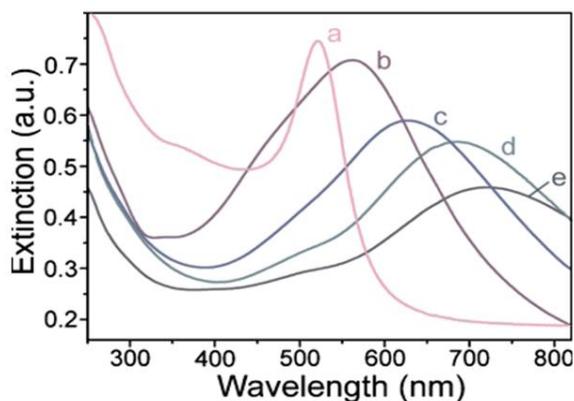


圖 20：直徑 30 nm Au 中空粒子吸收光譜隨著殼厚度改變[64]

由實驗知道一般純 Pt 奈米粒子的吸收光譜位於紫外光波段，利用理論計算 10 nm 的 Pt 奈米粒子，其吸收波峰是在 300 nm 之前，在可見光波段沒有吸收峰。因此希望透過奈米中空球的合成而改變吸收光譜，使光譜紅位移在可見光波段出現吸收峰，同時經由理論模擬來了解 Pt 奈米粒子的光譜。而加凡尼取代法所合成中空會模板殘留而影響 Pt 本質的光譜，所以透過純 Pt 奈米中空球的合成，才能了解純 Pt 的光譜變化並與理論計算相互參照，更能精確了解並掌握影響吸收光譜參數。

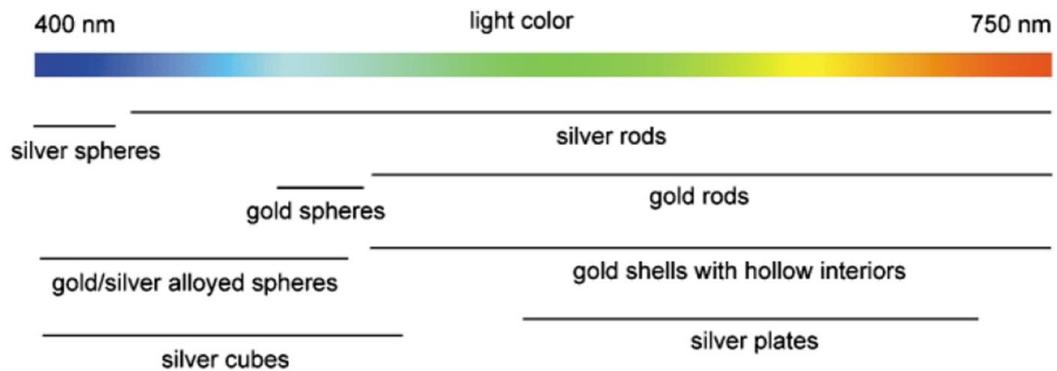


圖 21：在可見波段範圍 Au 與 Ag 不同型貌與成分組合的吸收波段[38]

2.6 研究動機

Au 和 Ag 奈米粒子在可見光波段具有明顯吸收光譜，目前有許多研究將這特性與 Au 和 Ag 本身的性質進行結合發展出許多應用，而截至目前 Pt 奈米粒子在可見光吸收光譜研究還是寥寥無幾，而奈米中空結構是最有可能將 Pt 吸收光譜紅位移到可見光波段。若能將可見光吸收特性與 Pt 本身性質結合，可發展出與過去截然不同的應用層面，因此純 Pt 中空奈米粒子深具發展潛力，但其合成困難至今仍無法突破。

從文獻中可知如要合成純 Pt 中空粒子且符合下列條件：(1)使用低毒性的藥品，可提供於生醫應用(2)要去除模板容易，不需使用酸洗或高溫，避免破壞和汙染。(3)在水溶液環境下合成，可廣泛應用於許多領域。為了要滿足這些條件，因此使用軟模板法在水溶液環境下合成，選擇水溶性塊式高分子做為軟模板材料，塊式高分子本身去除容易，在常溫下利用水大量清洗即可去除，且毒性低已有許多使用於生醫材料中，利用塊式高分子合成 Pt 中空結構將是一個低汙染、簡便且具高應用性的綠色合成技術。合成之外將會進行基礎特性探究，其中純 Pt 中空粒子吸收光譜的實際實驗數據一直是學術界所缺少的重要數據，除了實驗數據外將理論計算模擬並進行比較和討論。

葡萄糖測定在許多程序上是非常重要的，例如，治療糖尿病時監測無血液或尿液的葡萄糖濃度，細胞生長時生物觀察葡萄糖濃度，在食品行業在葡萄糖是在大多數主要碳源發酵的原料。最常用的方法是由一種酶的感測器，因為對葡萄糖具有高選擇性，然而酶的穩定性低，它們的活動很容易受溫度、pH 值、濕度和有毒化學品而影響。此外，樣品含有氧氣可能會影響結果的準確性，需要加以控制[65]。另一種常見的是感測方法是利用電化學氧化葡萄糖測試氧化還原電位，而在氧化過程中會毒化而降低其敏感度，若要減少毒化需添加其他有毒重金屬如 Pb、Ru 和 Pd，且在複雜環境中許多有機化合物具有接近的氧化還原電位，不具有選擇性需要專業的分析才可得到正確的濃度[66]。因此若能結合 Pt 的化學穩定性與光學感測靈敏性測試葡萄糖，在未來可發展出類似於三聚氰胺的光學感測性質。

三、實驗方法與步驟

3.1 實驗藥品

- (1) 聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, PVP) : $(C_6H_9NO)_n$
 - (i) Average M.W. : 58,000 a.m.u , ACROS 。
 - (ii) Average M.W. : 10,000 a.m.u , SIGMA-ALDRICH 。
- (2) Pluronic 25R4 .M.W. : 3600 a.m.u , $(PO)_{19}(EO)_{33}(PO)_{19}$, BASF 。
- (3) 硝酸銀 (Silver Nitrate) : $AgNO_3$ (99%) , MALLINCKRODT CHEMICALS 。
- (4) 六氯鉑酸(Hexachloroplatinate (IV) Hexahydrate) : H_2PtCl_6 (98%) , ACROS 。
- (5) 檸檬酸鈉 (Sodium Citrate, Dihydrate) : $H^{\circ}C(COONa)(CH_2COONa)_2 \cdot 2H_2O$ (99.8%) , J.T. BAKER 。
- (6) 硼氫化鈉 (Sodium Borohydride) : $NaBH_4$ (98+%) , ACROS 。
- (7) 丙酮(Acetone) : $CH_3C^{\circ}CH_3$ (99%) , 友和貿易有限公司 。
- (8) 乙醇 (Ethyl Alcohol) : C_2H_5O (95%) , 友和貿易有限公司 。
- (9) 乙二醇 (Ethylene Glycol, EG) : $C_2H_4(OH)_2$ (99+%) , ACROS 。
- (10) 硝酸(Nitric Acid) : HNO_3 (60%) , SHOWA 。
- (11) 氨水(Ammonia Solution) : NH_4OH (28%) , SHOWA 。
- (12) 硫酸 (Sulfuric Acid) : H_2SO_4 (0.5mole/L) , SIGMA-ALDRICH 。
- (13) 無水葡萄糖(Dextrose Anhydrous) : $C_6H_{12}O_6$ (98%) , SHOWA 。

3.2 實驗儀器

表 2：實驗儀器

儀器名稱	廠牌及型號
(1) 加熱器	CORNING , PC-420D
(2) 冷凍高速離心機	HITACHI , CF15RXII
(3) 超音波振盪機	DELTA , DC200H
(4) X 光繞射儀	SIEMENS, D5000 BRUKER, D2
(5) 紫外光-可見光光譜儀	THERMO SCIENTIFIC , Evolution 300
(6) 場發射穿透式電子顯微鏡	JEOL, JEM-2100F (200KV) PHILIPS, TECHNAI G2 (200KV) JEOL, JEM-3000F (300KV)
(7) 熱場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL, JSM-6500F
(8) 冷場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL, JSM-6700F
(9) 能譜分析儀 EDX	OXFORD INSTRUMENTS
(10) 3D 雷射粒徑分析儀(3D-DLS)	LS INSTRUMENT

3.2.1 紫外光-可見光吸收光譜(UV-visible Absorption Spectra)

- (1) 參數設定: Photometric Mode 選擇 Absorbance, Band Width 選 1.0 nm, Scanning Speed 設為 120 nm/min, 掃描起點波長為 200 nm, 掃描終點波長為 1100 nm, Data Pitch 為 1 nm。
- (2) 將兩個注滿溶劑的石英比色槽分別放置於參考槽與樣本槽, 測量背景值。
- (3) 將樣本槽換上待測樣品開始測量樣品。

3.2.2 3D-雷射粒徑分析儀(3D-Dynamic Light Scattering, 3D-DLS)

樣品準備

- (1) 將樣品裝入玻璃管中高度約 3 cm 後放入樣品槽中。
- (2) 調整溫度並持溫最少 1 小時, 確使溶液的狀態穩定。

儀器設定

- (1) 在開啟雷射前確定光圈是否關上, 開啟軟體、偵測器和雷射光源。
- (2) 移動偵測器至待測角度逐漸調整光圈大小, 使訊號強度落在適當的範圍。
- (3) 設定時間選擇溶劑參數和存檔位置。
- (4) 開始量測。

3.2.3 場發射穿透式電子顯微鏡(Field Emission Transmission Electron Microscope, FETEM)

試片製作

- (1) 200 mesh 之鍍碳銅網放在濾紙上, 吸取樣品溶液滴在銅網上。
- (2) 銅網放入 40°C 烘箱烘乾。
- (3) 置入真空環境中減少揮發物質。
- (4) 取出銅網放入樣品盒中置入防潮箱中待測。

3.2.4 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)

試片製作

- (1) 將矽基板切成面積約 0.5 cm×0.5 cm，使用酒精和水清洗乾淨再烘乾。
- (2) 吸取溶液約 0.5 ml 滴在洗淨之矽基板上。
- (3) 放入烘箱將溶劑蒸發後再放入試片盒待測。
- (4) 放入 SEM 儀器中。

3.3.5 X 光繞射分析(X-ray Diffraction, XRD)

試片製作

- (1) 將清洗過的奈米粒子溶液滴在矽基板上，使其乾燥，重覆此步驟直到適當厚度。
- (2) 掃描模式為 Detector 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，2 θ 掃描範圍 30° 至 90°。



3.3 高分子合成 Pt 奈米粒子之製備法

- (1) 配製 Pluronic 25R4 水溶液：取適量的 Pluronic 25R4 與去離子水混和攪拌 24 小時。
- (2) 配製 Pt 前驅物溶液：取適量的 H_2PtCl_6 加入去離子水中。
- (3) 依照比例混合(1)和(2)攪拌 1 小時。
- (4) 冷卻/加熱到實驗溫度後持溫攪拌 2 小時使溶液穩定。
- (5) 加入還原劑($NaBH_4$)反應 5 分鐘。
- (6) 加入去離子水超音波震盪 10 分鐘。
- (7) 高速離心 15,000 轉 $5^\circ C$ 下 30 分鐘。
- (8) 重覆步驟(6)~(7)三次後分散在去離子水中。

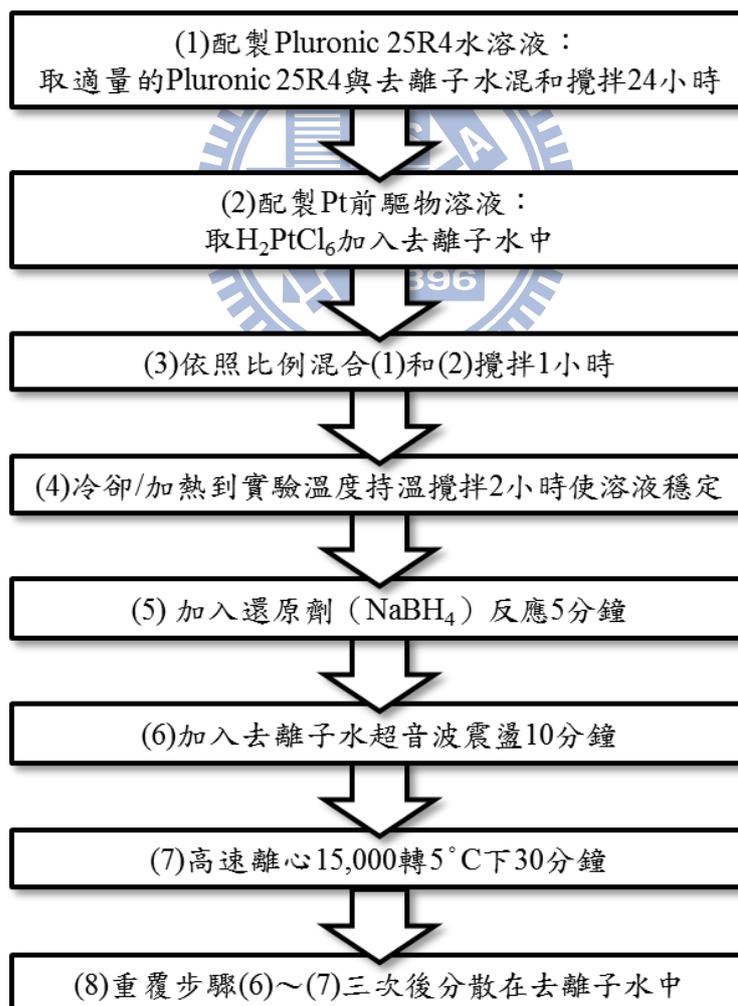


圖 22：塊式高分子合成 Pt 奈米粒子步驟

3.4 葡萄糖光學感測

- (1) 配製 100 mM 葡萄糖溶液:取適量的葡萄糖加入去離子水中攪拌溶解。
- (2) 取 0.1 ml 葡萄糖溶液加入 6 ml Pt 中空奈米粒子水溶液中。
- (3) 置入超音波震盪器中震盪 10 分鐘。
- (4) 置入 UV-visible 比色槽中進行吸收光譜測試兩次。
- (5) 重覆步驟(2)~(4)，葡萄糖濃度隨溶液加入次數增加。

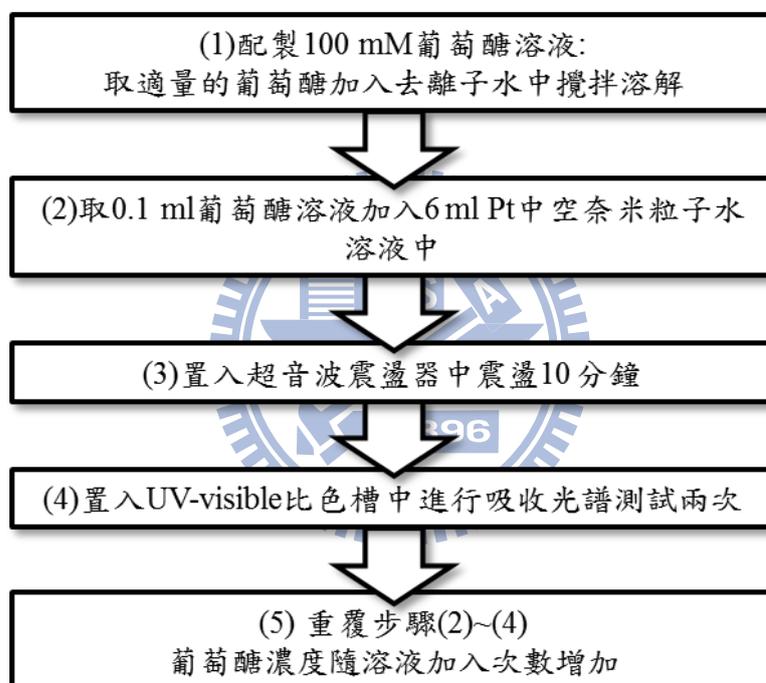


圖 23：葡萄糖光學感測流程圖

四、Pt 奈米粒子之結構分析與感測應用

4.1 Pluronic 25R4 水溶液之微胞分析

本實驗所使用的高分子為 BASF 公司之 Pluronic 25R4(以下簡寫為 25R4)。此高分子是由兩個疏水端 (PPO) 以及一個親水端 (PEO) 所組成的三段式塊式高分子 $(PO)_{19}(EO)_{33}(PO)_{19}$ ， $M.W. = 3600 \text{ a.m.u}$ ($M_{PEO} = 1440$, $M_{PPO} = 2160$)。

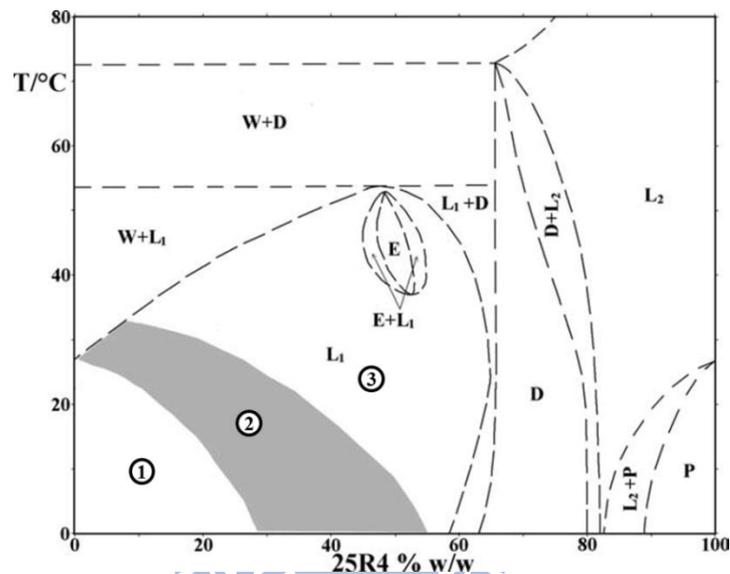


圖 24：Pluronic 25R4 在水中濃度對溫度的相圖[67]

其中各代號分別表示： L_1 : isotropic water-rich solution phase, E: hexagonal LLC phase, D: lamellar LLC phase, L_2 : isotropic polymer-rich solution phase, P: pastelike polymer-rich phase。In the gray region the mixtures are turbid.[67]

在實驗過程中所使用的各種濃度都位在 L_1 區域內，依高分子在溶液中的狀態又可将 L_1 區域分為三個部分；①無微胞區：高分子單體溶解於水中，實驗中並沒有發現明顯微胞。②混濁區：在一般情況下混濁溶液會是由兩種液相共存，但經由高速與長時間的離心、靜置並不會出現相分離的現象。這現象與 Zhou 和 Chu 等人研究其它高分子結果相似，被認為是介於獨立的高分子與團聚的高分子團之間的轉化現象，稱之為”Anomalous micellization”。此現象較容易出現在介面活性劑中具有多元分散

(poldispersity)，且含有較高比例疏水端的塊式高分子中[68]。③微胞區：數個高分子單體聚集形成擁有類似核殼的結構，稱之為微胞。在水溶液中，球核為具有疏水端特性的 PPO 端，而球殼則為擁有親水特性質的 PEO 端。

為了瞭解當 H_2PtCl_6 加入時，是否會對 25R4 產生影響，故在樣品加入還原劑前使用 3D-DLS 確認溶液微胞的狀態。

表 3：3D-DLS, Pluronic 25R4 27.69 wt% 5~40 °C

T, °C	R, nm	Rh, nm	area%
40	44.52739	33.76	68.3
	8.35982	6.09	29.9
35	53.40896	44.38	61.8
	5.80749	4.83	31.8
30	59.26869	54.11	65.9
	4.52091	4.13	24.7
25	67.01732	67.04	69.7
	3.6093	3.61	21.1
15	24649.63	30383.80	92.36
	25.07631	30.91	0.12
5	14827.23	12068.8	94.11
	90.22	73.42564	0.20

Pluronic 25R4: 27.69%, Pt^{4+} : $3.08 \times 10^{-3} M$

Rh: 流體半徑，Area: 散射強度積分面積。

由表 3 之 DLS 數據中可發現 40、35、30 和 25 °C 皆有明顯的微胞形成(粉紅色網底)，半徑分別為 44.53、53.41、59.27 和 67.02 nm，且尺寸隨著溫度上升而逐漸減小。究其原因為隨著溫度的變化，親、疏水端的特性也會跟著改變。在高溫下，球核(PPO 端)的疏水性會越強，而球殼(PEO 端)的親水性會變弱，因而更容易造成緊密的聚集；反之亦然。此現象與文獻報導的趨勢相符合[67]。其中，DLS 在低溫下(<15 °C)的數據顯然並不合理，究其原因除了試樣瓶表面結露(5 °C 試樣)之外，主要是因為其溶液狀態位在灰色混濁區②，肉眼觀察與圖 25 相片(0 °C 拍攝，藍點)相仿，溶液呈現輕微混濁狀態，造成雷射光散漫射嚴重無法獲得可靠數據。此外，為了確認在左下角區塊①的溶液狀態，我們進行了 10 wt% @ 15 °C 之 DLS 檢測(表 4)，從結果發現溶液是含有半徑 160~300 nm 團聚與半徑 1.7 nm 單體的狀態，與文獻進行比較，發現使用 SANS 與 SAXS 在相同區域①

進行實驗，發現溶液中確實含有半徑 1.7 nm 單體[69]，由於 SANX 和 SAXS 儀器硬體之限制，並無法偵測數百奈米的團聚尺寸(與 direct beam 重疊)，而 DLS 則沒有此限制。故透過 DLS 與 SANS 比較，可確信在區域①溶液中具有單體與團聚的高分子，由此證據可推論在冰浴下此高分子也應具有團聚的情況。

表 4：3D-DLS, Pluronic 25R4 10wt% @15 °C, 40°~150° DLS 偵測角

40°		50°		60°		70°		80°		90°	
R (nm)	Area(%)	R (nm)	Area(%)	R (nm)	Area(%)	R (nm)	Area(%)	R (nm)	Area(%)	R (nm)	Area(%)
18311.2	32.39	266.9	45.52	5427.5	6.55	215.6	37.05	187.0	32.92	7499.4	8.66
340.0	42.41	1.7	49.37	196.8	28.78	1.7	57.04	1.7	60.83	329.5	81.25
1.7	23.94			1.728	57.97					52.6	3.03
100°		110°		120°		130°		140°		150°	
R (nm)	Area(%)	R (nm)	Area(%)	R (nm)	Area(%)	R (nm)	Area(%)	R (nm)	Area(%)	R (nm)	Area(%)
170.6	28.02	164.5	24.19	161.1	23.52	6299.7	24.40	3954.4	12.20	17749.9	5.22
1.7	65.03	1.7	68.41	1.7	69.34	88.9	9.66	109.4	14.24	180.6	25.52
0.1	1.28	0.1	3.64	0.1	2.29	1.7	59.70	1.7	66.69	1.8	61.50

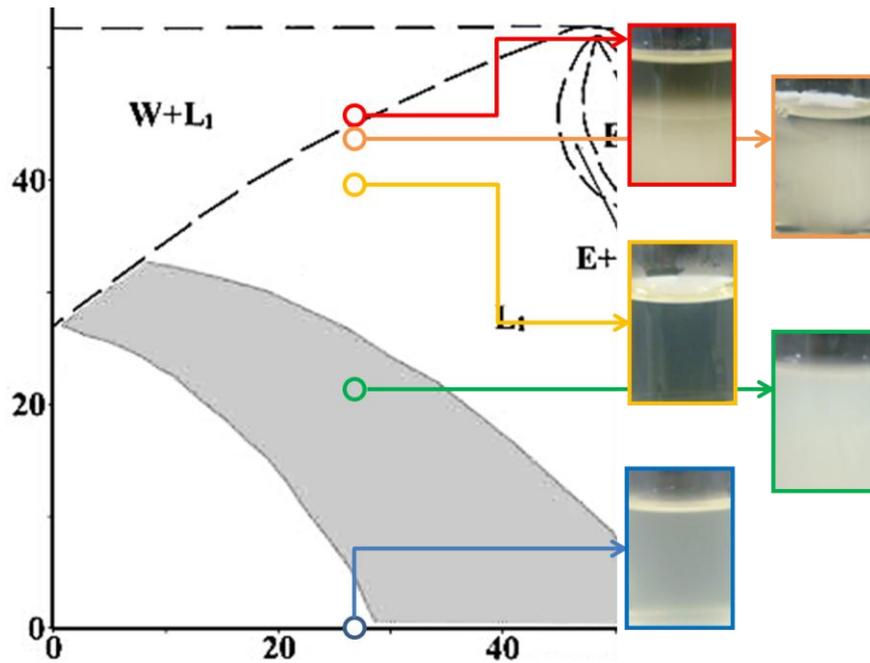


圖 25：Pluronic 25R4 加入 H_2PtCl_6 隨溫度相變化

除了利用 DLS 來分析微胞的變化外，亦透過肉眼觀察 25R4 溶液是否會受到 H_2PtCl_6 的影響而有所差異。如圖 25 所示，(1)紅色(44 °C)為相分離的狀態，由上層的澄清溶液(水：W)與下層的白色黏稠膠狀相(lamellar LLC phase：D)所組成。在此狀態下，由於下層高分子的流動性非常差，故會造成磁石無法順利攪拌進而影響實驗的進行。(2)橘色(42 °C)為處於逐漸開始相分離的狀態，造成澄清溶液與白色黏稠膠狀物(D)之間有較明顯的界線形成。(3)黃色(40 °C)呈現透明澄清的狀態，顯示高分子單體形成微胞與水均勻的混合，且顏色呈現為 H_2PtCl_6 本身的淡黃色(此狀態下，25R4 溶於水溶液中為無色透明的澄清態)。(4)綠色(22 °C)為白色不透明的狀態(混濁區)，此狀態是由於 25R4 本身的性質所造成(如前節所述)。因此，雖然有類似白色黏稠膠狀物的形成，但性質卻完全不同且流動性佳。(5)藍色(0 °C)的外觀介於綠框與黃框的狀態之間，呈現一個輕微混濁的現象。由以上的數據與觀察得知，當 H_2PtCl_6 加入 25R4 水溶液時，其溶液狀態並不會造成太大的改變，與文獻的相圖狀態極為接近。

4.2 Pluronic 25R4 合成 Pt 奈米結構

由 BASF 公司所製造的 Pluronic 及 Pluronic R 系列的高分子主要是由不同比例的 PEO、PPO 所組合而成(參見 2.3.1)。其中，可依照特定的比例組成而有其專屬的名稱；例如：F127、P123、P84、25R4 等。然而，從文獻中發現 PPO 端具有吸引 Pt 的特性[52]，因此為了增加 PPO 端還原 Pt 的機會，進而選擇 25R4 來作為本實驗所使用之高分子。此高分子與其它常見的 Pluronic 系列高分子最大的不同在於其 PPO 是位於高分子鏈的兩端，而 PEO 則是位在兩段 PPO 的中間，形成疏水—親水—疏水的特殊結構(Pluronic 系列則是親水—疏水—親水結構)。

因此，本研究希望利用具有高比例 PPO 端(60 wt%)的 25R4，在區域①具有團聚現象作為合成反應時的軟性模板，並利用其 PPO 端能吸引 Pt 的特性，再利用還原劑的添加使其離子在模板上還原成 Pt 而合成出中空 Pt 奈米結構。而為了要明確了解 25R4 與 Pt 的合成關係，在本實驗中將利用不同的溫度和 25R4 濃度作為控制的參數來進行結構的分析與比較。



4.2.1 Pluronic 25R4 合成 Pt 奈米中空球

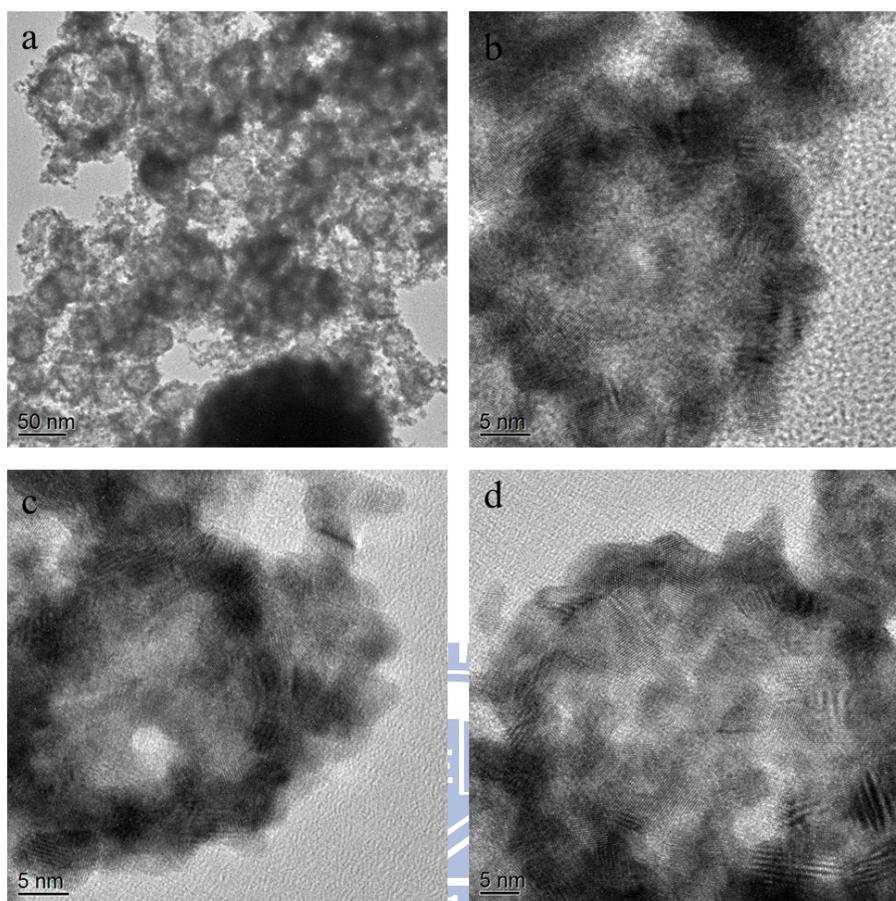


圖 26：Pt 奈米中空球之 HR-TEM 影像-1

如圖 26 中所示，此形貌為一個類似球型的結構，且可觀察到此結構的周圍相較於中間而言其對比顏色較深與一般的”實心”奈米粒子所能觀察到的形貌完全不同，由此可知，此結構可判斷為一”中空”結構。由圖 26-a 中能觀察到奈米中空球的粒徑分布大約從 30 nm~100 nm 之間，其中不乏有粒徑為 5 nm 的奈米粒子存在，其可能原因為本實驗採用較強還原劑(NaBH_4)，在還原過程中游離在溶液中的 Pt 離子亦會還原，故會造成此實心奈米粒子的形成。而從較高倍率的 TEM 圖中(圖 26-b、c 和 d)，能觀察到粒徑分別為 35 nm、32 nm 和 50 nm，並可深入發現此結構是由許多小奈米顆粒所組成，而不是單晶的結構，符合本實驗利用軟模板在其上還原 Pt 離子而形成由顆粒間緊密結合所組成之結構。

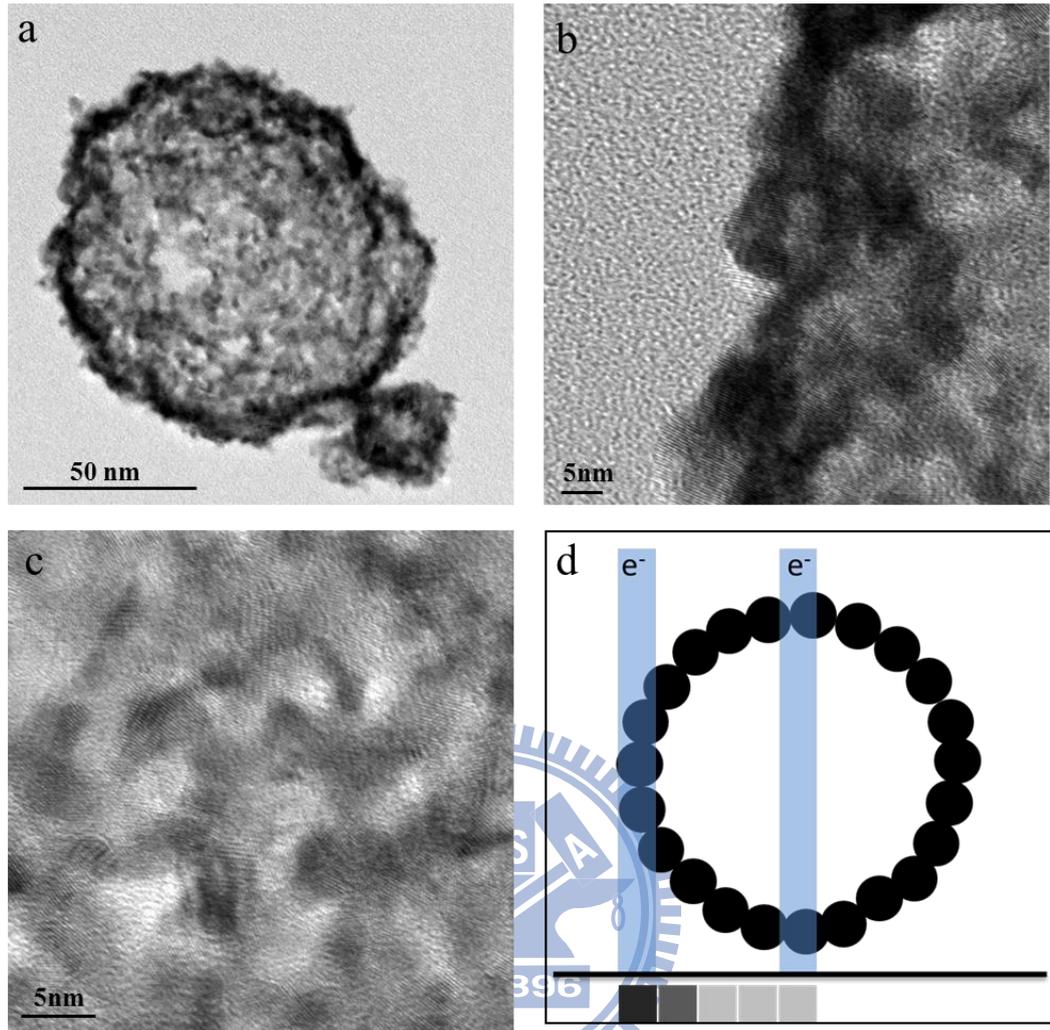


圖 27：Pt 奈米中空球之 HR-TEM 影像-2

此外，從結構較為明顯的圖 27-a 中可觀察到 Pt 奈米中空球的粒徑約為 120 nm，且利用 HR-TEM 從不同區域來觀察此奈米結構；圖 27-a 奈米粒子的邊緣處(圖 27-b)與中間顏色較淺的部份(圖 27-c)。從兩者的 HR-TEM 圖片中皆可觀察到其結構都是由與許多小的奈米粒子所組成，亦可觀察到個別奈米粒子的晶格方向相互堆疊的現象，這也說明此結構是由顆粒與顆粒間的緊密結合而成。而造成邊緣部分顏色較深的主要原因是由於當 TEM 電子束穿過較多的奈米粒子時會使得其對比變得較為明顯。反之，由於中空結構內部並沒有奈米粒子的存在，因此使得當電子束穿過含有較少奈米粒子的中間位置時會造成對比較淺的現象，其示意圖如圖 27-d 所示。

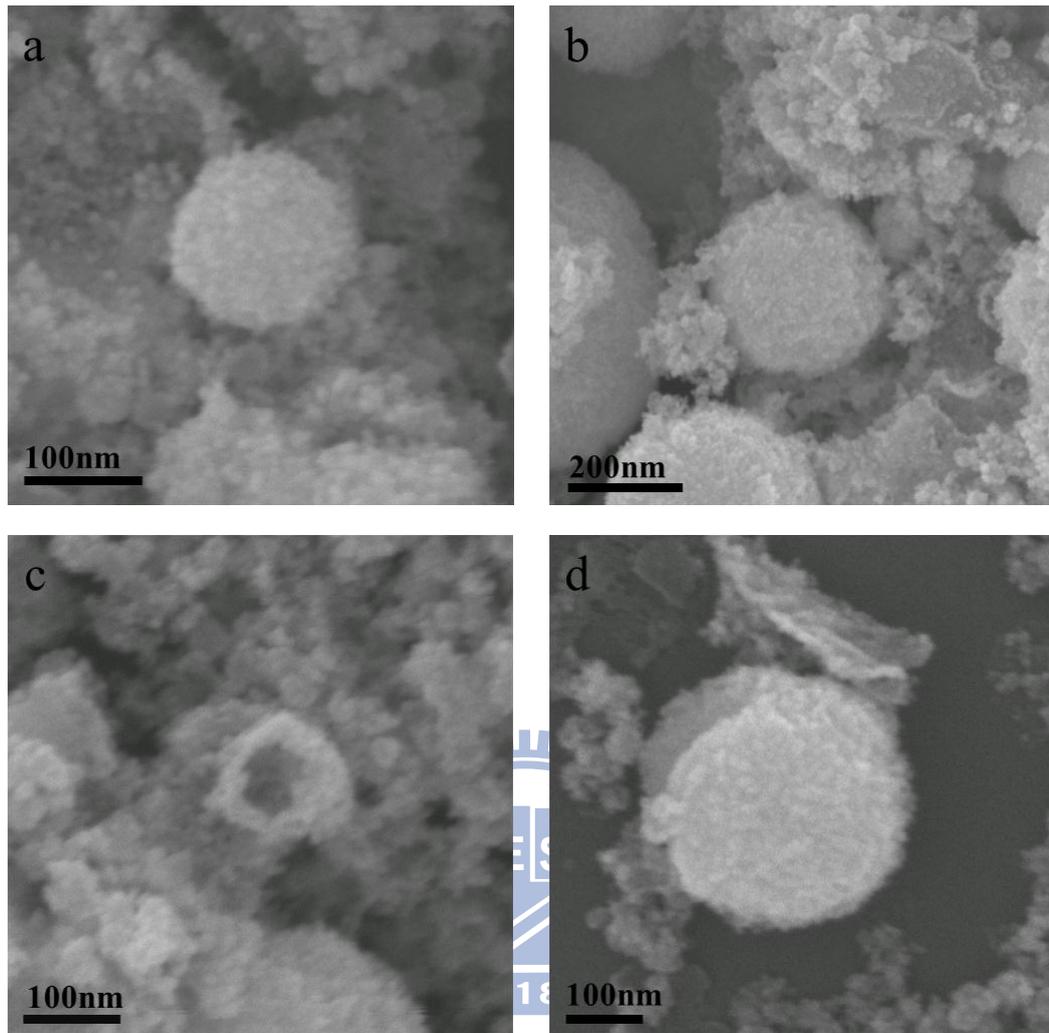


圖 28：Pt 奈米中空球之 SEM 影像

從圖 28 亦可發現 Pt 奈米中空球的表面並非為平滑的平面，而是類似由許多顆奈米粒子吸附在其表面上，而這結果也與圖 26 和圖 27 的 TEM 影像相互呼應，其表面的組成是一顆顆奈米粒子的緊密結合。此外 Pt 奈米中空球的周圍也有許多奈米粒子團聚散佈，這也與圖 26-a 的低倍率 TEM 圖互相印證本論文所提出的論點。圖 28-a 和 b 分別為直徑大小 150 nm 和 200 nm 的奈米粒子，但較大的尺寸並沒有在 TEM 圖譜中發現，這有可能是由於在製作 TEM 試片時是吸取樣品的上層溶液後滴於銅網上，因而沒有取樣到較大顆粒之奈米中空球。從圖 28-c 與 d 中，可發現形成到一半與破損的中空形貌，這也更加證明此中空結構的形成機制是顆粒之間的互相結合組裝而成。

由圖 29 之 EDX 的分析中發現此中空結構不論是在(a)邊緣或是(b)中間部分，都只有 Pt 一種金屬元素的存在，顯示本論文的合成方法能形成純”Pt”奈米中空球，若與加凡尼取代法比較，可發現取代法合成出的奈米粒子是 AgPt 合金而非單一元素(附錄)。

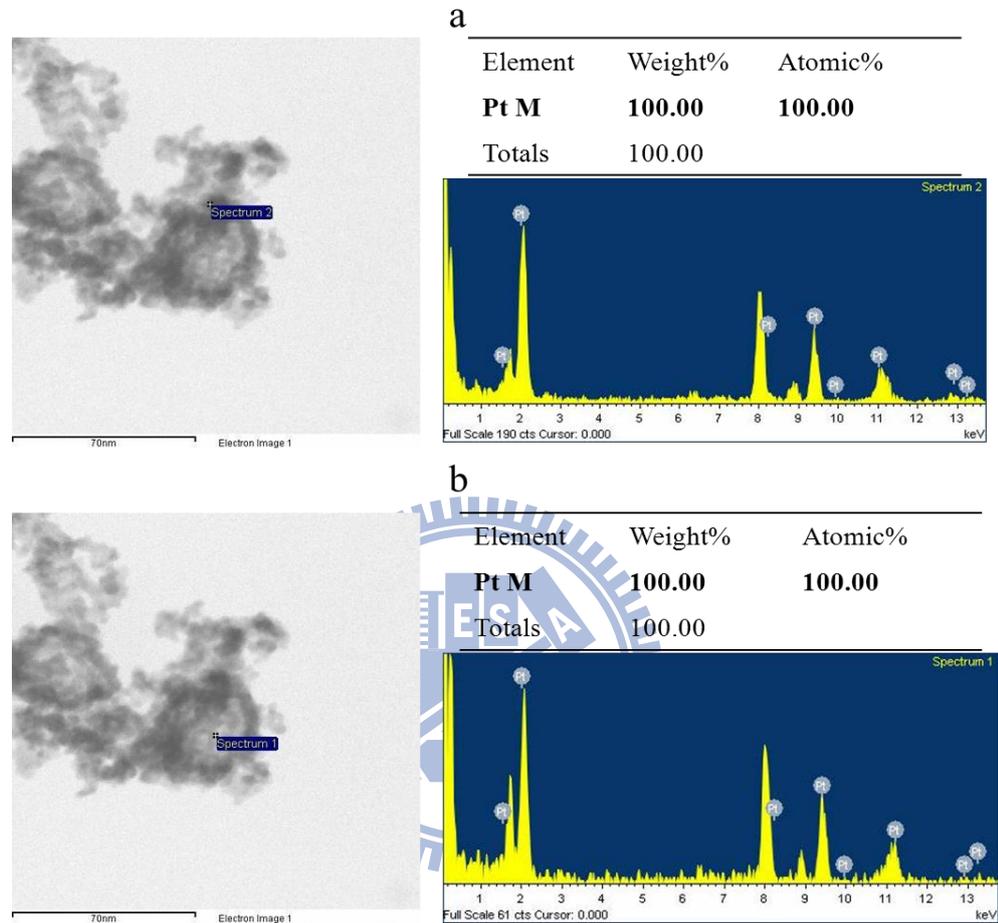


圖 29：Pt 奈米中空球之 EDX 元素分析

4.2.2 合成路徑對 Pt 奈米結構之影響

為了瞭解合成過程與 Pt 奈米中空球結構之間是否有關連性，所以設計兩種合成路徑來幫助了解。

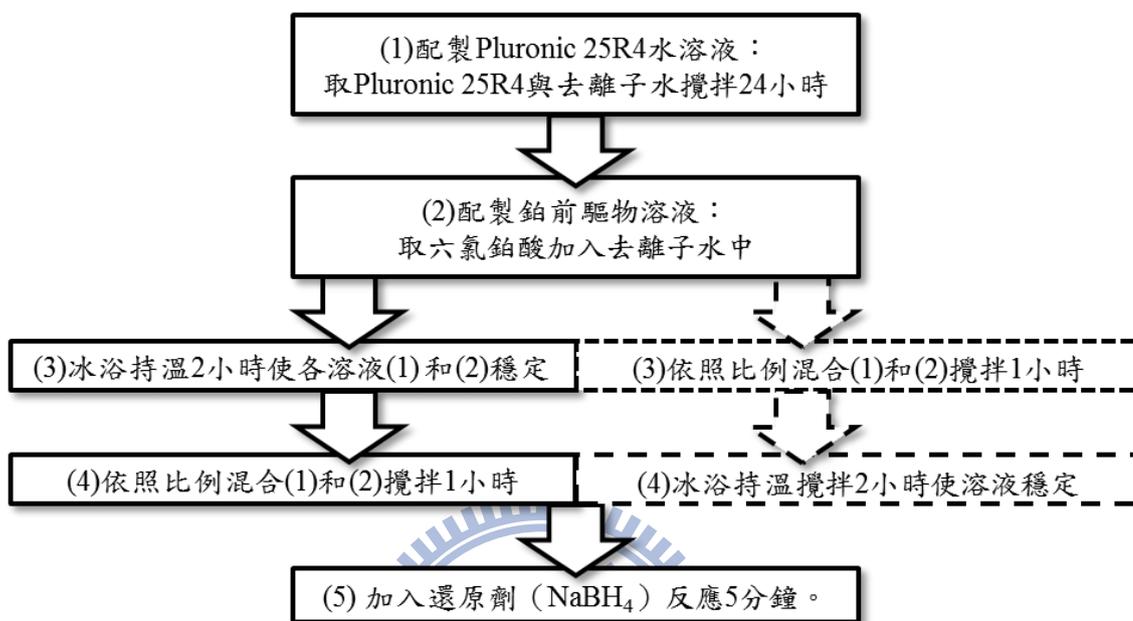


圖 30：中空奈米 Pt 粒子合成流程圖

實驗設計主要如圖 30 所示。首先，先前的實驗(虛線)都是 25R4 加入 H_2PtCl_6 後在冰浴下攪拌，此時會由微胞狀態(常溫)轉變為較為混濁的現象，形成如前 DLS 所測得之大型微胞(低溫)和高分子單體共存的狀態。然而為了要清楚瞭解 25R4 狀態的改變是否為合成中空結構的關鍵因素，或是中空結構將由最終濃度來決定，在此設計另一個實驗(實線)路徑來釐清此疑慮。實線與虛線間的不同點在於加入 H_2PtCl_6 時溶液的狀態有所不同，實線的實驗步驟是先將 25R4 的水溶液與 H_2PtCl_6 都先冰浴後使之穩定再進行混和的步驟。由實線製程 TEM 影像(圖 31)與虛線製程(圖 26 和圖 27)比較，可以發現，由兩種不同步驟所合成的形貌皆為中空結構，因此證明在實驗的過程中，先改變 25R4 的狀態再添加 H_2PtCl_6 並不會影響到實驗的最終結果，這顯示 Pt 奈米中空球的合成只與最後加入還原劑時的濃度有關，與 25R4 的狀態改變過程無關。

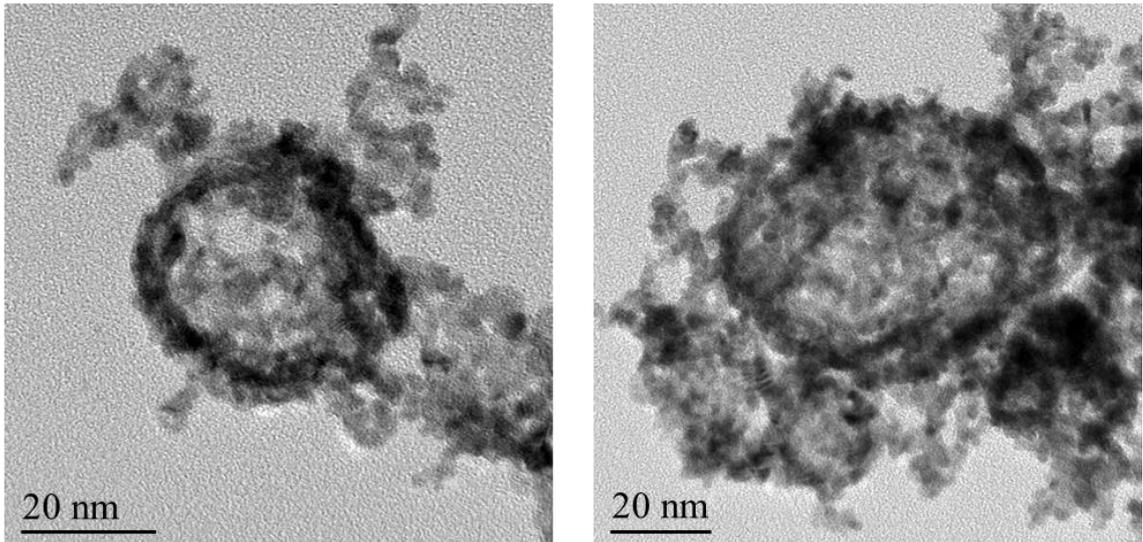


圖 31：Pt 奈米中空球之 HR-TEM 影像-3

透過不同實驗路徑的研究可減少實驗上變因，從此結果得知只需要控制濃度與溫度，不需考量升/降溫的時間對高分子的狀態造成影響，在未來實驗設計上以最終調配的濃度與溫度進行一系列的參數調控。



4.2.3 Pluronic 25R4 濃度對合成 Pt 奈米結構之影響

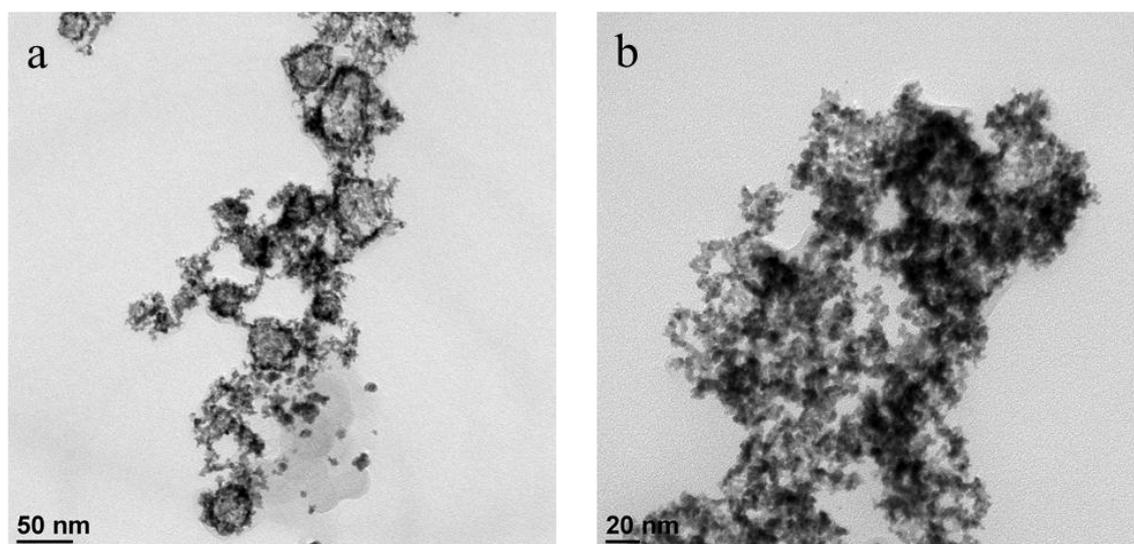


圖 32：不同 Pluronic 25R4 濃度 Pt 奈米中空球之 HR-TEM 影像

為了瞭解高分子濃度的變化是否會造成結構的改變，故在冰浴的狀態下調整 25R4 的濃度(圖 32-a：24.2 wt%；圖 32-b：20.8 wt%)，發現當濃度逐漸往低濃度調整時所形成中空結構就越少，當濃度到達 20.8 wt%時，由 TEM 影像觀察得知全部皆為直徑 3~5 nm 之奈米粒子。由此趨勢可以發現較高 25R4 濃度有利於形成中空結構，但由相圖與實驗得知當 25R4 超過 28wt%時會進入混濁的狀態，反而不利於合成中空結構。所以要合成中空結構最適合的 25R4 濃度為 24.2 wt%~28 wt%之間。

4.2.4 合成溫度對 Pt 奈米結構之影響

從上述 4.2.2 的小節得知，高分子的最終濃度與不同濃度對於合成 Pt 奈米中空球結構的影響。故此小節將探討 25R4 在高溫狀態下(形成微胞)合成與低溫狀態下合成時的結構有何關聯。首先，實驗的步驟為先將 25R4 與 H_2PtCl_6 混合攪拌均勻後將溫度提升至 40°C 持溫一小時，此時溶液中將形成 25R4 的微胞，並在此狀態下加入還原劑(NaBH_4)使 Pt 還原。

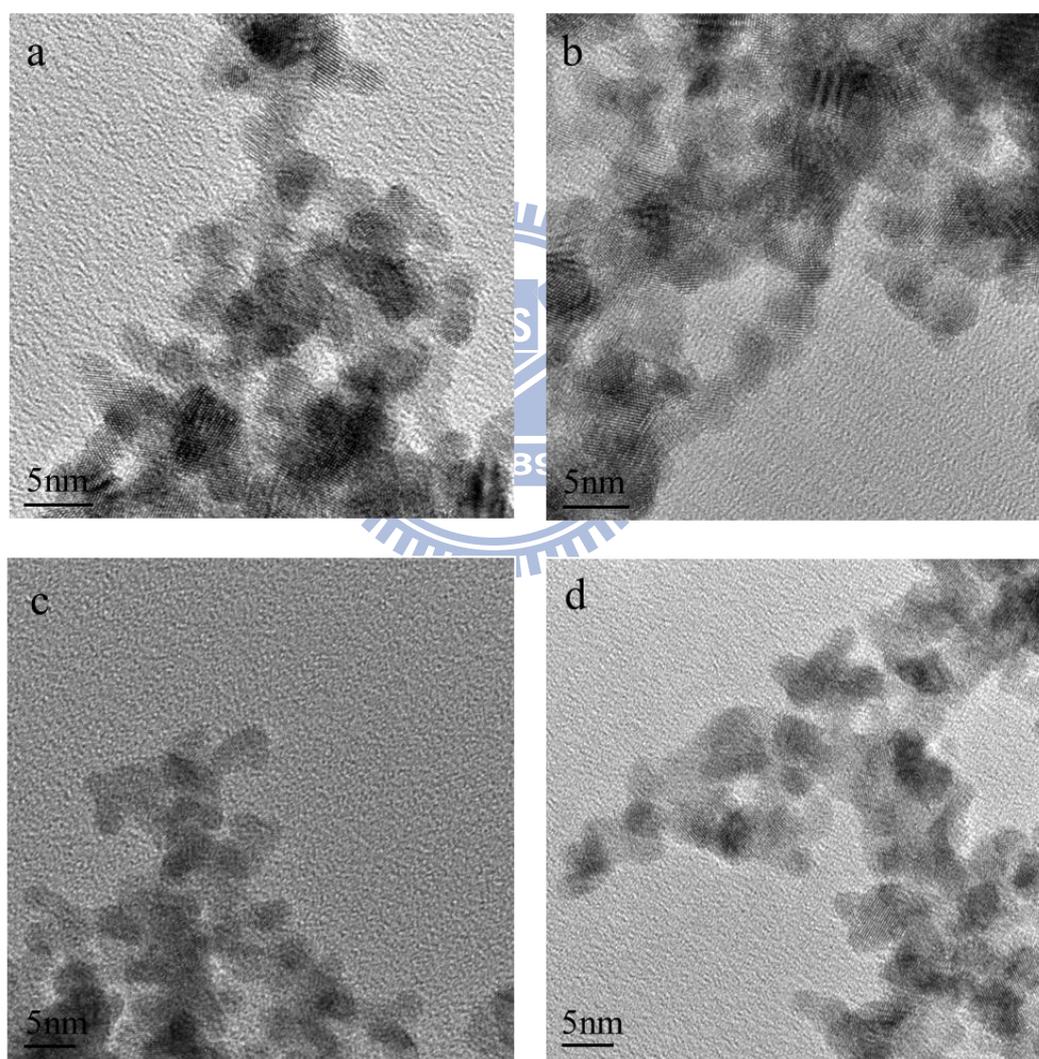


圖 33：Pt 奈米粒子之 HR-TEM 影像

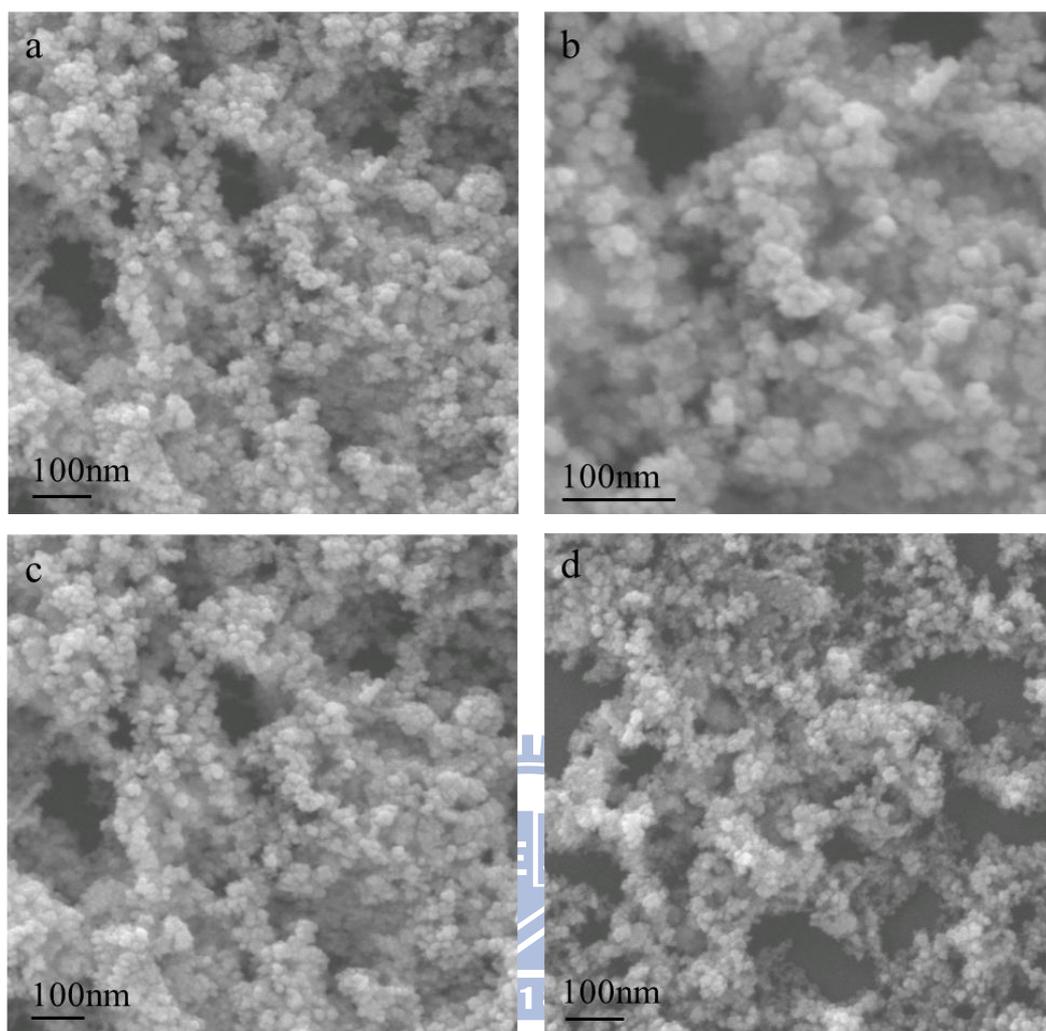


圖 34：Pt 奈米中空球之 SEM 影像

由 TEM(圖 33)影像可清楚得知所形成的 Pt 奈米粒子粒徑約為 3~5 nm，且每個奈米粒子皆為單晶結構，SEM(圖 34)影像也顯示其形貌是由許多奈米粒子堆積而成。此外，維持在固定溫度下(40 °C)改變不同的 25R4 濃度，最後合成出的 Pt 奈米粒子不論大小、形貌都幾乎相同，而這也與文獻的實驗結果相似[52]。這主要是由於當此高分子形成微胞時，PPO 端位在核的部分而 PEO 端朝外，所以 PPO 端不易吸引 Pt 離子。因此大部分的 Pt 離子主要還是游離在溶液中，故當加入還原劑後溶液中游離的 Pt 離子會馬上還原而形成奈米粒子，但此奈米粒子無法持續成長，而是以小尺寸(3~5 nm)存在，這主要是 Pt 離子代表著眾多的成核點，且 NaBH_4 為一強還原劑故加入後會瞬間還原 Pt 離子，再加上溶液中的 25R4 具有良好的分散性，因此奈米粒子較不易團聚而成長。

4.2.5 結論

若將實驗結果在相圖上表示(圖 35)，發現可合成 Pt 奈米中空球的 25R4 濃度非常狹隘，同樣在冰浴之下 25R4 濃度須提高至臨界混濁區②才会有大量中空結構且隨著濃度增加和減少都會使中空結構減少，甚至無法合成出中空結構，而僅合成出 Pt 奈米粒子；在相同濃度之下提高溫度也無法產生 Pt 奈米中空球，同樣完全以 Pt 奈米粒子存在。在相圖理論計算研究中已發現，在廣大的一般微胞區中存在著極狹窄的反微胞區。一般而言，Pluronic 高分子在低溫下，由於 PPO 親水性提高，因此不易形成微胞，以高分子單體為主要散布，而文獻報導透過模擬計算當高分子擁有較多比例的疏水端(PPO)，將有機會形成一個以親水端為球核，而疏水端為球殼的結構，稱之為”反微胞”[70]，但其存在的濃度溫度區域非常狹窄，目前仍無直接實驗證據。僅管如此，本研究在進行了大範圍之合成條件後發現，在一般微胞區的狀態下，均合成出 Pt 奈米粒子，只有在極度特定的合成條件點上，方能合成 Pt 奈米中空球，此結果與極狹窄之反微胞區似有相仿之處。

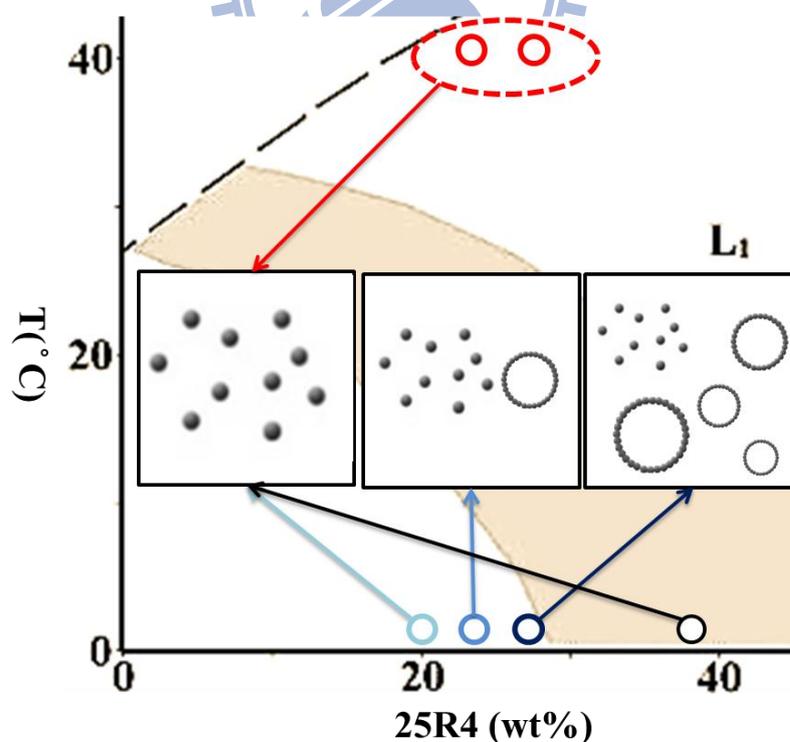


圖 35：Pt 形貌與 Pluronic 25R4 濃度

依據前述之各項實驗結果，在此提出可能之 Pt 合成機制如下。當 25R4 在形成微胞的溶液狀態下(高溫)，所合成的實心 Pt 奈米粒子其粒徑大小約為 5 nm，且沒有觀察到中空結構的存在。在這個條件下，高分子主要為 PEO 親水端在外之微胞結構，但從結果均為 Pt 實心奈米粒子來看，推測 PEO 端不利於吸附 Pt，故 Pt 並不會依著微胞模板成長，且在還原成長時受到高分子的限制造成尺寸較小 (圖 36-c)。有趣的是，在冰浴且特定濃度時卻能合成出 Pt 中空結構。由前述的文獻回顧可知 PPO 有吸附 Pt 的特性，而本實驗中所使用的 25R4 為 $(PO)_{19}(EO)_{33}(PO)_{19}$ 的結構，其中兩端為具有較高比例(相較於整體比例而言)的 PPO，故推測在此特定濃度和溫度下，是否 25R4 有別於前述 PEO 在外之一般微胞，形成 PPO 在外之反微胞來做為反應時的軟模板，讓加入的 Pt 離子，吸附在反微胞 PPO 殼層上，當強還原劑加入時會快速在表面還原形成 Pt 粒子而聚集成一個類球型的中空結構(圖 36-a)。若反微胞彼此團聚，當 Pt 還原時則形成較大的中空結構(圖 36-b)。然而溶液中剩下的游離 Pt 離子依然會還原成奈米粒子，且亦會受到高分子單體的 25R4 所限制成長而以小尺寸為主，這也可由本章節的 TEM 和 SEM 影像印證之。但目前為止，由於檢測技術上之困難度，我們仍無法提出任何直接實驗證據來證明前述之反微胞結構。

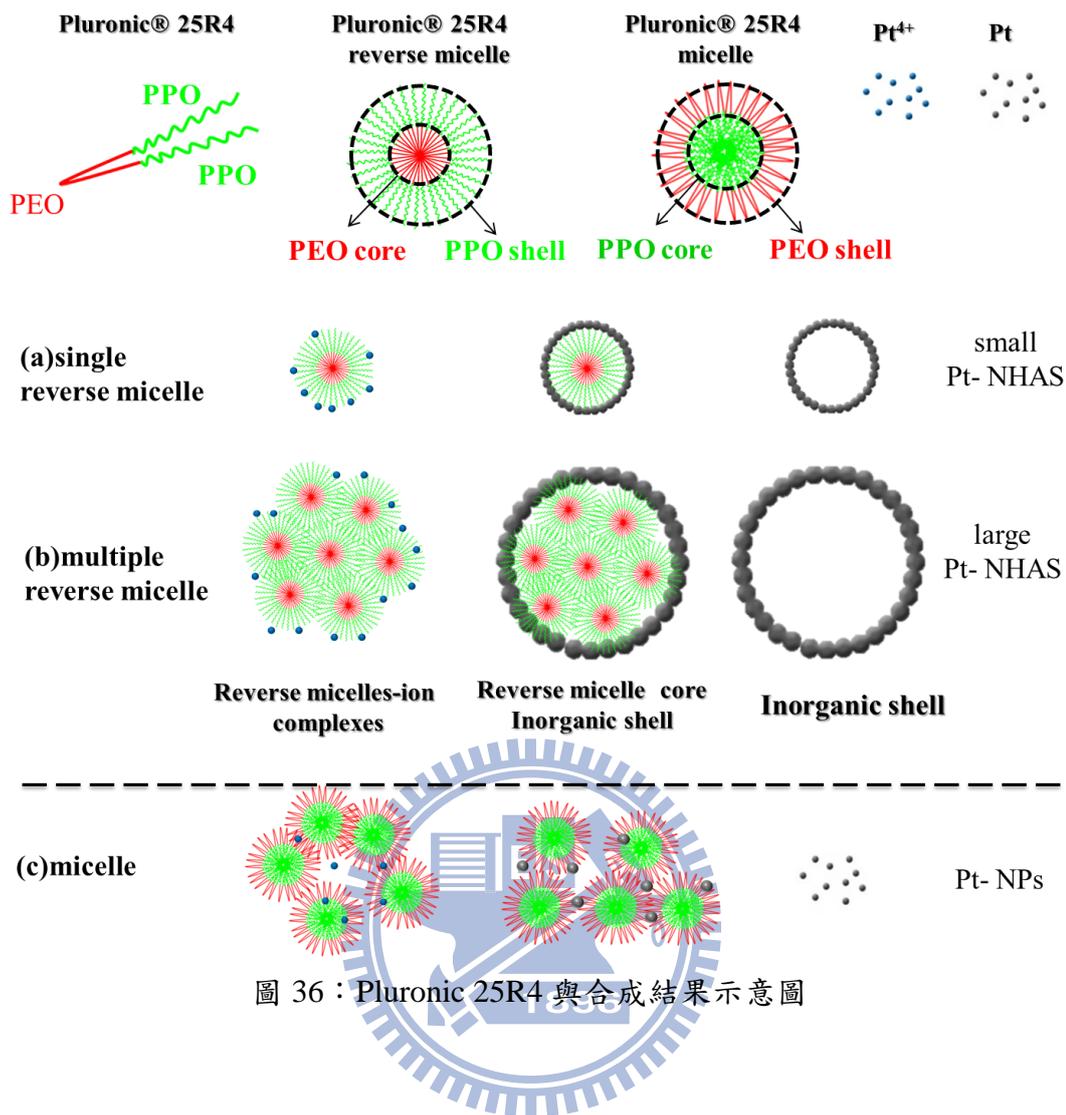


圖 36：Pluronic 25R4 與合成結果示意圖

Pluronic 25R4 與 H_2PtCl_6 在冰浴的狀態下加入 NaBH_4 可以得到 Pt 奈米中空球，這是一種簡單、快速、低毒性且在水溶液中合成中空結構的製程方法，可取代一般繁瑣的加凡尼取代法(附錄)。本論文也同時進一步去瞭解合成中空結構時與 25R4 濃度、 H_2PtCl_6 濃度和溫度之間的關聯，提供之後選擇高分子時所需要的條件，幫助爾後能更精確控制合成 Pt 奈米中空球的形貌、大小與產率。目前儀器尚無法提供強而有力的證據證明此合成機制，希望在未來無論是透過理論計算或實際證據可提供 25R4 在此狀態之下具有反微胞，並同時證明 Pt 奈米中空球與反微胞關係。

4.3 葡萄糖光學感測應用

如圖 37 所示，黑線是 Pt 奈米中空球 300~800 nm 吸收光譜，可觀察到在 400~500 nm 之間，吸收峰分別位於 410 nm、430 nm 和 465 nm，從 DLS、TEM、及 SEM 結果推測為不同中空尺寸所造成(請參閱第五章模擬計算)。確認 Pt 奈米中空球吸收光譜後，開始加入葡萄糖(濃度 100 mM)，隨著葡萄糖添加量的增加(0.2~1.0 ml)，Pt 吸收峰比較值逐漸減小，以 410 nm 吸收峰為例，比較值從 0.854~0.767 逐漸減小。從各吸收峰並無明顯位移判定其形貌、結構、分散狀態和大小並沒有受葡萄糖的加入而改變。而吸收峰的減弱推測可能溶液中葡萄糖分子造成原來水溶液介質之介電性質產生改變，所以吸收峰受到介質改變的影響也會有所消長。此外，由等效介電理論(5-2)可知，由於本 Pt 中空結構係由 Pt 奈米粒子所組成，並非一個緻密之 Pt 殼層，此時需考慮到環境和粒子本身的介電常數，方能得到較正確之計算結果(參見第五章)。

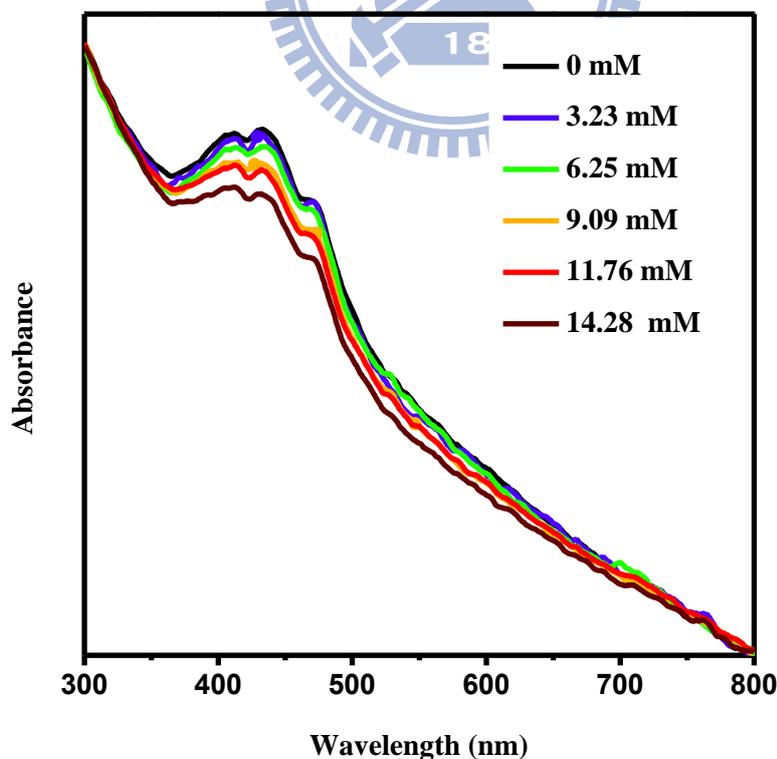


圖 37：吸收度與葡萄糖濃度作圖

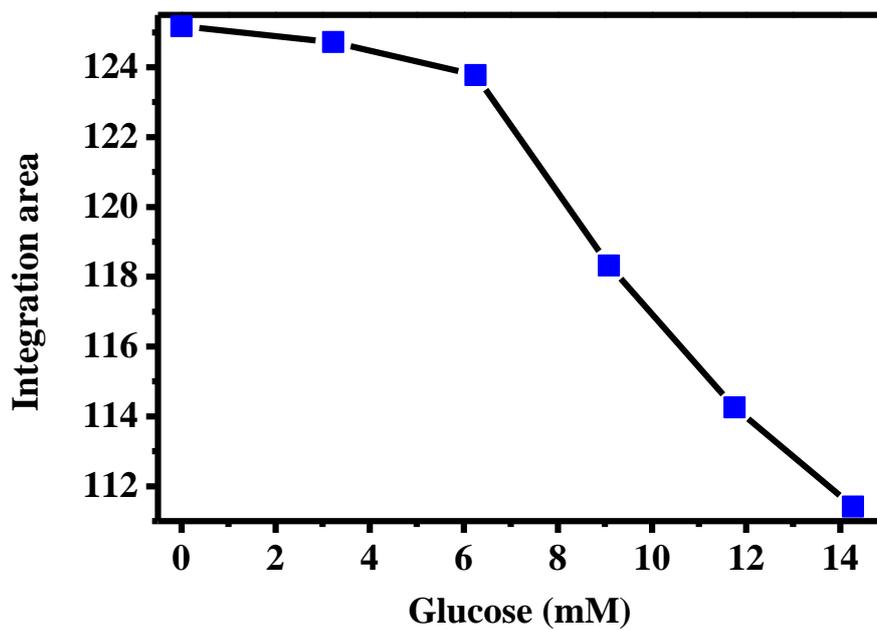


圖 38：積分面積與葡萄糖量作圖

雖然由吸收光譜就可很明顯發現吸收峰變化，但為了要定量分析吸收光譜改變量與葡萄糖濃度之間的關係，因此將吸收光譜的三個吸收峰作積分面積的計算，透過積分面積的改變可得到更定量的比較。從圖 38 可看出，三個吸收峰的積分面積和會隨著葡萄糖的濃度增加而逐漸減少。

五、Pt 奈米粒子光學模擬

5.1 表面電漿共振(surface plasmon resonance)

光波同時具有電場與磁場，當光入射到介質中的金屬奈米粒子時，電場造成金屬表面電子震盪，在特定波長下更產生表面電漿共振(surface plasmon resonance, SPR)，是存於金屬與介電物質介面上的表面電磁波。表面電漿子共振已被廣泛利用於許多有機分子的感測上。討論奈米粒子於溶液中 SPR 光學性質，可以利用米氏定理(Mie theory)來加以描述[71]。

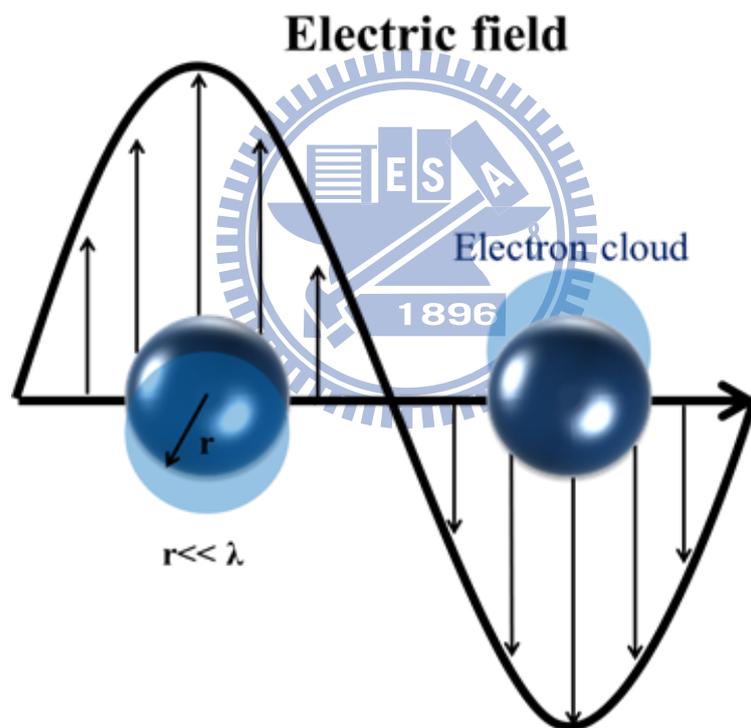


圖 39：金屬奈米粒子受到外加電磁場作用下激發電漿子振盪示意圖

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。

$$A+R+T=1$$

吸收(absorption)能表示成奈米粒子對光的散射(scattering)和對光的消光(extinction)，最早由 G. Mie 提出球形粒子的光散射理論，奈米粒子(半徑為 d)需要小於光的波長 λ ($2\pi d \ll \lambda$)，而其吸收截面則是隨 d^3 變化。由 Mie theory 可知道截面積消光係數(extinction cross section, C_{ext})[72]和截面積散射係數(sacttering cross section, C_{sca})：

$$C_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [R_e(a_n + b_n)]$$

$$C_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2)$$

a_n 和 b_n 為散射係數分別為：

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(y)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \psi'_n(mx)}$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(y)\psi'_n(mx)}{\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}$$

$$m = \frac{n}{n_m}$$

n 為粒子複數折射係數 n_m 為介質折射係數， $\xi_n(x)$ 和 $\Psi_n(x)$ 為 Ricatti-Bessel cylindrical 函數。但由於米氏定理對於粒子尺寸、形狀和介質環境限制很多，所模擬出來的光譜與實際情況有很大的偏差，為了要改善米氏定理，以應用於各種材料類型，許多修正公式被相繼提出，例如：準靜電理論和 Drude 模型。

5.2 米氏定理修正

在外加電場之下自由電子在材料中運動過程會與晶格缺陷或原子核產生碰撞效應改變其移動路徑，並非都沿著同一方向整齊移動，影響電磁波在材料中傳波，而 Drude 模型就是用來描述自由電子的運動模型，來描述電磁波在材料中的傳播[73]。

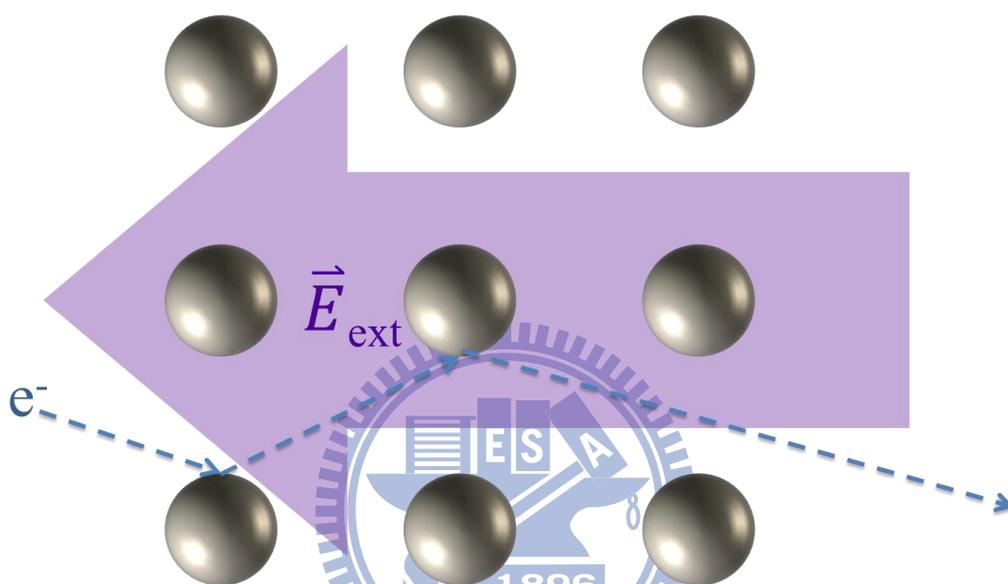


圖 40：外加電場作用下，Drude 模型自由電子運動示意圖

Drude 模型先假設自由電子與其它原子核或電子之間彼此沒有電磁交互作用，只受到外力影響(外加電場)，其運動過程遵守牛頓運動定律。受到電場加速後電子開始移動，材料中有各種缺陷、雜質和原子核，當電子撞擊後產生彈性碰撞而改變其移動路徑。除了自由電子外還有束縛電子，這些電子也會受到電磁波影響就如同介電物質，會產生極化效應，光波為隨時間做諧波振盪的電磁波與金屬材料產生交互作用，自由電子所形成之電流密度與束縛電子所形成電極化強度相當接近。電磁波在物質中傳播特性可以由介電係數或折射率來描述，利用自由電子震盪極化和電位移向量的定義，可得到電池波

影響下所反應的材料介電係數，可表示為：

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\epsilon_0} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_D}$$

將上式可分成實部(ϵ_R)和虛部(ϵ_I)分別表示如下：

$$\epsilon_R = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \gamma_D^2)}$$

$$\epsilon_I = \frac{\omega_p^2 \gamma_D}{[\omega(\omega^2 + \gamma_D^2)]}$$

當粒子大小(d)遠小於波長($d \ll \lambda$)和稀薄的粒子濃度($f \ll 1$)，吸收(absorption)光譜可由偶極電漿模型($l=1$)吸收(excitation)和光學吸收(excitation)光譜所組成，可經由 Mie's theory 描述之。首先假設一均勻球形金屬粒子至置於電磁輻射中，而起金屬之複合型介電常數(complex dielectric constant)為[74]：

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

再經由準靜電理論(Quasi-static approximation)限制，可得到光學吸收 $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$ 表示如下：

$$\sigma_{\text{ext}}(\lambda) = 18\pi f \epsilon_0^{3/2} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\lambda [2\epsilon_0 + \epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2^2]}$$

With

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_1'(\omega) + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2}$$

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_2'(\omega) + 1 - \frac{\omega_p^2 \omega_c}{\omega(\omega^2 + \omega_c^2)}$$

$$\omega_c = \frac{v_f}{L} + \frac{2v_f}{d} \quad \& \quad \omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$$

$\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 分別為實部和虛部介電常數， ω_p 為電漿頻率， L 為電子在材料中平均自由路徑， c 為光速， v_f 為費米速度。

當兩種物質混合時要計算其等效物理性質，可利用等效介質理論(effective medium

theory, EMT)來描述此交互作用存在下的介電常數、折射率和導電率。利用等效介質理論，計算出複合材料的等效介電常數後，可以進一步修正材料的吸收與反射係數。文獻中有許多等效介質理論的發表，例如 Maxwell-Garnett、Bruggeman 等，其中 Maxwell-Garnett 等效介質理論最適合用於描述偶極間的交互作用。經由將奈米粒子與其周圍介質間的極化取其平均，則其平均介電函數 ϵ_{av} 可表示為：

$$\epsilon_{av} = \epsilon_m \frac{\epsilon(1 + 2f) + 2\epsilon_m(1 - f)}{\epsilon(1 - f) + \epsilon_m(2 + f)}$$

f 為介電常數等效分率， ϵ_m 和 ϵ 分別為周圍介質的介電函數和奈米粒子的複合介電函數。經由 Drude 模型、準靜電理論和等效介電理論修正米氏定理之後，使模擬與實際情況更為接近，而中空結構的吸收光譜與一般實心的粒子有所不同，需利用核殼粒子模型進行理論計算。



5.3 光學核殼模型

核殼結構模型如下圖：

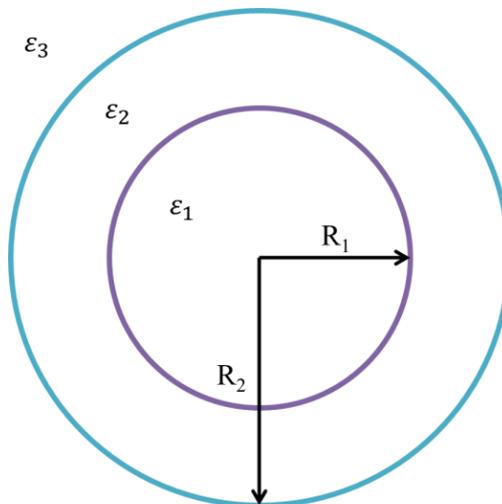


圖 41：核殼結構幾何示意圖

R_1 為核半徑其介電常數為 ϵ_1 ，殼的厚度為 $R_1 - R_2$ 其介電常數為 ϵ_2 ，外圍的介質介電常數為 ϵ_3 。經由假設的幾何圖形經過數學推導，可得到吸收截面係數[75]：

$$\sigma_{abc} = \frac{8\pi^2 \sqrt{\epsilon_3} R_2^3}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{\epsilon_2 \epsilon_a - \epsilon_3 \epsilon_b}{\epsilon_2 \epsilon_a + \epsilon_3 \epsilon_b} \right)$$

其中 ϵ_a 、 ϵ_b 、 ϵ_1 和 ϵ_2 分別為：

$$\epsilon_a = \epsilon_1(3 - 2P) + 2\epsilon_2 P,$$

$$\epsilon_b = \epsilon_1 P + \epsilon_2(3 - P),$$

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_{1r}(\omega) + i\epsilon_{1i}(\omega),$$

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_{2r}(\omega) + i\epsilon_{2i}(\omega),$$

$$P = 1 - \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^3.$$

依照介質和材料代入不同的介電常數，材料表面會影響等效介電係數可經由 f 值修正，以更接近真實的情況。

5.4 模擬計算與實驗結果

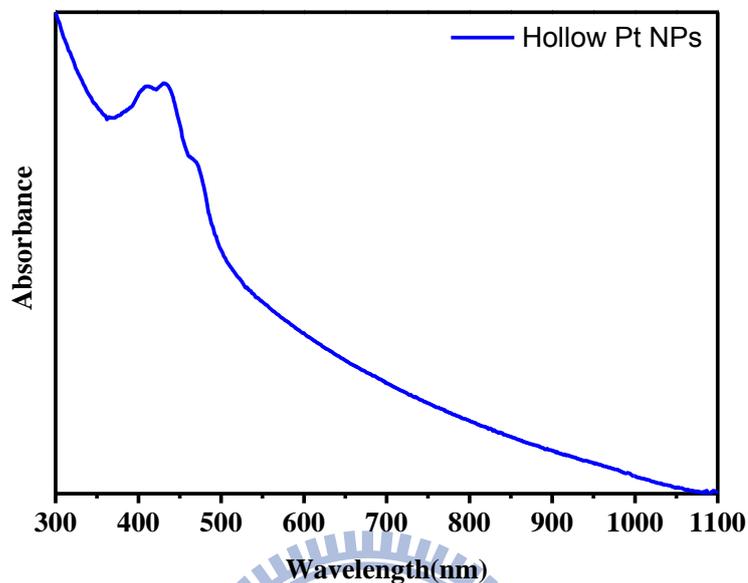


圖 42：Pt 奈米中空球吸收光譜

圖 42 所示為實驗所得 Pt 奈米中空球之吸收光譜，由圖中可觀察到三個明顯的吸收峰分別位於 410 nm、430 nm 和 465 nm。由文獻可知金屬奈米粒子 SPR 吸收峰受成分、尺寸、結構與環境所影響。從理論中可推測，造成三個吸收峰主要有兩種可能性：(1) 三種尺寸分布的等軸奈米粒子，以及(2) 單一尺寸的不等軸奈米粒子。

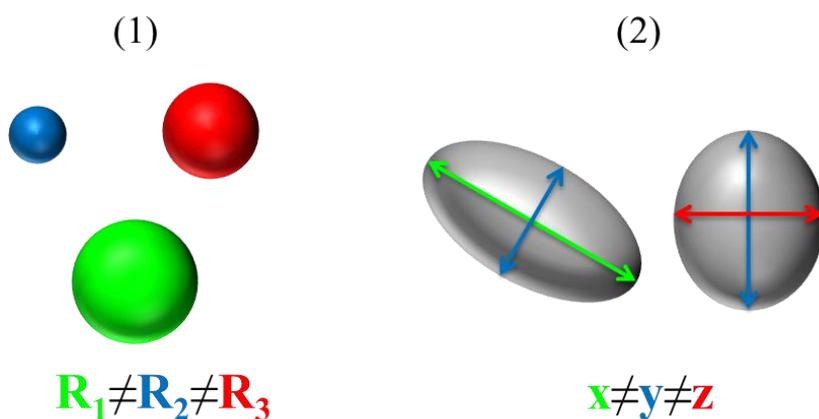


圖 43：吸收峰分離可能情況(1)不同粒子尺寸(2)三軸不等長

由 SEM、TEM 影像，以及 DLS 可明顯觀察到具有不同尺寸的分布，因此對於吸收峰的分離判斷應為三種主要尺寸分布的等軸奈米粒子所造成。為了進一步了解 Pt 奈米中空球之 SPR，對此 Pt 奈米中空球做一模型假設，進行模擬計算。

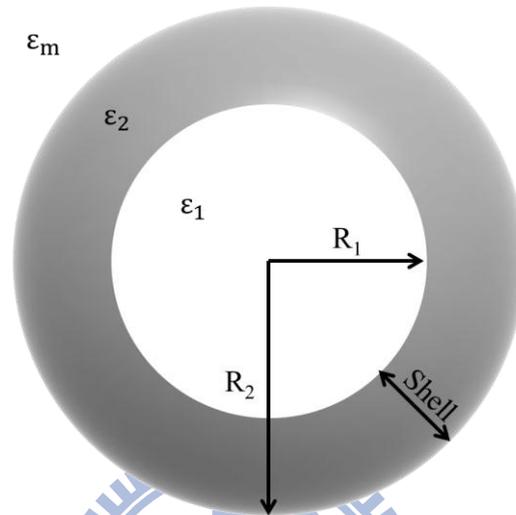


圖 44：中空奈米 Pt 粒子模擬模型

圖 44 所示之 Pt 奈米中空球模擬模型，以核殼結構為基礎，將中空部分視為均勻介質(ϵ_1)半徑 R_1 ，殼層則為 Pt 金屬材料(ϵ_2)厚度為 $R_2 - R_1$ ，整體中空核殼結構結構存在水溶液環境中(ϵ_m)，其中 ϵ_1 、 ϵ_2 和 ϵ_m 分別為核中介質、Pt 金屬與環境介質之介電常數(此處假設核中介質與環境介質同為水溶液)。由圖 26 和圖 27 之 TEM 觀察可發現，所合成之中空奈米殼層為一具有粗糙度的非均勻緻密殼層，因此利用等效介電理論，將殼層視為一由 Pt 與環境介質複合之奈米結構，其介電常數受 Pt 所佔體積百分率 f 之影響。由圖 45 之 DLS 分布顯示有兩個主要的尺寸分布分別為 60 nm 及 200 nm，而由圖 28 之 SEM 影像中，可直接觀察到直徑約 200 nm 之粒子分布，圖 26 和圖 27 之 TEM 中則可觀察到粒徑 50 nm 及 100 nm 的中空粒子存在，其殼層厚度約為 3~8 nm 隨粒徑大小有所不同。由此可初步設定三種粒徑尺寸(50 nm、100 nm 和 200 nm)來進行模擬計算。圖 46、圖 47 和圖 48 分別為直徑 50、100 和 200 nm 之中空 Pt 奈米子所得之理論吸收光譜，其吸收峰位置分別位於 410、430 和 465 nm，與實驗所得之吸收峰位置相符，顯示實驗光譜中出現三個吸收峰的現象是由三種不同尺寸分布的結果。

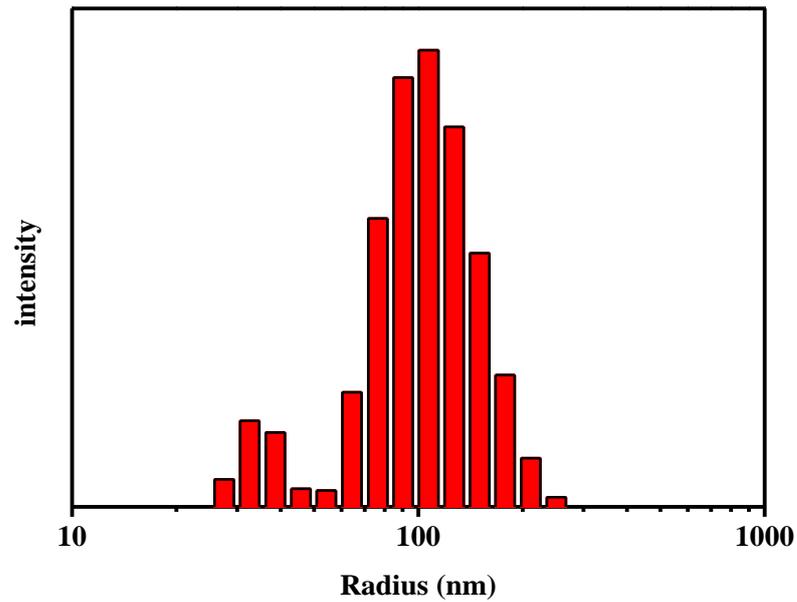


圖 45：DLS-散射強度與半徑圖

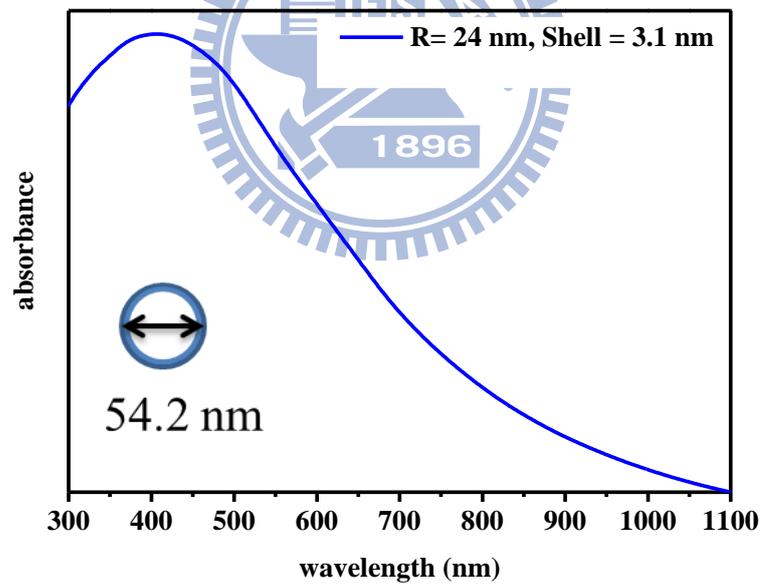


圖 46：f=1 半徑 24 nm 殼厚 3.1 nm 理論吸收光譜

當 $f=1$ 半徑為 24 nm、殼厚 3.1 nm、直徑為 60.2 nm 時其吸收峰與實驗值的第一個吸收峰吻合(410 nm)，這尺寸大小與殼厚與 TEM 和 DLS 提供的資訊吻合。

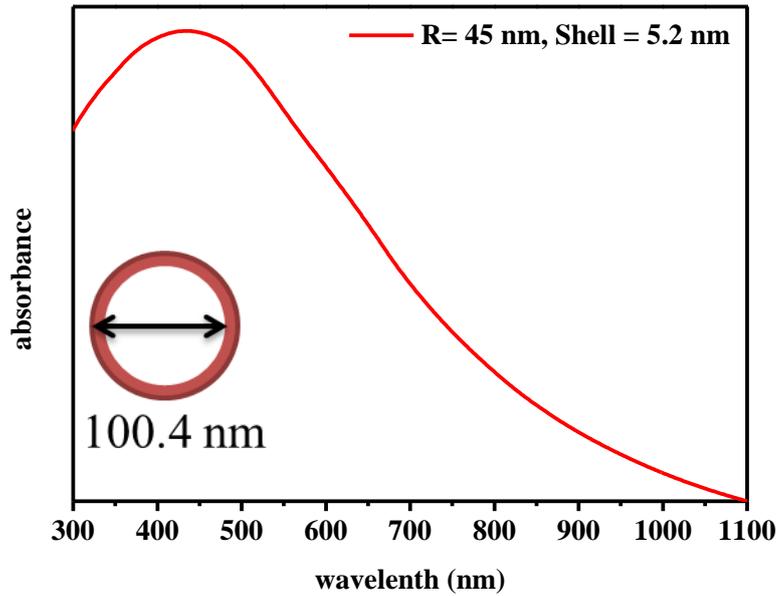


圖 47： $f=1$ 半徑 45 nm 殼厚 5.2 nm 理論吸收光譜

當 $f=1$ 半徑為 45 nm、殼厚 5.2 nm、直徑為 100.4 nm 時其吸收峰與實驗值的第二個吸收峰吻合(430 nm)，這尺寸大小與殼厚與 TEM 提供的資訊接近。

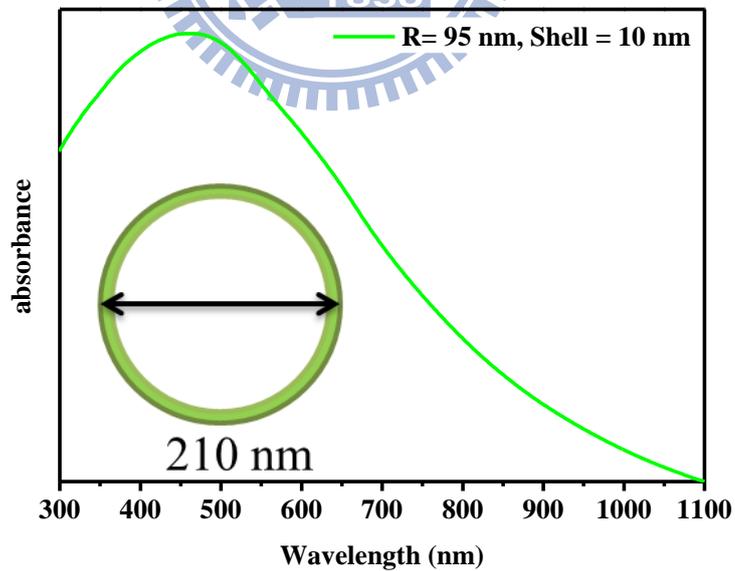


圖 48： $f=1$ 半徑 95 nm 殼厚 10 nm 理論吸收光譜

當 $f=1$ 半徑為 95 nm、殼厚 10 nm、直徑為 210 nm 時其吸收峰與實驗值的第三個吸收峰吻合(465 nm)，這尺寸大小與 SEM 和 DLS 提供的資訊接近。

而實驗所得之光譜中，除了三個明顯的吸收峰外，可發現背景值由波長 300~800 nm 呈現遞減趨勢，推測是由溶液中實心之 Pt 奈米粒子所造成的，圖 49 顯示理論計算直徑 5 nm 奈米粒子之吸收光譜於此一波段只有在 350 nm 以前具有較強的吸收，但無明顯的吸收峰存在。

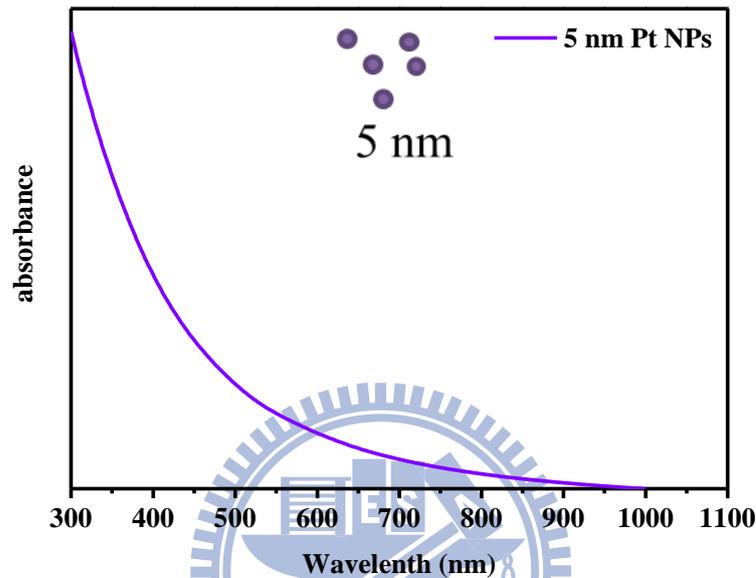


圖 49：直徑 5 nm Pt 奈米粒子理論吸收光譜

從理論計算可知道透過改變結構，Pt 奈米子吸收光譜可由紫外光波段位移到可見光波段，且隨著尺寸的增加而逐漸往紅光位移。由 SEM、TEM 和 DLS 所得到的三個主要的尺寸與殼厚進行理論模擬計算可得到與實驗吸收光譜相同位置之三個吸收峰，證明這三個吸收峰應是三種不同尺寸 Pt 奈米粒子所造成。本章節將理論模擬計算結果、Pt 奈米粒子實驗吸收光譜和 Pt 奈米粒子尺寸參數，三者之間可互相呼應且彼此證明。

附 錄

加凡尼取代法合成 AgPt 奈米中空球

AgPt 奈米中空球製備

多元醇法製備 Ag 奈米粒子，加入 Pt 的前驅物進行加凡尼取代反應，形成 AgPt 核殼結構再移除 Ag 核形成中空的奈米粒子，簡單可分為下列 4 個步驟：

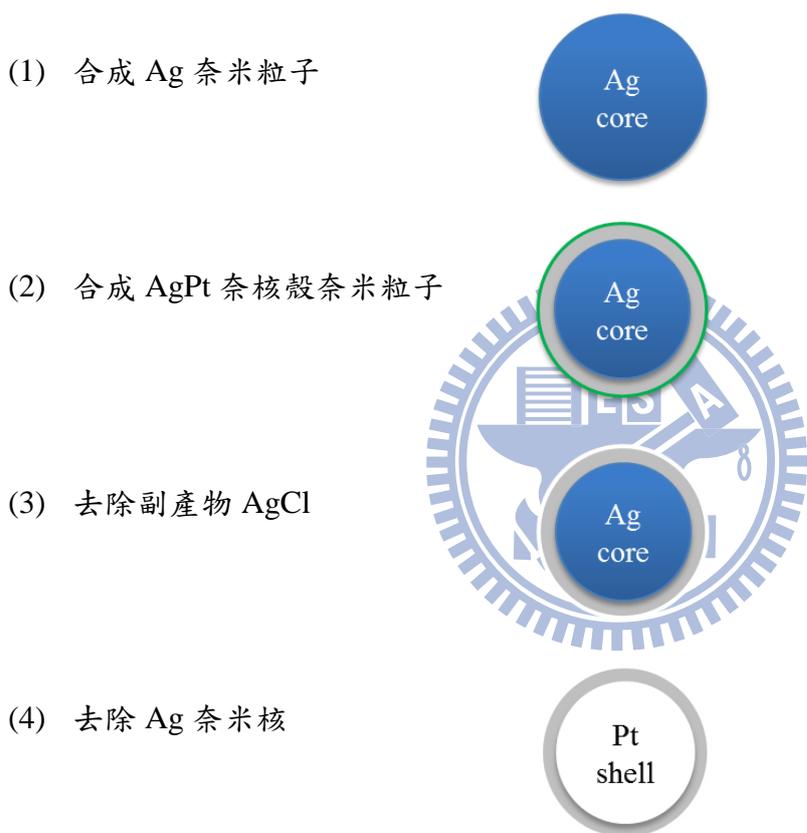


圖 50：AgPt 中空球合成示意圖

多元醇法合成 Ag 奈米粒子

- (1) 配製多元醇溶液：取適量的 PVP 加入乙二醇中攪拌 24 小時。
- (2) 加入適量的 AgNO_3 攪拌 1 小時。
- (3) 迴流加熱到 120°C 後持溫，控制持溫時間顏色隨時間變化。
- (4) 加入體積 5 倍的丙酮超音波震盪 10 分鐘。
- (5) 高速離心 $15,000$ 轉 25°C 下 30 分鐘。
- (6) 重複步驟(5)~(6)三次後分散在去離子水中。

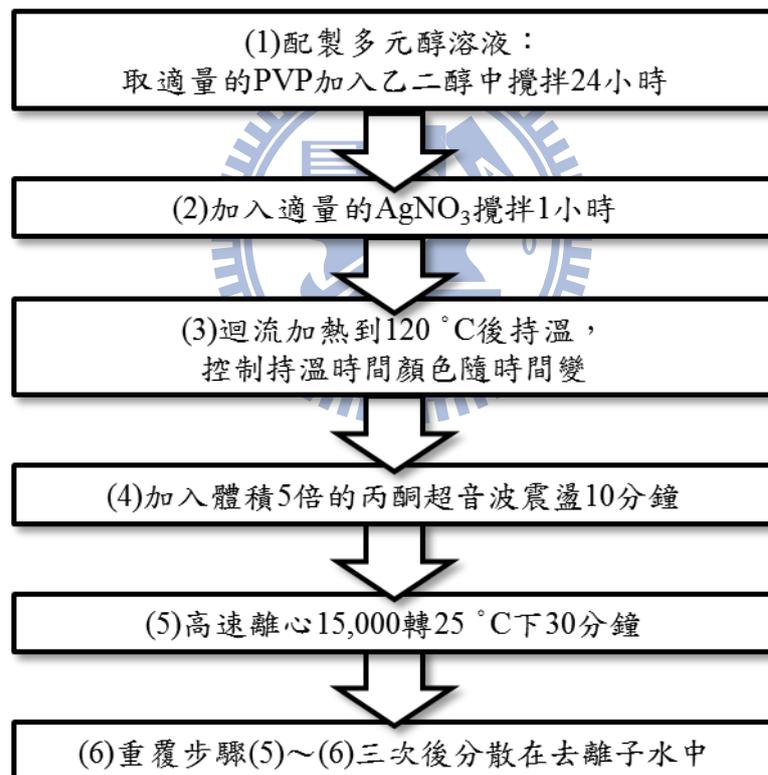


圖 51：Ag 奈米粒子合成流程圖

合成 AgPt 奈米中空球

- (1) 配製 Pt 前驅物溶液:取適量的 H_2PtCl_6 加入去離子水中攪拌溶解。
- (2) 加熱事先和成的 Ag 奈米粒子水溶液到實驗溫度。
- (3) 快速攪拌 Ag 奈米粒子水溶液且同時緩慢滴入 Pt 前驅物溶液。
- (4) 加入氨水並超音波震盪 10 分鐘。
- (5) 進行高速離心 15,000 轉 25 °C 下 10 分鐘。
- (6) 加入 1 M 硝酸並超音波震盪 10 分鐘。
- (7) 進行高速離心 15,000 轉 25 °C 下 10 分鐘。
- (8) 重複步驟(4)~(7)3 次後分散在去離子水中。



圖 52：AgPt 奈米中空球合成流程

AgPt 奈米中空球分析

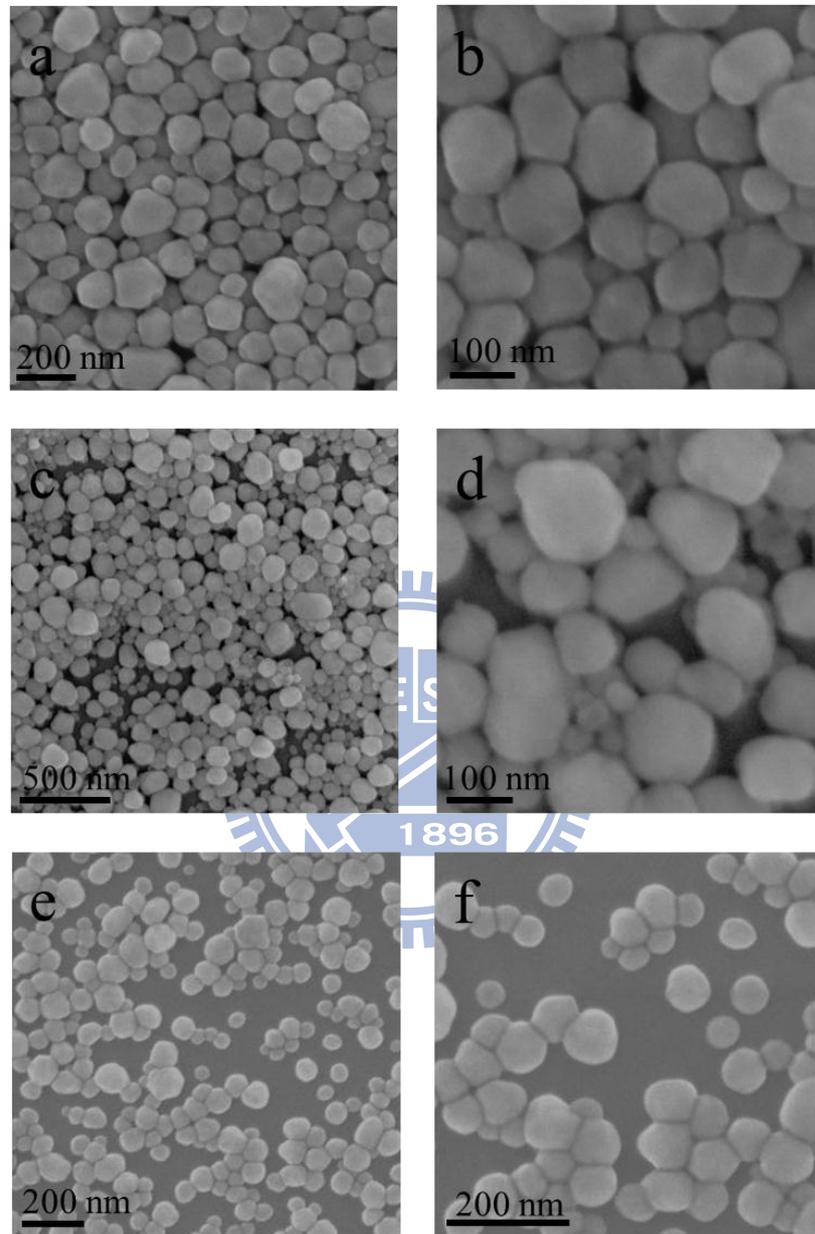


圖 53：不同大小 Ag 奈米粒子 SEM 影像

使用 PVP 作為介面活性劑溶解於乙二醇中迴流加熱，當提高溫度時乙二醇的還原力逐漸增加使 Ag 離子與乙二醇產生反應產生 Ag 奈米粒子，而隨著持溫時間越長所合成出的粒徑也越大，圖 53-a, b 為 100~150 nm，圖 53-c, d 為 100~75 nm 而圖 53-e, f 為 75~30 nm。

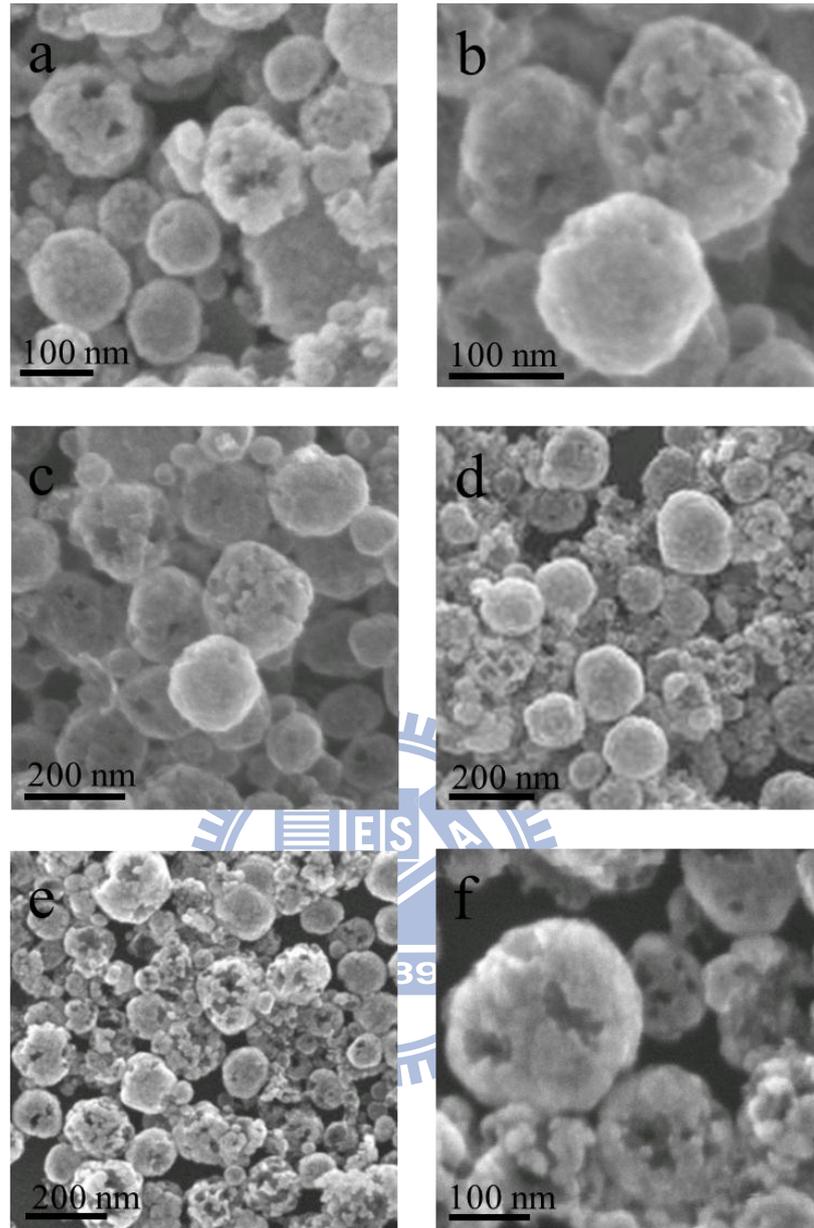


圖 54：加凡尼取代後 AgPt 核殼結構之 SEM 影像

當加入 Pt 前驅物離子，Pt 離子與 Ag 產生加凡尼取代反應，Pt 離子為+4 價，而 Ag 離子為+1 價，當還原一個 Pt 原子需要 4 個 Ag 原子的氧化參與才可反應，大量的 Ag 被氧化形成 Ag 離子而溶於溶液中，從圖 54 中可清楚觀察到有許多孔洞且表面非常的粗糙。圖 54-a, b 為 Ag:Pt=4:1，圖 54-c, d 為 Ag:Pt=2:1，圖 54-e, f 為 Ag:Pt=8:5。

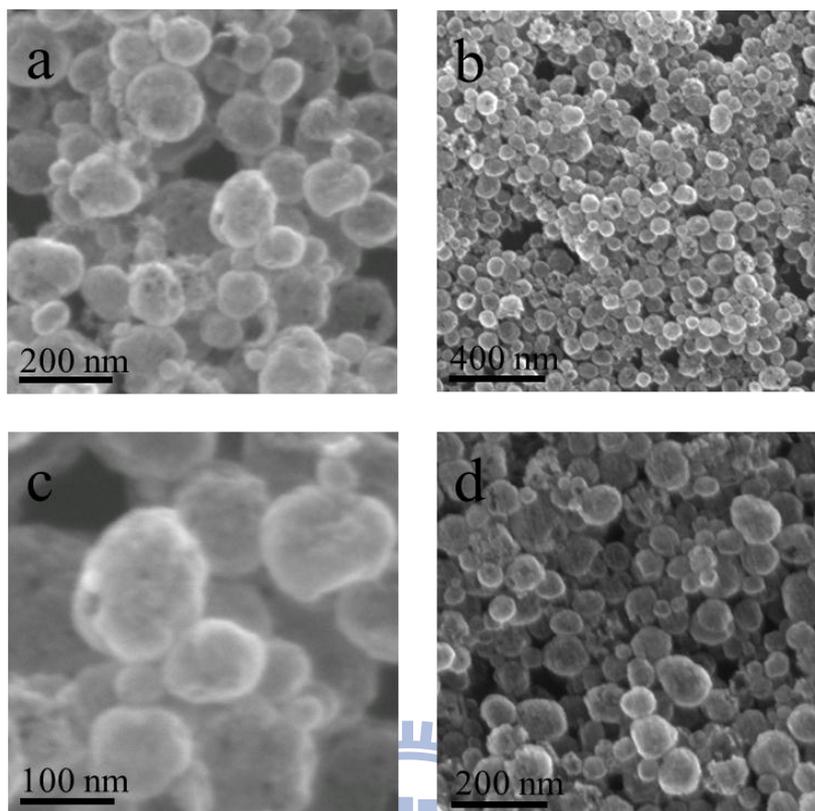


圖 55：硝酸酸蝕後 Pt 奈米中空球之 SEM 影像

當加入 Pt 離子與 Ag 模板反應完後，為了增加中空程度因此要去除殘餘的 Ag 模板，利用加入硝酸酸蝕將 Ag 去除，由圖 46 SEM 影像中可觀察到與圖 54 中未清洗之前的孔洞，且表面也是非常粗糙。圖 55-a, b 為 Ag:Pt=4:1，圖 55-c, d 為 Ag:Pt=8:1。從 SEM 影像中無論是有酸蝕或未酸蝕都沒有發現形貌外觀產生顯著的差異，因此當加入不同比例的 Pt 離子和硝酸的酸蝕，對於其形貌外觀的改變不大，但其 PtAg 成分比例可利用 XRD 發現有所不同。

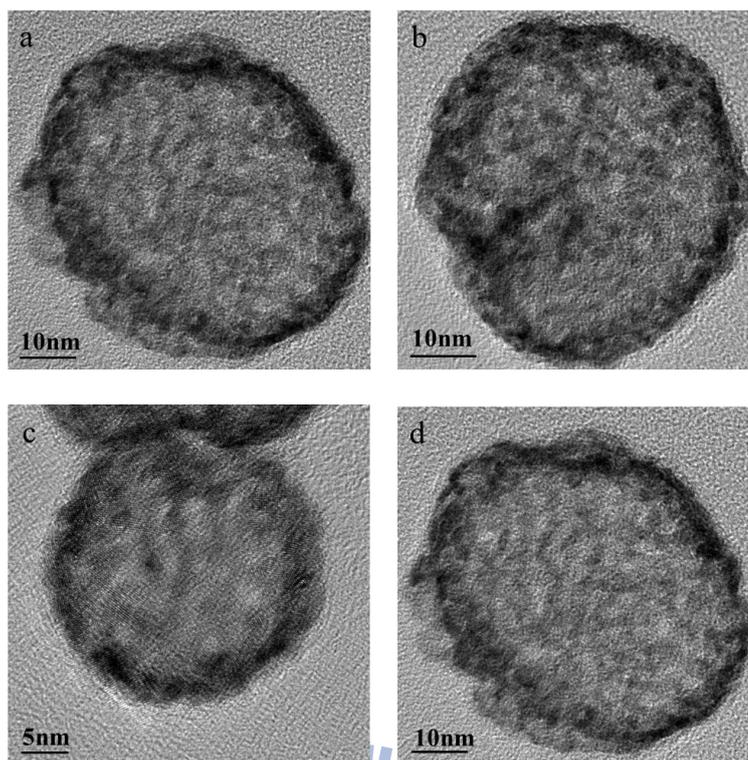


圖 56：Pt 奈米中空球之 HR-TEM 影像

從圖 56 中 HR-TEM 影像中可觀察到，有需多不同方向的晶格，可把此中空結構視同於由許多不同的晶粒所組合而成，邊緣呈現不平整的與圖 55 中 SEM 影像相呼應。

表 5：加凡尼取代合成中空 PtAg 奈米粒子之 EDX

	Element	Weight%	Atomic%
a-core	Ag	15.46	24.85
	Pt	84.54	75.15
a-shell	Ag	12.79	20.97
	Pt	87.21	79.03
b-core	Ag	18.87	29.62
	Pt	81.13	70.38
b-shell	Ag	15.87	25.43
	Pt	84.13	74.57
c-core	Ag	12.80	20.98
	Pt	87.20	79.02
c-shell	Ag	13.40	21.86
	Pt	86.60	78.14
average	Ag	14.87	23.95
	Pt	85.13	76.05

由 EDX 的元素分析可清楚知道所合成的奈米中空球是由 Ag 和 Pt 所構成並非純 Pt，其元素分布均勻並沒有很大的差異平均 Pt 佔 85.13 wt% Ag 佔 14.87 wt%。

XRD

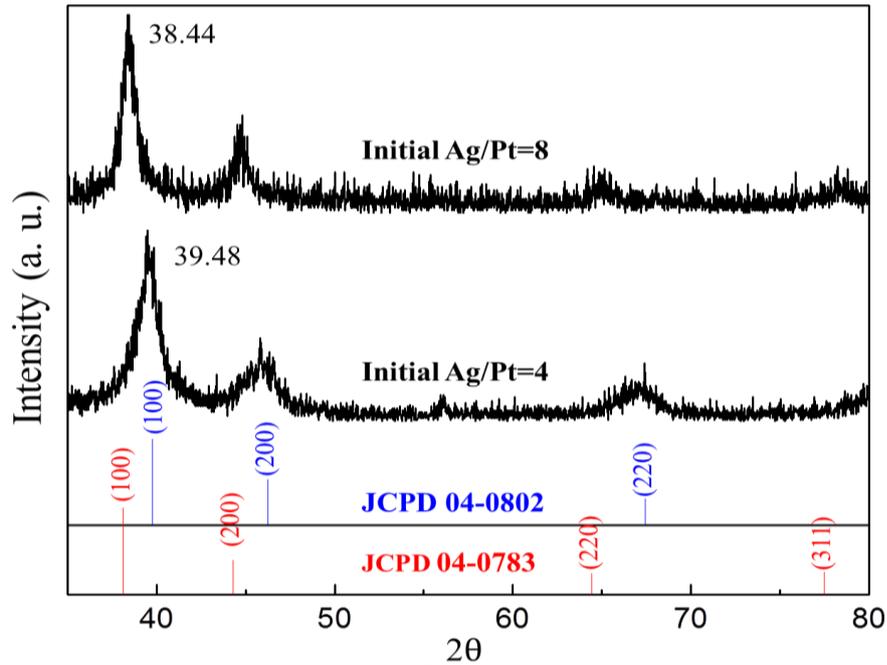


圖 57：未移除 Ag 核前，不同 Ag/Pt 比例 XRD(Ag:04-783, Pt:04-0802)

表 6：未移除 Ag 核前之成分

	Without remove Ag core	
Initial Ag/Pt(Mole)	4	8
Temperature(°C)	100	100
Final Ag/Pt (Mole)	0.2	4.03
Pt(%)	82.81	19.9
Ag (%)	17.18	80.1
	Final ratio increase with initial ratio	

由上表可發現若依照計算 Pt 離子是 4 價可以取代 4 個 Ag 原子，當 Ag/Pt 比為 4 是可以完全取代，但實際上卻無法取代出 100 % 的 Pt，當 Ag/Pt 比為 8 時計算最終濃度應為 50 % Ag 與 50 % 的 Pt，但是實驗結果為 80 % Ag 與 20 % Pt。由此組實驗可得到一個重要結論：當未加入硝酸時最後的 Pt 的比例會依 Pt 的前驅物增加而隨之增加，受到化學平衡的影響成非等比增加，這與 Y. xia 等人合成 AgPd 時所得到的結果相同

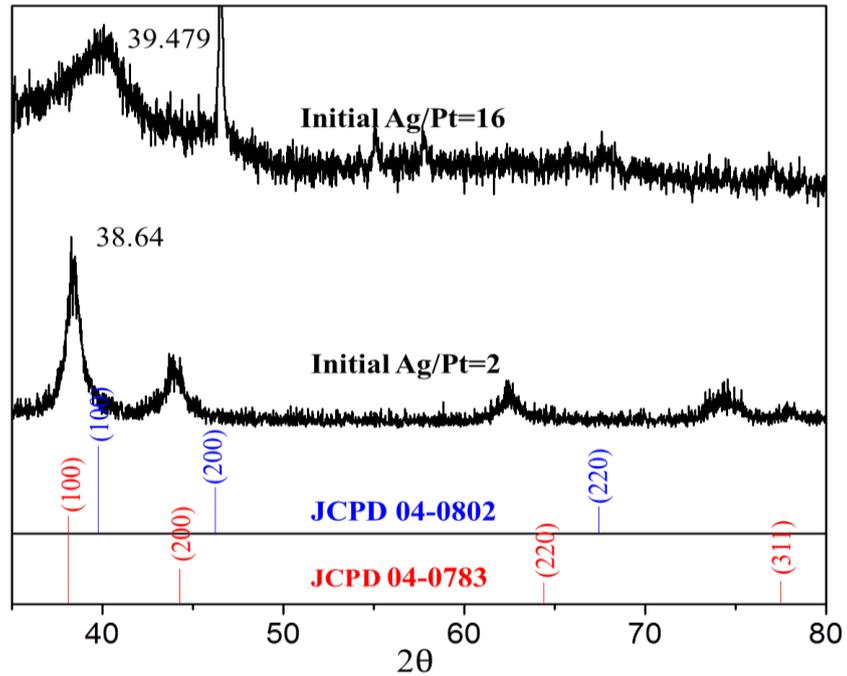


圖 58：移除 Ag 核後，不同 Ag/Pt 比例 XRD(Ag:04-783, Pt:04-0802)
(Ag/Pt=16 XRD 在 47.3° 的繞射峰為矽基板(220)的繞射峰)

表 7：移除 Ag 核後成分比較

	Remove Ag core(HNO ₃)	
Initial Ag/Pt(Mole)	2	16
Temperature(°C)	100	100
Final Ag/Pt(Mole)	2.14	0.22
Pt(%)	31.82	82.8
Ag (%)	68.18	18.2
	Final ratio decrease with initial ratio	

為了要去除多餘的 Ag 因此加入硝酸與 Ag 進行酸蝕反應，發現當加入 Pt 的前驅物越少時最後得到 Pt 的量反而更多。原因可能為加入的 Pt 越多雖然在未酸蝕前 Pt 的比例增加，但 Pt 的增加相對的使 Ag 與硝酸接觸位置變少，等於是保護 Ag 不受到硝酸的酸蝕，反而比例比較低時未酸蝕前 Pt 的含量比較低，Pt 的量少時不能提供保護 Ag 的作用，所以大部分的 Ag 都會與硝酸反應而形成 Ag 離子溶解在溶液中，因此 Ag 大量減少後 Pt 的比例就相對提高。

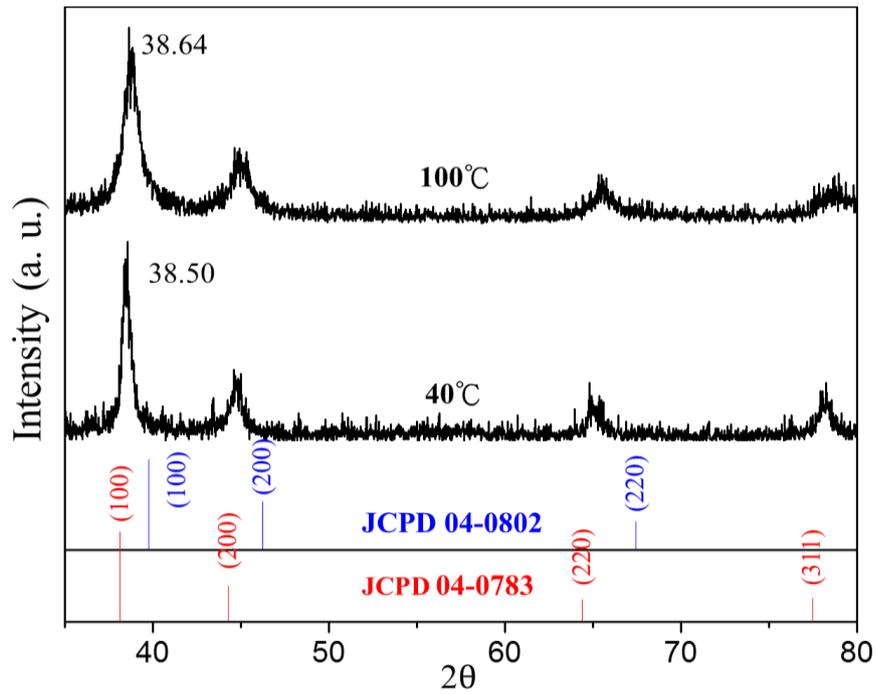


圖 59：未移除 Ag 核前，不同溫度 XRD(Ag:04-783, Pt:04-0802)

表 8：合成溫度與成分比較

	Temperature final Pt/Ag ratio	
Initial Ag/Pt (Mole)	2	2
Temperature(°C)	100	40
Final Ag/Pt (Mole)	2.14	3.23
Pt(%)	31.82	23.28
Ag (%)	68.18	76.72
	Final Pt/Ag ratio increace with Temperature	

在相同條件之下改變反應的溫度，發現在溫度較高的環境之下(100°C)進行反應，其最後所得到 Pt 的成分比例是較高的，因為隨著溫度的上升而改變 Pt 離子還原電位使 Pt 更加容易還原，使最後達到反應平衡的 Pt 比例增加。

結論

加凡尼取代法合成中空奈米結構是種容易控制的方法，只要挑選標準還原電位適合的材料，透過合成模板加入反應物即可合成出中空結構。本章除了成功的合成出中空結構，還更深入研究了解如何控制中空結構的成分與結構，利用控制反應溫度、莫耳數比和硝酸加入與否進行比較。透過本研究可得到 4 個結論(1) 未酸蝕的 AgPt 中空奈米粒子會隨著 Pt 離子的添加量的增加，的確可得到具有 Pt 成分較高比例的奈米粒子。(2) 但無論改變溫度、濃度和製成都無法合成出 100 % 的純 Pt 的中空奈米粒子，由此可知加凡尼取代具有反應平衡的限制。(3) 而酸蝕後的 AgPt 中空奈米粒子隨著合成蝕 Pt 離子的添加量的增加，反而得到 Pt 成分比較低的粒子。(4) 若改變溫度未酸蝕的 AgPt 中空奈米粒子會隨著溫度的增加，得到 Pt 成分比較高的粒子。利用以上結論在未來可以精細的調控加凡尼取代得到所需要的結構和成分。



參考文獻

1. V. M. wari, J. Kane, R. F. Saraf, *Self-Assembly of a Micrometers-Long One-Dimensional Network of Cemented Au Nanoparticles*, *Adv. Mater.*, 20, 2008, 284.
2. U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, *Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications*, *Adv. Mater.*, 19, 2007, 33.
3. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?*, *Angew. Chem.*, 48, 2009, 60.
4. Z. Peng, H. Yang, *Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property*, *Nano Today*, 4, 2009, 143.
5. J. Kim, T. Shirasawa, Y. Miyamoto, *The effect of TAT conjugated platinum nanoparticles on lifespan in a nematode *Caenorhabditis elegans* model*, *Biomaterials*, 31, 2010, 5849.
6. S. J. Son, X. Bai, S. B. Lee, *Inorganic hollow nanoparticles and nanotubes in nanomedicine Part 2: Imaging, diagnostic, and therapeutic applications*, *Drug Discovery Today*, 12, 2007, 657.
7. N. Nasongkla, E. Bey, J. Ren, H. Ai, C. Khemtong, J. S. Guthi, S. F. Chin, A. D. Sherry, D. A. Boothman, J. Gao, *Multifunctional Polymeric Micelles as Cancer-Targeted, MRI-Ultrasensitive Drug Delivery Systems*, *Nano Lett.*, 6, 2006, 2427.
8. L. Zhang, L. Laug, W. Muticles, M. Brandsch, M. Knez, *Reducing Stress on Cells with Apoferritin-Encapsulated Platinum Nanoparticles*, *Nano Lett.*, 10, 2010, 219.
9. S. K. Ghosh, T. Pal, *Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications*, *Chem. Rev.*, 104, 2007, 4797.
10. M. Rycenga, Z. Wang, E. Gordon, C. M. Cobley, A. G. Schwartz, C. S. Lo, Y. Xia, *Probing the Photothermal Effect of Gold-Based Nanocages with Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2009, 9924.
11. M. A. EL-SAYED, *Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes*, *J. Am. Chem. Soc.*, 3, 2001, 257.

-
12. H. Chi, B. Liu, G. Guan, Z. Zhang, M. Y. Han, *A simple, reliable and sensitive colorimetric visualization of melamine in milk by unmodified gold nanoparticles*, *Analyst*, 135, 2010, 1070.
13. J. Liu, Y. Lu, *Accelerated Color Change of Gold Nanoparticles Assembled by DNAzymes for Simple and Fast Colorimetric Pb²⁺ Detection*, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2004, 12298.
14. K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, Gabor. A. Somorjai, *Platinum Nanoparticle Shape Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity*, *Nano Lett.*, 7, 2007, 3097.
15. N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity*, *Science*, 316, 2007, 732.
16. C. X. Kan, J. J. Zhu, X. G. Zhu, *Silver nanostructures with well-controlled shapes: synthesis, characterization and growth mechanisms*, *J. Phys. D*, 41, 2008, 155304.
17. Y. Xiong, Y. Xia, *Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium*, *Adv. Mater.*, 19, 2007, 3385.
18. M. Tsuji, R. Matsuo, P. Jiang, N. Miyamae, D. Ueyama, M. Nishio, S. Hikino, H. Kumagae, K. S. N. Kamarudin, X. L. Tang, *Shape-Dependent Evolution of Au@Ag Core-Shell Nanocrystals by PVP-Assisted N,N-Dimethylformamide Reduction*, *Cryst. Growth Des.*, 8, 2008, 2528.
19. M. Tsuji, Y. Maeda, S. Hikino, H. Kumagae, M. Matsunaga, X. L. Tang, R. Matsuo, M. Ogino, P. Jiang, *Shape Evolution of Octahedral and Triangular Platelike Silver Nanocrystals from Cubic and Right Bipyramidal Seeds in DMF*, *Cryst. Growth Des.*, 9, 2009, 4700.
20. B. Lim, J. Wang, P. H. C. Camargo, M. Jiang, M. J. Kim, Y. Xia, *Facile Synthesis of Bimetallic Nanoplates Consisting of Pd Cores and Pt Shells through Seeded Epitaxial Growth*, *Nano Lett.*, 8, 2008, 2535.
21. Z. Peng, H. Yang, *Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property*, *Nano Today*, 4, 2009, 143.
22. H. P. Liang, H. M. Zhang, J. S. Hu, Y. G. Guo, L. J. Wan, C. L. Bai, *Pt Hollow Nanospheres: Facile Synthesis and Enhanced Electrocatalysts*, *Angew. Chem. Int. ed.*, 43,

2004, 1540.

23. X. Huang, H. Zhang, C. Guo, Z. Zhou, N. Zheng, *Simplifying the Creation of Hollow Metallic Nanostructures: One-Pot Synthesis of Hollow Palladium/Platinum Single-Crystalline Nanocubes*, *Angew. Chem. Int. ed.*, 121, 2009, 4902.

24. S. J. Kim, C. S. Ah, D. J. Jang, *Optical Fabrication of Hollow Platinum Nanospheres by Excavating the Silver Core of Ag@Pt Nanoparticles*, *Adv. Mater.*, 19, 2007, 1064.

25. H. M. Chen, R. S. Liu, M. Y. Lo, S. C. Chang, L. D. Tsai, Y. M. Peng, J. F. Lee, *Hollow Platinum Spheres with Nano-Channels: Synthesis and Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction*, *J. Phys. Chem. C*, 112, 2008, 7522.

26. X. Lu, J. Chen, S. E. Skrabalak, Y. Xia, *Galvanic replacement reaction: a simple and powerful route to hollow and porous metal nanostructures*, *Proc. Inst. Mech. Eng. N J.*, 221, 2007, 1.

27. W. He, X. Wu, J. Liu, X. Hu, K. Zhang, S. Hou, W. Zhou, S. Xie, *Design of AgM Bimetallic Alloy Nanostructures (M=Au, Pd, Pt) with Tunable Morphology and Peroxidase-Like Activity*, *Chem. Mater.*, 22, 2010, 2988.

28. S. F. Wang, F. Gu, M. K. Lu, *Sonochemical Synthesis of Hollow PbS Nanospheres*, *Langmuir*, 22, 2006, 398.

29. M. Iida, T. Sasaki, M. Watanabe, *Titanium Dioxide Hollow Microspheres with an Extremely Thin Shell*, *Chem. Mater.*, 10, 1998, 3780.

30. Z. Yan, R. Bao, D. B. Chrisey, *Excimer laser ablation of a Pt target in water: the observation of hollow particles*, *Nanotechnology*, 21, 2010, 14569.

31. A. M. Herring, J. T. McKinnon, B. D. McCloskey, J. Filley, K. W. Gneshin, R. A. Pavelka, H. J. Kleebe, D. J. Aldrich, *A Novel Method for the Templated Synthesis of Homogeneous Samples of Hollow Carbon Nanospheres from Cellulose Chars*, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 2003, 9916.

32. M. Yang, J. Ma, C. Zhang, Z. Yang, Y. Lu, *General Synthetic Route toward Functional Hollow Spheres with Double-Shelled Structures*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2005, 6727.

-
33. A. Imhof, *Preparation and Characterization of Titania-Coated Polystyrene Spheres and Hollow Titania Shells*, Langmuir, 17, 2001, 3079.
34. A. Wolosiuk, O. Armagan, P. V. Braun, *Double Direct Templating of Periodically Nanostructured ZnS Hollow Microspheres*, J. Am. Chem. Soc., 127, 2005, 16356.
35. Y. Wan, Y. L. Min, S. H. Yu, *Synthesis of Silica/Carbon-Encapsulated Core-Shell Spheres: Templates for Other Unique Core-Shell Structures and Applications in in Situ Loading of Noble Metal Nanoparticles*, Langmuir, 24, 2008, 5024.
36. W. Liu, X. Zhao, L. Cao, B. Zou, G. Zhang, L. Lu, H. Cui, *A facile method for fabrication of highly ordered hollow Ag/TiO₂ nanostructure and its photocatalytic activity*, Mater. Lett., 63, 2009, 2456.
37. X. M. Sun, Y. D. Li, *Ga₂O₃ and GaN Semiconductor Hollow Spheres*, Angew. Chem. Int. Ed., 43, 2004, 3827.
38. S. W. Kim, M. Kim, W. Y. Lee, T. Hyeon, *Fabrication of Hollow Palladium Spheres and Their Successful Application to the Recyclable Heterogeneous Catalyst for Suzuki Coupling Reactions*, J. Am. Chem. Soc., 124, 2002, 7642.
39. Z. Chen, P. Zhan, Z. Wang, J. Zhang, W. Zhang, N. Ming, C. T. Chan, P. Sheng, *Two- and Three- Dimensional Ordered Structures of Hollow Silver Spheres Prepared by Colloidal Crystal Templating*, Adv. Mater., 16, 2004, 417.
40. F. Caruso, M. Spasova, V. S. Maceira, L. M. Liz-Marzán, *Multilayer Assemblies of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles on Decomposable Colloid Templates*, Adv. Mater., 13, 2001, 1090.
41. Y. Ma, L. Qi, *Solution-phase synthesis of inorganic hollow structures by templating strategies*, J. Colloid Interface Sci., 335, 2009, 1.
42. Y. R. Ma, L. M. Qi, J. M. Ma, H.M. Cheng, *Facile Synthesis of Hollow ZnS Nanospheres in Block Copolymer Solutions*, Langmuir, 19, 2003, 4040.
43. Y. Wan, S. H. Yu, *Polyelectrolyte Controlled Large-Scale Synthesis of Hollow Silica Spheres with Tunable Sizes and Wall Thicknesses*, J. Phys. Chem. C, 112, 2008, 3641.

-
44. Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Metal Nanostructure with Hollow interior*, *Adv. Mater.*, 15, 2003, 641.
45. J. Chen, B. Wiley, J. McLellan, Y. Xiong, Z. Y. Li, Y. Xia, *Optical Properties of Pd-Ag and Pt-Ag Nanoboxes Synthesized via Galvanic Replacement Reactions*, *Nano Lett.*, 5, 2005, 2058.
46. C. M. Cobley, Y. Xia, *Engineering the properties of metal nanostructures via galvanic replacement reactions*, *Mater. Sci.*, 70, 2010, 44.
47. F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *BLOCK COPOLYMER THERMODYNAMICS: Theory and Experiment*, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41, 1990, 525.
48. P. Alexandridis, M. Tsianou, *Block copolymer-directed metal nanoparticle morphogenesis and organization*, *Eur. Polym. J.*, 47, 2011, 569.
49. T. Sakai, P. Alexandridis, *Ag and Au Monometallic and Bimetallic Colloids: Morphogenesis in Amphiphilic Block Copolymer Solutions*, *Chem. Mater.*, 18, 2006, 2577.
50. C. Zhang, J. Zhang, B. Han, Y. Zhao, W. Li, *Synthesis of icosahedral gold particles by a simple and mild route*, *Green. Chem.*, 10, 2008, 1094.
51. W. Lee, S. Cha, K. H. Kim, B. W. Kim, J. C. Lee, *Shape-controlled synthesis of gold icosahedra and nanoplates using Pluronic P123 block copolymer and sodium chloride*, *J. Solid State Chem.*, 182, 2009, 3243.
52. L. Wang, Y. Yamauchi, *Block Copolymer Mediated Synthesis of Dendritic Platinum Nanoparticles*, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 2009, 9152.
53. K. Niesz, M. Grass, G. A. Somorjai, *Precise Control of the Pt Nanoparticle Size by Seeded Growth Using EO₁₃PO₃₀EO₁₃ Triblock Copolymers as Protective Agents*, *Nano Lett.*, 5, 2005, 2235.
54. K. Mortensen, J. S. Pedersen, *Structural Study on the Micelle Formation of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymer in Aqueous Solution*, *Macromolecules*, 26, 1993, 805.
55. R. Jiang, Q. Jin, B. Li, D. Ding, A. C. Shi, *Phase Diagram of Poly(ethylene oxide) and*

Poly(propylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions, *Macromolecules*, 39, 2006, 5891.

56. J. F. Gohy, *Block Copolymer Micelles*, *Adv. Polym. Sci.*, 190, 2005, 65.

57. V. Abetz, P. F. W. Simon, *Phase Behaviour and Morphologies of Block Copolymers*, *Adv. Polym. Sci.*, 189, 2005, 125.

58. T. Sakai, P. Alexandridis, *Mechanism of Gold Metal Ion Reduction, Nanoparticle Growth and Size Control in Aqueous Amphiphilic Block Copolymer Solutions at Ambient Conditions*, *J. Phys. Chem. B*, 109, 2005, 7766.

59. K. Ai, Y. Liu, L. Lu, *Hydrogen-Bonding Recognition-Induced Color Change of Gold Nanoparticles for Visual Detection of Melamine in Raw Milk and Infant Formula*, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 2009, 9496.

60. C. Han, H. Li, *Visual detection of melamine in infant formula at 0.1 ppm level based on silver nanoparticles*, *Analyst*, 135, 2010, 583.

61. Y. Chen, J. Aveyard, R. Wilson, *Gold and silver nanoparticles functionalized with known numbers of oligonucleotides per particle for DNA detection*, *Chem. Commun.*, 24, 2004, 2804.

62. B. C. Ye, B. C. Yin, *Highly Sensitive Detection of Mercury(II) Ions by Fluorescence Polarization Enhanced by Gold Nanoparticles*, *Anal. Chem*, 82, 2010, 9606.

63. D. Xiong, H. Li, *Colorimetric detection of pesticides based on calixarene modified silver nanoparticles in water*, *Nanotechnology*, 19, 2008, 465502.

64. Y. Sun, Y. Xia, *Gold and silver nanoparticles: A class of chromophores with colors tunable in the range from 400 to 750 nm*, *Analyst*, 128, 2003, 686.

65. C. Thammakheta, P. Thavarungkula, P. Kanatharanaa, *Development of an on-column affinity smart polymer gel glucose sensor*, *Anal. Chim. Acta.*, 695, 2011, 105.

66. J. Yuan, K. Wang, X. Xia, *Highly Ordered Platinum-Nanotubule Arrays for Amperometric Glucose Sensing*, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 2005, 803.

67. G. D. Errico, L. Paduano, A. Khan, *Temperature and concentration effects on*

supramolecular aggregation and phase behavior for poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide) copolymers of different composition in aqueous mixtures, 1, J. Colloid Interface Sci., 279, 2004, 379.

68. Z. Zhout, B. Chu, *Anomalous Micellization Behavior and Composition Heterogeneity of a Triblock ABA Copolymer of (A) Ethylene Oxide and (B) Propylene Oxide in Aqueous Solution*, Macromolecules, 21, 1988, 2548.

69. G , D'Errico, L. Paduano, O. Ortona, G, Mangiapia, L, Coppola, F, Locelso., *Temperature and concentration effects on supramolecular aggregation and phase behavior for poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide) copolymers of different composition in aqueous mixtures*, 2, J. Colloid Interface Sci., 359, 2011, 179.

70. I. Huff, K. Patton, H. Odhner, D. T. Jacobs, B. C. Clover, S. C. Greer, *Micellization and Phase Separation for Triblock Copolymer 17R4 in H₂O and in D₂O*, Langmuir, 27, 2011, 1707.

71. 吳民耀、劉威志, *表面電漿子理論與模擬*, 物理雙月刊, 28, 2006, 486.

72. A. Slistan-Grijalvaa, R. Herrera-Urbina, J. F. Rivas-Silvac, M. Á valos-Borjad, F. F. Castellón-Barrasad, A. Posada-Amarillase, *Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol*, Physica E, 27, 2005, 104.

73. 邱國斌、蔡定平, *金屬表面電漿簡介*, 物理雙月刊, 28, 2006, 472.

74. S. Hussain, R. K. Roy, A. K. Pal, *Surface plasmon effect in nanocrystalline copper/DLC composite films by an electrodeposition technique*, J. Phys. D, 38, 2005, 900.

75. J. Zhu, *Theoretical study of the optical absorption properties of Au–Ag bimetallic nanospheres*, Physica E, 27, 2005, 296.