

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

塊式共聚高分子媒介超音波合成金枝狀奈米環
及表面增強拉曼散射感測應用

Block-Copolymer-Mediated Ultrasonic Synthesis of
Gold Branched Nanorings and SERS Sensing Applications

研究生：李政衡

指導教授：陳軍華 博士

中華民國一百零一年七月

塊式共聚高分子媒介超音波合成金枝狀奈米環
及表面增強拉曼散射感測應用

Block-Copolymer-Mediated Ultrasonic Synthesis of
Gold Branched Nanorings and SERS Sensing Applications

研究生：李政衡

Student: Cheng-Heng LI

指導教授：陳軍華博士

Advisor: Chun-Hua CHEN, Ph.D.



for the Degree of

Master

in

Materials Science and Engineering

August 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

塊式共聚高分子媒介超音波合成金枝狀奈米環 及表面增強拉曼散射感測應用

學生：李政衡

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



本論文探討(1)如何利用塊式共聚高分子，輔以超音波震盪法，合成新穎之 Au 枝狀奈米環結構，以及(2)形貌依存之表面電漿共振(Surface plasmon resonance, SPR)與表面增強拉曼散射(Surface enhanced Raman scattering, SERS)效應於孔雀石綠(Malachite green)分子之感測應用。

金屬枝狀奈米環結構由於具有特殊之表面及中空幾何構型，故無論是孤立存在或是堆疊成膜，均能提供較實心結構更高之比表面積與化學反應性。此外，有別於其它形貌之尺寸依存 SPR 與 SERS 特性，使其具有極高之基礎研究與感測應用價值。在合成策略方面，塊式高分子在化學合成中經常具有多重機能，諸如作為軟性模板、結構導向劑、介面活性劑、或還原劑之用。而超音波震盪由於能在液態介質中有效地傳遞能量，使合成溶液產生聲化學反應，故被廣泛應用於合成奈米金屬結構。本研究利用 PEO-PPO-PEO 三段式塊式高分子(Pluronic P84)之軟模板、離子還原及成長引導特性，

配合超音波震盪，有效促使塊式共聚高分子溶液中奈米金屬的自組裝與融合，成功製備 Au 枝狀奈米環結構。此製程具有節省材料、成本低廉、低汙染、無需硬式模板與基板、以及低生物毒害等優點。合成所得之 Au 枝狀奈米環結構，展現突出 SERS 特性，成功感測有毒物質孔雀石綠，最低濃度偵測值達 0.5 ppb，低於歐盟檢測標準(2 ppb)，顯示其感測應用的可行性與潛力。

關鍵字：環形、奈米粒子、金、枝狀、塊式高分子、超音波震盪



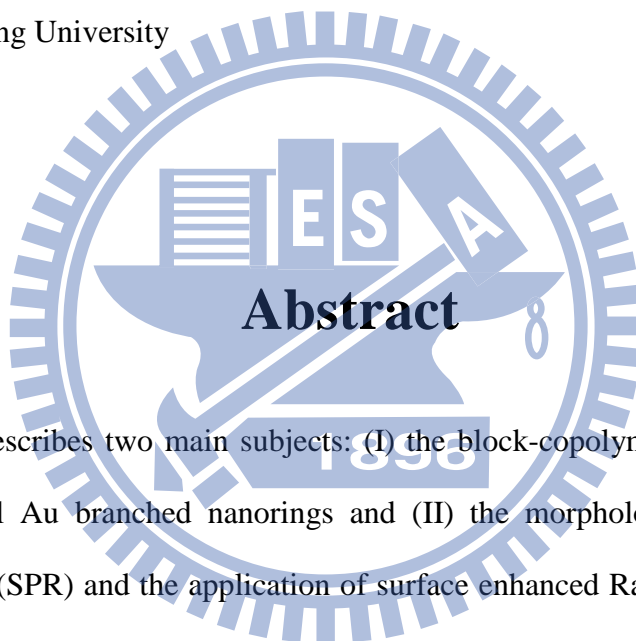
Block-Copolymer-Mediated Ultrasonic Synthesis of Gold Branched Nanorings and SERS Sensing Applications

Student: Chen-Heng LI

Advisor: Chun-Hua CHEN, Ph.D.

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

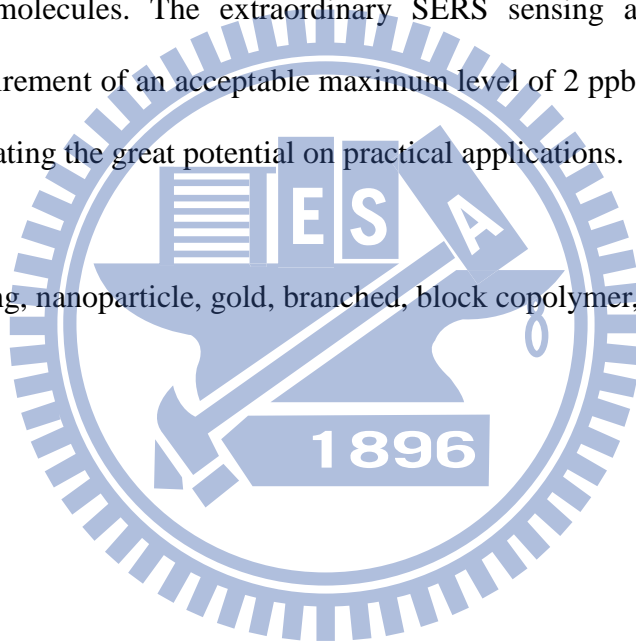


This thesis describes two main subjects: (I) the block-copolymer mediated ultrasonic synthesis of novel Au branched nanorings and (II) the morphology dependent Surface plasma resonance (SPR) and the application of surface enhanced Raman scattering (SERS) in detecting malachite green molecules.

Compared to the structures with a dense solid morphology with smooth surface, the branched surface and ringed morphology presented in the prepared novel gold branched nanorings can effectively provide larger specific surface area and higher chemical activity even when they are casted into films or bulk. In addition, the distinct nanostructures provide unusual morphology-dependent SPR and SERS properties completely differing from other metallic ones are interesting and valuable for fundamental researches and sensing applications. Regarding the synthesis strategy, block-copolymers frequently perform multiple functions in the chemical reactions, for instance, acting as soft templates, shape

directing agents, surfactants, and reductants. Ultrasonic irradiation via liquid media is known as a facile and effective treatment for providing energy and thus activating or enhancing sonochemical syntheses of metallic nanostructures. In this work, by coupling the designating features of the block-copolymer (Pluronic P84) and ultrasonic irradiation, the Au branched nanorings were successfully synthesized. The present facile process is material-economized, pollution-limited, non-toxic, low-cost and hard-template- and substrate-free. In addition, the SERS raised from the casted films of the Au branched nanorings is successfully applied to trace a very low concentration (0.5 ppb) of toxic malachite green molecules. The extraordinary SERS sensing ability well satisfy the measurement requirement of an acceptable maximum level of 2 ppb published by European commission, indicating the great potential on practical applications.

Keywords: ring, nanoparticle, gold, branched, block copolymer, ultrasound irradiation



誌謝

在逐步完成論文之後，學生生涯也暫時到了一個段落。能完成學業首先要感謝的自然是一路支持著的家人，讓我能毫無後顧之憂。再來要感謝的自然是在給與研究資源以及方向上協助、並指導我論文寫作的老師，以及在先前實驗屢屢失敗後讓我能繼續嘗試並找到研究出路、引領我完成實驗與口試的景荃學長。實驗室裡即使不是帶我的學長如宗漢、修誠、相宇和宗哲學長，也都經常適時的給予實驗的建議和課業上的協助；艾格、拔刺、雅婷、盈婷和學妹擔任了實驗室大部分的庶務和熱絡了實驗室的氣氛，讓大家研究時可以不用顧東顧西。

另外要感謝的是工業技術研究院的邱于愷學長，承蒙他幫忙，眾多機台中最少機會能使用的 TEM 我卻能非常大量的使用與觀察我的試片，讓我在研究時程大幅落後的情況下能及時完成實驗。還有台灣科技大學的 TEM 管理員吳盈瑩學姐，在 TEM 預約時間給與我許多的方便，我也在試片觀察上從他那邊得到許多建議。還有許許多多曾經幫忙過我的人們，不管是研究上指引我方向、解答我問題，或者是生活上陪我開心、陪我度過不快，都是碩班這兩年我所不可缺少的助力。

目錄

摘要	I
Abstract.....	III
誌謝	V
目錄	VI
圖目錄	VIII
表目錄	XI
一、 前言	1
二、 文獻回顧	3
2.1. 貴金屬奈米結構	3
2.1.1. 金屬奈米結構之合成	4
2.1.2. 中空奈米結構之合成	7
2.1.3. 奈米環形結構之合成	8
2.2. 塊式高分子對奈米結構合成之影響	12
2.2.1. 塊式高分子結構與模板特性	13
2.2.2. 塊式高分子合成 Au 奈米結構	17
2.2.3. 超音波震盪與非塊式高分子媒介合成 Au 奈米結構之影響	20
2.3. 奈米材料之表面電漿共振效應	23
2.4. 奈米材料表面電漿共振效應之感測應用	28
2.5. 研究動機	30

三、 實驗方法與步驟	31
3.1. 實驗藥品	31
3.2. 實驗儀器	32
3.2.1. 紫外光-可見光吸收光譜(UV-visible Absorption Spectra)	33
3.2.2. 場發射穿透式電子顯微鏡(FETEM)	33
3.2.3. 場發射掃描式電子顯微鏡(FESEM)	33
3.3. Pluronic P84 塊式高分子合成 Au 枝狀奈米環製備	34
3.4. Au 枝狀奈米環之孔雀石綠感測分析	36
四、 結果與討論	37
4.1. Pluronic P84 塊式高分子合成 Au 奈米結構	37
4.1.1. Pluronic P84 合成 Au 枝狀奈米環	38
4.1.2. Pluronic P84 與 Au 前驅物濃度之影響	40
4.1.3. 超音波震盪之影響	43
4.1.4. 冰浴還原時間之影響	47
4.1.5. NaCl 對還原反應之影響	51
4.2. Au 枝狀奈米環形結構形成機制	53
4.3. Au 枝狀奈米環形結構的孔雀石綠拉曼光譜感測	56
五、 結論	60
附錄	61
Pluronic P84 於不同溫度之微胞尺寸測量	61
Au 枝狀奈米環形結構之 UV - vis 光譜	62
參考文獻	64

圖目錄

圖 1：晶種與奈米晶體成長關係示意圖[30]。	5
圖 2：典型模板法流程-部分球殼奈米結構製備示意圖。 [43a]	7
圖 3：蝕刻法 Au 奈米環製程示意圖[46]。	8
圖 4：蝕刻法合成之 Au 奈米環形貌[45a]。	9
圖 5：加凡尼取代反應示意圖[41]。	9
圖 6：加凡尼取代法製備 Au 奈米環[38]。	10
圖 7：高分子沉積於基板合成 Au 奈米環[47]。(a) PS-b-P2VP 微胞與(b)加入 HCl 後環形微胞之 AFM；(c) Au 奈米環之 SEM。	11
圖 8：Pluronic 高分子合成金屬奈米結構彙整圖。	12
圖 9：(a) PEO 單體與(b) PPO 單體分子構造圖[55]。	13
圖 10：塊式高分子自組裝成微胞結構示意圖[59]。(a)囊狀；(b)條狀；(c)球狀。	14
圖 11：TEM 觀察由 PS-PAA 形成不同的微胞形貌。(a)球狀；(b)條狀；(c)囊狀。 [57]	14
圖 12：(a) P4VP ₄₃ -b-PS ₂₆₀ -b-P4VP ₄₃ 環形微胞-AFM；(b)AFM 剖面高低差[58]。	15
圖 13：環形微胞形成示意圖與高分子親油端、親水端及溶劑分布[61]。 A：親水端；B：親油端；S：溶劑。	16
圖 14：不同形貌的液相型液晶[62]。	16
圖 15：Pluronic 塊式高分子 P103、P105、F108、F127 高分子之組成與性質比較。 ...	17
圖 16：不同之 Pluronic 塊式高分子 P103(○)、P105(●)、F127(□)、F108(■)合成 Au 奈米粒子。 PPO 與 PEO 濃度與 Au 奈米粒子粒徑及 240 nm 紫外光吸收強度之關係[64]。	17
圖 17：Pluronic 合成 Au 奈米結構機制示意圖[17]。	18
圖 18：F127 與抗壞血酸合成白金奈米枝狀結構[54]。	19

圖 19：超音波震盪對 Au 奈米粒子尺寸分佈之影響[66]。(MPA：Au 莫耳濃度比為 3：1，pH ≈ 9).....	20
圖 20：超音波震盪影響 Au 奈米粒子團聚與融合[66]。.....	21
圖 21：超音波震盪融合 Au 奈米粒子。A.震盪前；B.震盪 20 分鐘；C.45 分鐘；D.60 分鐘。.....	22
圖 22：不同 Ag 奈米結構 UV-vis 的吸收光譜[69]。.....	23
圖 23：Au 奈米環環壁厚度與 UV-vis 消散光譜之關係[45a]。(r ₁) d = 14 ± 2 nm；(r ₂) d = 10 ± 2 nm；(r ₃) d = 9 ± 2 nm；環外徑約為 60 nm。.....	24
圖 24：Au 枝狀奈米結構之消光光譜[70]。(Green)單尖結構；(Red)雙尖結構；(Purple)非對稱三尖結構；(Blue)對稱三尖結構。.....	25
圖 25：1000 nm 光子激發 Au 奈米環，增強電場示意圖[45a]，單位為(E / E _{inc})。入射角度於 a 圖垂直紙面，於 b 圖為由上至下。.....	26
圖 26：700 nm 入射光激發 Au 枝狀結構之表面電場增強分佈圖[70]。.....	27
圖 27：MTT 改質 Au 奈米粒子感測三聚氰胺[74a]。.....	28
圖 28：Au 奈米花形結構與奈米粒子鑲嵌 RhB 之 SERS 光譜比較[75]。.....	29
圖 29：奈米標籤與 dBSA 感測圖[75]。(Black)奈米標籤與 dBSA 在溶液環境；(red)細胞內；(blue)純細胞無標籤。.....	29
圖 30：Au 枝狀奈米環形結構之 TEM 及 HR-TEM 影像。.....	38
圖 31：Au 枝狀奈米環形結構之 SEM 影像。.....	39
圖 32：不同前驅物或高分子濃度產物的 TEM 影像。.....	40
圖 33：Au 枝狀奈米環形結構成長過程之 TEM 影像。.....	42
圖 34：(a、b、c)為超音波震盪前；(d、e、f)為超音波震盪後。.....	43
圖 35：Au 奈米粒子附著囊泡型微胞 TEM 影像。.....	44
圖 36：延長超音波震盪時間對枝狀奈米環形結構影響之 TEM 影像；P84 水溶液濃度均為 10 wt%，震盪時間皆為兩分鐘，前驅物濃度分別為：(a)0.005 M H ₂ AuCl _{4(aq)} ；(b)0.01 M H ₂ AuCl _{4(aq)} ；(c)0.02 M H ₂ AuCl _{4(aq)} 。.....	45

圖 37：冰浴時間控制實驗。(a)10 分鐘；(b)20 分鐘；(c)30 分鐘；(d)60 分鐘。.....	47
圖 38：(a、b) 60 分鐘冰浴還原，無震盪生成之 Au 奈米結構。.....	49
圖 39：無震盪室溫對 Au 奈米結構的影響。(a)1 分鐘；(b)5 分鐘；(c)10 分鐘。.....	49
圖 40：NaCl _(aq) 作為反應中止劑測試-UV-vis 光譜。.....	51
圖 41：Au 枝狀奈米環形結構之 HR-TEM 影像。.....	53
圖 42：Au 多重撓曲結構之 TEM 影像與高分子模擬形貌比較。.....	54
圖 43：Au 枝狀奈米環合成過程示意圖。.....	55
圖 44：孔雀石綠草酸鹽之化學結構。.....	56
圖 45：Au 枝狀奈米環形結構與孔雀石綠 SERS 感測。Y 軸一個刻度為 4000 counts。 (a)Au 枝狀奈米環形結構混合 10^{-5} M MGO；(b)Au 奈米粒子混合 10^{-5} M MGO； (c)Au 枝狀奈米環形結構混合 10^{-6} M、(d) 10^{-7} M MGO。.....	57
圖 46：Au 枝狀奈米環形結構與孔雀石綠 SERS 感測。Y 軸單一刻度為 2000 counts。.....	58
圖 47：1618 cm^{-1} 處之拉曼散射強度與孔雀石綠濃度關係圖。.....	59
圖 48：Au 枝狀奈米環形結構之 UV-vis 光譜。.....	62

表目錄

表 1：Pluronic P84 高分子於不同溫度下測量的微胞尺寸。61



一、前言

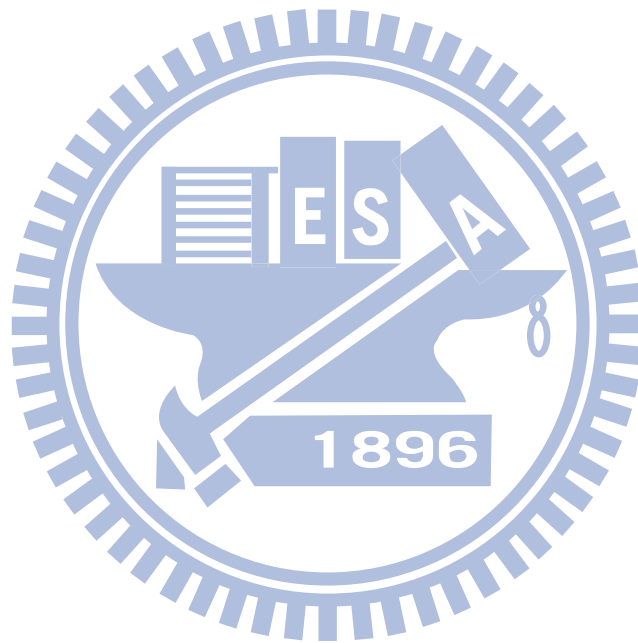
當物質尺寸縮小至奈米等級時，由於表面積與體積之比值隨尺寸下降而快速增加，表面斷鍵原子的增加使得奈米材料展現出與塊材迥異之物理化學特性。自上世紀末以來，拜探測儀器與合成技術日益精進之賜，得以跨入奈米工程與科學之領域，並在近年成為最受矚目的研究重點之一，無論是有機、無機、半導體材料、抑或是生醫、光電、能源應用，均能利用奈米科學技術另闢蹊徑。

而貴金屬，包括金、銀、銅、鉑等元素，由於具有抗氧化性、耐腐蝕性、優異之導電性與延展性等，長時間來被廣泛應用於各種領域，諸如傳統工藝製品、微電子工業、亦或是醫工材料等用途。隨著奈米科技之開展，許多過去所未知之性質，相繼被發現，舉例而言，奈米金屬由於表面原子具有高化學活性可作為各式觸媒之用外，更因為其尺度遠小於可見光之波長，而產生另一極受注目之特性即是表面電漿共振 (Surface plasmon resonance, SPR) 與表面增強拉曼散射 (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) 效應，二者均與奈米金屬之形貌與尺寸息息相關，也使得奈米貴金屬在光學和感測領域中，成為極具潛力的次世代明星材料。

承前所述，奈米材料之各種物化特性均取決於其尺寸及形貌，故合成各式具有特殊形貌之奈米材料便成為奈米研究中，發現新穎性質或是加強特定性質之便道之一。其中環形奈米結構之合成，就現階段而言，仍可說是奈米合成的重大挑戰。從現存極少數之研究發現，奈米環形結構單體除了與其它形貌奈米結構相同，具有高比表面積之外，更重要的是其特殊之二維中空幾何構形，使其在堆疊應用時，能保有重要之物質傳輸空間，使其深具應用潛力，且效能亦較其它形貌奈米結構為佳。此外，環形奈米結構所造成之特殊表面電漿共振及表面增強拉曼散射的性質，更是受到許多研究者的關注。現今製備環形奈米結構的方法主要以聚苯乙烯 (Polystyrene) 球作為硬模板，於其上先行沉積 Au 膜，再利用氣體離子束或電子束蝕刻上部 Au 層，最後利用紫外線及臭氧移除聚苯乙烯模板，以獲得 Au 奈米環形結構。然此製備方式成本較高、製程步

驟複雜。另外，利用加凡尼取代反應亦可製成 Au 奈米環形結構，然此製程取決於合成材料之氧化還原電位，故合成之元素種類相當受限。

由此可知，奈米環形結構仍具有極大之研究空間與應用潛力，唯目前在合成上仍深具挑戰。為此，本研究提出一全新之合成概念、奈米技術與應用成果，利用高分子環狀微胞模板，輔以超音波震盪，成功合成出獨特之具枝狀表面之 Au 奈米環形結構。最後並對具有生物毒性之孔雀石綠(Malachite green)進行拉曼光譜感測，證實此結構在生醫感測領域擁有卓越的應用潛力。



二、文獻回顧

2.1. 貴金屬奈米結構

對於奈米結構的關注，主要來自其具有與毫微米材料截然不同之物理化學特性，及其所衍生之巨大應用潛力。由奈米結構造成之電子侷限效應(Electron confinement)，帶來了電子、光學與磁性等性質的改變。舉例而言，如量子激發效應(Quantized excitation)^[1]、庫侖阻塞效應(Coulomb blockade)^[2]、超順磁性(Superparamagnetism)^[3]與金屬絕緣轉換(Metal-insulator transition)^[4]等。

在不同材料的奈米結構中，貴金屬奈米結構因具有獨特之表面電漿共振^[5]與表面增強拉曼散射^[6]的特性，而受到了廣泛的矚目。而此些光電特性主要取決於奈米金屬之組成、維度、尺寸、與形貌等結構參數。舉例來說，貴金屬奈米結構的紫外-可見光(UV-vis)吸收光譜可隨其尺寸大小、形貌不同或是其自身的團聚於否而改變其波形、位置與強度。貴金屬奈米結構之 SPR 特性更能大幅強化待測物質之拉曼訊號，不同的奈米結構形貌會影響其感應電場的強度與分佈^[7]。貴金屬奈米結構亦經常作為催化之用^[8]，除了尺寸因素造成表面原子化學活性增加之外，不同表面結晶面使得奈米結構催化具有選擇性^[9]，例如 Pt{100}面與{210}面對於與 H₂、CO₂ 相關化學反應，較其他晶面更具反應活性^[10]，從而增加了於催化應用的價值。此外，部分貴金屬，諸如 Au 及 Ag，由於具有高度的生物相容性，也使其成為理想的生物應用材料，故在醫學與生物感測等應用領域被視為一相當理想之平台，大幅增加其感測實用價值^[11]。上述例子均清楚地勾勒出貴金屬奈米結構所具備的多樣特質與應用發展潛力。

2.1.1. 金屬奈米結構之合成

金屬奈米結構的製備方式可概分為兩大類：

(1) 物理法：如電漿氣相凝結法(Plasma gas condensation)[12]、球磨法(Ball milling)[13]和雷射剝削法(Laser ablation)[14]等，都是以物理方式提供能量直接自塊材產生奈米結構，是從大到小(Top-down)的製備方式，其缺點是製備設備複雜，製備成本高昂。

(2) 化學法：投入金屬離子態前驅物，利用各式還原劑之添加、或外部能量之給予，使金屬離子還原並逐漸成核成長，是由小而大(Bottom-up)的製備方式。在奈米結構的化學合成法中，依照其合成環境又可區分為有機合成法[15]和水溶液合成法[16]。水溶液合成法由於具有對環境友善、也易於透過水做為媒介與應用結合的優點，而被廣泛進行研究。水溶液合成法多以金屬前驅物，加入各式界面活性劑(Surfactants)，再利用不同的還原步驟進行還原。目前已知常用之還原方式如下所列[17]：

1. 還原劑合成法[16a](Reducing agent)
2. 光照還原法[16b](Photoirradiation)
3. 溶液加熱法[18](Heating)
4. 超音波震盪法[19](Ultrasonic irradiation)

化學合成之奈米晶種結構取決於其製備反應環境，利用改變製程參數來控制形貌之變化。在熱力學環境下，晶種將偏向以單晶(Single crystal)形式生成[20]。而在動力學環境的實驗中，則可看到具有單層雙晶(Single twinned)和多層雙晶(Multiply twinned)結構的出現[21]，更有具有疊差(Stacking fault)者[22]，形成的晶種隨生成環境之不同將多餘能量以內應變儲存之，而有不同的形狀。在晶種生成之後，後續發展的奈米結構形貌，通常為不同晶面競爭成長的產物，同樣的晶種即因不同的成長方式，而成為不同形貌的結晶。例如面心立方(fcc)單晶之晶種，沿 $\langle 111 \rangle$ 的成長速度如果遠快於 $\langle 100 \rangle$ ，則將形成 $\{100\}$ 之立方體；如果 $\langle 100 \rangle$ 成長速度遠快於 $\langle 111 \rangle$ ，則形成 $\{111\}$ 所構成之八面體。當兩方向的成長速度相同時，則會形成 $\{111\}$ 與 $\{100\}$ 兩種平面所組成

之截半立方體(Cuboctahedron)[23]。當特定軸向成長受到抑制時，就會出現平面、棒、線狀[20]等結構。在上述設計的環境中，利用調節成核速率，或其他反應參數如溫度、pH值[24]、試劑濃度等改變其反應趨勢與成長速率，進而影響晶核的生成與成長方式；同時也可利用表面改質或包覆劑來調控不同面的成長速率。文獻中常見的包覆劑有十二烷基硫酸鈉 [25](Sodium dodecyl sulfate, SDS)、聚乙炔吡咯烷酮 [26](Polyvinylpyrrolidone, PVP)、十六烷基三甲基溴化銨 [27](Cetrimonium bromide, CTAB)等，透過額外的添加劑進而能形成各式各樣的形貌及結構，例如：截半四面體、帶狀、立方體、平板六邊，以及多種大小不一的星形[28]、樹枝狀結構[29]等。

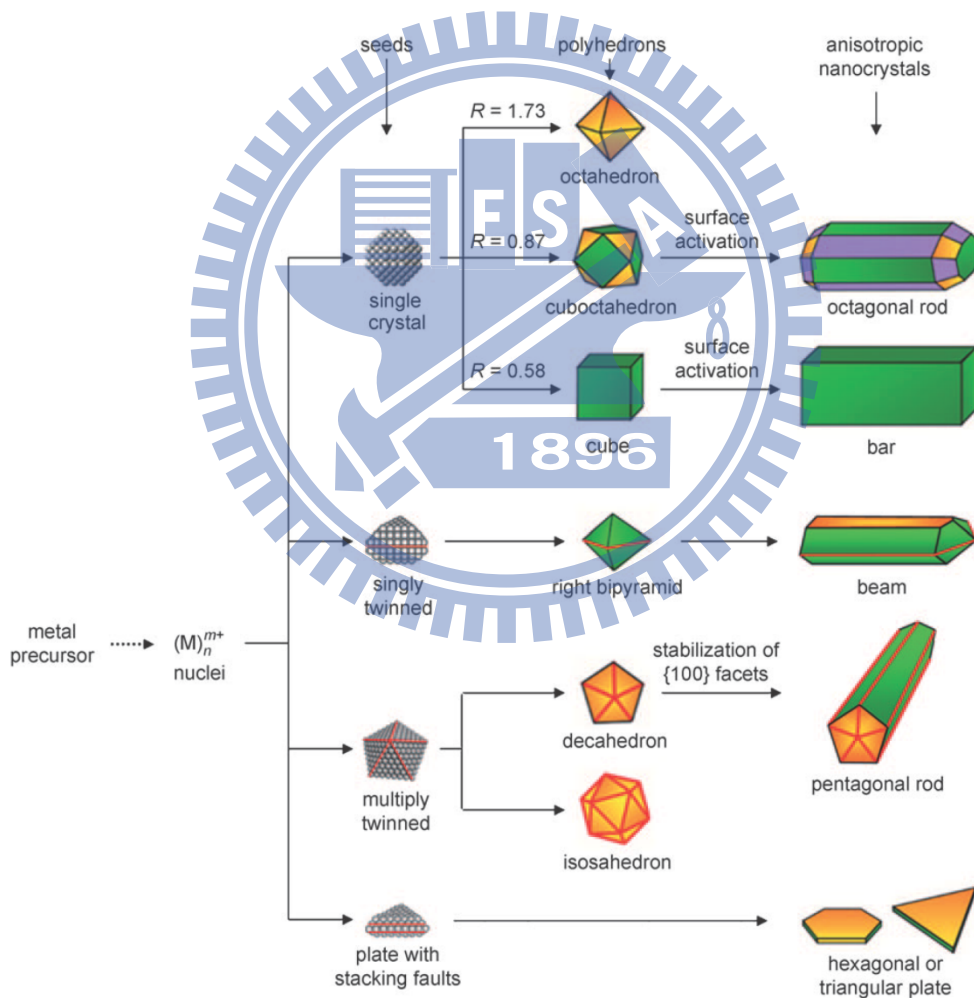
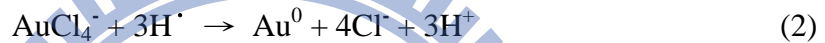


圖 1：晶種與奈米晶體成長關係示意圖[30]。

上述方法中，超音波合成技術因廉價與高效的優點，而被廣泛地使用。超音波法是基于超音波震盪使液體中出現的大量氣穴效應，當超音波在溶液中傳播時在其中產

生大量的微氣泡，利用微氣泡爆破釋出的能量促進化學變化。溶液中的微氣泡崩解後，以幾乎無熱能耗損的方式傳遞能量至周邊分子，從而使超音波可在微米區域(氣泡大小 0.3~150 μm ，取決於音波頻率(20 kHz~5 MHz)與對應的氣穴效應門檻[31])中，產生局部高壓($\sim 10^8$ Pa)與高溫(~ 5000 K)的環境[32]。微氣泡崩解產生的物理影響造成機械形變，或產生紊流與震波推動奈米結構以每秒數百公尺的速度非彈性碰撞，以及在氣泡不斷生成崩解的過程中造成的急遽溫度變化(接近 10^{11} K/s)[32]，造成奈米結構形貌與結晶構造[33]的改變。同時自由基亦在氣穴周圍的氣液界面生成，造成聲化學作用[34]。聲化學作用促進 Au 還原之化學反應如下[19]。



水分子在進行超音波震盪後生成兩個帶孤立電子的自由基(1)，得以還原 AuCl_4^- 原子團中的三價 Au，並釋出 Cl^- 離子(2)。此外，自由基亦可轉嫁其電子與溶液中帶氫氧基的烷醇類分子(3)，使之以自由基型式還原前驅物(4)，增進其還原效率。利用此技術可合出角柱狀[35]、啞鈴形[36]、球形及三角型[19, 37]、六角平板[38]、⁵² 等不同 Au 奈米結構。

2.1.2. 中空奈米結構之合成

中空奈米材料由於較前節所述實心奈米結構，具有更大之表面積、以及中空幾何空間等結構上之特色外，中空結構所帶來的特殊 SPR 性質[39]，在近年中更是受到相當的矚目，預期可作為藥物載體、生物醫學診斷、觸媒與感測等應用。模板合成技術由於具有容易控制產物尺寸與形貌的優點，成為合成中空奈米結構的主流方式。依照模板性質可概分為(一)硬式模板法，包括利用矽奈米球[40]、聚苯乙烯奈米球[39]等硬式模板，(二)加凡尼取代反應(Galvanic replacement)的反應式模板法[41]，以及(三)軟式模板法[42]，多利用於化合物合成，較鮮見於貴金屬奈米結構製程。

硬式模板合成法原理上利用可被移除之硬式材料作為模板之建構，再於其上被覆欲製備之金屬，再以蝕刻、或直接反應的方式除去模板，來形成中空奈米結構。進一步可導入電子束/氬離子束微印法(Electron/Argon ion beam lithography)，更可合成出蓋狀、杯狀等非對稱部分球殼結構[43]，乃至於環形[44]結構，如圖 4 所示。硬式模板法主要的缺點在於製備過程繁複，模板材料可能殘留等不利應用的缺點，而反應式模板法所得之中空奈米結構則不易控制最終產物純度，以及合成材料受限於其氧化還原電位之問題。

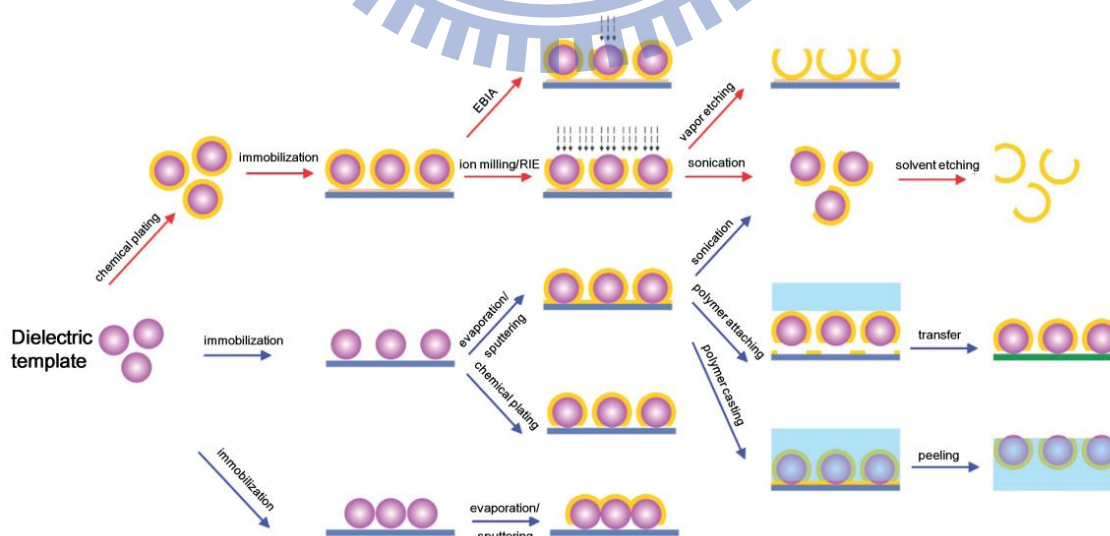


圖 2：典型模板法流程-部分球殼奈米結構製備示意圖。[43a]

2.1.3. 奈米環形結構之合成

直接以化學法的方式，單步驟於溶液中直接合成環狀形貌，在目前來說仍是個極大之挑戰。因此現有奈米環形結構之製備法多需先製備模板，再以蝕刻法(Lithography)、加凡尼取代反應(Galvanic replacement)來合成環形結構。

蝕刻法製備的過程包含四個步驟[44-45]，如圖 3 所示：

- A. 將用硫酸鹽改質直徑 110 nm 聚苯乙烯奈米球利用靜電沉積於玻璃基板上。
- B. 沉積 15-40 nm Au 薄膜於聚苯乙烯奈米球披覆的基板上，Au 薄膜厚度即為 Au 奈米環的厚度，而 Au 奈米環內徑則由聚苯乙烯奈米球大小決定。
- C. 以氬(Ar)離子束或電子束蝕刻 Au 薄膜，濺射出之 Au 則包覆在聚苯乙烯球周圍形成球殼。
- D. 以紫外光臭氧處理(UV-ozone treatment)移除聚苯乙烯球，再以水潤洗之，完成 Au 奈米環形結構。

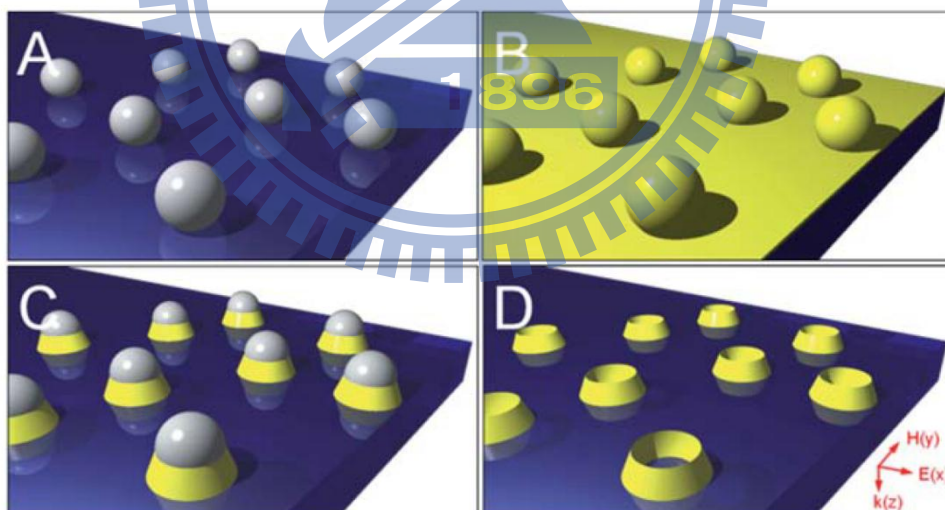


圖 3：蝕刻法 Au 奈米環製程示意圖[46]。

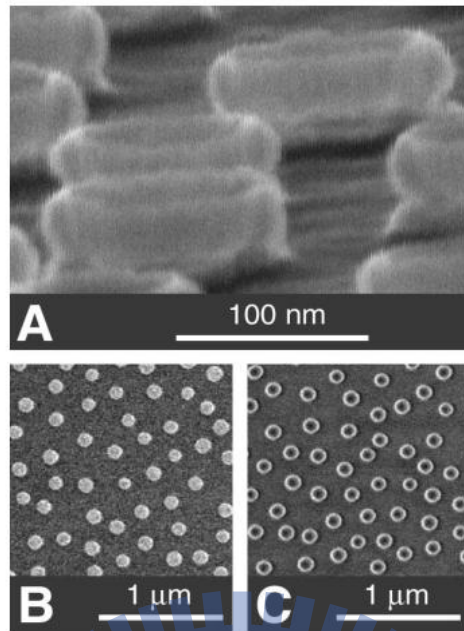


圖 4：蝕刻法合成之 Au 奈米環形貌[45a]。

利用上述蝕刻法製備奈米環形結構具有可控制排列、形貌尺寸均勻等優點，如圖 4 所示。然而蝕刻法亦存在一般 Top-down 製程的缺點，即大部分的原料都在蝕刻的過程中被移除，故當製備材料為貴金屬時更突顯此製程成本之高昂；且此製備法必須固定於特定基材上，也使其應用範圍受到限制。

另外在 2004 年 Jiang 發表了利用加凡尼取代反應合成 Au 奈米環的方法[38]。加凡尼取代反應係利用金屬間還原電位的差異，先合成還原電位較低的金屬奈米結構，再投入還原電位較高的金屬前驅物，進行取代反應，以 Au 取代 Ag 為例，其還原機制如下圖：

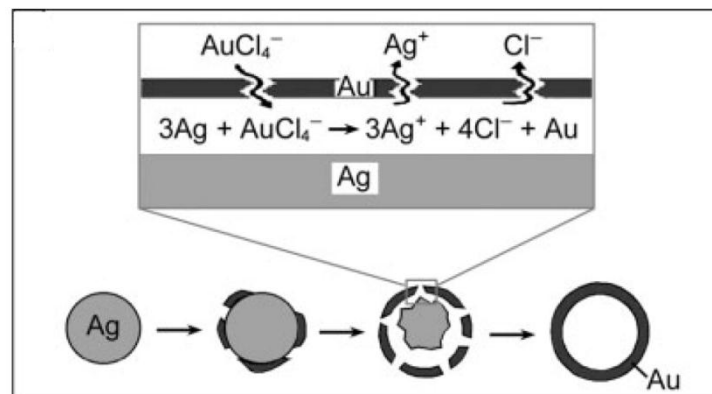


圖 5：加凡尼取代反應示意圖[41]。

Jiang 與其團隊即利用此方法，先以 PVP 混合 AgNO_3 輔以超音波震盪合成三角形、六角型 Ag 奈米平板，隨後在 10 分鐘的超音波震盪過程中加入 HAuCl_4 ，使之進行取代反應，形成六角形、三角形之 Au 奈米環，如圖 6 所示。

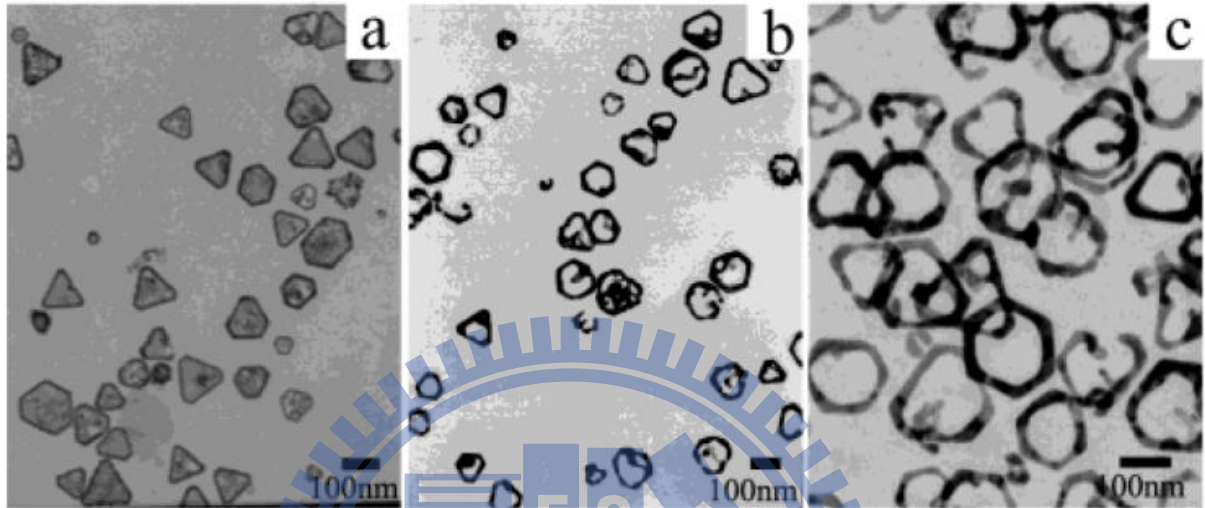


圖 6：加凡尼取代法製備 Au 奈米環[38]。

圖 6 中 Au : Ag 莫爾濃度比為(a) 1 : 4 ; (b) 1 : 3 ; (c) 1 : 1。於圖 8(a)中可觀察到 Au 率先成核於奈米平板結構中表面能較高位置，如其側面與角落，於(111)平面還原的 Au 則出現奧斯華熟化(Oswald ripening)現象，還原其上之 Au 趨向於溶解並成長於角落與側面，使之成為主要的成核結晶處。隨著加入 HAuCl_4 濃度逐漸升高，中央部分的 Ag 被 Au 大規模取代，當 Ag : Au 莫爾濃度比達到 1 : 1 時，出現了完整的奈米環形結構，最後再以氨水洗去副產物 AgCl 。然而根據化學平衡的概念，我們可以了解到生成之 Au 奈米環形結構將仍有 Ag 殘存，從而影響其純度。此外，合成所得之形貌亦受到初始 Ag 奈米結構所限制。

第三種製備 Au 奈米環形結構的方法，是 Wang 於 2009 年所提出。其以 *o*-xylene 作為溶劑，利用塊式高分子於溶液環境改變時，導致微胞構型變化的特性，先使塊式高分子 PS-b-P2VP 形成 PS 對外、P2VP 對內之反微胞，之後將該溶液旋塗(Spin-coating)於矽基板上，隨後浸泡於 HCl 水溶液中。浸泡於 HCl 水溶液時，P2VP 的親水性將使其向外與之接觸，從而暴露反微胞的中心處，使沉積於基板上的高分子形成環狀構型

[47]，如圖 7a、b 所示。將已沉積高分子環形微胞之矽基板浸洗於 HAuCl_4 溶液之中，再以氧電漿還原附著之 Au 前驅物與去除多餘的高分子，從而合成出 Au 奈米環形結構。

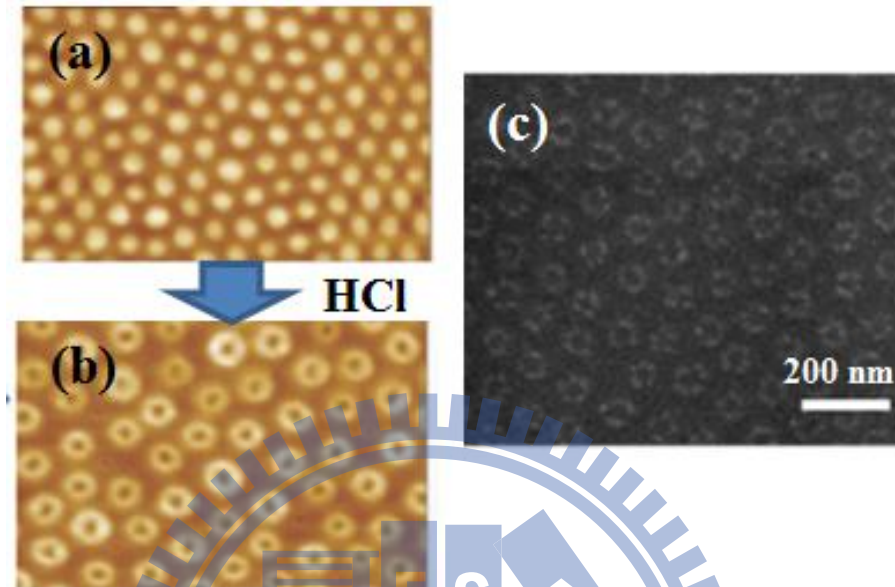


圖 7：高分子沉積於基板合成 Au 奈米環[47]。(a) PS-b-P2VP 微胞與(b)加入 HCl 後環形微胞之 AFM；(c) Au 奈米環之 SEM。

此項方法製備過程繁複、產物固定於基板上，以及可能殘留具生物毒性的高分子，進而限縮了其應用空間。

2.2. 塊式高分子對奈米結構合成之影響

塊式高分子(Block copolymer)是指包含兩個(Di-block)或三個(Tri-block)以上單體高分子種類互相以共價鍵相連結之長鏈高分子。塊式高分子以其在溶液中具有微分相(Microphase separation)[48]的特性，產生各式微結構，因而吸引廣泛的注意。其中以聚環氧乙烷(Poly(ethylene oxide), PEO)與聚環氧丙烷(Poly(propylene oxide), PPO)相接合之 Pluronic 系列高分子，在可作為結構導向劑(Directing agent)的同時，亦同時兼有還原力，故不需額外添加還原劑[49]，充分簡化合成環境，並且具備高生物相容性、低毒性、已商品化使成本低廉等優點，預期在未來應用具有十分可觀的潛力。目前已經有許多文獻利用不同組成之 Pluronic 高分子來進行奈米結構之合成研究，諸如三角平板[50]、六角平板[50]、線狀結構[50]、球體[51]、二十面體(Icosahedral)[52] [53]或樹枝狀粒子(Dendrites)[54]，茲整理如下圖。

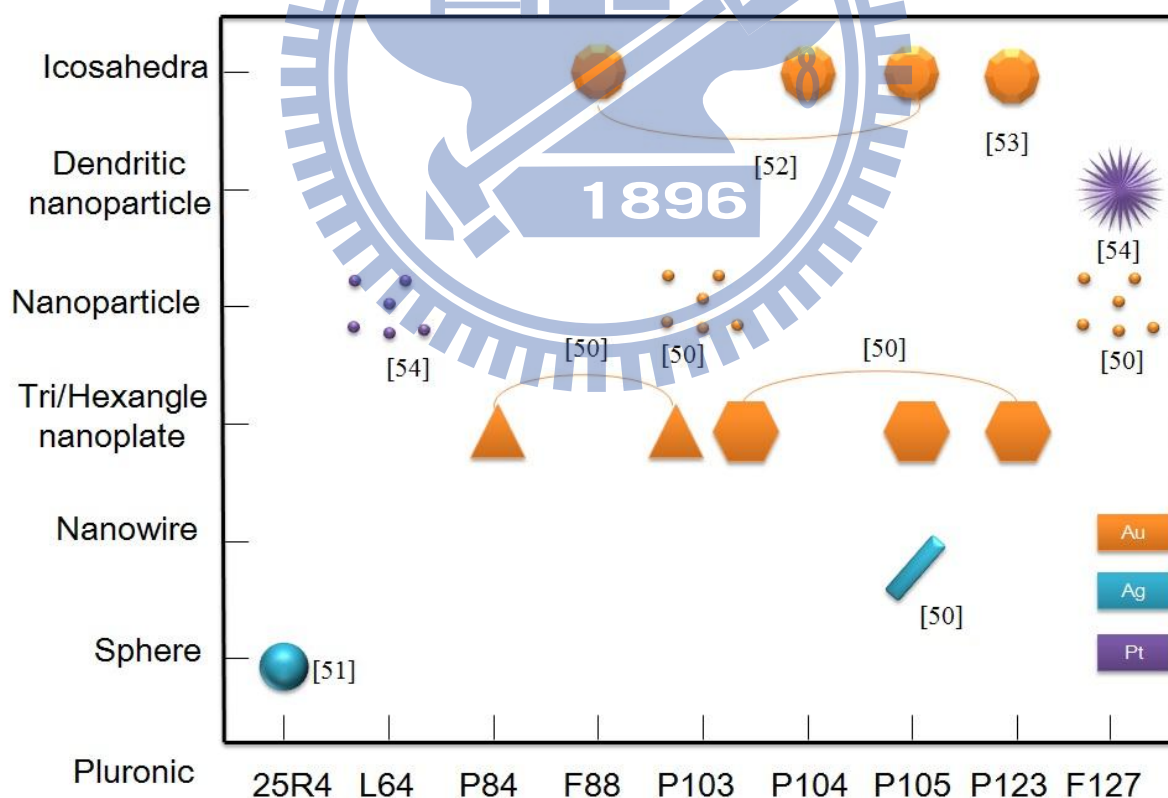


圖 8：Pluronic 高分子合成金屬奈米結構彙整圖。

2.2.1. 塊式高分子結構與模板特性

Pluronic 系列塊式高分子在製藥、燒傷繃帶、藥物控制、清潔產品與發泡劑等用途上被大量使用。其構造由 PEO、PPO 兩大單元所組成，單體構造如圖 11。

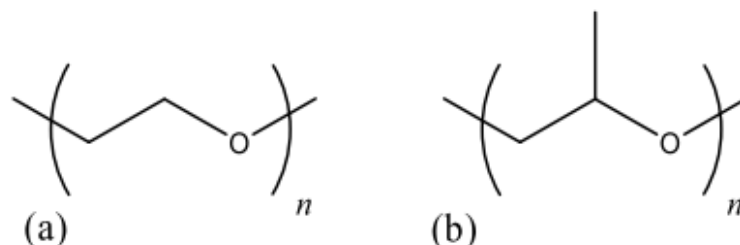


圖 9：(a) PEO 單體與(b) PPO 單體分子構造圖[55]。

由上圖可知其結構相當類似，唯一差別僅在於 PPO 單體多具備一個分叉甲基，此即造成 PEO 具有親水性、PPO 為疏水性的差別[56]，同時也帶來製造上的便利與低廉的價格。

同時具有親、疏水端部分的兩性高分子，在溶於適當溶劑(僅能溶解某一類高分子之溶劑)時，即會因對溶劑的親和與排斥性，自發形成特殊結構，例如溶於水中時，親水端溶於水中，高分子的疏水端則同類集合，形成 PEO 對外、PPO 對內的集合組裝結構，此即「微胞(Micelle)」。微胞隨環境表面能的不同，會出現各式形貌，一般有球狀、圓柱狀、條狀[57]、中空囊狀、環形[58]等，如圖 10 及 11 所示，而三段式塊式高分子又比雙段式塊式高分子更具形貌多樣性[55]。

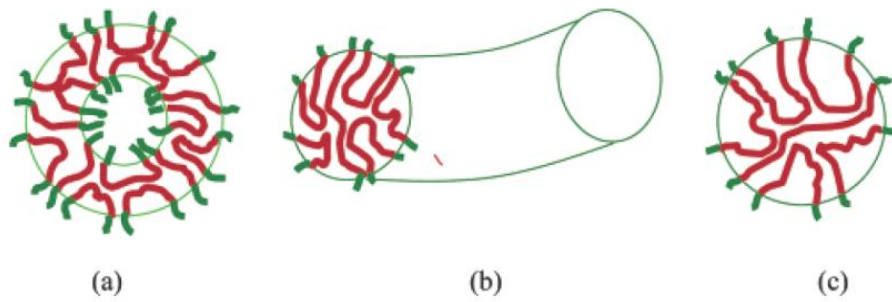


圖 10：塊式高分子自組裝成微胞結構示意圖[59]。(a)囊狀；(b)條狀；(c)球狀。

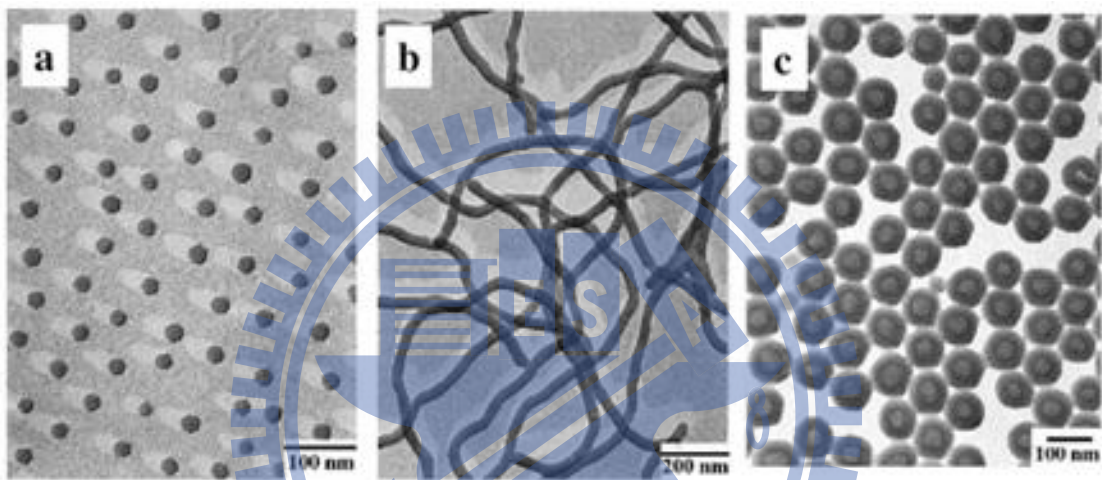
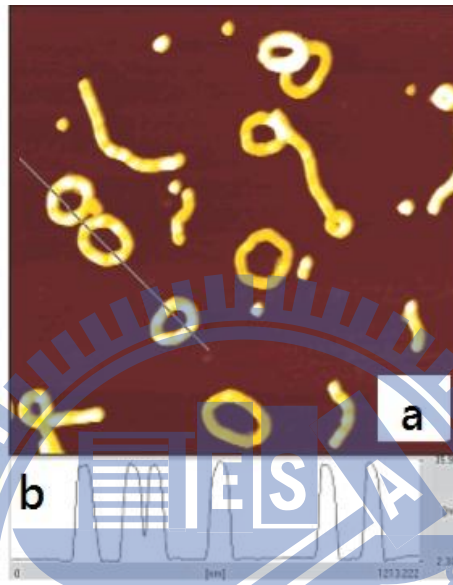


圖 11：TEM 觀察由 PS-PAA 形成不同的微胞形貌。(a)球狀；(b)條狀；(c)囊狀。[57]

具有親、疏溶劑特性的高分子以較低濃度溶於溶劑中時，最初是以單體形式分散於溶液之中，隨著濃度增加達到某臨界值時，為了降低分子與溶劑界面的總體表面能，而使高分子自我排列組裝，從而生成微胞。「臨界微胞濃度(Critical micelle concentration)」之定義即為定溫下微胞生成的最低分子濃度，超過此濃度後自由分子濃度將為固定值[60]。同時溫度升高也有助於形成微胞，因此另一重要指標為「臨界微胞溫度(Critical micelle temperature)」，即為固定濃度下生成微胞的最低溫度。一般而言，微胞是由兩性高分子溶於極性溶液形成，相反地如溶於非極性溶液中，高分子將以疏水端對外、親水端對內的方式排列，此時稱之為「反微胞(Reverse micelle)」。微胞化並不僅僅與濃度或溫度相關，溶劑類型也有很大影響。在低溫狀態時，聚環氧化烷類(Polyoxyalkanes)如 PPO、PEO 均可溶於水，從而使高分子較能以單體存在；而溫

度升高後聚環氧化烷類(PEO 除外)變得更為疏水，因而使微胞產生[56]，所以臨界微胞濃度在溫度提高時會相對下降。

2004 年 Zhu 發現新型態的環形微胞結構[58]，隨後並對此進行形成機制的模擬[61]。該研究將 P4VP₄₃-b-PS₂₆₀-b-P4VP₄₃ 三段塊式高分子溶於可與水互溶之有機溶劑二氧六



環(Dioxane)中，在溶液穩定後加入水改變溶劑濃度，促使其形成環狀結構。

圖 12：(a) P4VP₄₃-b-PS₂₆₀-b-P4VP₄₃ 環形微胞-AFM；(b)AFM 剖面高低差[58]。

而後同一團隊於 2005 年發表文獻指出，形成此環形微胞結構之驅動力係來自於溶液中水分子之濃度變化。初始狀態時高分子生成「非均勻囊泡(Inhomogeneous vesicle)」，即高分子的親油端與親水端雜亂並陳於微胞內部，而非有序地內外排列(圖 13 - I)。在溶液中加入水之後，由於高分子末端與水分子分別呈現吸力與斥力的影響，先聚集於微胞中央的高分子親水端(II)吸引水分子而使微胞出現凹陷，並排開凹陷處附近之高分子親油端(III、IV)，包圍的親油端分子則趨向收縮減少與溶劑接觸之表面積(V)，最終於結構中心處水分子與聚集的高分子親水端接觸(VI)，而形成環形之微胞結構。

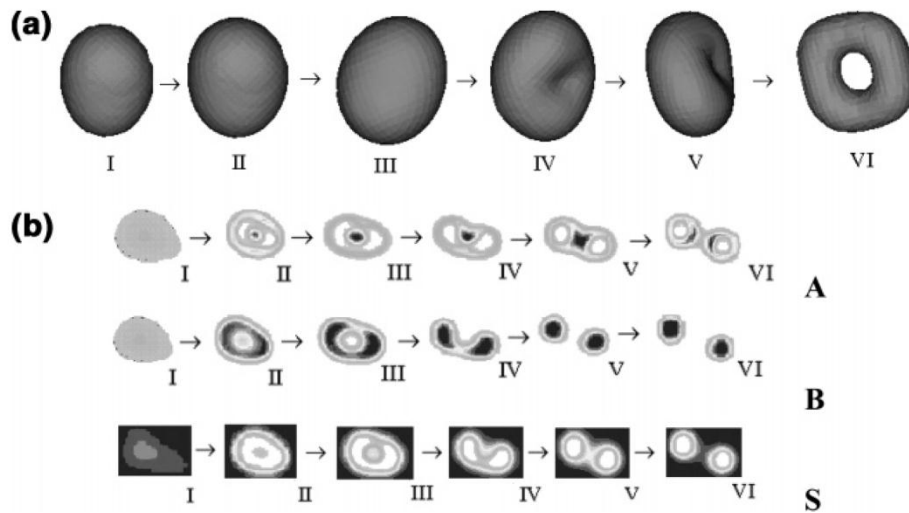


圖 13：環形微胞形成示意圖與高分子親油端、親水端及溶劑分布[61]。A：親水端；
B：親油端；S：溶劑。

而當溶液中高分子濃度更為提高時，溶液不再以單純液相存在，高分子形成夾帶溶劑的大範圍有序排列結構，稱作液相型液晶(Lyotropic liquid crystal, LLC)，有層狀、圓柱六方、球狀等，隨不同濃度而出現[62]。近年有許多利用 LLC 大範圍有序的特性，混合其他奈米材料成為複合材料，研究陣列化排列對光學與化學性質之影響[63]。

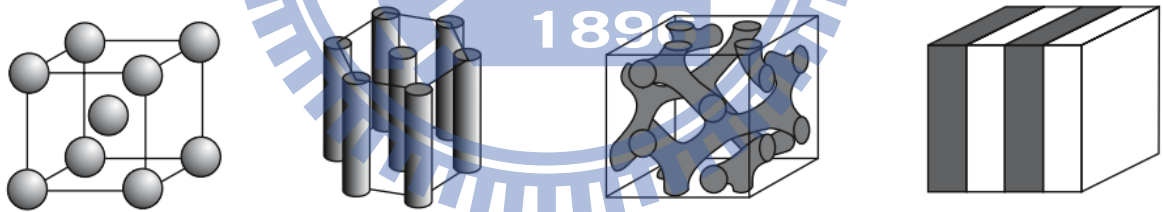


圖 14：不同形貌的液相型液晶[62]。

2.2.2. 塊式高分子合成 Au 奈米結構

2005 年 Sakai 利用 Pluronic 系列高分子合成 Au 奈米結構，其選用 PPO 比例相近之四種高分子 P103、P105、F108、F127 作為比較[64]。

Pluronic	molecular weight	PEO, wt %	PPO, block mol wt	PEO, block mol wt	cmc, ^a mM (25 °C)	nominal formula
P103	4950	30	3465	1485	0.141	EO ₁₇ PO ₆₀ EO ₁₇
P105	6500	50	3250	3250	0.461	EO ₃₇ PO ₅₆ EO ₃₇
F108	14 600	80	2920	11680	3.082	EO ₁₃₂ PO ₅₀ EO ₁₃₂
F127	12 600	70	3780	8820	0.555	EO ₁₀₀ PO ₆₅ EO ₁₀₀

圖 15：Pluronic 塊式高分子 P103、P105、F108、F127 高分子之組成與性質比較。

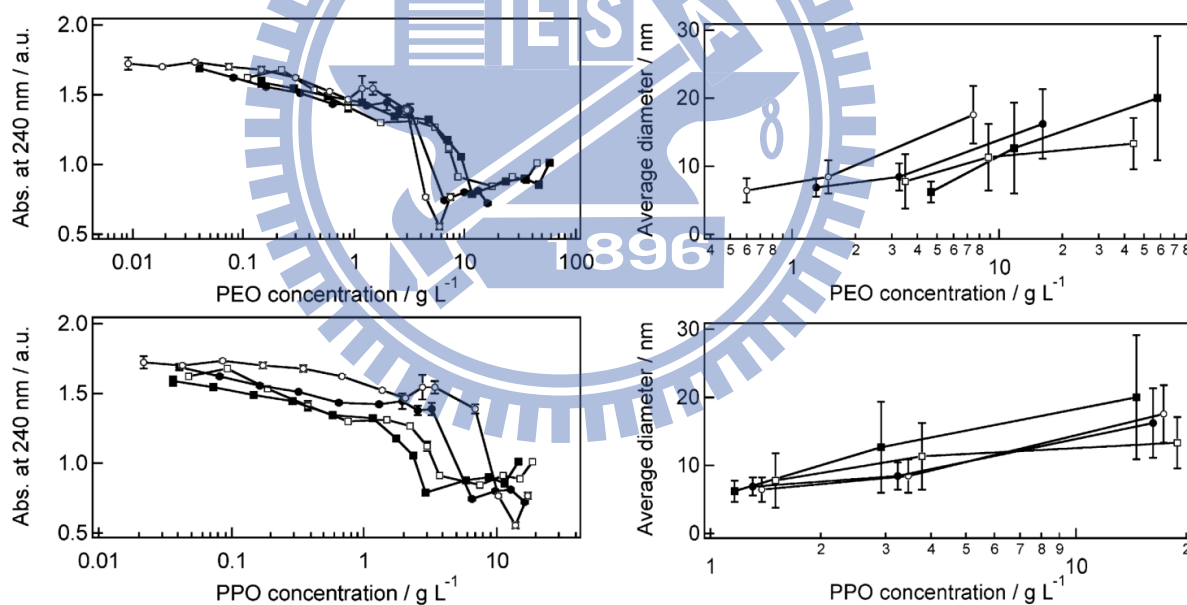


圖 16：不同之 Pluronic 塊式高分子 P103(○)、P105(●)、F127(□)、F108(■)合成 Au 奈米粒子。PPO 與 PEO 濃度與 Au 奈米粒子粒徑及 240 nm 紫外光吸收強度之關係

[64]。

將四種高分子與相同濃度之 H₂AuCl₄ 反應，直到兩小時後其顏色未再有變化，表示反應結束。H₂AuCl₄ 前驅物之吸收峰位於 240 nm，因此可作為鑑別還原程度之指標 [19]。

由圖 16 可知，四種高分子之 PEO 濃度相同時， HAuCl_4 之吸收強度所差無幾，吸收峰陡降之處(具還原力之濃度)亦相同；而 PPO 濃度相同時，還原力大小依序為 F108 > F127 > P105 > P103，與 PEO 端佔高分子比重大小順序相同(F108 > F127 > P105 > P103)，顯示還原力主要來自於 PEO 端。另外在圖 16 中也可觀察到，隨著 PPO 濃度的增加，其粒徑尺寸也會隨之增大，對於粒徑大小的影響在不同高分子中也相當一致，意味著 PPO 對於 Au 的還原以及增進粒子尺寸也有一定貢獻。同時 PPO 也會扮演包覆劑角色，吸附於 Au 奈米結構表面，影響粒徑大小[52]。因此其成長過程示意如下圖。

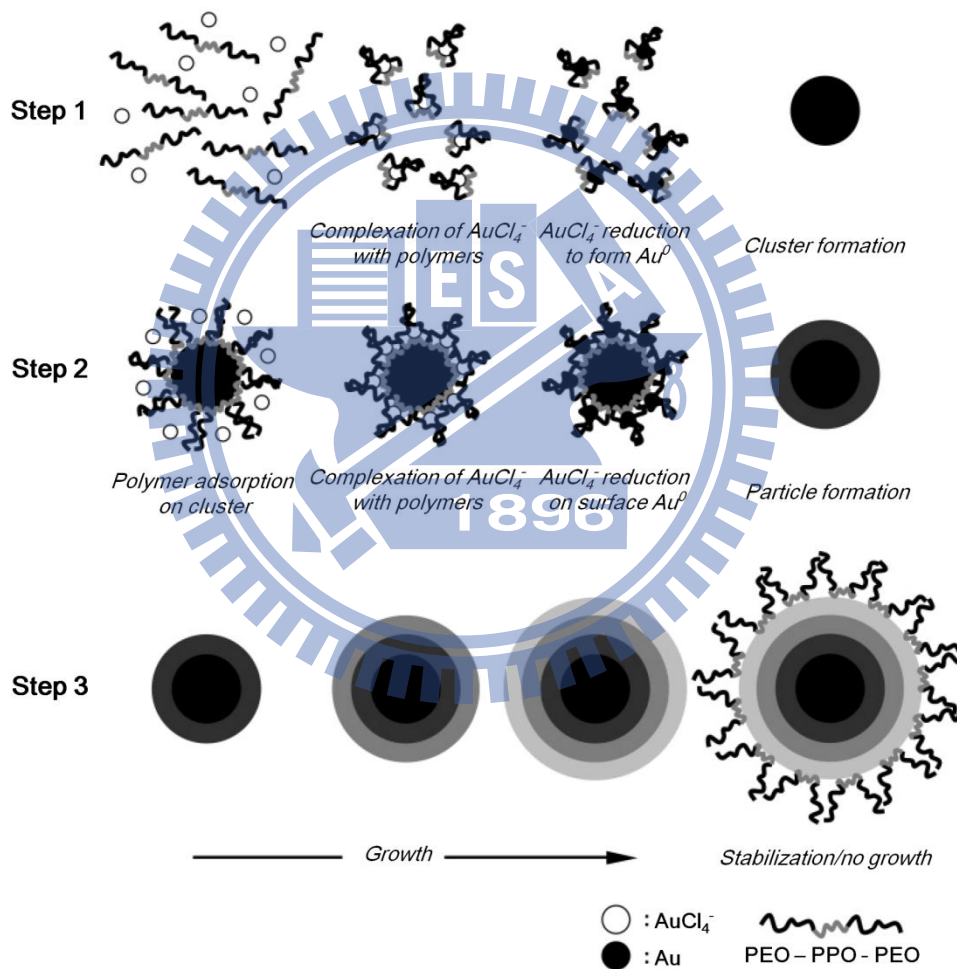


圖 17：Pluronic 合成 Au 奈米結構機制示意圖[17]。

如圖 17 所示，以 Pluronic 高分子水溶液還原 Au 奈米金屬結構之機制一般認為可概分為三大步驟：

步驟 1：Pluronic 高分子攫取在溶液中游離之 AuCl_4^- 離子團，並將其還原，被還原

的 Au 原子溶於溶劑之中直到逐漸增加的 Au 原子使溶液達到過飽和狀態而析出，析出的 Au 結構達到一定尺寸後可穩定存在於溶液中，完成了初始的成核。

步驟 2：溶液中的 Pluronic 高分子的 PPO 端吸附於 Au 核體上，PEO 與 PPO 端均可抓取 AuCl_4^- 離子團並還原之，而使 Au 核體持續的成長，在此階段高分子對於晶面的吸附喜好與整體的包覆程度將影響 Au 晶核的成長方式，從而改變最終形成的結構。

步驟 3：高分子持續將 AuCl_4^- 還原促使粒子成長，最終於反應終了後以其 PPO 端包覆結構表面而使之穩定。

Pluronic 高分子的吸附也被證實能大幅降低奈米結構表面能，促使具有雙晶、較大內應變之結構能以較大的尺寸存在。例如 2008 年由 Zhang 發表的文獻中以 F88、P104、P105 三種高分子，合成尺寸達 600 nm 以上的二十面體結構[50]。而 Wang 於 2009 年以抗壞血酸(Ascorbic acid)作為還原劑，F127 作為介面活性劑，還原 Pt 前驅物，顯示塊式高分子在作為介面活性劑時，具有微結構導向劑之特性，引導枝狀形貌(Branched morphology)形成。該研究也指出，溶液中高分子介面活性劑的濃度在低於臨界微胞濃度時，才具有較為顯著之分枝狀結構，而在濃度高於臨界微胞濃度時，由於 PPO 端未外露與溶液接觸，故僅能還原成一般表面平滑之奈米粒子。此發現亦證實此塊式高分子之吸附能力係來自於其 PPO 端。

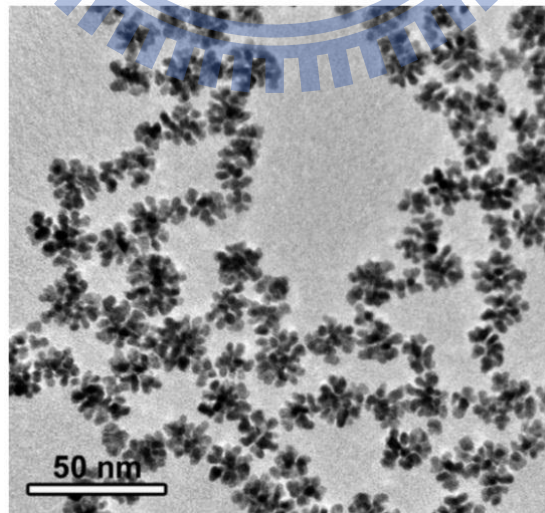


圖 18：F127 與抗壞血酸合成白金奈米枝狀結構[54]。

2.2.3. 超音波震盪與非塊式高分子媒介合成 Au 奈米結構之影響

製備奈米結構時，高分子已被經常作為包覆劑與穩定劑之用。尤其對高分子溶液進行超音波震盪時，劇烈的分子流動與氣穴效應會對高分子產生重組、降解、或是造成化學反應等影響[65]。因此在高分子環境下以聲化學法合成金屬奈米結構時，超音波震盪對結構的影響就成了必須討論的問題。

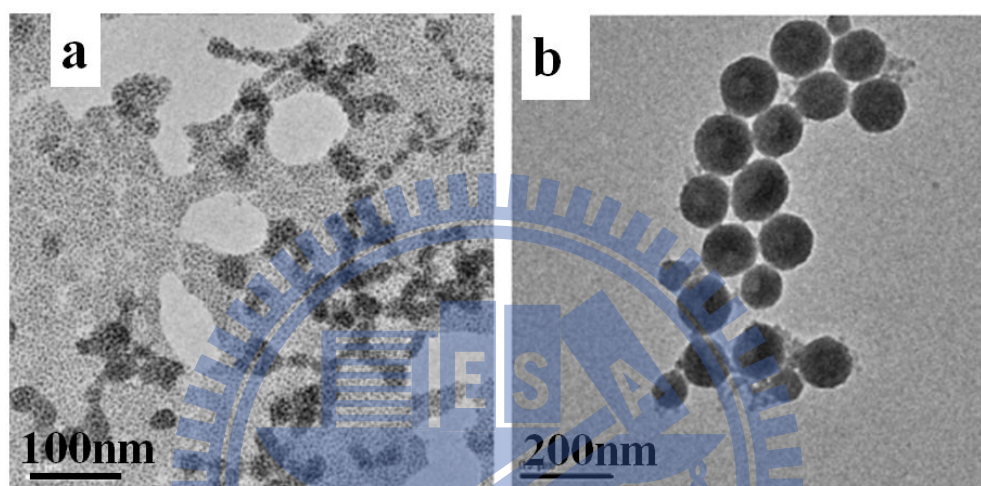


圖 19：超音波震盪對 Au 奈米粒子尺寸分佈之影響[66]。(MPA：Au 莫耳濃度比為 3：1，pH ≈ 9)

2006 年 Zhong 以極性分子 3-硫醇丙酸(3-mercaptopropionic acid, MPA)作為 Au 奈米粒子之包覆劑，發現經過 20 kHz 超音波震盪後，Au 奈米粒子尺寸分佈出現顯著變化[66]。原本均勻散佈之 Au 奈米粒子(圖 19-a)，在經一分鐘震盪後互相團聚成尺寸介於 100 nm 到 200 nm 間之球形結構(b)。當 MPA：Au 莫耳濃度比調整為 1：1，在 pH 為 8.7 時，可以發現到隨著超音波震盪時間由(圖 20-A) 1 分鐘、(B) 3 分鐘拉長至(C) 5 分鐘，團聚的尺寸自 20 nm 增加至 50 nm 上下；在同樣參數下，當前驅物濃度增為 3 倍時，(D) Au 奈米粒子的尺寸顯著增加。此文獻證實以極性分子作為 Au 奈米粒子之包覆劑時，超音波震盪有助於改變 Au 奈米粒子的表面電位，並促使產生直徑約 50 nm 到 150 nm 大小之均勻球形團聚，此外，超音波震盪使微小尺寸 Au 奈米粒子產生融合的現象。

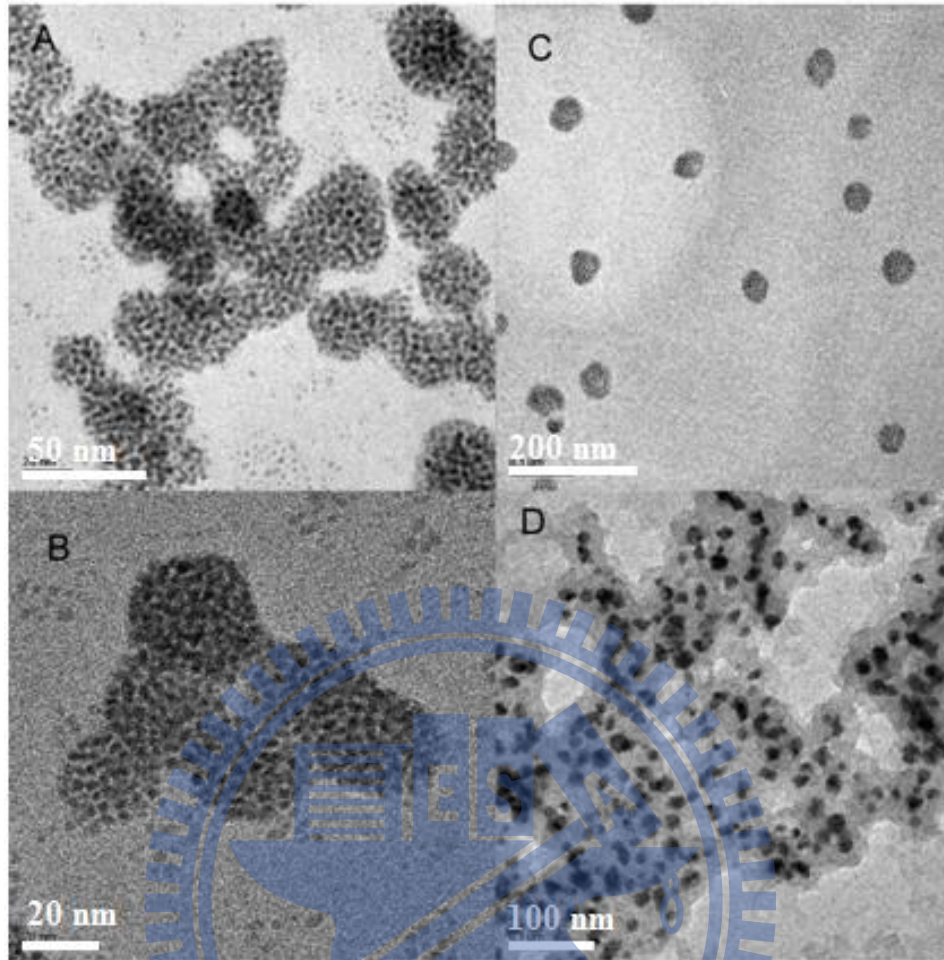


圖 20：超音波震盪影響 Au 奈米粒子團聚與融合[66]。

2010 年，Radziuk 以檸檬酸鈉(Trisodium citrate)製備 Au 奈米粒子完成後，對溶液進行超音波震盪，發現超音波震盪所提供之能量，具有促使已生成之金屬奈米結構進一步互相融合之能力[67]。該實驗在檸檬酸鈉還原反應結束後，移除殘留 Cl^- 離子與 HAuCl_4 前驅物，再對溶液進行 20 kHz 超音波震盪。在無反應前驅物的環境之下，Au 奈米粒子從震盪前之球形初始結構(圖 21A)，在經過 20 分鐘超音波震盪處理後出現橢圓、啞鈴形等結構(圖 21B)，45 分鐘超音波震盪時更有了較大面積的連結形貌(圖 21C)，最後在經過 60 分鐘震盪後，更可發現到結構已出現了不規則的分叉形與環形的形貌(圖 21D)。

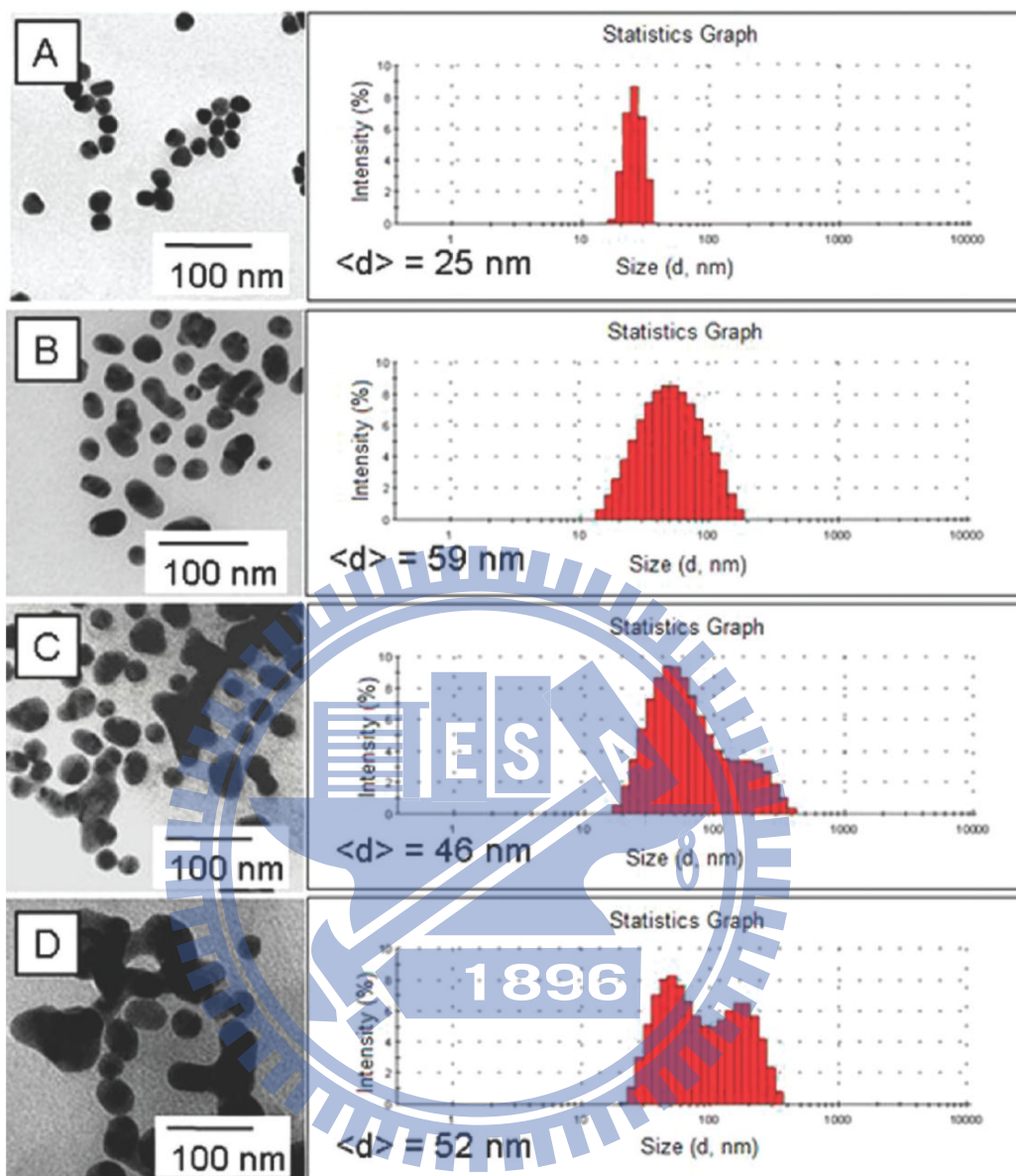


圖 21：超音波震盪融合 Au 奈米粒子。A.震盪前；B.震盪 20 分鐘；C.45 分鐘；
D.60 分鐘。

2.3. 奈米材料之表面電漿共振效應

表面電漿共振[68]，是金屬表面電子受到入射電磁波極化，從而使表面電子出現集體週期性震盪現象。該週期性震盪會導致特徵吸收光譜，此 SPR 的吸收光譜受到金屬的結構、尺寸、形貌、團聚與否而有所不同。2006 年 Wiley 針對六種不同形貌的 Ag 奈米結構，計算了其 UV-vis 的吸收光譜[69]。

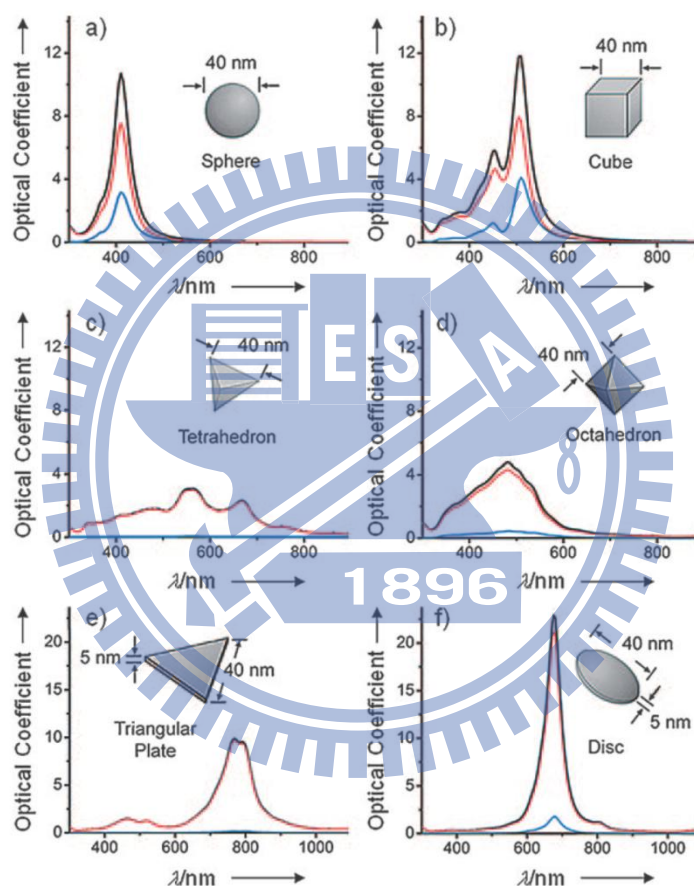


圖 22：不同 Ag 奈米結構 UV-vis 的吸收光譜[69]。

上圖顯示隨著材料形貌的改變，吸收波長出現明顯紅位移、亦或是出現多個吸收峰。2003 年 Aizpurua 以微印蝕刻法製作 Au 奈米環，發現其消散光譜也顯現類似的現象[45a]。隨著環壁愈薄，光譜中的波峰紅位移幅度也愈大；在中空奈米殼亦觀察到類似的紅移效應[41]。

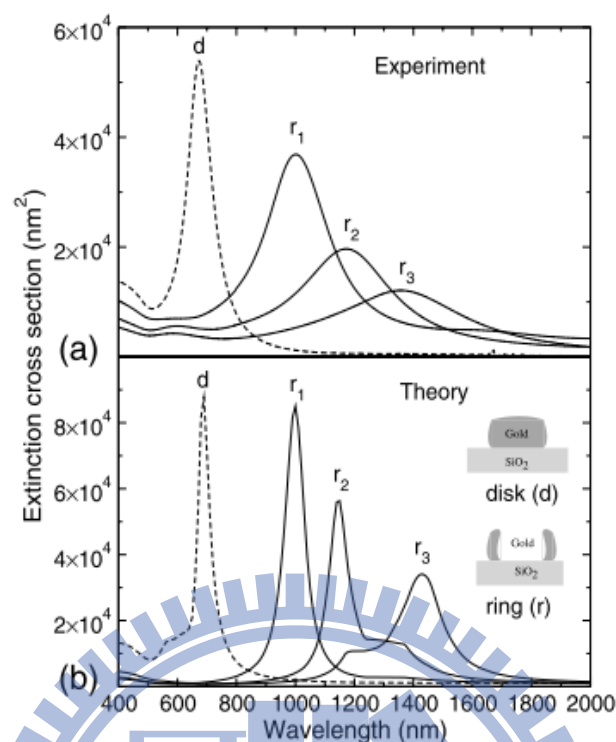


圖 23：Au 奈米環環壁厚度與 UV-vis 消散光譜之關係[45a]。(r₁) d = 14 ± 2 nm；(r₂) d = 10 ± 2 nm；(r₃) d = 9 ± 2 nm；環外徑約為 60 nm。

此處以入射光強度 I_0 減去穿透光之強度(Intensity of the transmitted light, I_t)，可計算入射光的截面消散比值(Extinction cross section, σ_{ext})，如下：

$$\sigma_{ext} = \frac{I_0 - I_t}{NI_0}$$

其中 N 為單位面積的 Au 奈米環個數。

於圖 23 中可清楚發現，隨著環壁厚度減少，因受照面積下降之故截面消散比顯著下降，同時消散峰波長也有劇烈紅位移。因此可知即使僅是數奈米範圍內的厚度調控，都能對環狀構型奈米結構的特徵光譜造成劇烈影響。

類似的消光光譜紅位移現象亦發生在具枝狀形貌的奈米結構中，2004 年 Hao 團隊模擬結果確認枝狀結構會造成消光光譜的紅位移，且結構中枝狀結構的對稱性、以及分枝多寡均會影響其消光波峰的強度與波長[70]。

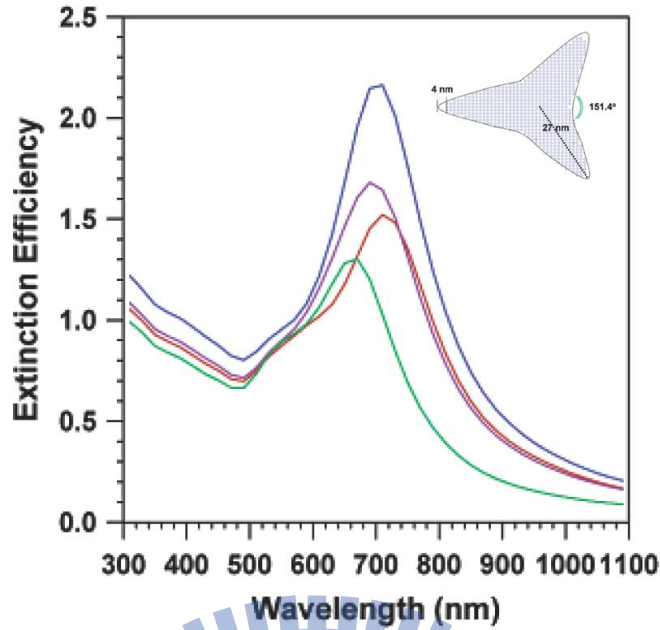


圖 24: Au 枝狀奈米結構之消光光譜[70]。(Green)單尖結構;(Red)雙尖結構;(Purple)非對稱三尖結構;(Blue)對稱三尖結構。

另外光亦會受到表面分子散射，如為能量無耗損的彈性散射，則被稱為瑞利散射 (Rayleigh scattering)；如非彈性散射中的能量耗損牽涉到分子振動能階或自旋能階的改變，則稱為拉曼散射(Raman scattering)。當材料尺寸縮小至奈米尺度後，除了金屬結構表面自身受 SPR 誘發的電場外，不同的金屬奈米結構間出現的耦合現象，以及奈米結構形貌所造成的電荷集中效應，均會進一步加強其局部表面電場，因而使吸附於其上的分子以遠大於入射電場的誘發電場進行拉曼散射，故可大幅增強散射強度，此即表面增強拉曼散射[71]。

在 SERS 效應中，入射光子使表面電子共振形成表面電漿子，並因此產生表面電場，此處金屬表面電場平均增強因子為 g ，金屬表面平均放射電場為 E_s ，入射光電場為 E_0 ，其關係式為：

$$E_s = g E_0$$

受到此表面電場 E_s 所激發，吸附於金屬表面之分子易產生一拉曼散射電場 E_R ，該分子產生的拉曼散射電場強度 $E_R \propto \alpha_R E_s \propto \alpha_R g E_0$ 。 α_R 為該散射環境之拉曼張量。而在拉曼位移波長(Raman-shifted wavelength)處金屬粒子可進一步以增強因子 g 進

行散射，所以於拉曼位移波長處之 SERS 散射電場為 $E_{SERS} \propto \alpha_R g g^{-1} E_0$ 。最後 SERS 強度將與散射電場的平方成正比，可得到 $I_{SERS} \propto |\alpha_R|^2 |g g^{-1}|^2 I_0$ 。同時關於表面增強拉曼散射還須注意以下幾個重點：

1. 雖然表現的是吸附分子的拉曼光譜，金屬對受增強之拉曼散射相較於吸附分子仍有較大貢獻。
2. SERS 強度主要受增強因子 g 、 g^{-1} 以及原入射強度 I_0 控制。
3. 除了金屬表面本身受到 SPR 誘發感應電場而增強附著分子之拉曼散射之外，分子吸附在金屬表面亦可以透過進行分子、金屬間的電荷轉移而大幅改變系統共振的頻率與強度。
4. 由於誘發電場之變化會受到金屬表面 SPR 效應、奈米結構之形貌以及奈米結構間的耦合效應所影響，因此可理解 SERS 為一近場現象，此意味相較於遠場現象，空間與距離因子的改變所造成的影響會更為劇烈[72]。

利用消光光譜中的消光波長入射 Au 奈米環，其增強電場分佈如下圖：

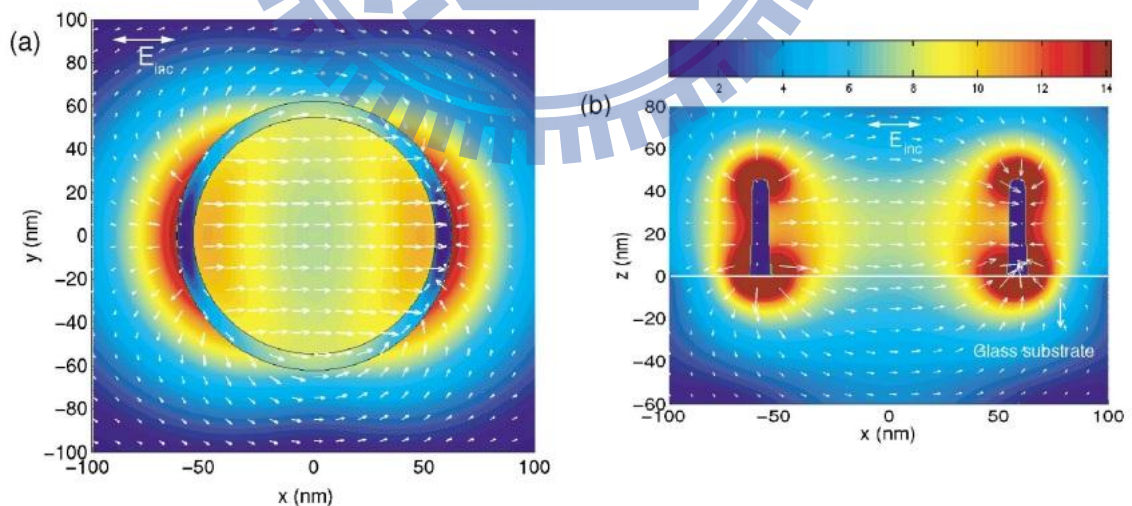


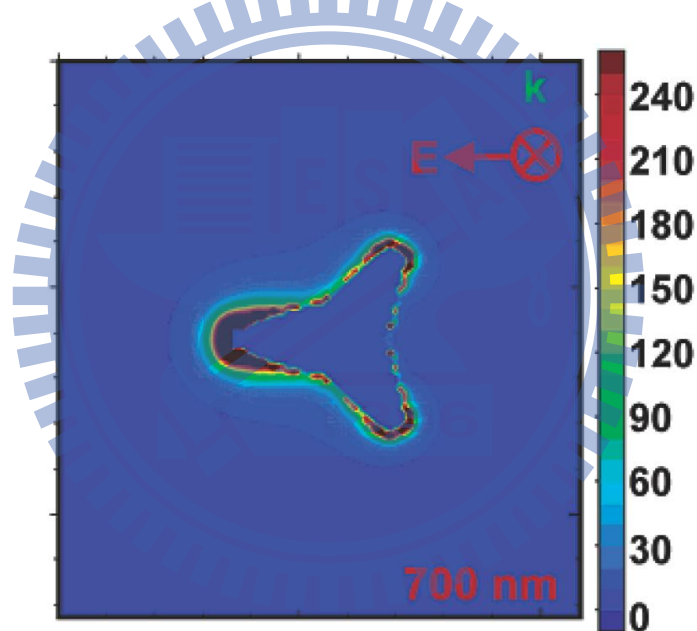
圖 25：1000 nm 光子激發 Au 奈米環，增強電場示意圖[45a]，單位為 $(|E| / |E_{inc}|)$ 。入射角度於 a 圖垂直紙面，於 b 圖為由上至下。

以消光光譜中的峰值波長入射厚度為 14 ± 2 nm 之 Au 奈米環，所得之增強電場

分布，如所示。可觀察到環中電場得到相當均勻的增強，即使離內環邊緣較遠的環心處也因其構形而得以使電場獲得增強，從而大幅增加可用於搭載待測物之增強感應電場的面積；同時截面圖與平面圖顯示了垂直與包含入射軸的平面上電場方向均接近於平行，且增強程度相當。最主要的增強區域則落在環壁的上下兩端，電場之增強比值 $|E|/|E_{inc}|$ 達 50 倍以上，依前式換算得強度 (I_{SERS}) 比值可達 2500 以上。

以相同方式取消光光譜之波峰波長激發 Au 枝狀奈米結構，亦可得到其表面電場增強分佈圖(圖 26)。於該分佈圖中可發現枝狀結構尖端具有更強之表面電場激發能力，於該處電場可增強至 250 倍。

圖 26：700 nm 入射光激發 Au 枝狀結構之表面電場增強分佈圖[70]。



因此如能將枝狀結構與環狀結構相結合，則可再進一步大幅提升環形結構的感應電場強度，或利用枝狀結構中之尖端左右環內電場方向。如此的枝狀奈米環結構可預期具有更佳的光學性質與感測能力。

2.4. 奈米材料表面電漿共振效應之感測應用

由於 Au、Ag 等貴金屬奈米材料具備表面電漿共振效應，許多研究將此效應所引發之特殊光學性質，作為化學、生物分子感測應用[73]。例如利用高分子[74]、DNA[11]等進行奈米粒子表面改質，使之於感測對象分子存在的環境下，原本各自分散之奈米粒子因為吸附感測對象分子而彼此靠近，使得各粒子表面電漿共振產生劇交互作用，進而造成吸收波長與強度的大幅改變。

2006 年中國爆發毒奶粉事件，不肖商人將具毒性之三聚氰胺(Melamine)混入嬰兒奶粉中，利用其高氮含量(~66%)，矇騙以偵測氮成分檢定蛋白質含量的儀器，流入市面的毒奶粉在中國造成許多的嬰孩受害。有鑑於此，2009 年 Ai 提出了以 Au 奈米粒子感測三聚氰胺的新方法[74a]。三聚氰胺對人體的毒害在於其於人體環境中會自發部分轉換成三聚氰酸(Cyanuric acid, CA)，由於其分子的特殊結構會與三聚氰胺形成大量堆積而使人體無法代謝。該團隊利用此特性將 CA 分子一端與烷基硫醇相接，合成 1-(2-mercaptoethyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione (MTT)，令其硫基附著於 Au 奈米粒子。經改質後之 Au 奈米粒子在投入三聚氰胺之後，即因 CA 端與三聚氰胺自動結合而團聚，其 UV-vis 吸收光譜也因而大幅紅移，使原來呈紅色 Au 奈米粒子懸浮溶液轉變成為藍色，且檢測極限能力可至 20 ppb，堪稱是一簡單且十分敏銳的檢測方法。

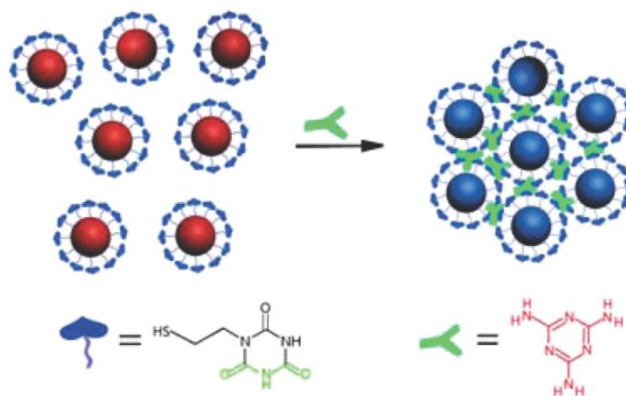


圖 27：MTT 改質 Au 奈米粒子感測三聚氰胺[74a]。

另一方面，2008 年 Xie 利用 Au 奈米結構之 SERS 效應，以奈米花形結構鑲嵌若丹明 B (Rhodamine B, RhB) 製成奈米標籤，進行拉曼光譜檢測應用[75]。

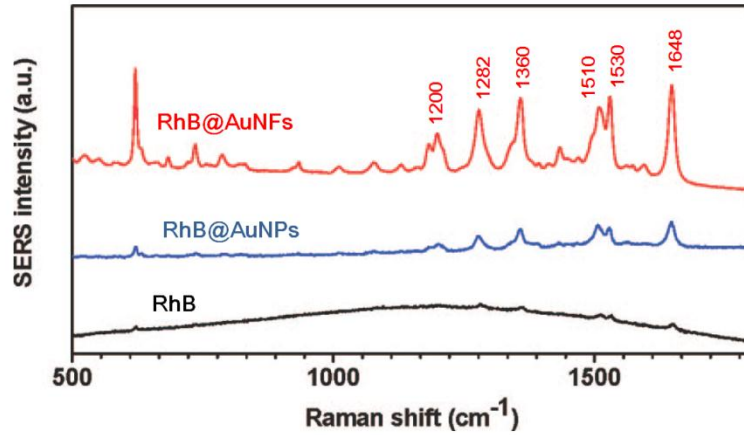


圖 28：Au 奈米花形結構與奈米粒子鑲嵌 RhB 之 SERS 光譜比較[75]。

對於單純奈米標籤的 SERS 光譜中，清楚顯示 Au 奈米結構增強拉曼光譜的能力，而奈米花形結構可有效增加與待測物的接觸面積，可進一步增強 SERS 效應。在該文獻中更利用此結構對牛血清蛋白(Bovine serum albumin, BSA)進行檢測。

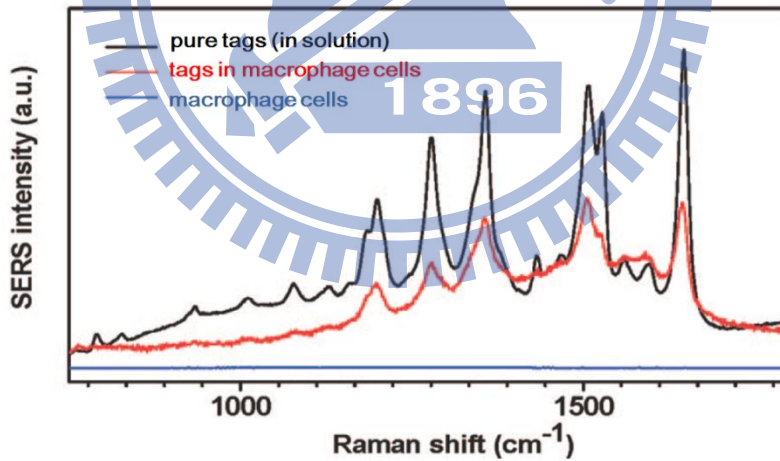


圖 29：奈米標籤與 dBSA 感測圖[75]。(Black)奈米標籤與 dBSA 在溶液環境；(red)細胞內；(blue)純細胞無標籤。

BSA 因其 S-H 鍵而造成 Au 奈米結構的團聚而劇烈增強其拉曼訊號，此一效應即使細胞中也能充分展現，顯示 Au 奈米結構於生物感測應用的優秀潛力。其他應用亦有葡萄糖感測[76]、有機高分子感測[77]等。

2.5. 研究動機

Au、Ag 等貴金屬奈米材料因具有 SPR 而帶來 SERS 與特徵吸收光譜特性，而受到許多研究者注目。其 SERS 效應與吸收光譜的波長位置均可利用尺寸與形貌變化進行調整。從過去文獻可知，Au 奈米環表現出相當獨特之 SPR 及 SERS 光學性質，且兼具大接觸面積之特色。然而現有的 Au 奈米環製程中，微印蝕刻法有大量浪費 Au 材料、可能殘留的 PS 有機模板對生物有健康風險，且合成得到的結構固定於基板上等等的缺點；在加凡尼取代法中奈米環之形貌受限於原始 Ag 奈米結構的限制，無法得到圓形的環形結構，同時其純度亦有所疑問；塊式高分子基板法也有製程繁複、有害高分子可能殘留的問題。因此在不影響純度的條件下，尋求較節省材料、生物無害的方式製備奈米環形結構就成了我們的研究方向。

另一方面，從文獻中可得知，枝狀結構具有較環形結構更強烈的表面電場增強效應，故如能使環形結構兼具有枝狀形貌，則對其拉曼散射訊號應可更進一步增強，從而再次提升感測能力；同時枝狀形貌還可避免環狀形貌作為披覆材料時，多重堆疊造成的表面積減損效應，優化其應用價值。

從文獻中以及實驗室的經驗中可以知道，Pluronic 系列高分子可塑性極高，水溶性的特質使其可利用水輕易的清洗、兼具模板與還原劑的特性可讓實驗環境充分簡化，因此作為製作枝狀奈米環的高分子載台可謂十分適合。而超音波震盪具有使帶有包覆劑的 Au 奈米粒子彼此吸附成為有序結構的能力，同時更可進一步使之融合成為單一結構，在分子模板合成奈米結構實驗中同樣為十分理想的工具。實驗中本實驗即利用 Pluronic 系列中的 P84 塊式高分子與 HAuCl_4 進行化學合成 Au 枝狀奈米環，以及利用其 SERS 特性將其應用於孔雀石綠草酸鹽的拉曼光譜檢測，驗證其感測能力。

三、實驗方法與步驟

3.1. 實驗藥品

- (1) 乙醇 (Ethyl Alcohol) : C_2H_5O (95%) , 友和貿易有限公司。
- (2) Pluronic P84 .M.W. : 4200 a.m.u , $(EO)_{19}(PO)_{43}(EO)_{19}$, BASF。
- (3) 四氯合金酸 (Hydrogen tetrachloroaurate(III)) : $HAuCl_4$ (98%) , ACROS。
- (4) 孔雀石綠草酸鹽 (Melachite Green Oxalate) : $((C_{23}H_{25}N_2) \cdot (C_2HO_4))_2 \cdot C_2H_2O_4$, Aldrich。



3.2. 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) 紫外光-可見光光譜儀	THERMO SCIENTIFIC , Evolution 300
(5) 場發射穿透式電子顯微鏡	JEOL, JEM-2100F (200KV) PHILIPS, TECHNAI G2 (200KV) JEOL, JEM-3000F (300KV)
(6) 熱場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL, JSM-6500F
(7) 冷場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL, JSM-6700F
(8) 能譜分析儀 EDX	OXFORD INSTRUMENTS
(9) 拉曼光譜儀 Raman	LabRAM HR 800 Raman Spectrometer
(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. 場發射穿透式電子顯微鏡(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。

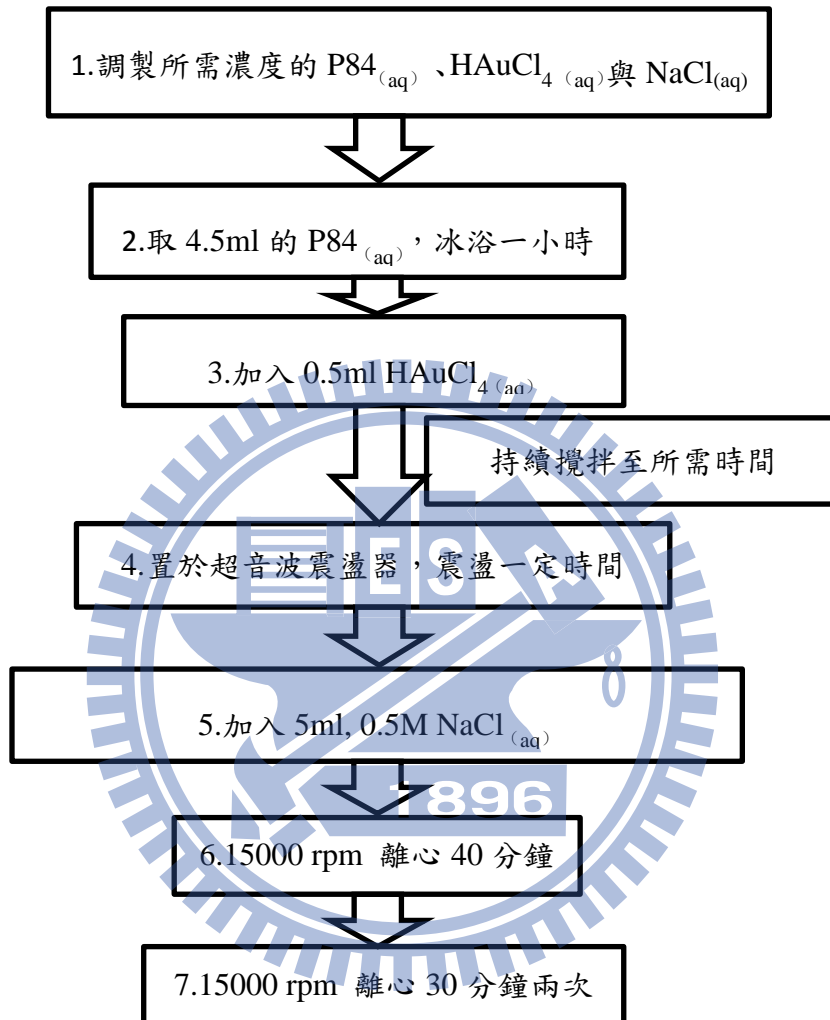
3.2.3. 場發射掃描式電子顯微鏡(FESEM)

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. Pluronic P84 塊式高分子合成 Au 枝狀奈米環製備

- (1) 調製 P84 高分子水溶液：先取 5g 與 10g 的 P84 Pluronic 塊式高分子，再分別加入去離子水至 50g，以磁石持續攪拌 24 小時使之均勻。
- (2) 調製 HAuCl_4 金屬前驅物溶液：取 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 粉末 0.0985g、0.197g、0.394g 分別以 50 ml 去離子水溶解之，配製成濃度為 0.005M、0.01M、0.02M 之 HAuCl_4 溶液。
- (3) 調製 0.5M NaCl 溶液：取 1.4161g NaCl 粉末溶於 50 ml 去離子水中。
- (4) 冰浴 4.5 ml 的 Pluronic P84 塊式高分子水溶液一小時，持續用磁石以 750rpm 攪拌使其溫度保持於穩定狀態。
- (5) 以每 15 秒 0.1ml 的頻率加入所需濃度 HAuCl_4 前驅物溶液 0.5 ml，持續攪拌至實驗設定時間。
- (6) 將樣本浸入超音波震盪器，以 200 W、40 kHz 震盪至設定實驗時間。
- (7) 滴入 5 ml、0.5 M NaCl 水溶液。
- (8) 於 15 °C 中以 15000 rpm 高速離心 40 分鐘。
- (9) 於 15 °C 中以 15000 rpm 高速離心 30 分鐘，重複兩次。



3.4. Au 枝狀奈米環之孔雀石綠感測分析

- (1) 滴 0.04 ml Au 枝狀奈米環懸浮水溶液於矽基板上。
- (2) 將沉澱 Au 枝狀奈米環之矽基板置入烘箱乾燥。
- (3) 調製所需濃度之孔雀石綠水溶液。
- (4) 將 Au 枝狀奈米環試片浸入孔雀石綠水溶液中使之吸附，並計時 12 小時。
- (5) 浸泡 12 小時後取出試片，去除殘餘溶液後進行拉曼光譜測試。



四、結果與討論

4.1. Pluronic P84 塊式高分子合成 Au 奈米結構

由 BASF 公司生產的 Pluronic 系列高分子主要是由不同比例的 PEO 與 PPO 所組成的塊式高分子，且均具有可自組裝形成微胞的性質。在近年發表的文獻中指出，當溶液濃度產生變化時會造成表面能改變，接著促使原為不均勻微胞狀態的塊式高分子會變化為環形狀態[58]，因此如能將之作為模板，使奈米結構附著、抑或是還原於其上，將成為嶄新的金屬奈米結構。

此外利用超音波震盪合成奈米結構的方法，同時兼具了改變促進還原、引導高分子金屬奈米結構團聚成特殊形貌以及促使金屬奈米結構互相結合的特性，從而成為高分子合成金屬奈米結構中極有利的工具。

本實驗即嘗試使用化學合成法的方式，利用 Pluronic 系列高分子中 P84 作為合成過程中的還原劑及結構誘導劑，於低溫中使其緩慢將 HAuCl_4 前驅物還原成 Au 奈米粒子，再利用超音波震盪法使高分子快速引導 Au 奈米粒子環形接合並彼此融合，在持續於超音波震盪環境下使 HAuCl_4 繼續還原，導致生成之 Au 奈米環成長出枝狀外圍構造，形成出 Au 枝狀奈米環形結構。

4.1.1. Pluronic P84 合成 Au 枝狀奈米環

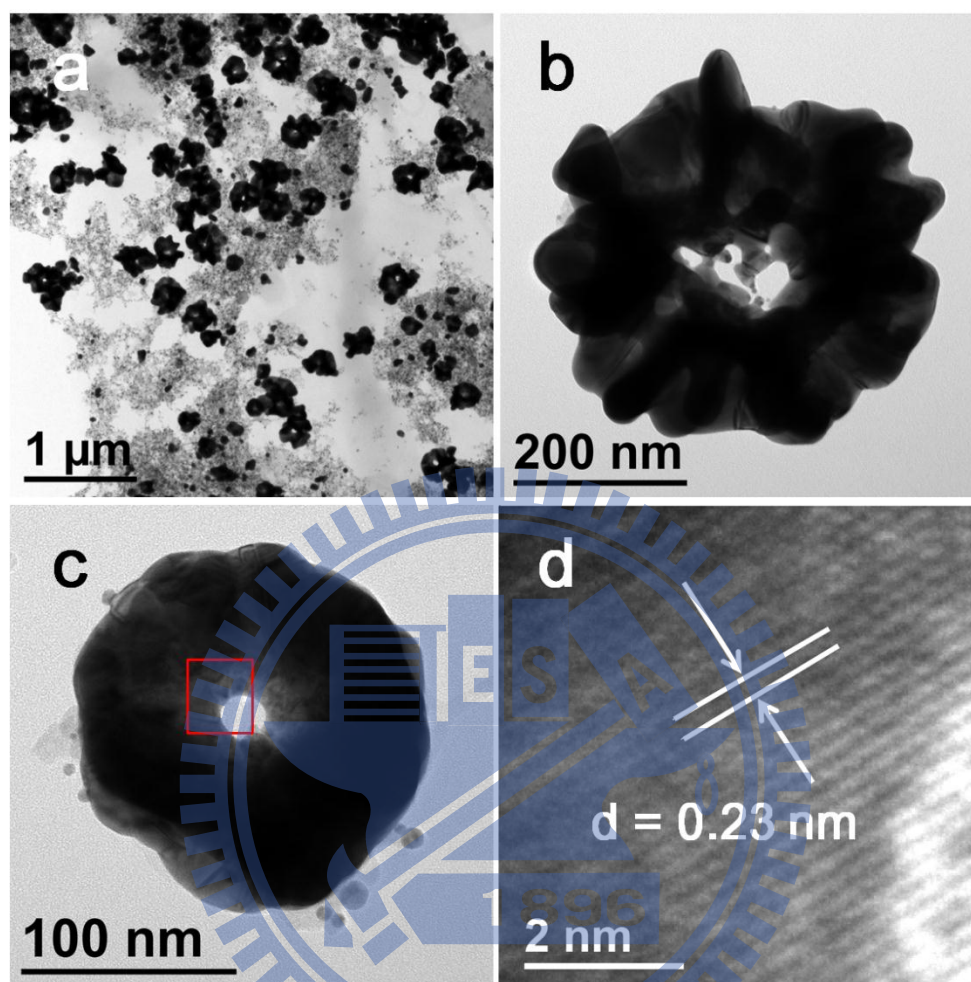


圖 30：Au 枝狀奈米環形結構之 TEM 及 HR-TEM 影像。

圖 30 為利用塊式高分子 P84 配合超音波震盪合成之 Au 枝狀奈米環形結構，其外徑尺寸介於 100-500 nm 之間，內徑則分布於 5-80 nm 範圍內。從圖 30a，可以發現除了均勻散佈之 Au 枝狀奈米環形結構外，亦存在部分中心結構未穿孔之 Au 半球殼結構，以及少部分小尺寸之實心奈米粒子。而圖中大範圍淺灰黑色物質經過 EDS(圖譜未顯示於本論文中)確認其成分組成為 C、H，故應為經過離心卻未完全移除之殘留高分子。相較於外徑較小之 Au 枝狀奈米環型結構(圖 30c)，外徑較大者(圖 30b)較易生長為枝狀結構，初步推測枝狀結構係為較小環狀結構持續成長而成。此外，從圖 30c 可發現清晰之晶界與缺陷，顯示合成所得之 Au 枝狀奈米環型結構為一多晶結構。而從

圖 30d 中，可得知其晶格間距 $d = 0.23 \text{ nm}$ ，與 Au(111)面的晶格間距相符。

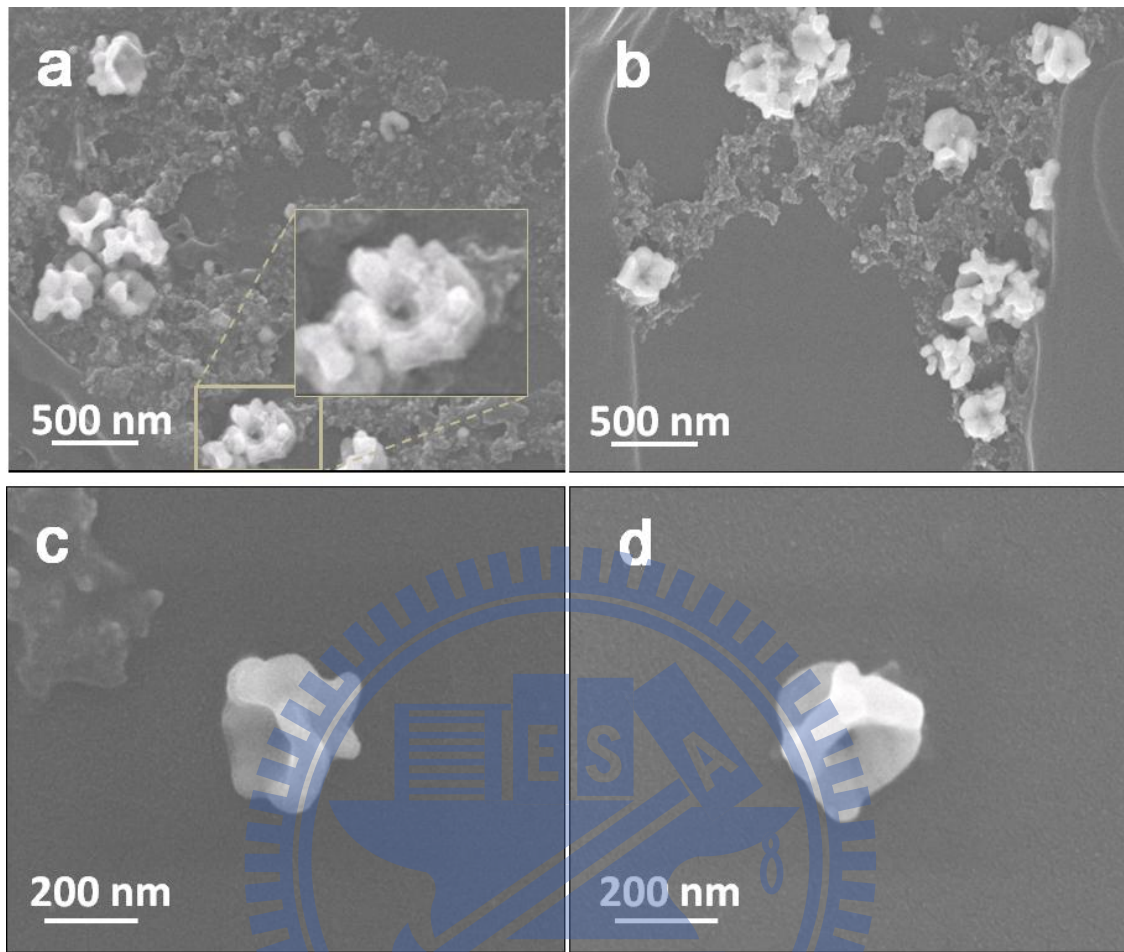


圖 31：Au 枝狀奈米環形結構之 SEM 影像。

圖 31 之 SEM 影像與 TEM 影像十分吻合。而圖 31a 可發現其形貌是由多數尺寸小於 100 nm 之實心奈米粒子所組裝融合而成，推測應是超音波震盪法促使震盪前還原生成之 Au 奈米粒子進一步相互融合而成。圖 31c、31d 為孤立之 Au 枝狀奈米環形結構，其側邊平滑，並無明顯之奈米粒子接合界面。此外，從圖 31a 及 31b 亦可發現尚有高分子殘留其中，說移除高分子仍是需要克服的課題。

下節將逐一探討不同製程參數對 Au 枝狀奈米環形結構之影響。主要著重於冰浴條件及超音波震盪過程對 Au 枝狀奈米環形結構合成過程之響影，並希望藉由調控前驅物及高分子濃度進而控制 Au 枝狀奈米環形結構之尺寸及形貌。並期進一步釐清 Au 枝狀奈米環形結構的形成機制。

4.1.2. Pluronic P84 與 Au 前驅物濃度之影響

由於 P84 高分子的濃度決定高分子微胞的生成與否，以及 HAuCl_4 還原速率；而 HAuCl_4 濃度除了影響還原速率之外，同時也會改變合成環境之 pH 值，從而影響高分子的行為。因此為了探討高分子濃度與 HAuCl_4 前驅物濃度對 Au 枝狀奈米環形結構形貌之影響，故將初始高分子濃度調控為 10 wt% 和 5 wt% 兩種，並分別與濃度為 0.01 M 與 0.02 M 之 $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ (最終濃度為 2 mM、1 mM) 混合，攪拌 30 分鐘後超音波震盪一分鐘；在加入前驅物後高分子最終濃度為 9 wt% 與 4.5 wt%。其 TEM 影像如圖 32 所示：

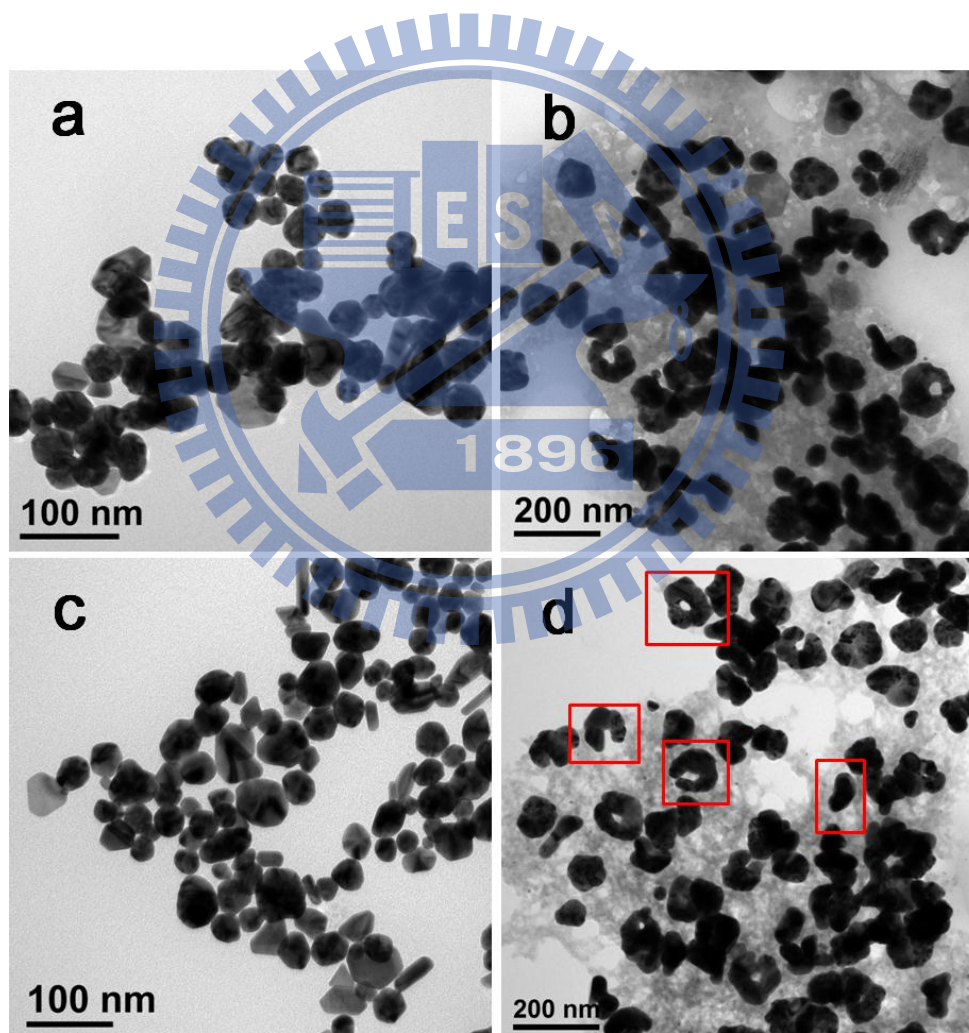


圖 32：不同前驅物或高分子濃度產物的 TEM 影像。

(a) 0.01M $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ 加上 10 wt% $\text{P84}_{(\text{aq})}$ ；(b) 0.02 M $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ 加上 10 wt%

$\text{P84}_{(\text{aq})}$ (c) 0.01M $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ 加上 5 wt% $\text{P84}_{(\text{aq})}$ ；(d) 0.02 M $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ 加上 5 wt% $\text{P84}_{(\text{aq})}$

從圖 32a 與圖 32c 可以發現，其形貌並沒有發生劇變，主要是以多邊形 Au 實心奈米粒子為主，且尺寸亦相當接近。可以發現，儘管將高分子濃度增加至兩倍之譜(5 wt%→10 wt%)，對最終產物形貌或尺寸影響甚微。相較之下，前驅物濃度提高到兩倍時，如圖 32b 所示已有環形結構的生成。從上述觀察可知，高分子濃度變化對於形貌上之影響較不顯著；而前驅物濃度則對奈米環形結構的生成佔支配性的地位，Au 前驅物濃度為 0.01 M 時為 Au 奈米粒子，當濃度提升到 0.02 M 時則生成 Au 奈米環形結構。從調控前驅物濃度進而可以控制形貌，推測擁有高濃度 Au 前驅物的條件下，會使冰浴階段時產生之 Au 奈米粒子數量增加，進而提高 Au 奈米粒子互相碰觸的機率。此外，從圖 32b 與圖 32d 中，可以發現在能形成環形結構的前驅物濃度下，增加高分子濃度對其尺寸與形貌差距影響不大，這與之前的討論結果相呼應，再一次證明高分子濃度並非影響尺寸與形貌的主要因素。



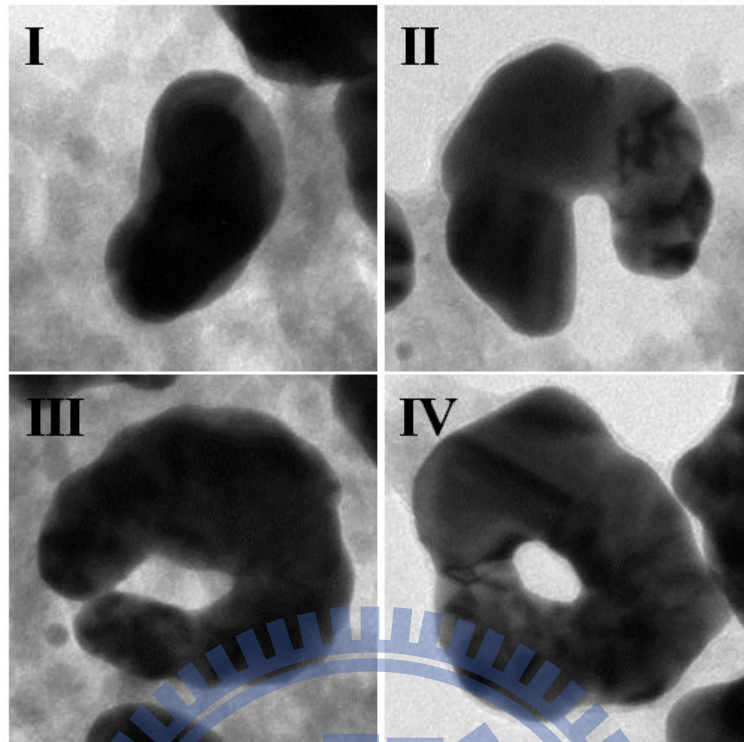


圖 33：Au 枝狀奈米環形結構成長過程之 TEM 影像。

從圖 32b 與圖 32d 中亦發現枝狀奈米環形結構之外的結構，提示了奈米環形結構可能的生成機制，茲將發現之特殊結構統整於圖 33。(I)首先，Au 奈米粒子兩兩融合，形成類似條狀結構；(II)隨後再與其它奈米結構相融合，形成類似蠕蟲的彎曲結構；(III)持續的吸附和融合作用讓結構繼續成長至最終末端相接觸；(IV)兩終端發生融合作用，而在最後形成環形結構。環形結構有序的成長過程，清楚的顯示了在 Au 奈米粒子相接合時，並非任意碰撞融合，否則應是一不規則形團聚，並非呈環形結構，故可知高分子扮演重要的融合引導角色，避免奈米粒子無序的接合出現。

4.1.3. 超音波震盪之影響

在本實驗中，為了證明超音波震盪是否扮演關鍵角色及釐清超音波震盪是否為生成環形結構的關鍵因素，故在單一實驗過程中，將分別取出超音波震盪前後尚未離心及去除高分子的溶液製作 TEM 試片並觀察之。

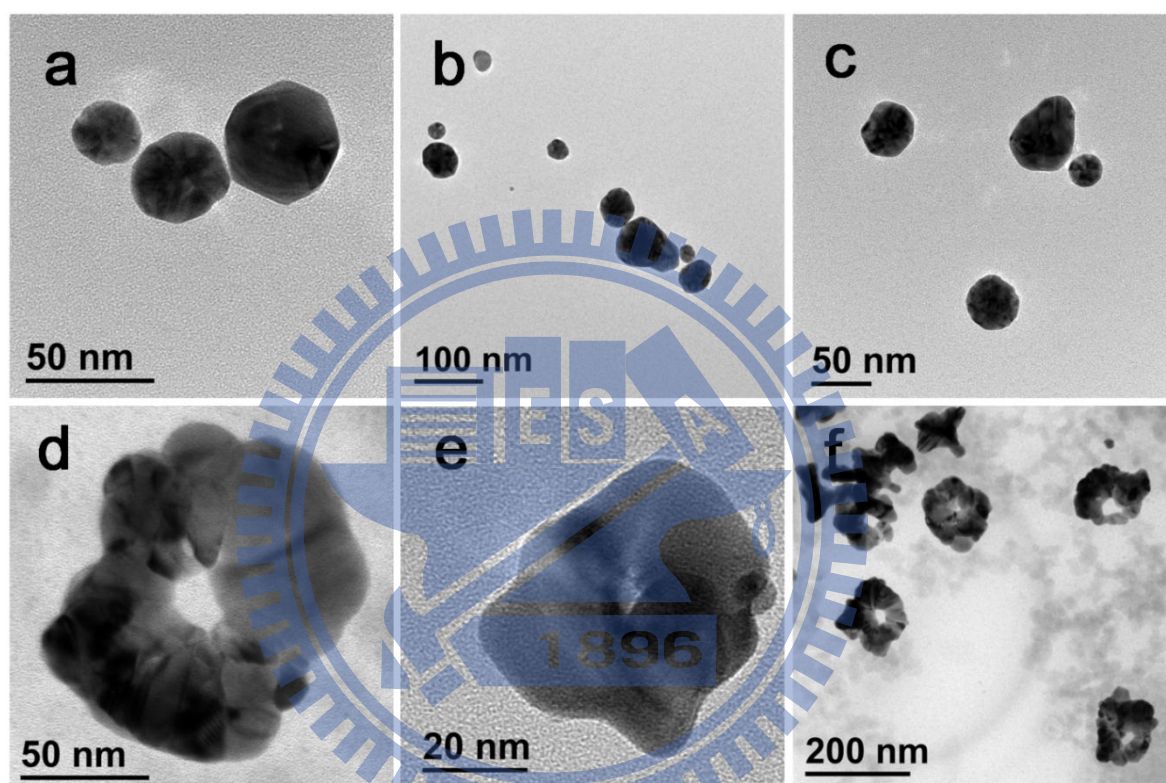


圖 34：(a、b、c)為超音波震盪前；(d、e、f)為超音波震盪後。

在圖 34 的比較中清楚顯示超音波震盪對溶液中奈米結構的影響。其中 a-c 形成的結構均為 Au 奈米粒子，其大小介於 20-80 nm 之間，平均尺寸大約為 48 nm；從圖 34 d-f 中可以發現 Au 奈米環形結構及不規則形貌，尺寸則在介於 50-200 nm，平均外徑達到 128 nm。從上述觀察可以得知，經由震盪後，除了 Au 奈米粒子變為枝狀奈米環形結構外，震盪前後尺寸的大小也有著相當顯著的差異，雖震盪的時間僅只有一分鐘，卻造成尺寸增加幅度將近達到一倍(80 nm→200 nm)；同時生成的奈米環形結構孔徑位於 10-30 nm 之間，測量可得平均環壁厚度約為 40-70 nm，與震盪前的奈米粒子尺寸十

分接近，故本論文經由上述結果推測，枝狀奈米環形結構應是由多個於冰浴時所生成的奈米粒子，經由震盪後互相結合而成。此外，經由圖 34 中的相互比較，證實了枝狀奈米環形結構的形成與否，超音波震盪確實為一關鍵步驟。

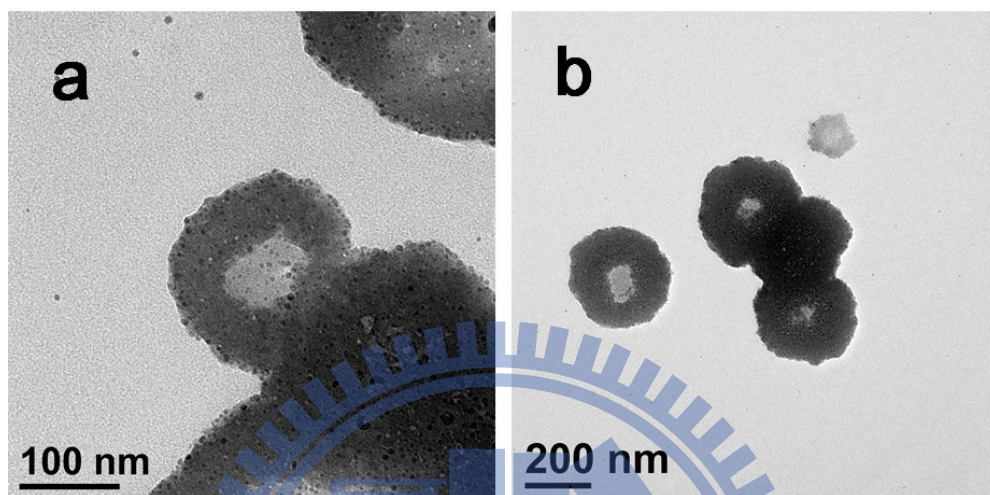


圖 35：Au 奈米粒子附著囊泡型微胞 TEM 影像。

從圖 35 可以發現在高分子未移除的試片中，清楚觀察到 Au 奈米粒子吸附在高分子囊泡形貌的微胞上，而形成一類似球殼形結構的影像，然而此結構形貌並未在震盪後的樣品中出現，印證了文獻中 Au 奈米粒子於超音波震盪後附著於高分子結構的現象[66]，但在經離心後的試片中未能找到完整的球殼形結構，因此推論該結構僅以弱結合力的方式附著於微胞之上，因而在離心的過程中崩解，並非如觀察到的環形結構具有結實的結晶；然而囊泡型微胞的出現，也意味著環形微胞極有可能在隨超音波震盪產生的局部濃度變化，而在溶液中生成，並使 Au 奈米粒子吸附於其上，而成為 Au 枝狀奈米環形結構的原型。

為了更進一步探討超音波震盪時間對結構的影響，故再進一步拉長超音波震盪的時間將其增加為原來的兩倍，從一分鐘提高到兩分鐘，以深入探究震盪時間對晶體成長的是否造成影響，其結果如圖 36 所示。

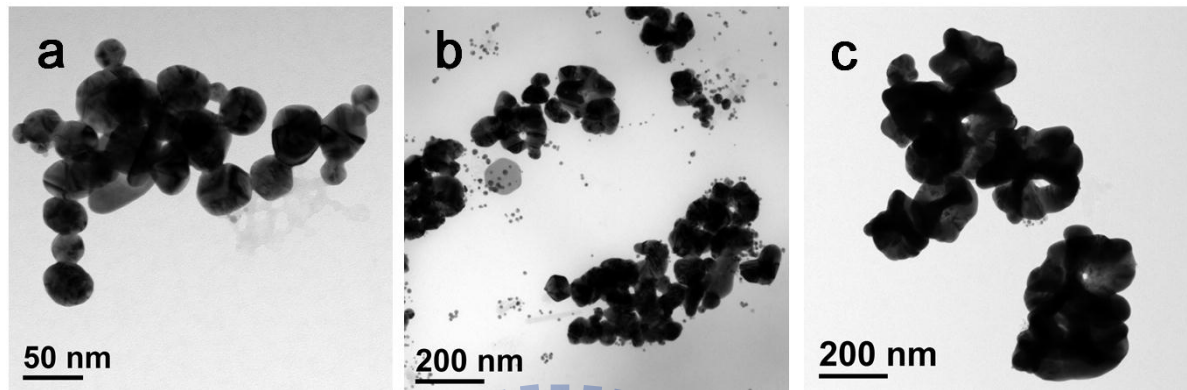


圖 36：延長超音波震盪時間對枝狀奈米環形結構影響之 TEM 影像；P84 水溶液濃度均為 10 wt%，震盪時間皆為兩分鐘，前驅物濃度分別為：(a)0.005 M $\text{HAuCl}_4(\text{aq})$ ；(b)0.01 M $\text{HAuCl}_4(\text{aq})$ ；(c)0.02 M $\text{HAuCl}_4(\text{aq})$ 。

從圖 32a 與圖 36b 相比較可得知，原本無法生成環形結構的 0.01 M HAuCl_4 加上 10 wt% P84 水溶液的參數，在經過震盪兩分鐘後出現了環形結構，可知震盪時間增加對形成環形結構有促進作用，推測是由於延長超音波震盪時間促使奈米粒子間的碰撞機會增加，從而提高了互相碰觸融合的機會。當將 $\text{HAuCl}_4(\text{aq})$ 的濃度降至 0.005 M 時，即使經過了兩分鐘的震盪也沒有環狀結構的出現(圖 36a)。

值得注意的是，經由圖 32b 與圖 36c 相互觀察，可發現在具有高濃度前驅物的條件下，延長震盪時間會出現具有枝狀外圍結構，且其外徑尺寸亦產生大幅的增加。震盪一分鐘時，其外徑介於 100 nm 至 200 nm 之間，其結構外圍較為平整，近似於一般環形；然而在延長震盪時間為兩分鐘後，尺寸大幅成長至 200 nm 以上，甚至部分達到 500 nm，且外圍出現許多枝狀突起，顯示在環狀形貌形成之後，持續的超音波震盪會促使 HAuCl_4 繼續還原於其表面，使其結構持續增長，此時吸附於 Au 奈米環形結構上的高分子轉而呈現介面活性劑之特性，使之以枝狀方式成長，而形成枝狀的奈米環形結構，使其外徑也大為增加。從上述結果得知，超音波震盪除了可利用延長時間來增加奈米粒子的相互碰撞的機會，進而提升奈米環狀結構的生成外，也可利用調控時

間來控制外徑尺寸的大小，而對已形成環狀形貌之參數進一步拉長超音波震盪時間，更可有效促使枝狀結構於外圍生成，形成 Au 的枝狀環形奈米結構。



4.1.4. 冰浴還原時間之影響

冰浴時間的長短對製程帶來的影響主要有二，其一是冰浴狀態中所生成的 Au 奈米粒子多寡與尺寸；另外一個重要影響是高分子受前驅物加入反應環境時自身形態的變化。因此為了了解冰浴時間對結構是否造成影響，故首先嘗試在同樣的震盪時間(一分鐘)下，探討不同的冰浴時間是否會對 Au 奈米結構造成影響。

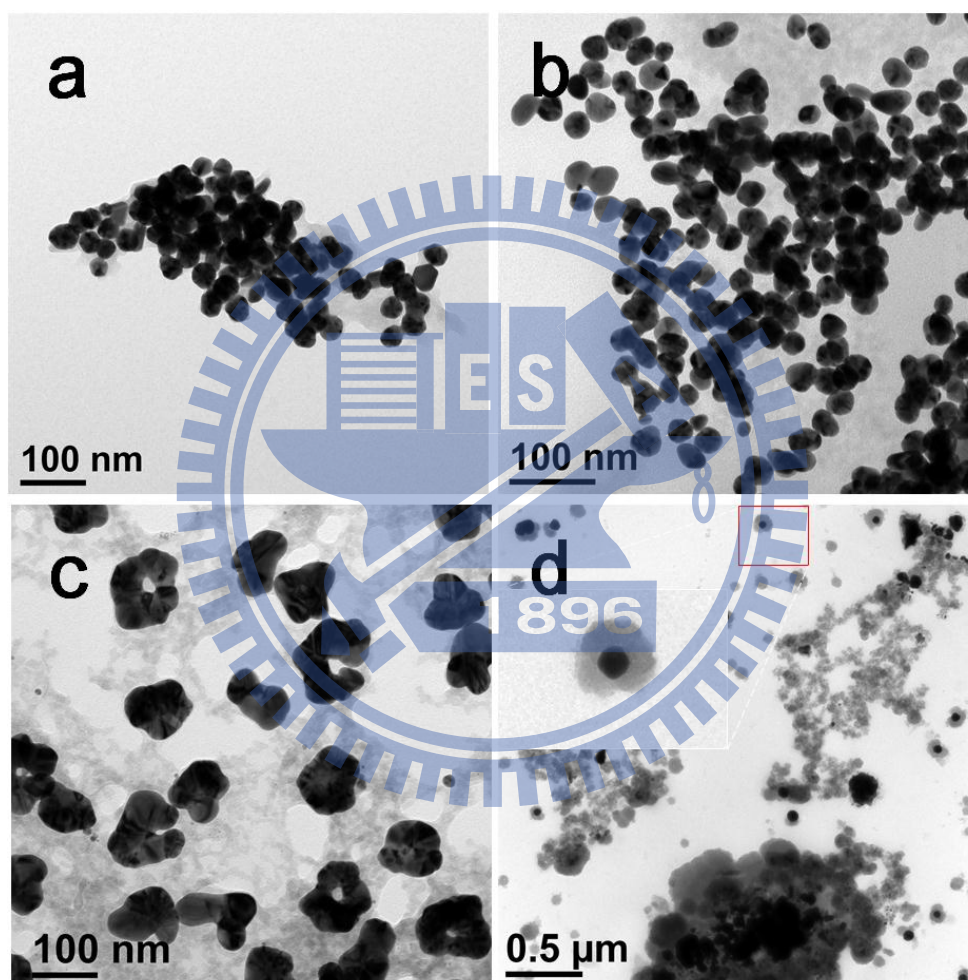


圖 37：冰浴時間控制實驗。(a)10 分鐘；(b)20 分鐘；(c)30 分鐘；(d)60 分鐘。

圖中清楚顯示，在 10 分鐘與 20 分鐘的冰浴條件中，即使經過超音波震盪也只生成一般的奈米粒子；而在冰浴時間達到一小時後，則出現尺寸達到數百奈米以上的結構，而較小尺度的奈米粒子則多被高分子所完全包覆。比較 a、b、c、d 四圖底部殘留之高分子恰好為由少而多，與一般認知之隨反應進行高分子濃度下降的情形相反，推

論在生成 Au 奈米粒子後，高分子會逐漸圍繞並吸附於其上的緣故。由此實驗可確知前置的冰浴時間必須至少達到 30 分鐘，推測是由於 20 分鐘以內吸附於奈米粒子上，以及聚集於其周圍的高分子並不足夠，因此即使經超音波震盪仍不足以使高分子預備引導的能力；直到 30 分鐘圍繞於周圍的高分子達到一定濃度，才使該效果出現。

而當冰浴時間達到 60 分鐘時，於圖 37d 中的插入影像顯示了高分子已經完全包覆 Au 奈米粒子，因此可能隔絕 Au 奈米粒子間的直接接觸；而圖 37d 的其他部分已生成過度巨大的 Au 結構，亦可能導致高分子失去引導融合的能力。因此在超音波震盪的引導與融合作用在冰浴時間達到 60 分鐘時完全失去作用。而該插入影像中緻密高分子包覆 Au 奈米粒子，亦側面證實前述文獻中 Pluronic 高分子合成 Au 奈米粒子的機制(見圖 17)。

由上述實驗可知，當冰浴時間延長至 60 分鐘後，超音波震盪並無有效的作用。為了深入探討兩者之間是否有相互關係，故額外設計一對照組進行比較。在未進行震盪而僅有在冰浴中進行還原，並將冰浴時間設定為 60 分鐘，對照與冰浴 60 分鐘再超音波震盪 1 分鐘是否有形貌之改變。

檢視冰浴合成的最終結果(圖 38)可發現，在未震盪之下，60 分鐘的還原時間仍足以使 100 nm 以上尺寸的奈米結構生成，然而並未呈現出環狀構形或球殼形貌，顯示在缺乏震盪的環境之下，高分子未能發揮引導 Au 奈米粒子排列並融合的功能；且大尺寸奈米粒子的生成，可能也不利於引導成環形結構，僅可觀察到枝狀結構的出現，亦即高分子只呈現了作為介面活性劑控制其成長方式，於 Au 奈米粒子表面促使枝狀結構生長。從上述結果可知，雖然塊式高分子具有還原金屬奈米粒子的能力，但是沒有額外的引導將無法使結構產生大幅的變化，而僅生成 Au 的枝狀奈米粒子。

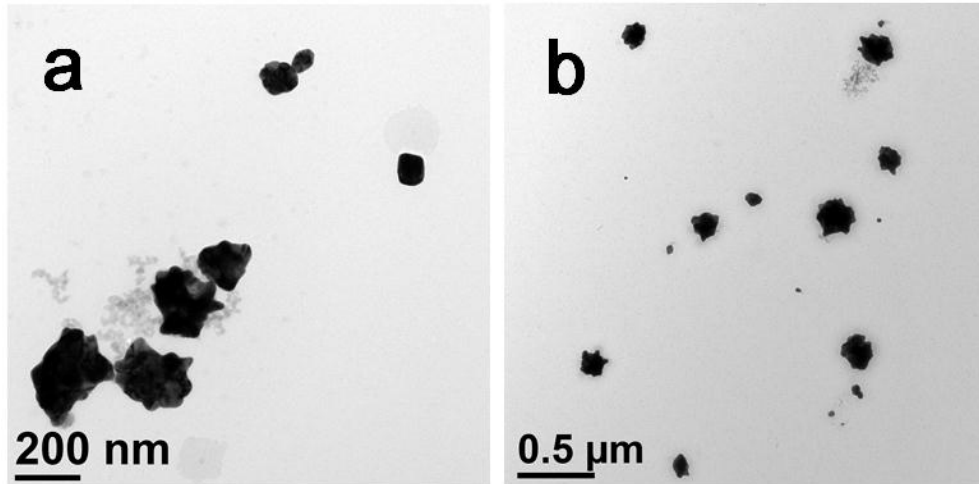


圖 38 : (a、b) 60 分鐘冰浴還原，無震盪生成之 Au 奈米結構。

從前述步驟的探討中，可以發現超音波震盪的步驟除了給予溶液內部動能之外，浸泡在震盪器的常溫水中也會進一步改變反應環境的溫度，文獻中也指出高分子在較高溫度下具有較強的分相、自組裝能力。所以為了釐清環狀形貌的生成是否也來自於溫度變化，抑或是主要來自震盪所給予的額外提供的能量所造成，遂進行實驗確認之。在此實驗中，以 4.5ml 5 wt% P84_(aq) 加入 0.5 ml 0.02 M H₂AuCl_{4(aq)} 之參數製備，樣品在經過冰浴 30 分鐘之後不進行超音波震盪，而是置入另一裝滿室溫去離子水的燒杯，使其溫度回升至室溫，並各自在 1 分鐘、5 分鐘、10 分鐘後分別進行 TEM 試片取樣，其結果如圖 39 所示。

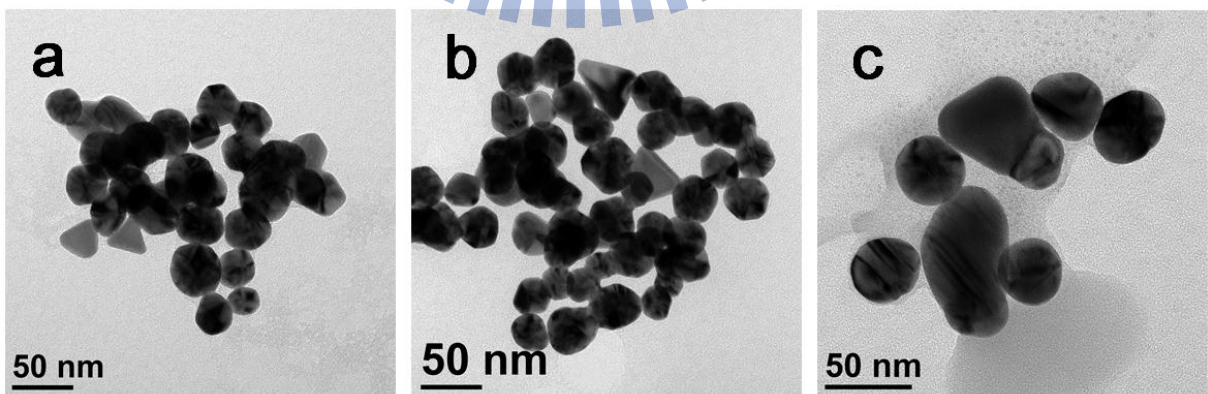
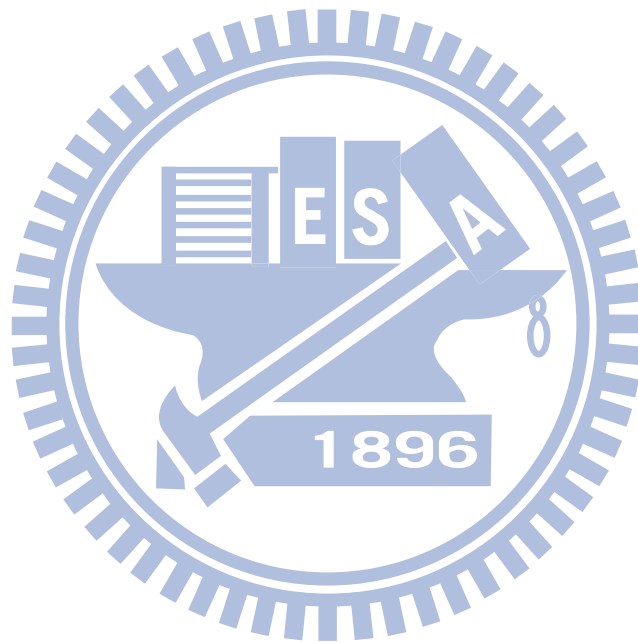


圖 39：無震盪室溫對 Au 奈米結構的影響。(a)1 分鐘；(b)5 分鐘；(c)10 分鐘。

從圖 39a 與圖 39b 觀察中可以發現，1 分鐘與 5 分鐘的樣本並未出現顯著的形貌改變，仍為一般 Au 奈米粒子，這與先前實驗中震盪前的樣本相同(圖 34a-c)。顯示

Au 枝狀奈米環形結構形成的關鍵在於超音波震盪所給予的額外能量。而單只有環境溫度的變化，從冰浴回復至室溫並無法使奈米粒子相互產生融合，亦或使高分子產生引導形貌的作用；同時對 Pluronic P84 進行模擬的文獻中，亦未有環狀形貌之微胞出現 [78]，因此我們可以得知這高分子引導 Au 奈米粒子作環形排列、以及 Au 奈米粒子間融合的這兩種現象，需要瞬間高能量輸入作為反應驅動，應視為一動力學環境之產物。當在室溫下達到 10 分鐘時(圖 39c)，則可以發現有部分 Au 奈米粒子出現局部成長的現象，這是由於在常溫下高分子的活性要比低溫要來的高上許多，其還原力較低溫為佳，故可促使奈米粒子出現較冰浴狀態下顯著的成長。



4.1.5. NaCl 對還原反應之影響

如前所述 P84 高分子具有一定的還原力，在常溫下與 HAuCl_4 混合後會快速的發生還原反應，因此必須控制反應進行的時間，以利限制產物尺寸，並避免在後續的離心過程中前驅物持續被 P84 高分子還原而破壞已形成之結構。由於在文獻中有提到強解離性鹽類會大幅促進自組裝微胞生成[79]，藉之使高分子本身自發形成結構並抑制還原反應的進行，以使之後的離心階段能維持形貌不變，因此選擇最為普遍的 NaCl 作為測試的反應終止劑。

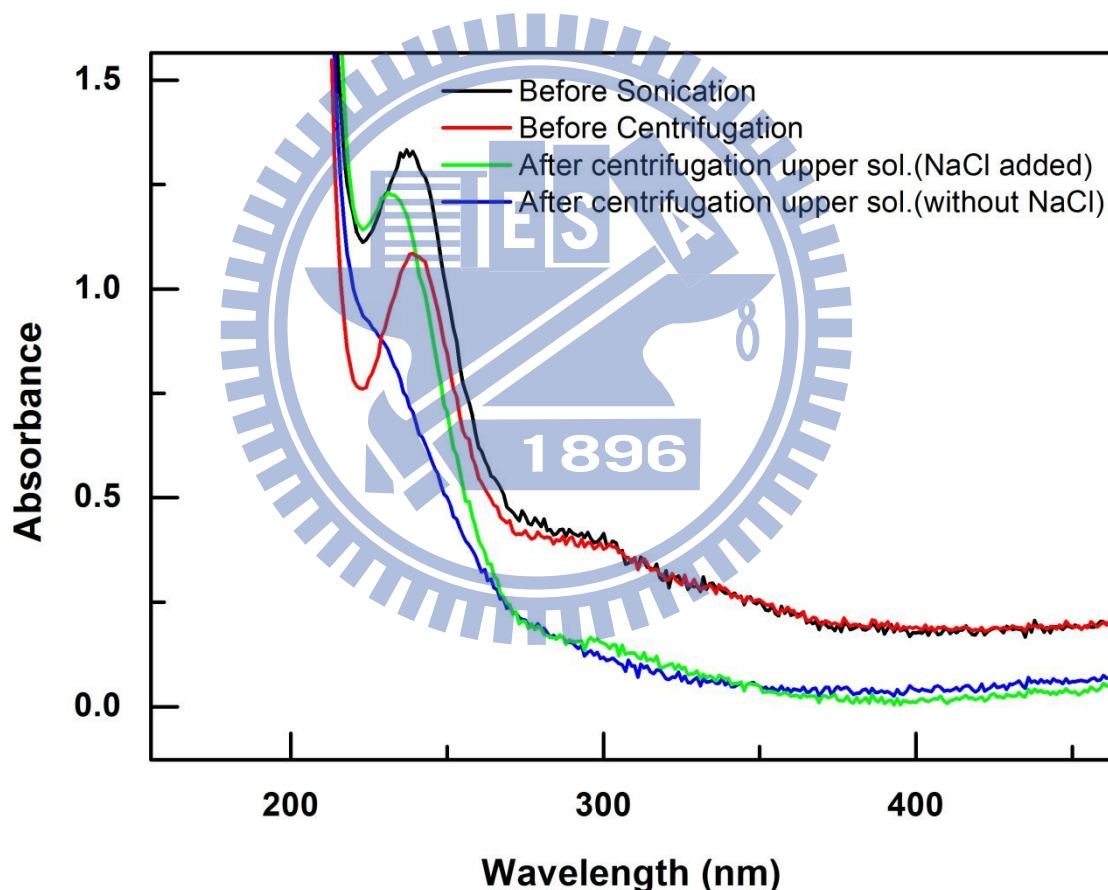


圖 40：NaCl_(aq)作為反應中止劑測試-UV-vis 光譜。

240 nm 為 HAuCl_4 於 UV 波段的特徵吸收波長[17]。在圖 40 中顯示了在經過超音波震盪階段後， HAuCl_4 特徵吸收波長有明顯的下降，故可知 Au 奈米粒子在經過超音波震盪融合成環狀形貌的過程中，仍有 Au 前驅物發生還原。在經過 40 分鐘離心之後，

在沒有加入 NaCl 溶液的樣本的離心後懸浮液中可以發現，其 HAuCl_4 的吸收峰幾乎完全消失；與其相較之下，加入 NaCl 溶液的實驗樣本，其離心後懸浮液仍保有相當顯著的 HAuCl_4 吸收峰。

從以上觀察，可得知 NaCl 中止 HAuCl_4 的還原反應的效果相當的顯著，另外將超音波震盪實驗中的未加鹽與未離心試片(圖 34a-c)和其他加鹽離心後試片(圖 32)的結構均相符，足證明 NaCl 在此製程中可作為反應中止劑，抑制前驅物還原。



4.2. Au 枝狀奈米環形結構形成機制

由前述實驗可知，超音波震盪為此製程最主要步驟，在冰浴階段生成之 Au 奈米粒子，利用超音波震盪促使高分子引導奈米顆粒有序排列並融合成環形結構。同時從固定形貌的環形結構的出現可以推論，震盪過程使高分子引導環形排列得以形成，並使 Au 奈米顆粒附著其上、並彼此融合而生成環形結構。在 HR-TEM 影像中(圖 40)，可以十分容易觀察到自空孔處向外輻射的晶界存在，以及晶界與外表面多接觸於其凹陷處，說明由不同的 Au 結晶依序排列出環狀形貌；另外在內部的空孔處其邊界十分的平滑，推測在融合之餘，為降低表面能而有局部的奧斯華熟化，以及額外的 HAuCl_4 還原於該處而使接合處表面平滑化。

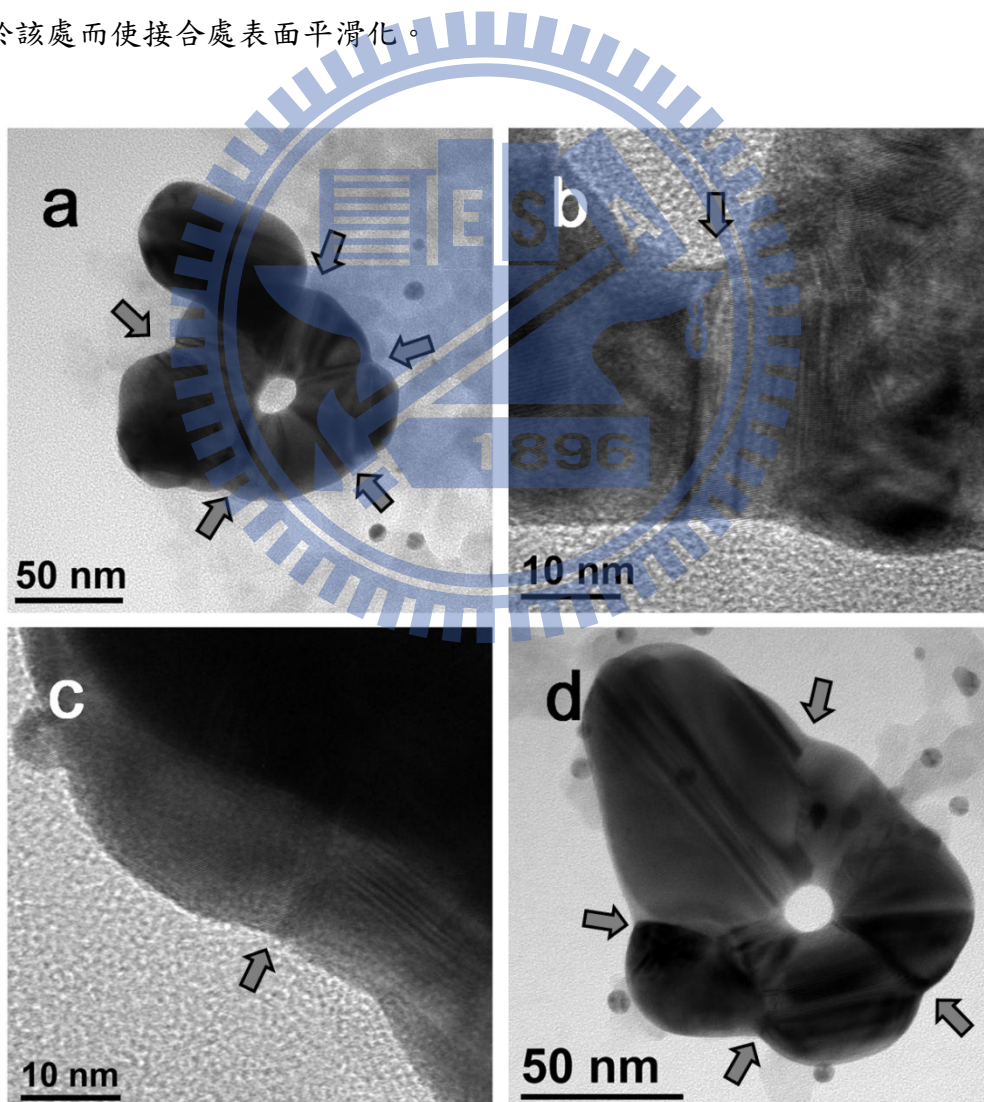


圖 41：Au 枝狀奈米環形結構之 HR-TEM 影像。

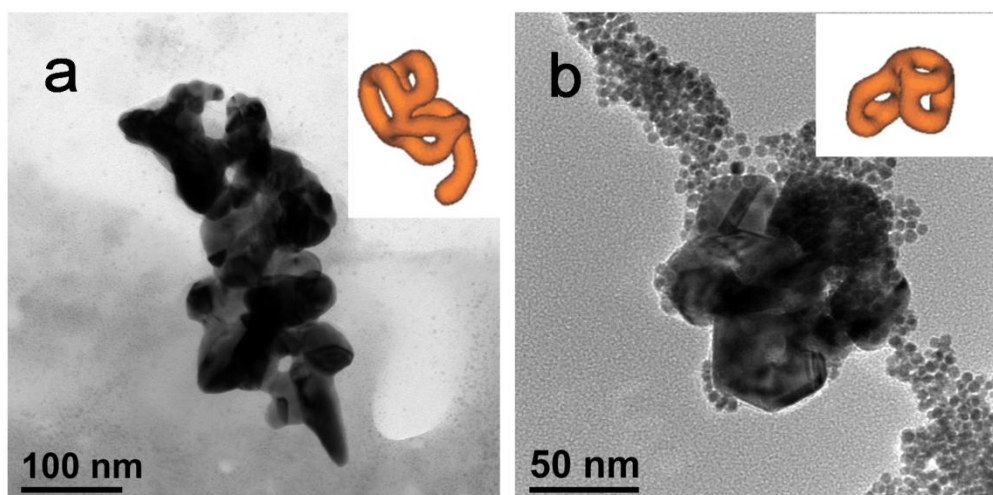


圖 42：Au 多重撓曲結構之 TEM 影像與高分子模擬形貌比較。

除了前列典型的環形結構之外，在不同的可合成環形結構的參數中，亦發現了少數更為複雜的形貌(圖 42)。圖 42a 參數為 P84 濃度：5 wt%；0.02 M HAuCl_4 ；震盪一分鐘；圖 42b 參數為 P84 濃度：10 wt%；0.01 M HAuCl_4 ；震盪兩分鐘。兩者之形貌皆與文獻中以 $\text{P4VP}_{43}\text{-b-PS}_{260}\text{-b-P4VP}_{43}$ 塊式高分子為對象模擬與合成出的微胞形貌十分類似[61]，證實了 P84 高分子於反應過程中的引導作用。

透過上述小節的探討，本論文將假設一可能的形成機制，其過程如圖 43 所示。Au 枝狀奈米環形結構的形成主要可分為六大步驟：

- (a) P84 高分子在冰浴過程中以 PEO 與 PPO 端還原 AuCl_4^- ，形成 Au 奈米粒子
- (b) 還原出來的零價 Au 奈米粒子吸附於 P84 的 PPO 端。
- (c) 隨著冰浴的進行，高分子逐漸聚集於 Au 奈米粒子周圍。
- (d) 超音波震盪促使周圍的高分子出現如錯誤! 找不到參照來源。中的環形排列行為，附著於 PPO 端的 Au 奈米粒子受到引導而隨之排列，在超音波震盪下相接觸的奈米粒子互相融合，而較高的 AuCl_4^- 濃度會促進此融合作用，因而較易形成 Au 的環形結構。
- (e) 受高分子引導而持續增大的 Au 奈米結構，其兩端最終相接觸並融合，形成 Au 環形結構。
- (f) 生成 Au 奈米環形結構之後，包覆於其上的高分子繼續於表面還原出零價 Au，高

分子發揮其介面活性劑特性而使其成長出現枝狀結構，形成 Au 枝狀奈米環。

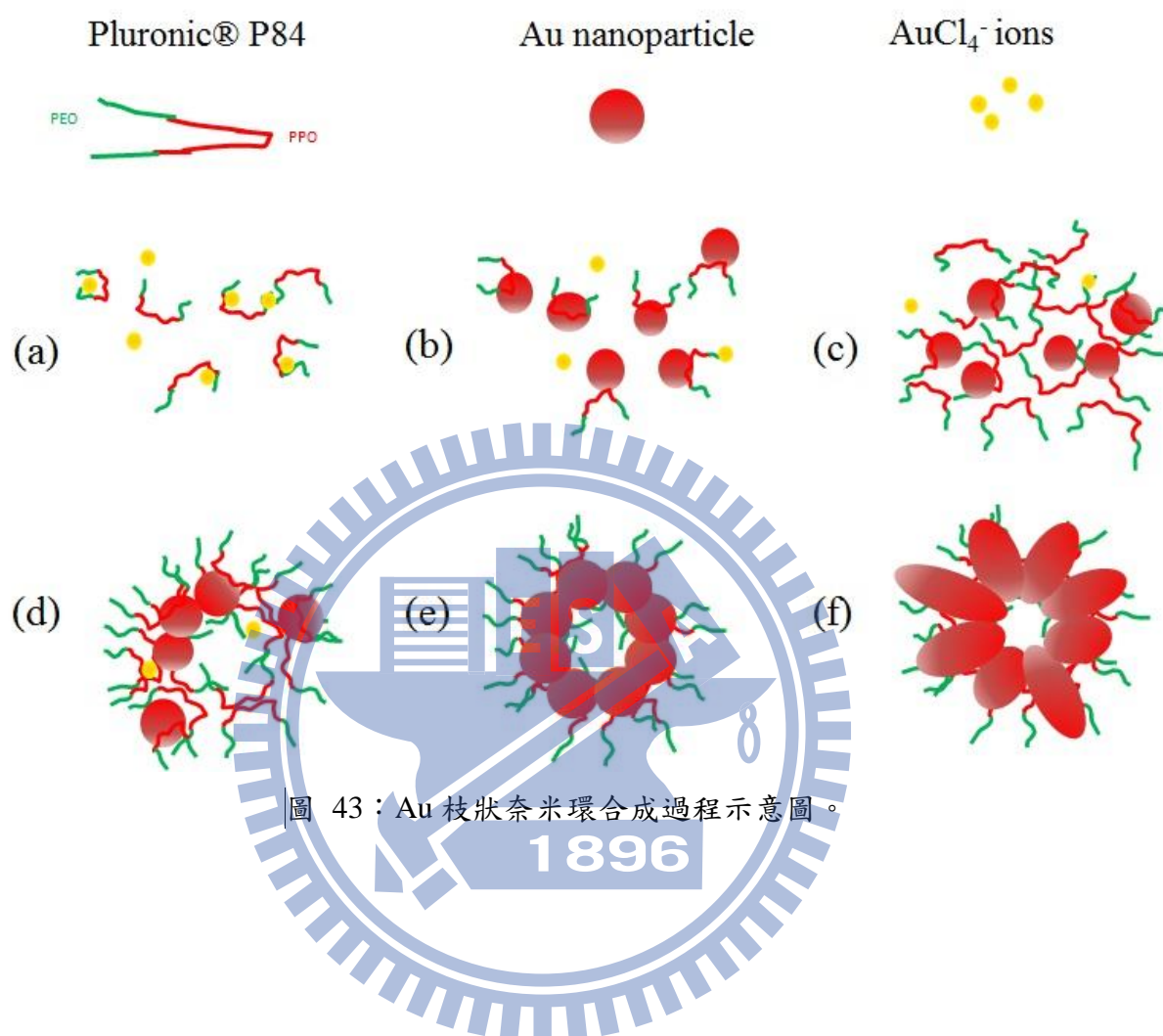


圖 43：Au 枝狀奈米環合成過程示意圖。

4.3. Au 枝狀奈米環形結構的孔雀石綠拉曼光譜感測

由文獻中我們得知奈米環形結構可具有高表面積以及良好的 SERS 潛力[45b]，特別是於環孔內大面積的均勻增強以及還壁上下兩端顯著的電場增強程度[45a]；而枝狀奈米結構於其尖端則具有更突出的電場增強能力[70]。本實驗嘗試利用此兩種特性，以孔雀石綠草酸鹽溶液(Malachite Green Oxalate, MGO)做為感測樣本，測試其 SERS 感測能力。實驗亦同時進行 Au 奈米粒子感測 MGO 作為對照。

拉曼散射光譜的積分時間為 10 秒，重複進行 2 個 Cycle。MGO 的拉曼光譜特徵峰坐落於在 1173、1378 與 1618 cm^{-1} [80]。

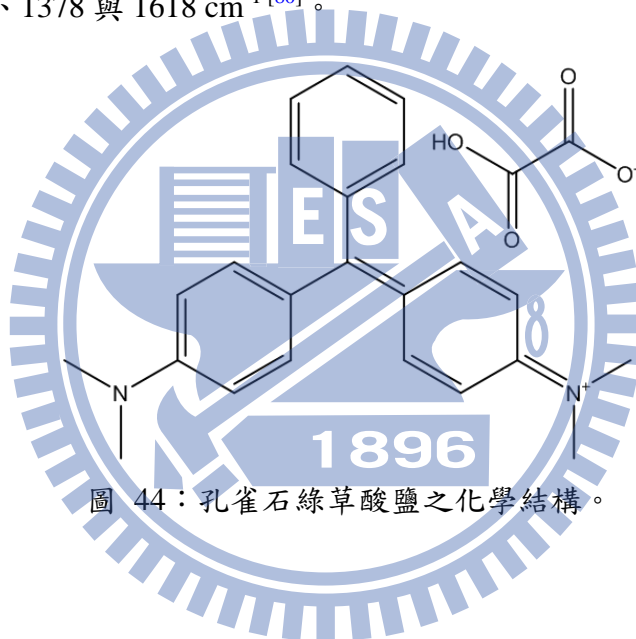


圖 44：孔雀石綠草酸鹽之化學結構。

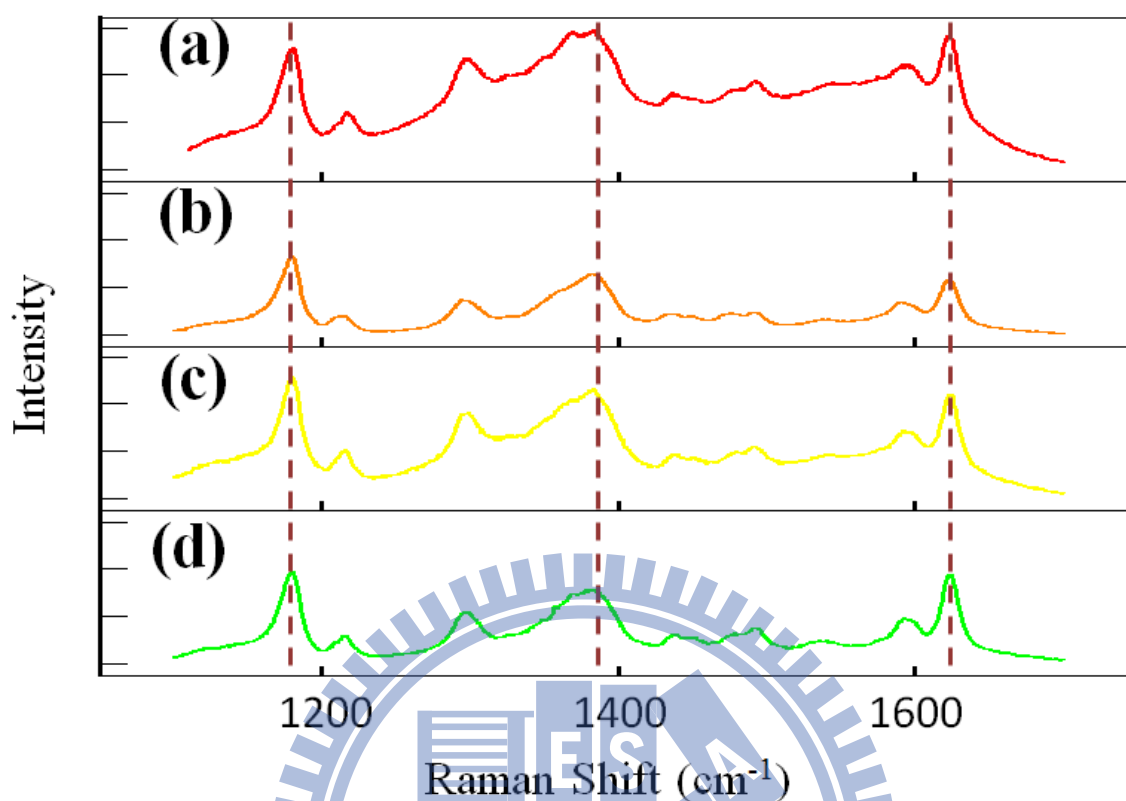


圖 45：Au 枝狀奈米環形結構與孔雀石綠 SERS 感測。Y 軸一個刻度為 4000 counts。
 (a) Au 枝狀奈米環形結構混合 10^{-5} M MGGO；(b) Au 奈米粒子混合 10^{-5} M MGGO；(c) Au
 枝狀奈米環形結構混合 10^{-6} M、(d) 10^{-7} M MGGO。

在圖中可觀察到同樣混合 10^{-5} M MGGO 的條件下，Au 枝狀奈米環形結構之拉曼散射強度(圖 45a)與 Au 奈米粒子之散射強度(圖 45b)有著約 4000-6000 counts 的顯著落差。而在 10^{-6} M(圖 45c)與 10^{-7} M(圖 45d)均仍可觀察到明顯的拉曼散射波峰，其強度相較於 10^{-5} M 大約下滑了 2000-6000 counts。

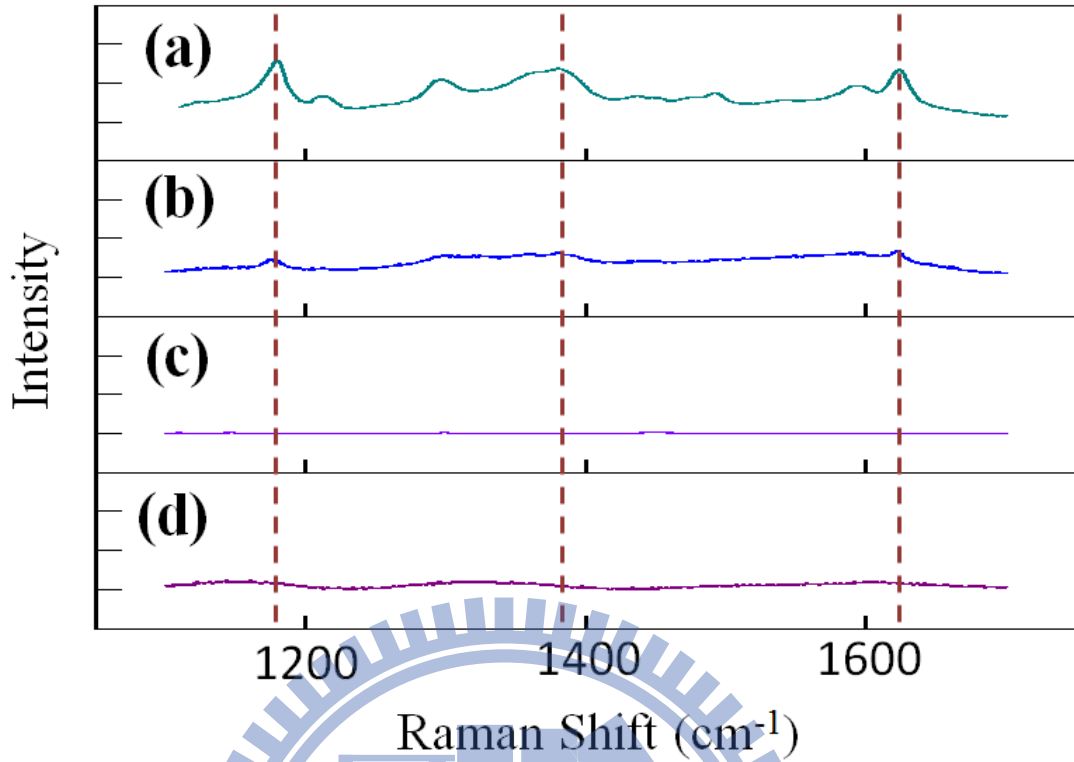


圖 46：Au 枝狀奈米環形結構與孔雀石綠 SERS 感測。Y 軸單一刻度為 2000 counts。

之後持續降低受測 MGO 濃度，在 10^{-8} M(圖 46a)、 10^{-9} M(圖 46b)中均還能得到可辨識之拉曼訊號，直到 10^{-10} M 才無法偵測。相較之下樣品(圖 46c)與 10^{-5} M 純 MGO 之原始拉曼訊號(d)兩者均十分微弱，於相同條件下無法見到有實際意義的波峰出現。

MGO 的主要散射波峰中， 1618 cm^{-1} 為其中苯胺鍵結(圖 44)的散射波長，因此適合作為 MGO 的特徵標記。下圖中我們取該散射峰強度製作與 MGO 濃度的關係圖，如圖 47 所示。

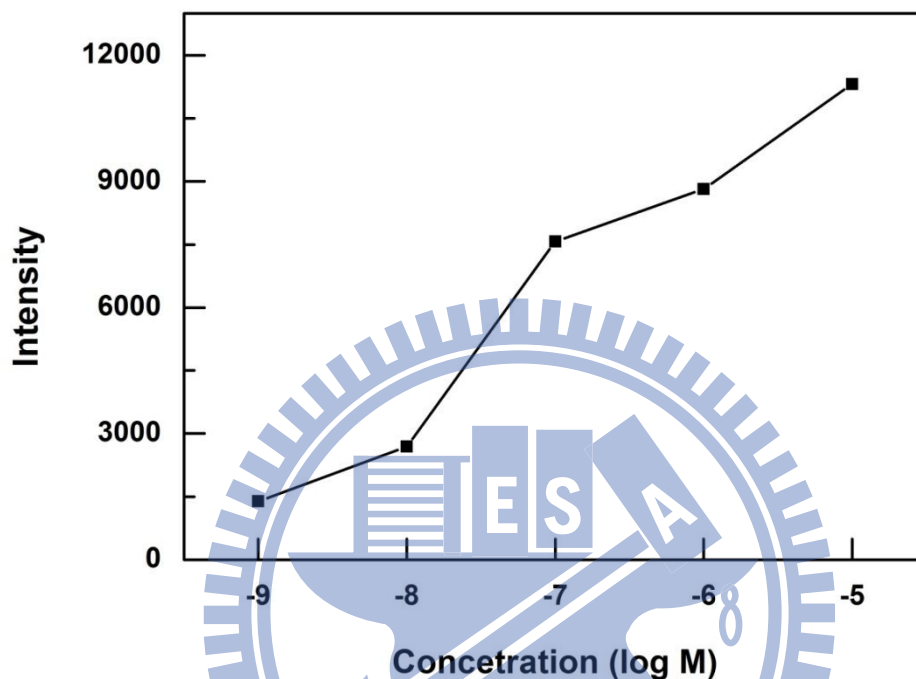


圖 47： 1618 cm^{-1} 處之拉曼散射強度與孔雀石綠濃度關係圖。

由上圖中散射強度與待測 MGO 濃度之比較，可觀察到散射強度與濃度的常用對數大略呈 S 形關係下降，直到 10^{-9} M 才無法得到該特徵波長。 10^{-9} M 乘上 MGO 之分子量 463.5 換算為重量比例約為 0.5 ppb，與加拿大食品檢驗局的標準相當[81]，低於歐盟標準(2 ppb)[82]，僅比液相色譜-質譜儀(Liquid chromatography – mass spectrometry)的最低檢測值 0.25 ppb 稍高[82]，充分展現 Au 環形結構未來用於生物、醫學感測的傑出潛力。

五、結論

本論文嘗試以超音波震盪高分子引導 Au 枝狀奈米環形結構的合成，並檢驗其光學性質，與進行孔雀石綠草酸鹽的 SERS 光譜檢測，獲致可觀的成果。在合成方面，實驗中先以冰浴避免劇烈還原，合成出小尺寸 Au 奈米粒子，隨後以超音波震盪促使 Au 奈米粒子受高分子引導排列及彼此融合，成功製作出呈現環狀形貌的 Au 奈米結構，最後延長超音波震盪時間使表面枝狀結構出現，合成 Au 的枝狀奈米環形結構。之後並以一系列實驗確證超音波震盪、前驅物及高分子濃度以及各式實驗參數對 Au 環形奈米結構製程的影響。

同時我們也預期 Au 枝狀奈米環形結構可兼具枝狀與環形結構所擁有的 SERS 特性，並以之作為載台混合 MGO 進行拉曼光譜檢測，證實其具有較 Au 奈米粒子顯著的拉曼增強效應，且最低的偵測度與已知有效的檢測法相當。因此可預期未來利用 SERS 作為檢測待測分子的拉曼散射載台，具有相當可觀的潛力。

此一製備方法合成的 Au 枝狀奈米環，其中僅有使用到去離子水、 HAuCl_4 、 NaCl 以及 P84 高分子等原料藥品，均為可輕易清洗的易容於水性物質，且除了 HAuCl_4 均無生物毒性；製備過程中僅需要冰浴、攪拌、超音波震盪、離心分離四種物理加工，相較於文獻報導過之蝕刻法、加凡尼取代法、高分子基板法有著製程簡單、低成本、低殘留毒性的顯著優勢，從而使長期停留在實驗室中 Au 奈米環形結構有了實際應用的可能，而 Au 枝狀奈米結構也展示了其未來極大的應用發展性。

附錄

Pluronic P84 於不同溫度之微胞尺寸測量

DLS Analysis of Pluronic P84 (R : nm)					
Concentration/temperature	16°C	23°C	29°C	33°C	42°C
5 wt%	87.9	11.8	7.15	5.15	4.03
10 wt%	168.5	12.8	6.2	4.5	3.5

表 1：Pluronic P84 高分子於不同溫度下測量的微胞尺寸。

低於 16°C 時由於測量之管壁將產生霧氣與水珠附著，使入射雷射光出現偏差，而導致測量結果失之準確，因此在更低溫的微胞資料無法獲得。但亦可藉此觀察出其趨勢，即溫度愈低，微胞尺寸會增加的愈多，在整體濃度不變下，可推測應是其微胞組成愈趨鬆散的緣故。

Au 枝狀奈米環形結構之 UV - vis 光譜

為觀察合成出的 Au 枝狀奈米環形結構是否有出現不同的 UV-vis 吸收光譜，此處以濃度實驗中的 0.01 M $\text{HAuCl}_4(\text{aq})$ 加上 5 wt% $\text{P84}(\text{aq})$ 、0.01 M $\text{HAuCl}_4(\text{aq})$ 加上 10 wt% $\text{P84}(\text{aq})$ (以上兩者合成結果為 50 nm 奈米粒子)；0.02 M $\text{HAuCl}_4(\text{aq})$ 加上 10 wt% $\text{P84}(\text{aq})$ 與 0.02 M $\text{HAuCl}_4(\text{aq})$ 加上 5 wt% $\text{P84}(\text{aq})$ (後兩者合成枝狀奈米環，形貌見圖 32)，四組實驗樣品進行 UV-vis 光譜測試。

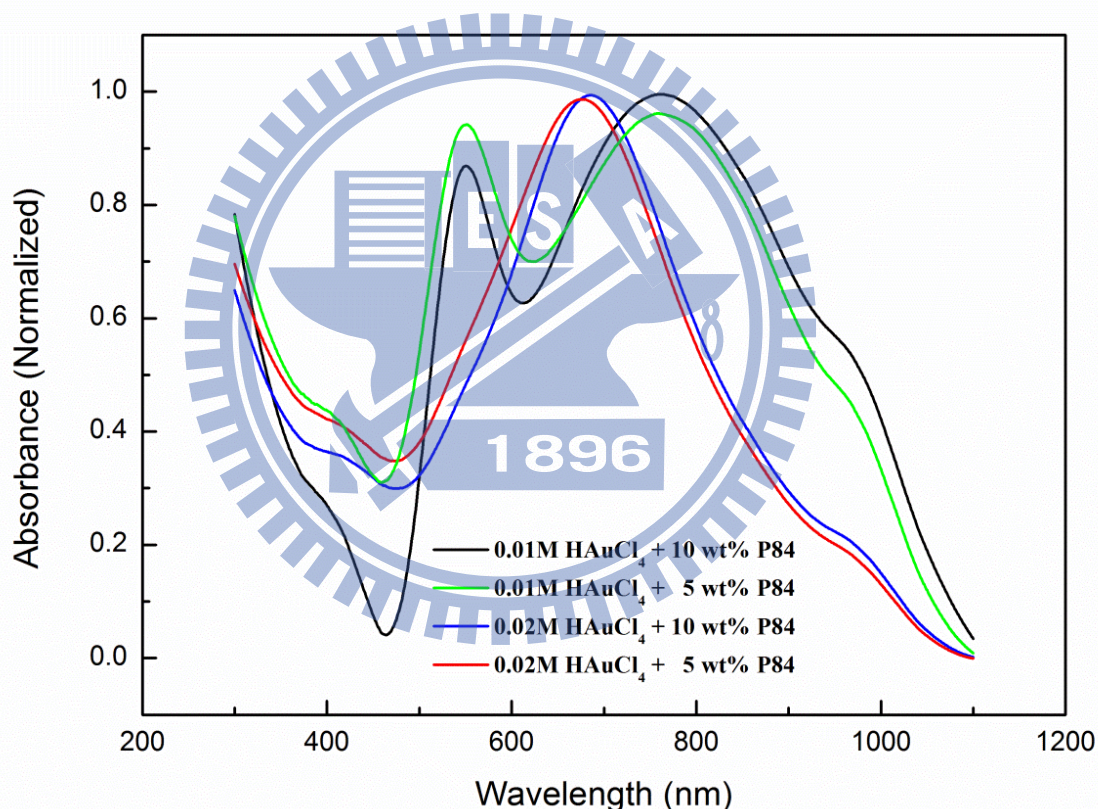


圖 48：Au 枝狀奈米環形結構之 UV-vis 光譜。

從 UV-vis 光譜(圖 46)中可清楚看到，僅出現 Au 奈米粒子的實驗樣品(Black & Green)，由於其尺寸增加，而出現典型具有 Au 奈米粒子特性位置的 550 nm，以及表現尺寸效應的 784 nm 兩個吸收峰；而兩個合成出 Au 枝狀奈米環形結構的實驗樣本(Blue & Red)，其特徵吸收波長自 Au 奈米粒子位於 550 nm 綠光波段的特徵峰波長，

位移至 668 nm(5 wt% + 0.02 M H_{AuCl₄})與 682 nm(10 wt% + 0.02 M H_{AuCl₄})紅光區位的特徵峰波長，位移的現象非常明顯。顯示了 Au 枝狀奈米環形結構的形狀效應造成了此一影響。



参考文献

1. H. Weller, Quantized Semiconductor Particles : A Novel State of Matter for Materials Science, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 88-95.
2. V. Maheshwari; J. Kane and R. F. Saraf, Self-Assembly of a Micrometers-Long One-Dimensional Network of Cemented Au Nanoparticles, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 284-287.
3. X. T. U. Jeong, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, Superparamagnetic Colloids - Controlled Synthesis And Niche Application.pdf, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 33-60.
4. G. Markovich; C. P. Collier; S. E. Henrichs, et al., Architectonic Quantum Dot Solids, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 415-423.
5. S. K. Ghosh and T. Pal, Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles : From Theory to Applications, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4797-4862.
6. M. Rycenga; Z. Wang; E. Gordon, et al., Probing the photothermal effect of gold-based nanocages with surface-enhanced Raman scattering (SERS), *Angew Chem Int Ed Engl*, **2009**, *48*, 9924-9927.
7. M. A. El-Sayed, Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 257-264.
8. M. Valden; X. Lai and D. W. Goodman, Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties, *Science*, **1998**, *281*, 1647-1650.
9. A. Zecchina; E. Groppo and S. Bordiga, Selective catalysis and nanoscience: an inseparable pair, *Chemistry*, **2007**, *13*, 2440-2460.
10. L. M. Falicov and G. A. Somorjai, Correlation between catalytic activity and bonding and coordination number of atoms and molecules on transition metal surfaces : Theory and experimental evidence.pdf, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1985**, *82*, 2207-2211.
11. J. Zhang; L. Wang; D. Pan, et al., Visual cocaine detection with gold nanoparticles and rationally engineered aptamer structures, *Small*, **2008**, *4*, 1196-1200.
12. N. Bhattacharya and B. Das, Simulation of the Plasma Gas Condensation Based Synthesis and Extinction Spectra of Gold Nanoparticles, **2011**, 55-64.

13. T. Prasad Yadav; R. Manohar Yadav and D. Pratap Singh, Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites, *Nanoscience and Nanotechnology*, **2012**, 2, 22-48.
14. A. M. Morales, A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires, *Science*, **1998**, 279, 208-211.
15. M. Brust; M. Walker; D. Bethell, et al., Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1994**, 801-802.
16. (a) G. FRENS, Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions, *Nat. Phys. Sci.*, **1973**, 241, 20-22; (b) M. Mandal; S. K. Ghosh; S. Kundu, et al., UV Photoactivation for Size and Shape Controlled Synthesis and Coalescence of Gold Nanoparticles in Micelles, *Langmuir*, **2002**, 18, 7792-7797.
17. P. Alexandridis, Gold Nanoparticle Synthesis, Morphology Control, and Stabilization Facilitated by Functional Polymers, *Chem. Eng. Technol.*, **2010**, 34, 15-28.
18. X. Sun; X. Jiang; S. Dong, et al., One-Step Synthesis and Size Control of Dendrimer-Protected Gold Nanoparticles: A Heat-Treatment-Based Strategy, *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, 24, 1024-1028.
19. R. A. Caruso; M. Ashokkumar and F. Grieser, Sonochemical Formation of Gold Sols, *Langmuir*, **2002**, 18, 7831-7836.
20. C.-X. Kan; J.-J. Zhu and X.-G. Zhu, Silver nanostructures with well-controlled shapes synthesis, characterization growth mechanism and growth mechanisms, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, 41, 155304-155309.
21. X. Lu; M. Rycenga; S. E. Skrabalak, et al., Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2009**, 60, 167-192.
22. V. Germain; J. Li; D. Inger, et al., Stacking Faults in Formation of Silver Nanodisks, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 8717-8720.
23. A. Tao; P. Sinsersuksakul and P. Yang, Polyhedral Silver Nanocrystals with Distinct Scattering Signatures, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 4713-4717.
24. K. Sohn; F. Kim; K. C. Pradel, et al., Construction of Evolutionary Tree for Morphological Engineering of Nanoparticles, *ACS nano*, **2009**, 3, 2191-2198.

25. N. Zhao; Y. Wei; N. Sun, et al., Controlled Synthesis of Gold Nanobelts and Nanocombs in Aqueous Mixed Surfactant Solutions, *Langmuir*, **2008**, *24*, 991-998.
26. F. Kim; S. Connor; H. Song, et al., Platonic gold nanocrystals, *Angew Chem Int Ed Engl*, **2004**, *43*, 3673-3677.
27. C. J. Murphy and N. R. Jana, Controlling the Aspect Ratio of Inorganic Nanorods and Nanowires, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 80-82.
28. C. G. Khoury and T. Vo-Dinh, Gold Nanostars For Surface-Enhanced Raman Scattering Synthesis, Characterization and Optimization, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 18849-18859.
29. B. K. Jena and C. R. Raj, Synthesis of Flower-like Gold Nanoparticles and Their Electrocatalytic activity towards the Oxidation of Methanol and the Reduction of Oxygen, *Langmuir*, **2007**, *23*, 4064-4670.
30. Y. Xia; Y. Xiong; B. Lim, et al., Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?, *Angew Chem Int Ed Engl*, **2009**, *48*, 60-103.
31. E. A. Neppiras, Acoustic cavitation, *Physics Reports*, **1980**, *61*, 159-251.
32. K. S. Suslick; D. A. Hammerton and R. E. Cline, Sonochemical hot spot, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 5641-5642.
33. D. Radziuk; D. Shchukin and H. Möhwald, Sonochemical Design of Engineered Gold-Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 2462-2468.
34. K. Okitsu; Y. Mizukoshi; H. Bandow, et al., Synthesis of Palladium Nanoparticles with Interstitial Carbon by Sonochemical Reduction of Tetrachloropalladate(II) in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 5470-5472.
35. C. Li; W. Cai; J. H. Yue Li, et al., Ultrasonically Induced Au Nanoprisms and Their Size Manipulation Based on Aging, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 1546-1552.
36. C.-J. Huang; P.-H. Chiu; Y.-H. Wang, et al., Preparation and characterization of gold nanodumbbell, *Nanotechnology*, **2006**, *17*, 5355-5362.
37. K. Okitsu; A. Yue; S. Tanabe, et al., Formation of Colloidal Gold Nanoparticles in an Ultrasonic Field : Control of Rate of Gold(III) Reduction and Size of Formed Gold Particles, *Langmuir*, **2001**, *17*, 7717-7720.
38. L.-P. Jiang; S. Xu; J.-M. Zhu, et al., Ultrasonic-Assisted Synthesis of Monodisperse

Single-Crystalline Silver Nanoplates and Gold Nanorings, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 5877-5883.

39. W. Shi; Y. Sahoo; M. T. Swihart, et al., Gold Nanoshells on Polystyrene Cores for Control of Surface Plasmon Resonance, *Langmuir*, **2005**, *21*, 1610-1617.

40. L. M. Liz-Marzán; M. Giersig and P. Mulvaney, Synthesis of Nanosized Gold–Silica Core–Shell Particles, *Langmuir*, **1996**, *12*, 4329-4335.

41. Y. Sun; B. Mayers and Y. Xia, Metal Nanostructures with hollow interiors, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 641-646.

42. Y. Ma; L. Qi; J. Ma, et al., Facile Synthesis of Hollow ZnS Nanospheres in Block Copolymer Solutions, *Langmuir*, **2003**, *19*, 4040-4042.

43. (a) P. V. Dorpe and J. Ye, Semishells – Versatile Plasmonic Nanoparticles, *ACS nano*, **2011**, *5*, 6774-6778; (b) J. Liu; A. I. Maarof; L. Wiczorek, et al., Fabrication of hollow metal nanocaps and their red-shifted optical absorption spectra, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 1276-1281.

44. E. M. Larsson; J. Alegret; M. Käll, et al., Sensing Characteristics of NIR L-SPR in Gold Nanorings for application as Ultrasensitive Biosensors, *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 1256-1263.

45. (a) P. H. J. Aizpurua; D. S. Sutherland; M. Käll, et al., Optical Properties of Gold Nanorings, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *90*; (b) M. G. Banaee and K. B. Crozier, Gold nanorings as substrates for surface-enhanced Raman scattering, *Opt. Lett.*, **2010**, *35*, 760-762.

46. J. Ye; J. A. Hutchison; H. Uji-i, et al., Excitation wavelength dependent surface enhanced Raman scattering of 4-aminothiophenol on gold nanorings, *Nanoscale*, **2012**, *4*, 1606-1611.

47. L. Wang; F. Montagne; P. Hoffmann, et al., Gold nanoring arrays from responsive block copolymer templates, *Chem Commun (Camb)*, **2009**, 3798-3800.

48. L. Leibler, Theory of Microphase Separation in Block Copolymers, *Macromolecular*, **1980**, *13*, 1602-1617.

49. T. Sakai and P. Alexandridis, Single-Step Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles in Aqueous Pluronic Block Copolymer Solutions at Ambient Temperature, *Langmuir*, **2004**, *20*, 8426-8430.

50. P. Alexandridis and M. Tsianou, Block copolymer-directed metal nanoparticle morphogenesis and organization, *Eur. Polym. J.*, **2011**, *47*, 569-583.
51. T. Sakai and P. Alexandridis, Ag and Au Monometallic and Bimetallic Colloids - Morphogenesis in Amphiphilic Block Copolymer Solutions, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 2577-2583.
52. C. X. Zhang; J. Zhang; B. Han, et al., Synthesis of icosahedral gold particles by a simple and mild route, *Green Chem.*, **2008**, *10*, 1094-1098.
53. W.-K. Lee; S.-H. Cha; K.-H. Kim, et al., Shape-controlled synthesis of gold icosahedra and nanoplates using pluronic P123 block copolymer and sodium chloride, *Journal of Solid State Chemistry*, **2009**, *182*, 3243-3248.
54. L. Wang and Y. Yamauchi, Block copolymer mediated synthesis of dendritic platinum nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 9152-9153.
55. B. C. Clover. Micelle aggregation formation in amphiphilic block copolymer solutions. University of Maryland, 2010.
56. K. Mortensen and J. S. Pedersen, Structural study on the micelle formation of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer in aqueous solution, *Macromolecular*, **1993**, *26*, 805-812.
57. J.-F. Gohy, Block Copolymer Micelles, **2005**, *190*, 65-136.
58. J. Zhu; Y. Liao and W. Jiang, Ring-shaped morphology of crew-cut aggregates from ABA amphiphilic triblock copolymer in a dilute solution, *Langmuir*, **2004**, *20*, 3809-3812.
59. H. Du; J. Zhu and W. Jiang, Study of Controllable Aggregation Morphology of ABA Amphiphilic Triblock Copolymer in Dilute Solution by Changing the Solvent Property, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 1938-1945.
60. M. J. Blandamer; P. M. Cullis; L. G. Soldi, et al., Thermodynamics of Micellar Systems : Comparison of mass action and phase equilibrium models for the calculation of standard Gibbs energies of micelle formation, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *58*, 171-209.
61. Y. Jiang; J. Zhu; W. Jiang, et al., Cornucopian Cylindrical Aggregate Morphologies from Self-Assembly of Amphiphilic Triblock Copolymer in Selective Media, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 21549-21555.

62. V. Abetz and P. F. W. Simon, Phase Behaviour and Morphologies of Block Copolymers, **2005**, *189*, 125-212.
63. R. Pratibha; K. Park; I. I. Smalyukh, et al., Tunable optical metamaterial based on liquid crystal-gold nanosphere composite, *Opt. Express*, **2009**, *17*, 19459-19469.
64. T. Sakai and 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*, **2005**, *109*, 7766-7777.
65. K. S. Suslick, Application of ultrasound to materials chemistry, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1999**, *29*, 295-326.
66. Z. Zhong; F. Chen; A. S. Subramanian, et al., Assembly of Au colloids into linear and spherical aggregates and effect of ultrasound irradiation on structure, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 489.
67. D. Radziuk; D. Grigoriev; W. Zhang, et al., Ultrasound-Assisted Fusion of Preformed Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 1835-1843.
68. Y. Xia and N. J. Halas, Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures, *MRS Bull.*, **2005**, *30*, 338-348.
69. B. J. Wiley; S. H. Im; Z.-Y. Li, et al., Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through shape-controlled synthesis, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 15666-15675.
70. E. Hao; R. C. Bailey; G. C. Schatz, et al., Synthesis and Optical Properties of "Branched Gold" Nanocrystals, *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 327-330.
71. P. C. L. a. D. Meisel, Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 3391-3395.
72. K. Kneipp; M. Moskovits and H. Kneipp, Surface-enhanced Raman Scattering: Physics And Applications. Springer, 2006; pp. 1-18.
73. D. Liu; W. Chen; K. Sun, et al., Resettable, multi-readout logic gates based on controllably reversible aggregation of gold nanoparticles, *Angew Chem Int Ed Engl*, **2011**, *50*, 4103-4107.
74. (a) K. Ai; Y. Liu and 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., **2009**, *131*, 9496-9497; (b) C. Han and H. Li, Visual detection of melamine in infant formula at 0.1 ppm level based on silver nanoparticles, *The Analyst*, **2010**, *135*, 583-588.

75. J. Xie; Q. Zhang; J. Y. Lee, et al., The Synthesis of SERS-Active Gold Nanoflower Tags for In Vivo Applications, *ACS nano*, **2008**, *2*, 2473-2480.

76. D. A. Stuart; C. R. Yonzon; X. Zhang, et al., Glucose Sensing Using Near-Infrared Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, 4013-4019.

77. C. J. Orendorff; L. Gearheart; N. R. Jana, et al., Aspect ratio dependence on surface enhanced Raman scattering using silver and gold nanorod substrates, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 165-170.

78. S. Yang; S. Yuan; X. Zhang, et al., Phase Behavior of Tri-Block Copolymers in Solution: Mesoscopic Simulation Study, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*, **2008**, *322*, 87-96.

79. (a) N. J. Jain; V. K. Aswal; P. S. Goyal, et al., Salt induced micellization and micelle structures of PEO-PPO-PEO block copolymers in aqueous solution, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*, **1999**, *173*, 85-94; (b) V. K. Aswal; P. S. Goyal; J. Kohlbrecher, et al., SANS study of salt induced micellization in PEO-PPO-PEO block copolymers, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *349*, 458-462.

80. (a) S. Boca; D. Rugina; A. Pinteau, et al., Flower-shaped gold nanoparticles: synthesis, characterization and their application as SERS-active tags inside living cells, *Nanotechnology*, **2011**, *22*, 055702; (b) C. H. Tsai; J. D. Lin and C. H. Lin, Optimization of the separation of malachite green in water by capillary electrophoresis Raman spectroscopy (CE-RS) based on the stacking and sweeping modes, *Talanta*, **2007**, *72*, 368-372; (c) H. Liang; Z. Li; W. Wang, et al., Highly Surface-roughened "Flower-like" Silver Nanoparticles for Extremely Sensitive Substrates of Surface-enhanced Raman Scattering, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 4614-4618.

81. Canadian Food Inspection Agency : Malachite Green - Questions and Answers. <http://www.inspection.gc.ca/food/consumer-centre/food-safety-tips/specific-products-and-ri/sks/malachite-green/eng/1332268890141/1332268947157>.

82. W. C. Andersen; S. B. Turnipseed and J. E. Roybal, Quantitative and Confirmatory Analyses of Malachite Green and Leucomalachite Green Residues in Fish and Shrimp, *Laboratory Information Bulletin*, **2006**, 4363.