

金奈米啞鈴的製作與特性之研究

王永和^{1*}、黃建榮²、邱品翔³

¹國立成功大學電機工程學系/微電子所、²國立高雄大學應物系、³國立成功大學光電所
yhw@eembox.ee.ncku.edu.tw

Nanotechnology, 17, 5355 (October, 2006)

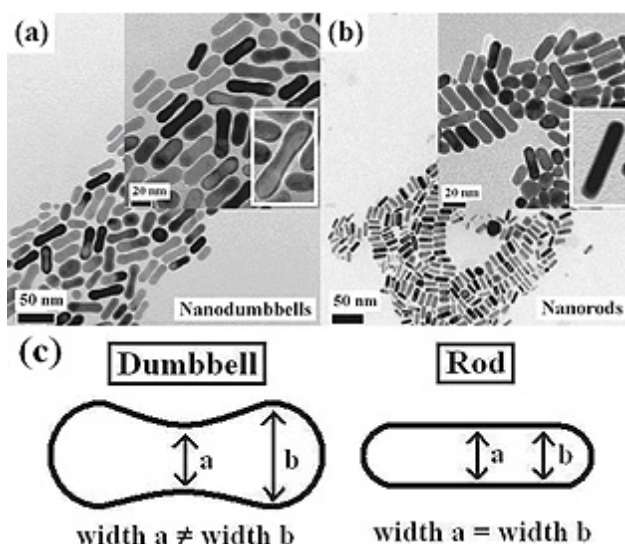
金

奈米粒子(gold nanoparticles)廣泛與密集的被研究在生物學、非線性光學開關、表面修飾為了增強表面拉曼散射、免疫分析標籤、光學對比劑、觸媒催化，這些物理、光學與化學的特性是強烈的取決在粒子的尺寸與形狀，金奈米粒子是非常容易反應在奈米尺寸的範圍。在許多先前的研究，金奈米粒子大部分是球型的形貌。然而非球型的金奈米粒子將會有所不同，可能有更多的研究興趣、特性與應用。近年來，金奈米粒子擁有各種不同的形狀已經被研究，例如：奈米環狀(nanorings)、奈米碟狀(nanoplates)、奈米樹枝狀(dendrimer-like)、奈米立方體(nanocubes)、狗棒(dog-bones)與奈米棱柱(nanoprisms)。因此，發展金奈米粒子能有效控制形狀與新穎的結構是個非常重要的課題。

電化學技術(Electrochemical techniques)是必要的對於許多奈米材料的製作與處理，例如：多孔層製作、超薄薄膜的形成和材料擁有奈米尺寸結構變化與組成。在電化學方法中使用四烷基氫鹽類如同界面活性劑去合成貴金屬已經被廣泛的研究，從最早1994年的Reetz學者開始研究。最近，利用電化學方法已經能夠去製作高均勻性的金奈米棒(gold nanorods)，透過形狀誘發的雙界面活性劑(cosurfactant)的技術。對於這些金奈米棒的成長，可以適當的想成是一個模板(template)的方法，藉由動力的界面活性劑去形成微胞(micelle)系統而當成模板，此外添加少量的有機溶劑到界面活性劑溶液中，更是有助於類似棒狀微胞的形成。因此，界面活性劑伴隨著有機溶劑添加在電化學的反應中是非常關鍵，對於得到奈米粒子的適當形貌的控制。在這篇文章我們將首度介紹電化學方法製作金奈米啞鈴(gold nanodumbbells)，利用電解作用(electrolysis)的同時，添加有機溶劑丙酮(acetone)到界面活性劑溶液中，我們將報導金奈米啞鈴的結構形貌特性，而且對於金奈米啞鈴的形成機制也將提出與討論。

圖一顯示出以電化學方法並添加有機溶劑丙酮到界面活性劑溶液中，去製作金奈米啞鈴的穿透式電子顯微鏡的影像，觀察到金奈米啞鈴外觀上在兩邊頭尾是比較寬的，而在中間腰部是比較窄的如圖一(a)的內部圖片所示。圖一(b)未添加有機溶劑丙酮到界面活性劑溶液中製作金奈米棒的穿透式電子顯微鏡的影像，圖一(c)是金奈米棒與奈米啞鈴的外觀比較的示意圖，它們之間的不同在於直徑的部份，一般普遍的金奈米棒的直徑大小，從頭到尾都是一樣的寬度。而金奈米啞鈴的直徑大小在中間腰部的部份是比較窄的，兩邊頭尾則是比較寬大，類是一個啞鈴的外觀。

圖二(a)是單一個金奈米啞鈴的穿透式電子顯微鏡的明視野(bright-field)的影像，圖二(b)是符合暗視野(dark-field)的影像。觀察暗視野電子顯微鏡影像如圖10(b)，這個影像對比的引起是來自於金奈米啞鈴的厚度變化導向的條紋(frings)經由強烈的布拉格



圖一：不同形狀的金奈米粒子的穿透式電子顯微鏡的影像，(a)為啞鈴形，(b)為一般的棒狀，(c)啞鈴形與棒狀的外觀型態的描繪圖。

(Bragg) 散射。在金奈米啞鈴的表面，厚度變化的條紋顯現出強烈的衍射對比(diffraction contrast)，

可觀察到一個明亮的區域與可見的環狀(ring)圖形。從雙電子束動力衍射理論，暗視野電子顯微鏡影像的強度是符合布拉格的條件如 $\sin^2(\pi d/\xi g)$ ，其中 d 是樣品的厚度， ξg 是消散距離(extinction distance)取決在結晶結構的因素與電子束的波長。

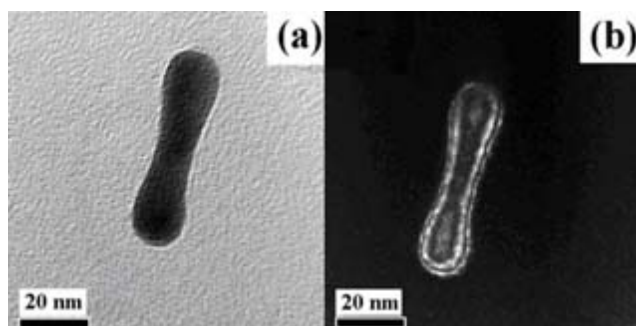
圖三(a)是金奈米啞鈴的暗視野電子顯微鏡影像，可以觀察到金奈米啞鈴的厚度變化的條紋是對稱環繞於啞鈴形的軸心。當單一的金奈米啞鈴的表面幾乎是垂直於電子顯微鏡電子束的方向時，金奈米啞鈴厚度變化的條紋在表面是呈現相同的分開，分佈在軸心的每個側邊上，金奈米啞鈴的結構配置如圖三(a)的下方所示意。

經由暗視野電子顯微鏡的影像分析，金奈米啞鈴的厚度變化的條紋是由於在啞鈴形頂部的表面有著許多不同的琢面(facets)。因此金奈米啞鈴的表面並不是一個平坦的結構。在這個階段，金奈米啞鈴的剖面(cross-section)結構我們並不清楚

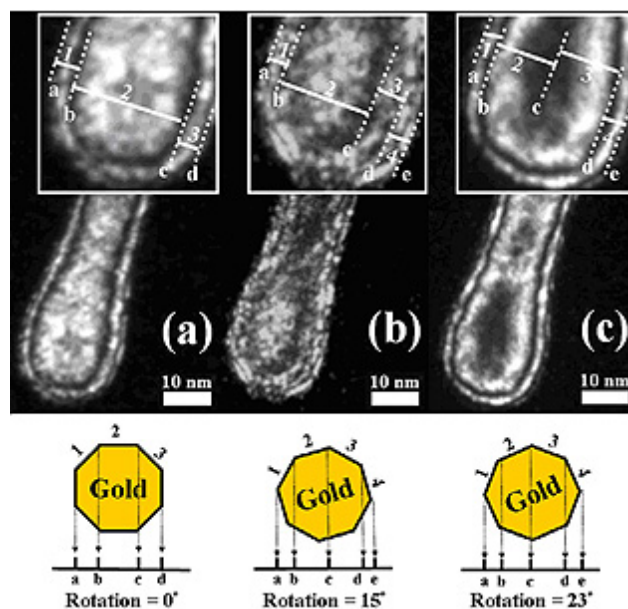
了解，金奈米啞鈴的剖面結構很困難的被分析經由穿透式電子顯微鏡的影像，但是我們目前知道金奈米啞鈴應該是平躺在鍍碳銅網上，長軸的一個側面是平行於鍍碳銅網，相對的一定有個面是垂直於電子顯微鏡的電子束的方向。為了去研究金奈米啞鈴的剖面結構，藉由去旋轉顯微鏡的測試平台的角

度，讓金奈米啞鈴的軸長旋轉從0度到23度，觀察不同的旋轉角度下的暗視野電子顯微鏡影像如圖三所示。圖三(a)是金奈米啞鈴沒有旋轉的時候，暗視野電子顯微鏡的影像可觀察到三個晶格平面(lattice plane)的條紋呈現對稱排列，如平面1到平面3所示，相關的示意圖在圖三(a)的下方所示。此外，當金奈米啞鈴的長軸旋轉為15度時如圖三(b)所示，觀察到四個晶格平面的條紋呈現一個非對稱的排列，如平面1到平面4所示，相對應的示意圖在圖三(b)的下方。暗視野電子顯微鏡影像的對比圖形(contrast pattern)變化是由於金奈米啞鈴的表面有著不同的

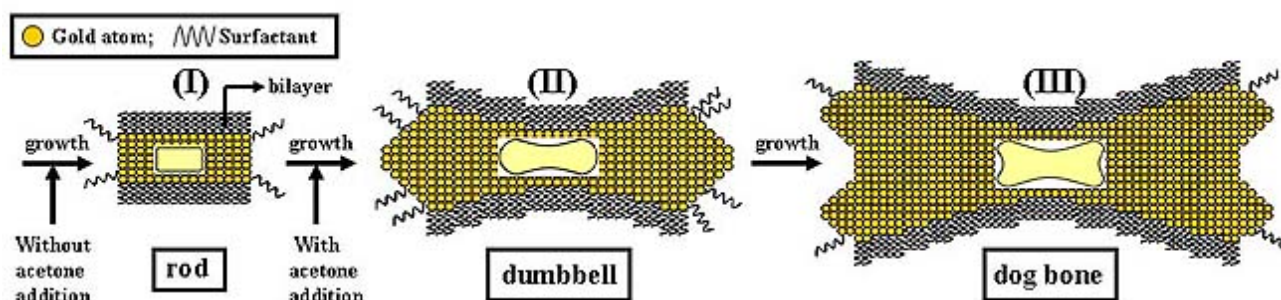
晶格平面。當金奈米啞鈴的長軸旋轉為23度時如圖三(c)所示，觀察到四個晶格平面的條紋呈現一個對稱的排列，如平面1到平面4所示，相對應的示意圖在圖三(c)的下方。在這個研究中，藉由旋轉金奈米啞鈴的長軸，去觀察穿透式電子顯微鏡的暗視野影像，能夠進一步證實金奈米啞鈴剖面結構是屬於八邊形(octagon)的結構。



圖二：金奈米啞鈴的穿透式電子顯微鏡圖片，(a)明視野影像與(b)暗視野影像。



圖三：金奈米啞鈴的長軸經由旋轉的暗視野電子顯微鏡的影像，以及相對應的金奈米啞鈴的示意剖面圖。



圖四：以電化學方法並藉由添加有機溶液丙酮去製作金奈米啞鈴，金奈米啞鈴形成機制的概要示意圖。

金奈米啞鈴的成長機制被概要的描繪如圖四所示。以電化學方法在電解作用時，陽極的塊材(bulk)金屬是被氧化的且產生金屬離子，而這些金屬離子會往陰極做遷移，然後再陰極做還原作用，最後在陰極的表面形成吸附原子(adatoms)，這些吸附原子會被界面活性劑包覆住而去形成奈米粒子。成長溶液中的界面活性劑如同電解質(electrolyte)與穩定劑(stabilizer)的角色，界面活性的分子會聚集去形成微胞模板(micelle template)，控制奈米粒子的大小與形狀，因此界面活性劑扮演了一個重要的角色。這個研究中，以電化學方法且在界面活性劑溶液中未添加有機溶液丙酮時，主要奈米粒子的成長有兩個過程，第一個過程是界面活性劑分子會排列形成電雙層(bilayer)在金奈米棒的表面，如同一個微胞模板去穩定金奈米棒。第二個過程是當金奈米棒成長時，界面活性劑的微胞模板能抑制奈米棒的成長方向，讓奈米棒的成長方向朝著軸心的頭尾兩端去成長，因此能形成較長的金奈米棒。另外，當有機溶劑添加到界面活性劑溶液中，有機溶劑通常能夠分解微胞在水與碳氫化合物界面的極性基(polar group)，因此有機溶劑會減少離子型微胞(ionic micelles)的表面電荷密度，而改變界面活性劑微胞模板的幾何形狀。因此，在電解的過程中添加有機溶劑丙酮可能會引起微胞模板形狀上的改變，而導致金奈米棒與金奈米啞鈴的形成如圖四中的圖片(II)。

我們是第一個提出以電化學方法製作金奈米啞鈴的樣品，發現添加有機溶劑丙酮到界面活性劑中扮演了一個關鍵的角色對於金奈米啞鈴的形成。此外，金奈米啞鈴的外觀比例(aspect ratio)約為3，在結構上的分析中金奈米啞鈴的剖面結構是呈現八角形結構，金奈米啞鈴的製作被證實是一個簡單而有效的合成方法。

Copyright 2009 National Cheng Kung University