

# 以溶凝膠法製作金核心-氧化矽殼層奈米粒子與特性分析

王永和<sup>1,\*</sup>、邱品翔<sup>2</sup>、黃建榮<sup>3</sup>

<sup>1</sup>國立成功大學電機工程學系/微電子/光電所

<sup>2</sup>國立成功大學光電所

<sup>3</sup>國立高雄大學應物系

yhw@eembox.ncku.edu.tw

Journal of The Electrochemical Society, Volume 155, Issue 10, pp. K183-K189 AUG (2008)

## 材

料具有不同結構的發展，已經成為科學研究上十分重要的課題，這些具有特殊結構的材料，能夠促進學術界與業界對於材料的應用與開發上帶來提升。在眾多材料之中，各種形式的核心-殼層型(core-shell)奈米結構的材料，由於此材料具有特殊的組成與設計，因此呈現出獨特的電性、催化性、磁性與光學特性等。最近由於金奈米粒子具有許多潛力的應用在許多科學領域上，例如：能夠增強材料的表面拉曼散射、去氧核糖核酸(DNA)感測器、光學感測器、表面電漿共振(SPR)感測器、與生物醫學的螢光信號標識劑等，因此以金奈米粒子作為核心而且以氧化矽作為殼層的奈米結構材料被廣泛的研究。此外，通常懸浮在溶液中的金奈米粒子，會呈現不穩定狀態，經過一段時間之後，粒子之間會產生聚集現象，這種性質會抑制它們的奈米尺度的特性，以及限制它們的應用。因此通常會使用氧化矽殼層的去披覆於金奈米粒子的表面，這種作法具有許多的特點，例如：(1)氧化矽殼層具有化學惰性，以及在金奈米粒子核心的表面不會產生任何的氧化還原反應。(2)氧化矽殼層具有光學的透光性，因此能夠使用光學儀器去監測化學、物理、光學等特性。(3)氧化矽殼層能夠增加金奈米粒子核心的機械、熱、與化學穩定性等。(4)氧化矽粒子是眾所皆知很容易去形成有規折排列的膠狀的晶體，因此將氧化矽披覆於金奈米粒子表面，能有助於產生具有二維(2D)或三維(3D)任何形式的奈米粒子的系統或結構，例如：金核心-氧化矽殼層奈米粒子(gold-silica core-shell; GSCS)能夠應用於光子晶體(photonic crystals)與電漿子波導(plasmonic waveguides)等光學元件上，此元件的特性將會被有效的控制與調變，藉由控制氧化矽殼層的厚度與金核心的粒徑。因此金核心-氧化矽殼層奈米粒子的合成，對於先進材料的製造與發展，將是一個重要的研究主題。

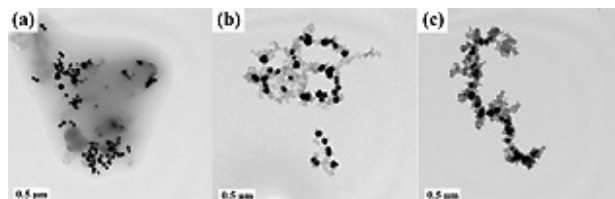
在這篇文章中，我們發展一個簡單的製程方法，此方法是修改Stöber溶凝膠反應，能夠將此方法應用於精準控制氧化矽殼層的披覆厚度於金奈米粒子的表面。在這個合成反應中，金奈米粒子於反應溶液中扮演一個成核的媒介(nucleation agents)，然後氧化矽能夠成核(nucleate)與縮凝(condense)在金奈米粒子的表面，而氧化矽的形成主要是經由tetraethyl orthosilicate (TEOS)的溶凝膠反應。在整個合成核心-殼層奈米粒子的反應中，不需使用任何的促進劑、界面活性劑、以及不需將核心材料做任何的表面處理，氧化矽殼層披覆的厚度能夠很容易的被控制，藉由控制添加於反應溶液中的水的劑量。為了能讓氧化矽均勻的披覆於金奈米粒子的表面，我們研究反應溶液的酸鹼值對氧化矽披覆的影響與特性做分析。此外，於本篇文章中，我們也將報導金核心-氧化矽殼層奈米粒子的形貌、結構、化學組成與光學特性。



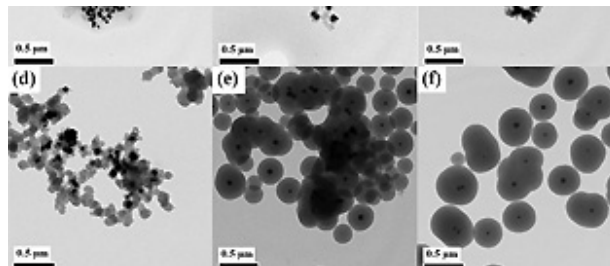
圖一為溶凝膠法製作金奈米粒子披覆氧化矽殼層之穿透式電子顯微鏡(TEM)照片，其中圖一(a)-(f)分別為控制不同加入水的劑量(0~9mL)於反應溶液中，觀察金奈米粒子被氧化矽披覆的TEM照片。從圖一-TEM的照

圖一為溶凝膠法製作金奈米粒子披覆氧化矽殼層之穿透式電子顯微鏡(TEM)照片，其中圖一(a)-(f)分別為控制不同加入水的劑量(0~9mL)於反應溶液中，觀察金奈米粒子被氧化矽披覆的TEM照片。從圖一-TEM的照

圖一為溶凝膠法製作金奈米粒子披覆氧化矽殼層之穿透式電子顯微鏡(TEM)照片，其中圖一(a)-(f)分別為控制不同加入水的劑量(0~9mL)於反應溶液中，觀察金奈米粒子被氧化矽披覆的TEM照片。從圖一-TEM的照

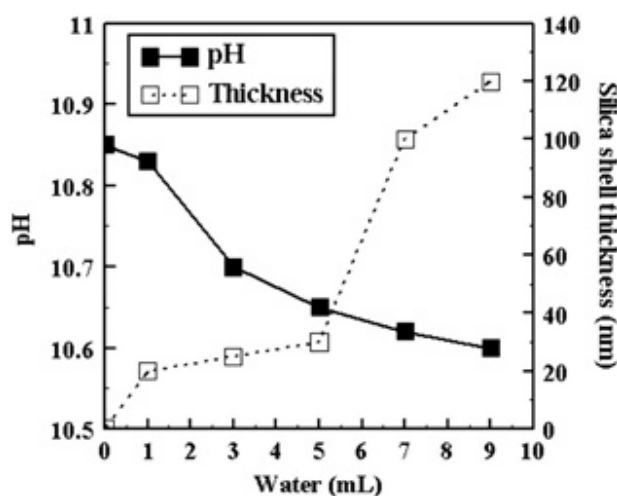


片很清楚的觀察到氧化矽殼層的披覆厚度能夠被改變藉由調變反應溶液中的水的劑量。圖一(a)為未添加任何水於反應溶液中，此時的氧化矽是呈現溶膠相(sol phase)，幾乎金奈米粒子都是分佈於氧化矽溶膠的內部，這些氧化矽溶膠是不能均勻的披覆於金奈米粒子的表面。圖一(b)為水的劑量是1毫升時，氧化矽殼層並不是很完美的披覆於金奈米粒子的表面，但是能夠將每顆金奈米粒子完整的披覆上氧化矽，厚度約為10nm，而且氧化矽殼層的表面是呈現很粗糙。另外，如果氧化矽殼層的厚度是比較薄的情況時，粒子之間的分散力(dispersion forces)仍然足夠去讓每個核心粒子產生聚集的現象。當水的劑量從3增加到7毫升時，氧化矽殼層的厚度也隨之增加，如圖一(c)-(e)所示。我們也觀察到當較厚的氧化矽殼層時，會降低金核心粒子之間的凡德瓦爾力的內部反應(van der Waals interactions)，能夠降低金核心奈米粒子之間的聚集現象。此外以目前的實驗條件，氧化矽殼層還不能完全的披覆於單一個金奈米粒子，有時會產生披覆多個金核心奈米粒子，如圖一(e)所示。當水的劑量為9毫升時，金核心奈米粒子幾乎被完全地均勻披覆上氧化矽殼層，殼層厚度約為120nm，如圖一(f)所示。總之，水的劑量是主要的因素去控制氧化矽殼層的披覆厚度。



圖一：以溶凝膠法製作金核心-氧化矽殼層奈米粒子之穿透式電子顯微鏡(TEM)照片。(a)未添加水於反應溶液中，(b)-(f)分別為加入1、3、5、7、9 毫升的水於反應溶液中之TEM照片。

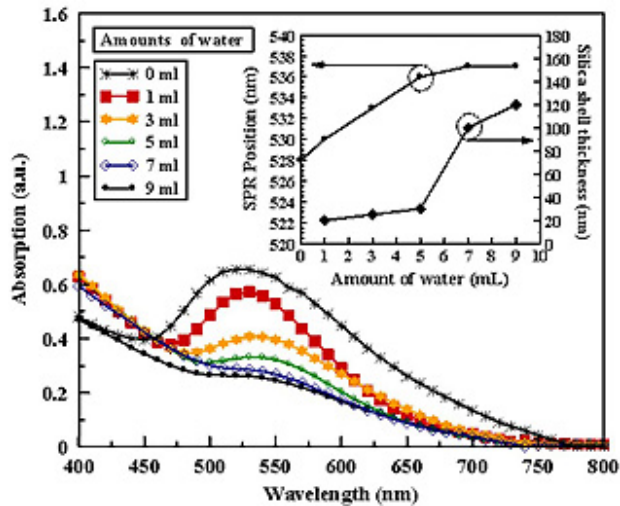
在成長溶液中水的劑量增加時，能夠促進氧化矽形成的水解與縮合反應，導致增加氧化矽的成核與成長，因此氧化矽的殼層厚度也隨之增加，圖二可觀察到氧化矽殼層厚度與水的劑量呈現正比例關係。從圖二也能觀察到氧化矽的成長的潛伏期，當水的劑量大於5毫升時，氧化矽才開始成長，通常氧化矽殼層的形成是藉由氧化矽粒子的成核與成長過程，此過程是由許多個體積約為奈米尺度大小的氧化矽粒子產生類似聚集成長的現象。根據熱力學，材料相(phase)的轉變的開始，會伴隨著許多非常小粒子的新的相的出現，造成材料在相轉變前會有一個潛伏期，當通過潛伏期就會由一個相轉變成另一個相。因此於本研究中的水的劑量低於5毫升時，氧化矽殼層是緩慢的成長。但是當水的劑量為5~7毫升時，通過此潛伏期時，氧化矽殼層的厚度大幅的增加。當水的劑量為7~9毫升時，氧化矽的殼層的厚度趨向於飽和狀態。總之，水的劑量能夠被利用，作為調變氧化矽殼層厚度的一個工具。



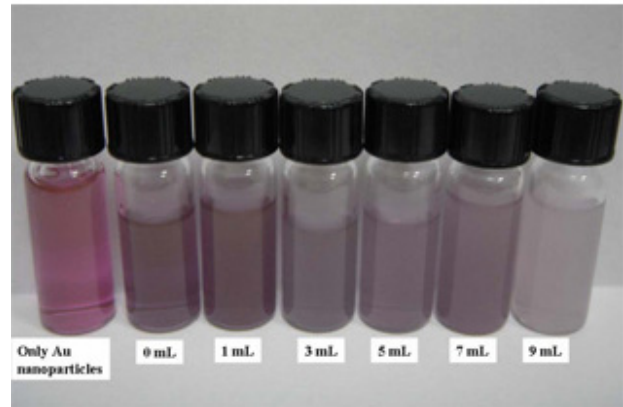
圖二：不同水的劑量的溶液酸鹼值與氧化矽殼層厚度之曲線圖。

圖三為不同水的劑量實驗條件下，金核心-氧化矽殼層奈米粒子之紫外-可見光(UV-vis)吸收光譜圖。當水的劑量增加從0~9毫升時，金核心-氧化矽殼層奈米粒子的表面電漿共振(surface Plasmon resonance; SPR)波峰會呈現紅位移從528 nm偏移到537 nm，SPR波峰的強度也隨之降低。當氧化矽殼層的厚度改變時，金核心-氧化矽殼層奈米粒子的表面電漿共振波峰會產生激烈的效應。不同水的劑量實驗條件下，氧化矽殼層的厚度與表面電漿共振波峰的關係曲線，如圖三的内圖所示。我們可以從曲線觀察出氧化矽的厚度從10 nm增加到120 nm時，SPR波峰會紅位移從528 nm偏移至537 nm。氧化矽殼層對於電子特性是惰性的，因此它並不會改變原有金奈米粒子的特性，由於我們的金核心-氧化矽殼層奈米粒子是懸浮在溶劑中，俗稱懸浮的膠體奈米材料，但是氧化矽這個材料會改變溶液的折射率，因此當氧化矽殼層的厚度增加時，造成表面電漿共振波峰產生紅位現象，這是由於氧化矽殼層材料影響溶劑的折射率。通常氧化矽殼層的折射率會高於溶劑的折射率，因此較厚的氧化矽殼層會讓表面電漿共振波峰的紅位移越明顯。如圖四為不同水的劑量實驗條件下，金核心-氧化矽殼層奈米粒子懸浮於成長溶液中的照片。最左邊的瓶子為單純金奈米粒子懸浮於異丙醇溶劑中。當氧

化矽殼層的厚度隨著水的劑量增加時，金核心-氧化矽殼層奈米粒子懸浮於成長溶液中的溶液顏色會從紫紅色變為灰紅色，這個顏色上的變化是由於氧化矽殼層的厚度改變溶劑的折射率所造成的。



圖三：不同水的劑量的實驗條件下，金核心-氧化矽殼層奈米粒子之紫外-可見光吸收光譜圖。內圖為表面電漿共振 (SPR) 峰值與氧化矽殼層厚的關係曲線。



圖四：不同水的劑量的實驗條件下，金核心-氧化矽殼層奈米粒子之溶液照片。最左邊的瓶子為單純只有金奈米粒子溶在異丙醇(IPA)溶劑中。

於本文章報導的結論，我們提出以溶凝膠法製作金核心-氧化矽殼層奈米粒子，藉由控制水的劑量從1~9毫升，能夠調變氧化矽殼層於金奈米粒子表面的披覆厚度，厚度範圍可控制從10 nm至120 nm，而且表面電漿共振波峰呈現紅位移的現象，從528 nm偏移至537 nm。另外，當成長溶液的酸鹼值大於10.85時，氧化矽是沒辦法披覆於金奈米粒子的表面。關於本實驗的詳細討論與結果，請參考本研究群所發表的論文。