

以調控超音波震盪與電解的時間與順序來探討奈米金粒子成長機制

李佳任 蕭博文 丁暉城
國立高雄師範大學物理學系
高雄市燕巢區深中路 62 號

摘要

利用電化學法的超音波震盪及電解組合探討奈米金的成長機制。首先，控制不同製備時間的標準電化學還原法製備奈米金，再量測各溶液製備後不同靜置時間的吸收光譜；在不同靜置時間的吸收光譜中觀察到波峰逐漸藍移及其吸收強度增強，但靜置24小時後，其波峰波長位置和吸收強度趨近穩定而不變；因為金原子先集合成較大團簇，再因擴散作用而逐漸均勻分散，成為穩定較小顆奈米粒子並提高奈米金濃度。在不同製備時間的成品中，較長製備時間其金原子濃度較高，使金原子形成較大團簇造成吸收波峰紅移。如利用標準電化學還原法製備再繼續電解，其吸收波峰隨電解時間增加而紅移，由於沒有藉由震盪分散金離子，導致剛生成金原子容易吸附在半生成的奈米金粒子表面而形成較大的奈米粒子。另外，將標準製備方式的後處理改為超音波震盪，其震盪會在溶液中產生更多負離子，使金離子能有效地還原並團聚成較小的奈米粒子，導致吸收波峰藍移。

關鍵詞：奈米金粒子，電化學還原法，吸收光譜

A Study of Au Nanoparticle Growth Mechanism by Manipulating Sequence and Duration of Ultrasonication and Electrolysis

JIA-REN LEE, BO-WEN SHIAU and WEI-CHENG DING
Department of Physics, National Kaohsiung Normal University
No.62, Shenjhong Rd., Yanchao Township, Kaohsiung County 824, Taiwan

ABSTRACT

This paper studies Au nanoparticle growth mechanism by permuting sequence of electrolysis and ultrasonication time in electrochemical reduction method. At first, the Au nanoparticles are prepared by the different preparation duration of normal electrochemical reduction method, and then the absorption spectrum is measured while the solution stands for dissimilar period after preparation. The enhanced intensity and the gradually blue-shifted peak are observed in the absorption spectrum while the standing time is lengthened, but the peak position and intensity are almost stable and

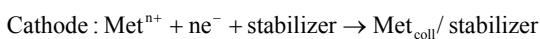
invariant after standing 24 hour. The Au atoms initially assemble to form the larger clusters and the Au atoms are gradually dispersed by diffusion afterwards. The process is beneficial for forming stable smaller nanoparticles and improving the concentration of nanoparticle. Among the solutions of different preparation duration, the concentration of Au atom prepared by the longer period is higher than that by shorter time; as a result, the evolved larger aggregations of Au atoms cause the red-shift of absorption peak. While electrolysis is sustained after the normal electrochemical reduction method, the absorption peak red-shifts with extending electrolysis time. The fresh Au atoms more easily adhere to the semi-finished Au nanoparticle and then form the larger one due to the higher concentration solution in absence of ultrasonic dispersing. In addition, if the solitary treatment after the normal electrochemical reduction method is changed to ultrasonic vibration; there will be more ultrasonic-induced negative ions can be employed to effectively reduce Au ions and then form smaller nanoparticles in the solution, therefore the blueshift of absorption peak is observed.

Key Words: Au nanoparticle, electrochemical reduction method, absorption spectrum

一、前言

當材料尺寸約為1-100 nm時，可顯現出異於巨觀與微觀的介觀性質，此種材料稱為奈米材料，也因這些特殊性質，許多跨領域的科學研究與相關應用應運而生，其中奈米金粒子具有侷域性表面電漿子共振（localized surface plasmon resonance, LSPR）的光學特性，與特定頻率色光共振並散射其相同波長色光；此光學特性可應用在生醫及光電科技領域，用來標記細胞[1]以及增強光學偵測訊號[2]等用途；另外，可增強太陽能電池的光電轉換效率，提高元件效能[3]。

製備奈米金屬粒子的方法可分為三大類，第一大類是先使用脈衝雷射聚焦在塊材金屬表面，利用高能量來消熔塊材金屬，而生成奈米金屬粒子，此法稱為雷射消熔法（laser ablation method）[4]。第二大類是將金屬氣化後，氣態原子先聚集再冷凝成奈米金屬固態粒子，稱之為金屬氣相合成法（metal vapor synthesis method）[5]。第三大類為利用各種化學還原方式獲得奈米尺度的金屬粒子，稱之為化學還原法（chemical reduction method）；化學還原法可再分為四種製備方式，分別為鹽類還原法（salt reduction）[6]、電化學法（electrochemical method）[7]、聲化學製備法（sonochemical preparation）[8]、種晶促進成長法（seed-mediated growth）[9]；其中電化學法基本是利用陽極所解離的金屬離子在陰極獲得外部電路所提供的電子而形成奈米顆粒，其還原過程的反應式如下：



其電化學法過程為金屬在陽極氧化形成金屬離子，再漂移至陰極獲得電子而還原成金屬原子，並經由界面活性劑或穩定劑包覆形成穩定的奈米粒子。

可利用Kelvin equation了解奈米顆粒粒徑之相關機制，藉由公式推得粒子的臨界半徑為[7]

$$r_{\text{crit}} = \frac{2M\gamma}{nF\rho\eta} \quad (1)$$

其中 n 為金屬原子價數， η 為過電位， γ 為表面張力， F 為法拉第常數且粒子密度為 ρ ， M 為原子量；由(1)得知，生成較小的粒子，需要更多的過電位來提供能量，也說明可控制外加電流來決定奈米金屬顆粒的粒徑大小；或者藉由界面活性劑微胞包覆而減少其粒子表面能，產生更小粒徑的粒子。

當金屬奈米粒子受到特定波長的電磁波照射，且此特定波長遠大於粒子尺寸時，金屬表面電子受到外加電場極化而集體振盪，並散射特定波長電磁波，此現象稱為侷域性表面電漿子共振。如兩金屬粒子中心間距為 d 時，且 d 接近奈米粒子尺寸時，在兩粒子之間會有電偶極耦合（dipolar coupling）效應產生，其耦合後的LSPR共振頻率為[10]

$$\omega_{\text{LSP}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_\infty + \kappa_{\text{coupling}} \varepsilon_m}} \quad (2)$$

$$\text{, 其中 } \kappa_{\text{coupling}} = \frac{2\pi\left(\frac{s}{D} + 1\right)^3 \kappa + \frac{V}{D^3} + \frac{V}{D^3} \kappa}{2\pi\left(\frac{s}{D} + 1\right)^3 - \frac{V}{D^3} - \frac{V}{D^3} \kappa} \quad (3)$$

， ω_p 為塊材電漿共振頻率， ε_m 為粒子周圍的物質介電常數， ε_0 為真空介電係數， V 為奈米粒子體積， ε_∞ 為高頻時材料的介電常數， κ 為粒子形狀有關的幾何因子， s 為兩粒子

的間隙 ($s = d - D$)， D 為奈米粒子的直徑。從(2)(3)中得知，如果奈米粒子粒徑越小時，其共振頻率越高，代表其吸收波長越短。

二、實驗方法

本文利用電化學還原法製備奈米金粒子溶液，藉由調控電解與超音波震盪的時間以及各種順序組合來探討製備奈米金溶液之成長機制，並利用吸收光譜觀察分析製備後的奈米金溶液成長變化。

首先在樣品瓶中調製15 ml的0.1 M CTAB（溴化十六烷基三甲銨, cetyltrimethylammonium bromide）水溶液，再添加90 μ l丙酮。在電化學還原法裝置的陽極為金片，陰極為鉑片，且陽極與陰極互相平行並相距為5.0 mm，使用的電流為1.2 mA，裝置如圖1所示。

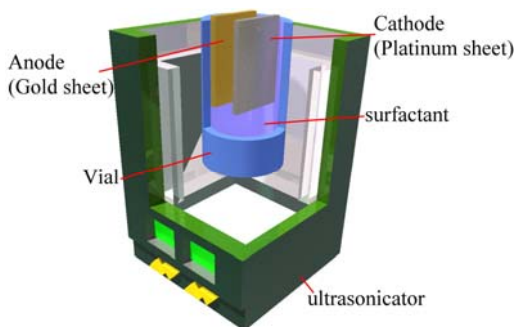


圖1. 電化學還原法基本架設示意圖

在製程方面可分成三種，第一種是將電解與超音波震盪同時進行及結束，為一般基本製備方式；第二種是使用一般基本製備方式生成奈米粒子之前，先利用單獨電解或超音波震盪處理溶液；第三種方式是使用一般基本製備後，採用單獨電解或超音波震盪繼續製備奈米金溶液。

在量測方面，在一般基本製備後，將各溶液靜置，然後利用VLS-1000微型光譜分析儀測量各樣品，取得不同靜置時間所對應的吸收光譜，用來探討靜置過程中奈米金粒子的成長機制。第二種及第三種的製備方式之溶液在靜置24小時後量測吸收光譜，根據光譜圖數據探討各種製備方式如何影響奈米金的成長。

三、結果與討論

本研究利用超音波震盪和電解方式的各種不同的處理順序組合來製備奈米金溶液，並藉由吸收光譜探討其成長機制及影響。

(一)在一般基本製備後奈米金溶液隨靜置時間之成長變化

利用一般基本製備方式分別施以5、8、10、15、20分鐘的共同震盪電解，再測量各溶液在不同靜置時間所對應的吸收光譜。製備時間為5分鐘之溶液，當靜置時間大約在55到85分鐘範圍時，其吸收光譜開始在530.63 nm的波長位置出現明顯波峰，且隨著靜置時間增加，其吸收強度也逐漸增強（如圖2所示）；這表示在靜置55與85分鐘之間開始產生金原子團簇，隨著靜置時間增加，金原子會透過擴散作用而均勻分散在溶液之中，其中界面活性劑微胞會包覆金原子，導致原子表面穩定，產生更多金奈米粒子，造成粒子濃度提高，吸收強度增強；但在更長的靜置時間後，因擴散作用已經將溶液中的金原子均勻分散，而已形成的粒子總數到達穩定而漸趨飽和，使其吸收強度變化較為緩慢。製備時間為8、10、15分鐘之溶液皆發生類似製備5分鐘的吸收光譜變化（如圖3、圖4、圖5所示），其原因皆大致相同，但發現製備較久的溶液在較短的靜置時間（分別是45、20、10分鐘）即可量測到明顯的吸收波峰，且其吸收強度較大；因為較長的製備時間，會產生更多的金原子，金原子團聚效果更加明顯，使吸收強度增強；這也說明了製備20分鐘的溶液在製備後立即可量測到明顯波峰（如圖6所示）的原因。

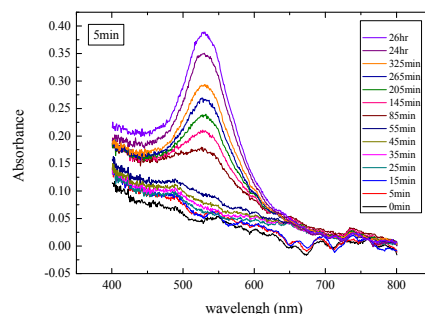


圖2. 基本製備時間為5分鐘，其不同靜置時間所對應的吸收光譜圖。

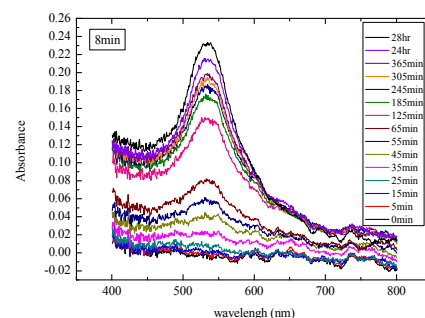


圖3. 基本製備時間為8分鐘，其不同靜置時間所對應的吸收光譜圖。

光譜圖。

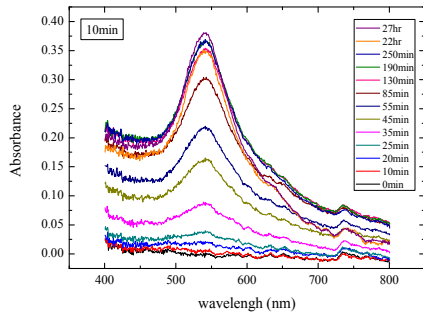


圖4. 基本製備時間為10分鐘，其不同靜置時間所對應的吸收光譜圖。

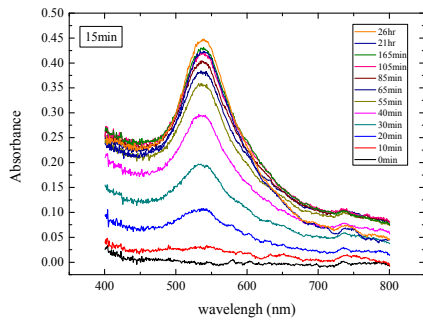


圖5. 基本製備時間為15分鐘，其不同靜置時間所對應的吸收光譜圖。

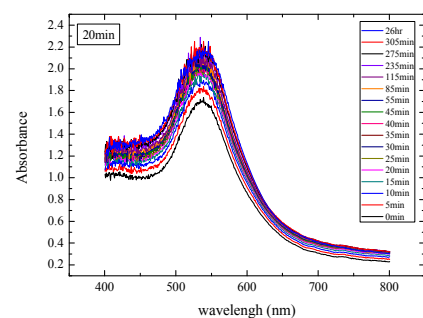


圖6. 基本製備時間為20分鐘，其不同靜置時間所對應的吸收光譜圖。製備後即可量測到吸收波峰，表示在製備過程中就已經生成出大量的奈米金粒子。

(二)前電解處理對奈米金生成之影響

若單獨電解金片5分鐘後再與超音波震盪同時製備10分鐘，此製備方式將使奈米金不易生成，因為在單獨電解過程中，沒有超音波震盪幫助分散金離子和界面活性劑微粒，導

致在鉑電極附近容易聚集金離子，使金直接電鍍在鉑片表面；因此鉑電極的催化還原能力大幅降低，造成其無法順利還原金離子而使奈米金粒子的產量不足，故其吸收光譜並無明顯波峰（如圖7之E5SE10譜線所示）。

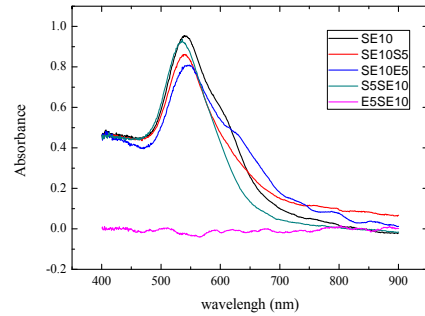


圖7. 超音波震盪與電解的各種時間順序組合之吸收光譜。SE10代表同時震盪電解10分鐘；S5代表溶液受到單獨震盪5分鐘的處理；E5為金電極在溶液中被單獨電解5分鐘；如果編號為S5SE10，代表先單獨震盪5分鐘後再共同震盪電解10分鐘；反之，編號為SE10S5時，代表先一般基本製備10分鐘再單獨震盪5分鐘之樣品。從圖可以觀察到E5SE10在500 nm到600 nm波段沒有明顯的波峰，故推測在溶液中沒有足量奈米金粒子生成。

(三)前震盪處理對奈米金粒徑之影響

當將一般製備前處理方式改為超音波震盪時，CTAB水溶液因經過較長的單獨震盪時間，使溶液中產生較多的小微粒；當震盪越久，溶液中微粒濃度會逐漸增加且其尺寸變小，可使剛還原的金原子更容易被微粒附著而形成穩定的較小顆奈米粒子；故前震盪時間較長時，可觀察到吸收光譜有藍移現象，如圖8及表1所示；也因較長的震盪時間，可造成溶液中的微粒尺寸大小較一致且均勻分散，使奈米金粒子之尺寸較為集中，所以其吸收譜線具有較狹窄的半高寬。

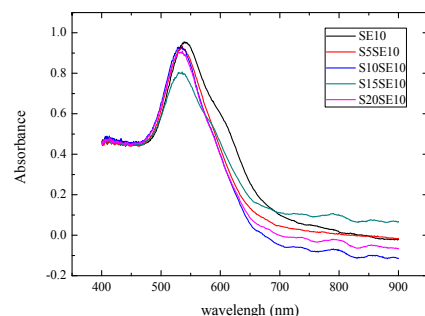


圖8. 奈米金溶液不同前震盪時間的吸收光譜。

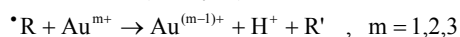
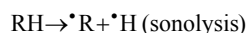
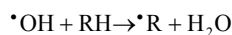
sample	crest wavelength (nm)	Absorbance
SE10	538.94	0.95563
S5SE10	535.91	0.93601
S10SE10	534.4	0.93007
S15SE10	531.38	0.80335
S20SE10	529.12	0.90916

表1. 不同前震盪時間之溶液其吸收光譜波峰與吸收度對應表。

(四)後震盪處理對生成奈米金之影響

先一般標準製備10分鐘，再繼續利用超音波震盪處理溶液；超音波作用造成溶液產生更多的正負離子及微胞，使溶液中的金離子透過溶液中的負離子或外部電路的電子更容易還原成金原子，且可被微胞迅速附著形成較小的奈米粒子；當超音波震盪越久，溶液中的微胞及負離子濃度增加越高，因此可產生更小的奈米粒子，而使吸收波峰往較短的波長波段移動，如圖9及表2所示。

利用超聲波震盪造成溶液中離子增加，其過程為[11]



在超音波震盪過程中溶液與氣穴之間會生成 $\cdot H$ 及 $\cdot OH$ ，並在界面活性劑水溶液中促進生成 $\cdot R$ 自由基，藉由自由基或正負離子與金離子進行氧化還原反應，金離子會逐漸還原成零價金屬，將有效加速整體還原速率；再加上超音波震盪可均勻分散離子及微胞，而減少金離子在鉑電極附近獲得電子的狀況，降低金原子直接電鍍在鉑電極表面之機率；因此造成溶液中有效還原效率增加，提升奈米金粒子濃度，進而使吸收強度增強。

(五)後電解處理的奈米金成長機制研究

一般共同製備10分鐘後的溶液，如再繼續透過後電解處理，會生成更多金離子且還原成金原子，並將半完成的奈米金粒子當成晶種而慢慢吸附在其表面上，團聚成較大的奈米粒子，造成吸收波峰紅移；從圖10.及表3.觀察到，當後電解時間越長時，使溶液中金離子濃度提高，可還原更多的金原子

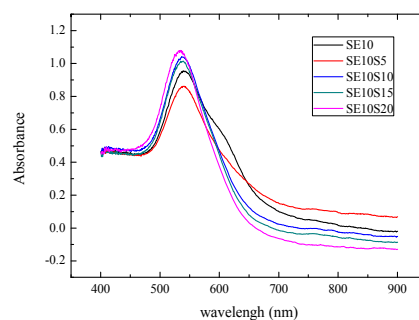


圖9. 奈米金溶液經不同後震盪時間的吸收光譜。因後震盪處理所造成溶液中的微胞濃度增加及正負離子產生，有助於金離子快速還原並馬上被微胞包覆成較小的奈米粒子，所以可觀察到譜峰位置有隨後震盪時間增加而藍移的現象。

sample	crest wavelength (nm)	Absorbance
SE10	538.94	0.95563
SE10S5	538.18	0.86107
SE10S10	536.67	1.04265
SE10S15	535.15	1.01259
SE10S20	533.64	1.08018

表2. 不同後震盪時間之溶液其吸收光譜波峰與吸收度對應表。

而團聚成更大的奈米粒子，造成吸收紅移更加明顯。如將主要吸收波峰為538.94 nm的半完成奈米粒子做為晶種，因後電解所產生的金原子再吸附在晶種表面，造成538.94 nm吸收波峰的強度降低，波長較長的波段增強強度，導致主要波峰位移。因較長時間電解，溶液中離子濃度較高，有機率使類圓球形的粒子成長為桿形或橢球形等型態，造成吸收波峰分佈較廣。

四、結論

根據以上實驗研究，可得以下幾點初步結果：

1. 一般標準電化學法製備後將溶液靜置，溶液中已還原的金原子會先團簇在一起，再受擴散作用而分散成更多的較小奈米粒子。
2. 如果先電解金片可能導致金原子電鍍在鉑電極上，使鉑片還原催化效果降低造成奈米金不易生成。
3. 前震盪處理可增加微胞濃度並均勻分散在溶液中，導致剛還原的金原子被微胞迅速包覆，而產生更小的粒子。

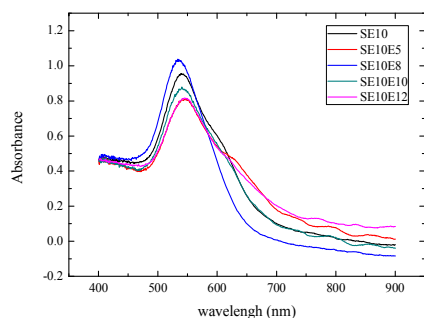


圖10. 奈米金溶液不同後電解時間的吸收光譜。大約在600 nm的波段有波包出現，可能後電解處理所產生待還原的金離子較多，還原的金原子會繼續吸附在半完成的奈米金粒子表面，成爲另一個較大尺寸的奈米粒子或可能爲非圓球型的奈米粒子，造成吸收光譜出現兩個波包。

sample	crest wavelength (nm)	Absorbance
SE10	538.94	0.95563
SE10E5	545.01	0.80887
SE10E8	533.64	1.03886
SE10E10	540.45	0.87984
SE10E12	545.77	0.81666

表3. 不同後電解時間之溶液其吸收光譜波峰與吸收度對應表。

- 後震盪處理溶液，可促進溶液中的正負離子生成，而有助於金離子還原結合成較小粒子；並藉由震盪的均勻分散可減少電鍍機率，而使粒子產率提高。
- 後電解所生成的金原子繼續吸附在金原子小團簇表面，因此生成更大的奈米粒子；較高的金離子濃度可能在溶液中生成非球對稱的奈米顆粒，使吸收分佈較廣。

參考文獻

- L. Rodríguez-Lorenzo, R. Rica and R-A. Álvarez-Puebla (2012) Plasmonic nanosensors with inverse sensitivity by means of enzyme-guided crystal growth. *Nature Materials*, **11**, 604–607.
- Yongdong Jin and Xiaohu Gao (2009) Plasmonic fluorescent quantum dots. *Nature Nanotechnology*, **4**, 571-576.
- Subas Muduli, Onkar Game, Vivek Dhas, K.

Vijayamohanan, K.A. Bogle, N. Valanoor and Satishchandra B. Ogale (2012) TiO₂-Au plasmonic nanocomposite for enhanced dye-sensitized solar cell (DSSC) performance. *Solar Energy*, **86**, 1428-1434.

- Fumitaka Mafuné, Jun-ya Kohno, Yoshihiro Takeda and Tamotsu Kondow (2001) Dissociation and Aggregation of Gold Nanoparticles under Laser Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 9050-9056.
- Chia-Chun Chen and Chun-Chia Yeh (2000) Large-Scale Catalytic Synthesis of Crystalline Gallium Nitride Nanowires. *Advanced Materials*, **12**, 738-741.
- Mathias Brust, Merryl Walker, Donald Bethell, David J. Schiffrin and Robin Whyman (1994) Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, **7**, 801-802.
- Manfred T. Reetz, Martin Winter, Rolf Breinbauer, Thomas Thurn-Albrecht and Walter Vogel (2001) Size-Selective Electrochemical Preparation of Surfactant-Stabilized Pd-, Ni- and Pt/Pd Colloids. *Chemistry – A European Journal*, **7**, 1084-1094.
- Chia-Hao Su, Pei-Lin Wu and Chen-Sheng Yeh (2003) Sonochemical Synthesis of Well-Dispersed Gold Nanoparticles at the Ice Temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 14240-14243.
- Nikhil R. Jana, Latha Gearheart and Catherine J. Murphy (2001) Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, **13**, 2313-2322.
- Prashant K. Jain and Mostafa A. El-Sayed (2008) Noble Metal Nanoparticle Pairs: Effect of Medium for Enhanced Nanosensing. *Nano Letters*, **8**, 4347-4352.
- Yoshiteru Mizukoshi, Kenji Okitsu, Yasuaki Maeda, Takao A. Yamamoto, Ryuichiro Oshima and Yoshio Nagata (1997) Sonochemical Preparation of Bimetallic Nanoparticles of Gold/Palladium in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 7033-7037.