

國立交通大學

材料科學與工程學系所

博士論文

金屬/半導體奈米異質結構之載子動力學與其光能轉

換應用

Metal/Semiconductor Nanoheterostructures: Interfacial
Charge Transfer Dynamics and Their Photoconversion
Applications

研究生：陳韋達

指導教授：徐雍瑩 博士

中華民國一零二年三月

金屬/半導體奈米異質結構之載子動力學與其光能轉換應用

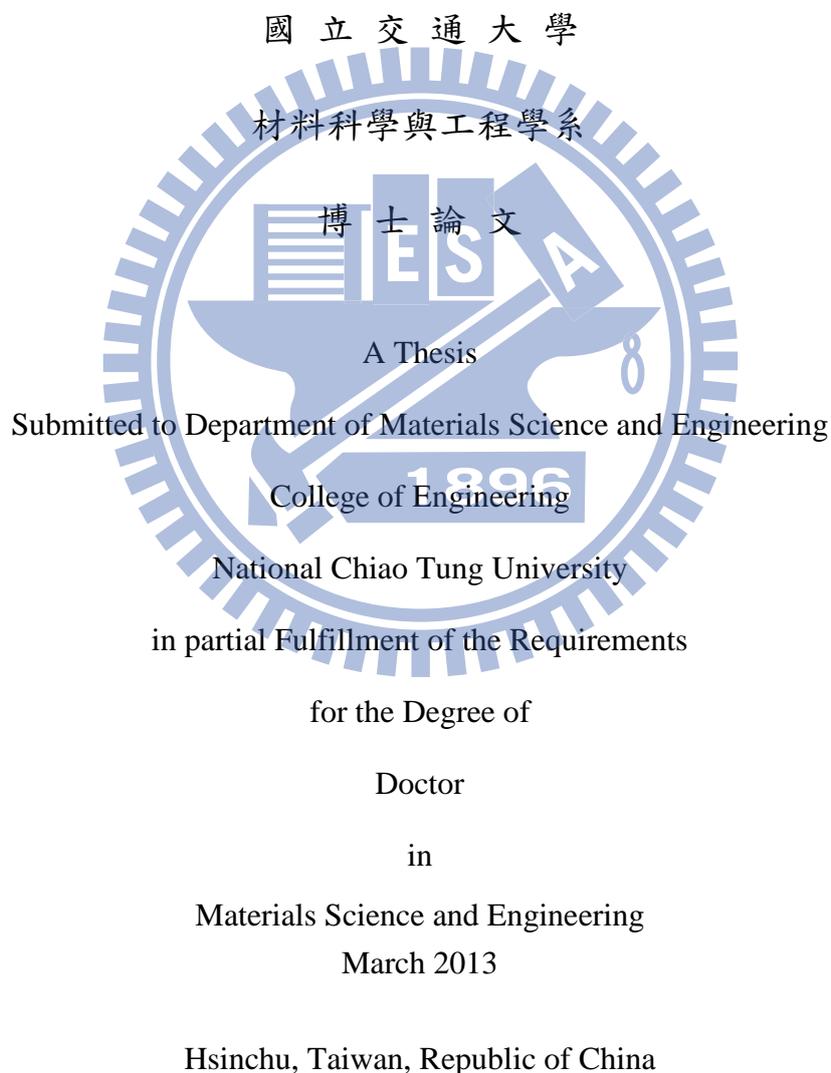
Metal/Semiconductor Nanohetrostructures: Interfacial Charge
Transfer Dynamics and Their Photoconversion Applications

研究生：陳韋達

Student：Wei-Ta Chen

指導教授：徐雍瑩

Advisor：Yung-Jung Hsu



中華民國一零二年三月

金屬/半導體奈米異質結構之載子動力學與其光能轉換應用

中文姓名：陳韋達

指導教授：徐雍瑩

材料科學與工程學系所

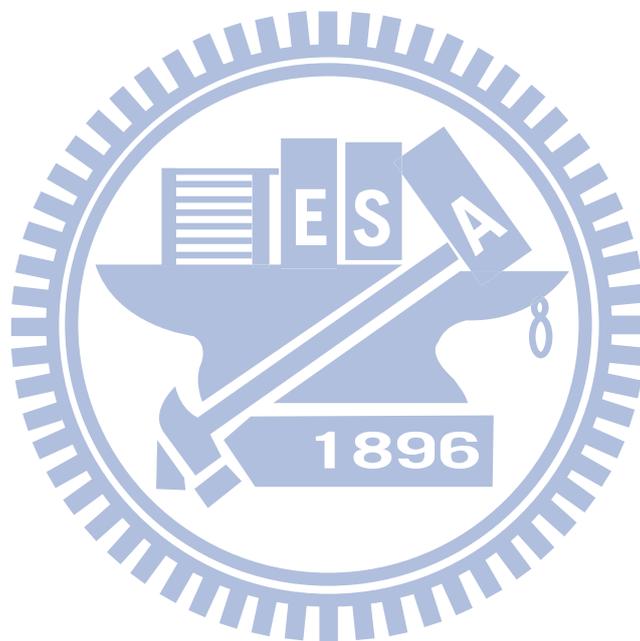
摘要

本論文主要關注於多種金屬/半導體奈米異質界面材料如 Au-CdS、Au-ZnS 核殼奈米粒子、ZnS-Au 核-衛星奈米複合粒子與 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子的界面載子傳遞動力學討論，由於 Au 與半導體端(CdS、ZnS 與 Cd_{1-x}Zn_xS)相對能帶結構的關係，光激發產生電子傾向自發性的傳遞至 Au 端，同時，大量的電洞會存在於半導體殼層，達到載子分離的目的。電子於 Au 與半導體端界面間之傳遞的行為可利用時間解析螢光光譜技術來量測，亦即量化界面間電子傳遞的現象，載子動力學研究所得之結果與其於光能轉換效率相對呼應，即具有一正比的關係。更進一步，增進 Au 與半導體端界面間電子傳遞的現象可利用添加 Zn 元素於 Au-CdS 核殼奈米粒子的 CdS 殼層材料來達成，藉由添加 Zn 元素形成 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子來提高界面間電子傳遞的驅動力，可觀察到增進一個級數電子傳遞速率常數的結果，此結果展現出利用調控金屬/半導體奈米異質結構的成分組成來改善光能轉換效率之可行性。此研究成果提供一嶄新的金屬/半導體奈米異質結構以提昇其於太陽光能源轉換的效率。

此外，利用 dihydrolipoic acid 作為包覆分子成功製備出具分子軌域吸收特徵與具螢光放光性質之 Ag₈ 團簇粒子，樣品乃具有螢光放光波長位於 660nm 與相當高之量子產率約為 4.62%。添加 MV²⁺ 作為電子傳遞行為之感測分子，藉由觀

測 MV^+ 產物的生成，成功地闡明 Ag_8 奈米團簇粒子的界面電子傳遞動力學，結果得到界面間電子傳遞速率常數為 $2.74 \times 10^{10} s^{-1}$ ，進一步證實金屬奈米團簇粒子參與光催化

還原反應的可行性，這對於了解金屬奈米團簇粒子之激發態程序，與其後續運用於生醫領域如螢光標定、感測與光電轉換系統如光能源轉換、光催化提供具有參考價值之重要資訊。



Metal/Semiconductor Nanoheterostructures: Interfacial Charge Transfer Dynamics and Their Photoconversion Applications

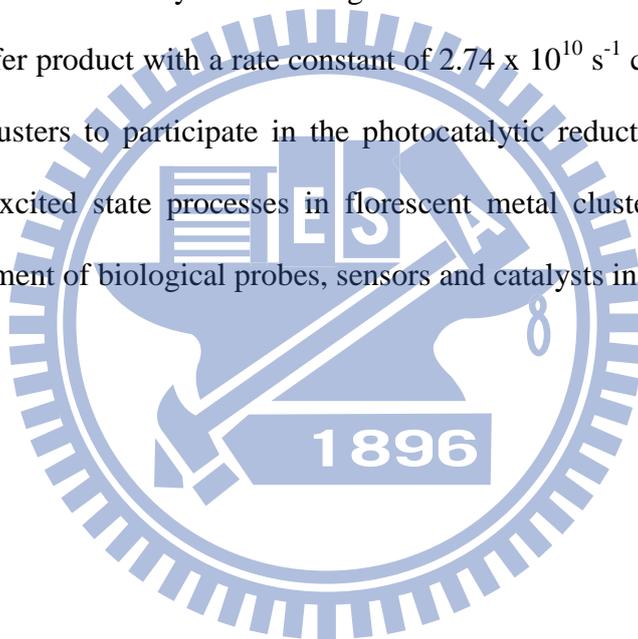
Student: Wei-Ta Chen Advisor: Yung-Jung Hsu
Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, we investigated and presented the interfacial charge carrier dynamics for a series of metal/semiconductor nanoheterostructures including core-shell Au-CdS nanocrystals, core-shell Au-ZnS nanocrystals, core-satellite ZnS-Au nanoassemblies, and core-shell Au-Cd_{1-x}Zn_xS nanocrystals. Due to the difference in band structures between Au and semiconductors (CdS, ZnS, and Cd_{1-x}Zn_xS), the photoexcited electrons of semiconductor would preferentially transfer to Au, simultaneously leaving photogenerated holes at semiconductor domain to achieve charge separation. The electron-charging of Au in the nanoheterostructures can be revealed with time-resolved PL spectroscopy which quantitatively describes the electron transfer event between Au and semiconductors. The result of carrier dynamics measurement for the samples is further correlated with their performance evaluation in photoconversion processes, from which a direct correspondence is observed. To boost the electron transfer from CdS to Au, Zn is incorporated in the CdS shell of Au-CdS to form Au-Cd_{1-x}Zn_xS nanocrystals. By introducing Zn dopants to enlarge the electron transfer driving force, Au-Cd_{1-x}Zn_xS nanocrystals show one order of magnitude increase in electron transfer rate constant, demonstrating the possibility of improving the photoconversion efficiency for metal/semiconductor nanoheterostructures by

means of composition. The present study gives rise to a new class of highly efficient metal/semiconductor nanoheterostructures which may effectively utilize the solar power.

In addition, silver nanoclusters complexed with dihydrolipoic acid (DHLLA) exhibit molecular-like excited state properties with well-defined absorption and emission features. The Ag₈ clusters exhibit fluorescence maximum at 660 nm with a quantum yield of 4.62 %. By introducing MV²⁺ as a probe we have succeeded in elucidating the interfacial electro transfer dynamics of Ag nanoclusters. The formation of MV⁺ as the electron transfer product with a rate constant of $2.74 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ confirms the ability of these metal clusters to participate in the photocatalytic reduction process. Basic understanding of excited state processes in fluorescent metal clusters paves the way towards the development of biological probes, sensors and catalysts in energy conversion devices.



誌謝

本論文承蒙恩師徐雍瑩博士於敝人研究期間不辭辛勞給予指導與包容，精闢指出研究期間遇到的盲點，使得我的博士班研究成果大有斬獲。感謝海洋大學光電科學研究所林泰源教授給予時間解析螢光光譜儀相關結果提供寶貴的意見，開啟我踏入研究飛秒光譜的一道重要的里程碑。感謝交通大學材料所韋光華教授與環工所張淑閔教授與成功大學化學所葉晨聖教授與化工所李玉郎教授於論文上的指導給予寶貴意見，使得本篇論文順利完成也更加充實嚴謹。敬謹致上最高之謝意。

感謝實驗室同仁耀德、傑涵、婷婷、慧元與元瑋於第一年實驗室建立期間給予無盡的幫助。感謝盈凱、盈志、宇志、郁馨、Ann 與韋豪等學弟妹加入，使得實驗室規模快速的發展茁壯。感謝宜芳學妹於我在學期間所提供不管是學術或是生活上給予所有寶貴的建議。感謝實驗室所有後續加入的研究所與專題生學弟妹，由於你們這些新血不斷的加入，使得實驗室研究發展更加多元化。最後再次感謝實驗室所有同仁所提供無論是在實驗上與生活上各種幫助，再次獻上最高的謝意。

千里馬研究期間，感謝於 University of Notre Dame 的 Radiation building 實驗室所有同仁，Dr. Kamat 耐心的給予實驗方向的指導，Doug 與 Sean 給予飛秒光譜的指導，Ian、James 與 Sachi 給予 TEM 分析與討論，Hynboon、Pralay 與永修提供寶貴的染料敏化太陽能電池相關知識，Hong-Yang 與 Dr. Li-Bai 於交換學生期間所提供的各式實驗指導與問題的討論，讓我在美國千里馬研究期間度過一年充實的時光，非常感謝。

感謝交大材料系所有的研究同仁，建融、志豪、秀瑛、尉霖、修誠、重守、俊傑與郁彬給予實驗上的討論與生活上的患難與共，使我的研究生涯添加許多的色彩，再次感謝。

目錄

摘要.....	III
Abstract.....	V
誌謝.....	VII
第一章 緒論.....	1
1.1 研究目的.....	1
1.2 實驗設計.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 半導體載子分離.....	3
2.2 光催化應用.....	8
2.3 光輔助之直接甲醇氧化燃料電池.....	12
2.4 化學還原法成長 Au 奈米粒子.....	14
2.5 核殼奈米粒子.....	17
2.6 利用參雜形成合金半導體方式增進電子傳遞過程： $\text{Au-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 核殼奈米晶體之激發態行為之研究.....	21
2.7 熱注射合成法.....	21
2.8 金屬參雜合金半導體.....	23
2.9 半導體界面動力學.....	24
第三章 實驗步驟.....	33
3.1.1 Au 粒子合成.....	33
3.1.2 Au-CdS 核殼奈米粒子合成.....	33
3.1.3 CdS 殼層厚度控制.....	34
3.1.4 CdS 殼層移除 Au 粒子之對應樣品製備.....	34
3.1.5 N-doped TiO_2 製備.....	35
3.1.6 Au-CdS 核殼奈米粒子光觸媒之光催化活性量測.....	35
3.1.7 Au-CdS 鑑定方法.....	35
3.1.8 Au-CdS 核殼奈米粒子之光電流量測.....	36
3.1.9 Au-CdS 核殼奈米粒子之光催化活性量測.....	36
3.1.10 Au-CdS 核殼奈米粒子之時間解析螢光光譜儀量測.....	37
3.2.1 Au-ZnS 核殼奈米粒子製備.....	37
3.2.2 ZnS 殼層厚度控制.....	38
3.2.3 Au-ZnS 核殼奈米粒子鑑定方法.....	38
3.2.4 Au-ZnS 核殼奈米粒子光催化甲醇轉化活性量測.....	38
3.2.5 Au-ZnS 核殼奈米粒子作為共觸媒之電極製備.....	39
3.2.6 電化學甲醇氧化與電化學光輔助甲醇氧化量測.....	39
3.3.1 ZnS-Au 複合奈米粒子製備.....	39
3.3.2 ZnS-Au 複合奈米粒子表面之 Au 粒子密度控制.....	40

3.3.3 ZnS-Au 複合奈米粒子鑑定方法.....	40
3.3.4 ZnS-Au 光催化活性量測.....	40
3.4.2 Au-CdS 核殼奈米粒子製備.....	42
3.4.3 Au-Cd _{1-x} Zn _x S 核殼奈米粒子製備.....	43
3.4.4 CdS 與 Cd _{1-x} Zn _x S 奈米晶體參照組製備.....	43
3.4.5 Au-CdS 與 Au-Cd _{1-x} Zn _x S 鑑定方法.....	43
3.4.6 Au-Cd _{1-x} Zn _x S 光電流量測.....	44
3.4.7 時間解析螢光光譜儀量測.....	44
3.5.1 Ag ₈ 團簇製備.....	44
3.5.2 Ag ₈ 團簇分析方法.....	45
第四章 實驗結果分析與討論.....	47
4.1.1 Au-CdS 核殼奈米粒子結構分析.....	47
4.1.2 Au-CdS 核殼奈米粒子之光電學性質.....	51
4.1.3 Au-CdS 核殼奈米粒子之光催化分解污染物應用.....	56
4.1.4 Au-CdS 核殼奈米粒子之界面載子動力學.....	59
4.2.1 Au-ZnS 核殼奈米粒子結構分析.....	62
4.2.3 Au-ZnS 核殼粒子光觸媒於甲醇轉化反應之討論.....	65
4.2.4 Au-ZnS 核殼粒子於直接甲醇氧化燃料電池量測之應用.....	67
4.3.1 ZnS-Au 核殼奈米粒子結構分析.....	69
4.3.2 ZnS-Au 核殼奈米粒子光學性質.....	72
4.3.3 ZnS-Au 核殼奈米粒子之光催化活性探討.....	73
4.4.2 Au-Cd _{1-x} Zn _x S 核殼奈米粒子光電學性質.....	78
4.4.3 Au-Cd _{1-x} Zn _x S 核殼奈米粒子之界面動力學.....	81
4.5.1 Ag 團簇粒子的光學性質 UV-Vis 吸收與 PL 光譜.....	84
4.5.2 Ag ₈ 核殼奈米粒子結構分析.....	86
4.5.3 激發態之 Ag ₈ 與 MV ²⁺ 之界面間電子轉移性質.....	87
4.5.4 Ag ₈ -MV ²⁺ 之飛秒光譜量測.....	88
4.5.5 金屬奈米粒子於光能源應用之展望.....	91
第五章 結論.....	93
未來展望.....	95
參考文獻.....	96
個人簡歷.....	105

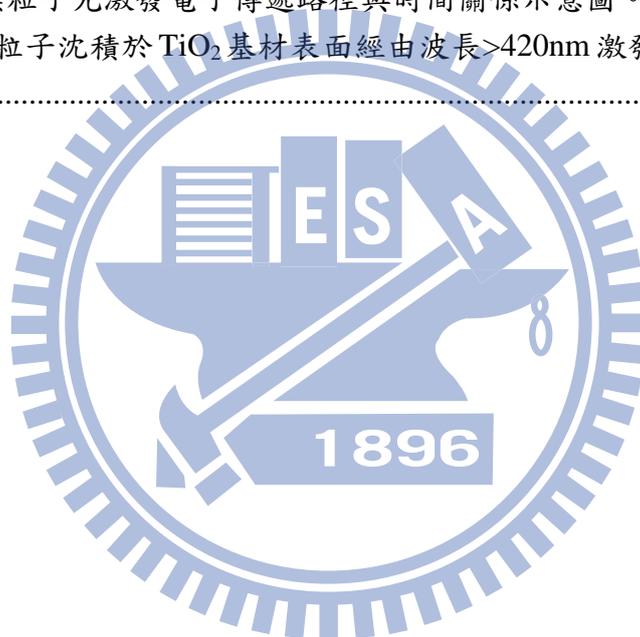
圖目錄

圖 2- 1. CdSe-C ₆₀ 複合結構與其所展現之(a)載子分離現象與(b)光電流特性比較圖。	4
圖 2- 2. SWNT-TiO ₂ 複合結構與其所展現之(a)載子分離現象與(b)光電流特性比較圖。	5
圖 2- 3. TiO ₂ 奈米線與 TiO ₂ -CdS 複合奈米線其光催化效能比較圖。	6
圖 2- 4. (a) TiO ₂ -Au 複合粒子之光誘發載子分離示意圖；(b) TiO ₂ 奈米粒子表面接枝不同濃度之 Au 奈米顆粒其吸收光譜圖。	7
圖 2- 5 金屬/半導體異質界面其相對能階位置示意圖。	8
圖 2- 6. 水熱合成方式製備 Au-TiO ₂ 核殼奈米粒子之 TEM 圖。	9
圖 2- 7. 光催化分解甲醛效率比較圖。▲為 Au-TiO ₂ 、●為 P-25 TiO ₂ 。	9
圖 2- 8. (a)Au/CdSe dumbbell 電子傳遞與能階示意圖；(b)Au/CdSe dumbbell TEM 影像。	11
圖 2- 9. (a)Au/CdSe dumbbell 光催化光照不同時間分解 MB 染料之 UV-Vis 吸收光譜；(b)Au/CdSe dumbbell 與 CdSe 光分解 MB 之 C/C ₀ 變化圖。	12
圖 2- 10. 直接甲醇氧化燃料電池元件示意圖。	12
圖 2- 11. 光輔助直接甲醇氧化燃料電池元件設計示意圖。	14
圖 2- 12. (a) 以化學還原法來製備金屬奈米微粒之系統反應過程示意圖；(b) 金奈米微粒之 TEM 影像。	15
圖 2- 13. 3-巰基丙酸之分子結構示意圖。	16
圖 2- 14. 利用 3-乙基丙酸作為分子模版來製備 Au 奈米微粒示意圖。	16
圖 2- 15. 藉由改變穩定劑與反應先驅物之比例來製備具不同粒徑分佈之 Au 奈米粒子其 TEM 影像圖。	17
圖 2- 16. (A) CdSe 奈米粒子 HRTEM 影像，(b) CdSe-ZnS 核殼奈米粒子之 HRTEM 影像。	18
圖 2- 17. CdSe 與核殼 CdSe 奈米粒子之 PL 光譜圖，內插圖為量子產率與核殼粒子之殼層厚度關係圖。	18
圖 2- 18. 以鎘-硫脲錯合物來製備 Au/CdS 核殼奈米微粒之示意圖。	19
圖 2- 19. Au/CdS 核殼奈米粒子之 TEM 影像。	19
圖 2- 20. (a)以 layer-by-layer 方式來製備金/硫化鎘核殼奈米微粒之示意圖；(b)與 (c)分別為 Au 奈米微粒與 Au/CdS 核殼奈米微粒之 TEM 影像。	20
圖 2- 21. 熱注射合成法裝置示意圖與合成之半導體量子點材料之(a)吸收光譜 (b)(c)TEM 分析影像。	23
圖 2- 22. 摻入 Zn 於 CdS 晶體後，理論計算之能帶結構位置變化示意圖。	24
圖 2- 23. 由不同尺寸 CdSe 奈米晶體所構成之 CdSe-TiO ₂ 複合結構其(a)發光強度隨著時間衰退圖，(b) 相對能階示意圖與(c) CdSe 粒徑、CdSe 傳導帶位置(E _{CB}) 與其所對應之電子轉移趨勢(-ΔG)圖。	25

圖 2- 24. (a~c)為 CdS、CdSe 與 Cu ₂ S 之 TEM 圖；(d~f)分別為 CNT、CdS-CNT 與 Cu ₂ S-CNT 之 TEM 圖。.....	26
圖 2- 25. (a)Cu ₂ S、CdSe 與 CdS 於 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 電解液中所量測之氧化還原電位；(b) 以氧化還原電位量測之 Cu ₂ S、CdSe 與 CdS 能階位置圖。.....	26
圖 2- 26. Cu ₂ S-CNT、CdSe-CNT 與 CdS-CNT 分解亞甲基藍之光催化效率比較圖。.....	26
圖 2- 27. (a)TiO ₂ -CdSe 於溶液 pH 值為 8 與 13 情況下中所量測得暫態吸收光譜圖。(b) TiO ₂ -CdSe 於不同溶液 pH 值中所量測得之電子傳遞速率常數與自由能作圖。.....	28
圖 2- 28. 摻入 Cd _{1-x} Zn _x S 晶體接枝金屬粒子後，其電子傳遞趨勢示意圖。.....	29
圖 2- 29. 金屬粒子尺寸與能帶變化之關係示意圖。.....	30
圖 2- 30.(a)不同粒子數之 Au 團簇螢光光譜圖；(b)真實樣品經由 UV 光激發圖。.....	31
圖 2- 31. (a)以 H ₂ MSA 作為保護劑製備 Ag 團簇粒子不同時間所量測之 UV-Vis 吸收光譜圖；(b)利用電泳方式分離出不同 Ag 粒子數團簇之 UV-Vis 吸收光譜圖；(c)Ag 團簇之 TEM 影像；(d)Ag ₇ 與 Ag ₈ 團簇之螢光光譜圖。.....	31
圖 2- 32. Ag ₂ 團簇形成示意圖。.....	32
圖 3- 1. Au-CdS 核殼奈米粒子合成步驟示意圖。.....	34
圖 3- 2 Au-ZnS 核殼奈米粒子合成步驟示意圖。.....	38
圖 3- 3 Au-CdS 與 Au-Cd _{1-x} Zn _x S 奈米核殼粒子合成示意圖。.....	43
圖 3- 4 以 lipoic acid 作為保護劑合成 Ag ₈ 團簇合成步驟示意圖。.....	45
圖 4- 1 Au-CdS 核殼奈米粒子之(a) TEM 圖；(b) 元素分布分析結果；(c) HRTEM 影像與(d) 電子繞射分析結果。.....	48
圖 4- 2 (a) Au-(Cys/Cd)之 N 譜細掃 XPS 能譜圖、(b) Au-(Cys/Cd)之 C 譜細掃 XPS 能譜圖。.....	49
圖 4- 3 Au 溶液添加入不同比例之 Cys:Cd 前驅物分別為(a) Au 粒子、(b) Cys:Cd=1:0.5、(c) Cys:Cd = 1:0.8 與(d) Cys:Cd=1:1 之 UV-Vis 吸收圖譜，.....	50
圖 4- 4 添加入不同容積之 Cys/Cd 前驅物調控 CdS 殼層厚度之 TEM 影像。添加容積分別為(a) 1ml、(b) 2ml、(c) 4ml 與(d) 8ml。.....	51
圖 4- 5 具不同 CdS 殼層厚度之 Au-CdS 核殼奈米粒子之 UV-Vis 吸收光譜圖。.....	53
圖 4- 6 Au-CdS 與經 KCN 處理所得之 CdS 螢光光譜圖。激發波長為 400nm。.....	54
圖 4- 7 Au-CdS 核殼奈米粒子於 0.1M NaS ₂ 作為電解液白光照射下所得之光電流圖。.....	56
圖 4- 8 (a) RhB 以 Au-CdS 核殼奈米粒子作為光觸媒經由不同時間光照之 UV-Vis 吸收光譜結果。(b) 不同厚度之 CdS 殼層厚度經由不同時間照射 RhB 分解之 C/C ₀ 效率圖。.....	58

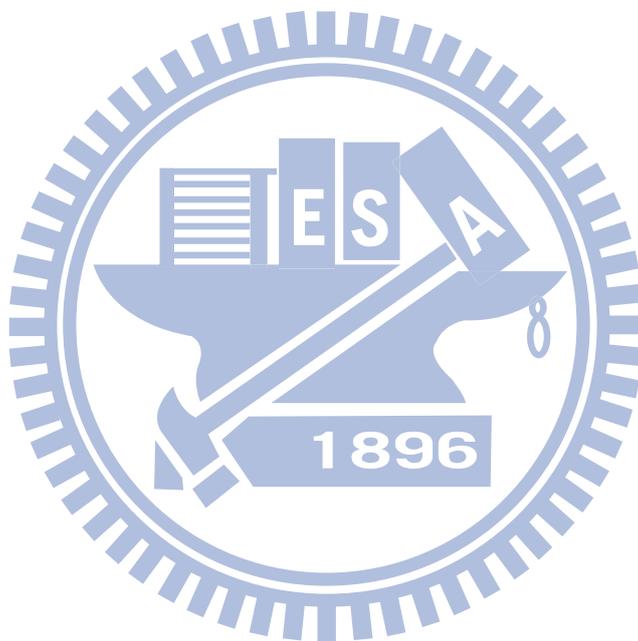
圖 4- 9 N-TiO ₂ 、CdS 商用品、CdS 殼層材料與 Au-CdS 核殼奈米粒子經由不同時間照射 RhB 分解之 C/C ₀ 效率圖。	59
圖 4- 10 (a) Au-CdS – 殼層厚度 14nm 與單純 CdS 粒子與(b) Au-CdS – 殼層厚度 18.6nm 與單純 CdS 粒子之時間解析螢光光譜分析結果。	61
圖 4- 11 CdS 殼層厚度、反應速率(k_{RhB})常數與電子傳遞速率常數(k_{et})關係之作圖。	62
圖 4- 12 Au-ZnS 核殼奈米粒子之(a) TEM 圖;(b)HRTEM 影像與(c)電子繞射分析結果。	63
圖 4- 13 不同位置之 Au-ZnS 核殼粒子 EDAX 分析結果。(a)核層位置與(b)殼層位置。	63
圖 4- 14 Au-ZnS 核殼粒子之 XRD 分析結果。	64
圖 4- 15 不同 ZnS 殼層厚度(a) 53、(b) 36、(c) 29 與(d) 21 nm。	65
圖 4- 16 Au-ZnS 與經 KCN 處理所得之 ZnS 螢光光譜圖。激發波長為 250nm。	66
圖 4- 17 不同 ZnS 厚度粒子經由不同時間照射轉化 methanol 成 DLL 於 404nm 吸收強度之作圖。	67
圖 4- 18 甲醇氧化分別利用(a) Pt/C、(b)Pt/C-ZnS 與(c)Pt/C-Au-ZnS 做為觸媒之 CV 掃描結果;(b')與(c')為照光量測所得之 CV 掃描結果。	68
圖 4- 19 電化學活性面積之量測(a) Pt/C、(b) Pt/C-ZnS 與(c) Pt/C-Au-ZnS。	69
圖 4- 20 添加入不同濃度之 Au 溶液之 TEM 影像。添加濃度分別為(a) 45 μ M、(b) 90 μ M、(c) 180 μ M 與(d) 225 μ M。	70
圖 4- 21 Au-ZnS 核殼奈米粒子之(a) 元素分布分析結果、(b) 電子繞射分析結果與(c) HRTEM 影像。	71
圖 4- 22 (a) ZnS-Au 之 Zn 與 S 譜細掃 XPS 能譜圖。(b) ZnS-Au 之 XRD 分析結果。	72
圖 4- 23 (a) 具不同 Au 濃度之 ZnS-Au 複合奈米粒子之 UV-Vis 吸收光譜圖與(b) PL 放光光譜結果。	73
圖 4- 24 (a) thionine 染料以 ZnS-Au 核殼奈米粒子作為光觸媒經由不同時間光照之 UV-Vis 吸收光譜結果。(b) 不同濃度之 Au 粒子接支之 ZnS-Au 粒子經由不同時間照射 thionine 分解之 C/C ₀ 效率圖。	75
圖 4- 25 奈米核殼粒子 (a) Au-CdS、(b) Au-Cd _{0.68} Zn _{0.32} S 與(c) Au-Cd _{0.22} Zn _{0.78} S TEM 影像。	77
圖 4- 26 奈米核殼粒子 (a) Au-CdS、(b) Au-Cd _{0.68} Zn _{0.32} S、(c) Au-Cd _{0.22} Zn _{0.78} S 與(d) Au-Cd _{0.17} Zn _{0.83} S 之 XRD 結果。	78
圖 4- 27 Au-CdS 與 Au-Cd _{1-x} Zn _x S 核殼奈米粒子之 UV-Vis 吸收光譜。	79
圖 4- 28 CdS、Au-CdS 與 Au-Cd _{1-x} Zn _x S 核殼奈米粒子之光電流分析圖譜。	81
圖 4- 29 CdS、Au-CdS 與 Au-Cd _{1-x} Zn _x S 核殼奈米粒子之時間解析螢光光譜圖譜。	83

圖 4- 30 Zn 參雜比例、電子傳遞速率常數(k_{et})與自由能數值(ΔG)之作圖。	.83
圖 4- 31 Ag_8 團簇粒子之 UV-Vis 吸收光譜與 PL 螢光光譜結果。	85
圖 4- 32 Ag_8 團簇粒子之 TEM 與 HRTEM 影像。	86
圖 4- 33 Ag_8 團簇粒子添加不同濃度之 MV^{2+} 所得之螢光強度變化圖譜。	88
圖 4- 34 (A)(a) Ag_8 、(b)單純 MV^{2+} 照光前與(c) Ag_8 添加 MV^{2+} 、(d) MV^{2+} 經由波長 $>420nm$ 照射 5 分鐘所得之 UV-Vis 吸收光譜圖；(B) Ag_8 添加 MV^{2+} 與單純 MV^{2+} 經由 $\lambda > 420nm$ 照射所取得之吸收強度於 605nm 之即時 UV-Vis 吸收光譜結果。	88
圖 4- 35 (a) Ag_8 暫態吸收圖譜；(b) Ag_8 添加 MV^{2+} 之暫態吸收圖譜；(c) Ag_8 與 Ag_8 添加 MV^{2+} 暫態吸收光譜波長於 465nm 吸收強度隨時間變化作圖；(d) Ag_8 與 Ag_8 添加 MV^{2+} 暫態吸收光譜波長於 605nm 吸收強度隨時間變化作圖。	89
圖 4- 36 Ag_8 團簇粒子光激發電子傳遞路徑與時間關係示意圖。	91
圖 4- 37 Au 團簇粒子沈積於 TiO_2 基材表面經由波長 $>420nm$ 激發所得之光電流結果。	92



表目錄

表 4- 1 Au SPR 訊號理論值 λ_{est} 計算以及實際值 λ_{exp} 量測之圖表	53
表 4- 2 不同 CdS 殼層厚度之螢光壽命、平均螢光壽命以及電子傳遞速率常數。	61
表 4- 3 CdS、Au-CdS 與 Au-Cd _{1-x} Zn _x S 核殼奈米粒子利用三階 exponential decay 所得之結果。.....	83



第一章 緒論

1.1 研究目的

石化能源儲量的日漸枯竭，乃為 21 世紀全球所迫切需要解決的問題，尋求具有永續發展性的再生能源是相當重要的議題；太陽能為一種取之不盡、用之不竭的再生能源，因此如何將太陽能量轉變為人類生活所能方便利用的能量形式，乃為現今能源科技發展的重點。本論文研究主題主要是專注於金屬/半導體奈米異質結構的製備，由於金屬材料的費米能階位置一般位於半導體端之導帶能階較正電位的位置，故導帶上光激發產生的電子便會自發性的於幾個皮秒間傳遞至金屬端，達到一載子分離的現象，此分離出之電子電洞對便可有效的應用於如分解有機污染物、水分解產生氫氣與太陽能電池提高其元件之效率。

1.2 實驗設計

於實驗設計上，本論文第一部分先行製備出 Au 奈米粒子，再利用 cysteine 作為輔助角色添加入 Cd^{2+} 作為前驅物經由水熱反應之後即可得到 Au-CdS 金屬/半導體奈米核殼粒子。分別探討 CdS 殼層厚度對於其光催化反應效率之影響以及其金屬/半導體界面間載子傳遞現象動力學之關連性。當改變金屬前驅物種類，將 Cd^{2+} 改變為 Zn^{2+} ，同樣的經過水熱反應即可得到 Au-ZnS 奈米核殼粒子。相較於 CdS 材料，雖然 ZnS 半導體材料只能利用太陽光中之紫外光的區段，但是 ZnS 具有較高的化學抗腐蝕性質、以及其能帶結構之價帶位置具有較正的電位，故其具備有較高的光催化氧化反應的性質。將 Au-ZnS 核殼奈米粒子應用於甲醇氧化燃料電池之陽極之應用，經一光源照射輔助下可得到較高的甲醇氧化效率。然而，當將製備條件之溶液 pH 數值改變，便可得到以 ZnS 為核層而 Au 粒子修飾於表

面之半導體/金屬複合材料，本章節同時探討 Au 粒子的密度對於其光催化反應活性之影響。

第二部分，界面間電子傳遞速率於光能源轉換效率扮演一重要的角色，本研究為利用熱注射合成方式藉由參雜 Zn 元素於 CdS 殼層半導體材料中形成一 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 之合金半導體使得其導帶位置朝向較負電位的方向移動，亦即為增加金屬/半導體界面間電子傳遞之驅動力，當 Zn 比例於 CdS 材料中達 0.83 時 ($Cd_{0.17}Zn_{0.83}S$)，其電子傳遞速率常數相較於單純 CdS 可得到一個級數的成長。本研究之重點為探討其合金比例對於其金屬/半導體界面間載子傳遞現象之關連性，提供一簡單且新穎方式來達到增進金屬/半導體界面電子傳遞之現象。

第三部分，一般而言，金屬材料於塊材狀態由於其導帶與價帶能階位置為一重疊的形式，故呈現出一導體的狀態。當其尺寸縮小至奈米材料尺度時，如 Au、Ag 與 Cu 奈米粒子與入射光交互作用後產生一表面電漿共振的性質。當粒子尺寸進一步縮小至小於其數個團簇尺度時，則其能帶結構會由一連續能階分裂成為數個不連續的狀態，同時也展現出各式特異的性質，如螢光發光與催化特性。此研究是利用一雙硫醇分子作為一包覆劑的角色，製備 Ag_8 團簇奈米粒子，利用 UV-Vis 吸收光譜儀與螢光光譜儀量測其光學性質，進一步導入 MV^{2+} 分子來探討其團簇粒子之激發態電子傳遞動力學，同時利用飛秒光譜量測(pump and probe) 分析技術來探討 Ag_8 奈米團簇粒子之界面電子傳遞現象，論述金屬團簇粒子應用於生醫方面如螢光探測或是於光能源轉換領域之潛力。

第二章 文獻回顧

石化能源儲量的日漸枯竭，乃為21世紀全球所迫切需要解決的問題，尋求具有永續發展性的再生能源是相當重要的議題；太陽能為一種取之不盡、用之不竭的再生能源，如何將太陽能量轉變為人類生活所能方便利用的能量形式，乃為現今能源科技發展的重點。硫化物金屬半導體如CdS與ZnS在半導體奈米材料領域的發展中，乃扮演相當重要的角色，對於CdS而言，它的能隙能量僅 $2\sim 2.5\text{eV}$ ^[1]，可以有效地吸收太陽光中主要的能量波段(400-700 nm)，並且具有熱電子^[2](hot electron)與多激子產生(multi-exciton generation)^[3]之機制，意即可進一步增加光電轉換效率，而ZnS其具備有較佳的化學穩定性以及氧化能力。因此本研究係選用此二類材料來作為光-電與化學能轉換系統的半導體材料，於實用上希望能利用太陽光的照射，來進行光催化分解污染物與光電子應用的用途。

2.1 半導體載子分離

一般而言，由於奈米晶體具有非常大的表面積，所以在晶體表面會存在許多異於塊材(bulk)的狀態，例如空穴(vacancy)與非當量態(nonstoichiometry)等結構缺陷，這些特別的狀態即為所謂的表面狀態(surface states)。對於半導體奈米晶體而言，這些表面狀態會毒化其相關的光電特性。當半導體奈米晶體受光激發產生電子電洞對後，這些可移動之電子電洞對會聚集在奈米晶體的表面，與周圍介質產生氧化還原反應，進而生成上述空穴等表面狀態^[4]。此些表面狀態會於受激發的電子從傳導帶回到價帶的復合過程中，提供另一屬於非輻射性的復合路徑(non-radiative recombination process)來接收電子，因而降低半導體材料中電子電洞直接復合而發光之效率。換句話說，於半導體材料中所存在之本質(intrinsic)與外在(extrinsic)缺陷，可在其能帶結構中扮演電子捕捉者的角色來分離電子電

洞對，進而減低材料之發光效率。以上所述電子電洞對之可分離特性，提供了半導體奈米材料除輻射發光(radiative emission)性質外的另一個應用潛力；藉由引入載子(電子或電洞)捕捉者的作用，來有效分離半導體材料中經吸收光所激發出之電子電洞對，所分離而導出之電洞可用於分解環境中具有毒性之有機分子，以達到潔淨與除臭等目的，此為環保中重要之議題；至於所分離導出的電子，則可應用於光電轉換裝置上，為新能源開發提供另一種機會。因此，在藉由載子捕捉者的引入與作用下，半導體奈米晶體在吸收光能之後所產生的載子分離現象，衍生出除了發光之外的其它多種應用性，此乃為光誘發載子分離之概念與應用。載子捕捉者如金屬粒子^[5]、碳衍生物如奈米碳管、碳 60^[6]或是具能階結構匹配之半導體材料(CdSe/TiO₂、CdS/TiO₂等)，可增進其載子分離之效率^[7]。

Brown等人將可作為電子捕捉者之C₆₀分子接枝於CdSe奈米晶粒表面，並研究此複合結構所產生之光電流特性^[6a]。由於CdSe傳導帶之能量位置(-0.6V vs. N.H.E)位於C₆₀的費米能階(-0.2V vs. N.H.E)較負的位置，故C₆₀分子能有效地吸引由CdSe內所激發出的電子，並且將此電子傳遞至電極上來形成有效光電流的收集。CdSe/C₆₀複合結構之光電流開關比約有10倍之提升。

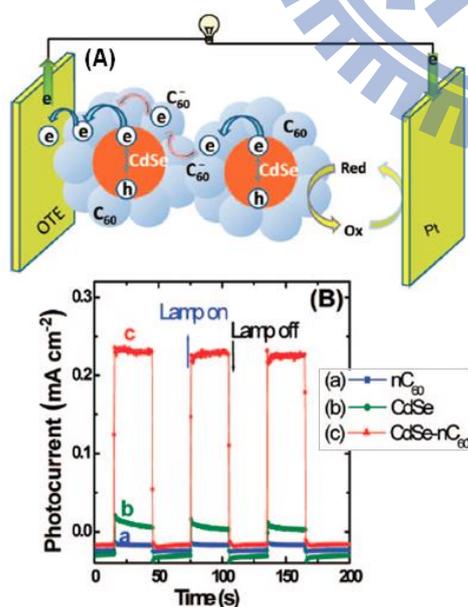


圖 2-1. CdSe-C₆₀ 複合結構與其所展現之(a)載子分離現象與(b)光電流特性比較圖^[6a]。

該研究群利用相同的概念，將TiO₂奈米晶體接枝於單壁奈米碳管(SWNT)^[8]表面上，以提高TiO₂之光電轉換效率。由於SWNT之傳導帶能量位置(0 V vs. N.H.E)位於TiO₂導帶較正電位的位置(-0.5 V vs. N.H.E)，當TiO₂受光激發時，所產生之電子會轉移至SWNT端，由於SWNT是良好的電子導體，電子可持續傳至底部電極並流經外部迴路形成光電流；如圖2-2所示，經由導入SWNT後，因整體結構之載子分離效果變佳，故TiO₂奈米晶體所展現之光電流開關比約有2倍提升。

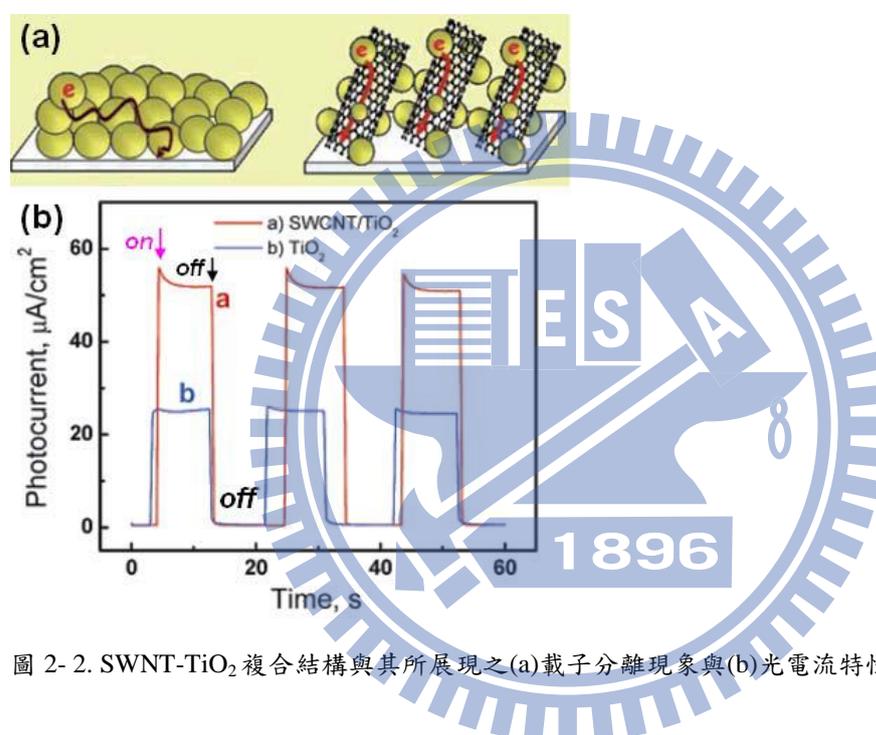


圖 2-2. SWNT-TiO₂ 複合結構與其所展現之(a)載子分離現象與(b)光電流特性比較圖^[8]。

另一方面，半導體-半導體複合材料如ZnO奈米線表面接枝CdS奈米粒子，其能帶結構為一Type-II形式，即為CdS導帶與價帶位置皆位於ZnO之導帶與價帶較負電位的位置，故CdS端光激發所產生之光電子易轉移至ZnO端而達到增進載子分離的效果，於光催化分解污染物應用方面，即意味著具有較高數量的電子或電洞可參與反應^[7b]，增進光催化氧化還原分解污染物的效率。

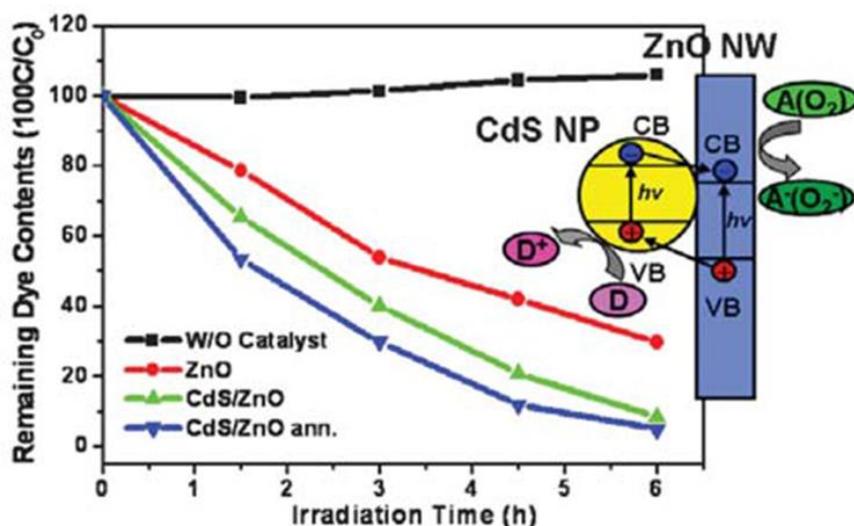


圖 2-3. TiO₂ 奈米線與 TiO₂-CdS 複合奈米線其光催化效能比較圖^[7b]。

除此之外，以半導體/金屬複合材料而言，由於金屬普遍具有較高之電子親和力，通常被引入於半導體光觸媒中來作為電子捕捉者角色，以提高其光誘發之載子分離率。例如於半導體奈米晶體表面接枝另一金屬奈米顆粒來形成異質界面，在半導體端受光激發之電子，會經由此界面傳輸至金屬端，進而造成電子電洞對的分離^[9]。如圖 2-4(a)所示，TiO₂ 奈米粒子表面經接枝 Au 奈米顆粒後，於 TiO₂ 端受光所激發之電子，會轉移至 Au 顆粒端，此時殘留於 TiO₂ 端之電洞群，可進一步消耗於系統中乙醇之氧化反應，如此能降低電子與電洞復合機率，進而提高此複合結構之載子分離率。於此 TiO₂-Au 異質界面所發生的光誘發載子分離現象，可經由 TiO₂ 所對應之吸收光譜特徵來確認，如圖 2-4(b)所示，圖譜 a 為未接枝 Au 奈米顆粒之 TiO₂ 樣品^[10]，其約位於 650nm 波長處展現出一特徵吸收帶，此乃為 TiO₂ 內光激發產生的電子陷於 Ti⁴⁺ 中心(Ti⁴⁺ trap center)所致；然而在依序增加所接枝於 TiO₂ 表面之奈米 Au 顆粒濃度後，此特徵吸收帶乃有明顯之下降趨勢(圖譜 b 至 f)。此現象說明了陷於 Ti⁴⁺ 中心的電子傳遞至 Au 奈米顆粒降低了存在於 Ti⁴⁺ 內部所侷限的電子數目，因此抑制了 TiO₂ 本身之特徵吸收峰。

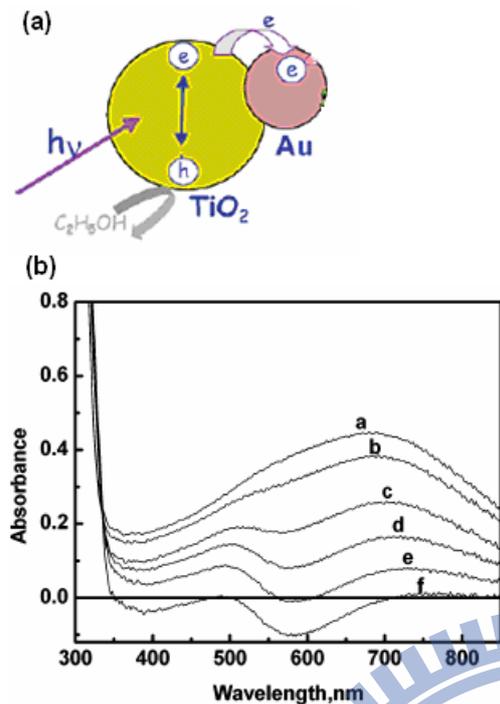


圖 2-4. (a) TiO₂-Au 複合粒子之光誘發載子分離示意圖；(b) TiO₂ 奈米粒子表面接枝不同濃度之 Au 奈米顆粒其吸收光譜圖^[10]。

在此金屬/半導體異質界面中所發生的光誘發載子分離的現象，主要的原因來自於金屬與半導體其相對能階位置的差異^[11]。如圖 2-5 所示，對於大部分的金屬(例如 Au, Ag, Cu, Pt, Pd)而言，其費米能階(Fermi Level)之能量位置乃位於大多數之半導體材料(例如 ZnO、TiO₂ 與 CdS)傳導帶能階電位較正的位置，因此在半導體經吸收光而激發出自由電子到傳導帶後，由於界面處的金屬提供了一個在電子傳遞路徑上較鄰近且有利的能階位置(金屬之平衡費米能階)，此能階位置可作為電子捕捉者的角色來接收半導體之傳導帶上的自由電子，即帶來如此的電子與電洞分離之結果。

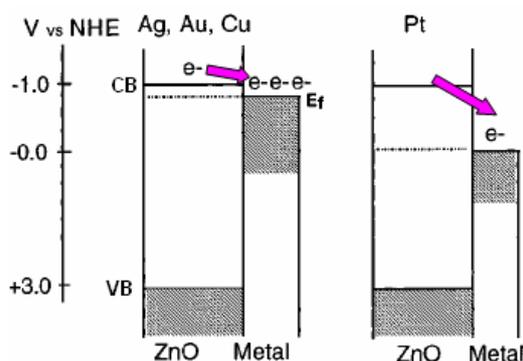
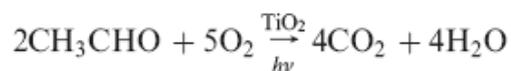


圖 2-5 金屬/半導體異質界面其相對能階位置示意圖^[11]。

2.2 光催化應用

光催化系統其最大的價值即是可利用太陽光能量進行環境中污染物分解的效力，簡單的來說，即是具有將太陽光能量轉換為一化學能，於過去數十年時光，高效率光觸媒材料的開發一直為各界科學家所專注的方向，其中以金屬/半導體複合材料最受為關注。光觸媒應用於分解污染物的系統，一般而言，其原理是利用半導體端經光激發所產生的電子與污染物使其還原分解或是利用於價帶端的電洞與水中氫氧基反應產生氫氧自由基再與反應物反應達到分解的效用。Wu 等人則是先行合成 Au 奈米粒子，後續加入 TiF_4 經過水熱反應後即可製得 Au-TiO₂ 核殼粒子^[12]。

將其運用於甲醛分解的實驗中，由於甲醛分解總方程式如下所示：



甲醛分解過程是遵循著一自由基的氧化反應(radical chain reaction)，甲醛轉化成中間物甲酸後最終會氧化而形成 CO_2 與 H_2O 。如圖 2-6 所示，藉由量測 CO_2 產生的速率來得到甲醛分解的效率。同樣的，Au-TiO₂ 核殼奈米粒子於 TiO_2 表面光激發產生電洞的效率相較於單純 TiO_2 粒子較高，在甲醛氧化降解的結果具有較高的甲醛分解效率。

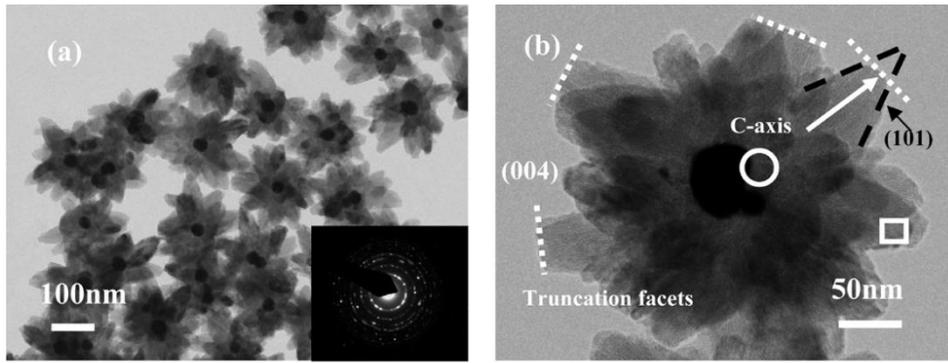


圖 2-6. 水熱合成方式製備 Au-TiO₂ 核殼奈米粒子之 TEM 圖^[12]。

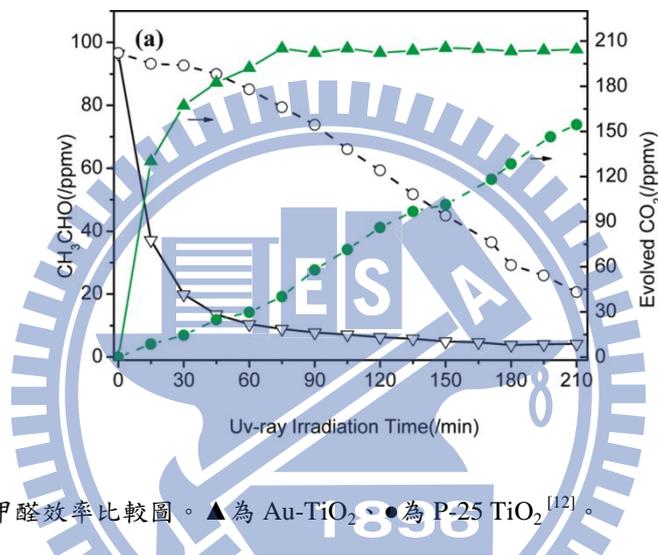
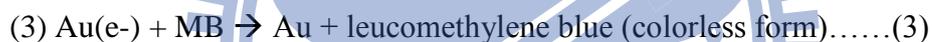


圖 2-7. 光催化分解甲醛效率比較圖。▲為 Au-TiO₂ ●為 P-25 TiO₂ ^[12]。

然而，雖然一般而言 TiO₂ 材料已經被廣泛開發與應用，不過限制於其能隙大小的關係，其材料僅能應用於紫外光光譜範圍，而太陽光光譜能量絕大部分均座落於可見光範圍，對於 TiO₂ 而言，其可運用之太陽光能量僅限於其冰山之一角。儘管許多研究人員也致力於開發具可見光吸收效果之 TiO₂ 材料，其作法即是於本質 TiO₂ 半導體材料中摻雜入如 C、N 或是 Na 等元素，於 TiO₂ 之導帶價帶間置入一新吸收能階^[13]，使其可運用於可見光吸收領域，不過後續附加的合成步驟均會增加製備的成本，對於工業界所考量的低成本製成仍為一限制之因素。

CdSe 與 CdS 半導體為常見的可見光半導體材料，亦即為可有效的利用來轉換太陽光能源，光催化反應系統中，如 Banin 等人合成 CdSe 奈米棒以及後續於表面接支 Au 奈米粒子進行光催化反應之應用^[14]，反應原理為：1.光激發的電子會趨向轉移至 Au 粒子中而在 CdSe 表面留下大量的電洞；2. 後續於 Au 電子在轉移至 MB 染料進行一還原反應，MB 還原為 leucomethylene blue 產物，其產物為一無色的形式；3. 殘留於 CdSe 之電洞則是由酒精溶液所反應，避免累積所造成後續的光腐蝕(photo corrosion)現象產生。其反應式描述如下：



相較於單純 CdSe 而言，CdSe-Au 具有較高的載子分離效率，由前所述其光催化分解 methylene blue 效率可達到大幅的提升效果。

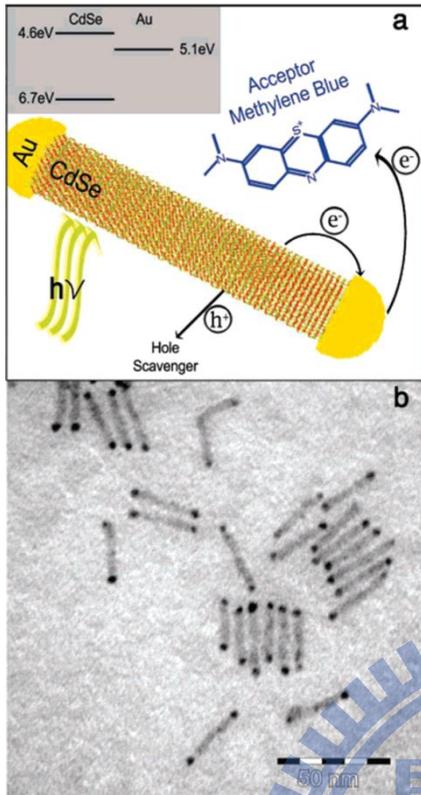


圖 2- 8. (a)Au/CdSe dumbell 電子傳遞與能階示意圖；(b)Au/CdSe dumbell TEM 影像^[14]。

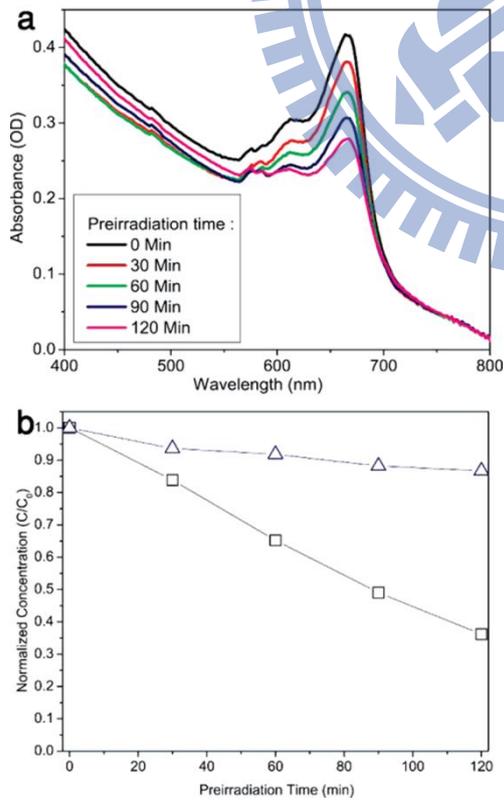


圖 2-9. (a)Au/CdSe dumbbell 光催化光照不同時間分解 MB 染料之 UV-Vis 吸收光譜；(b)Au/CdSe dumbbell 與 CdSe 光分解 MB 之 C/C₀ 變化圖^[14]。

2.3 光輔助之直接甲醇氧化燃料電池

燃料電池為一元件經由化學反應將化學能轉化為電能之裝置。一般而言，氫氣為一常用的燃料，但是如碳氫化合物如天然氣或是醇類燃料如甲醇等也經常性被利用。一般而言，許多種類的燃料電池已經被開發出來，例如固態氧化物 (solid oxide fuel cell)、融熔鹽 (molten carbonate fuel cell) 與直接醇類氧化燃料電池 (direct alcohols oxidation fuel cell)..... 等。元件組成簡單來說皆是大同小異，皆以陽極(anode)、陰極(cathode)與電解質(electrolyte)所組成，電解質功能為可予許載子於兩極間流通；陽極端，所使用的觸媒用來氧化燃料如氫氣或是其他如碳氫化合物產生電子流向外部電路來加以利用；陰極端，觸媒則是進行一氧氣還原反應 (oxygen reduction)。元件示意圖如圖 2-10 所示。

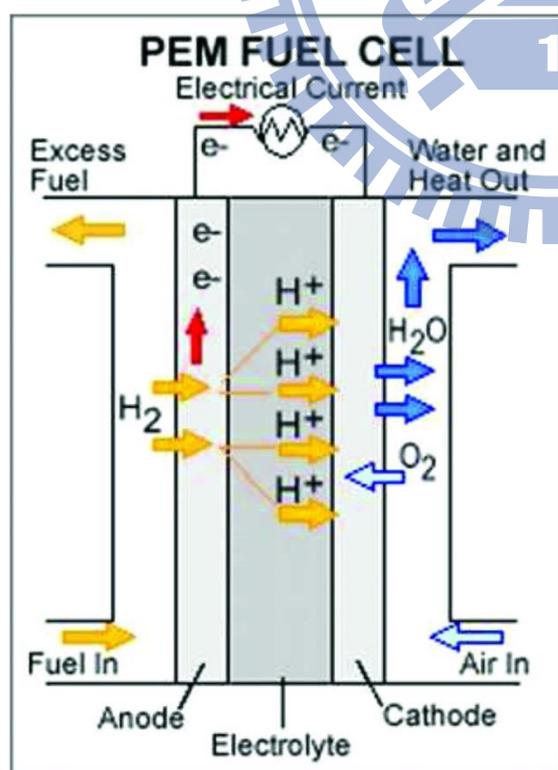


圖 2-10. 直接甲醇氧化燃料電池元件示意圖^[15]。

相較於其他形式之燃料，直接甲醇氧化燃料電池(Direct Methanol Fuel Cells, DMFCs)由於具有便於運送其燃料以及具有較高穩定性，故成為研究學者汲汲研究大力推展之對象。

直接甲醇氧化燃料電池亦即為仰賴甲醇為燃料，陽極端經由一觸媒反應後產生二氧化碳與電子；陰極端還原氧氣產生水分子。全反應式如下所示：



觸媒端一般而言皆是以 Pt 金屬為主，所需要之成本必然居高不下，故開發新型設計來減少 Pt 貴金屬的使用量來降低製備成本則是業界的當務之急。

使用半導體材料作為光輔助直接甲醇氧化之燃料電池(photo-assisted direct methanol fuel cells)設計已經被提出^[16]。由於半導體材料經光源激發後產生電子電洞對，其電洞可遵循下列反應與甲醇分子進行氧化反應產生電子，淺顯易見，如此一來 Pt 貴金屬觸媒的使用量便可減少，達到低成本電池元件的目標。然而，其設計的關鍵點即為如何將光激發產生的電洞導出參與反應則是一大需要克服的要點，其中，可利用的途徑則是可以在於半導體端接支上金屬粒子來抑制其電子電洞對自身的復合^[17]。

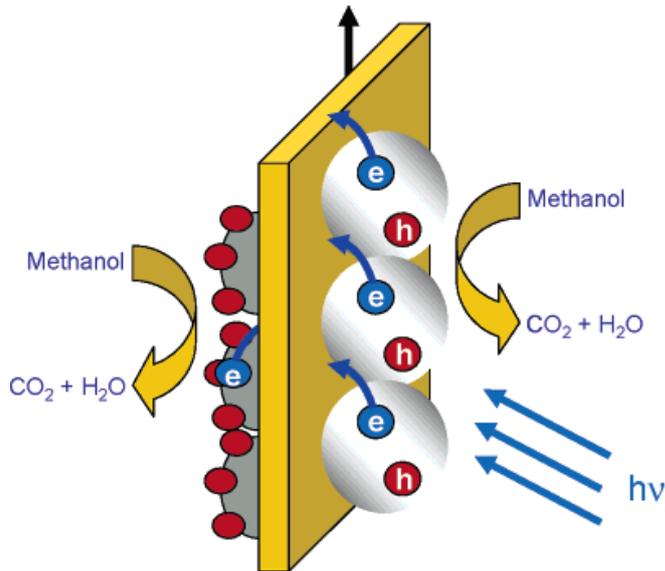


圖 2-11. 光輔助直接甲醇氧化燃料電池元件設計示意圖^[16]。

金屬/半導體複合材料由於具有增進界面間載子分離效率的優點，故已經廣泛的應用於光催化系統中。導入金屬於光觸媒材料，其所造成的效應即在原本光觸媒之能帶結構上，多出了一個較有利於電子傳輸的能階位置(金屬之費米能階)，此新增之能階位置可有效地吸引並抓取系統中的自由電子，進而使複合結構產生電子電洞分離的效果。因此，如何選取適合之金屬與半導體材料，使其導入於光觸媒系統中時，伴隨而生的相對能帶關係能夠有效地引發載子分離的效果，實為此複合結構能否展現優異之光催化能力的重要因素。

2.4 化學還原法成長 Au 奈米粒子

化學還原法(chemical reduction method)，係指在液相反應系統中加入特定之還原劑，並搭配穩定劑(stabilizers)的使用，經由系統反應條件之操控下將金屬鹽類反應物還原成金屬原子後，具均勻粒徑分佈之金屬奈米粒子便可被獲得(如圖 2-12 所示)。利用化學還原法來製備金屬奈米微粒的成長機制至今尚不明確，一般相信系統所添加之穩定劑可有效地控制產物之組成大小^[17]。在典型的合成系統中，反應先驅物連同可作為還原劑角色之溶質(通常亦為鹽類)或溶劑(通常為胺

類)與穩定劑(通常為介面活性劑)一同被加入於水溶液系統中,爾後奈米結構會伴隨著系統溫度與壓力的升高而成長。例如, Viudez 等人於水溶液系統中,經由加入檸檬酸鈉(sodium citrate)來同時作為還原劑與穩定劑後,可成功 HAuCl_4 反應先驅物還原,進而獲得粒徑分佈約為 13 nm 之 Au 奈米微粒^[18]。

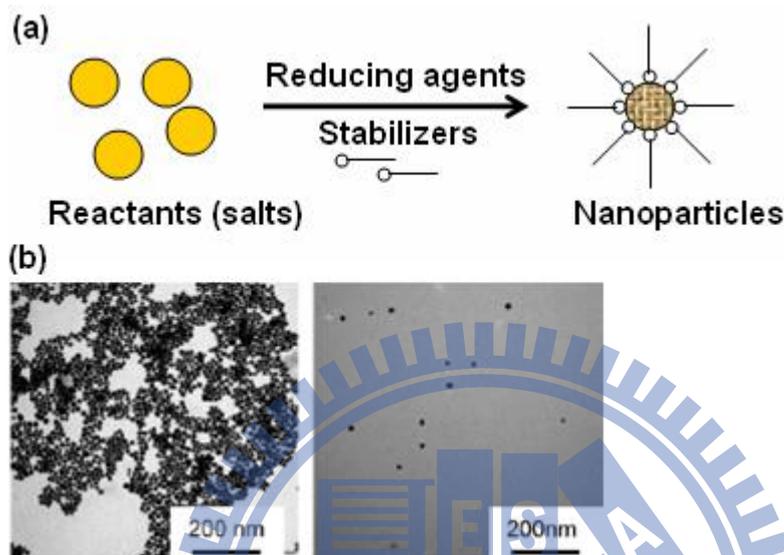


圖 2-12. (a) 以化學還原法來製備金屬奈米微粒之系統反應過程示意圖；(b) Au 奈米微粒之 TEM 影像^[18]。

對於大部分的晶體之成長而言,由於受制於平衡穩定狀態時各晶面表面自由能之總和會趨於一個臨界的最小值,使得並不會有單一晶面方向成長速度過快的現象發生,於是大部分所成長之晶體均具有等向性的立方體結構。然而可藉由加入適當濃度的包覆劑或穩定劑於系統中來維持不同晶面間的自由能的均等,當各晶面間的自由能相差很小時,系統便會傾向於進行等向性成長,又由於這些所加入之穩定劑會包覆於晶體表面,因此所成長之晶體的大小便可經由反應時間與物種濃度的調整來達到均勻性的控制^[17]。利用化學還原法製備奈米微粒的優勢在於許多的材料在系統溫度和壓力達反應臨界時,可於此特定還原劑-穩定劑化學系統中開始成長,而其成長之晶體的大小,又可藉由穩定劑的作用來有效地控制,因此,化學還原法可以適用於大多數金屬與半導體材料之奈米微粒的製備。

以化學還原法來製備金屬奈米微粒時，所添加於系統中之穩定劑通常為具有巯基(mercapto group)之硫醇類(thiol, R-SH)分子，例如 3-巯基丙酸(sodium 3-mercaptopropionate)，其分子結構如圖 2-13 所示，此硫醇分子之巯基乃有助控制系統內產物原子之結晶與成核過程，進而進行等向性之成長而形成具規則粒徑分佈之奈米微粒。以 Au 奈米粒子為例^[19]，因巯基丙酸對 Au 具有非常強之鍵結能力(S-Au 鍵)，待先驅物 HAuCl_4 裂解而形成 Au 原子時，這些硫醇分子會包覆於 Au 原子表面，進而侷限晶體的成長以達到均勻粒徑的控制(如圖 2-14 所示)；因此，此具巯基之硫醇分子可作為製備均勻之 Au 奈米微粒的分子模版。此外，經調整導入於系統中之硫醇分子與先驅物的比例後，具不同粒徑分佈之 Au 奈米微粒亦可被獲得，其結構型態上的轉變則如圖 2-15 之 TEM 影像所示，Au 奈米粒子的粒徑分佈可由 8.8 nm 轉變至約 2.2 nm。



圖 2-13. 3-巯基丙酸之分子結構示意圖^[19]。

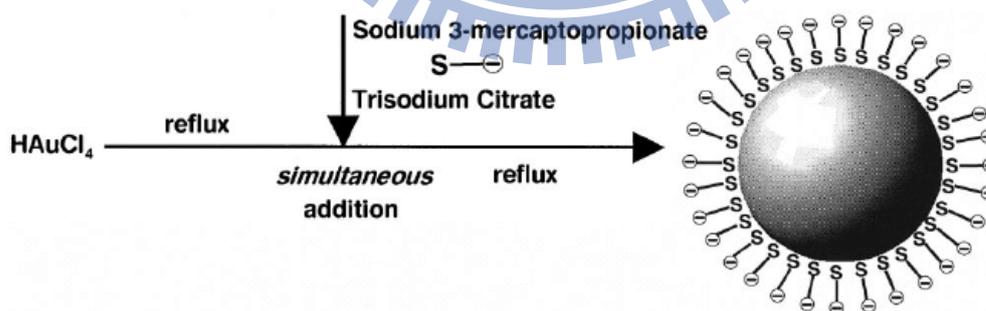


圖 2-14. 利用 3-巯基丙酸作為分子模版來製備 Au 奈米微粒示意圖^[19]。

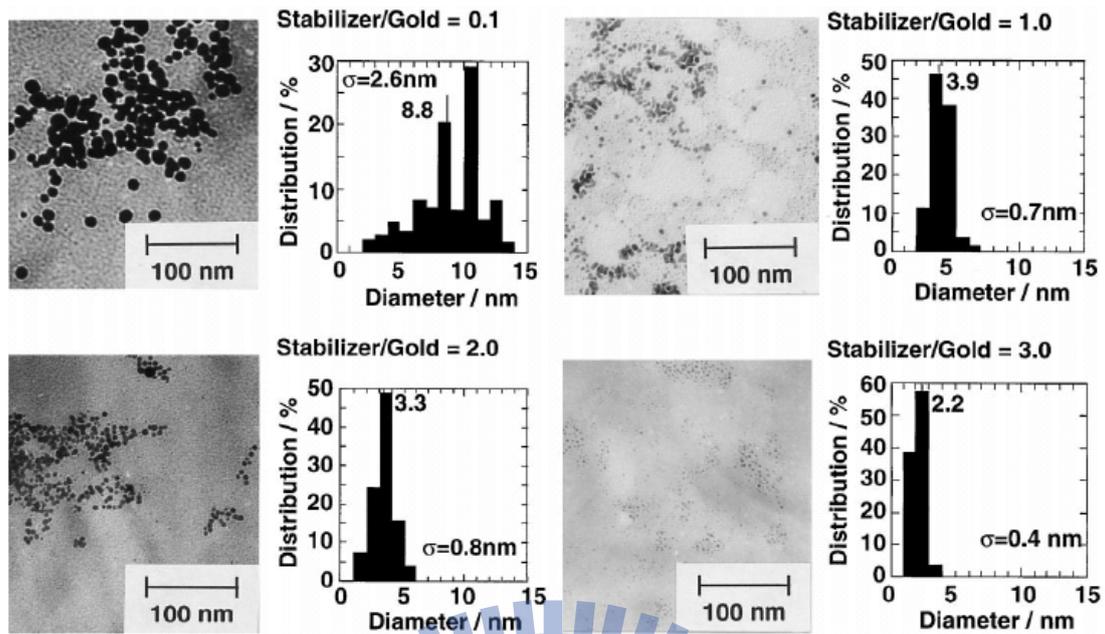


圖 2-15. 藉由改變穩定劑與反應先驅物之比例來製備具不同粒徑分佈之 Au 奈米粒子其 TEM 影像圖^[19]。

2.5 核殼奈米粒子

除了先前所述直接將金屬奈米粒子接枝於半導體表面之複合材料的形式之外，另一方面也可將其製備為核殼結構(core-shell structure)之形式。先前所述，由於奈米晶體具有大的表面積，表面原子數與總原子數的比例急速增加，於表面粒子表面便會具有較高密度的如懸鍵(dangling bond)、空穴(vacancy)與非當量態(nonstoichiometry)等結構缺陷，這些特別的狀態統稱表面狀態(surface states)均會使光激發電子陷於此位置，如 CdSe 量子點為例子，即為降低電子-電洞復合效率，使得其螢光發光效率降低，得到較低的量子產率(quantum yield, QY)。當然，後續人們即利用表面包覆上數個原子層厚度的 ZnS 殼層材料，其功用即為鈍化(passivation)消除這些表面狀態位置數量，使得復合機率提高得到較高的量子產率(如圖 2-17 所示)^[20]。

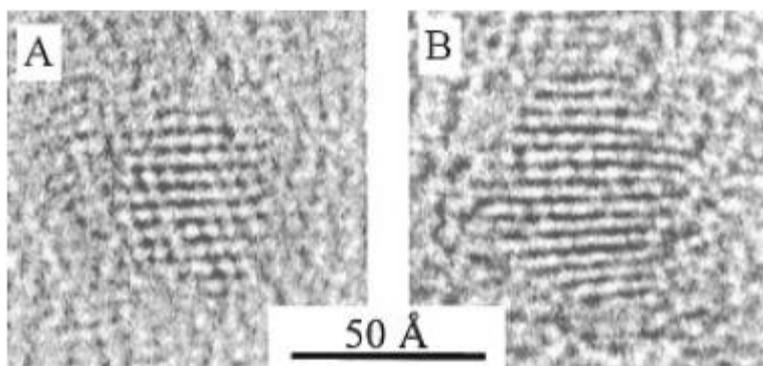


圖 2-16. (A) CdSe 奈米粒子 HRTEM 影像，(b) CdSe-ZnS 核殼奈米粒子之 HRTEM 影像^[20]。

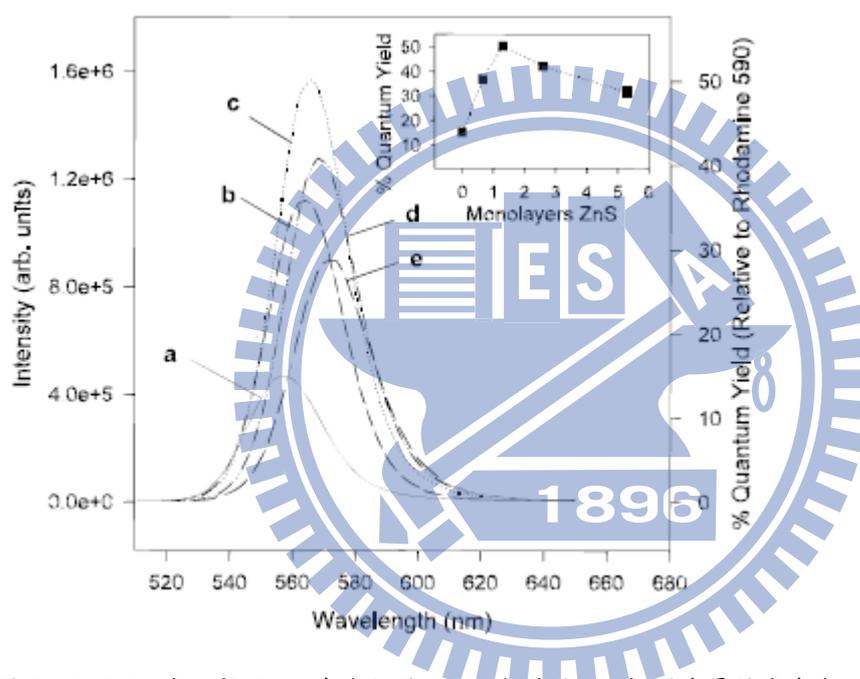


圖 2-17. CdSe 與核殼 CdSe 奈米粒子之 PL 光譜圖，內插圖為量子產率與核殼粒子之殼層厚度關係圖^[20]。

另一方面，由單一成分所構成的奈米晶體，儘管它的光電性質可以藉由改變結構特徵而來調整，但其應用性仍受限於材料本身固有的單調組成。因此，將原本是單成分組成之奈米晶體，經結合其它種類的材料來形成多成分之複合奈米晶體(composite nanocrystals)後，所展現之複合性質方能滿足人們對延伸固有材料之應用的需求。例如，於製備 Au/CdS 之核殼粒子方面，前人研究已經可以利用化學還原法中所製備出之 Au 的奈米微粒作為起使材料，以鎘-硫脲(Cd^{2+} -thiourea)

錯合物為 CdS 之反應先驅物，利用錯合物中之胺基團(-NH₂)與 Au 容易形成鍵結之特性^[16]，使得先驅物分子能吸附於 Au 奈米粒子之表面上，待高溫熱處理後，便可獲得 Au/CdS 之核殼奈米粒子(如圖 2-18 所示)。亦可經由調配鎘-硫脲錯合物之濃度，來控制所成長殼層 CdS 之厚度；圖 2-19 即為該研究群以此方法所製備之 Au/CdS 核殼粒子的 TEM 影像分析，其中，核心 Au 奈米顆粒之粒徑為 4 nm，而殼層 CdS 之厚度約為 3 nm。

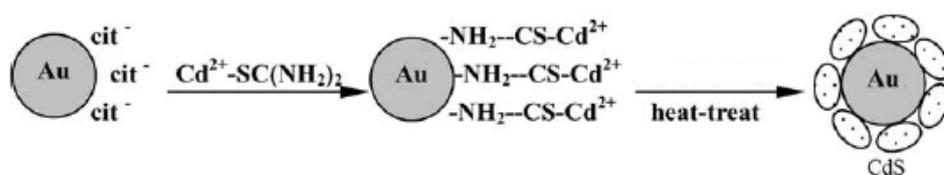


圖 2-18. 以鎘-硫脲錯合物來製備 Au/CdS 核殼奈米微粒之示意圖^[21]。

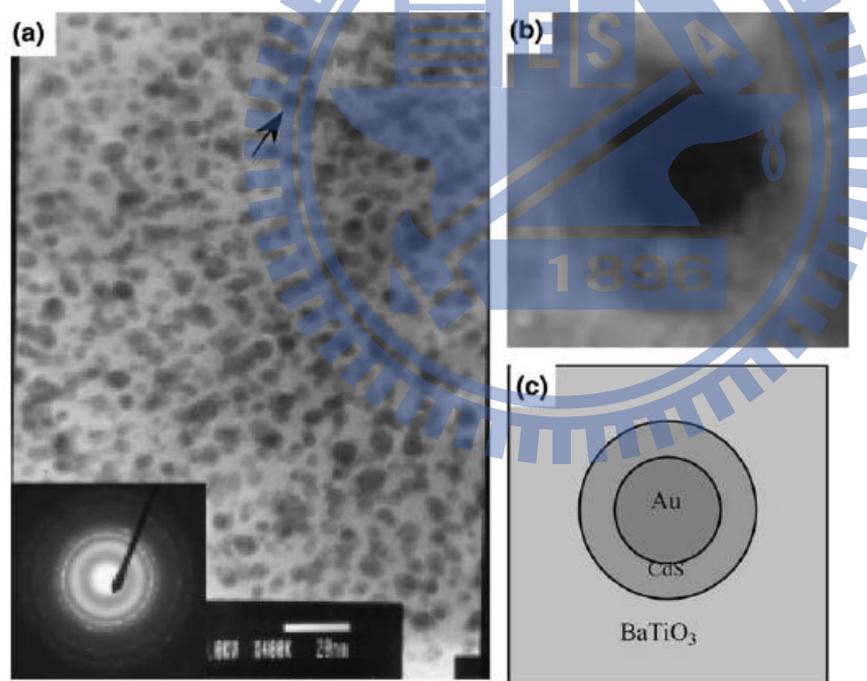


圖 2-19. Au/CdS 核殼奈米粒子之 TEM 影像^[21]。

在製備 Au/CdS 核殼粒子時，除了可利用含有胺基團的錯合物來修飾 Au 奈米微粒的表面外，Kamat 等人亦可使用硫醇類分子與 Au 容易形成鍵結的特性，將具有羧酸尾端官能基之硫醇分子(例如 HS-R-COOH)先行包復於 Au 奈米微粒

的表面，此時 Au 奈米粒子表面的羧酸基團(-COOH)於水溶液中帶負電，再依序加入 Cd^{2+} 與 S^{2-} 離子後，這些離子便會在 Au 奈米顆粒的表面上反應而形成 CdS 殼層^[22]。如圖 2-20 所示，以此方式所製備的核殼粒子之 CdS 殼層厚度約為 4 nm，此類合成方法的好處在於，可藉由重複表面改質與加入 Cd^{2+} 與 S^{2-} 離子的程序，以類似層狀堆疊(layer-by-layer)的方式來控制所成長之 CdS 殼層的厚度。

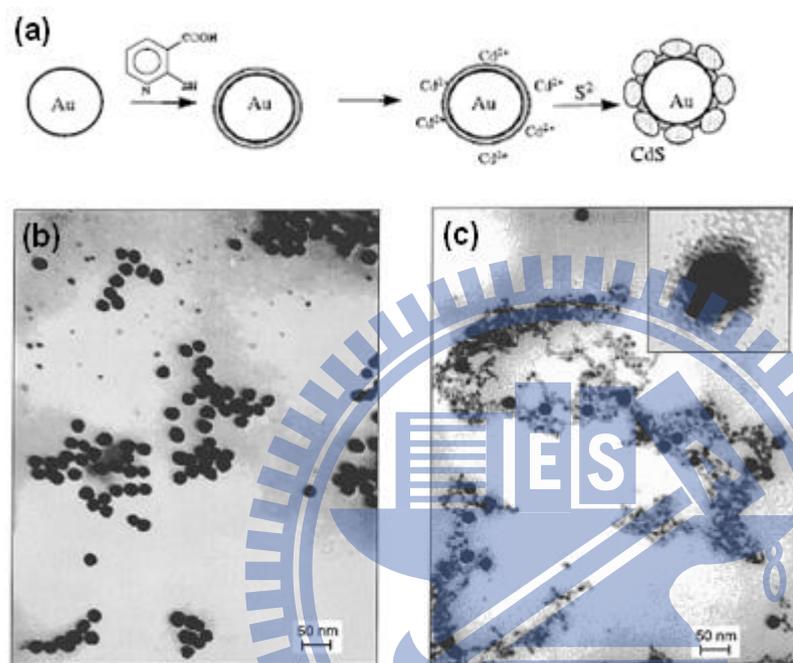


圖 2-20. (a)以 layer-by-layer 方式來製備 Au/CdS 核殼奈米微粒之示意圖；(b)與(c)分別為 Au 奈米微粒與 Au/CdS 核殼奈米微粒之 TEM 影像^[22]。

CdS 半導體材料，其能隙約為 2.5eV 具有吸收可見光範圍之性質，更進一步，具有較負電位的導帶位置(-1.0 vs. N.H.E)，對於大部分的光催化反應中，具有優良的活性^[23]。截至為止，各式維度之 CdS 材料如多孔^[24]、奈米線^[25]、奈米管奈米粒子^[26]與奈米中空結構^[27]之光催化應用性質已經廣泛的被研究。然而以 Au-CdS 為核殼奈米粒子為基底，探討其合成機制與其載子傳遞動力學之研究報導還是處於非常有限的狀態。故本研究之重點為利用 cysteine 作為 CdS 反應前趨物與 Au-CdS 之間之橋接分子，進行反應合成機構的研究。另一方面，由於 Au 材料之費米能階位置位於+0.5V(vs. N.H.E)，故當一光激發 CdS 半導體端後，其所產生的光電子便會傾向傳遞至 Au 金屬端達到載子分離的效應。於此，我們同

時也進一步報導於 Au-CdS 界面間之載子傳遞動力學的研究，建立其與後續光催化之關連性。另一方面，我們同時間也改變製程條件，如當我們改變所添加的金屬前驅物種類將 Cd^{2+} 改變為 Zn^{2+} 則是得到 Au-ZnS 核殼奈米粒子，於此，我們進一步將其利用於直接甲醇氧化燃料電池的應用上，報導其構想於元件效率得到一增加反應活性之關係。同時間，我們也改變反應溶液的 pH 值，則是得到一以 ZnS 為核層而 Au 粒子修飾於表面之 ZnS-Au 複合奈米粒子，此結構相對於先前所述的 CdS 與 ZnS 包覆在 Au 表面的形式，將 Au 奈米粒子接支在 ZnS 表面可有效的將光激發產生電子導出做一後續的應用。

2.6 利用參雜形成合金半導體方式增進電子傳遞過程：Au-Cd_{1-x}Zn_xS

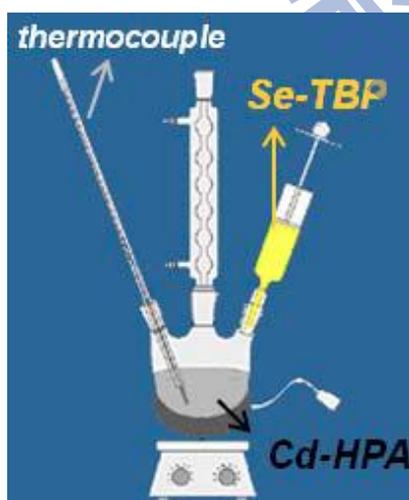
核殼奈米晶體之激發態行為之研究

本研究第二部分為專注於金屬/半導體間能間差距的調控來達到增進界面間電子傳遞現象的探討。半導體量子點材料如 CdS、CdSe、PbSe 等具有多激子產生(multi-exciton generation)、利用改變粒子尺寸或是參雜入新元素形成一合金半導體來達到調控能階之優勢，將其應用於如光催化與太陽光能量轉換的領域具有極大的潛力。一般而言，無論是利用物理沈積方式或是利用化學合成途徑皆可製備出高均勻性之半導體量子點材料。然而，化學合成方式得天獨厚具有低設備成本以及高產率的優勢，此方式成為取得半導體量子點材料的主要途徑。一般而言，以化學法製備方式又以熱注射合成法(hot injection method)為主流。

2.7 熱注射合成法

熱注射合成法係於高溫下，將反應前驅物注入具有反應包覆劑或穩定劑的有機溶劑系統內，藉由控制反應時間與調整前驅物與包覆劑的濃度，即可獲得具粒徑分佈佳與形狀均勻之奈米晶體，鎘之硫族化合物(CdX ， $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)奈米晶

體，皆可藉由此合成法來製備^[28]。典型的熱注射合成系統如圖2-21所示，以製備 CdSe 奈米晶粒為例，CdO 於高溫下(300°C)先與正己基磷酸(hexylphosphonic acid, HPA)形成相當穩定之錯合物(Cd-HPA)，待注入溶有Se 粉末之三丁基磷(tributylphosphine, TBP)溶液後，CdSe 晶體開始成核並隨後成長，而具有高結晶性且粒徑分佈均勻之CdSe 奈米晶體便可被獲得。於此合成法中，相當穩定之 Cd-HPA 錯合物乃有助於產物粒徑之分佈均勻與尺寸之可調性被達到，由於 Cd-HPA 所具有的高穩定性質(即低反應性)，待注入Se-TBP 後，可使晶體原子表現出較慢之成核速率，故系統內有相當均勻之核點分佈，待系統溫度降低後，成核完全停止並且晶體開始成長，如此便能有較佳的粒徑分佈；此外，包覆劑 (HPA)之磷基乃會吸附於產物原子表面，進而控制晶體成長之速度與模式，於是具結構形狀均勻之奈米晶體便可被獲得。以熱注射合成法來製備 CdX 奈米晶粒的優點為產物之粒徑大小可簡單經由注入前趨物後之反應時間與反應溫度來調控，且其粒徑分佈十分均勻，不需要再進行額外的手續來篩選尺寸；再者，搭配適當的包覆劑與調整前趨物的濃度，可進一步調控晶體成核速率與成長模式，以獲得具不同結構形狀之奈米晶體(如圖2-21所示)^[29]。



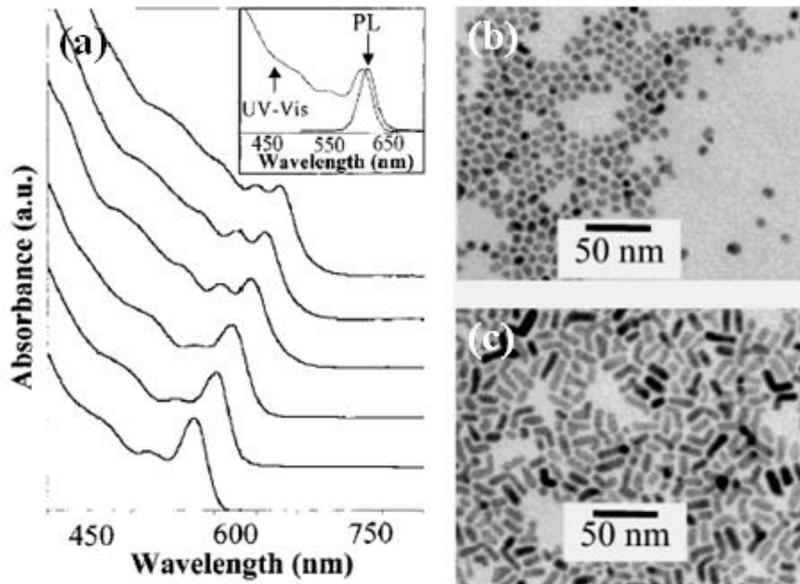


圖 2-21. 熱注射合成法裝置示意圖與合成之半導體量子點材料之(a)吸收光譜(b)(c)TEM 分析影像^[29a]。

2.8 金屬參雜合金半導體

截至為止，CdX半導體材料已經成為太陽光能源轉換一重要的觸媒，然而此類半導體材料對於光腐蝕的抵抗性遠小於金屬氧化物，使得元件使用的壽命降低。為了克服此缺點，許多方式也已經被提出如將CdX鑲埋至高分子基材中或是參雜第三元素離子的形成合金半導體^[30]。以形成合金半導體而言，如Yang等人使用水熱合成方式製備具Zn參雜的CdS奈米晶體^[31]，研究結果顯示出其具有優良的抗光腐蝕性質，光催化效率經過四次回收實驗後並無任何的降低。不僅如此，以Cd_{1-x}Zn_xS合金半導體為例，以Zn金屬參雜至CdS中形成一Cd_{1-x}Zn_xS合金半導體材料時，導帶位置則是隨著Zn元素含量的改變而達到調控的目的，其導帶位置可依下列公式計算推測：

$$E_{cs}^0 = E^e - X + \frac{1}{2}E_g \quad (1)$$

$$X = \left\{ X_{cd}^x \times X_{zn}^y \times X_s^z \right\}^{\frac{1}{(x+y+z)}} \quad (2)$$

$$X_{cd} = \frac{1}{2}(A_{cd} + I_{cd}) \quad (3)$$

$$X_{Zn} = \frac{1}{2}(A_{Zn} + I_{Zn}) \quad (4)$$

$$X_S = \frac{1}{2}(A_S + I_S) \quad (5)$$

A 為電子親和力能量(electron affinity energy for S=200 kJ/mol)，I 為解離能量(Ionization energy for Cd=866kJ/mol; Zn=904 kJ/mol; S=1000 kJ/mol)，常數項 E^c 為 4.5eV， E_g 則為 CdS 之能階計算後可得 E_{cs}^o 即為 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 合金之導帶位置。如圖 2-22 所示，理論計算結果指出 Zn 金屬的參雜將可有效的調控其半導體殼層的導帶位置，其傳導帶位置即以 Zn 參雜的濃度增加而往較負的電位方向而移動^[32]。此新增之能階位置與原本光觸媒傳導帶之間的能量差異，可直接反映出電子在此複合結構中產生轉移的趨勢，即較大的能量差異可帶來較大的電子轉移趨勢，亦即有較佳的載子分離效果。如此闡明合金半導體於提昇半導體端傳遞電子至電子捕捉者(如金屬粒子等)的驅動力，具有增加其界面間電子傳遞的效率。

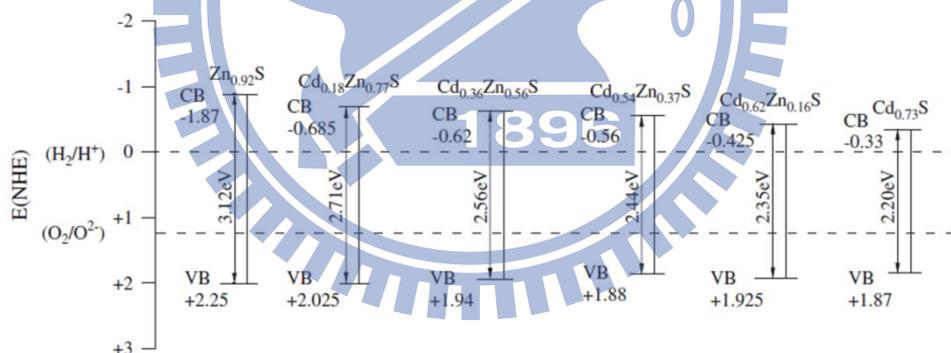


圖 2-22. 摻入 Zn 於 CdS 晶體後，理論計算之能帶結構位置變化示意圖^[32]。

2.9 半導體界面動力學

界面載子傳遞動力學(interfacial carrier transfer dynamics)對於後續光能源轉換效率具一直接關連性。Kamat 等人則是利用半導體量子點之量子侷限效應來調整 CdSe 端導帶的位置，有效的增加 CdSe-TiO₂ 界面間之載子分離的程度^[33]。如圖 2-23 所示，CdSe 之傳導帶位置可因其粒徑的變小而往負的電位方向位置移動，如

此的操作會加大CdSe傳導帶與TiO₂傳導帶之間的能量差異，亦即電子由CdSe端轉移至TiO₂端的趨勢可有效被提升，故導入尺寸較小的CdSe奈米晶體於TiO₂表面時，能展現出較大的載子分離效果。

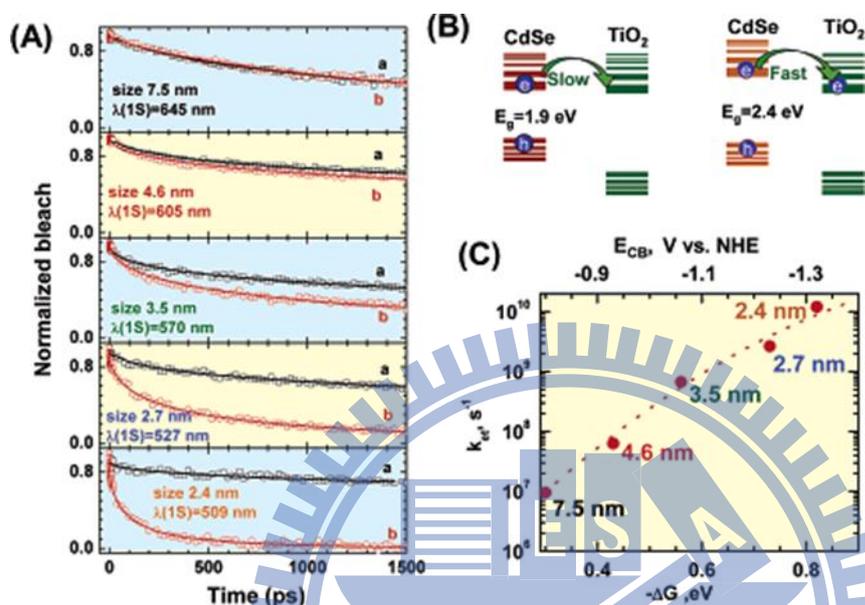


圖 2-23. 由不同尺寸 CdSe 奈米晶體所構成之 CdSe-TiO₂ 複合結構其 (a) 發光強度隨著時間衰退圖，(b) 相對能階示意圖與 (c) CdSe 粒徑、CdSe 傳導帶位置 (E_{CB}) 與其所對應之電子轉移趨勢 ($-\Delta G$) 圖 [33]。

Ji 等人則是直接選擇將不同導帶位置的半導體材料如 Cu₂S、CdSe 與 CdS 奈米晶體接枝於奈米碳管表面，如圖 2-24 所示。進一步利用循環伏安法建立其半導體端氧化還原電位能帶結構圖(如圖 2-25 所示)，CdS 之導帶位置，相較於 CdSe 與 Cu₂S 等半導體材料具有較負的電位數值，當接支於奈米碳管表面上後，其兩者之間的能階距離具有最大的差值，亦即意味著具有電子轉移之最大的驅動力，亦即可展現出較佳的載子分離效果。如圖 2-26 所示，相較於 CdSe-CNT 與 Cu₂S-CNT、CdS-CNT 複合材料於分解亞甲基藍污染物具有較高的光催化效率 [34]。

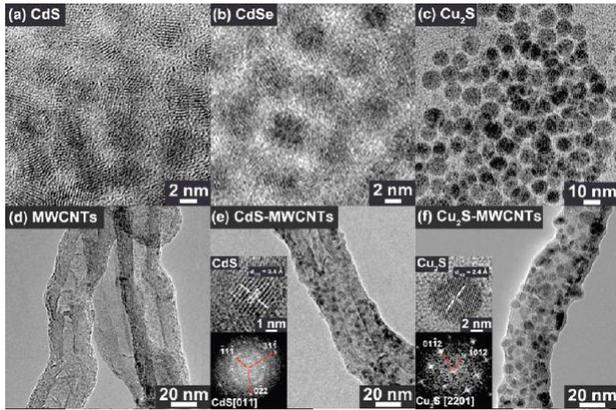


圖 2-24. (a~c)為 CdS、CdSe 與 Cu₂S 之 TEM 圖；(d-f)分別為 CNT、CdS-CNT 與 Cu₂S-CNT 之 TEM 圖^[34]。

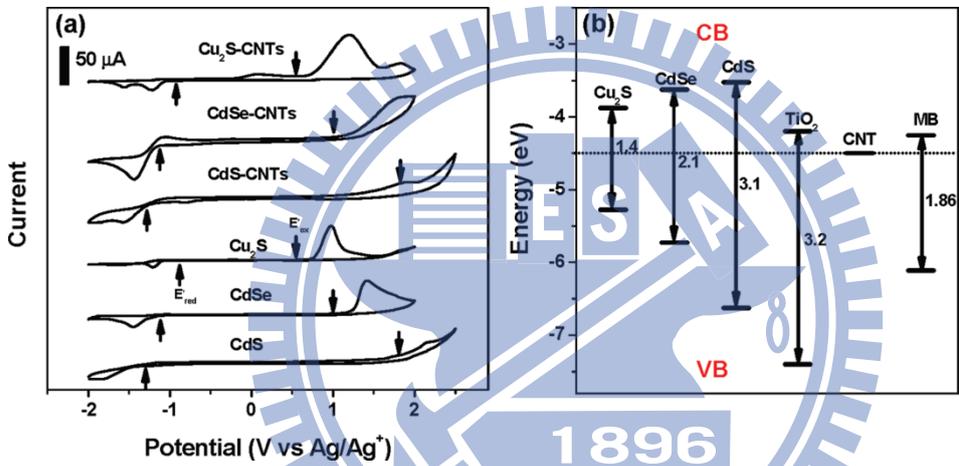


圖 2-25. (a)Cu₂S、CdSe 與 CdS 於 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 電解液中所量測之氧化還原電位；(b) 以氧化還原電位量測之 Cu₂S、CdSe 與 CdS 能階位置圖^[34]。

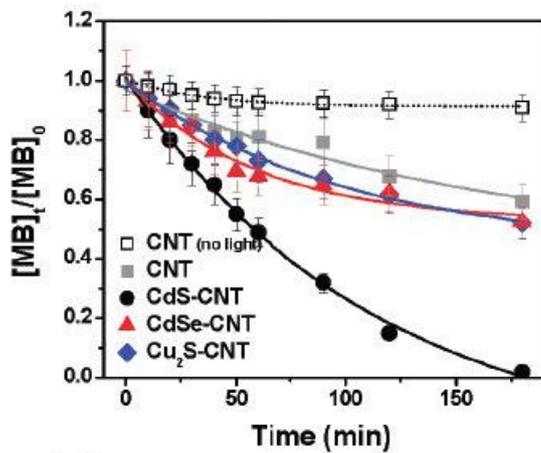
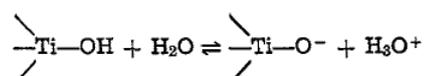


圖 2-26. Cu₂S-CNT、CdSe-CNT 與 CdS-CNT 分解亞甲基藍之光催化效率比較圖^[34]。

不僅僅如此，利用改變材料所處環境的 pH 值也可達到調控能帶結構之目的，以金屬氧化物半導體以 TiO_2 為例，因其波耳半徑較小(TiO_2 約為 1nm)，想藉由粒徑大小改變來達到能階位置的調控實質上是非常困難的。除了上述可利用半導體的粒徑大小改變進而調整其導帶能階位置來增加界面電子轉移的驅動力之外，藉由調整溶液中條件如 pH 值則為一簡單的路徑。由於半導體氧化物於水溶液中表面易與 OH 官能基鍵結，其 OH 官能基隨著溶液 pH 值變化而產生不同程度的解離狀態而可得到下列反應式：



半導體與水溶液界面的 Helmholtz 層與其平帶電位(flat band)的位置經由熱力學分析可得到下列公式：

$$U_{fb} = \text{const.} - \frac{kT}{e} [\text{pH}]$$

理論計算即可得其 TiO_2 導帶位置會趨向較正的電位方向位移 59mV/pH ^[35]。Chakrapani 等人利用此概念，以 CdSe-TiO_2 為基礎材料，設計不同的溶液 pH 來達到增加載子轉移效率的功效。 TiO_2 的導帶在 pH 值為 8 的溶液條件下，相較於 pH 數值為 12 的情形，其導帶位置相較於會往較負電位端位置位移(for pH= 8 為 -0.54V vs. N.H.E ; for pH= 12 為 -0.78V vs. N.H.E)，由圖 2-27 其暫態吸收光譜得知，於 pH 為 8 的情況下，其所量測之載子的生命週期(life time)與 pH 為 13 的情況下較短，即表示 CdSe 與 TiO_2 之間導帶位置的能差較高， CdSe 光激發產生之電子轉移至 TiO_2 端更為迅速。界面載子傳輸速率常數 ($k_{et} = 1/\tau_{\text{CdSe/TiO}_2} - 1/\tau_{\text{CdSe/SiO}_2}$)，如圖 2-27(b)所示，也呈現其數值是依 pH 降低而遞增^[36]。

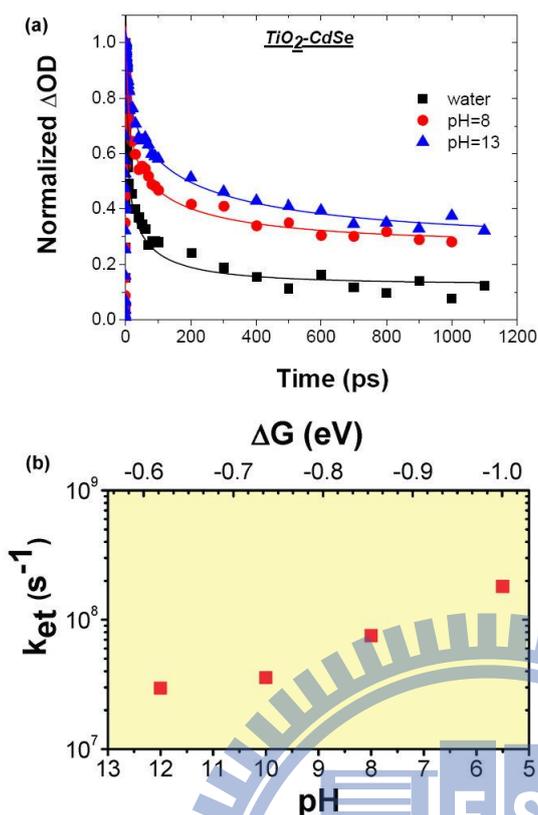


圖 2-27. (a)TiO₂-CdSe 於溶液 pH 值為 8 與 13 情況下中所量測得暫態吸收光譜圖。(b) TiO₂-CdSe 於不同溶液 pH 值中所量測得之電子傳遞速率常數與自由能作圖^[36]。

金屬/半導體複合材料由於具有增進界面間載子分離效率的優點，故已經廣泛的應用於光催化系統中。導入金屬於光觸媒材料，其所造成的效應即在原本光觸媒之能帶結構上，多出了一個較有利於電子傳輸的能階位置(金屬之費米能階)，此新增之能階位置可有效地吸引並抓取系統中的自由電子，進而使複合結構產生電子電洞分離的效果。因此，如何選取適合之金屬與半導體材料，使其導入於光觸媒系統中時，伴隨而生的相對能帶關係能夠有效地引發載子分離的效果，實為此複合結構能否展現優異之光催化能力的重要因素。

綜合上列所述能階調控對於載子傳遞所產生之現象，本研究中，我們欲利用 Zn 參雜於 CdS 半導體材料達到一導帶能階的調控，同時間導入 Au 奈米粒子作為一電子捕捉者角色，進一步研究金屬與具能階調控的半導體界面間載子傳遞動力學，我們預估藉由參雜 Zn 金屬所形成之 Cd_{1-x}Zn_xS 半導體殼層所產生的電子轉移至 Au 粒子速率會因導帶位置朝向負的電位方向移動而大幅增加，應用於光

催化反應系統中期望可以達到增加降解污染物的效率，或是應用於光電轉換元件對於其效率具有一正面的影響。

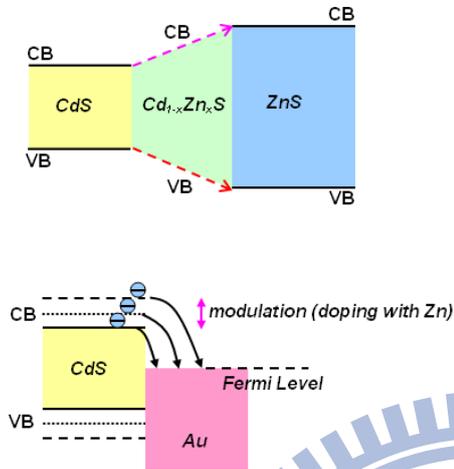


圖 2-28. 摻入 Cd_{1-x}Zn_xS 晶體接枝金屬粒子後，其電子傳遞趨勢示意圖。

2.10 金屬團簇粒子界面電子傳遞動力學

第三部分為 Ag 團簇粒子之激發態電子傳遞現象動力學之探討。單層分子包覆之金屬團簇粒子近年來由於其所具備特異的光學與電子性質已引起許多研究團隊的關注^[37]。一般而言，表面包覆分子通常是選用以硫醇分子為主，其重要的原因為此分子與金屬粒子表面具有一非常優良的親和力，故許多研究學者皆是利用來製備不同大小或是不同原子個數的金屬粒子^[38]。眾所皆知，如 Au、Ag 等材料尺度轉變至奈米尺度後，即會觀察到粒子具有一表面電漿共振效應。然而，如果我們進一步再縮小粒子的尺度至小於其費米波長(Fermi wavelength, $d < 2\text{nm}$)，其表面電漿共振效應所貢獻的吸收性質便會消失，而金屬材料所具有的連續能階也會傾向分裂為數個不連續能階，形成一類似分子的電子組態^[39]。

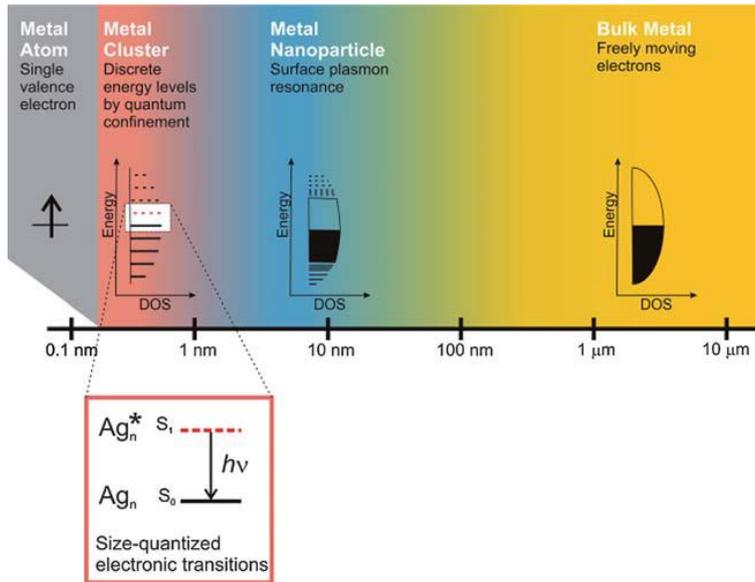


圖 2-29. 金屬粒子尺寸與能帶變化之關係示意圖^[39b]。

金屬團簇粒子的特殊性質也提供了擴展如於螢光標定(fluorescent probes)^[40]、雙光子吸收(two-photon absorbers)^[41]與催化領域(catalysis)^[42]的應用。如今，如具有魔術原子數(magic number)的Au團簇粒子也已經被製備與討論^[43]或是如Dickson等人利用OH terminated poly(amidoamine) dendrimers作為包覆劑，製備出 Ag_2 - Ag_8 等團簇粒子^[42c]。相似的方式如利用mercaptosuccinic acid也成功製備出具藍光放光性質的 Ag_7 與紅光放光性質的 Ag_8 團簇粒子^[40d]。雖然金屬粒子接支半導體材料間的載子分離性質與其表面電漿共振效應對於增加與入射光之間交互作用性質已經被廣泛的探討，不過於團簇尺度下的光激發所產生的電子轉移與能量轉移機制卻鮮少被研究與報導^[44]。

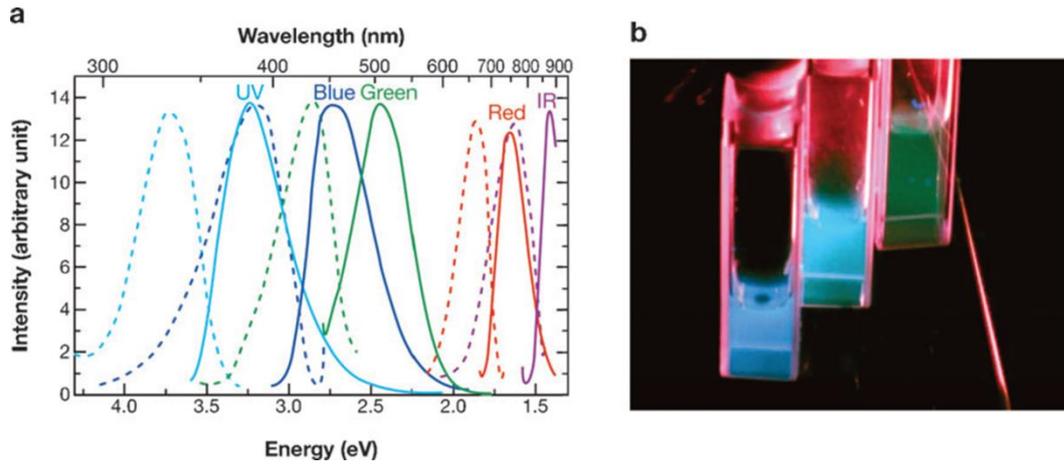


圖 2-30.(a)不同粒子數之 Au 團簇螢光光譜圖；(b)真實樣品經由 UV 光激發圖^[37h]。

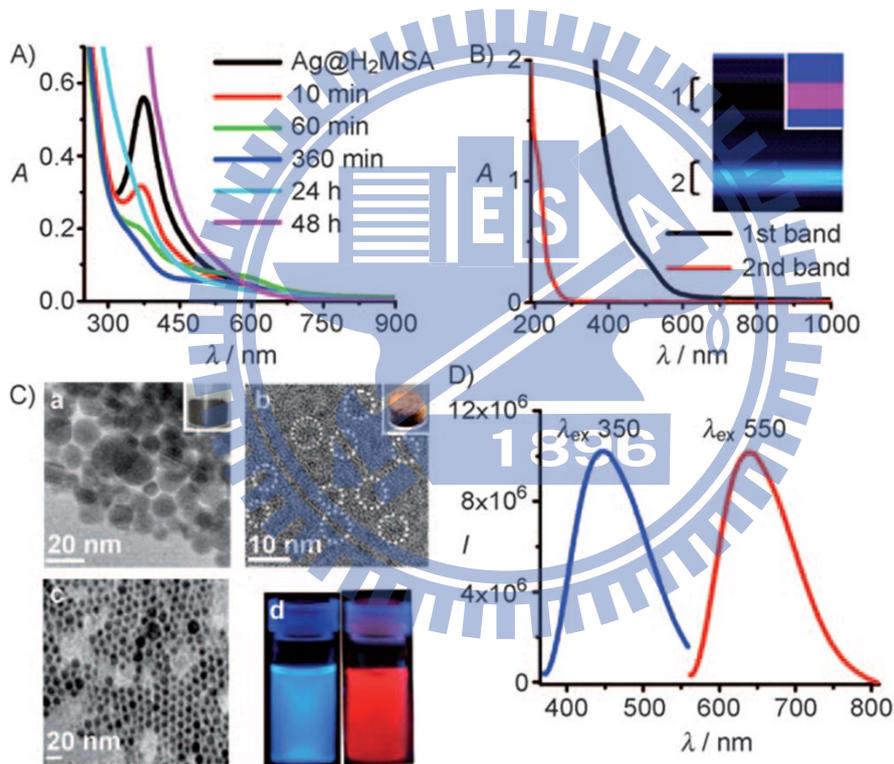


圖 2-31.(a)以 H_2MSA 作為保護劑製備 Ag 團簇粒子不同時間所量測之 UV-Vis 吸收光譜圖；(b)利用電泳方式分離出不同 Ag 粒子數團簇之 UV-Vis 吸收光譜圖；(c)Ag 團簇之 TEM 影像；(d)Ag₇ 與 Ag₈ 團簇之螢光光譜圖^[40d]。

2.11 金屬團簇粒子發展歷史

Ag 粒子材料的化學領域歷史可源於 Ag 鹵化物應用於顯影工業^[45]，其故事緣起為將 Ag^{2+} 與 Ag^{4+} 曝照一光線後即會還原形成 Ag^0 材料^[46]。當然在最近的科學領域的研究中，Scaiano 等人則是使用類似的光照製備方式，利用閃光光解的技術(flash photolysis)形成 Ag_2 團簇粒子^[47]。表面所修飾的保護分子，如先前所敘述，扮演著控制整體粒子尺度與形狀的角色^[48]。另一方面，如果形成具有螢光放光性質的金屬奈米粒子，即可以提供一便利的途徑來觀察金屬團簇粒子的激發態電子傳遞動力學的優勢。於本研究中，我們利用 dihydrolipoic acid 作為包覆分子，製備出具螢光放光性質的 Ag 團簇粒子，由 UV-Vis 吸收光譜儀與螢光光譜儀量測到其 Ag 團簇具有一不同以往為 Ag 奈米粒子之吸收現象以及具有螢光放光性質，其螢光放光之量子產率可得 4.61%。TEM 影像觀察結果我們推測其粒子結構為一 Ag 金屬核/ Ag_8 團簇殼結構。載子傳遞機制探討的實驗中，我們利用添加電子捕捉者 methyl viologen 來觀察 Ag 團簇螢光強度衰減進而探討其載子傳遞之行為，由觀察 MV^+ 生成形成一新吸收訊號於 605nm，即為 methyl viologen 得到一電子還原為 MV^+ ，指出其傳遞行為確認為一電子傳遞之行為。 Ag_8 -methyl viologen 界面之載子動力學我們利用暫態吸收光譜(transient absorption spectroscopy)來得知其電子傳遞速率常數為 $2.74 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 、所分離出的電子電洞平均回復時間經由數學式分析為 29.3ps，此結果為後續運用於光電轉換系統如太陽能電池或是如光催化系統提供一重要的基本資訊。

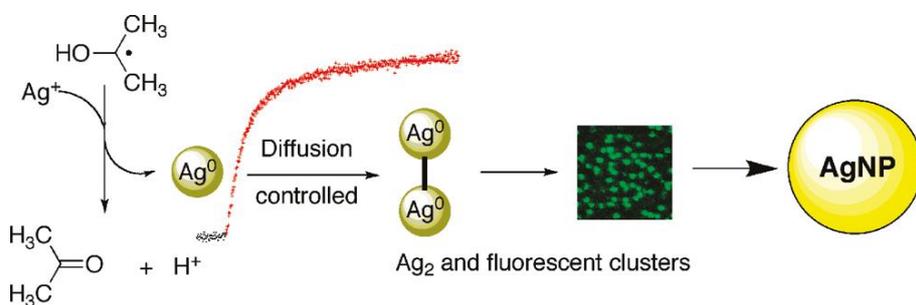


圖 2-32. Ag_2 團簇形成示意圖^[47]。

第三章 實驗步驟

第一部分，於製備 Au-CdS 與 Au-ZnS 核殼奈米粒子實驗步驟中，我們是先利用化學還原方式先行製備 Au 核層粒子，後續再選擇 cysteine 作為 CdS 與 ZnS 半導體材料之前驅物。然而，當我們於合成反應步驟中，調整如前驅物添加濃度、反應時間與改變反應之 pH 數值則可得到不同厚度的殼層材料與不同構型之結果，詳細合成步驟分別敘述如下：

3.1.1 Au 粒子合成

Au 粒子合成是利用檸檬酸鈉(sodium citrate)還原方式來達成^[18]，我們先行配置 0.25mM H₂AuCl₄ 溶液 100ml 加熱至沸騰狀態(~100°C)，後續加入 0.5M sodium citrate 溶液 0.2ml，維持溶液沸騰狀態 15 分鐘後，溶液顏色會先行由淡黃色轉變至深紫色，最後再轉變為酒紅色溶液，即表示粒徑大小約 15nm 的 Au 粒子生成。等待溶液溫度降低至室溫後，便可作為後續製備核殼奈米粒子之用途。

3.1.2 Au-CdS 核殼奈米粒子合成

Au-CdS 核殼奈米粒子合成我們是利用 cysteine 作為硫醇基作為反應前驅物以及氨基作為 Au 與 CdS 之間之橋接的角色。先行配置 10mM cysteine 與 5mM Cd(NO₃)₂ 混合溶液，濃度比例即為 Cys:Cd=1:0.5，由於 cysteine 具有三解離常數 (p_{ka}) 分別為 pH=2.05、10.51 與 8.66，其分別代表為 cysteine 分子的 COOH→COO⁻ + H⁺、NH₃⁺ → NH₂ 與 SH→S⁻ 解離所需要的環境^[49]。故我們將先行混合的 Cysteine/Cd 配置完成後，我們接著即是利用氨水將 pH 數值調整至 11，以確保硫醇(thiol)官能基解離後得以與 Cd²⁺ 進行鍵結、氨基官能基與 Au 粒子表面結合。均勻攪拌與使其反應 30 分鐘後，取出 1ml Cys/Cd 溶液與 9ml 先前配置的 citrate-Au 溶液再加入 40ml H₂O 於 teflon 反應瓶中進行水熱反應，反應溫度條件為 130°C，

時間為 6 個鐘頭。反應完成後，所生成的產物再利用去離子水與酒精等溶劑經由離心(centrifuge)的方式進行清洗與分離，即可得到 Au-CdS 核殼奈米粒子。

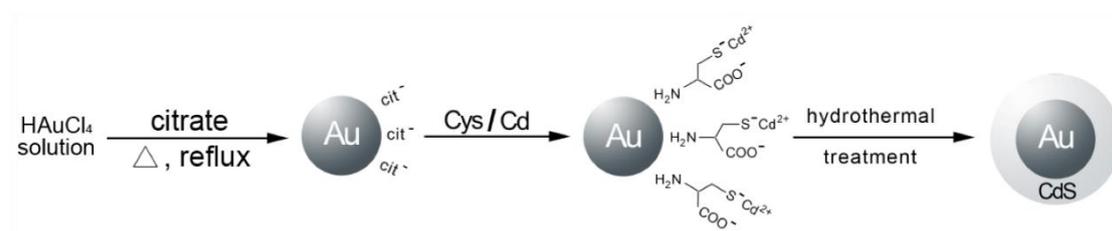


圖 3-1. Au-CdS 核殼奈米粒子合成步驟示意圖。

3.1.3 CdS 殼層厚度控制

CdS 殼層厚度控制我們可以輕易的利用調整 Cys/Cd 前驅物溶液加入的量來調控，同樣的先行配置 Cys/Cd 前驅物溶液，取出分別為 1、2、4 與 8ml 加入 9ml 的 citrate Au 溶液中，加入去離子水使溶液體積達到 50ml，後續進行溫度為 130°C，反應時間為 6 小時的水熱反應，即可得到不同厚度的 CdS 殼層厚度。

3.1.4 CdS 殼層移除 Au 粒子之對應樣品製備

氰化鉀(potassium cyanide, KCN)溶液一般而言，可以與 Au 反應形成一價 Au 化合物，其反應式如下所示：



將先行製備的 Au-CdS 核殼奈米粒子分散於酒精溶液中，再加入 0.1M 的 KCN 溶液，反應數分鐘後，溶液顏色由墨綠色轉變為黃色即表示 Au 粒子已完全被溶解，接著再利用去離子水與酒精溶液以離心方式移除未反應之 KCN 溶液以及所溶解出之副產物。

3.1.5 N-doped TiO₂ 製備

光催化領域中，TiO₂ 為一常用的光觸媒材料，然而，TiO₂ 光觸媒由於其唯一寬能接半導體材料，故只可利用紫外光來驅動後續反應，而 CdS 半導體材料唯一可運作於可見光區段之光觸媒，故為了達到相同的比較基準，我們係製備 TiO₂ 參雜 N 原子，來將運作範圍調控至可見光區域。N-doped TiO₂ 材料製備方式是為先行取得 Degussa P-25 TiO₂ 商用品粉末 1130mg，於反應溫度為 500°C 的情況下使其粉末於 Ar(200sccm)與 NH₃(20sccm)混和氣體反應兩個小時，即可得到 TiO_{2-x}N_x 產物^[13]，N 參雜比例是利用 XPS 光電子能譜儀分析得到 0.28。

3.1.6 Au-CdS 核殼奈米粒子光觸媒之光催化活性量測

Au-CdS 光觸媒材料之光催化活性探討我們是利用可見光分解 rhodamin B 染料，RhB 具有一特徵吸收訊號峰位於 553nm，藉由觀察其特徵吸收訊號峰強度變化即可得知光觸媒系統之活性。由於 CdS 為一可見光材料，所以此實驗中我們是利用可見光為一光源系統，可見光的產生為白光經由一可見光濾片所達成，波長範圍是為 400~700nm，光源強度量測為 175mW/cm²。

光觸媒系統架設為我們先行配製濃度為 1×10^{-5} M、18ml 的 RhB 染料於一石英反應裝置中，加入 5.4mg Au-CdS 核殼奈米粒子、N doped TiO₂ 或是商用品的 CdS 樣品，CdS 商用品為 Aldrich 所製造，其平均粒子大小約為 10~30nm。反應進行前，先行將材料與 RhB 於暗箱環境中的混合攪拌 30 分鐘，使得染料於觸媒表面達到吸脫付平衡。當照射時間到達後，我們分別取出溶液體積容量為 1.5ml，離心分離固體物，量測其 UV-Vis 吸收光譜，觀察其染料吸收訊號值的變化。

3.1.7 Au-CdS 鑑定方法

UV-Vis吸收光譜儀量測型號為Hitachi U-3900。螢光光譜圖譜是利用型號為Hitachi F-4500所得，使用的激發光源波長為400nm。TEM影像取得是利用型號為JEOL JEM-3000，加速電壓為300kV。元素分布是利用接收元素x-ray能量散佈訊號來得知，其偵測儀器為TEM一附加元件。X-ray光電子能譜儀圖譜是利用型號為VG Scientific，Microlab 350所得。

3.1.8 Au-CdS 核殼奈米粒子之光電流量測

光電流數值量測是利用一電化學三極系統所取得，參考電極(reference electrode)是為 Ag/AgCl；對電極(counter electrode)為 Pt；工作電極(working electrode)為利用旋轉塗佈方式將樣品塗佈於 FTO 導電玻璃表面，溶液濃度為 5mg/ml 之 Au-CdS 核殼奈米粒子分散於酒精溶液，塗佈條件為 1500rpm；電解液是為 0.1M Na₂S 作為電洞捕捉劑(hole scavenger)，避免 CdS 半導體端電洞累積於表面而產生光腐蝕之現象產生。光源為 Xe 燈系統，光源密度為 100mW/cm²，量測儀器為 Jiehan-5600。

3.1.9 Au-CdS 核殼奈米粒子之光催化活性量測

光催化性質量測我們是利用可見光分解 rhodamin B 染料，RhB 具有一特徵吸收訊號峰位於 553nm，藉由觀察其特徵吸收訊號峰強度變化即可得知光觸媒系統之活性。由於 CdS 為一可見光材料，所以此實驗中我們是利用可見光為一光源系統，可見光的產生為白光經由一可見光濾片所達成，波長範圍是為 400~700nm，光源強度量測為 175mW/cm²。

光觸媒系統架設為我們先行配製濃度為 1×10^{-5} M、18ml 的 RhB 染料於一石英反應裝置中，加入 5.4mg Au-CdS 核殼奈米粒子、N-doped TiO₂ 或是商用品

的 CdS 樣品，反應進行前，先行將材料與 RhB 於暗箱環境中的混合攪拌 30 分鐘，使得染料於觸媒表面達到吸脫付平衡。當照射時間到達後，我們分別取出溶液體積容量為 1.5ml，離心分離固體物，量測其 UV-Vis 吸收光譜，觀察其染料吸收訊號值的變化。

3.1.10 Au-CdS 核殼奈米粒子之時間解析螢光光譜儀量測

時間解析螢光光譜量測係利用一自行架設裝置所得，激發光源為一脈衝雷射，波長為 408nm，時間間距為 50ps，量測訊號來源則是為 CdS 直接能隙放光之訊號波長($\lambda_{em}=495nm$)。

3.2.1 Au-ZnS 核殼奈米粒子製備

如果我們將金屬前驅物種類由 $Cd(NO_3)_2$ 置換為 $Zn(NO_3)_2$ 時，即可得到為 Au-ZnS 之核殼奈米粒子，詳細製備步驟敘述如下：

Au-ZnS 核殼奈米粒子合成相似於 Au-CdS 核殼奈米粒子製備方式，同樣是利用 cysteine 作為 S 之反應前驅物以及以 NH_2 官能基作為連接 Au 之橋樑，唯一不同的地方在於我們使用 $Zn(NO_3)_2$ 作為 ZnS 前驅物。先行配置 50mM cysteine 再與 25m $Zn(NO_3)_2$ 混合，濃度比例即為 Cys:Zn=1:0.5，同樣的，我們將先行混合的 cysteine/Zn 配置完成，接著即是利用氨水將 pH 數值調整至 11，以確保 thiol 官能基解離後得以與 Zn^{2+} 再進行鍵結。均勻攪拌與使其反應 30 分鐘後，取出 4ml Cys/Zn 溶液與 9ml 先前配置的 citrate-Au 溶液再加入 H_2O 至 50ml 於 teflon 反應瓶中進行水熱反應，反應溫度條件為 $130^\circ C$ ，時間為 6 個鐘頭。反應完成後，所生成的產物再利用去離子水與酒精等溶劑經由離心的方式進行清洗與分離，即可得到 Au-ZnS 核殼奈米粒子。

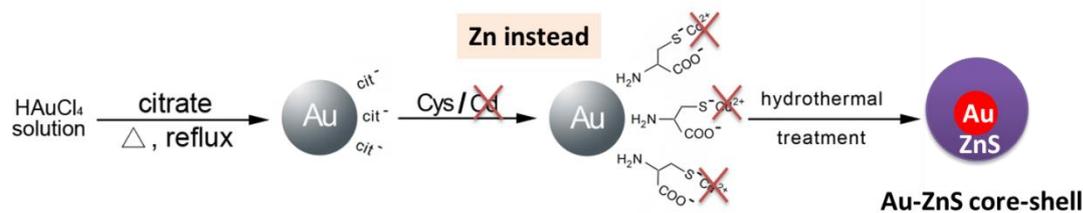


圖 3-2 Au-ZnS 核殼奈米粒子合成步驟示意圖。

3.2.2 ZnS 殼層厚度控制

ZnS 殼層材料厚度調控即是簡單的改變 Au 粒子溶液添加濃度便可達成，我們添加 Au 粒子溶液的體積分別為 4.5、9、18 與 36 ml (22.5、45、90 與 180 μ M)，分別簡化命名為 Au-ZnS-1、Au-ZnS-2、Au-ZnS-3 與 Au-ZnS-4，厚度分別為 53.2、36.5、29.3 與 21.7 nm。

3.2.3 Au-ZnS核殼奈米粒子鑑定方法

UV-Vis吸收光譜儀量測型號為Hitachi U-3900。螢光光譜圖譜是利用型號為Hitachi F-4500所得，使用的激發光源波長為250nm。Au-ZnS之TEM影像取得是利用型號為HRTEM，TECNAI G2 F20，加速電壓為200kV。同時元素分布是利用接收元素x-ray能量散佈訊號來得知，其偵測儀器為TEM一附加元件。

3.2.4 Au-ZnS 核殼奈米粒子光催化甲醇轉化活性量測

Au-ZnS 核殼奈米粒子系統，我們選擇甲醇光輔助轉化成甲醛實驗。光源系統我們是選用白光系統，其光源之波長分布為 200~1100nm，光源強度為 100mW/cm²。光觸媒系統架設為配製 0.01M AcAc、0.058M NH₄Ac 與 0.1 M methanol 於一石英反應裝置中，加入 2mg Au-ZnS 核殼奈米粒子、ZnS 對應樣品與商用品的 ZnS 樣品，ZnS 對應樣品為利用 KCN 移除所有 Au-ZnS 核殼粒子之 Au 成分，而 ZnS 商用品為 Aldrich 所製造，其平均粒子大小約為 100~200nm。反應進行前，先行將材料於暗箱環境中的混合攪拌 30 分鐘。當照射時間到達後，

我們分別取出溶液體積容量為 1.5ml，離心分離固體物，量測其 UV-Vis 吸收光譜，觀察上層溶液於 404nm 吸收訊號值的變化。

3.2.5 Au-ZnS 核殼奈米粒子作為共觸媒之電極製備

電極製備方面，我們選擇將 1mg/ml Pt/C(Aldrich 20wt.% Pt loading)添加有 0.1wt. % nafion 溶液，取 100ul 滴至碳布表面，使其乾燥。碳布另一面我們則是塗佈上 Au-ZnS 核殼奈米粒子(1mg/ml，100 μ l)與經 KCN 處理之 ZnS 奈米晶體與 ZnS 商用品作為比較樣品。

3.2.6 電化學甲醇氧化與電化學光輔助甲醇氧化量測

電化學量測是利用一電化學三極系統所取得，參考電極是為 Ag/AgCl；對電極為 Pt；工作電極則是碳布上擔載有 Pt/C、Pt/C-Au-ZnS、Pt/C-ZnS 與 Pt/C-ZnS 商用品之觸媒。掃描方式是使用循環伏安法，掃描範圍設定為-1.0V 至 0.2V，掃描速率設定為 20mV/s，所呈現的數據皆是掃描達第十圈所取得。電解質內容為 0.5M KOH 與 1.0M methanol 溶液。於照光反應的實驗中，我們是選擇以 500W Xe 燈系統，光源密度為 100mW/cm²。

3.3.1 ZnS-Au 複合奈米粒子製備

由先前所述，當我們再次改變反應製程條件，改變反應溶液之 pH 數值至 3.5 時，其 cysteine 之 NH₂ 官能基則是轉變為 NH₃⁺，經過水熱合成反應後，則可得到以 ZnS 為核層粒子，而 Au 奈米粒子修飾於表面，詳細實驗製備過程敘述如下：

先行配置 50mM cysteine 再與 25m Zn(NO₃)₂ 混合溶液，濃度比例即為 Cys:Zn=1:0.5，同樣的，我們將先行混合的 Cys/Zn 配置完成。均勻攪拌與使其反

應 30 分鐘後，取出 4ml Cys/Zn 溶液與 9ml (45 μ M) 先前配置的 citrate- Au 溶液再加入 H₂O 至 50ml 於 teflon 反應瓶中進行水熱反應，反應溫度條件為 130°C，時間為 6 個鐘頭。反應完成後，所生成的產物再利用去離子水與酒精等溶劑經由離心的方式進行清洗與分離，即可得到 ZnS-Au 複合奈米粒子。

3.3.2 ZnS-Au 複合奈米粒子表面之 Au 粒子密度控制

表面 Au 粒子密度改變即是簡單的增加 Au 粒子溶液的含量便可達成，我們添加 Au 粒子溶液的體積分別為 9、18、36 與 45ml (45、90、180 與 225 μ M)，分別簡化命名為 ZnS-Au-1、ZnS-Au-2、ZnS-Au-3 與 ZnS-Au-4。

3.3.3 ZnS-Au 複合奈米粒子鑑定方法

UV-Vis 吸收光譜儀量測型號為 Hitachi U-3900。螢光光譜圖譜是利用型號為 Hitachi F-4500 所得，使用的激發光源波長為 250nm。ZnS-Au 之 TEM 影像取得是利用型號為 JEOL JEM-3000，加速電壓為 300kV。同時元素分布是利用接收元素 x-ray 能量散佈訊號來得知，其偵測儀器為 TEM 一附加元件。X-ray 光電子能譜儀圖譜是利用型號為 VG Scientific, Microlab 350 所得。

3.3.4 ZnS-Au 光催化活性量測

ZnS-Au 複合奈米粒子系統，我們選擇以 thionine (TH) 為分解目標物染料，相較於前面所述的 RhB 染料，TH 染料具有一吸收訊號峰位於 605nm，當 TH 得到材料所產生的電子後便會經由還原反應形成一無色的產物 leuco，即表示同樣的觀察其於 605nm 吸收訊號峰值的變化來得知其材料於光催化應用之效率。光源系統我們是選用白光系統，其光源之波長分布為 200~1100nm，光源強度為 175

mW/cm^2 。光觸媒系統架設為先行配製濃度為 $2.5 \times 10^{-5}\text{M}$ 、15ml 的 TH 染料於一石英反應裝置中，加入 5mg ZnS-Au 複合奈米粒子、ZnS 對應樣品與商用品的 ZnS 樣品，ZnS 對應樣品為利用 KCN 移除所有 ZnS-Au 複合粒子之 Au 成分，而 ZnS 商用品為 Aldrich 所製造，其平均粒子大小約為 100~200nm。反應進行前，先行將材料與 TH 於暗箱環境中的混合攪拌 30 分鐘，使得染料吸脫付達到平衡。當照射時間到達後，我們分別取出溶液體積容量為 1.5ml，離心分離固體物，量測其 UV-Vis 吸收光譜，觀察上層溶液於 605nm 吸收訊號值的變化。

3.4.1 Brust 兩相法製備 Au 奈米粒子

本研究第二部分之 $\text{Au}-\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 核殼奈米晶體我們是利用兩相法合成方法先行製備 Au 核層粒子，而殼層 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 則是選用熱注射合成法所製備，詳細的製備步驟敘述如下：

由於後續 CdS 與 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 殼層材料是採用熱注射方式所製備，相較於先前所提及的檸檬酸鈉製備 Au 奈米粒子，僅能分散於水溶液，對於熱注射系統皆處於油相反應系統並不是非常適當，故於此研究中，我們是採用 Brust 兩相法製備 Au 奈米粒子，其特點即是可製備高濃度、粒徑大小均勻分布約為 3nm 且可分散於甲苯等有機溶劑環境中^[50]。製備方式詳細步驟如下：

1. 配製 10mM、50ml 之 HAuCl_4 水溶液。
2. 配製 0.25mM、50ml 的 TOAB 以甲苯為溶劑，TOAB 為一轉相劑(phase transfer reagent)，後續再將上述的 HAuCl_4 水溶液加入，一開始得以觀察到水-甲苯兩相分離情況，而 Au 離子溶解於水相，經過 10 分鐘激烈攪拌後，水相之 Au 離子便會轉移至上層甲苯溶液中，得到一暗橘色溶液，即為 Au 離子於甲苯之前趨物，取出上層溶液後，捨棄下層溶液。

3. 取得 50ml 的 Au 離子溶於甲苯之前趨物，加入 0.1M 的油胺(oleamine)攪拌 5 分鐘，油胺分子可提供一長碳鏈立體障礙，避免 Au 粒子形成後彼此聚集現象發生。

4. 取得 0.283g 的 NaBH_4 作為還原劑，溶解於 15ml 的去離子水，後續直接加入與 Au 溶液反應，由於 NaBH_4 為一強烈的還原劑，溶液顏色迅速的轉變至深紫色，即表示 Au 奈米粒子生成，維持溶液攪拌狀態 6 小時，使其多餘的 NaBH_4 完全反應，取出上層溶液即完成 Au 粒子製備步驟。

3.4.2 Au-CdS 核殼奈米粒子製備

Au-CdS 與 $\text{Au-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 核殼奈米粒子製備方式是選擇以熱注射方式所製備，詳細步驟如下：

1. 一反應三口瓶中置入 1mmole 之 CdO，5ml 之 ODE(odecencence)、與油酸(oleic acid)作為反應之溶劑與包覆劑，再加入 10ml、10mM 前述所製備的 Au 粒子溶液，先行利用 schlenk line 系統將反應系統於真空環境下將甲苯移除，以及移除反應系統中之氧氣。
2. 待甲苯溶液完全移除後，關閉真空裝置，將系統中通入氮氣，所有反應皆需維持於惰性氣體環境下，將溫度升至 260°C 維持 10 分鐘，CdO 粉末便會逐漸溶解與 oleic acid 形成一 Cd-oleic 錯和物，待 CdO 粉末全部溶解後，將溫度降低至 180°C 。
3. 160mg 的硫粉(sulfur powder)溶解於 5ml 的 ODE 溶液中，同樣的先行利用 schlenk line 系統移除反應瓶中的氧氣後通入氮氣氣體，以油浴方式加熱至 220°C 待所有的硫粉溶解即完成。
4. 利用針筒取出 S 前驅物液體 2ml，迅速注射入另一裝有 Au-Cd-oleic 前驅物之三口反應裝置，溶液顏色會逐漸由暗紅色轉變至藍紫色再轉變呈現為墨

綠色，即表示CdS殼層材料生長於Au粒子表面所造成其表電漿共振吸收訊號變化，當反應時間達到30分鐘後，將加熱系統移除，利用hexane/ethanol比例為1:3離心清洗數次後，即可得到Au-CdS核殼奈米粒子。

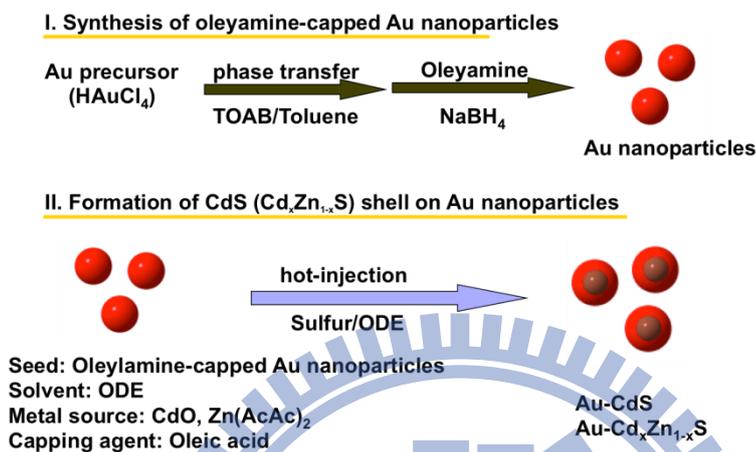


圖 3-3 Au-CdS 與 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 奈米核殼粒子合成示意圖。

3.4.3 Au-Cd_{1-x}Zn_xS核殼奈米粒子製備

其合成步驟皆與上列所述相同，只需要於合成系統中添加加入Zn前驅物即可，Zn(AcAc)₂為所選擇之反應物質，其濃度使用分別為0、0.50、0.825與0.9 mmole。EDX分析得到Zn於殼層中所佔比例分別為0、0.38、0.78與0.83。

3.4.4 CdS與Cd_{1-x}Zn_xS奈米晶體參照組製備

合成步驟皆與上述相同，合成步驟中，不添加Au奈米粒子即可得到單純的CdS與Cd_{1-x}Zn_xS奈米晶體。

3.4.5 Au-CdS與Au-Cd_{1-x}Zn_xS鑑定方法

UV-Vis吸收光譜儀量測型號為Hitachi U-3900。Au-CdS與Au-Cd_{1-x}Zn_xS之TEM影像取得是利用型號為JEOL JEM-3000，加速電壓為300kV。同時元素分布

是利用接收元素x-ray能量散佈訊號來得知，其偵測儀器為TEM一附加元件。

3.4.6 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 光電流量測

光電流數值量測是利用一電化學三極系統所取得，參考電極是為 Ag/AgCl；對電極為 Pt；工作電極為利用先行將所製得的奈米粒子，以 5mg/ml 的濃度分散於甲苯溶液中，接著以旋轉塗佈方式將樣品塗佈於 FTO 導電玻璃表面，轉速為 2000rpm，時間為 20sec；電解液是為 0.1M Na₂S 作為電洞捕捉劑，避免 CdS 半導體端電洞累積於表面而產生光腐蝕之現象產生。光源為 Xe 燈系統，光源密度為 100mW/cm²，量測儀器為 Jiehan-5600。

3.4.7 時間解析螢光光譜儀量測

時間解析螢光光譜量測係利用一自行架設裝置所得，激發光源為一脈衝雷射，波長為 378nm，時間間距為 70ps，量測訊號來源則是為 CdS 與 Cd_{1-x}Zn_xS 直接能隙放光之訊號波長(λ_{em} CdS = 500； λ_{em} Cd_{0.38}Zn_{0.62}S = 464； λ_{em} Cd_{0.22}Zn_{0.78}S = 454nm； λ_{em} Cd_{0.17}Zn_{0.83}S = 442 nm)。

3.5.1 Ag₈ 團簇製備

本研究的第三部分之 Ag 團簇粒子製備我們是使用一雙硫醇(di-thiol)分子作為保護與包覆劑的角色，來限制 Ag 粒子的成長，詳細的製備過程敘述如下。Ag 團簇合成方式為利用雙硫醇官能基限制 Ag 粒子成長，而已形成的 Ag 團簇則表面另外接有-COOH 官能基增加團簇分散性避免聚集，其詳細製備步驟如下：

1. 取得 104mg 的 lipoic acid 分散於 5ml 的去離子水中，加入 18.8mg 的 NaBH₄，超音波震盪 30 分鐘後得到淡黃色澄清溶液，即為 dihydropolic acid (DHLA)。

2. 加入 2ml、0.1M 的 AgNO_3 於先前已配製完成的 DHLA 溶液中，得到 Ag-DHLA 一黃色錯合物產物。
3. 加入 NaBH_4 水溶液作為還原劑，攪拌 12 小時，溶液顏色會先由深褐色逐漸轉變為亮橘色溶液，即完成 Ag_8 團簇製備。

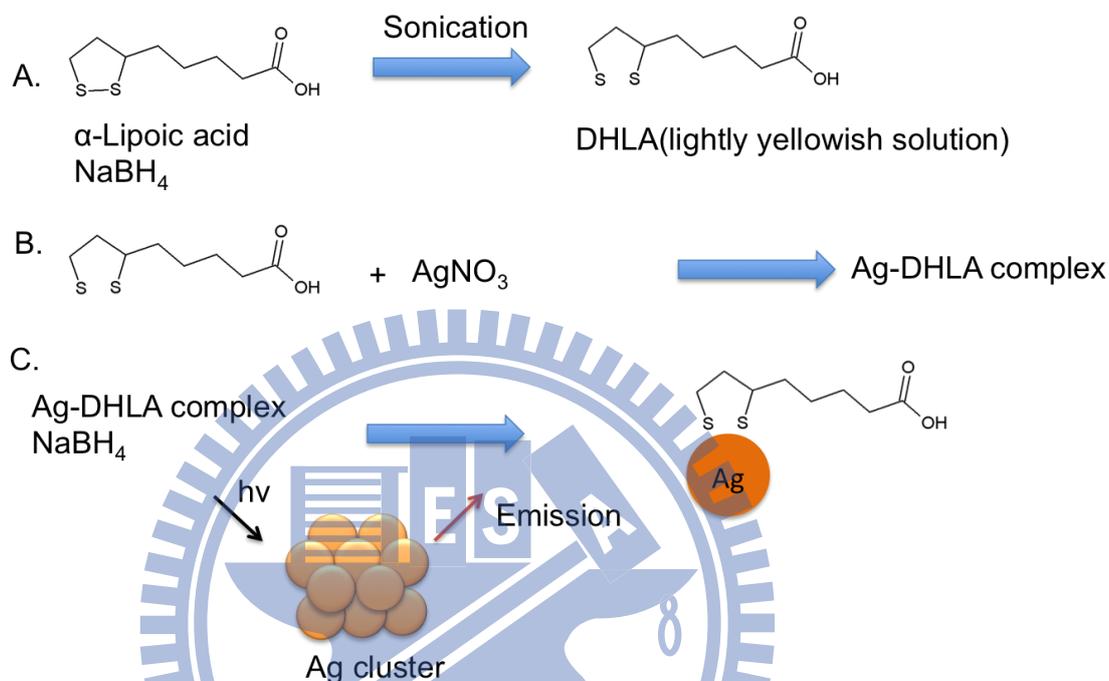
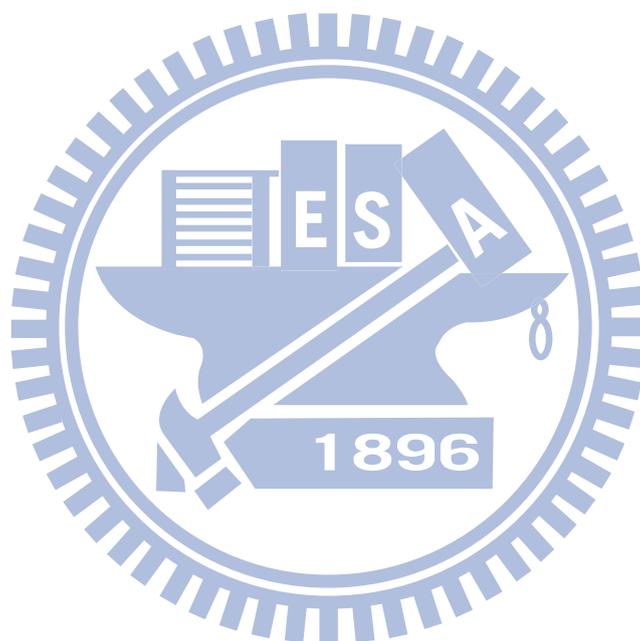


圖 3-4 以 lipoic acid 作為保護劑合成 Ag_8 團簇合成步驟示意圖。

3.5.2 Ag_8 團簇分析方法

UV-Vis 吸收光譜儀量測型號為 Cary 50-Bio。螢光放光圖譜是利用型號為 Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 所量測，光源激發波長是選用為 450nm，樣品量子產率量測是選用 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ 為標準參考品所得 ($\text{QY}=0.062$ in CH_3CN)。 Ag_8 團簇之 TEM 影像取得是利用型號為 FEI-Titan 80-300，加速電壓為 300kV。暫態吸收光譜圖譜取得是使用型號為 Clark-MXR 2010 飛秒雷射系統量測，詳細儀器規格如下：激發光源為 387nm，1mJ/pulse，fwhm 為 130fs，頻率為 1 kHz，訊號偵測是由 Ocean opticals S2000 UV-Vis CCD 所量測，量測範圍為 425~800nm。激發雷射光源經過後續透鏡與晶體系統後，其分開形成一激發光束 (pump beam) 與一訊號白光探測光束 (probe beam)，激發光束的功用

簡單來說即為提供一能量激發樣品，其能量為雷射產生源 95%。而白光偵測訊號產生是由雷射產生源頭經由中間透鏡分離出能量約 5% 所得，其經過一延遲軌道(delay track)後達到樣品，其量測範圍可達 1.6ns，解析度為 5fs。訊號處理軟體是採用 Helios 處理。所有量測樣品皆已先經由 N₂ 除去溶液中所殘留的氧氣。



第四章 實驗結果分析與討論

4.1.1 Au-CdS 核殼奈米粒子結構分析

Au 奈米粒子我們是利用以 sodium citrate 作為還原劑、 HAuCl_4 為前趨物所製備，後續著我們便加入 Cys/Cd 溶液，經過水熱反應系統之後便可得到 Au-CdS 核殼奈米粒子。Au 粒子具有粒徑高度均一性，平均粒子粒徑大小約為 15nm，經過水熱反應之後，約為 5nm 之 CdS 殼層材料完美的包覆於 Au 粒子表面，由低倍率之 TEM 影像(圖 4-1(a))我們並沒有發現任何未被包覆之 Au 粒子，由此可知此方法具有高度的製程量率。元素分析我們是利用能量分佈散佈光譜儀(EDAX)量測，我們又進一步利用 mapping 模式來進一步確認元素分佈的位置，於此模式中我們是先行得到單一粒子影像，後續同步的得到我們所需要的元素於材料間的分佈，如圖 4-1(b)所示。我們由圖中可以觀察到 Au 元素訊號分佈於粒子中間，而鎘與硫元素則是分佈於整個粒子的區域，由此我們也可以清楚推斷出此奈米粒子成分即為 Au 核層粒子、CdS 殼層材料。我們也利用高解析 TEM 影像觀察 Au-CdS 核殼粒子之晶格影像，經由晶格間距量測得到 Au 之晶格距離為 0.24nm 即為 Au fcc 之(111)面之晶格距離，而殼層材料量測出得到 0.34nm 可確認為 CdS wurtzite 之(002)之晶格距離，再一次證明 Au-CdS 核殼奈米粒子的生成。

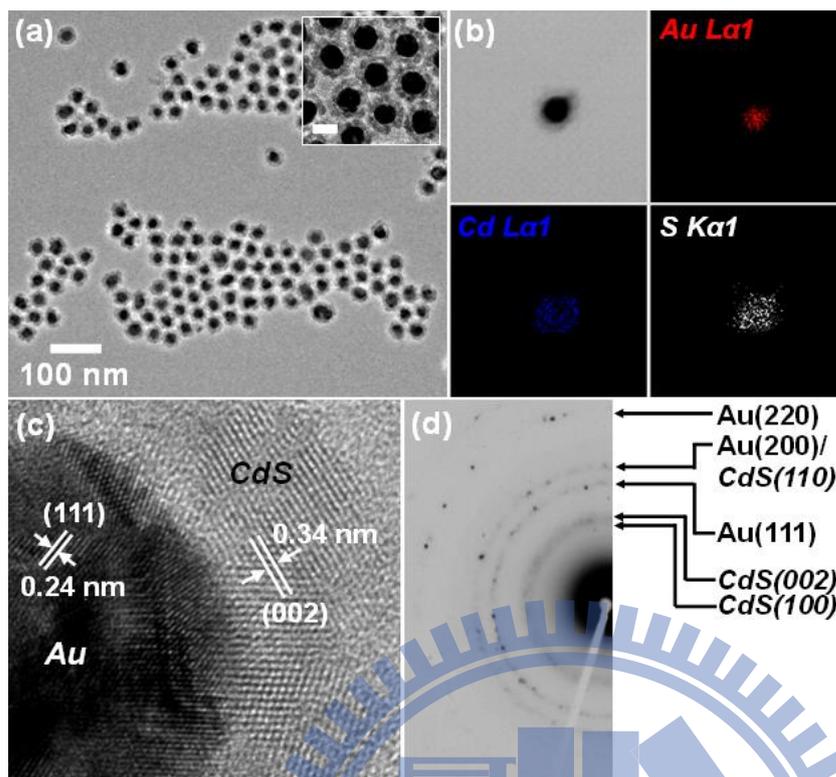


圖 4-1 Au-CdS 核殼奈米粒子之(a) TEM 圖；(b)元素分布分析結果；(c) HRTEM 影像與(d) 電子繞射分析結果。

此合成方式中，我們係利用 Cys/Cd 作為前驅物，後續在接支於 Au 奈米粒子表面經由水熱方式所得。生成反應機制的推測與預估為 cysteine 是一具硫醇基(thiol)之胺基酸(amino acid)，其硫醇官能基可扮演著硫前趨物可與 Cd 先行鍵結，經過水熱反應產生殼層 CdS。同時硫醇官能基與 Au 粒子表面也具有相當高度的親和性，為了避免硫醇官能基先行鍵結於 Au 粒子表面，實驗步驟是將 Cd^{2+} 加入 cysteine 先行使硫醇基與 Cd^{2+} 先行鍵結，後續再加入 Au 粒子溶液；另一方面，cysteine 之氨基官能基與 Au 粒子表面具有高度的親和性，於此則是可扮演著一橋樑的角色將 Cys/Cd 前驅物修飾於 Au 粒子表面。當然為了深入的證實我們所推測的反應機制，我們利用光電子能譜儀(XPS)來觀察其元素鍵結之情況。圖 4-2(a)(b)分別為 XPS 之氮與碳細掃描(fine scan)之圖譜，由氮元素光譜中我們得到一寬廣的峰值訊號，經由分峰處理後可以得知其峰為三個訊號所構成，其峰位置分別位於 398.5eV、399.5eV 與 401.3eV。398.5eV 位置我們經由資料庫查詢

得知即為 Au-N 之鍵結能；399.5eV 位置為 cysteine 之 C-N 官能基所貢獻而 401.3eV 則是 NH₂ 所貢獻，由 XPS 所得之結果指出，反應機構即是確認為 Cys/Cd 之氨基官能基先行鍵結於 Au 表面^[51]。另一方面，於碳元素之能譜圖我們也可得到兩個不同位置的峰值位置，於 284.5eV 則是一 C-C 或是 CH₃ 之束縛能，而 288.1eV 則得知為一 COOH 生成，其來源即為 cysteine 之氨基酸之羥基(carboxy, COOH)。我們推測它存在核殼奈米粒子表面，帶有一微弱的負電荷，可使粒子間具有一電荷排斥力，扮演著一維持溶液穩定者的角色。

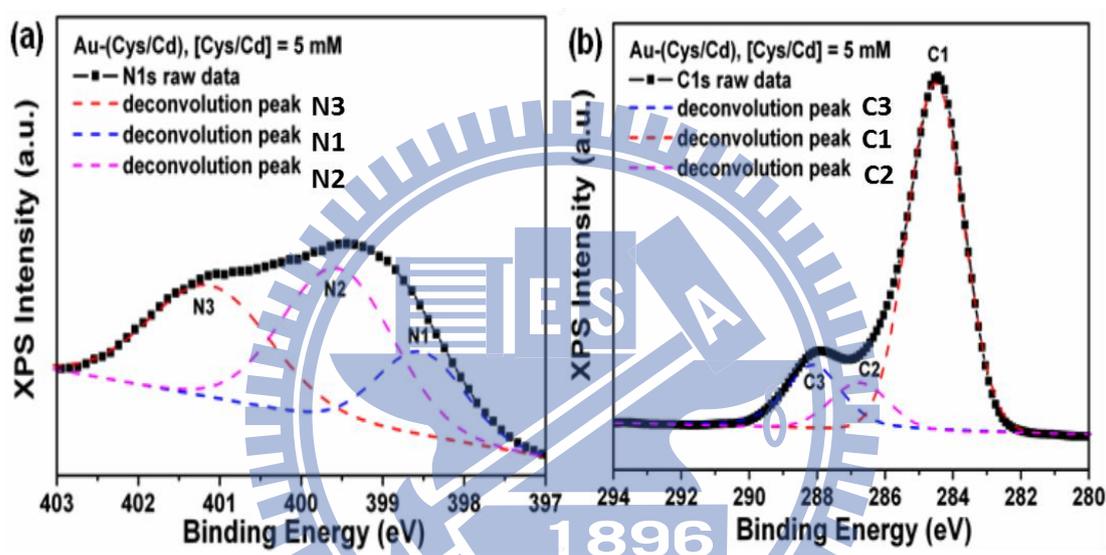


圖 4-2 (a) Au-(Cys/Cd)之 N 譜細掃 XPS 能譜圖、(b) Au-(Cys/Cd)之 C 譜細掃 XPS 能譜圖。

我們也嘗試著調整 cysteine 與 Cd²⁺的比例，試著尋找其比例對於製程條件的影響與尋求最佳化條件。我們分別調配 Cys: Cd 為 1:0.5、1:0.8 與 1:1 (莫耳濃度比)，分別加入 Au 粒子溶液中，觀察對整體製程之影響。如圖 4-3 所示，當我們將 Cd²⁺濃度使用比例為 1:0.5 的情況下，光譜中可以觀察到其 Au 粒子之表面電漿共振吸收峰值具有一數奈米紅移，其原因推測為由於 Cys/Cd 分子鍵結至 Au 粒子表面，使其表面折射係數(refractive index)改變而得到一紅移的結果。不過當 Cys: Cd 濃度比例達到 1:0.8 時，我們可以很明顯的發現 Au 粒子溶液的顏色由酒紅色逐漸轉變回藍紫色，其樣品吸收光譜於 650nm 也出現第二特徵吸收峰，此吸收峰意味著 Au 粒子彼此之間的距離逐漸接近。當濃度比例提高至 1:1

後，吸收峰於 650nm 強度也隨之增強，於真實樣品中我們也可觀察到粒子的聚集後沈澱的結果。先前的文獻報導指出，如 Au 與 Ag 等於奈米尺度下均具有一表面電漿共振之吸收特徵，此特徵會因為其水溶液鹽類電解質與參入金屬離子所影響，故許多研究均是利用此吸收特性的改變應用於作為水溶液中金屬離子偵測之應用，如 Kim 等人於 Au 溶液中加入重金屬即可利用溶液顏色的變化，來推測溶液中具有特定種類之金屬離子，簡單的來說，這就是利用由於導入金屬離子而導致 Au 粒子溶液趨向不穩定後所導致粒子間聚集而造成溶液顏色變化^[52]。如果將此構想運用於解釋我們在 Cys: Cd 不同比例所得到的結果，我們即可推測出，當 Cys: Cd = 1 : 0.5 由於所有的 Cd²⁺ 皆與 cysteine 上的硫醇分子所鍵結，故並無多餘的 Cd²⁺ 會干擾 Au 溶液的穩定性；當我們將 Cd²⁺ 濃度逐漸提高，達到 Cys: Cd = 1:0.8 與 1:1 的情況下，由於過量的 Cd²⁺ 並未與 cysteine 所鍵結，而導致 Au 粒子聚集而沈澱。由此可知，我們於此製程之最佳條件即為 Cys: Cd 為 1 : 0.5(莫耳濃度)。

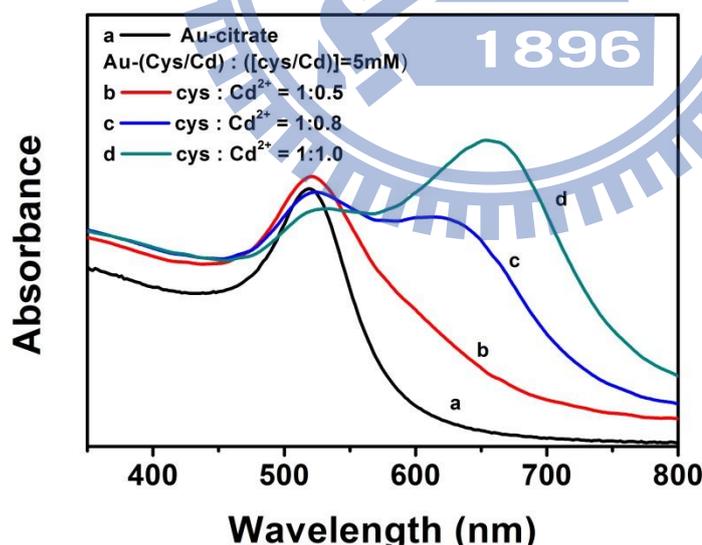


圖 4-3 Au 溶液添加入不同比例之 Cys: Cd 前驅物分別為(a) Au 粒子、(b) Cys: Cd= 1:0.5、(c) Cys: Cd = 1:0.8 與(d) Cys: Cd = 1:1 之 UV-Vis 吸收圖譜，

此外我們可以藉由簡單的調控實驗製備條件而達到 CdS 殼層厚度的變化，藉由調控實驗製備之參數如反應時間或是 Cys/Cd : Au 的莫耳濃度比，我們即可達到 CdS 殼層材料厚度的控制。例如，當我們固定 Cys/Cd 為 10mM、1ml 與 0.25mM、9ml 之 Au 溶液水熱反應時間設定為 1 個鐘頭，則可製備出約為 2nm 之 CdS 殼層厚度，將反應時間拉長至 6 個鐘頭則可得到約為 9nm 之結果。我們也可以經由改變 Cys/Cd 與 Au 水溶液之比例達到 CdS 殼層厚度的控制，如先前所述，我們將所有實驗條件維持固定(Cys/Cd = 10mM，Au=0.25mM、9ml，反應時間為 6 個鐘頭)，單純的只調整 Cys/Cd 加入的量，分別為 1、2、4 與 8ml，其 TEM 影像圖如圖 4-4 所示，CdS 殼層即可由 9nm 隨著 Cys/Cd 加入的量而增長至分別為 12、14 與 18nm 的厚度。

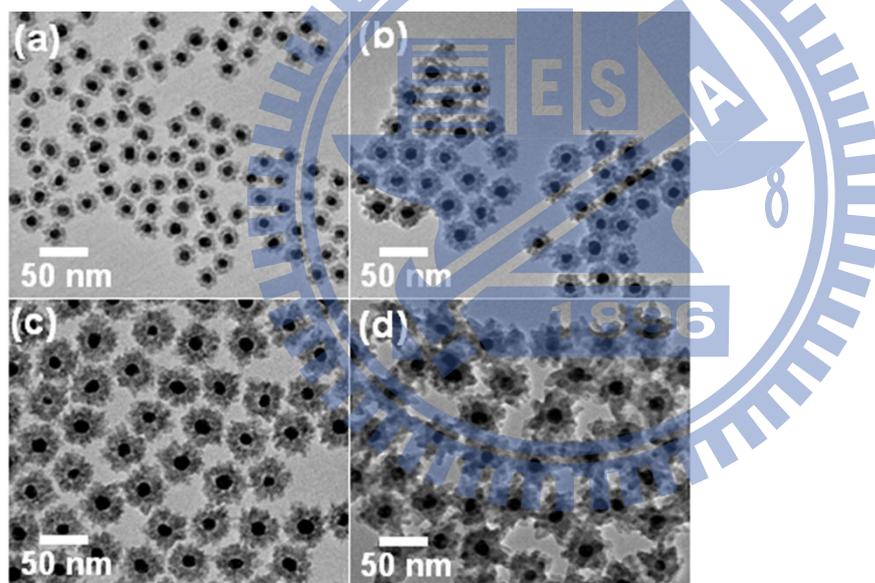


圖 4-4 添加入不同容積之 Cys/Cd 前驅物調控 CdS 殼層厚度之 TEM 影像。添加容積分別為(a) 1ml、(b) 2ml、(c) 4ml 與(d) 8ml。

4.1.2 Au-CdS 核殼奈米粒子之光電學性質

由先前所述，Au 奈米粒子具有一表面電漿共振吸收峰，其吸收峰值位置由 Mie theory 推測其位置隨著粒子大小改變而移動，如小尺寸的粒徑具有一藍位移

(blue shift)的現象產生。另一種現象即是其位置會隨著 Au 粒子表面的折射係數改變而具有一紅位移(red shift)的變化。例如，如系統中單純只有 Au 奈米粒子時，其吸收峰值位置位於 520nm，經由下列公式^[53]

$$\lambda^2 = \lambda_p^2 \left[\epsilon_{core}^\infty + 2n_{medium}^2 + 2g \frac{(n_{shell}^2 - n_{medium}^2)}{3} \right] \dots\dots(1)$$

$$g = \frac{[(R_{core} + R_{shell})^3 - R_{core}^3]}{(R_{core} + R_{shell})^3} \dots\dots(2)$$

我們可以知道水溶液 H₂O 其折射係數為 1.33，而 CdS 折射係數為 2.5^[54]遠大於水溶液介質之數值，故應該顯現一紅移之現象。進一步增加 CdS 厚度對於其表面電漿共振吸收峰之位置變化，當 CdS 厚度逐漸增加，由理論公式中意味著增加 g (fraction of volume)數值，我們應觀察到其吸收峰紅移幅度會隨著 CdS 殼層厚度增加而增加。圖 4-5 即是不同 CdS 厚度包覆於 Au 粒子表面之 UV-Vis 吸收光譜圖，圖中我們清楚觀察到當包覆上 9nm 之 CdS 殼層其吸收位置由 520nm 紅位移至 532nm，而隨著 CdS 殼層厚度的增加，其吸收位置則是隨著紅移。表 4-1 則是列出經由理論公式計算與實驗成果所比較之列表，結果展現出當 CdS 厚度小於 14nm 時，其理論與實驗數值具一致性，不過當厚度到達為 18.6nm 時，兩者數值卻呈現不一致性，我們推測的原因為當 CdS 殼層厚度為 18.6nm 的樣品，我們於 TEM 影像中得知其殼層形貌具一較不規則之性質，也許此一不規則形貌造成其他因素如額外散射等性質而影響其吸收性質之變化，使得不遵循理論計算之數值。

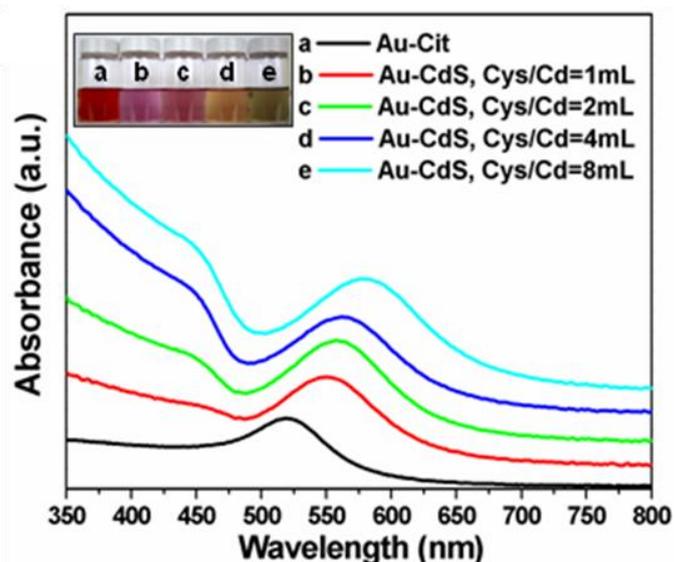


圖 4-5 具不同 CdS 殼層厚度之 Au-CdS 核殼奈米粒子之 UV-Vis 吸收光譜圖。

表 4-1 Au SPR 訊號理論值 λ_{est} 計算以及實際值 λ_{exp} 量測之圖表

Volume	thickness	λ_{est}	λ_{exp}
1 mL	9.0 nm	555	552
2 mL	11.9 nm	558	558
4 mL	13.9 nm	560	562
8 mL	18.6 nm	562	578

Au-CdS 核殼粒子為一理想的平台來探討金屬/半導體之光激發載子分離之性質。由於 CdS 具有其導帶位置(conduction band)位於-1.0 V(vs. N.H.E)，而 Au 其費米能階位於+0.5V(vs. N.H.E)，即是於 Au-CdS 系統中，當一光源激發 CdS 端產生電子，被激發至導帶之電子由於能帶結構的關係取而代之回復到價帶復合，電子傾向傳遞至 Au 端而達到增加電子電洞分離的效率。為了證實此現象，我們係利用螢光光譜儀(photo luminescence spectroscopy, PL)來量測螢光放光效率。我們選用 CdS 厚度為 18.6nm 之 Au-CdS 樣品，另一方面其比較樣品我們是利用 KCN 將 Au 核層材料溶解，再經由清洗過程移除雜質離子。由圖 4-6 所附的小圖我們

可以觀察到 Au-CdS 核殼奈米粒子經由 KCN 移除 Au，並沒有因為 KCN 侵蝕而造成整體結構的損害，而溶液顏色也由先前的墨綠色轉變為黃色，這也意味著 Au 粒子完全被 KCN 所移除。半導體放光機制簡單來說即是一激發光源激發半導體材料使其產生電子電洞對，此時電子會被激發至導帶、電洞則留在價帶，當一段時間後電子回復到價帶與電洞再次復合時，即會放出光子，而放光位置與放光強度即為由 1. 能階大小與 2. 有效數量的電子回復到價帶與電洞結合放光，由於奈米晶體表面具有許多缺陷如空缺或是懸鍵(dangling bond) 統稱表面狀態(surface state)或是電子傳遞致一電子接收者(acceptor)如金屬或是染料等(如 methyl violgen 或是 Au、Ag、Pt等)^[31]皆會提供一非輻射放光(non-radiative)之路徑而影響導帶的電子回復到價帶與電洞結合，導致放光強度降低。Au-CdS 與 CdS 所展示之螢光光譜儀結果中，單純 CdS 具有一放光峰位置於 510nm 與一副峰於約 525nm，其 510nm 峰即為 CdS 直接能階放光(excitonic emission)之訊號，而 525nm 則為表面硫缺陷之放光訊號。於 Au-CdS 樣品之放光光譜圖譜我們可以發現其放光強度相較於同濃度的 CdS 大幅衰減，故我們推斷其中具有一交互作用。

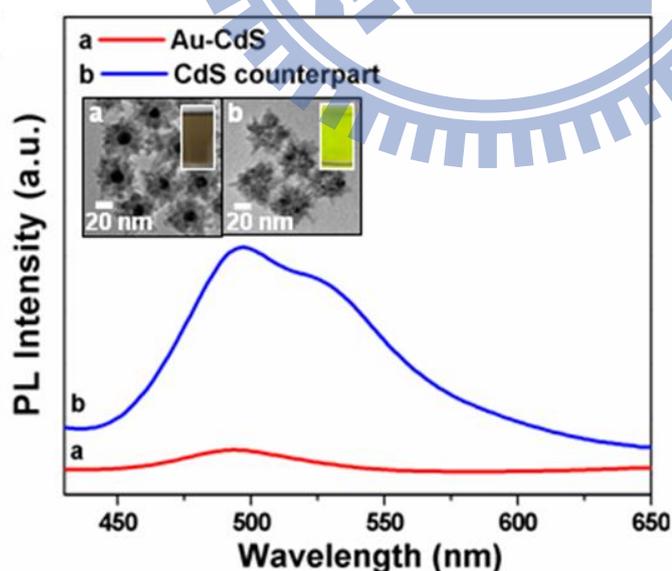


圖 4-6 Au-CdS 與經 KCN 處理所得之 CdS 螢光光譜圖。激發波長為 400nm。

由於能量傳送(energy transfer)與電子傳遞(electron transfer)於螢光光譜儀皆會呈現螢光強度降低之結果，簡單來說，能量傳送即是光子的傳遞，組成要素即為光子提供者(donor)之螢光放光圖譜與接收者(acceptor)吸收圖譜有重疊即有可能會有能量傳送於系統產生(即提供者的螢光被接收者所吸收)。另一方面，電子傳遞之現象簡單來說就是電子的傳遞，電子由電子提供者傳遞至接受者，產生電子流則可被外界儀器所量測。 Au-CdS 核殼奈米粒子系統中，由於 CdS 放光光譜我們得知其發光波長大致位於 510nm 與 Au 接收者的吸收光譜具有一重疊之現象，故能量傳送的行為於本系統也是有可能會發生。為了要進一步驗證於 Au-CdS 所觀察到的螢光強度的變化是為能量傳遞或是電子傳遞所造成，我們則是再利用光電流量測裝置來量測其樣品經由光激發之後其光電流之變化。我們是利用三極的電化學量測裝置，參考電極(reference electrode)我們是使用 Ag/AgCl、對應電極為 Pt，工作電極為 Au-CdS 粒子沈積 FTO 導電玻璃上，電解液為 0.1M Na₂S。圖 4-7 為 Au-CdS 其 CdS 殼層厚度為 9nm 的核殼奈米粒子與利用 KCN 移除掉 Au 粒子之 CdS 作為比較組樣品之光電流量測圖譜。相較於 Au-CdS 核殼奈米粒子，單純 CdS 樣品得到較高的光電流數值，單純 CdS 樣品其所激發出光電子的路徑為直接流向外部電路直接被儀器所量測，反觀 Au-CdS 核殼粒子由於 CdS 端光激發產生之光電子傾向傳遞且儲存於 Au 端，所以只有較少量的電子流向外部電路被儀器所量測到，故我們確認 Au-CdS 核殼奈米粒子電流數值較低為即為電子儲存於 Au 端所造成，於此我們也可確認先前螢光光譜所量測之螢光強度的變化即為電子傳遞的行為。

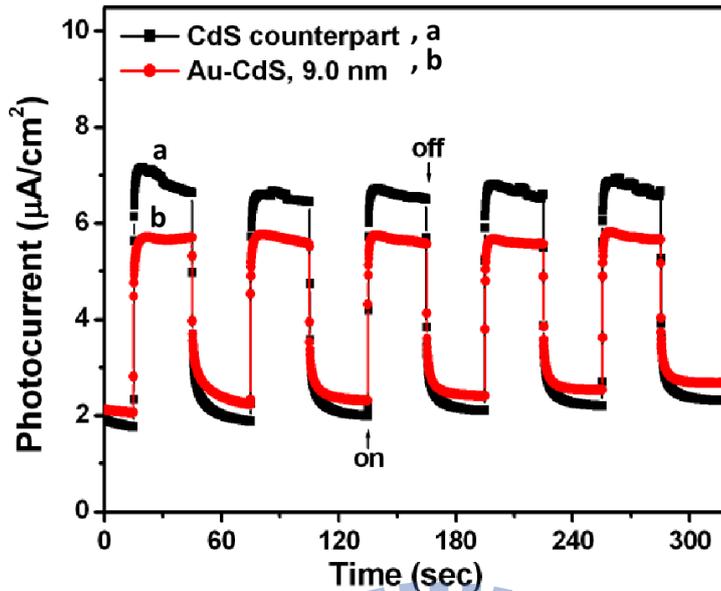


圖 4-7 Au-CdS 核殼奈米粒子於 0.1M NaS₂ 作為電解液白光照射下所得之光電流圖。

4.1.3 Au-CdS 核殼奈米粒子之光催化分解污染物應用

由上述分析得知，Au-CdS 核殼奈米粒子具有優良的電子電洞分離效率，進一步具有極大潛力使用於光能源轉換如光催化分解溶液有機物之應用，光催化分解溶液污染物簡單的來講，即是利用半導體端所產生的電子(electron reduction)或是電洞(electron hole oxidation)與溶液中污染物進行還原或是氧化的反應，使其分解或是轉換成對環境危害較低的產物，淺顯易見的，如何抑制於半導體端經光激發所產生電子電洞對自行復合的速率為一影響光催化反應中其中一重要之要素。如 Banin 等人利用 CdSe 奈米棒表面接支 Pt 粒子形成複合材料，光激發 CdSe 的光電子趨向傳遞至 Pt 端再與溶液中亞甲基藍(methylene blue)反應，亞甲基藍得到電子後進行一還原反應轉變成 leucomethylene blue，其溶液顏色便由藍色轉變為無色液體，明顯的溶液顏色變化可以使用 UV-Vis 吸收光譜儀偵測其特徵吸收峰強度的變化來計算染料濃度分解的效率，實驗結果證實 CdSe/Pt 相較於單純 CdSe 具有較佳的光催化分解染料效率，證實了電子電洞分解效率提昇也直接反應於光能源轉換應用^[55]。相反地，利用電洞氧化分解溶液中污染物機制則是利

用半導體端的電洞與水溶液中的 OH 分子先行進行氧化反應形成 $\cdot\text{OH}$ 自由基，此自由基與污染物再進行氧化反應達到分解或是轉化污染物之功用。本研究設計中，我們是選用 RhB 作為降解之污染物染料。圖 4-8 則是利用 RhB 染料與 Au-CdS 核殼奈米粒子其 CdS 厚度為 14nm 經由白光照射不同時間所量測的 UV-Vis 吸收光譜。圖中可以觀察到 RhB 染料具有一特徵峰位於 553nm，隨著照射時間的增長，其 553nm 特徵峰也隨之快速降低，此現象明顯展現出 Au-CdS 核殼奈米粒子具有光催化分解染料之特性。為了了解 RhB 染料分解之反應動力學，圖 4-8(a) 之內插圖為 $\ln(C/C_0)$ 對反應時間的作圖，其結果經由數學式計算可得為一級反應，其反應常數公式為下列所示：

$$\ln(C/C_0) = -k_{RhB}t$$

C_0 為反應時間為 0 時的初始濃度， C 則為不同反應時間為之濃度， t 為反應時間而 k_{RhB} 即為反應速率常數。於 Au-CdS 核殼奈米粒子 CdS 厚度為 14nm 的樣品，我們可求得其反應速率常數為 0.026 min^{-1} 。以 Au-CdS 核殼奈米粒子作為光觸媒材料降解 RhB，其反應式可以整理如下列所示。



Au-CdS 奈米核殼粒子系統中，由於 Au-CdS 奈米核殼粒子其 CdS 端經由光激發所產生的光電子傾向傳遞至 Au 粒子中，CdS 殼層材料便是處於富有電洞的狀態(1)CdS 表面的電洞後續遷移至溶液中氧化溶液中 OH 分子形成 $\cdot\text{OH}$ 自由基(OH radical)；(2)溶液中形成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基再與 RhB 染料進行氧化反應達到分解之效用；(3)傳遞儲存於 Au 端的電子，由於反應是在大氣中所進行，故水溶液中會存在有些微的溶氧，水溶液中的溶氧會與 Au 端儲存的電子反應放電(discharge)後 Au 端再回復到初始狀態 (4)使得可持續進行光催化反應。

圖 4-8 (b)為選用不同 CdS 殼層厚度之 Au-CdS 核殼奈米粒子進行不同光照時間降解 RhB 染料之結果，CdS 殼層厚度我們分別選用 9.0nm、14nm 與 18.6nm 作為研究的對象。我們也設定一對照組條件即為單純 RhB 染料水溶液，經由不同時間的可見光照射，結果展現出在單純只有 RhB 染料水溶液的情況下，其濃度並不會經由可見光的照射而變化，由此證明於未添加光觸媒的情況下並無法造成 RhB 染料的降解。CdS 殼層厚度為 9.0nm 與 14nm，其經由可見光照射時間為 35 分鐘時，得到 40% 與 60% RhB 染料的降解，反觀 CdS 殼層厚度為 18.6nm 的條件下，RhB 染料於 35 分鐘的可見光照射時間後，已達到約 90% RhB 染料的降解。結果明顯指出，CdS 殼層厚度對於光催化效果具有一正向的幫助。我們相信 CdS 殼層厚度的增加，也進一步增加 Au-CdS 對於光吸收的能力，其吸收光截面積(absorption cross-section)提昇。換句話說，藉由增加 CdS 殼層的厚度，具有增加光激發所產生的電子電洞數目之優勢，對於光降解 RhB 染料之研究而言，可提供更多電洞數量進行氧化反應，達到較佳的染料分解速率。

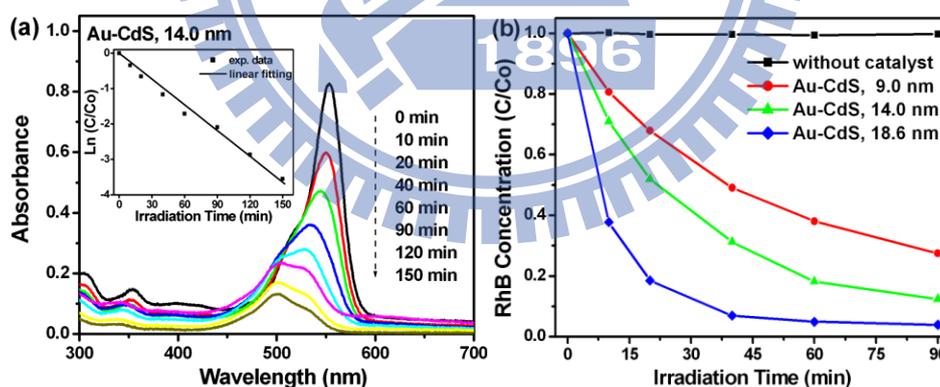


圖 4-8 (a) RhB 以 Au-CdS 核殼奈米粒子作為光觸媒經由不同時間光照之 UV-Vis 吸收光譜結果。(b) 不同厚度之 CdS 殼層厚度經由不同時間照射 RhB 分解之 C/C_0 效率圖。

除此之外，我們為了進一步展現 Au-CdS 核殼奈米粒子具有優良光催化降解染料的效率，我們選擇 TiO_2 粒子參雜 N 元素之樣品， TiO_2 為一非常常見之光觸媒為一寬能階半導體，能階大小約為 3.2eV，意味著得運用於紫外光範圍，不過當 TiO_2 參雜入 N 元素後，其 N 會於 TiO_2 之導帶與價帶之間參入一能階，

其吸收光性質則是會由紫外光位移至可見光區域^[13]，為了選擇具有相等的比較基礎，我們選用 TiO₂-N 粒子作為比較樣品。此外，我們也選用 CdS 商用品與利用 KCN 溶解 Au 核層材料所得之純粹 CdS 殼層來做比較。結果成功的展現 Au-CdS 核殼奈米粒子(CdS 殼層厚度為 18.6nm)具有最佳的光催化降解 RhB 染料之效率，再次成功指出相較於比較組樣品，Au-CdS 核殼奈米粒子之 Au 粒子是有效的抑制 CdS 電子電洞對自行復合之效率，進而增加光催化反應之效率。

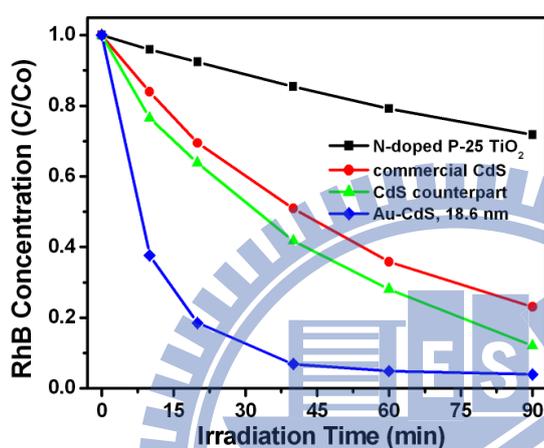


圖 4-9 N-TiO₂、CdS 商用品、CdS 殼層材料與 Au-CdS 核殼奈米粒子經由不同時間照射 RhB 分解之 C/C₀ 效率圖。

4.1.4 Au-CdS 核殼奈米粒子之界面載子動力學

載子傳遞動力學(charge carrier transfer dynamics)對於光能源轉換應用是為一重要的指標，藉由時間解析光譜的技術，可以讓我們估算出所發出的電子或電洞傳遞行為與發生的時間。於本研究中，我們是利用時間解析螢光光譜儀(time resolved photoluminescence spectroscopy)來量測其螢光壽命(emission lifetime)，來推得電子於 Au-CdS 核殼奈米粒子中界面間電子傳遞的行為與上述降解 RhB 染料光催化應用之關連性。簡單的來說，時間解析螢光光譜儀的原理即為，樣品會先經由一脈衝光源所激發，經激發後，樣品內部行為即是電子先行躍遷至激發態，後續在回復到價帶與電洞復合放出螢光，螢光光子再經由偵測器接收得到訊

號，由激發到接收到過程即為 x 軸之時間；當此程序不斷的重複，便可統計成一 exponential decay 的圖譜，後續可以經由數學方法計算即可得到光子的生命週期(lifetime)；如果我們把此程序簡化的話，時間解析螢光光譜儀技術即是告訴我們電子於激發態傳遞的行為。圖 4-10(a)(b)即為 Au-CdS 核殼奈米粒子，CdS 殼層厚度分別為 14.0nm 與 18.6nm 以及其利用 KCN 移除 Au 粒子留下 CdS 殼層材料之時間解析螢光光譜圖譜。以 CdS 殼層厚度為 14.0nm 為例，其結果利用 2-nd exponential decay 數學式計算得到 $\tau_1=0.40$ ns、 $\tau_2=2.95$ ns、平均螢光壽命為 $\langle\tau\rangle = 0.57$ ns，對於單純 CdS 殼層材料樣品其經由數學式計算可得 $\tau_1=0.53$ ns、 $\tau_2=2.98$ ns、 $\langle\tau\rangle = 1.06$ ns；以 CdS 殼層厚度為 18.6nm 為言，平均螢光壽命為 $\langle\tau\rangle = 0.48$ ns，單純 CdS 為 $\langle\tau\rangle = 1.51$ ns，Au-CdS 之螢光壽命皆短於單純 CdS 殼層螢光壽命，此結果意味著具有 Au 為核層粒子的情況下，提供一非輻射放光的路徑。由上述結果我們已經得知，Au-CdS 系統中，CdS 螢光強度的衰減是由於電子傳遞的行為所造成，即是電子由 CdS 端的導帶傳遞至 Au 核層，故由我們所得到的螢光壽命結果，經由下列公式即可計算出其電子於 CdS-Au 界面間傳遞之速率常數(electron transfer rate constant)。

$$k_{et} = \frac{1}{\langle\tau\rangle}(\text{Au-CdS}) - \frac{1}{\langle\tau\rangle}(\text{CdS})$$

各個 CdS 殼層厚度所計算出之螢光壽命、平均螢光壽命以及電子傳遞速率常數列於表 4-2。CdS 殼層厚度為 9.0nm、14.0nm 與 18.6nm 可求得其電子傳遞速率常數分別為 0.36×10^9 、 0.51×10^9 與 $1.42 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。有趣的現象為速率常數隨著 CdS 殼層的厚度增加而傾向增加的趨勢，形成的原因是我們所好奇的。我們推測隨著 CdS 殼層材料厚度與光激發產生載子數目成一正比之關係。換句話說，隨著殼層厚度的增加，可參與反應之載子數目隨之增加，大量的光激發產生電子傳遞至 Au 核層，相對的電洞則殘留於 CdS 殼層表面可進一步參與氧化反應。奈米晶體，表面存在的表面狀態密度是隨著晶體尺寸縮小而增加，表面狀態則是會扮演電子捕捉者的角色，CdS 端光激發所產生的電子均會陷於此表面狀態中降低

有效電子可利用的數目，造成螢光壽命降低^[56]。光譜結果也展現，以單純 CdS 樣品，CdS 殼層厚度為 18.6nm 其螢光壽命較長於 14.0nm CdS 殼層厚度樣品，此結果也支持我們所提的論點。CdS 殼層厚度的增加，另一方面也增加了 CdS 殼層材料光吸收的截面積，由於 CdS 端電子傳遞至 Au 端的速率也隨著 CdS 殼層材料厚度的增加而增加，CdS 表面所產生的電洞速率也是相對的增加，進而促使反應速率提昇。綜合光催化降解 RhB 染料與螢光光譜技術之結果，我們可以繪出反應速率常數與電子傳遞速率常數具有一正比之關係(如圖 4-11 所示)，

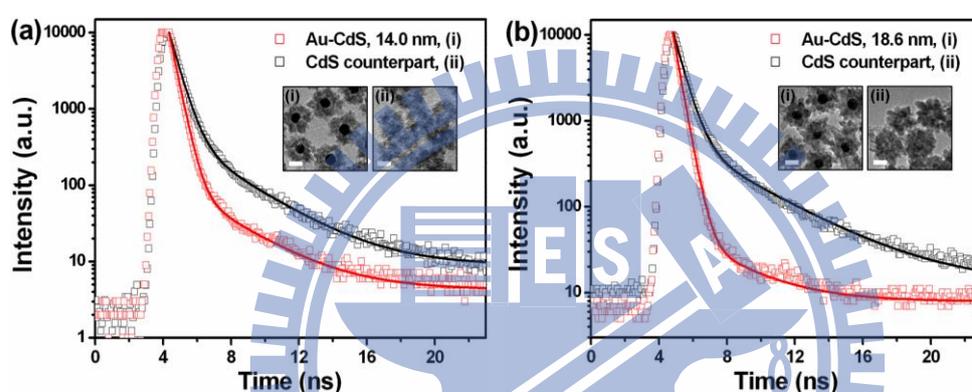


圖 4-10 (a) Au-CdS -殼層厚度 14nm 與單純 CdS 粒子與 (b) Au-CdS -殼層厚度 18.6nm 與單純 CdS 粒子之時間解析螢光光譜分析結果。

表 4-2 不同 CdS 殼層厚度之螢光壽命、平均螢光壽命以及電子傳遞速率常數。

entry	A_1	τ_1 (ns)	A_2	τ_2 (ns)	$\langle \tau \rangle$ (ns)	k_{et} (s^{-1})
Au-CdS, 9.0 nm	9843.3	0.37	60.9	2.58	0.46	0.36×10^9
CdS counterpart	11532.9	0.41	102.0	2.91	0.56	
Au-CdS, 14.0 nm	11539.6	0.40	110.7	2.95	0.57	0.51×10^9
CdS counterpart	9512.3	0.53	464.4	2.98	1.06	
Au-CdS, 18.6 nm	10633.5	0.39	49.4	2.99	0.48	1.42×10^9
CdS counterpart	9873.0	0.58	599.0	3.82	1.51	

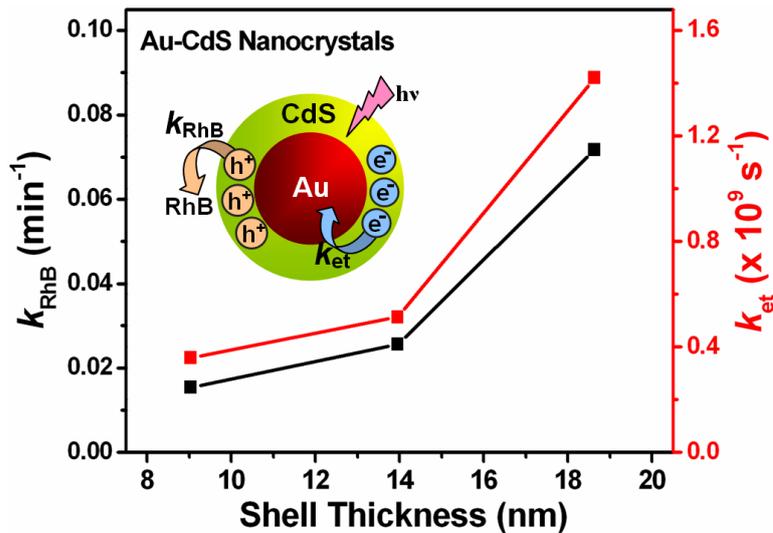


圖 4-11 CdS 殼層厚度、反應速率(k_{RhB})常數與電子傳遞速率常數(k_{et})關係之作圖。

4.2.1 Au-ZnS 核殼奈米粒子結構分析

Au-ZnS 核殼奈米粒子也成功的得以利用 cysteine 為前驅物於水熱反應所製備。cysteine 由先前章節已有提到，它是為一具有硫醇基的胺基酸，硫醇官能基於反應中當做硫的前驅物；氨基作為 Cys/Zn 前驅物與 Au 粒子表面當做一橋樑的角色；COOH 則是可提供一負電排斥的力量避免粒子間的聚集。圖 4-12(a)即是所製備出之 Au-ZnS 核殼奈米粒子 TEM 影像，前顯易見的，Au 粒子表面皆均勻的包覆有約 36 nm 的 ZnS 殼層，並無發現任何未包覆的情形，明確的指出其具備有高度的製備良率。高解析 TEM 影像如圖 4-13(b)指出於核層區域得到晶格距離為 0.24nm 即為 *fcc* 結構的 Au(111)平面；而殼層區域量測出 0.31nm 則是為 *wurtzite* 結構的 ZnS(002)平面。

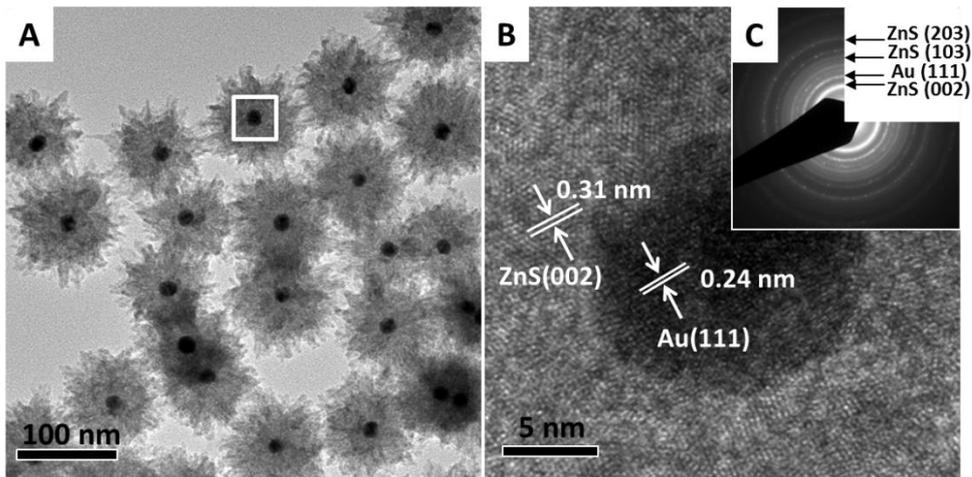


圖 4-12 Au-ZnS 核殼奈米粒子之(a) TEM 圖； (b)HRTEM 影像與(c)電子繞射分析結果。

為了進一步確定元素成分，我們利用 EDAX 的點分析技術分別選擇核殼粒子中間以及邊緣區域做元素量測。圖 4-13(a)為選擇中間區域作為分析的區域，其元素可得到 Au、Zn 與 S；反觀我們選擇單純殼層區域則是只有得到 Zn 與 S 的訊號，此結果也明確的指明其為 Au 核層與 ZnS 殼層粒子。

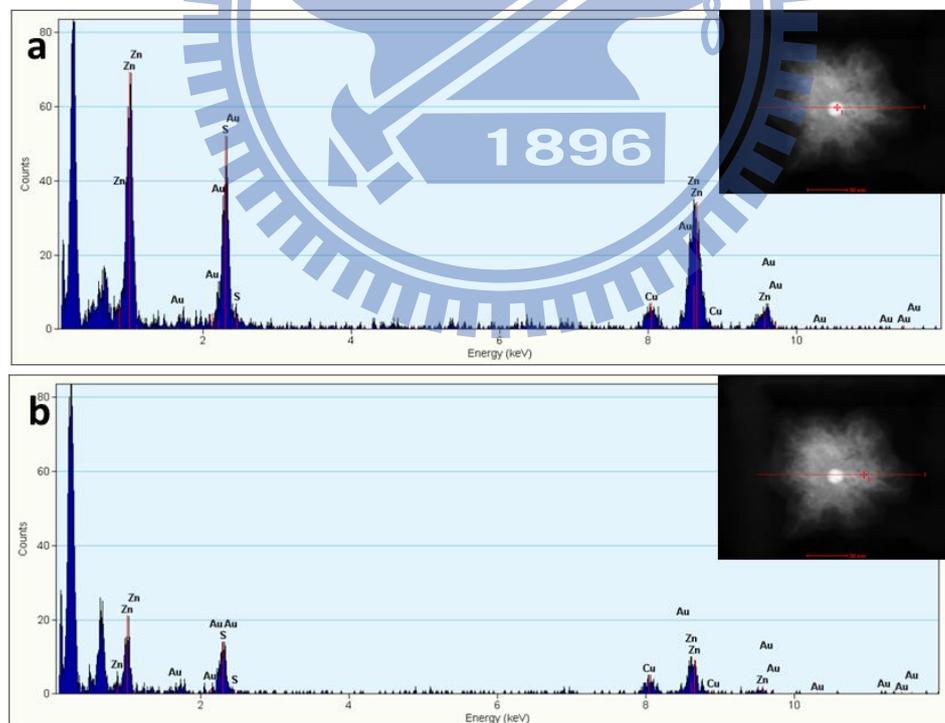


圖 4-13 不同位置之 Au-ZnS 核殼粒子 EDAX 分析結果。(a)核層位置與(b)殼層位置。

Au-ZnS 核殼粒子的結構鑑定我們是利用 XRD 分析技術來取得。三根繞射峰座落在 26.9° 、 28.6° 與 30.5° 經由 JCPDS card 鑑定後為 *wurtzite* ZnS 的(100)、(200) 與(101)平面所貢獻；而繞射峰於 38.1° 與 44.4° 確認即為 *fcc* 結構的 Au (111)與(200) 平面所貢獻。此外值得注意的是，XRD 結果中我們並沒有發現任何副產物或是中間物所貢獻出的繞射訊號，指出產物高度的純度。

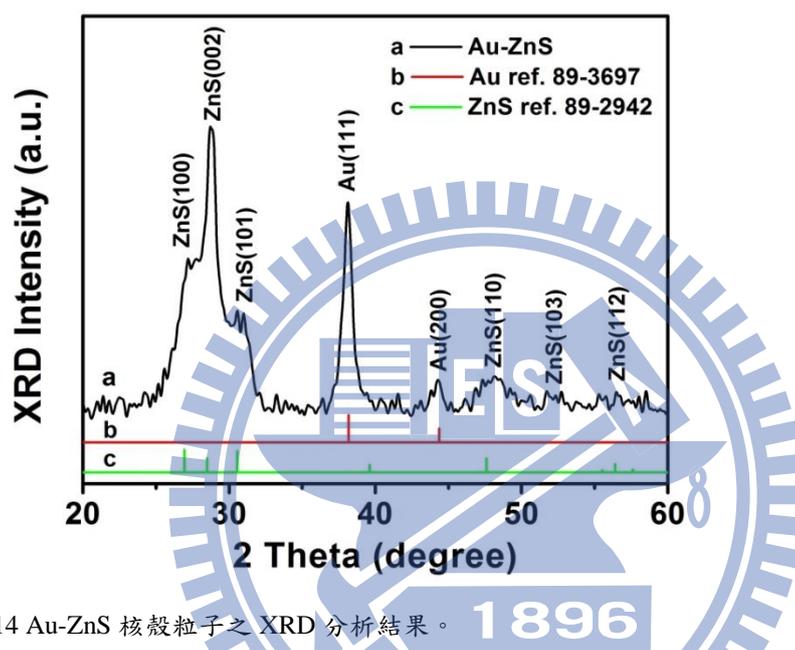


圖 4-14 Au-ZnS 核殼粒子之 XRD 分析結果。

同樣的，相似於 Au-CdS 核殼奈米粒子製備方式，我們可以利用調控前驅物加入的濃度、反應時間與 Au 粒子添加濃度的變化來達到 ZnS 殼層厚度調的目的。於此，我們簡單的調整 Au 粒子添加的濃度而保持其他製備條件不變得情況下可得到 ZnS 殼層厚度分別為 53、36、29 與 21 nm。殼層厚度隨著 Au 粒子添加的濃度增加而逐漸變薄。

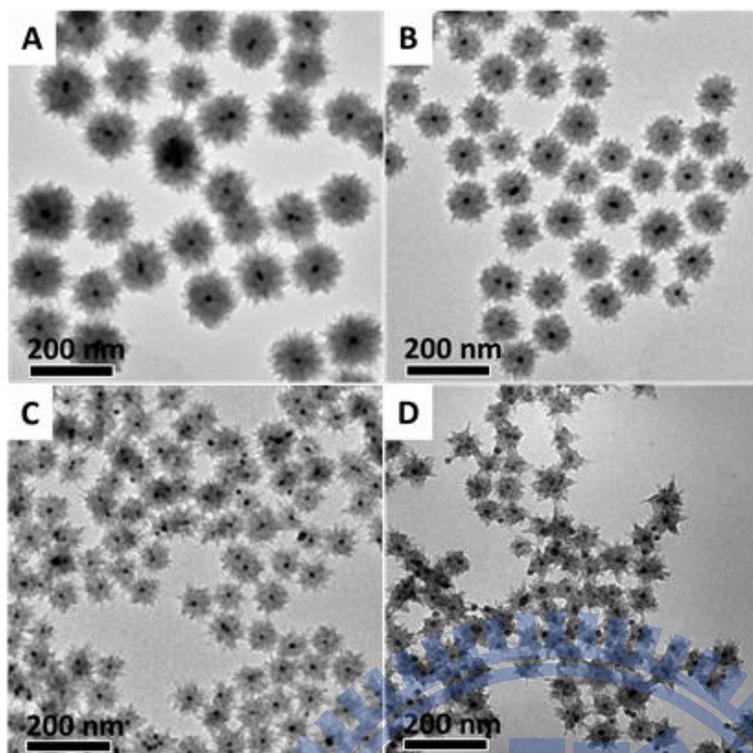
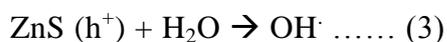
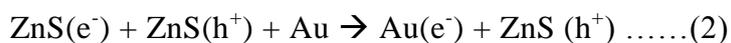
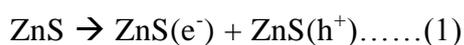
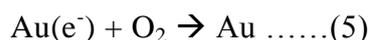


圖 4-15 不同 ZnS 殼層厚度(a) 53、(b) 36、(c) 29 與(d) 21 nm。

4.2.3 Au-ZnS 核殼粒子光觸媒於甲醇轉化反應之討論

我們利用 Au-ZnS 核殼奈米粒子作為光催化觸媒，應用於轉化甲醇至甲醛。由於 Au 的費米能階相較於 ZnS 位於較正的電位(Au: +0.5V vs. N.H.E; ZnS: -1.85V vs. N.H.E)。所以 ZnS 端光激發產生的電子會自發性的傳遞至 Au 端而電洞殘留於 ZnS 端，由圖 4-16 螢光光譜結果，淺顯易見的，單純的 Au-ZnS 核殼粒子其螢光強度遠小於單純 ZnS 粒子，達到證明載子分離的效果。位於 ZnS 端的電洞具有高度活性可氧化水分子產生 OH[·]自由基，接續著此自由基可引發後續甲醇氧化反應，可由下列反應式所示^[57]：





而生成的甲醛分子與 AcAc 和 ammonium acetate 進一步反應形成 diacetyldihydrolutidine (DDL)，此反應的好處在於 DDL 物質具有一特徵吸收峰位於 404nm，所以我們可以輕易的利用吸收光譜技術來偵測 404nm 吸收值的變化來達到觀測光催化效率的目的。

圖 4-17 為具有不同 ZnS 殼層厚度之 Au-ZnS 核殼粒子與 ZnS 作為光觸媒材料轉化甲醇之活性結果，圖譜是觀測各個樣品於不同光照時間其吸收位置於 404nm 強度的變化圖。Au-ZnS 核殼粒子轉化效率皆優於單純 ZnS 粒子，進一步觀察我們可得到其效率也隨著 ZnS 殼層厚度的增加而成一正比的關係，我們推測原因為增加 ZnS 殼層厚度同時也增加了光子吸收的能力，故可產生較多數量的載子參與反應而得到較佳的光催化活性。

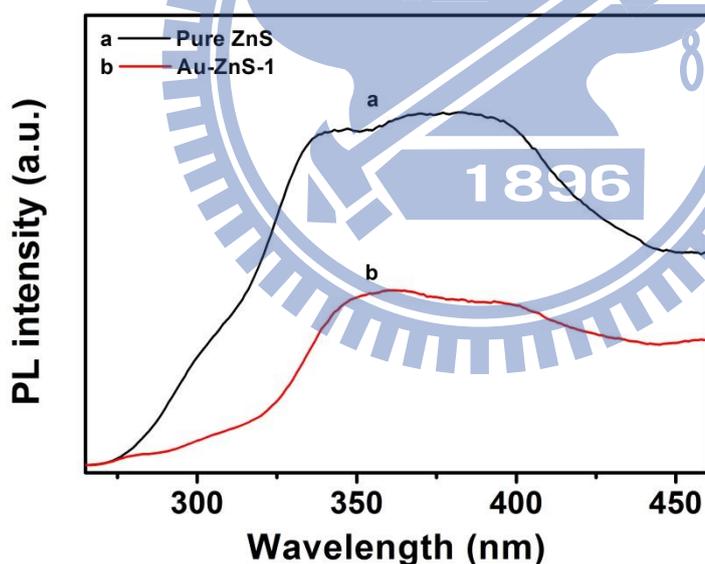


圖 4-16 Au-ZnS 與經 KCN 處理所得之 ZnS 螢光光譜圖。激發波長為 250nm。

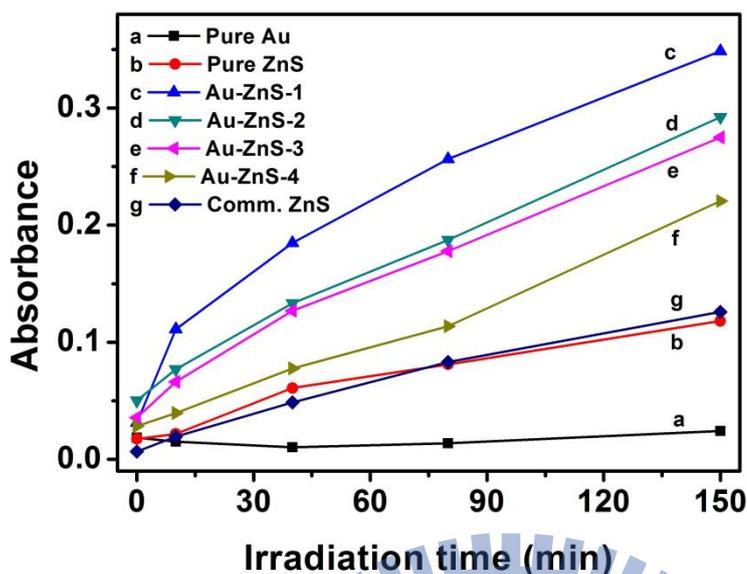


圖 4-17 不同 ZnS 厚度粒子經由不同時間照射轉化 methanol 成 DLL 於 404nm 吸收強度之作圖。

4.2.4 Au-ZnS 核殼粒子於直接甲醇氧化燃料電池量測之應用

直接甲醇氧化燃料電池效率可利用雙金屬系統如 Pt/Ru 或是加入半導體材料來提升，其具有抵抗 CO 毒化 Pt 觸媒的功能或是經由照光的方式來提供額外氧化甲醇分子的優勢，即是提供一雙功能觸媒的效應^[15]。先前結果已經提到，利用 Au 作為一電子接收者可提高載子分離的效果，然而如果將 Au 粒子直接接支於半導體表面，由於金屬粒子會遮蔽半導體端吸收光子的面積，導致催化活性的衰減。此研究中，我們將 Au 粒子置於核層結構，先前所提之光遮蔽效應疑慮便可大幅降低。圖 4-18 即為利用 Au-ZnS 與 ZnS 粒子作為輔助觸媒於含有 1M methanol 與 0.5M KOH 鹼性溶液循環伏安法掃描所得之結果，其數據皆取掃描第 10 圈所得之結果，數據又細分為於暗箱中與光照的情況下所得。一般而言以 Pt/C 商用品為例，往正電位掃描所得的位於-0.15V 的氧化峰為甲醇氧化所貢獻，而往負電位掃描位於-0.30V 所得的氧化峰為先前甲醇未氧化完全之產物所貢獻的氧化電流。當我們加入 Au-ZnS 核殼粒子作為共觸媒角色利用一 Xe 燈照射輔助下，

甲醇氧化電流由 287.7 增加至 412.4mA/mg，相較於單純 Pt/C 觸媒 1.5 倍電流的成長，再者於單純 ZnS 粒子為輔助觸媒情況下，只有得到小幅度的氧化電流值增加，於此清楚的闡明 Au-ZnS 核殼粒子做為共觸媒由於其可提供大量的電洞參與反應，故得到較大幅度增加甲醇氧化電流數值。

另一方面，於無照光的情況下 ZnS 為共觸媒的系統觀測到其甲醇氧化電流小於單純使用 Pt/C 商用品觸媒，由於 S^{2-} 分子傾向於吸付於 Pt 觸媒表面，換而言之，即是會毒化其催化活性^[58]。電化學之氫吸脫附量測也展現出添加有 Au-ZnS 與 ZnS 為共觸媒的情況下其活性面積皆小於單純使用 Pt/C 商用觸媒，然而於 Au-ZnS 情況下，於暗箱情況下可得到相等於 Pt/C 商用品觸媒氧化甲醇的電流數值，我們推測可歸咎於 Au 粒子可間接幫助 Pt 觸媒單位活性面積的反應活性^[59]，故觀察到此結果，然而更深入的研究還是需要持續在進行驗證。

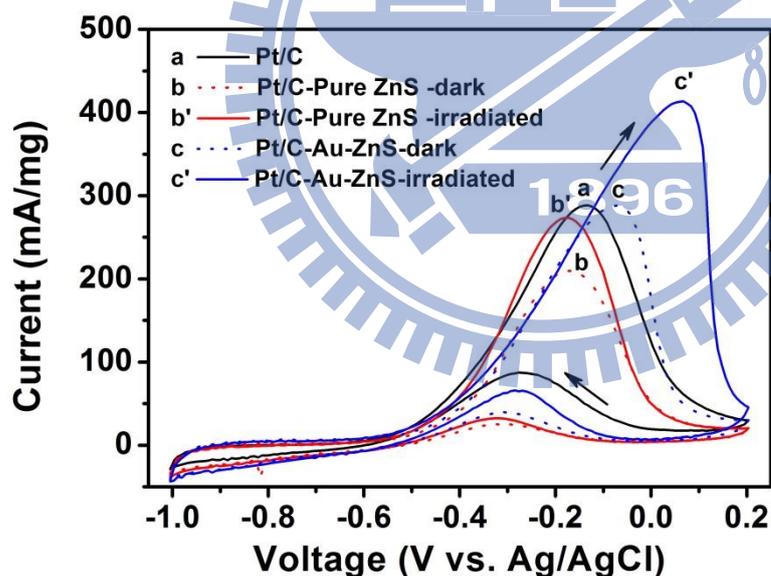


圖 4-18 甲醇氧化分別利用(a) Pt/C、(b)Pt/C-ZnS 與(c)Pt/C-Au-ZnS 做為觸媒之 CV 掃描結果；(b')與(c')為照光量測所得之 CV 掃描結果。

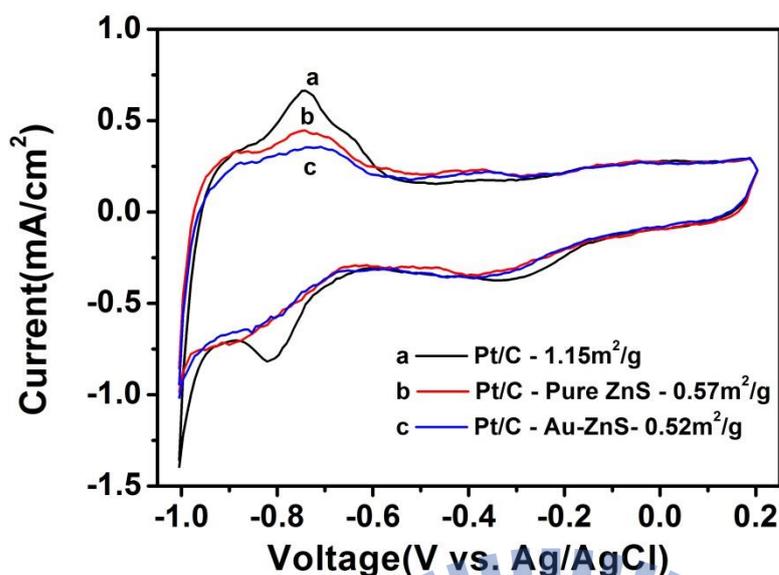


圖 4-19 電化學活性面積之量測(a) Pt/C、(b) Pt/C-ZnS 與(c) Pt/C-Au-ZnS。

4.3.1 ZnS-Au 核殼奈米粒子結構分析

本研究中我們同樣是利用以 sodium citrate 作為還原劑，反應溫度為 100°C 還原 HAuCl_4 水溶液，即可得到粒徑大小約為 15nm 之奈米 Au 粒子。先前 Au-CdS 核殼奈米粒子我們是選用 Cys/Cd 作為反應前驅物；於本研究中，我們為了製備 ZnS-Au 複合奈米粒子，取而代之選擇 Cys/Zn 作為 ZnS 之前驅物與扮演 ZnS-Au 之間連結之角色，保持水溶液 pH 值為 3.5，後續同樣的經過水熱方法溫度為 130°C 、反應時間為 6 個小時，即可得到 ZnS-Au 複合奈米粒子。圖 4-20 為 ZnS-Au 奈米複合材料之 TEM 影像，ZnS 平均粒徑大小約分布於 $180\sim 230\text{nm}$ 之間，表面黑點部分則為 Au 粒子，證明了 Au 粒子經由水熱反應後並無彼此之間聚集的現象產生；另一方面，相較於 Au-CdS 與 Au-ZnS 核殼奈米粒子，ZnS-Au 複合奈米粒子 Au 粒子生成於 ZnS 表面，生成行為具有明顯的不相似之處。當我們調控制程條件將加入 Au 粒子數量提高，於 TEM 影像圖我們可發現到接支於 ZnS 表面的 Au 粒子密度也逐漸提高，不過當 Au 粒子濃度提高至 225uM ，由於 ZnS 表面所接支之 Au 粒子也趨向飽和，故呈現出聚集之現象。

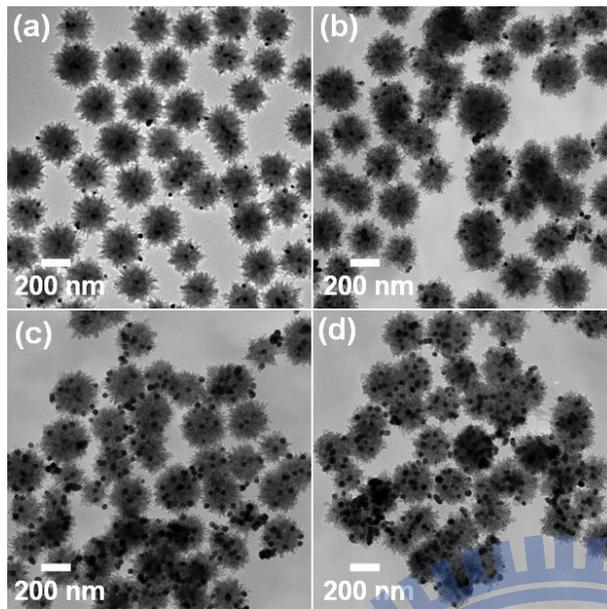


圖 4-20 添加入不同濃度之 Au 溶液之 TEM 影像。添加濃度分別為(a) 45 μ M、(b) 90 μ M、(c) 180 μ M 與(d) 225 μ M。

我們也利用 HRTEM 分析技術得到 ZnS-Au 的晶格影像，進一步分析 ZnS-Au 界面接觸的情況以及利用量測得到的晶格間距(d-spacing)確認晶體結構。圖 3-2 中我們於 ZnS 端可量測得 0.31nm 與 0.33nm 分別為 ZnS wurzite 結構之(002)與(100)晶體平面，於 Au 端可得到晶格間距數值為 0.24nm 即為 Au(111)之結晶平面，其電子繞射圖譜經由比對也可得到兩組晶體繞射之結果，即為 HCP 結構之 ZnS 與 fcc 結構之 Au 所貢獻。成分的分佈情況同樣也是我們所關切的，我們同樣的是利用 EDX-mapping 模式對於單一奈米粒子進行成分分布分析(如圖 4-21(a)所示)。對於單一粒子而言，Zn 與 S 元素分布訊號幾乎佈滿整個粒子，證實 ZnS 成分之生成；而 Au 元素分布訊號則是集中在於圖中對比較深的區域，清楚說明著 TEM 影像黑點區域即為 Au 奈米粒子。

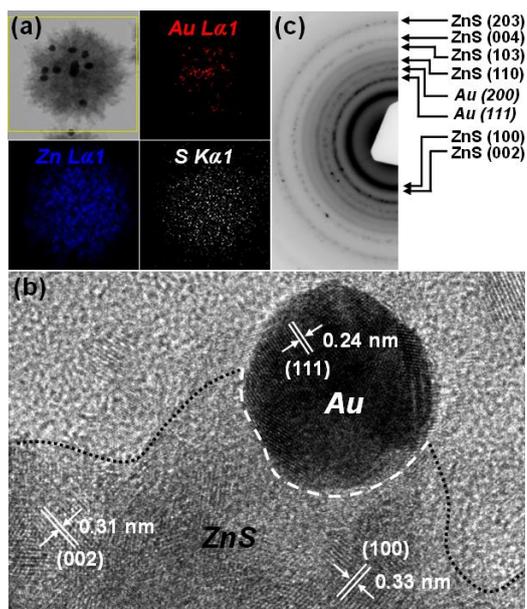


圖 4-21 Au-ZnS 核殼奈米粒子之(a) 元素分布分析結果、(b) 電子繞射分析結果與(c) HRTEM 影像。

進一步證實所生成之材料為 ZnS-Au，我們係利用 XPS、XRD、HRTEM 與 EDAX 分別分析其化學成分鍵結、晶體結構資訊與成分分布。圖 4-22(a)為 ZnS-Au 利用 XPS 針對 Zn 與 S 元素做一細掃描分析所得之能譜圖，Zn 能譜圖我們測得其 Zn 2p_{3/2} 束縛能位於 1022.1eV，而 S 能譜圖得到其 S 2p 束縛能位於 162.3eV，此量測所得之結果也說明即為 ZnS 成分生成。XRD 分析(如圖 4-22(b)所示)得到三個主要之繞射峰分別位於 27.43°、28.59°與 30.63°，經由 JCPDS card 資料庫比對指出其為 *wurtzite* 結構的 ZnS 生成，而 38.23°與 44.42°之訊號為 *fcc* 結構的 Au 粒子所貢獻。

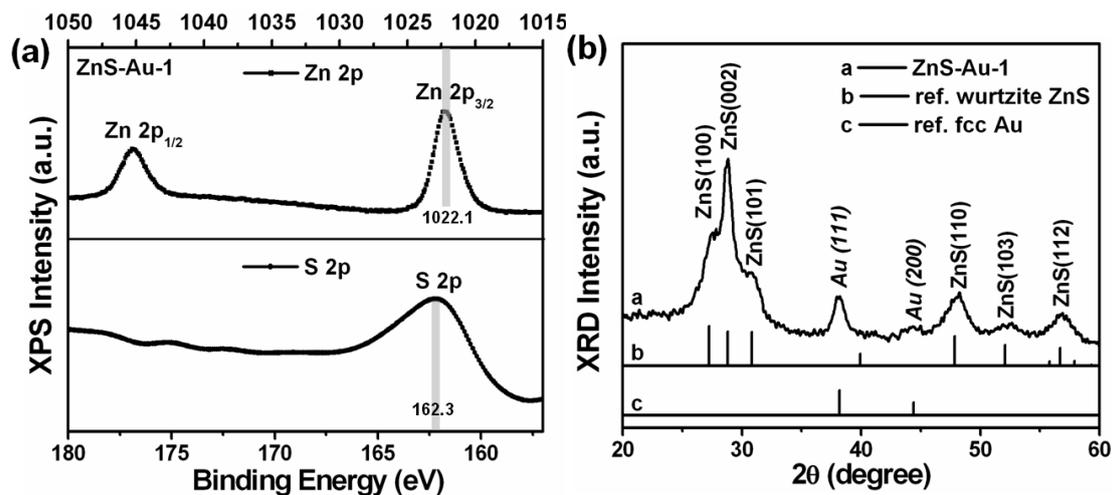


圖 4-22 (a) ZnS-Au 之 Zn 與 S 譜細掃 XPS 能譜圖。(b) ZnS-Au 之 XRD 分析結果。

4.3.2 ZnS-Au 核殼奈米粒子光學性質

四種具有不同 Au 粒子密度之 ZnS-Au 複合粒子的光學性質係利用 UV-Vis 吸收光譜與螢光光譜儀來鑑定，純粹的 ZnS 粒子則是利用 KCN 溶解 Au 粒子所得到，即是為一對照樣品組。圖 4-23(a) 即為 ZnS-Au 之 UV-Vis 吸收光譜，所有的樣品於波長 330nm 皆具有一特徵吸收訊號，ZnS 為一寬能隙半導體材料，其能階大小約為 3.7eV，此訊號即為 ZnS 能階之吸收貢獻。另一方面，在具有 Au 粒子的樣品中，我們可以得到另一特徵吸收訊號位於 570nm，此訊號即是由 Au 粒子的表面電漿共振吸收所貢獻，其訊號強度隨著表面 Au 粒子密度增加而隨之增強，由其真實樣品照片也清楚的展現出樣品水溶液顏色具有一明顯的變化，由白色水溶液(純 ZnS 粒子)轉變為淡紅色再逐漸轉變為深紫色。

ZnS-Au 複合粒子為一理想的平台可展現出其優良的載子分離(charge separation)效率，於本系統中，Au 粒子可扮演著一電子捕捉者的角色。ZnS 導帶位置(-1.85V vs. N.H.E)高於 Au 粒子的費米能階位置(+0.5 vs. N.H.E)^[60]，故於 ZnS 端經光激發於導帶的電子便會傾向傳遞至 Au 粒子端，達到優良的載子分離效果。圖 4-23(b) 為 ZnS 粒子與 ZnS 粒子接支上不同密度之 Au 粒子螢光強度的變化。

ZnS 螢光訊號具涵蓋由 330nm 至 480nm 一寬廣的放光訊號，說明著 ZnS 放光訊號參雜不只有 ZnS 能階放光訊號也伴隨著其缺陷放光訊號的貢獻。此寬廣的 ZnS 放光訊號我們利用分峰技術得知其為四個放光訊號所組成，放光位置分別位於 350nm、380nm、420nm 與 454nm。由 UV-Vis 吸收光譜可以推得，位於 350nm 的放光訊號為 ZnS 直接能階放光訊號所貢獻；而其他位置之放光訊號則可簡單歸納為 ZnS 表面之缺陷所造成的缺陷放光^[61]。接著，當我們觀察具 Au 粒子於 ZnS 粒子表面之螢光訊號，發現其整體螢光訊號強度隨之下降，進一步增加 Au 粒子的密度，放光訊號強度也隨之逐漸降低，此也成功說明著 ZnS-Au 複合奈米粒子具有一優良的載子分離效率，且其效率也隨著 Au 粒子密度的增加而增加。

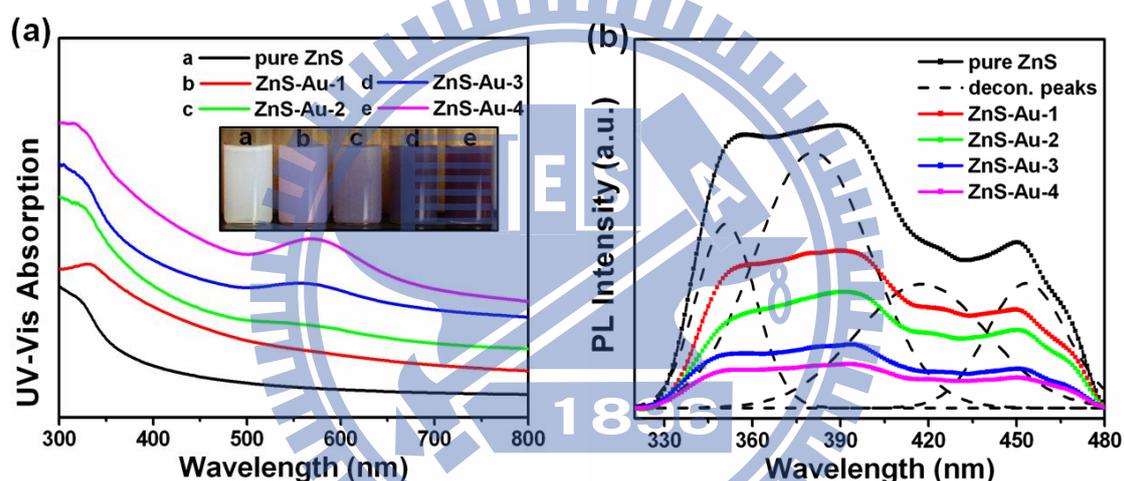


圖 4-23 (a) 具不同 Au 濃度之 ZnS-Au 複合奈米粒子之 UV-Vis 吸收光譜圖與 (b) PL 放光光譜結果。

4.3.3 ZnS-Au 核殼奈米粒子之光催化活性探討

由先前所述，ZnS-Au 複合奈米粒子材料具有優良的載子分離效率，也表示著此材料具有極大的潛力可作為運用於光催化領域。光催化分解污染物研究中，材料的部份我們是選擇分別為 ZnS 粒子以及 ZnS 粒子表面接支有不同密度的 Au 粒子的複合奈米粒子，染料我們選擇 thionine，其具有一特徵吸收峰位於 605nm，當 thionine 分子得到電子後便會還原為無色的 leuco，意味著 605nm 吸收峰強度也隨之降低，故我們可以藉由觀測吸收強度的變化來確認其材料於光催化分解污

染物的效率。圖 4-24(a)即為 ZnS-Au-1 與 thionine 染料溶液經由不同光照時間所得之 UV-Vis 吸收光譜，我們可以清楚的觀察到其 thionine 染料位於 605nm 的特徵吸收峰強度隨著光照的時間增加而逐漸降低，此現象也意味著隨著光照時間的增加，thionine 分子逐漸還原而使得其特徵吸收峰強度逐漸下降，於光照時間為 90 分鐘後，其吸收峰強度以降低至趨近為零，即為所有的 thionine 分子已經全部被還原，明顯的指出 ZnS-Au 複合奈米粒子具有一光觸媒的特性。為了比較單純 ZnS 粒子與 ZnS-Au 複合奈米粒子之光催化效率，圖 4-24(b)即是展示出各個材料經由不同光照時間其 thionine 染料分解之效率(C/C_0)。我們可以注意到當純粹只有 thionine 染料水溶液時，經由 75 分鐘的光照時間，其染料降解比例只有約 10%，也說明 thionine 染料於無添加光觸媒時，只具有非常少量濃度的降解。添加 ZnS-Au 複合奈米粒子後，我們明顯的觀察到其 thionine 染料分解效率大幅的增加，同時分解效率也隨著 Au 粒子密度的增加而改善，如 ZnS-Au-1 的條件中，thionine 染料經由光照 75 分鐘可得到約 81% 的降解，當 Au 粒子密度增加至 ZnS-Au-3 的情況中，同樣的光照時間，其分解染料的效率可達到幾乎 100%。反觀純粹只有 ZnS 奈米粒子，其光照時間為 75 分鐘時，染料分解效率只有達到約 72%。此現象也指出，Au 粒子於本系統中扮演著一電子捕捉角色，幫助 ZnS 端電子電洞的分離，其捕捉的電子接續著可傳遞至 thionine 染料進行還原，得到較佳的光催化效率。不過，我們可以注意到，Au 粒子的密度與光催化效率並不是隨著無限制的增加而改善；如 ZnS-Au-4 的情況下，其具有最高的 Au 粒子密度，但是經 75 分鐘的光照其染料分解效率卻下降至只達到 35%。我們所推測的原因為高的 Au 粒子密度同時間也有較高的機會造成彼此之間聚集的效應產生，此現象我們由先前 TEM 分析結果已經觀察到，而此現象的產生，取而代之先前所提及的 Au 粒子為一電子捕捉的角色，轉而扮演為一電子電洞復合中心 (recombination center) 的角色^[62]，降低了光催化效率上的表現；同時，高密度的

Au 粒子也可能導致 ZnS 表面光照面積的降低，其光激發所產生的電子電洞對相對的減少，導致負面的效應產生。

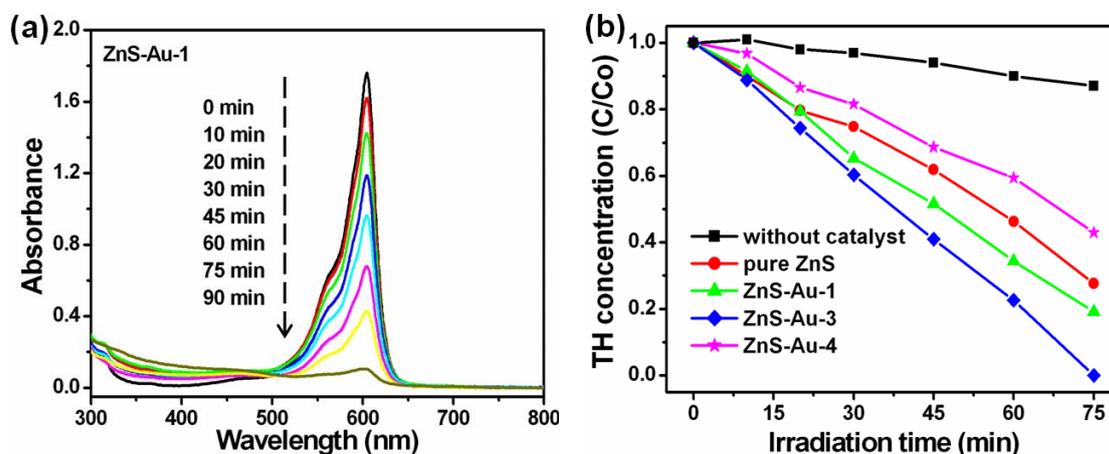


圖 4-24 (a) thionine 染料以 ZnS-Au 核殼奈米粒子作為光觸媒經由不同時間光照之 UV-Vis 吸收光譜結果。(b) 不同濃度之 Au 粒子接支之 ZnS-Au 粒子經由不同時間照射 thionine 分解之 C/C_0 效率圖。

為了進一步的展現 ZnS-Au 複合奈米粒子具有優良的光催化效率，我們接著選用 TiO_2 -P25、商用品 ZnS，同時也為了要證實 Au 接支於 ZnS 表面的正面效應，我們另外也利用物理混合的方式將 ZnS 與 Au 粒子水溶液混合，圖 4-25(a) 即是其為經由不同光照時間與 thionine 染料分解效率圖。結果清楚的指出，ZnS-Au 相較於 TiO_2 -P25 與 ZnS 商用品具有最佳的光催化效率，Au 粒子接支於 ZnS 表面具有一正面的幫助。另一方面，相較於以 ZnS 與 Au 粒子物理混合的情況下，ZnS-Au 複合奈米粒子也具有較佳的染料分解效率，如圖 4-25(a) 中的 TEM 影像圖所示，單純物理混合 ZnS 與 Au 粒子，大部分的 Au 粒子並無法接支於 ZnS 粒子表面，而且 Au 粒子也具有高度程度的聚集，故於本比較實驗中，ZnS-Au 複合奈米粒子於光催化實驗中具有一獨特的優勢。當然除此之外，光觸媒的運作的持久性也是我們所關注的，圖 4-25(b) 即為 ZnS-Au-3 分別經過三次 75 分鐘光照分解 thionine 染料之圖譜，結果指出經過三次反覆的實驗，光觸媒活性仍然維持其優良的活性，此結果再一次指出 ZnS-Au 複合奈米粒子可作為一優良的光觸媒材料。

由先前研究結果已經清楚的指出，半導體界面間之電子傳遞速率對於其光能源轉換應用具有一正面的影響，本研究第二部分以參雜 Zn 元素於 CdS 殼層材料形成一合金半導體材料來調控其界面間電子傳遞之驅動力，進而達到增進電子於界面間傳遞的速率，以下便是結果的呈現與討論。

4.4.1 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子結構分析

兩相法方式製備之 Au 奈米粒子粒徑分布具有高度的一致性，另一方面也具有高濃度 Au 粒子製備的優點(相較於傳統以 sodium citrate 合成方式濃度一般為 0.25~0.5mM，於本實驗中，兩相法合成之 Au 粒子濃度為 10mM)，故 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子選擇以兩相法合成的 Au 奈米粒子為起始材料，接續著殼層材料 Cd_{1-x}Zn_xS 是利用熱注射方式來製備，其反應前驅物是選擇以 CdO 為主要供應 Cd 之元素，而 Zn 比例則是藉由調控 Zn(AcAc)₂ 於反應系統中所添加的濃度來調控，接著注射硫元素即可得 Cd_{1-x}Zn_xS 殼層材料。圖 4-25 為 Au-CdS 核殼奈米粒子 TEM 影像圖。核層 Au 粒子尺寸分布約為 4~5nm，其表面包覆材料即為 CdS 殼層材料，其厚度分布約為 5nm，圖 4-26 為參雜不同濃度 Zn 元素之 TEM 影像，TEM 分析結果指出，Au-CdS 與 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子形貌並無因 Zn 元素的參雜而產生變化，仍保持完美的核殼粒子形貌。我們利用 EDAX 分析儀來量測 Zn 參雜的含量，Zn 參雜濃度比例分別量測為 0、0.38 與 0.78；高解析 TEM 影像讓我們進一步量測其材料之晶格影像來加以確認 Zn 參雜後對材料內部結構之影響，以 Au-CdS 核殼奈米粒子而言，其量測到 CdS 殼層之晶格面間距為 0.33nm 即指出其為 CdS(002)之晶格距離；反觀當增加 Zn 元素於 CdS 殼層後，晶格面間距由 0.33nm 逐漸降低至 0.31nm，當 CdS 參雜 Zn 元素形成 Cd_{1-x}Zn_xS 固溶液型態(solid solution)時，由於 Zn 原子具有較小的原子半徑，故其晶格面間

距便會隨著 Zn 含量的增加而減少。由此我們也可以清楚的指出 Au 殼層粒子表面確定為一 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 合金殼層材料所包覆而形成一核殼奈米粒子。

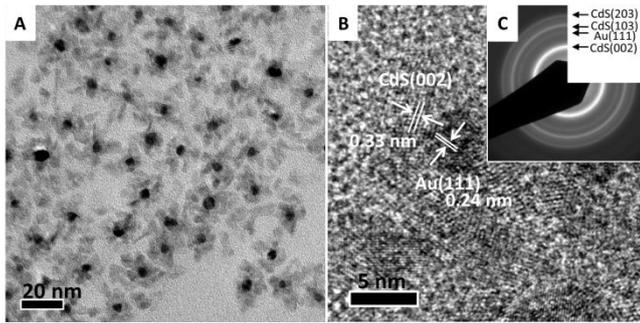


圖 4- 25 Au-CdS 奈米核殼粒子 (a)TEM 影像、(b)HRTEM 影像與(c)電子繞射影像。

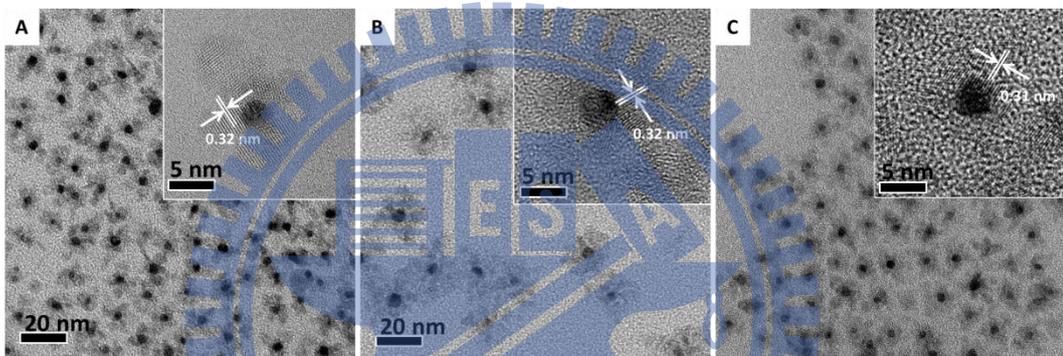


圖 4- 26 奈米核殼粒子 (a) $\text{Au-Cd}_{0.68}\text{Zn}_{0.32}\text{S}$ 、(b) $\text{Au-Cd}_{0.22}\text{Zn}_{0.78}\text{S}$ 與 (c) $\text{Au-Cd}_{0.17}\text{Zn}_{0.83}\text{S}$ TEM 影像。

材料之晶體結構資訊我們係利用 X-ray 繞射分析儀所求得，於 Zn 比例為 0，即為 Au-CdS 核殼奈米粒子，三個主要的繞射峰分別位於 24.81° 、 26.52° 與 28.19° ，由於晶粒尺寸大小皆為奈米晶體，故繞射峰之半高寬皆呈現一較寬廣的分佈，而所得之繞射峰經由 JCPDS 資料庫比對，可得其為 CdS 之 (100)、(002)與(101)結晶平面，同時說明其 CdS 殼層為一 *wurtzite* 的結構。繞射峰位於 38.23° 經由比對為 *fcc* 之 Au (110)所貢獻。於添加 Zn 元素於 CdS 殼層中之結果中，其 CdS 之三個主要繞射峰藉由 Zn 元素比例的添加逐漸的朝向較高繞射角度移動，表示其晶格面間距隨之縮短，即為另一證據展現出 Zn 與 CdS 形成一 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 三元合金殼層材料。

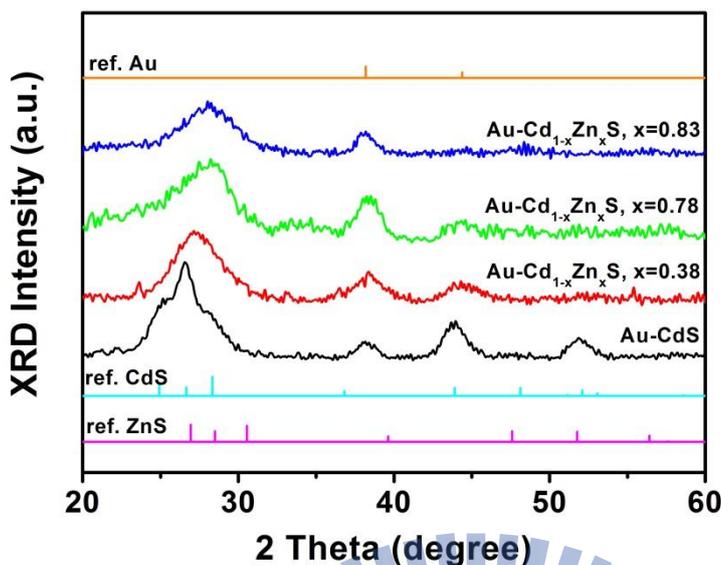


圖 4-27 奈米核殼粒子 (a) Au-CdS、(b) Au-Cd_{0.68}Zn_{0.32}S、(c) Au-Cd_{0.22}Zn_{0.78}S 與 (d) Au-Cd_{0.17}Zn_{0.83}S 之 XRD 結果。

4.4.2 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子光電學性質

圖 4-28 為 Au、Au-CdS 與具有不同比例之 Zn 之 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子之吸收光譜圖譜。以兩相法先行合成的 Au 奈米粒子一明顯可見的吸收峰位置位於約 533nm，此為 Au 奈米粒子之表面電漿共振性質所貢獻。當 Au 粒子表面包覆上 CdS 殼層材料後，其吸收峰位置則是具一紅位移現象產生，其吸收峰位置由純粹只有 Au 粒子之吸收於 533nm 紅位移至 602nm，形成原因我們也於先前章節討論過，表面電漿共振吸收峰位置與 Au 粒子表面介質折射率改變和內部電子密度變化具有一相連性，當 Au 表面包覆上 CdS 殼層，CdS 折射係數數值(n~2.5)遠大於原先圍繞於 Au 粒子表面的溶劑，故可觀察到一明顯的吸收峰紅位移現象。另一個有趣的現象，當加入 Zn 元素形成 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子，其表面電漿共振吸收峰位置可觀察到隨著 Zn 元素比例增加而逐漸朝向較低波長吸收位置移動，我們推測一可能原因為當導入 Zn 元素而形成 Cd_{1-x}Zn_xS 材料後，其殼層折射係數值具一變化，其折射係數隨著 Zn 比例增加而傾向減低數值，故我們可

以得到其吸收位置朝向較低波長位置移動^[63]。同時，半導體材料端於吸收光譜中也具有一特徵吸收訊號，如以 Au-CdS 為例，新的吸收位於約 465nm 即為 CdS 殼層材料之吸收特徵。一般而言，塊材 CdS 能階大小約為 2.38eV，意味著其吸收波長位置為約 520nm，而我們觀察到其吸收波長位置藍位移至 465nm，推測的原因敘述如下 CdS 材料之波耳半徑約為 3 nm，由先前所述之 TEM 影像我們得知其 CdS 晶粒大小約位於 2 nm，當粒子尺寸小於其波耳半徑時，便具有一量子侷限效應的現象產生，簡單來講即會觀察到能階大小會隨著尺寸縮小而隨之變寬，故我們將此現象歸咎於粒子尺寸效應所造成。

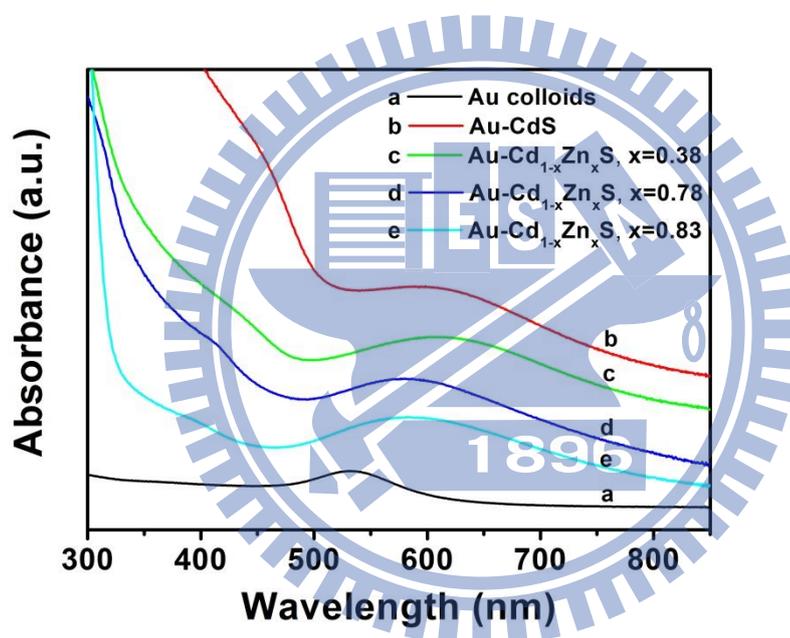


圖 4-28 Au-CdS 與 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子之 UV-Vis 吸收光譜。

另一方面，殼層材料 Cd_{1-x}Zn_xS，當 Zn 元素比例增加，其吸收特徵位置也隨之朝向短波長位置移動，由 465nm 逐漸位移至 400nm，形成一 Cd_{1-x}Zn_xS 合金半導體材料。其傳導帶位置即以 Zn 參雜的濃度增加而往較低能量而移動。此新增之能階位置與原本光觸媒傳導帶之間的能量差異，可直接反映出電子在此複合結構中產生轉移的趨勢，即較大的能量差異可帶來較大的電子轉移趨勢，亦即有較佳的載子分離效果。為了證實此想法之可行性，我們分別利用量測其核殼奈米

粒子之光電性質以及利用時間解析螢光光譜儀來求得其於激發態載子傳遞的動力學。

光電流量測我們是利用三極量測方法來測得。圖 4-29 為 Au-CdS 與 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 之光電流量測結果，各個樣品經由 5 個 on/off 量測的循環，於 on 的狀態下，光電流數值皆無明顯的衰退或是不穩定的情況產生，表示樣品於系統中具有高度的穩定性。當比較其光電流數值的變化，純 CdS 材料具有最高的光電流數值，於量測條件相同的情況下，Au-CdS 樣品則是觀察到光電流數值大幅下降情況發生，其原因由先前章節已經敘述過，Au 粒子於系統中扮演著一電子捕捉者的角色，CdS 半導體殼層經一激發光所產生的光電子由於能階結構的關係，便會傳遞至 Au 粒子而儲存，僅有部分的電子流向外部電路所量測；相較於單純 CdS 半導體粒子，大部分的光電子皆可傳遞至外部電路所量測，所以造成光電流數值的變化。另一現象為當我們參入 Zn 元素形成 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子後，其光電流數值隨著 Zn 含量比例增加而逐漸降低，此結果清楚指出當參入 Zn 元素形成 Cd_{1-x}Zn_xS 合金半導體殼層後，其導帶位置隨之移動至相對電位較負的位置，由先前所述，於導帶電子傳遞至 Au 粒子的驅動力是隨著導帶位置與 Au 的 E_f 位置能量差成正比，所以具有較高比例的 Zn，也表示電子傳遞的驅動力隨之增加，光激發所產生的光電子相較於流向外部電路，其具有較高的驅動力傳遞至 Au 粒子，故觀察到光電流數值隨之降低。

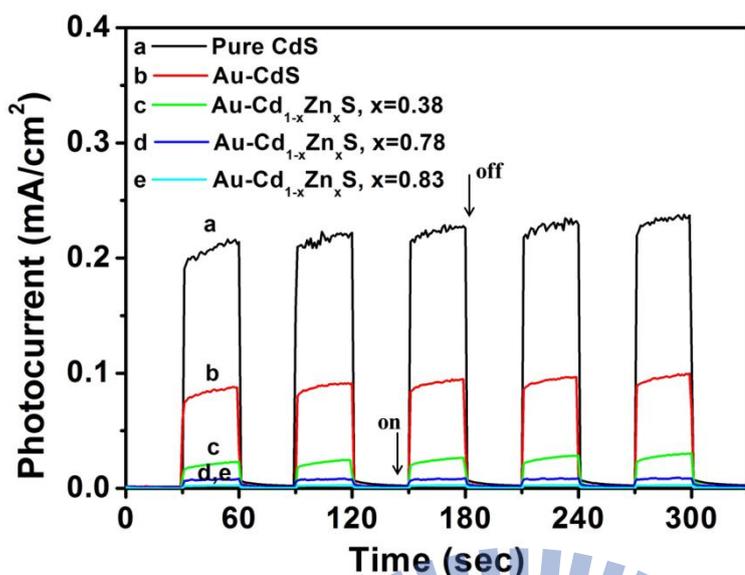


圖 4-29 CdS、Au-CdS 與 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子之光電流分析圖譜。

4.4.3 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子之界面動力學

截至為止，我們已經得知參雜 Zn 元素形成 Cd_{1-x}Zn_xS 合金半導體材料對於增加界面電子傳遞驅動力具有一正面的幫助，為了更深入了解電子於激發態能階傳遞的動力學，接續著，我們利用時間解析螢光光譜儀來進行更進一步的深入探討。圖 4-30 為 CdS、Au-CdS 與 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子之時間解析螢光光譜結果，量測的螢光訊號位置皆選擇為各個樣品之直接能階放光之位置。CdS 圖譜清楚的展現出其具有較長的載子生命週期(lifetime)，其圖譜經由三階 exponential decay 分析可得其具有一平均載子生命週期為 8.07ns，以 Au-CdS 而言，其平均載子生命週期則降低至 4.89ns，可以得知 Au 與 CdS 界面間具有一載子傳遞的行為產生。簡單的來說，時間解析螢光光譜儀主要是觀察一激發電子於激發態的行為，當一電子可以長時間的存在於激發態時，我們就會得到一較長的載子生命週期(如前述單純 CdS)；於如 Au-CdS 情況，Au 為一電子捕捉者，一光源激發 CdS 半導體端後，電子會先行躍遷至 CdS 激發態能階，然後再迅速的傳

遞至 Au 粒子，亦即表示激發態的載子相較於單純 CdS 而言具有較高速率傳遞至電子接收者端，故圖譜我們會觀察到時間解析螢光圖譜具有較快速度的衰減 (rapid decay) 現象產生。當然，進一步我們利用下列公式：

$$k_{et} = \frac{1}{\langle \tau \rangle} (\text{Au-CdS}) - \frac{1}{\langle \tau \rangle} (\text{CdS})$$

即可得到其電子傳遞速率常數 (electron transfer rate constant)，於 Au-CdS 情況而言，我們求得其數值為 $8.04 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 。Au-Cd_{1-x}Zn_xS 的圖譜則是展現出其 exponential decay 幅度隨著 Zn 含量增加而增加，經由數學式分析之表 4-3，其數值以 Zn 比例為 0.38、0.78 與 0.83 時分別求得為 3.197 ns、2.50 ns 與 1.04 ns。同樣的電子傳遞速率常數則是運用上述公式稍加修改後可得：

$$k_{et} = \frac{1}{\langle \tau \rangle} (\text{Au-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}) - \frac{1}{\langle \tau \rangle} (\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S})$$

其數值求得分別為 2.74×10^8 、 3.60×10^8 與 $9.23 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ，隨著 Zn 元素比例的增加而增加。此時間解析螢光光譜結果清楚指出利用改變 Zn 含量於 Cd_{1-x}Zn_xS 殼層中，由於導帶能階位置的調整，位於導帶電子傳遞至 Au 粒子中的速率也隨之增加。Cd_{1-x}Zn_xS 半導體殼層材料以 Zn 含量為 0、0.38、0.78 與 0.83 情況下，其導帶位置由 -1.04V (vs. N.H.E) 移動到 -1.13V (vs. N.H.E)，由得到的數值我們可以進一步求得其電子傳遞之自由能 (delta G, free energy)，圖 4-15 為電子傳遞速率常數、電子傳遞之自由能與 Zn 元素含量的作圖，淺顯易見的，自由能數值、電子傳遞速率常數隨著 Zn 元素含量增加而具有一正向的成長，其曲線同時也具一 exponential growth 的行為。由 Kamat 等人同樣的是利用改變 CdSe 量子點尺寸大小來調控導帶位置，得到 CdSe-TiO₂ 界面間電子傳遞的增進之現象。Au-CdS 與 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 結果指出不只是可利用改變半導體端尺寸效應來達到增進界面載子傳遞效果，也可以利用參雜新元素使其形成一三元合金半導體材料，同樣的可以达到調控導帶位置之效用，位置的調控可藉由欲添加元素的添加量來達成。

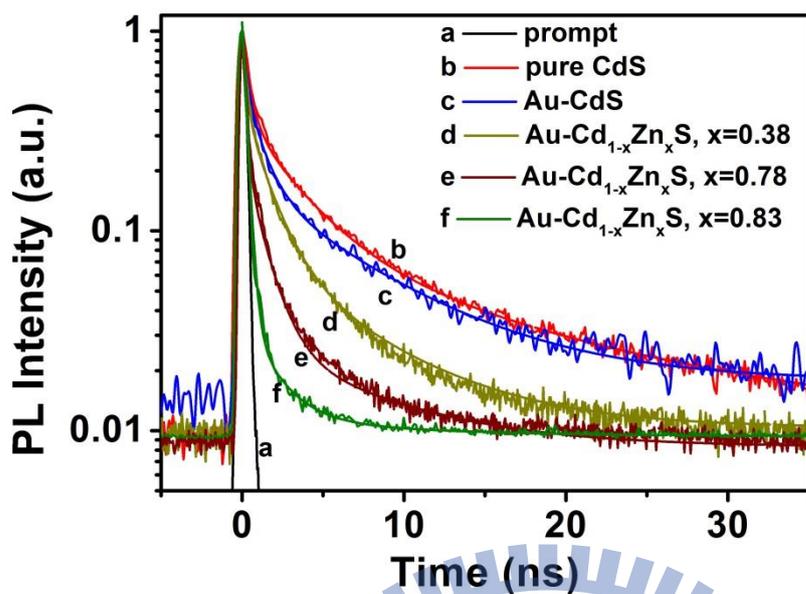


圖 4-30 CdS、Au-CdS 與 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子之時間解析螢光光譜圖譜。

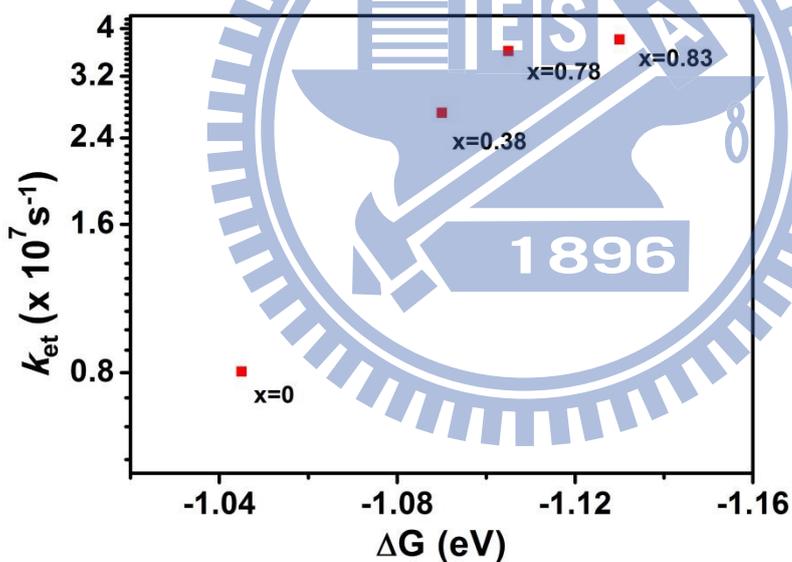


圖 4-30 Zn 參雜比例、電子傳遞速率常數(k_{et})與自由能數值(delta G)之作圖。

表 4-3 CdS、Au-CdS 與 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子利用三階 exponential decay 所得之結果。

entry	a ₁ (%)	τ ₁ (ns)	a ₂ (%)	τ ₂ (ns)	a ₃ (%)	τ ₃ (ns)	τ _{av} (ns)	k_{et} (s ⁻¹)
Au-CdS	15.8	6.91	39.0	1.08	45.2	0.28	4.89	8.04x10 ⁷
Pure CdS	8.6	13.88	31.6	3.11	59.8	0.46	8.07	
Au-Cd _{0.62} Zn _{0.38} S	7.6	6.10	36.8	1.39	55.6	0.25	3.19	2.75x10 ⁸
Pure Cd _{0.62} Zn _{0.38} S	5.3	38.64	14.2	5.31	80.4	0.50	26.5	

Au-Cd _{0.22} Zn _{0.78} S	2.1	7.03	22.4	1.09	75.5	0.19	2.50	3.63x10 ⁸
Pure Cd _{0.22} Zn _{0.78} S	6.5	38.82	18.2	5.24	75.2	0.58	28.1	
Au-Cd _{0.17} Zn _{0.83} S	10	5.34	47.8	1.29	42.2	0.29	1.04	3.8x10 ⁸
Pure Cd _{0.17} Zn _{0.83} S	7.4	39.03	19.71	6.14	72.7	0.69	22.72	

於研究的第三部分為 Ag 團簇粒子製備與其界面載子傳遞動力學。金屬團簇粒子相較於塊材尺寸材料具有各式特異的性質，如螢光發光與催化特性，此章節中我們是利用飛秒光譜量測與分析技術來成功解析其載子傳遞動力學，以及論述其可應用於光能源轉換之潛力。

4.5.1 Ag 團簇粒子的光學性質 UV-Vis 吸收與 PL 光譜

DHLA 為具有一雙硫醇官能基(dithiol)以及一 COOH-官能基(carboxy)分子，雙硫醇官能基與 Ag 表面具有高度的親和性，過去的文獻報導中清楚指出，於如 Au 合成系統中，粒子大小、團簇的數目控制可以輕易的藉由調控硫醇分子的濃度來達成^[64]。可想而知，硫醇分子於此系統即扮演一限制粒子成長的角色；-COOH 官能基則是提供一電荷排斥的效果，增進 Ag 團簇間的分散性免於聚集。於未添加 DHLA 的情況下，結果純粹呈現出大小不均勻與聚集嚴重而沈澱的 Ag 粒子。

圖 4-32 為 Ag 團簇之 UV-Vis 吸收光譜與其 PL 螢光光譜結果，相較於傳統 Ag 奈米粒子於 UV-Vis 吸收光譜展現出表面電漿共振吸收訊號位於 420~450nm，利用 DHLA 作為包覆劑所製備出之 Ag 團簇則是觀察到其表面電漿共振吸收訊號已不復見，取而代之的則是展現出新的三個特徵吸收峰分別位於 325nm、500nm 與最強之訊號峰位於 425nm，此現象即為 Ag 粒子已經縮小至數個原子的尺度，故其訊號來源即時 Ag 團簇其電子組態之吸收。Ag 團簇展現出特別的吸收行為的原因可歸咎於當粒子尺寸進一步縮小至數個團簇尺度，粒子尺寸小於電子的費

米波長(Fermi wavelength)，金屬的連續能階即會傾向於分裂成為數個不連續的能帶，進一步與入射光具交互作用而產生異於一般塊材與奈米尺度所觀察的結果。

Ag 團簇展現出一螢光性質，圖 4-32(b)即為其螢光光譜圖譜。入射光波長是選用 450nm 作為一激發光源，清楚的可以觀察到 Ag 團簇具有一放光波長位於 650nm，其量子產率經由計算可得為 4.61%。(參考樣品係利[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ 量子產率於 CH₃CN 為 6.2%)^[65]。同時，為了確認此放光訊號為 Ag 團簇所貢獻，我們也利用不同的激發光波長，其結果也展現出經由變換激發光波長的位置，其放光訊號位置未有任何的改變，此結果也清楚指出此放光訊號即為 Ag 團簇所貢獻。截至為止，我們可以得知所製備之 Ag 團簇具有一特別的吸收性質與特別的放光性質，而由多少數量聚集而得的團簇數目還是處於未知的狀態，其答案我們是利用先前的研究文獻來推測，Pradeep 等人利用 H₂MSA 作為保護劑製備出 Ag₇ 以及 Ag₈ 團簇，其放光訊號位置分別位於 440nm 與 650nm^[40d]，由此推測可以得知我們所製備之 Ag 團簇即為 Ag₈。

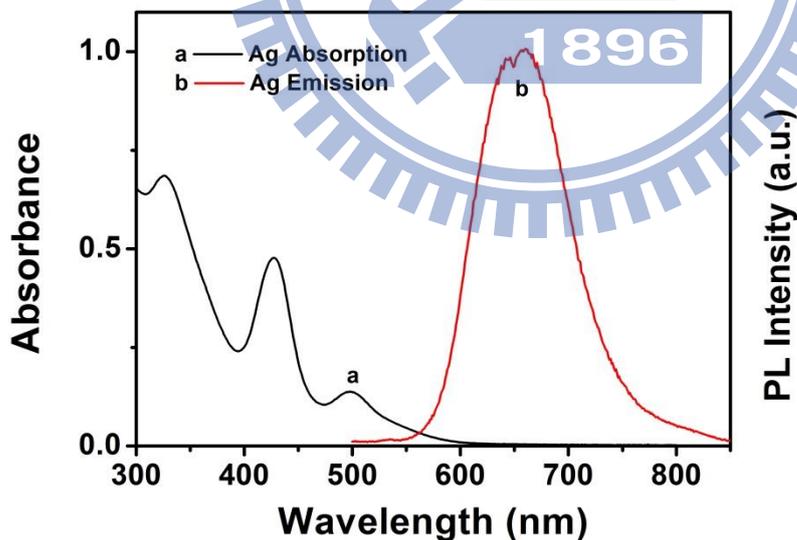


圖 4-31 Ag₈ 團簇粒子之 UV-Vis 吸收光譜與 PL 螢光光譜結果。

4.5.2 Ag₈核殼奈米粒子結構分析

Ag₈團簇之 TEM 影像(如圖 4-33 所示)即是用於來了解其形貌與分布狀況，其粒徑分布約為 1.8nm，圖中也清楚得到 Ag 團簇具有優良的分散性，並無明顯的聚集現象產生。小圖即為 HRTEM 影像圖，由觀察晶格影像得知晶格面之間的間距為 0.23nm，即為 *fcc* 結構 Ag 粒子的(111)結晶面，同時也再次確認影像中對比較深的粒子即為 Ag。一般而言，粒徑大小分佈位於 2nm 左右通常並不具備螢光的特性。另一方面，Ag₈ 尺寸應遠小於由 TEM 影像所觀察之 1.8nm。基於以上不符合理論的因子，我們可以設想為其為一核殼粒子結構，即為 Ag 金屬粒子/Ag₈團簇結構，而粒子表面再包覆上 DHLA。DHLA 分子提供的立體結構障礙或是表面電荷排斥的效果來達到降低粒子間聚集的情況。此 Ag 粒子/Ag₈團簇核殼粒子結構的構想與前 Neidig 等人利用 DNA 序列長度來控制 Ag 與 Au 團簇粒子螢光特性的研究結果也相對呼應^[37g]。

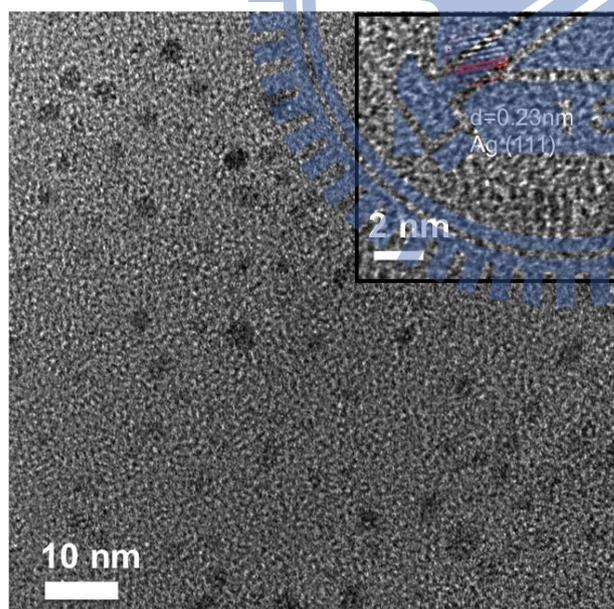


圖 4-32 Ag₈團簇粒子之 TEM 與 HRTEM 影像。

4.5.3 激發態之 Ag_8 與 MV^{2+} 之界面間電子轉移性質

貴金屬奈米團簇具有一特別的性質，即為其導電性性質隨著粒子尺寸的縮小而逐漸由導體性質轉變為半導體性質，也表示其能帶結構由連續能帶轉變為具 HOMO-LUMO 能帶結構，經由光激發過程可展現出載子轉移之現象。先前所述， Ag_8 團簇具有一的螢光放光性質，表示其具備有類似半導體或是分子能階結構，深入的了解內部載子傳遞之動力學對於材料應用於光能量轉換領域具有一正面的價值。接續的研究中，其 Ag_8 的界面載子動力學我們係利用 MV^{2+} 作為一電子傳遞現象探測的角色，當 Ag_8 經光激發所產生的電子傳遞至 MV^{2+} 後，理當觀察到螢光強度的衰退。圖 4-34 即為 Ag_8 團簇添加不同濃度之 MV^{2+} 之螢光光譜圖，其 Ag_8 具有一螢光放光訊號位於 650nm，當添加入 0.03mM 的 MV^{2+} 明顯的觀察到其螢光訊號強度降低，當提高 MV^{2+} 添加的濃度，其螢光放光訊號強度也隨之逐漸降低，濃度達到 0.09mM 時，其螢光強度已經完全的被淬滅，此現象也表示可能具有一電子傳遞(由 Ag_8 至 MV^{2+})的現象產生。由於界面間電子傳遞(electron transfer)與能量傳遞(energy transfer)的行為均會造成螢光訊號強度降低，故於 Ag_8 - MV^{2+} 系統中，分辨為何種效應造成其螢光訊號強度的衰減是非常重要的。 MV^{2+} 為一無色的液體，當其經得到一個電子便會還原成 MV^+ ，其產物具有一新吸收峰位置於 605nm，由探測此產物的生成便可以清楚的分辨出 Ag_8 - MV^{2+} 界面間為一電子傳遞或是能量傳遞的現象^[66]。圖 4-35(a)為 Ag_8 - MV^{2+} 溶液先行利用 N_2 除經一可見光激發($\lambda > 420\text{nm}$)後所量測的 UV-Vis 吸收光譜圖譜，由於溶液中殘留的氧氣也同時也會扮演著捕捉電子的角色而影響觀察之結果，所有的溶液於照光前都已先行通入 N_2 去除溶液的殘氧。我們可以先行觀察單純只有 MV^{2+} 溶液經光照後其吸收圖譜並無明顯的改變(如圖 4-34(a)之 b,d 曲線)。於 Ag_8 - MV^{2+} 溶液經光照後，明顯的產生新吸收訊號峰位於 605nm，表示 Ag_8 團簇傳遞電子至 MV^{2+} 使其還原成為 MV^+ 形式，確認其界面傳遞現象為一電子傳遞的行為。

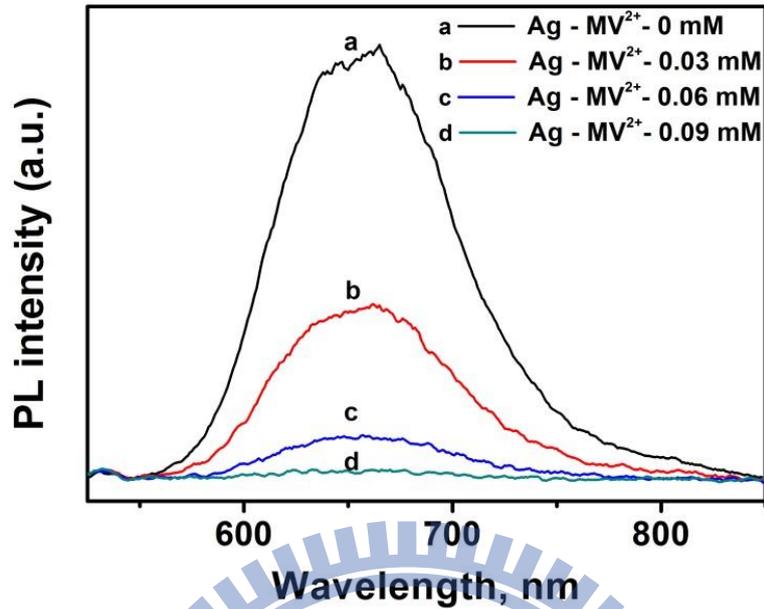


圖 4-33 Ag_8 團簇粒子添加不同濃度之 MV^{2+} 所得之螢光強度變化圖譜。

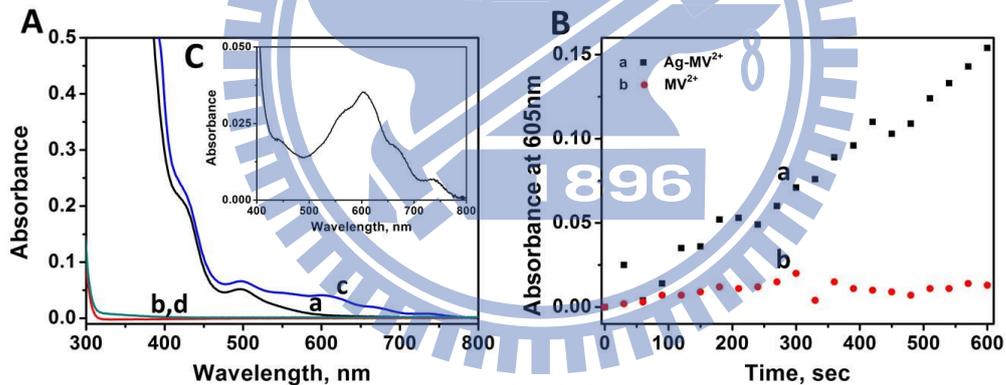


圖 4-34 (A)(a) Ag_8 、(b) 單純 MV^{2+} 照射前與 (c) Ag_8 添加 MV^{2+} 、(d) MV^{2+} 經由波長 $>420\text{nm}$ 照射 5 分鐘所得之 UV-Vis 吸收光譜圖；(B) Ag_8 添加 MV^{2+} 與單純 MV^{2+} 經由 $\text{lamda}>420\text{nm}$ 照射所取得之吸收強度於 605nm 之即時 UV-Vis 吸收結果。

4.5.4 $\text{Ag}_8\text{-MV}^{2+}$ 之飛秒光譜量測

時間解析光譜的利用，可提供更深入於材料界面間載子傳遞動力學珍貴的資訊，於此系統中，我們係利用暫態吸收光譜來研究 $\text{Ag}_8\text{-MV}^{2+}$ 之間載子傳遞的行為。圖 4-36(a)(b) 分別為 Ag_8 與 $\text{Ag}_8\text{-MV}^{2+}$ (MV^{2+} 濃度為 0.09mM)；(c)(d) 則是

分別為記錄 465nm 與 605nm 於不同時間記錄之吸收訊號強度的變化，經由一 387nm 光源激發後不同時間差所記錄之暫態吸收光譜圖譜；單純只有 Ag₈ 團簇樣品，結果展現吸收位置於 445nm~495nm 之間有一正值的吸收訊號，此訊號來源即為 Ag₈ 激發態吸收(excited state absorption)所貢獻，延遲時間至 50ps 時其吸收訊號強度並無明顯的變化，其平均載子生命週期經由數學式分析結果可得 136.7 ps，一般而言，於具有表面電漿共振吸收訊號之 Ag 奈米粒子(粒徑大小>3nm)其電子-聲子經光激發後的相互作用訊號通常於 3ps 便會完全衰減，而 Ag₈ 團簇結果則是展現出異於一般 Ag 奈米粒子之性質，其平均載子生命週期達到 136.7ps。

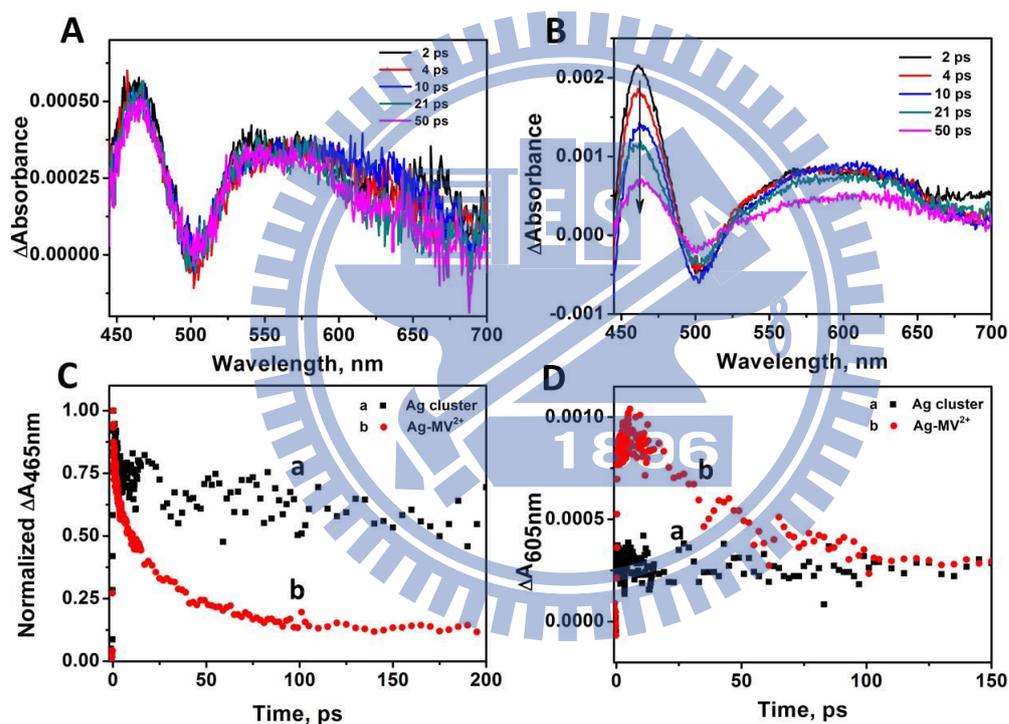


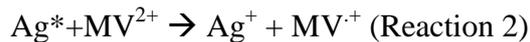
圖 4-35 (a) Ag₈ 暫態吸收圖譜；(b)Ag₈ 添加 MV²⁺之暫態吸收圖譜；(c)Ag₈ 與 Ag₈ 添加 MV²⁺暫態吸收光譜波長於 465nm 吸收強度隨時間變化作圖；(d) Ag₈ 與 Ag₈ 添加 MV²⁺暫態吸收光譜波長於 605nm 吸收強度隨時間變化作圖。

綜合以上所得的結果，我們可以清楚的描繪出 Ag₈ 團簇具有一載子分離之性質，也意味著其具有半導體的特質，Ag₈- MV²⁺系統經由暫態吸收光譜所得之結果 Ag₈- MV²⁺樣品明顯的展現出其 Ag₈ 位於 465nm 之激發態吸收訊號隨著延遲時間的變化而降低，同時於 605nm 之吸收位置也觀測到新吸收訊號產生，此吸

收訊號的生成是指出 MV^{2+} 得到電子還原成 MV^+ 形式，此現象也闡明一電子傳遞的現象發生於 Ag_8-MV^{2+} 。基於我們上列所觀察所得之結果，我們可以整理出載子傳遞路徑與其時間如下：



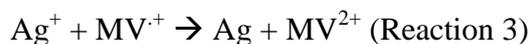
Ag_8 團簇先經由一 387nm 光源激發，電子躍遷至激發態形成 Ag^* 。



於添加有 MV^{2+} 的系統中， Ag^* 於激發態的電子則傳遞至 MV^{2+} 形成 MV^+ 與 Ag^+ 則轉變為 Ag^+ 一載子分離之狀態(電洞留於基態之 Ag)如路徑 2 所示。電子傳遞速率常數(electron transfer rate constant, k_{et})可進一步利用下列公式得到。

$$k_{et} = \frac{1}{Ag - MV^{2+}} - \frac{1}{Ag}$$

由先前所述， Ag_8 團簇激發態吸收平均載子生命週期為 136.7ps，而於添加有 MV^{2+} 其數值則縮短至 28.7ps，由此可得電子傳遞數率常數即為 $2.74 \times 10^{10} s^{-1}$ 。圖 4-35(d)即是為 Ag_8 與 Ag_8-MV^{2+} 記錄 605nm 吸收訊號強度的變化與時間的作圖，於 Ag_8-MV^{2+} 的系統中，清楚的可以觀察到於 605nm 吸收訊號強度經由一光源激發後先行成長後於時間約為 10ps 後即呈現衰減的現象，此即為 MV^{2+} 得到一電子還原為一 MV^+ 型態，其 MV^+ 衰減之曲線可經由二階 exponential decay 數學式計算後可得平均載子生命週期為 29.3ps。605nm 之 MV^+ 吸收訊號強度的衰減是由於 MV^+ 與 Ag^+ 復合，系統回復至 Ag 與 MV^{2+} 的原始狀態，所以觀察到 605nm MV^+ 訊號強度衰減，其路徑即為



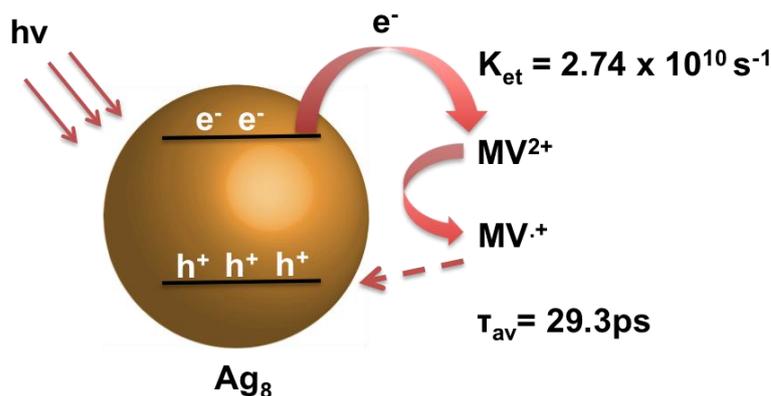


圖 4-36 Ag_8 團簇粒子光激發電子傳遞路徑與時間關係示意圖。

4.5.5 金屬奈米粒子於光能源應用之展望

長久以來，將 Ag 與 Au 奈米粒子接支於 TiO_2 材料表面做為一敏化材料，經由一可見光的照射得到一光電流值或是可增進其氧化反應的效果，其所造成貢獻的解釋一直以來都是歸咎於其金屬粒子產生一熱電子傳遞至 TiO_2 端所造成，即為一般而言的表面電漿共振效應所帶來的效應^[67]。然而，近年來許多研究報導研究也證實此效應並不復見，當激發光源轉換為 UV，於 Ag- TiO_2 與 Au- TiO_2 系統中可得到較佳的光催化與光電化學的催化活性，此結果也直接的證實當 TiO_2 表面接支有 3~8nm 的 Ag 或是 Au 奈米粒子， TiO_2 光激發所產生的光電子即為傳遞至 Ag 與 Au 粒子^[68]，造成費米能接朝向相較於電位較負的位置移動，此所觀察到的結果也符合先前於文獻中所觀察到的電子儲存於 Au 與 Ag 粒子中與增加金屬粒子幫助光催化活性的應用^[69]。

本研究結果，清楚的連接前面所述矛盾的論點，而進一步將半導體金屬 (semiconductor metal) 推向增進效能的應用。如果進一步將此 Au 等團簇粒子沈積於 TiO_2 電極表面，於可見光波長光源激發下，可得到一光電流數值的貢獻(如圖 4-38 所示)。另一方面，由先前 Au/ TiO_2 載子儲存效應對於太陽能電池光電效應之影響同時也令我們可以思考 (*Know Thy Nano Neighbor. Plasmonic versus Electron Charging Effects of Metal Nanoparticles in Dye-Sensitized Solar Cells*)^[68d]，當 Ag 金

屬核層粒子扮演一電子捕捉者，儲存電子造成費米能階位置平衡所造成的位移，相信此材料對於其應用於光電轉換或是光化學能轉換領域具有一正面的效應。

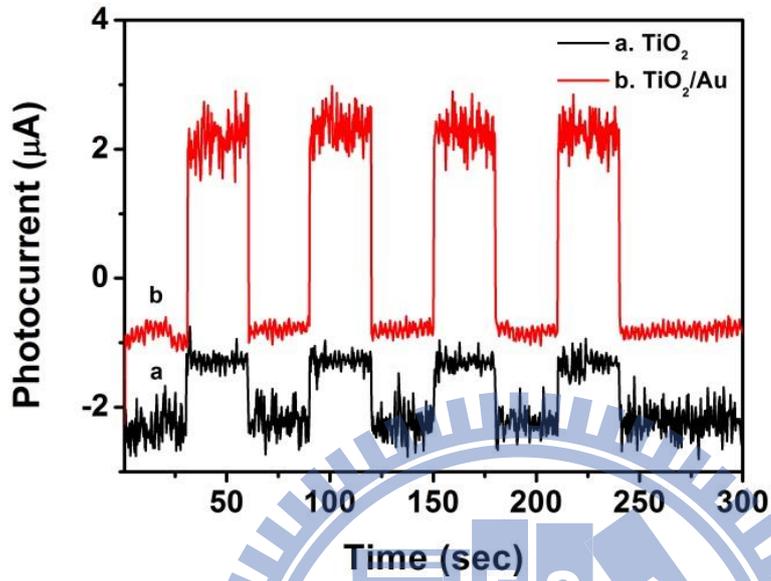


圖 4-37 Au 團簇粒子沈積於 TiO_2 基材表面經由波長 $>420\text{nm}$ 激發所得之光電流結果。

第五章 結論

本研究成功利用水熱合成法製備出 CdS 與 ZnS 殼層結構同時也具備有厚度調控之金屬/半導體奈米核殼粒子，由於其 Au 與 CdS 與 ZnS 之能帶結構關係，半導體端光激發產生的光電子自發性的傳遞至 Au 端展現出優異的載子分離效率。更進一步，也利用時間解析螢光光譜量測技術建立出金屬核層與半導體殼層界面間載子傳遞速率常數，結果指出隨著半導體端殼層厚度的增加，激發態電子傳遞速率常數隨之增加，換而言之，即為具有較高數量的電洞殘留於半導體端表面，將此高反應性電洞物質作為於氧化分解 RhB 的應用得到優良的光催化活性，其分解效率也隨著殼層厚度的增加而增加，與載子傳遞速率常數成一正比關係。

另一方面，其電洞物質也可應用於光催化氧化甲醇的系統。結果指出 Au-ZnS 核殼奈米粒子作為共觸媒經由一光照輔助下得到較佳的甲醇氧化效率。此外，我們相信如果改變材料種類的金屬/半導體複合粒子如 Au-TiO₂ 或是 Pd-CeO₂ 其不僅僅具有光催化輔助性質，由於氧化物表面具有高密度的 OH 官能基同時間也可以有效的降低 CO 分子毒化問題發生^[71]，相信可再進一步達到提高元件效率的功效。

以 ZnS 為核層材料 Au 粒子修飾於表面之奈米複合粒子也成功的經由水熱方式製備，表面粒子密度輕易的藉由 Au 粒子前驅物濃度添加量而達到控制的目的。進一步將 ZnS-Au 複合粒子應用於光催化還原分解 thionine 染料，相較於單純 ZnS 奈米粒子與 P25 TiO₂ 商用品，其具有高效率的光催化效果，亦即其具備有較佳的載子分離效果。本研究結果指出其半導體/金屬複合材料可有效的提升光能源之效率。

本研究第二部分之以參雜 Zn 元素於 CdS 殼層材料形成一合金半導體材料來調控其界面間電子傳遞之驅動力，成功的得到 Au-Cd_{1-x}Zn_xS 核殼奈米粒子，TEM

影像圖分析其形貌並未因 Zn 元素的添加而造成任何影響；UV-Vis 吸收光譜儀則指出其核殼粒子之表面電漿共振吸收訊號位置隨著 Zn 元素的添加具有一藍位移的現象產生以及其半導體端能階位置能階大小逐漸變寬；時間解析螢光光譜儀結果則指出，界面電子傳遞速率可藉由調控 Zn 含量而達到增加的效果。此研究成果相信於發展高效能電子儲存材料或是於光催化反應系統中，提供一無窮之潛力。

本研究第三部分之 Ag 團簇粒子之激發態電子傳遞動力學探討所得結果清楚的指出可扮演一電子提供者的角色，如果進一步將此粒子沈積於 TiO_2 電極表面，於可見光波長光源激發下，可得到一光電流數值的貢獻。雖然於飛秒光譜分析結果中得到其電子電洞復合時間僅僅為 29.3ps，未來當找尋出適當的電洞捕捉劑有效的轉移走 Ag 團簇端的電洞，相信即可得到增進電子電洞對分離時間的效果。再者，當 Ag 金屬核層粒子扮演一電子捕捉者，儲存電子造成費米能階位置平衡所造成的位移，可使之得到較大的開路電壓數值(V_{oc})，相信此材料對於其應用於光電轉換或是光化學能轉換領域具有一正面的效應。

未來展望

於本論文所得之結果，得知金屬/半導體奈米異質結構材料於光能源轉換領域可得到一優良的表現，於以 cysteine 作為硫化物前驅物與橋接分子的角色中，得到如 Au-CdS 與 Au-ZnS 核殼奈米粒子，未來可嘗試添加 Pb^{2+} 金屬離子，期許可得到 Au-PbS 核殼奈米粒子，此材料優勢在於 PbS 為一窄能階半導體材料，其可吸收光能源能量大於近紅外光區域之波段，期許可提供更優良的光能源轉換運用效率。也可添加兩種金屬離子，如同時添加入 Cd^{2+} 與 Zn^{2+} ，期許可利用水熱方式得到 $\text{Au-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 核殼奈米粒子，相較於熱注射合成方式，其具備有於水相分散能力，可直接使用於如光催化水分解觸媒，可省略材料轉相的步驟。再者，目前研究發展日新月異，已經有許多學者提出如 Au、Ag 與 Cu 等具有表面電漿共振吸收的奈米粒子，在一特定入射光的照射下得到一提升光能源效率的結果。未來工作中，可於本研究所得之 Au-CdS、Au-ZnS 或是 $\text{Au-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 核殼粒子材料，利用特定波長的光源激發來進一步討論表面電漿共振性質於此類材料的貢獻，對於研究發展可提供一非常實用的資訊。

金屬/半導體核殼奈米粒子同時也具備有一電子儲存特性，如果將其使用於非揮發性記憶體元件之主動層材料，期許將展現一優良的特性。將其應用於應用於染料敏化太陽能電池的主動層，金屬端儲存電子後，其 E_f 能階位置會朝向正電位方向移動，而其移動幅度是隨著金屬端電子儲存能力而成一正比關係，亦即為增加與電解液之氧化電位之間電位的差異，使元件的開路電壓數值增加，進一步得到較佳的太陽光轉換效率。

參考文獻

- [1] Bao, N.; Shen, L.; Takata, T.; Domen, K. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 110.
- [2] (a) Jagdeep, S. *Physical review B* **1974**, *9*, 562. (b) Jiang, Z.-J.; Kelley, D. F.; *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4594. (c) Hendry, E.; Koeberg, M.; Wang, F.; Zhang, H.; Donega, C. d. M.; Vanmaekelbergh, D.; Bonn, M. *Physical review letters* **2006**, *96*, 057408. (d) Tvrdy, K.; Pavel Frantsuzov, A.; Kamat, P. V. *PNAS* **2011**, *108*, 29.
- [3] (a) Trinh, M. T.; Polak, L.; Schins, J. M.; Houtepen, A. J.; Vaxenburg, R.; Maikov, G. I.; Grinbom, G.; Midgett, A. G.; Luther, J. M.; Beard, M. C.; Nozik, A. J.; Bonn, M.; Lifshitz, E.; Siebbeles, L. D. A. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1623. (b) Huang, J.; Huang Z.; Yang, Y.; Zhu, H.; Lian, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4858. (c) Zhu, H.; Song, N.; Rodríguez-Cordoba, W.; Lian, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4250.
- [4] (a) Brus, L. E.; Rossetti, R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4464. (b) Liu, B.; Xu, G. Q.; Gan, L. M.; Chew, C. H. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 1059. (c) Nirmal, M.; Brus, L.; *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 407.
- [5] (a) Elmalem, E.; Saunders, A. E.; Costi, R.; Salant, A.; Banin, U. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4312. (b) Costi, R.; Saunders, A. E.; Elmalem, E.; Salant, A.; Banin, U. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 637.
- [6] (a) Brown, P.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8890. (b) Farrow, B.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11124. (c) Williams, G.; Kamat, P. V. *Langmuir* **2009**, *25*, 13869.
- [7] (a) Kongkanand, A.; Tvrdy, K.; Takechi, K.; Kuno, M.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4007. (b) Tak, Y.; Kim, H.; Lee, D.; Yong, K. *Chem. Commun.*

- 2008**, 4585. (c) Tvrđy, K.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3765. (d) Zhang, J.; Bang, J. H.; Tang, C.; Kamat, P. V. *ACS Nano* **2010**, *4*, 387. (e) Chakrapani, V.; Tvrđy, K.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1228.
- [8] Kongkanand, A.; Domínguez, R. M.; Kamat, P. V. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 676.
- [9] (a) Bard, A. J.; Fox, M. A. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141. (b) Wang, C. M.; Heller, A.; Gerischer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5230.
- [10] Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4943.
- [11] (a) Kamat, P. V.; Shanghavi, B. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7675. (b) Wood, A.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8810.
- [12] Wu, X. F.; Song, H. Y.; Yoon, J. M.; Yu, Y. T.; Chen, Y. F. *Langmuir* **2009**, *25*, 6438.
- [13] (a) Gole, J. L.; Stout, J. D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1230. (b) Kang, I.-C.; Zhang, Q.; Yin, S.; Sato, T.; Saito, F. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 3622. (c) Chen, D.; Jiang, Z.; Geng, J.; Wang, Q.; Yang, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2741. (d) Jin, Y.; Zhao, G.; Wu, M.; Lei, Y.; Li, M.; Jin, X. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9917.
- [14] Costi, R.; Saunders, A. E.; Elmalem, E.; Salant, A.; Banin, U. *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 637.
- [15] Page, K. A. and Rowe, B. W. In *Polymers for Energy Storage and Delivery: Polyelectrolytes for Batteries and Fuel Cells*, Ch. 9.
- [16] (a) Drew, K.; Girishkumar, G.; Vinodgopal, K. and Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 11851; (b) Seger, B. and Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 18946.
- [17] (a) Wang, C. M.; Heller, A. and Gerischer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5230; (b) Wood, A.; Giersig, M. and Mulvaney, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8810.

- [18] Viudez, A. J.; Madueno, R.; Pineda, T.; Blazquez, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17840.
- [19] Yonezawa, T.; Kunitake, T. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *149*, 193.
- [20] (a) Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463. (b) Yang H.; Holloway, P. H. *Adv. Func. Mater.* **2004**, *14*, 152. (c) Lu, Y.; Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 785.
- [21] (a) Sheeney-Haj-Ichia, L.; Pogorelova, S.; Gofer, Y.; Willner, I. *Adv. Func. Mater.* **2004**, *14*, 416. (b) Yang, Y.; Shi, J.; Chen, H.; Dai, S.; Liu, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 1.
- [22] Kamat, P. V.; Shanghavi, B. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7675.
- [23] Kamat, P. V.; Shanghavi, B. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7675.
- [24] Lin, G.; Zheng, J.; Xu, R. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7363.
- [25](a) Bao, N.; Shen, L.; Takata, T.; Domen, K. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 110. (b) Wang, W.; Zhu, W.; Xu, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16754.
- [26] (a) Yao, W.-T.; Yu, S.-H.; Liu, S.-J.; Chen, J.-P.; Liu, X.-M.; Li, F.-Q. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11704. (b) Janet, C. M.; Viswanath, R. P. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5271. (c) Jang, J. S.; Joshi, U. A.; Lee, J. S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13280. (d) Li, Y.; Hu, Y.; Peng, S.; Lu, G.; Li, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9352. (e) Zhang, F.; Wong, S. S. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4541.
- [27] Huang, Y.; Sun, F.; Wang, H.; He, Y.; Li, L.; Huang, Z.; Wu, Q.; Yu, J. C. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6901.
- [28] (a) Peng, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183. (b) Qu, L.; Peng, Z. A.; Peng, X. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 333.

- [29] (a) Murray, C. B.; Sun, S.; Gaschler, W.; Doyle, H.; Betley, T. A.; Kagan, C. R. *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 47. (b) Wehrenberg, B. L.; Wang, C.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10634. (c) Du, H., Chen, C.; Krishnan, R.; Krauss, T. D.; Harbold, J. M.; Wise, F. Thomas, W.; M. G., Silcox, J. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1321.
- [30] (a) Li, C. L.; Yuan, J. A.; Han, B. Y.; Jiang, L.; Shanguan, W. F. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 7037. (b) Huang, B. C.; Yang, Y.; Chen, X. S.; Ye, D. Q. *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 844. (c) Zhang, H.; Zhu, Y. F. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5822. (d) Ma, J.; Tai, G. A.; Guo, W. L. *Ultrason. Sonochem.* **2010**, *17*, 534. (e) De, G. C. *J. Ind. Chem. Soc.* **2008**, *85*, 1307.
- [31] Yang, F.; Yan, N.-N.; Huang, S.; Sun, Q.; Zhang, L.-Z.; Yu, Y. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9078.
- [32] Xing, C.; Zhang, Y.; Yan, W.; Guo, L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 312018.
- [33] Robel, I.; Kuno, M.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4136.
- [34] Ji, K. H.; Jang, D. M.; Cho, Y. J.; Myung, Y.; Kim, H. S.; Kim, Y.; Park, J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19966.
- [35] Tomkiewicz, M. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 1505.
- [36] Chakrapani, V.; Tvrdy, K.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1228.
- [37] (a) Parker, J. F.; Fields-Zinna, C. A.; Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1289. (b) Jin, R.; Qian, H.; Wu, Z.; Zhu, Y.; Zhu, M.; Mohanty, A.; Garg, N. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2903. (c) Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27. (d) Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Tsukuda, T.; Teranishi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13464. (e) Negishi, Y.; Nobusada, K.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5261. (f) Sharma, J.; Yeh, H. C.; Yoo, H.; Werner, J. H.; Martinez, J. S. *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 2294. (g) Neidig, M. L.; Sharma, J.; Yeh, H. C.; Martinez, J. S.; Conradson, S. D.; Shreve, A. P. *J. Am.*

Chem. Soc. **2011**, *133*, 11837. (h) Zheng, J.; Nicovich, P. R.; Dickson, R. M. *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, *58*, 409. (i) Walter, M.; Akola, J.; Lopez-Acevedo, O.; Jadzinsky, P. D.; Calero, G.; Ackerson, C. J.; Whetten, R. L.; Gronbeck, H.; Hakkinen, H. *Proc. Nat. Acad. Sci (USA)* **2008**, *105*, 9157. (k) Devadas, M. S.; Kim, J.; Sinn, E.; Lee, D.; Goodson, T.; Ramakrishna, G. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22417. (l) Negishi, Y.; Chaki, N. K.; Shichibu, Y.; Whetten, R. L.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11322.

- [38] (a) Chen, S.; Ingram, R. S.; Hostetler, M. J.; Pietron, J. J.; Murray, R. W.; Schaaff, T. G.; Houry, J. T.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. L. *Science* **1998**, *280*, 2098. (b) Qian, H.; Zhu, M.; Wu, Z.; Jin, R. *Acc. Chem. Res.* **2012**, DOI: 10.1021/ar200331z.
- [39] (a) Xu, H. X.; Suslick, K. S. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3209. (b) Diez, I.; Ras, R. H. A. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1963. (c) Aikens, C. M.; Li, S. Z.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11272.
- [40] (a) Bao, Y. P.; Zhong, C.; Vu, D. M.; Temirov, J. P.; Dyer, R. B.; Martinez, J. S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12194. (b) Adhikari, B.; Banerjee, A. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4364. (c) Lin, C. A. J.; Yang, T. Y.; Lee, C. H.; Huang, S. H.; Sperling, R. A.; Zanella, M.; Li, J. K.; Shen, J. L.; Wang, H. H.; Yeh, H. I. *ACS Nano* **2009**, *3*, 395. (d) Rao, T. U. B.; Pradeep, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3925.
- [41] (a) Ramakrishna, G.; Varnavski, O.; Kim, J.; Lee, D.; Goodson, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5032 (b) Kulesza, A.; Mitric, R.; Bonacic-Koutecky, V. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3783.
- [42] (a) Haruta, M. *Catal. Today* **1997**, *36*, 153. (b) Berry, R. S.; Smirnov, B. M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 14220. (c) Zheng, J.; Dickson, R. M. *J. Am. Chem. Soc.*

2002, *124*, 13982. (d) Murakami, Y.; Konishi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14401. (e) Merga, G.; Cass, L. C.; Chipman, D. M.; Meisel, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7067. (f) Subramanian, V.; Wolf, E.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11439.

[43] (a) Toikkanen, O.; Carlsson, S.; Dass, A.; Rönneholm, G.; Kalkkinen, N.; Quinn, B. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 32. (b) Wu, Z.; Jiang, D.-e.; Lanni, E.; Bier, M. E.; Jin, R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1423. (c) Akola, J.; Walter, M.; Whetten, R. L.; Hakkinen, H.; Gronbeck, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3756.

[44] (a) Devadas, M. S.; Kwak, K.; Park, J.-W.; Choi, J.-H.; Jun, C.-H.; Sinn, E.; Ramakrishna, G.; Lee, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1497. (b) Liu, Z.; Zhu, M.; Meng, X.; Xu, G.; Jin, R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2104.

[43] (a) Belloni, J., M. Chanon, Editor. 1997, John Wiley & Sons Ltd.: New York. p. 170. (b) Belloni, J.; Mostafavi, M.; Marignier, J. L.; Amblard, J. *J. Imaging Science* **1991**, *35*, 68.

[44] (a) Gutierrez, M.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11368. (b) Ershov, B. G.; Janata, E.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 339. (c) Ershov, B. G.; Janata, E.; Henglein, A.; Fojtik, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4589. (d) Mostafavi, M.; Keghouche, N.; Delcourt, M.-O.; Belloni, J. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 193. (e) Belloni, J. *Catalysis Today* **2006**, *113*, 141.

[45] Stampelcoskie, K. G.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3913.

[46] (a) Pillai, Z. S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 945. (b) Zhu, M.; Qian, H.; Jin, R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1003.

- [47] (a) Wang, G. L.; Huang, T.; Murray, R. W.; Menard, L.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 812. (b) Wu, Z. K.; Jin, R. C. O, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2568.
- [48] (a)Ahmadi, T. S.; Logunov, S. L.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8053. (b) Wiederrecht, G. P.; Wurtz, G. A.; Hranisavljevic, J. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2121. (c) Hodak, J. H.; Martini, I.; Hartland, G. H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6958. (d) Muszynski, R.; Seger, B.; Kamat, P. V., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5263.
- [49] Grafius, M. A.; Seila, J. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 3389.
- [50] Brust, M.; Walker, M.; Bethell D.; Schiffrin, D.; Whyman, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [51] Adenier, A.; Chehimi, M. M.; Gallardo, I.; Pinson, J.; Vilà, N. *Langmuir* **2004**, *20*, 8243.
- [52] Sugunan, A., Thanachayanont, C., Dutta, J., Hilborn, J. G. *Science and Technology of Advanced Materials* **2005**, *6*, 335. (b) Kim, Y.; Johnson, R. C.; Hupp, J. T. *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 165.
- [53] (a) Oldfield, G.; Ung, T.; Mulvaney, P. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1519. (b) Hirakawa, T.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3928.
- [54] (a) Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 788. (b) Templeton, A. C.; Pietron, J. J.; Murray, R. W.; Mulvaney, P. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 564.
- [55] Elmalem, E.; Saunders, A. E.; Costi, R.; Salant, A.; Banin, U. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4312.
- [56] (a) Chestnoy, N.; Harris, T. D.; Hull, R.; Brus, L. E. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3393. (b) Chen, W.; Bovin, J.-O.; Joly, A.G.; Wang, S.; Su, F.; Li, G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11927.

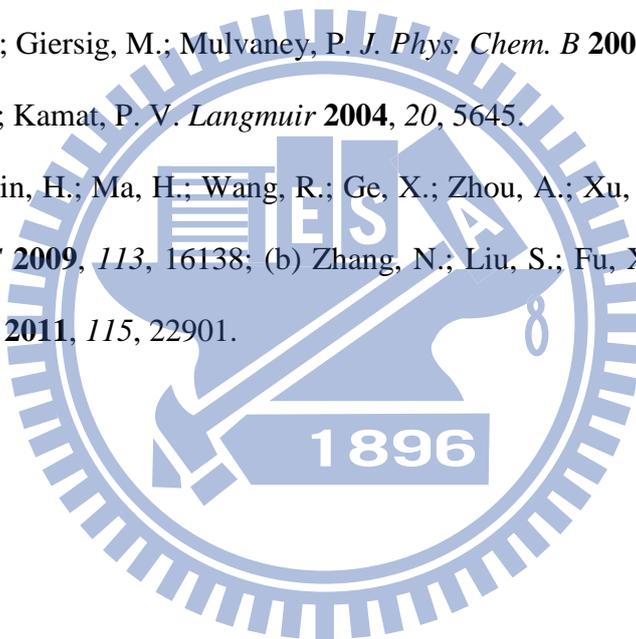
- [57] (a) Pradhan, S.; Ghosh, D. and Chen, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, *1*, 2060; (b) Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W.; Bannat, I. and Wark, M. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 7429.
- [58] Loučka, T. *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, *36*, 355.
- [59] Zhang, J.; Liu, P.; Ma, H. and Ding, Y. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10382.
- [60] Reber, J.-F.; Meier, K. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5903.
- [61] (a) Jiang, Y.; Meng, X.-M.; Liu, J.; Hong, Z.-R.; Lee, C.-S.; Lee, S.-T. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1195. (b) Hu, P.; Liu, Y.; Fu, L.; Cao, L.; Zhu, D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 936. (c) Shen, X.-P.; Han, M.; Hong, J.-M.; Xue, Z.; Xu, Z. *Chem. Vap. Deposition* **2005**, *11*, 250. (d) Murugadoss, A; Chattopadhyay, A. *Bull. Mater. Sci.* **2008**, *31*, 533.
- [62] (a) Sclafani, A.; Herrmann, J. M. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *113*, 181. (b) Tahiri, H.; Ichou, Y. A.; Herrmann, J. M. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *114*, 219. (c) Lu, W.; Gao, S.; Wang, J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16792.
- [63] (a) Pikhtin, A. N., Yas'kov, A. D. *Sov. Phys. Semicond. (English Transl.)* **1981**, *15*, 8. (b) Kim, M. R.; Park, S.-Y.; Jang, D.-J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6452.
- [64] (a) Shimmin, R. G.; Schoch, A. B.; Braun, P. V. *Langmuir* **2004**, *20*, 5613. (b) Yonezawa, T.; Kunitake, T. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *149*, 193.
- [65] Casper, J. C.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583.
- [66] Ebbesen, T. W.; Ferraudi, G. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3717.
- [67] (a) Tian, Y.; Tatsuma, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7632. (b) Nishijima, Y.; Ueno, K.; Yokota, Y.; Murakoshi, K.; Misawa, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2031. (c) Gao, H.; Liu, C.; Jeong, H. E.; Yang, P. *ACS Nano* **2012**, *234*. (d)

Furube, A.; Du, L.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14852.

[68] (a) Lee, J.; Shim, H. S.; Lee, M.; Song, J. K.; Lee, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2840. (b) Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4943. (c) Takai, A.; Kamat, P. V. *ACS Nano* **2011**, *4*, 7369. (d) Choi, H.; Chen, W. T.; Kamat, P. V. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4418. (e) Kim, J.; Lee, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7706. (f) Kiyonaga, T.; Fujii, M.; Akita, T.; Kobayashi, H.; Tada, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6553.

[69] (a) Wood, A.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8810. (b) Hirakawa, T.; Kamat, P. V. *Langmuir* **2004**, *20*, 5645.

[70] (a) Jia, C.; Yin, H.; Ma, H.; Wang, R.; Ge, X.; Zhou, A.; Xu, X. and Ding, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16138; (b) Zhang, N.; Liu, S.; Fu, X. and Xu, Y.-J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22901.



個人簡歷

Education background

Ph.D. in Materials Science Engineering, National Chiao Tung University, R.O.C.
(September 2007 – March 2013)

M.S. in Applied Chemistry, National Defense University, R.O.C. (September 2005 –
June 2007)

B.S. in Chemical Engineering, National Yunlin University of Science & Technology,
R.O.C. (September 2001 - June 2005)

Current Research Focuses

- Metal/Semiconductor Nanoheterostructures
- Photocatalysis
- Quantum Dot Sensitized Solar Cells
- Ultrafast Spectroscopy

Journal Paper

- (1) **Wei-Ta Chen** and Yung-Jung Hsu*, “Boosting the Electron Injection Efficiency of Au-CdS Nanocrystals by Incorporating Zn dopants,” *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, in preparation.
- (2) **Wei-Ta Chen**, Ting-Ting Yang, and Yung-Jung Hsu*, “Novel Au/ZnS core-shell Nanoparticles Enhance Methanol Oxidation Efficiency,” *Chem. Comm.* **2013**, submitted.
- (3) **Wei-Ta Chen**, Yung-Jung Hsu, and Prashant V. Kamat, “Realizing Visible Photoactivity of Metal Nanoparticles: Excited-State Behavior and Electron-Transfer Properties of Silver (Ag₈) Clusters,” *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 2493–2499.
- (4) Hyunbong Choi, **Wei-Ta Chen**, and Prashant V. Kamat, “*Know Thy Nano Neighbor*. Plasmonic *versus* Electron Charging Effects of Metal Nanoparticles in Dye-Sensitized Solar Cells,” *ACS Nano* **2012**, 6, 4418–4427.
- (5) Ting-Ting Yang, # **Wei-Ta Chen**,# Yung-Jung Hsu,* Kung-Hwa Wei, Tai-Yuan Lin, and Tai-Wei Lin, “Interfacial Charge Carrier Dynamics in Core-Shell Au-CdS Nanocrystals,” *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 11414–11420. (#: contributed equally)
- (6) **Wei-Ta Chen** and Yung-Jung Hsu,* “L-Cysteine-Assisted Growth of Core-Satellite ZnS-Au Nanoassemblies with High Photocatalytic Efficiency,” *Langmuir* **2010**, 26, 5918–5925.

- (7) Wei-Yun Cheng, **Wei-Ta Chen**, Yung-Jung Hsu,* and Shih-Yuan Lu,*
“Modulation and Improvement on Separation of Photoinduced Charge Carriers in CdS-Metal Nanoheterostructures,” *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17342-17346.
- (8) **Wei-Ta Chen**, Ting-Ting Yang, and Yung-Jung Hsu,* “Au-CdS Core-Shell Nanocrystals with Controllable Shell Thickness and Photoinduced Charge Separation Property,” *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7204-7206.

Conference Paper

- (1) Yung-Jung Hsu, Pei-Chen Chien and **Wei-Ta Chen**, 2010, “Preparation of ZnS-Au Composite Nanocrystals and Their Tunable Charge Separation Efficiency,” *The 3rd International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies*, Paper No. 121-P3-26, Toyama, Japan.
- (2) Yung-Jung Hsu, Yuan-Wei Chang and **Wei-Ta Chen**, 2010, “Metal-Decorated CdS Nanowires Prepared by Self-Reduction of Metal Ions and Their Photocatalytic Properties,” *The International Conference on Nanophotonics 2010*, Paper No. 99268, Tsukuba, Japan.
- (3) **Wei-Ta Chen** and Yung-Jung Hsu, 2010, “Core-Shell Nanocrystals and Their Composition-Dependent Charge Retention Properties,” *239th American Chemical Society National Meeting*, Paper ID: 11753, San Francisco CA, USA.

