

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

新穎 Cu 氧化物奈米結構之合成、X 光繞射
模擬分析及其異質接面光觸媒之應用

Novel copper relative oxide nano-structures: synthesis,
X-ray simulation characterizations and heterojunction
photocatalytic properties

研究生：李其峰

指導教授：陳軍華 博士

中華民國九十九年八月

新穎 Cu 氧化物奈米結構之合成、X 光繞射
模擬分析及其異質界面光觸媒之應用

Novel copper relative oxide nano-structures: synthesis,
X-ray simulation characterizations and heterojunction
photocatalytic properties

研究生：李其峰

Student：Chi-Feng LEE

指導教授：陳軍華 博士

Advisor：Chun-Hua CHEN, Ph.D.



A Thesis
Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master
in
Materials Science and Engineering

August 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年八月

新穎 Cu 氧化物奈米結構之合成、X 光繞射 模擬分析及其異質界面光觸媒之應用

研究生：李其峰

指導教授：陳軍華 博士

國立交通大學材料科學與工程學系

摘要

本論文主要利用化學還原法，製備各式新穎 p-type 之 Cu_2O 及 CuO 奈米結構、n-type 之 ZnO 奈米結構、及其混合之 p-n 異質界面奈米結構，並探討此些奈米結構對光觸媒特性之影響。

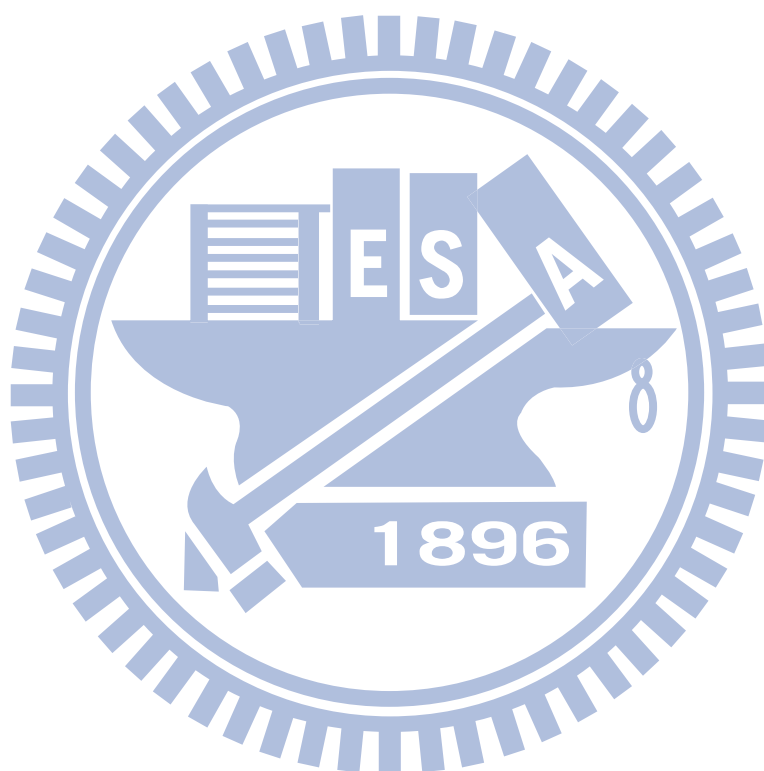
在 p-type 之 Cu_2O 及 CuO 奈米結構合成方面， Cu_2O 係利用典型 Cu 金屬奈米粒子製程於水中自然氧化所得，其形貌為圓球形，尺寸約為 5 nm。其後再藉由各種氧化參數之改變，在液相水介質之中，將製備所得之零維 Cu_2O 奈米粒子，轉變成為各式一維、二維之 CuO 奈米結構，包含鹿角狀、線形與片狀等等形貌，其長約 100~350 nm，寬約 15~120 nm 不等。其中，並發現一維短柱狀 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 奈米結構之存在，其長約數 μm ，寬約 70 nm。

在 n-type 之 ZnO 奈米結構合成方面，藉由製程參數之調控，製備出一維單晶柱、八面體結構及三維花形結構。並利用懸浮零維 Cu_2O 奈米粒子作為基材，使 ZnO 奈米結構直接成長於其上，合成出 CuO/ZnO 之 p-n 異質界面結構。實驗結果證實，透過 ZnO 與 CuO 的結合，可延長其受光激發電子與電洞的分離時間，使其光催化效果較單純混合 ZnO 與 CuO 奈米結構為佳，以線形 $\text{CuO}/$ 花形 ZnO 複合材料為例，當使用 Rhodamine B (Rh-B) 作為染料時，其光催化效能可比直接混合兩材料提昇 45% 左右。在此些 CuO/ZnO 異質界面奈米結構中，以線形 $\text{CuO}/$ 柱狀 ZnO 複合材料的光催化效果為最佳。

由於奈米粒子經常與其本身塊材之形貌有所不同，故本論文針對一些常見的奈

米粒子形貌，進行 XRD 繞射光譜的理論模擬，在金屬奈米粒子方面包括球形、方形、十面體與二十面體奈米粒子，在氧化物方面則包含球形、方形與線形。從模擬數據與實驗數據的分析比對，歸納出由 XRD 繞射峰的強度比快速得知奈米粒子形貌之方法。

關鍵字：氧化銅、氧化鋅、光催化、XRD 繞射模擬



Novel copper relative oxide nano-structures: synthesis, X-ray simulation characterizations and heterojunction photocatalytic properties

Student : Chi-Feng LEE

Advisor : Chun-Hua CHEN, Ph.D.

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

This thesis contains two main topics: heterojunction nano-structures and photocatalysts. First, a series of novel p-type Cu_2O and CuO , n-type ZnO , and their mixed p-n heterojunction nano-structures were newly prepared mainly by chemical reduction method. Second, the nano-structures obtained were applied as photocatalysts and the nano-structural influence on photocatalytic performance was compared and discussed.

Cu_2O was prepared by spontaneous oxidation of spherical Cu nano-particles (~5 nm in diameter) in water at room temperature. Several novel CuO nano-structures were then simply synthesized by the further oxidation of the prepared Cu_2O nano-particles in aqueous solutions. Accompanying with the oxidation process, a distinct morphological transformations from zero-dimensional (Cu_2O) to one-dimensional or two-dimensional (CuO) was found and its mechanism is considered as the key point to produce such a variety of CuO nanostructures including buckhorn-like rods, short rods, and flakes, in this work. In addition, one-dimensional $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nano-structures (~100 nm long and 15 nm in width) can also be found under some oxidation conditions.

ZnO nano-structures including one-dimensional single crystal rods, octahedra and three-dimensional flower-like assemblies were synthesized. In addition, using suspended Cu_2O nano-particles as substrates, ZnO nano-structures could directly grow on Cu_2O to form a p-n heterojunction ZnO/CuO composite. Our photocatalytic

experiment has proved that the p-n heterojunction ZnO/CuO composite prepared indeed presents at least 45% enhancement of the degradation efficiency of organic dye, Rhodamine B, comparing with the simple mixture of CuO and ZnO nano-structures.

Nano-structures generally demonstrate a variety of morphologies in comparison with bulk materials. In this thesis, we illustrated a series of XRD analysis with theoretical calculations to distinguish some frequently observed morphologies of nano-particles, including cube, sphere, decahedron and icosahedron for metals and sphere, cube and rod for oxides.

Key words : CuO, ZnO, photocatalytic, XRD simulation



致謝

時光匆匆，兩年的碩士求學生涯即將結束，本論文的完成，實受到許多人的幫助，首先，我要感謝的是我的指導教授陳軍華老師，因為有老師在實驗方面不厭煩地提點，並不斷地幫忙我修正實驗的方向，本論文才得以完成。其次，要感謝口試委員朝春光老師以及張文固老師對本論文的悉心審閱，並提出許多寶貴的意見，使本論文更加地完善，在此致上萬分的謝意。

在兩年的研究期間，要感謝實驗室學長相宇、修誠、景荃、宗翰與澤偉，不管在實驗儀器的架設上或是實驗結果的分析上，都給予我很大的幫助，使我的實驗能夠順利地進行。感謝與我一起在實驗室奮鬥的同學坤翰，除了在實驗上給予我許多寶貴的意見以外，你也總是犧牲自己為實驗室帶來歡笑，使我這兩年的求學生涯並不顯得枯燥乏味。感謝實驗室學弟智仁與學妹怡真，總是在我需要的時候給予我實驗上的協助。

另外，要感謝許多從大學時代開始就一直陪伴著我的同學們，尤其是一起在外租屋的志宇、志安與兆凱，因為有你們的陪伴，使我這兩年的求學生涯多了許多的歡笑，祝福你們都有美好的前程。

最後，我要感謝我的家人們在這段期間對我的支持與鼓勵，因為有你們，才使我可以無後顧之憂地完成學業，希望你們能夠永遠健康、快樂。僅將此論文獻給所有幫助過我，支持過我的人，謝謝你們。

目錄

摘要	i
Abstract	iii
致謝	v
目錄	vi
圖目錄	viii
表目錄	xii
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 研究動機與目的	2
第二章 文獻回顧	3
2-1 奈米粒子性質	3
2-2 CuO 奈米結構製備方法	4
2-2-1 化學合成法	4
2-2-2 物理合成法	5
2-3 CuO 奈米結構之應用	7
2-3-1 催化觸媒	7
2-3-2 氣體感測	7
2-3-3 場發射元件	7
2-4 Cu、Cu ₂ O、CuO、ZnO 之結晶構造	9
2-4-1 Cu	9
2-4-2 Cu ₂ O	9
2-4-3 CuO	10
2-4-4 ZnO	10
2-5 光催化反應	12
2-5-1 光催化反應原理	12
2-5-2 半導體光催化觸媒	12
2-5-3 Rhodamine B 染料簡介	14
2-6 光催化性質改善方法	17
2-6-1 材料能隙調整	17
2-6-2 材料形貌控制	19
2-6-3 材料表面改質	19
第三章 實驗內容與方法	21
3-1 實驗設備	21

3-2	實驗藥品	22
3-3	實驗方法與步驟	22
3-3-1	Cu ₂ O 奈米粒子製備流程	23
3-3-2	CuO、Cu(OH) ₂ 奈米結構製備流程	24
3-3-3	ZnO 奈米結構製備流程	25
3-3-4	CuO/ZnO 奈米結構製備流程	26
3-3-5	光催化實驗流程	27
3-4	奈米結構之結構鑑定與光譜分析	28
3-4-1	X 光繞射(XRD)	28
3-4-2	紫外光-可見光吸收光譜(UV-vis absorption spectra)	29
3-4-3	掃描式電子顯微鏡(SEM)	30
3-4-4	X-Ray 能量散佈分析儀(EDS)	31
3-4-5	穿透式電子顯微鏡(TEM)	31
第四章	結果與討論	32
4-1	Cu ₂ O	32
4-2	CuO	36
4-2-1	鹿角狀 CuO	36
4-2-2	線形 CuO (Type I)	38
4-2-3	短柱狀 Cu(OH) ₂	40
4-2-4	水草狀 Cu(OH) ₂ /CuO	43
4-2-5	片狀 CuO	45
4-2-6	線形 CuO (Type II)	47
4-3	ZnO	51
4-3-1	八面體 ZnO	53
4-3-2	花形 ZnO	56
4-4	CuO/ZnO	57
4-4-1	線形 CuO/柱狀 ZnO	57
4-4-2	線形 CuO/花形 ZnO	60
4-5	光催化測試	62
第五章	結論	66
	參考文獻	67
	附錄一 理論 XRD 模擬計算	72
	附錄二 Cu ₂ O 之理論 XRD 模擬數據	81
	附錄三 CuO 之理論 XRD 模擬數據	84

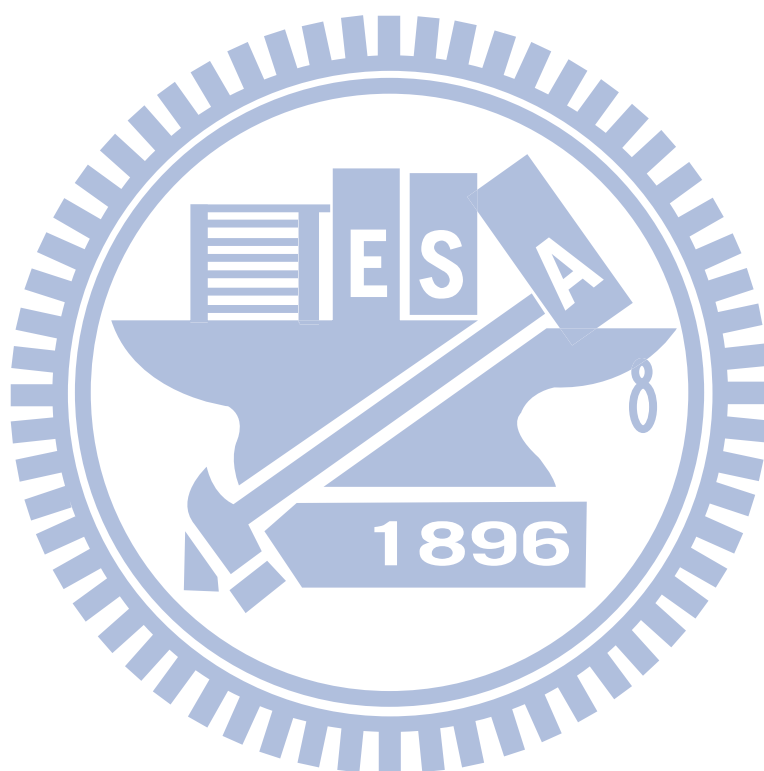
圖目錄

Fig. 2-1 : MO model for particle growth for N monomeric units. The spacing of the energy levels (i.e., density states) varies among systems.....	6
Fig. 2-2 : SEM (a) and TEM (b) images and ED (c) and XRD (d) patterns of CuO nanowires obtained by thermal dehydration of the asprepared Cu(OH) ₂ nanowires in the solid state at 120 °C for 2 h. Scale bars: (a) 500 nm; (b) 200 nm.	6
Fig. 2-3 : Sensitivity and response speed variation with dispersal of the CuO Catalyst.	8
Fig. 2-4 : A self-catalytic growth mechanism for CuO nanofiber arrays from Cu nuclei.	8
Fig. 2-5 : Unit cell diagram of Cu.....	11
Fig. 2-6 : Unit cell diagram of Cu ₂ O.....	11
Fig. 2-7 : Unit cell diagram of CuO.....	11
Fig. 2-8 : Unit cell diagram of ZnO.....	11
Fig. 2-9 : Hexagonal repeating unit of ZnO.....	11
Fig. 2-10 : Schematic illustration of the process of photocatalytic degradation of Rh-B by Zn:In(OH) ₂ S _z solid solution nanoplates under visible light.....	15
Fig. 2-11 : Band gap positions in various semiconductors at pH=0.....	15
Fig. 2-12 : The structure of Rh-B molecule.....	16
Fig. 2-13 : Proposed pathway of Rh-B in NBH suspension irradiated by visible light.	16
Fig. 2-14 : Proposed principle of charge separation for p-n heterojunction semiconductor photocatalysts under irradiation.	20
Fig. 2-15 : Proposed mechanism for the photoelectrochemistry. Charges are separated at a visible-light-irradiated gold nano-particle-TiO ₂ system.	20
Fig. 3-1 : Process of synthesizing Cu ₂ O nano-particles by chemical reduction method.	23
Fig. 3-2 : Process of synthesizing Cu(OH) ₂ and CuO nanostructures.....	24
Fig. 3-3 : Process of synthesizing ZnO nanostructures.	25
Fig. 3-4 : Process of synthesizing ZnO/CuO nanostructures.....	26
Fig. 3-5 : Process of photocatalytic analysis.	27
Fig. 4-1 : Cu ₂ O nano-particles prepared by chemical reduction method. (a-b) Prepared by fast adding of NaBH ₄ solution. (c-d) Prepared by stepwise adding of NaBH ₄ solution.....	34
Fig. 4-2 : (a) TEM image of small size Cu ₂ O nano-particles. (b) Size distribution of Cu ₂ O nano-particles measured by TEM.....	34
Fig. 4-3 : HRTEM image of Cu ₂ O nano-particles prepared by chemical reduction method.	35

Fig. 4-4 : XRD pattern of Cu ₂ O nano-particles prepared by (a) stepwise adding of NaBH ₄ solution (b) fast adding of NaBH ₄ solution.....	35
Fig. 4-5 : SEM images of CuO nano-structures obtained by furthering oxidation of prepared Cu ₂ O nano-particles in aqueous solution at room temperature.	37
Fig. 4-6 : Proposed morphological transformation mechanism for the preparing of one-dimensional CuO nano-structures from zero-dimensional Cu ₂ O nano-particles at room temperature.	37
Fig. 4-7 : XRD pattern of formed one-dimensional CuO nano-structures.	38
Fig. 4-8 : SEM images of CuO nano-structures prepared from Cu ₂ O nano-particles at 50 °C.	39
Fig. 4-9 : XRD pattern of CuO nano-structures prepared from Cu ₂ O nano-particles at 50 °C.	40
Fig. 4-10 : SEM images of Cu(OH) ₂ nano-structures prepared from Cu ₂ O nano-particles at pH=13 at 25 °C.	42
Fig. 4-11 : XRD pattern of Cu(OH) ₂ nano-structures prepared by Cu ₂ O nano-particles at pH=13 at 25 °C.* marked peak can't be indexed by JCPDS data base.	42
Fig. 4-12 : SEM images of CuO nano-structures prepared from Cu ₂ O nano-particles at pH=13 at 80 °C.	44
Fig. 4-13 : XRD pattern of Cu(OH) ₂ and CuO nano-structures prepared from Cu ₂ O nano-particles at pH=13 at 80°C.	44
Fig. 4-14 : SEM images of CuO nano-structures prepared from Cu ₂ O at pH=13 at 100°C.	46
Fig. 4-15 : XRD pattern of CuO nano-structures prepared from Cu ₂ O nano-particles at pH=13 at 100°C.	47
Fig. 4-16 : CuO nano-structures prepared from Cu ₂ O nano-particles at pH=12 at different temperatures, (a~b) 25°C, (c~d) 60°C, (e~f) 80°C, and (g~h) 100°C.	49
Fig. 4-17 : (a) TEM image and (b) corresponding ED image of CuO nano-structures prepared by Cu ₂ O nano-particles at pH=12 at 100°C.	50
Fig. 4-18 : XRD pattern of CuO nano-structures prepared from Cu ₂ O nano-particles at pH=12 at different temperatures, (a) 25°C, (b) 60°C, (c) 80°C, and (d) 100°C.	50
Fig. 4-19 : XRD pattern of Zn(OH) ₂ and ZnO prepared from parameters listed in Table 4-3. (a)~(c) refer to sample a~c listed in Table 4-3.	52
Fig. 4-20 : SEM images of (a and b) Zn(OH) ₂ prepared from parameters listed in Table 4.3 a and following with high-temperature heat treatment to obtain ZnO particles (c and d).	54
Fig. 4-21. The structural model for the formation of octahedron ZnO. (a) A pyramid crystal formed by three (11-22) and one (0001) facets. (b) A nucleus	

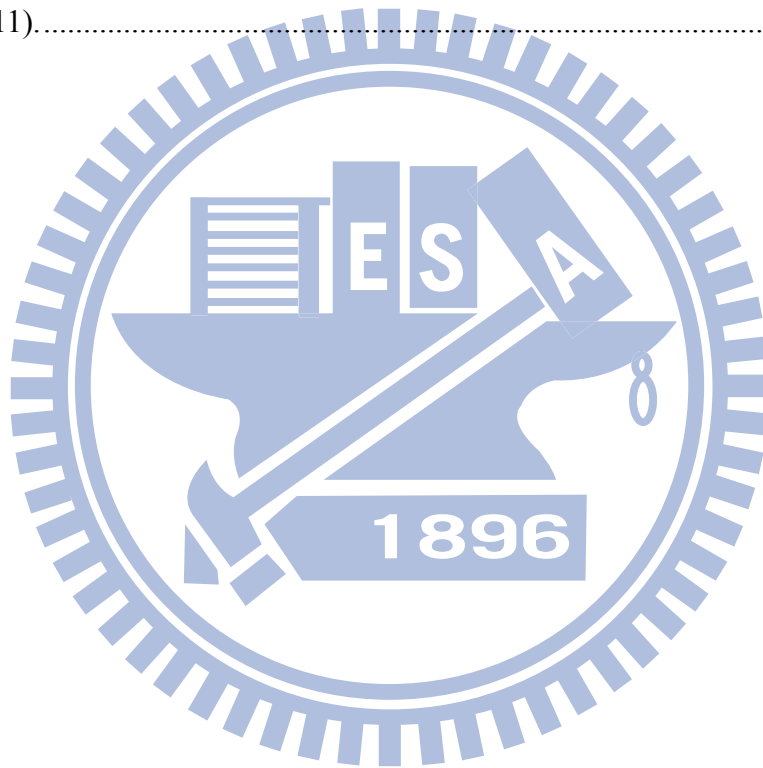
composed of eight twinned pyramid crystals with the (11-22) faces contacting with each other. (c) A half-octahedron model composed of four twinned pyramid crystals.....	55
Fig. 4-22 : XRD pattern of ZnO octahedron particles prepared by heat treatment of Zn(OH) ₂ particles.	55
Fig. 4-23 : SEM images of ZnO particles prepared by parameters listed in Table 4-3 e.	56
Fig. 4-24 : XRD pattern of ZnO particles prepared by parameters listed in Table 4-3 e.	57
Fig. 4-25 : SEM images of CuO/ZnO composites prepared by heat treatment of Cu ₂ O/Zn(OH) ₂	59
Fig. 4-26 : XRD pattern of CuO/ZnO composites prepared by heat treatment of Cu ₂ O/Zn(OH) ₂ composites.	59
Fig. 4-27 : SEM images of CuO/ZnO composites prepared form solution without further heat treatment.....	61
Fig. 4-28 : XRD pattern of CuO/ZnO composites prepared form solution without further heat treatment.....	61
Fig. 4-29 : UV-vis spectrum showing Rh-B's degradation with different kinds of CuO/ZnO photocatalysts. (a) CuO, (b) Octahedron ZnO, (c) flower-like ZnO, (d) CuO rod/ZnO rod, (e) CuO rod/flower-like ZnO, and (f) CuO rod/flower-like ZnO (mixed).	64
Fig. 4-30 : Degradation percentage of Rh-B with different kinds of photocatalyst.(a) CuO (b) Octahedron ZnO (c) flower-like ZnO (d) CuO rod/ZnO rod (e) CuO rod/flower-like ZnO (f) CuO rod/flower-like ZnO (mixed).	65
Fig. A-1 : User interface of atom calculator program.....	74
Fig. A-2 : Ag nano-particles with perfect (a) Decahedron (b) Sphere (c) FCC (d) Icosahedron structure simulated by computer program.	75
Fig. A-3 : The experimental XRD patterns with typical TEM images and two calculated XRD patterns with corresponding models of the four most popular morphologies, i.e. (a) Cube (Ag), (b) Dh (Ag), (c) Ih (Cu) and (d) Sphere (Cu).	79
Fig. A-4 : The calculated XRD patterns of single tetrahedron unit (Ag) with (a) 0%~5% strain along one edge, and (b) 0%~5% strain along three edges.	80
Fig. A-5 : The calculated XRD patterns with corresponding models of Cu ₂ O nano-particles. (a) 5 nm cube (b) 5 nm sphere (c) sphere which has same atom number with 5 nm cube.	82
Fig. A-6 : The calculated XRD patterns with corresponding models of Cu ₂ O nano-particles. (a) 8 nm cube (b) 8 nm sphere (c) sphere which has same atom number with 8 nm cube.	83

Fig. A-7 : The calculated XRD patterns with corresponding models of CuO nano-particles.	84
Fig. A-8 : The calculated XRD patterns with corresponding models of CuO nano-particles. (a) CuO rod grows along (100) direction (b) CuO rod grows along (010) direction (c) CuO rod grows along (001) direction.....	85
Fig. A-9 : The calculated XRD patterns with corresponding models of CuO nanoparticles. (a) CuO flake which normal to (100) direction (b) CuO flake which normal to (010) direction (c) CuO flake which normal to (001) direction.....	86



表目錄

Table 2-1 : Atom position of Cu in a unit cell	9
Table 2-2 : Atom position of Cu in a unit cell	9
Table 2-3 : Atom position of Cu in a unit cell	10
Table 2-4 : Atom position of Cu in a unit cell	10
Table 4-1 : FWHM of XRD pattern and estimated particle size of Cu ₂ O nano-particles..	33
Table 4-2 : FWHM of XRD pattern and estimated particle size of CuO nano-structures.	48
Table 4-3 : Synthesis parameters of ZnO and Zn(OH) ₂ nano-structures.	51
Table A-1 : The experimental and simulated integrated intensity ratios of (200) to (111).....	76



第一章 緒論

1-1 前言

近代工業的蓬勃發展，雖為我們帶來了舒適與便利的生活，但也對我們生存的環境造成了極大的污染，以空氣污染為例，根據行政院環保署於民國八十六年所發布的“揮發性有機物空氣污染管制及排放標準”，揮發性有機物被定義為含有有機化合物之空氣污染物的總稱，但不包括甲烷、一氧化碳、二氧化碳、碳酸、碳化物、碳酸鹽、碳酸銨等化合物。此類有機污染物對人體的傷害很大，其中許多已被證實為有致癌的風險，因此，如何有效去除存在於我們日常生活當中的有機污染物，便成為日益重要的研究課題。除了存在於空氣中之外，有機污染物也經常存在於水中，水中的有機污染物主要來自於工業廢水，如織品整染業所排放的工業廢水中，經常含有有機染料，不僅對河川生態造成影響，也會經由生物累積進入人體，影響到我們的健康。

傳統的有機污染物處理方法有許多種，如活性炭吸附法，生物分解法，化學沉積法等等，但皆有其缺點存在，如活性炭吸附法，當材料吸附飽和時就必須更換，且其吸附無選擇性。生物分解法難以控制生物培養變數，需耗費大量時間且處理成本過高。化學沉積法則會產生大量沉降污泥，必須再對污泥做進一步處理，同樣不符合經濟效益。因此，使用光催化反應將其分解便成為一個良好的解決方式，目前最廣為人知的光催化系統為 UV/TiO₂ 系統，因為 TiO₂ 與其他的光觸媒材料相比，具有較高的有機物分解能力、價格便宜易於取得、可礦化有機物、對環境無害等多項優點，因此已被研究此領域的學者們研究了很長一段時間。但 TiO₂ 之能隙(band gap)為 3.2 eV，要啟動 TiO₂ 的光催化效能，入射光的能量必須大於 3.2 eV ($\lambda < 387.5 \text{ nm}$)，此波段的光僅佔到達地球表面的太陽光中的 3~5% 而已。因此使用 TiO₂ 做為光催化材料時，經常必須額外提供紫外光燈源做為入射光源，其使用成本過高為目前 UV/TiO₂ 系統主要的缺點之一。因此，為了提升其效能以及減少其使用成本，許多學者們投入了 TiO₂ 的改質研究，以及各種 UV 光/可見光型光觸

媒材料的開發。

ZnO 與 TiO₂ 同樣為受到矚目的光觸媒材料之一，其與 TiO₂ 一樣具有高觸媒活性、成本較低、對環境無害等等優點，但缺點是它也有需要使用 UV 光做為光源的問題。本論文使用 CuO/ZnO 異質界面奈米材料作為光觸媒材料，因 CuO 為 p 型而 ZnO 為 n 型半導體，藉由此兩種不同型態半導體材料的結合，可於其界面處產生 p-n 異質界面(p-n junction)，利用 p-n 異質界面的特殊性質可以延長光激發電子電洞的分離時間，進而提昇系統整體的光催化效能。實驗以 Rhodamine B 作為染料測試觸媒材料的光催化效能，提供一個改善整體光催化效能的方法。

1-2 研究動機與目的

以光催化反應分解有機污染物是一種良好的污染物處理方法，但傳統的 UV/TiO₂ 系統必須利用 UV 光做為照射光源，有使用成本過高的問題。因此，目前有關光觸媒系統的研究大多朝向可見光型光觸媒的開發與 UV 光、可見光型光觸媒效能的提昇兩方向進行。根據文獻，許多的複合材料光觸媒可有效提升原本光觸媒材料的催化性質，因此本實驗利用自行開發之 CuO/ZnO 複合材料作為光催化觸媒，利用兩材料分別為 p 型、n 型半導體，在界面處會產生 p-n 異質界面的特性，延長其光激發電子/電洞的分離時間，以改善整體的光催化效能。

另一方面，透過 XRD 的模擬計算與實際實驗數據的分析比對，將可由 XRD 圖譜預先判斷樣品可能之形貌、尺寸大小、相比例等等資訊，使 XRD 成為更強大的分析工具，對於奈米材料之分析有很大的幫助。

第二章 文獻回顧

2-1 奈米粒子性質

隨著科技的進步，觀察與量測奈米尺度物體的技術漸漸發展成熟，奈米材料遂在近年來受到各領域的高度重視，一般奈米材料所指的是至少一個維度在 100 nm 以下的材料，不管是零維奈米粒子，一維奈米線或是二維的奈米薄膜，皆被發現有許多不同於塊材材料的性質，如熔點、磁性、電性、光學性質等等。如何有效控制奈米材料的生長及利用其特殊性質便成為目前極熱門的研究課題之一。

奈米材料的特殊性質有許多種，其中，表面效應是最顯而易見的。表面效應指的是表面原子所既有的特性，當粒子的尺寸縮小至奈米等級時，表面原子佔全部原子的比例會大幅上升，因此，本來不明顯的表面效應便會突顯出來，例如許多貴金屬原本無觸媒作用，但形成奈米粒子後活性卻大幅提升，甚至可以當做觸媒使用，此即表面效應之應用。

當金屬奈米粒子的尺寸縮小至奈米尺寸時，材料的能帶會開始分離產生能階，不再是原本的連續能帶，而半導體材料也會因尺寸的縮小而使原本的能隙寬度改變，此即量子侷限效應。受到量子侷限效應的影響，本來為導體的金屬材料在奈米化後，可能轉變為半導體，而半導體材料更可以藉由調控其能隙大小來改變其發光波長，且材料的尺寸越小，所產生的能隙分離程度越大，Fig. 2-1 [1]為材料奈米化時能階分離之示意圖。具有此種效應的奈米晶體稱為量子點(零維)、量子線(一維)或量子井(二維)，通常奈米晶體的尺寸需小於 10 nm 左右，量子侷限效應才會較為明顯。

另外，許多材料在奈米化之後還具有磁性、光學性質、機械強度、熱膨脹係數等等性質的改變，對於其應用有很大的影響，因此，目前奈米材料的研究仍然在持續地進行當中。

2-2 CuO 奈米結構製備方法

CuO 奈米粒子/奈米結構之製備方法有許多種，且根據其維度、應用方向的不同，也有不同的製備方法，其中較主要的有化學合成法、氣相沉積法、脈衝雷射製備法等等。此處針對常見的 CuO 奈米粒子/奈米結構之製備方法做一簡介。

2-2-1 化學合成法

化學合成法是製備金屬奈米材料最常見的方法之一，但也常見於氧化物奈米材料的合成，因為此法有所需成本較低、產率高、易於大量生產等等優點，且對於非等向性或是具有特殊結構的材料，如一維奈米線、中空奈米粒子、核殼結構奈米粒子等等，也較容易經由化學法來控制[2]，因此，目前化學合成法仍然被大量用於氧化物奈米粒子/奈米結構之合成。

製備 CuO 奈米粒子/奈米結構最常見的化學合成法為使用含有 Cu^{2+} 之前驅物，先使其反應形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，再置於鹼性環境下做熱處理，即可製得 CuO 奈米粒子/奈米結構，如 Conghua Lu 等人[3]利用 CuSO_4 及 KOH 做為前驅物，以所製備之 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 奈米線為模板製備出 CuO 一維奈米線，Carnes [4]等人則利用 CuCl_2 為前驅物製備出 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，再以加熱 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 之方法製備出 CuO 奈米粒子，其反應方程式如 Eq. 2-1、Eq. 2-2 所示：

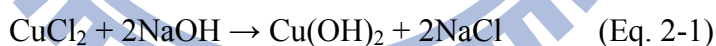


Fig. 2-2 [3]為 Conghua Lu 等人利用熱處理 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 方法製備之 CuO 奈米線之 SEM, TEM, ED, XRD 圖譜。

除了此方法之外，許多的化學法也可不經由上述之反應過程合成出 CuO 奈米結構，如金屬有機物沉積法[5-6]、電化學法[7]、溶凝膠法[8]、Langmuir-Blodgett 沉積法[9]等等。

2-2-2 物理合成法

氣相沉積法

在氧化物薄膜材料的製備方法中，氣相沉積法為相當常見的方法之一，氣相沉積法依其在反應的過程中是否包含化學反應，又分為物理氣相沉積法(Physical Vapor Deposition, PVD)以及化學氣相沉積法(Cheical Vapor Deposition, CVD)兩種。因其有可控制薄膜成分、製程穩定、可用於單晶薄膜材料之生長等優點，此法被大量的用於薄膜材料之製備，如 Tianyan You [10]等人利用 RF sputtering 方法製備出含有 $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ 奈米粒子之薄膜，可用於氣體感測方面之應用。

脈衝雷射製備法

利用脈衝雷射所產生的高能量雷射光轟擊靶材，可用於金屬及氧化物奈米材料之製備。當用於製備薄膜材料時，可將脈衝雷射光聚焦導入置有目標靶材的真空腔體之中，當雷射光轟擊至靶材表面時，靶材會因吸收雷射光的能量而瞬間氣化，形成具有高能量的電漿，再沉積於周圍所放置之基板上，形成薄膜材料。利用此法製備薄膜材料，最大的優點是薄膜材料之成份可控制到幾乎與靶材的成分一致，這是由於脈衝雷射之功率極高，靶材在還未達到熱平衡時就被氣化形成電漿，因此此法不受材料之蒸汽壓不同所影響，可以幾乎相同的成分比例沉積於基板之上。U.D. Lanke [11]等人即利用此法於 YSZ 基板上沉積 CuO 薄膜，用於電性方面之研究。

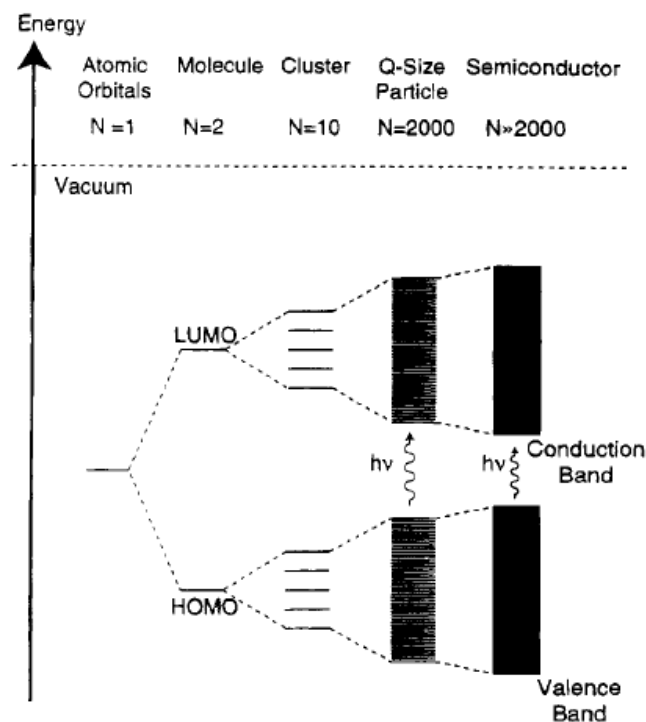


Fig. 2-1 : MO model for particle growth for N monomeric units. The spacing of the energy levels (i.e., density states) varies among systems.

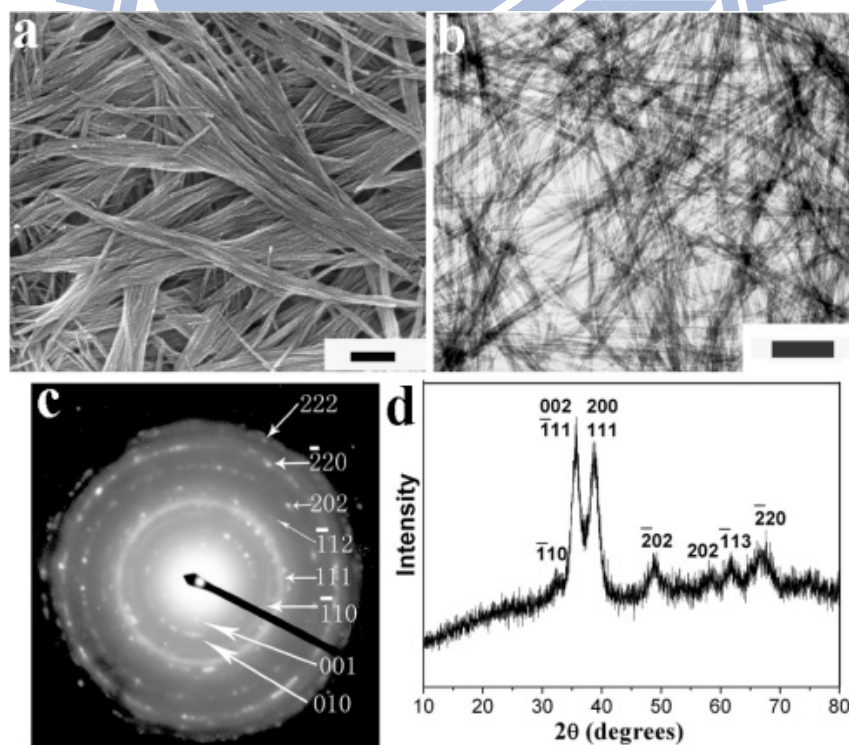


Fig. 2-2 : SEM (a) and TEM (b) images and ED (c) and XRD (d) patterns of CuO nanowires obtained by thermal dehydration of the asprepared $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanowires in the solid state at 120 °C for 2 h. Scale bars: (a) 500 nm; (b) 200 nm.

2-3 CuO 奈米結構之應用

近年來，CuO 奈米粒子/奈米結構不管在理論性質的探討或是在應用方面，皆受到非常大的重視，它可以被應用在諸如氣體感測[12]、太陽能轉換[13]、陽極電極材料[14-15]、場發射元件[16-17]以及催化觸媒[18-19]等等方向。以下即針對CuO 奈米粒子/奈米結構之應用做一簡介。

2-3-1 催化觸媒

在 Cu 的相關氧化物之中，Cu₂O 與 CuO 經常被用於氧化反應之催化觸媒，以製備特定的烯烴類分子[18]，因為烯烴類分子大多來自於石油產物，而石油是一種不可再生的能源，無法無限制地使用下去，因此，經由觸媒反應得到特定的烯烴類分子便成為一個可行的替代方案。Adams [20] 等人發現，CuO 為一個具有選擇性的觸媒材料，在特定環境下可將丙烯轉化為丙烯醛，丙烯醛是一種相當重要的化工產物，被廣泛用於生產聚酯樹脂、聚氨酯、丙烯腈等許多有機產物當中。如何改善觸媒以提升產物的產率與選擇率，為近年來逐漸發展的領域之一。

2-3-2 氣體感測

許多金屬氧化物材料的導電性會隨著所通入之氣體的不同而改變，因此常用於氣體感測方面之研究，Maekawa [21] 等人首先發現，將 SnO₂ 基板摻雜 CuO 材料，可提升對 H₂S 氣體的感測能力，之後許多的 CuO-SnO₂ 氣體感測研究紛紛被發表 [22-26]。因為 CuO 為 p 型而 SnO₂ 為 n 型半導體，兩者接觸所形成的 p-n 異質界面會對材料的電性造成很大的改變，當 H₂S 氣體存在時，CuO-SnO₂ 複合材料的電性變化會比純 SnO₂ 基板明顯，是其氣體感測性質得以提升的主要原因。Fig. 2-3 [26] 為各種 CuO-SnO₂ 氣體感測元件之氣體敏感度與反應時間關係圖。

2-3-3 場發射元件

因近年來平面顯示器的普及，場發射顯示器也逐漸受到矚目，其與傳統陰極映像管顯示器不同的是，陰極映像管是由單一電子槍發射電子束，再經由偏向片控制其行進方向打擊螢光材料，而達到顯像的目的。而場發射映像管則由具有無

數尖端突起之場發射元件，透過尖端放電的形式發射出電子束，可直接打擊到螢光材料而發光，因此並不需要使用偏向裝置。與傳統陰極射線管顯示器相比，更具有亮度高，工作電壓低，顯示器厚度較薄等等優點。C. T. Hsieh [16]及J. Chen [17]等人利用銅奈米粒子做為觸媒，成功生長出CuO奈米線陣列，可用於場發射元件之測試，Fig. 2-4 [16]為其CuO奈米線陣列之成長示意圖。

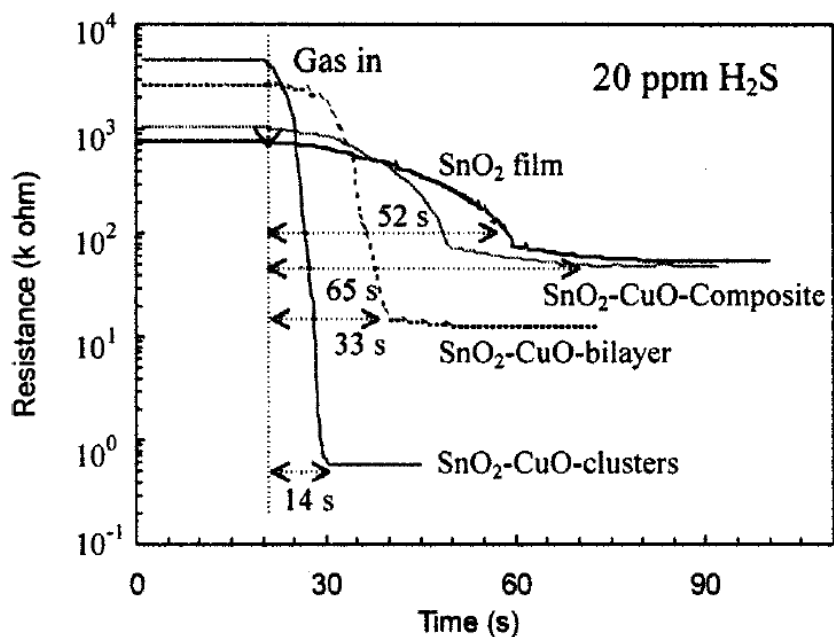


Fig. 2-3 : Sensitivity and response speed variation with dispersal of the CuO Catalyst.

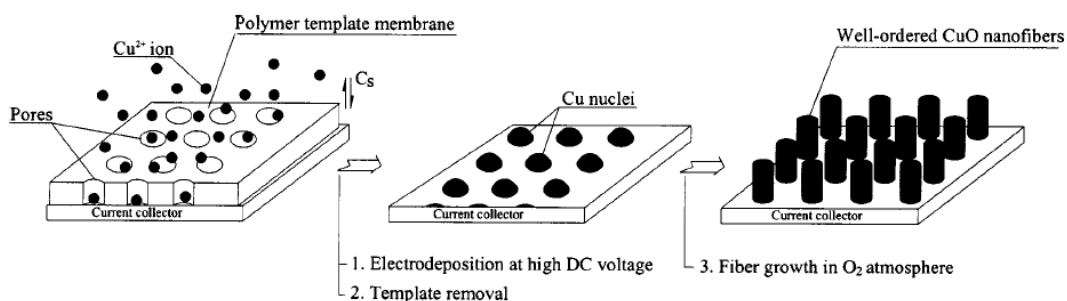


Fig. 2-4 : A self-catalytic growth mechanism for CuO nanofiber arrays from Cu nuclei.

2-4 Cu、Cu₂O、CuO、ZnO 之結晶構造

2-4-1 Cu

Cu在日常生活中相當常見，為一種亮紅色具有良好延展性的金屬，原子序29，分子量63.54 g/mole，密度8.96 g/cm³，熔點1084.62°C，沸點2562°C，電子組態[Ar]3d104s1，屬於過渡金屬元素的成員之一。因其良好的導熱，導電性(在金屬中僅次於Ag，但價格比Ag便宜許多)，大量被運用在電子相關產業，如IC內部導線，電腦散熱裝置等等。

其晶體結構為FCC(face-centered cubic)，晶格常數3.615 Å，空間群(space group)為Fm-3m，原子座標只有一個，如Table 2-1 [27]所示。由以上資訊，我們可以繪出其單位晶胞(unit cell)之示意圖，如Fig. 2-5所示。

Table 2-1 : Atom position of Cu in a unit cell

	x	y	z	B	Occupancy
Cu ₁	0	0	0	0	1

2-4-2 Cu₂O

Cu₂O，分子量143.08 g/mole，密度6.0 g/cm³，熔點1235°C，沸點1800°C，為含有一價Cu⁺之Cu氧化物，在潮濕的空氣中、水中或高溫下較不穩定，易氧化形成CuO。其晶體結構為Cubic，晶格常數4.269 Å，空間群(space group)為Pn-3m，原子座標如Table 2-2 [28]所示。由以上的資訊，我們可以繪出Cu₂O之單位晶胞(unit cell)示意圖，如Fig. 2-6所示。

Table 2-2 : Atom position of Cu in a unit cell

	x	y	z	B	Occupancy
Cu ₁	0	0	0	0.01	1
O ₁	0.25	0.25	0.25	0.01	1

2-4-3 CuO

CuO，分子量79.545 g/mole，密度6.31 g/cm³，熔點1201°C，沸點2000°C，晶體結構為單斜晶(monoclinic)，晶格常數 $a = 4.688 \text{ \AA}$ ， $b = 3.422 \text{ \AA}$ ， $c = 5.131 \text{ \AA}$ ，各軸夾角分別為 $\alpha=90^\circ$ ， $\beta=99.506^\circ$ ， $\gamma=90^\circ$ ，空間群(space group)為C2/c，原子座標如Table 2-3 [29]所示。經由以上的資訊，我們可以繪出CuO的單位晶胞(unit cell)示意圖，如Fig. 2-7所示。

Table 2-3 : Atom position of Cu in a unit cell

	x	y	z	B	Occupancy
Cu ₁	0.25	0.25	0	0	1
O ₁	0	0.476	0.25	0	1

2-4-4 ZnO

ZnO，分子量81.408 g/mole，密度5.606 g/cm³，熔點1975°C，晶體結構為六方晶(hexagonal)，晶格常數 $a = 3.249 \text{ \AA}$ ， $b = 3.249 \text{ \AA}$ ， $c = 5.206 \text{ \AA}$ ，各軸夾角分別為 $\alpha=90^\circ$ ， $\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ ，空間群(space group)為P6₃mc，原子座標如Table 2-4 [30]所示。經由以上的資訊，我們可以繪出ZnO的單位晶胞(unit cell)示意圖，如Fig. 2-8所示。將多個單位晶胞重複排列後，即可看出其六角形的重複單元，此為六方晶結構之特性，如Fig. 2-9所示。

Table 2-4 : Atom position of Cu in a unit cell

	x	y	z	B	Occupancy
Zn ₁	0.3333	0.6667	0	0	1
O ₁	0.3333	0.6667	0.38031	0	1

由各種晶體結構的單位晶胞資訊，可以更進一步地由電腦軟體繪出整個奈米材料的形貌圖，並定出所有內含原子之原子座標，這對於後續的XRD理論計算而言是非常重要的。

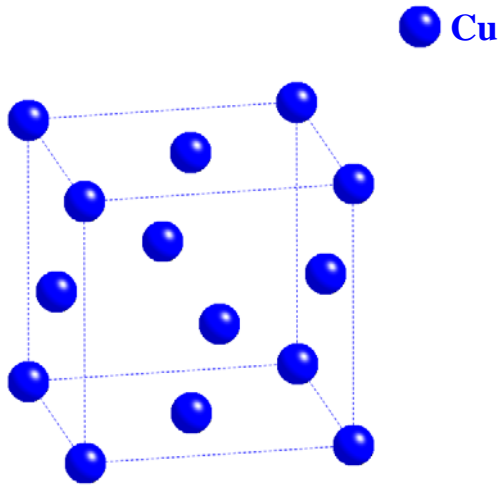


Fig. 2-5 : Unit cell diagram of Cu.

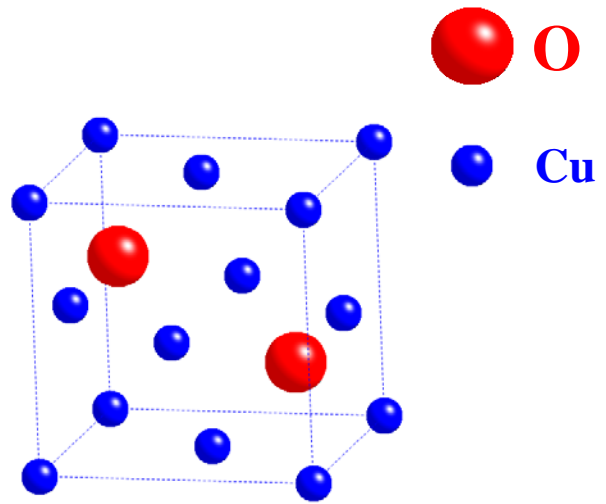


Fig. 2-6 : Unit cell diagram of Cu_2O .

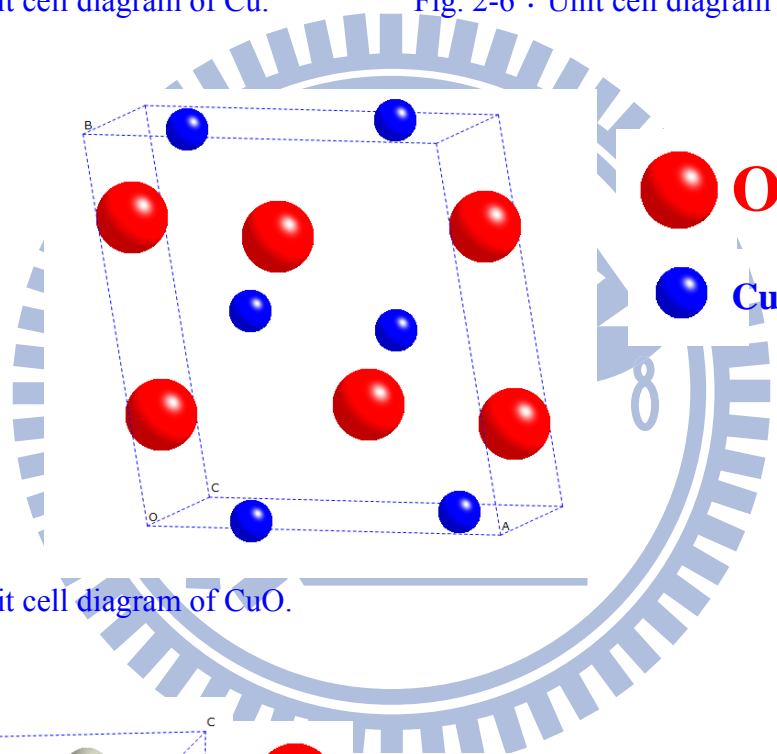


Fig. 2-7 : Unit cell diagram of CuO.

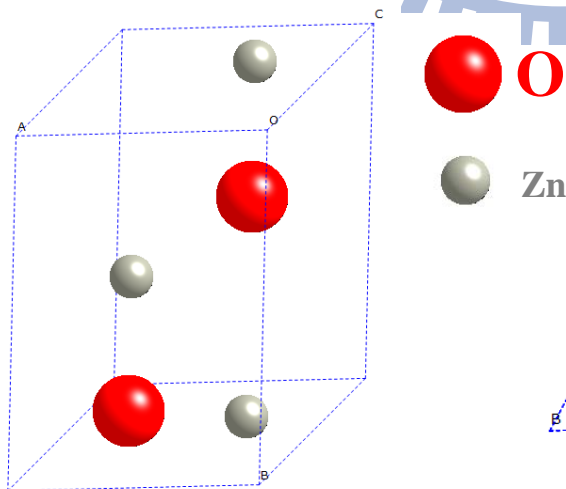


Fig. 2-8 : Unit cell diagram of ZnO.

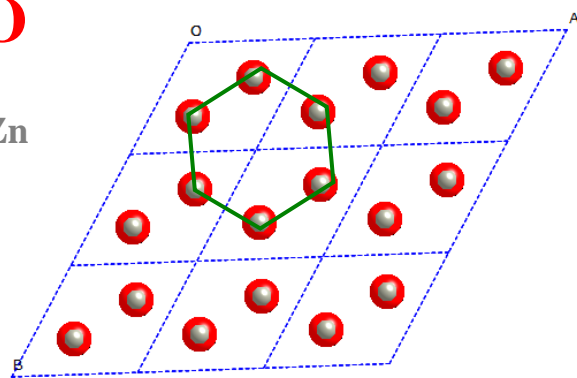


Fig. 2-9 : Hexagonal repeating unit of ZnO.

2-5 光催化反應

2-5-1 光催化反應原理

光催化過程首先由光源的照射開始，當光觸媒材料受到 UV 光或可見光的照射，且能量足以激發其電子時，材料內部的電子會因吸收入射光的能量而被激發至激發態，同時在其價帶留下一電洞，形成一電子電洞對，接著此電子/電洞再與材料表面所吸附的 H_2O 、 OH^- 、 O_2 等物質反應，形成氧化力/還原力強大的自由基(此時電子電洞的產生速率必須大於其結合速率)，最後由產生之自由基將光觸媒表面的有機物分解。此處的自由基指的是可單獨存在，具有一個或一個以上未配對電子的原子或分子團，一般具有很強的氧化力。一般情況下，有機污染物都是被這些自由基所分解，但也有少數的文獻指出，在特定的情況下有機物可直接被處於激發態的電子/電洞分解[31]。

材料在光催化反應過程中只利用產生的電子電洞對進行反應，本身並未直接參與反應，因此稱為光觸媒。在水溶液中之光觸媒材料產生的電子/電洞若是能量足夠，可產生一系列的反應，如：

- (1) $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$
- (2) $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$
- (3) $\cdot\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \cdot\text{H}_2\text{O}$
- (4) $\cdot\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$
- (5) $\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^- + \text{O}_2$
- (6) $\text{OH}^- + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$

在實際情況中，何種自由基可以被產生，何種自由基擔任分解染料之工作，皆與實驗所使用的觸媒材料種類、光催化反應之環境、入射光種類、使用的染料種類等等參數有關。Fig. 2-10 [31]為 L. S. Zhang 等人使用 $\text{Zn:In}(\text{OH})_y\text{S}_z$ 降解 Rh-B 染料之光催化反應示意圖。

2-5-2 半導體光催化觸媒

半導體材料為最常見的光觸媒材料，因為其傳導帶與價帶之間具有能隙的獨特性質，使其可以吸收入射光之能量而產生高能量之電子電洞對，有助於光催化

反應的進行。金屬材料則多半用於改善半導體光觸媒材料之性質，而絕緣體材料則因導電性差，無法有效傳遞光催化反應時所產生的電子/電洞，因而較少用於光催化觸媒之研究。

簡單來說，材料中價電子存在的能帶稱為價帶，而未被價電子佔據的能帶稱為傳導帶，電子只有從價帶躍遷至傳導帶後，才具有導電的功能，且能在晶體內自由移動。材料依據其價帶與傳導帶的分布位置，可區分為導體，半導體與絕緣體三類，導體的能隙很小，或甚至價帶與傳導帶的位置部份重疊在一起，因此電子只需要很少的能量，即可由價帶移動至傳導帶，發揮導電的功能。絕緣體則正好相反，其價帶與傳導帶之距離很遠，電子很難藉由得到能量而躍遷至傳導帶，因此絕緣體導電性極差。半導體之能隙則介於兩者之間，因其特殊的能帶分布，我們可以藉由許多方法調整其能隙，進而控制其光學性質、電性或其他性質，因此半導體材料成為目前應用非常廣泛的材料。

能隙的大小與能帶位置皆為半導體材料非常重要的性質，當做為光觸媒材料使用時，入射光的能量必須足以使材料的電子由價帶躍遷至傳導帶，才能具有光催化效果，因此，材料能隙的大小決定了其可利用的波長範圍。以 TiO_2 為例，其能隙為 3.2 eV，因此需使用波長 $< 387.5 \text{ nm}$ 的光源做為入射光，光催化反應才能進行。除此之外，能隙大小對於其光催化效果也有很大的影響，一般來說能隙越大的材料，所產生的電子電洞對有越高的能量，較容易進行光催化相關反應，但相對的也需要較高能量的入射光才能將其激發。能隙小的材料，雖然可以利用較小能量的入射光將其激發，但所形成的電子電洞對容易復合，可能因為沒有足夠的時間使自由基形成，而造成其光催化效果不佳。

另一方面，材料能帶的位置則決定了光觸媒材料所產生之電子/電洞所具有的能量，以 TiO_2 為例，其價帶與傳導帶的位置橫跨過氫的還原電位與水的氧化電位，因此其產生的電子有足夠的還原力使 H^+ 還原為氫氣，產生的電洞也有足夠的氧化力使水產生氧氣。在進行光催化反應時，觸媒材料可催化何種反應與其能帶位置有很大的關係。Fig. 2-11 為部份半導體材料之能隙大小與能帶位置圖[32]。

半導體又依其主要載子的不同，分為 p 型與 n 型兩種，p 型半導體由電洞做為主要載子，如 CuO、NiO、Cu₂O 等等，而 n 型半導體則由電子做為主要載子，如 TiO₂、ZnO、In₂O₃ 等等。因此，在半導體光催化觸媒的選擇上，必須考慮其型態與能隙之大小位置是否符合實驗需求。

2-5-3 Rhodamine B 染料簡介

染料係指可吸收部份可見光而顯現出特定顏色，並能夠藉由任意方法使纖維染色之物質，可分為天然染料及人工合成染料兩大類，因具有顏色易於觀察，因此常被當作光催化反應之有機物使用。

本實驗所使用之 Rhodamine B(鹽基桃紅精)，為 Rhodamine 染料的一種，Rhodamine 染料主要有 Rhodamine B，Rhodamine 6G，Rhodamine 123 等幾種，其中最常用於光催化測試實驗的即為本實驗所使用的 Rhodamine B。分子式 C₂₈H₃₁ClN₂O₃，分子量 479.02，溶於水中呈現鮮艷的桃紅色，具有毒性，但也常被不正當作為食用色素使用，若誤食會產生極大的危險。Fig. 2-12 [33]為 Rhodamine B (Rh-B)之結構示意圖。

在 Rhodamine B 的降解過程中，有時會發現 Rhodamine B 的 UV-vis 吸收光譜有 Peak shift 的現象，這是因為 Rhodamine B 的降解路徑不同所導致[33-36]，H. Hidaka [33]等人的研究指出，利用 TiO₂ 與 TiO₂/SiO₂ 複合材料降解 Rhodamine B 時(環境 pH 值 = 4.3)，根據光觸媒材料表面的帶電情形，Rhodamine B 會有不同的吸附情形，當使用 TiO₂/SiO₂ 複合材料做為觸媒時，Rhodamine B 分子團中帶正電的 diethylamino group (N(C₂H₅)₂⁺)會吸附於 TiO₂/SiO₂ 複合材料之表面，但若是使用純相 TiO₂ 做為觸媒時，則是帶負電的 carboxyl group(COO⁻)吸附於觸媒表面。此吸附行為的不同會對染料的降解路徑有很大的影響[37-39]。因此，當 Rhodamine B 降解產生具有不同 UV-vis 吸收光譜之有機物，並被釋放至水溶液中時，我們就可能會發現 Rhodamine B 的 UV-vis 吸收光譜有 Peak shift 的現象產生。除此之外，入射光的種類也是影響染料降解路徑的原因之一[33,36]。由 UV 吸收峰的偏移可知，Rhodamine B 的降解的過程並不是一次就反應完全，而是先分解成較小的有機

物單元，再繼續被分解直到反應完全停止為止。Fig. 2-13 [36]為使用 NaBiO_3 作為光觸媒材料，並使用可見光為入射光源時 Rhodamine B 可能的降解路徑。

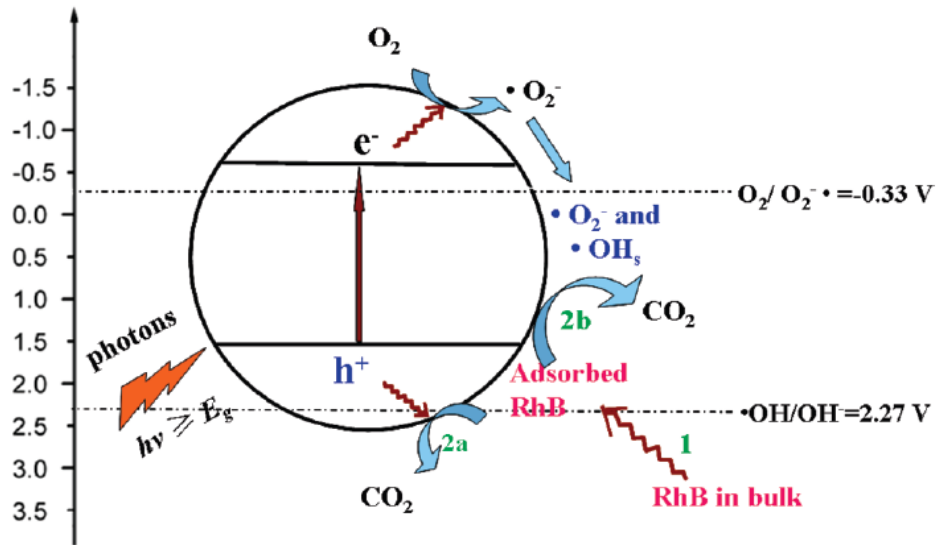


Fig. 2-10 : Schematic illustration of the process of photocatalytic degradation of Rh-B by $\text{Zn:In(OH)}_6\text{S}_2$ solid solution nanoplates under visible light.

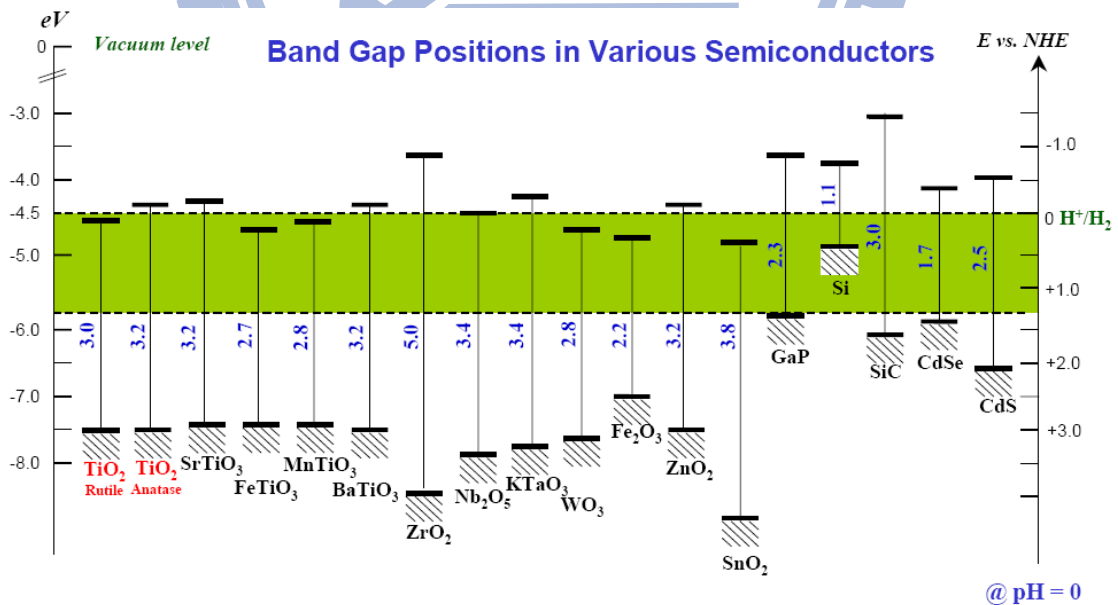


Fig. 2-11 : Band gap positions in various semiconductors at pH=0.

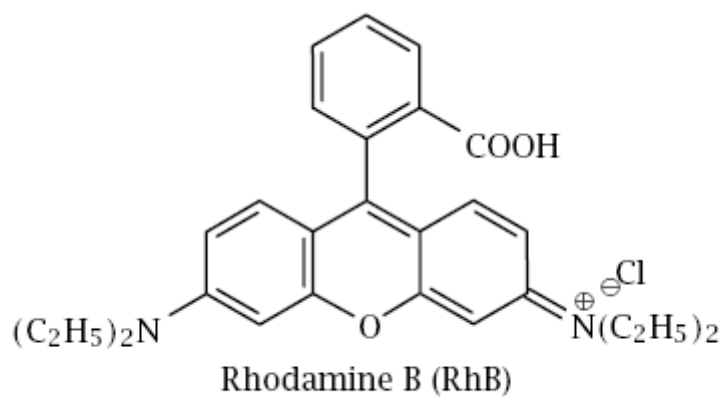


Fig. 2-12 : The structure of Rh-B molecule.

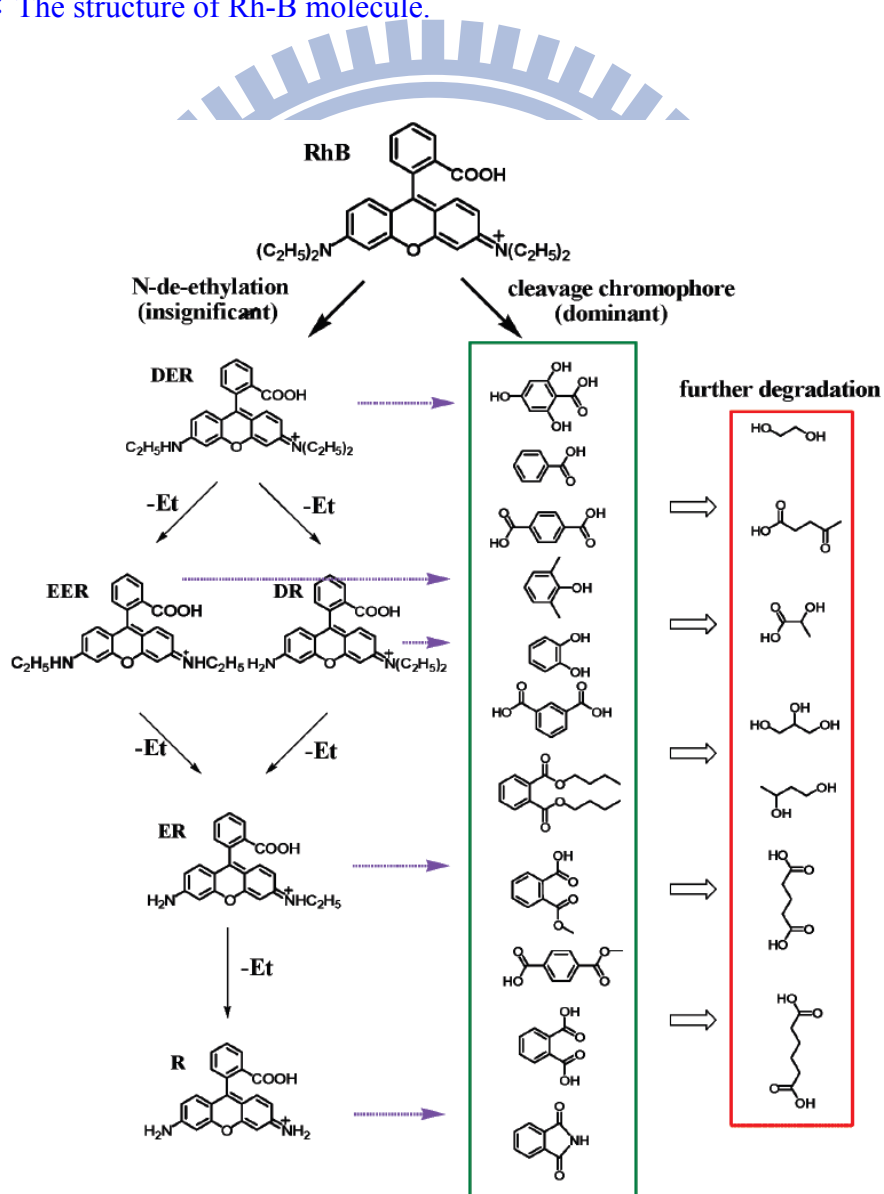


Fig. 2-13 : Proposed pathway of Rh-B in NBH suspension irradiated by visible light.

2-6 光催化性質改善方法

一般利用光催化反應降解有機物時，皆會面臨到一個問題，就是材料所產生的電子電洞之再結合(recombination)速率過快，導致材料的光催化效果不佳。若電子電洞的再結合速率過高，電子/電洞便沒有足夠的時間與材料表面所吸附的水分子、氧分子等物質反應，形成具有高活性的自由基，也因此限制了其光催化效率。因此，在光催化性質的改善方面，大多數的研究皆朝向延長其電子電洞分離時間的方向前進，如 W. Choi [40] 等人藉由摻雜不同的元素，減低 TiO_2 觸媒的電子電洞結合速率，進而提升其光催化效果。K. Wang [41] 等人則藉由在反應溶液中加入不同的陰離子做為電洞捕捉劑，同樣也能延長電子電洞分離時間，提升整體的光催化效果。

除了延長電子電洞分離時間之外，還有許多改善光催化性質的方法，如調整材料能隙，增加材料可利用的波長範圍、材料表面形貌的控制、材料表面改質等等，皆為可能的改善方法。

2-6-1 材料能隙調整

調整材料能隙為常見的光催化性質改善方法之一，其方法主要有兩種，一為利用摻雜不同的元素進行原材料能隙之調整，二為整合不同能隙之半導體材料形成複合材料，而達到調整能隙之功能。藉由能隙的調整，可使材料有更大的光源利用範圍[42]，或是因異質接面的形成，而有較長的電子電洞的分離時間，對其光催化效能皆有很大的幫助。

近年來，複合物半導體光催化觸媒受到相當大的重視，因為只要搭配適當的半導體材料進行其能隙的調整，即可有效提升整體的觸媒活性[43-45]，如 J. P. Yasomanee [46] 等人利用 TiO_2 混合 Cu_2O 製備光觸媒材料，並以產氫量測試其光催化性質，發現利用 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 混合材料作為光觸媒時，效果比單獨使用 TiO_2 或是 Cu_2O 時更好，H. L. Xia [47] 等人利用 CuO/SnO_2 之複合材料作為光觸媒材料，效果也比單獨使用 TiO_2 或是 CuO 時更好，證明了利用不同能隙材料的結合來延長其電

子電洞對分離的時間並改善其光催化效能是有效的。

利用複合物半導體的方法來改善光催化效能，必須考慮材料本身的能隙位置、能隙大小以及 PN 型態等等因素，並非隨意混合兩種不同能隙之半導體材料即可增加其光催化效能，以目前廣泛被使用的 p-n 型半導體複合材料為例，當兩種半導體有足夠的接觸程度時，p-n 異質接面(p-n junction)便會形成，Fig. 2-14 [48]為三種常見的 p-n 異質接面之能帶位置圖，理論上來說，在 p-n 異質接面產生處，因為電子電洞的互相結合，會使失去電子的 n 型半導體側帶正電，而失去電洞的 p 型半導體側帶負電，除了空乏區的產生外，還會產生一內電場由 n 型半導體側指向 p 型半導體側，因此，若材料的能階位置如 Fig. 2-14 (a)所示，即 p 型半導體的價帶與傳導帶皆高於 n 型半導體，則 p 型半導體的激發電子產生後，可以順著內電場移動至能量較低的 n 型半導體傳導帶，同時，n 型半導體的電洞也可以順著電場移動至能量較低的 p 型半導體價帶，其所受到的阻力是三種狀況中最小的。藉由電子電洞在能帶間的轉移，可以有效地延長其複合的時間，因此對光催化性質的提升有很大的幫助。

若材料的能階分布如 Fig. 2-14 (b)所示，則 n 型半導體的電洞仍可順利移動至能量較低的 p 型半導體價帶，但電子從 n 型半導體移動至 p 型半導體傳導帶時，則會受到材料內部電場的阻礙，且當電子到達 p 型半導體時，馬上會被大量的電洞補捉而產生電子電洞複合效應，因此，此類電子遷移反應對光催化效果的幫助有限，但以整體來說，電洞在兩材料價帶間的移動還是能夠延長電子電洞的複合時間，進而提升整體之光催化效果。

若材料的能帶分布如 Fig. 2-14 (c)所示，則所激發之電子電洞的遷移皆受到材料內部電場的阻礙，此種 p-n 異質接面對電子電洞的分離與光催化效果無實質幫助。因此，根據半導體材料之性質，選擇合適的半導體材料互相搭配，經常可以發揮出超越原本許多的光催化效能。

2-6-2 材料形貌控制

材料之表面形貌，也是影響光催化效果的原因之一，H. Xu [49]等人提到，某些材料的特定晶面具有較好的染料吸附效果，因此即使是相同的材料，控制其形貌而使特定晶面的比例增加，可以一定程度的提升其光催化效能，也是一種改善光催化效能的方法。如 H. Xu 等人[49]利用控制 NH_3 與 OH^- 對 Cu^{2+} 的比例，製備出表面由 $\{111\}$ 面組成之八面體 Cu_2O 奈米粒子與表面由 $\{100\}$ 面組成之方形 Cu_2O 奈米粒子，經測試，八面體 Cu_2O 奈米粒子之光催化效果比方形 Cu_2O 奈米粒子好上許多，L. Xu 等人[50]則利用製備 Cu_2O 奈米粒子集合而成之 Cu_2O 空心結構，可在相同的表面積下，發揮更好的光催化效能，證明了材料的表面形貌的確會影響其光催化效果。

2-6-3 材料表面改質

光觸媒材料可藉由表面改質，如金屬之包覆，來提升其光催化效能，其目的也是為了延長電子電洞的分離時間。當光觸媒材料表面包覆一層金屬時，光催化反應產生的電子會因為電位差而被表面之金屬材料吸引至其內部，造成電子與電洞之分離，使其有更多的機會與外界物質反應產生自由基，因此可以增進整體之光催化效能。

另一方面，許多貴金屬材料也被指出具有表面電漿子效應，如金、銀等等，其對可見光有強烈的吸收[51-53]，可在表面產生具有高能量的激發電子，若能有效地利用其被激發之電子，也能發揮很好的光觸媒效能。此外，表面電漿子效應的吸收波長會隨著金屬材料的形貌、大小、周圍環境的介電常數等因素而改變[51-53]，因此透過以上參數的控制，可以進一步控制其吸收波長，增加入射光源的利用率。K. Awazu [54]等人利用 Ag 包覆之 TiO_2 作為光觸媒材料，Y. Tian [55]等人利用 Au 包覆之 TiO_2 作為光觸媒材料，皆發揮出比純相 TiO_2 更佳的光催化效能。Fig. 2-15 [55]為 Au- TiO_2 光觸媒材料之光催化機制示意圖。

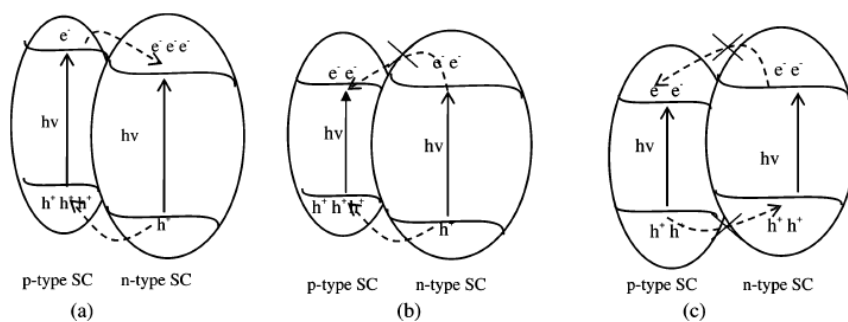


Fig. 2-14 : Proposed principle of charge separation for p-n heterojunction semiconductor photocatalysts under irradiation.

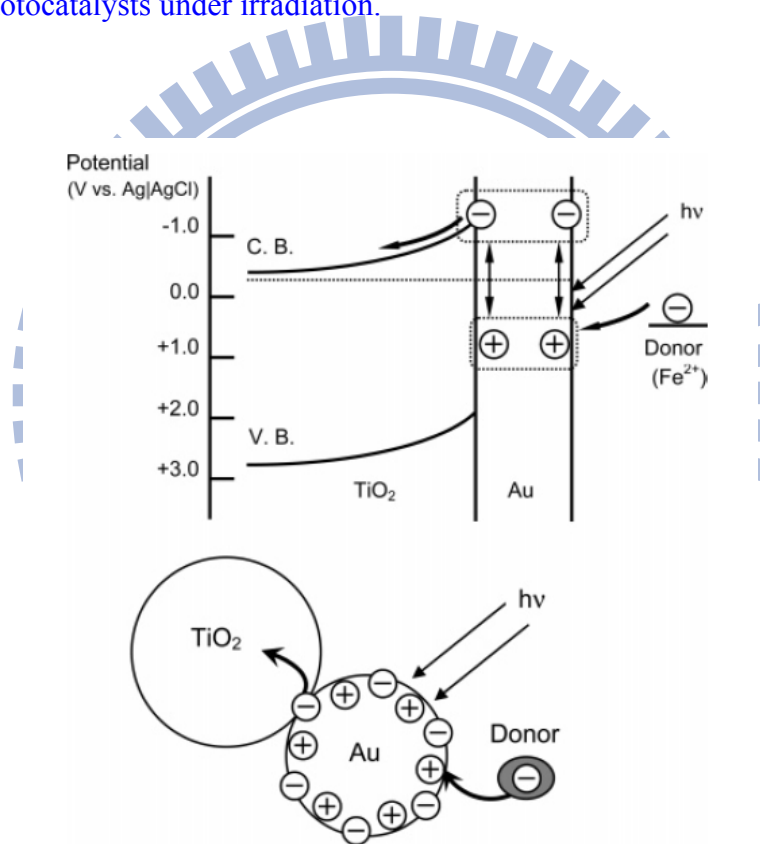


Fig. 2-15 : Proposed mechanism for the photoelectrochemistry. Charges are separated at a visible-light-irradiated gold nano-particle-TiO₂ system.

第三章 實驗內容與方法

3-1 實驗設備

儀器名稱	廠牌及型號
加熱器	CORNING , PC-420D
高速離心機	HITACHI , CF15RXII
微量高速離心機	HETTICH , Universal 320
超音波振盪機	DELTA , DC200H
真空烘箱	DENGYNG , DO45
X 光繞射儀 (1)	SIEMENS , D5000
X 光繞射儀 (2)	BRUKER , D2
紫外光-可見光光譜儀	THERMO SCIENTIFIC , Evolution 300
桌上型 PH 計	EUTECH , Cyber Scan PH510
場發射高分辨穿透式電子顯微鏡	JEOL , JEM-2100F
熱場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL , JSM-6500F
冷場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL , JSM-6700F
能譜分析儀(TEM/EDS)	Oxford Instruments
全波段氬燈	Rapitech Enterprise Co.

3-2 實驗藥品

1. 硫酸銅(Copper sulfate pentahydrate) : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99+% , ACROS 。
2. 溴化十六烷基三甲基銨(Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) : $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, 98% , 友和貿易有限公司 。
3. 硼氫化鈉(Sodium Borohydride) : NaBH_4 , 98+% , ACROS 。
4. 氫氧化鈉(Sodium hydroxide) : NaOH , 98% , Mallinckrodt Baker Inc. 。
5. 硝酸鋅(Zinc Nitrate Hexahydrate) : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9% , Mallinckrodt Baker Inc. 。
6. 丙酮(Acetone) : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 99% , 友和貿易有限公司 。
7. 乙醇(Ethanol) : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 95% , 友和貿易有限公司 。
8. 硫酸(Sulfuric Acid) : H_2SO_4 , 0.5 mole/L , Sigma-Aldrich 。
9. 雙氧水(Hydrogen Peroxide solution) : H_2O_2 , 30% , Sigma-Aldrich 。
- 10 鹽基桃紅精(Rhodamine B) : $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, 98% , 友和貿易有限公司

3-3 實驗方法與步驟

本實驗在 Cu_2O 奈米粒子及其他 Cu 相關氧化物、氫氧化物的合成方面，先使用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 為前驅物，利用化學還原法先還原出 Cu 奈米粒子，再進一步使其氧化形成 Cu_2O 奈米粒子，之後以所製備之 Cu_2O 奈米粒子為前驅物，進行 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 與 CuO 奈米結構的合成。製程參數包括反應時間、反應溫度、前驅物溶液 pH 值等等。在 ZnO 的部份，則以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 NaOH 為前驅物，利用調控前驅物溶液的組成比例與濃度，製備出不同形貌、不同尺寸的 ZnO 材料，詳細的實驗方法與實驗流程將於後續的章節中討論。

3-3-1 Cu₂O 奈米粒子製備流程

- (1) 取 CTAB 0.455g 溶於 25ml 水，在室溫下攪拌至溶解形成澄清溶液，此溶液所加入之 CTAB 濃度為其臨界微胞濃度的 50 倍，以確保其控制粒子大小之功能。
- (2) 取 CuSO₄ · 5H₂O 0.0248g，加入(1)所得之溶液，攪拌約 10min 使其完全溶解。
- (3) 取 NaBH₄ 0.015g, 加入 25ml 水中，待其完全溶解後逐滴加入(2)所得之溶液，直到 25ml 的 NaBH₄ 溶液全部加完為止。因 NaBH₄ 溶於水中時會與水產生反應，使其還原力慢慢降低，因此本步驟需在 5min 以內完成。
- (4) 將(3)所形成之溶液繼續置於攪拌器上攪拌 10min，使其反應完全。
- (5) 取 50ml 酒精加入(4)之溶液，超音波震盪 1~2min。加入酒精之目的為幫助所形成之奈米粒子與水溶液分離，使後續的離心處理較為容易。
- (6) 將(5)所得之溶液離心，離心參數為轉速 15000 r.p.m.，溫度 10°C，時間 15min。離心之後將上層溶液取出，並將所得之奈米粒子散佈於酒精中清洗，再次離心，重複此步驟 2-5 次，以確保奈米粒子表面之潔淨度。

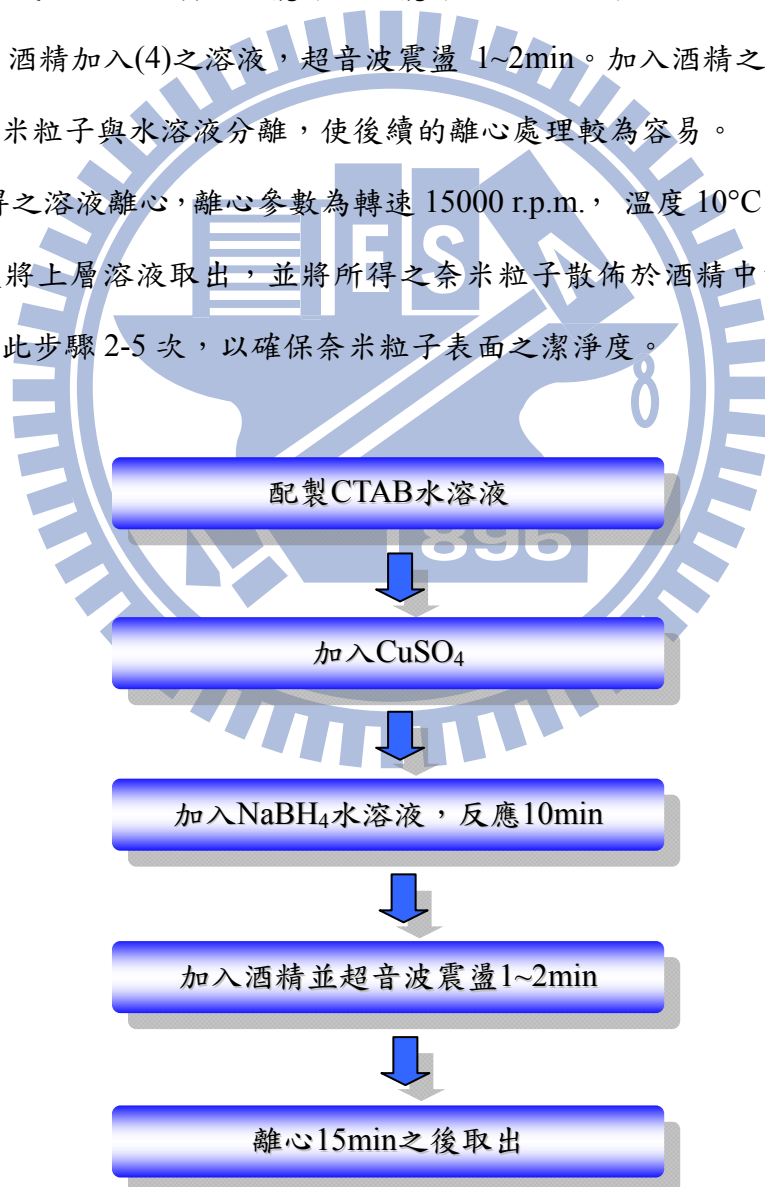


Fig. 3-1 : Process of synthesizing Cu₂O nano-particles by chemical reduction method.

3-3-2 CuO、Cu(OH)₂ 奈米結構製備流程

- (1) 將已製備完成之 Cu₂O 奈米粒子散佈於玻璃基板上，使其自然乾燥並進行秤重。以得到所需重量之 Cu₂O 奈米粒子。
- (2) 取 3mg 之 Cu₂O 奈米粒子，散佈於 50ml 水中。
- (3) 取 NaOH 0.2g 溶於 2.5ml 水，配製 2M 之 NaOH 水溶液。
- (4) 逐滴將(3)所得的 NaOH 水溶液加入至(2)所得的水溶液中，調整其 PH 值至所需之 PH 值(12~13)。
- (4) 將(4)之溶液加熱至所需溫度，持溫 20 min 使其反應。加熱過程需使用迴流系統進行迴流，以確保溶液的濃度不變。此實驗之迴流系統不需通氣體，且須保留一個小開口使系統可與外界進行氣體交換，以利反應進行。
- (5) 反應結束後關閉加熱器使其降溫，之後將產物離心清洗 2-5 次，並保存於酒精溶液之中。

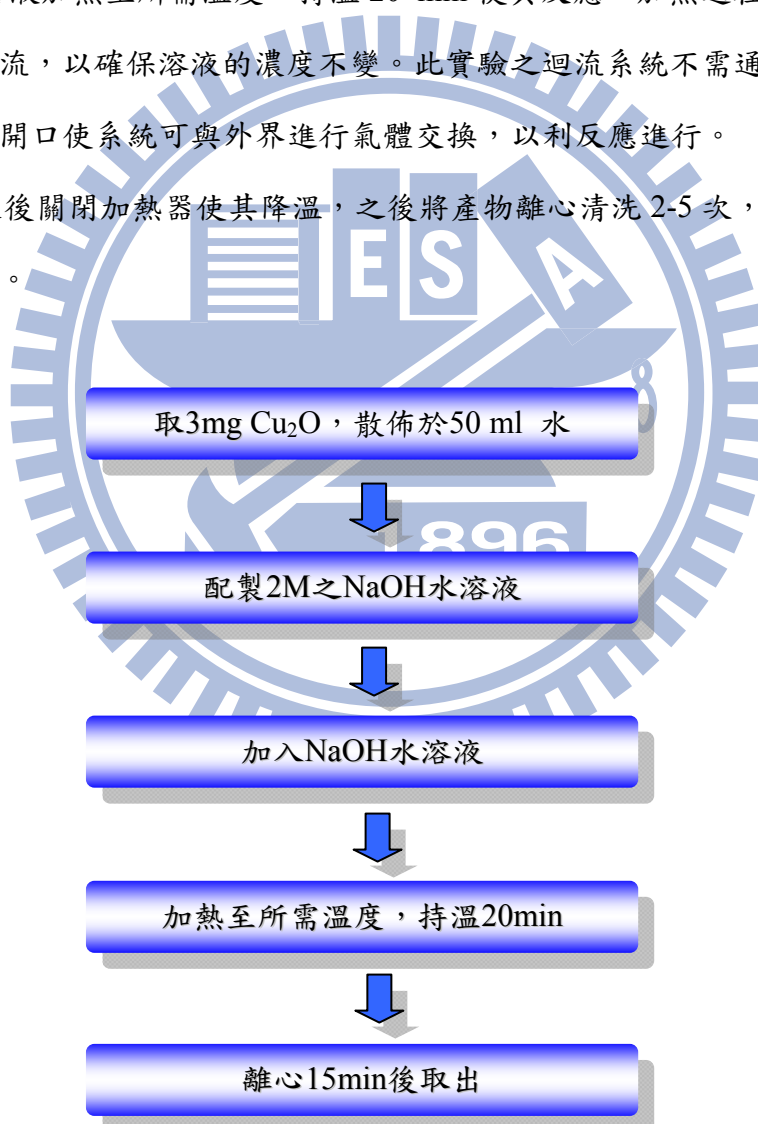


Fig. 3-2 : Process of synthesizing Cu(OH)₂ and CuO nanostructures.

3-3-3 ZnO 奈米結構製備流程

- (1) 取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.03g 溶於 10ml 水，攪拌至完全溶解。
- (2) 取所需之 NaOH 含量溶於 2ml 水中，並與(1)所得之溶液混合均勻。
- (3) 取所需含量之(2)所得溶液，加入特定含量的水中，攪拌至溶液混合均勻。
- (4) 將(3)所得之溶液加熱至 95°C ，持溫 30 分鐘。加熱過程需使用迴流系統進行迴流，以確保溶液的濃度不變。此實驗之迴流系統不需通氣體，且須保留一個小孔使系統可與外界進行氣體交換，以利反應進行。
- (5) 反應結束後關閉加熱器使其降溫，接著將產物離心清洗 2-5 次，並將最後的產物保存於酒精中。

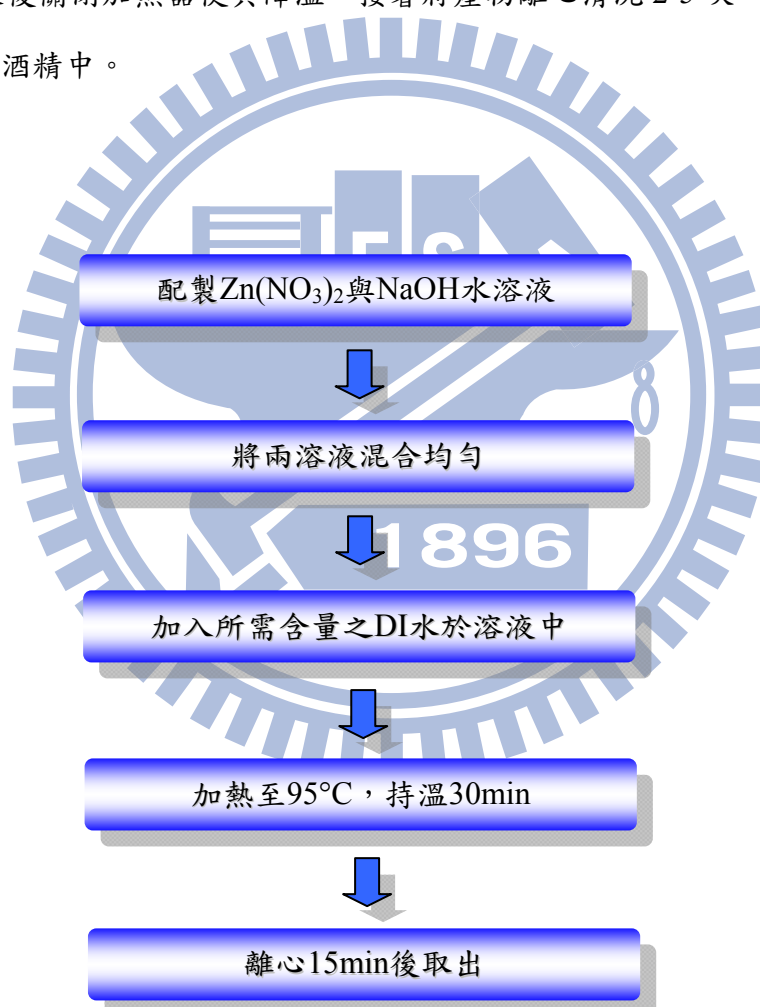


Fig. 3-3 : Process of synthesizing ZnO nanostructures.

3-3-4 CuO/ZnO 奈米結構製備流程

- (1) 取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.03g 溶於 10ml 水，攪拌至完全溶解。
- (2) 取所需含量之 NaOH 溶於 2ml 水中，並與(1)所得之溶液混合。
- (3) 取所需含量之 Cu_2O 奈米粒子加入適量水中，超音波震盪至溶液混合均勻。
- (4) 將所需含量之(2)與(3)所得溶液混合，並攪拌至溶液混合均勻。
- (5) 將(4)所得之溶液加熱至 95°C ，持溫 30min。加熱過程需使用迴流系統進行迴流，以確保溶液的濃度不變。此實驗之迴流系統不需通氣體，且須保留一個小孔使系統可與外界進行氣體交換，以利反應進行。
- (6) 反應結束後關閉加熱器使其降溫，接著將產物離心清洗 2-5 次，並將最後的產物保存於酒精中。

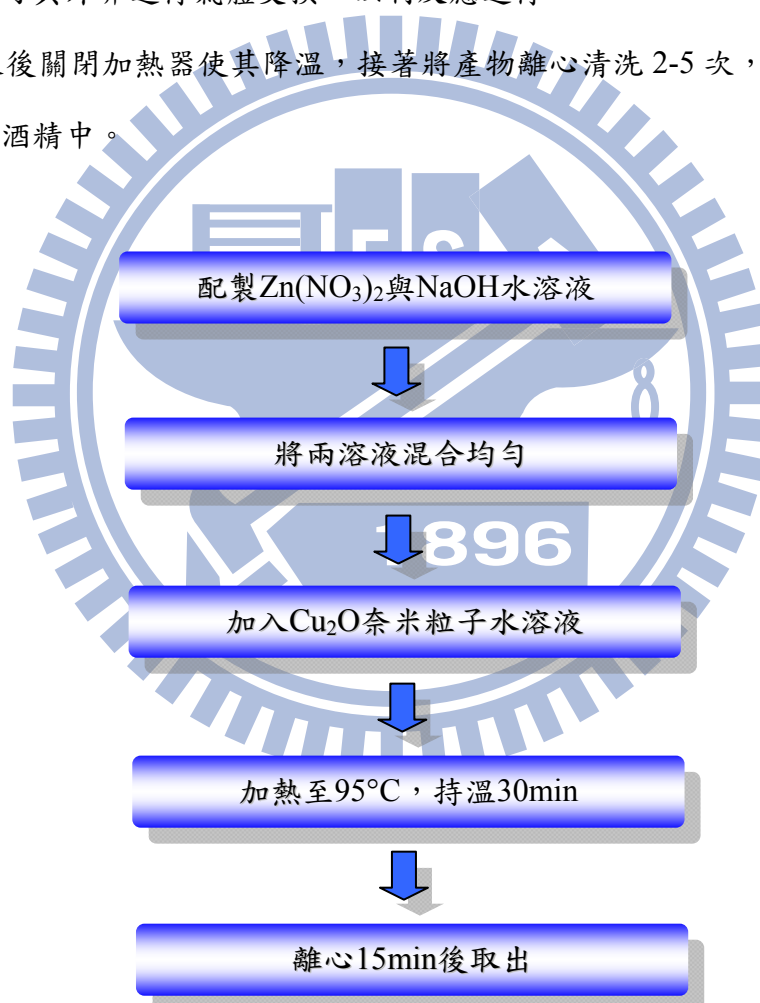


Fig. 3-4 : Process of synthesizing ZnO/CuO nanostructures.

3-3-5 光催化實驗流程

- (1) 預先配製較高濃度之染料溶液，以備後續實驗使用。染料溶液需用鋁箔紙包覆，並置於暗處保存，避免因照光而變質。
- (2) 取 10mg 待測觸媒材料分散於 20ml 水中，超音波震盪約 10 min 使其分散均勻。
- (3) 將(2)所得之溶液置於光催化專用石英管中。
- (4) 將所需含量之染料加入石英管中，並用鋁箔紙將石英管密封。此步驟應盡量迅速，以避免染料因照光而降解。
- (5) 將(4)之溶液置於攪拌器上攪拌 30min，使染料與待測材料達成吸附脫附平衡。
- (6) 將石英管置於照射光源前，打開鋁箔紙，開始光催化測試。
- (7) 每隔一段時間取樣，並於實驗結束後將所取樣品離心。離心參數為轉速 14000 r.p.m.，溫度 25°C，時間 10min。
- (8) 使用 UV-Vis 吸收光譜儀分析離心後之染料溶液的 UV 吸收光譜。



Fig. 3-5 : Process of photocatalytic analysis.

3-4 奈米結構之結構鑑定與光譜分析

3-4-1 X 光繞射(XRD)

XRD 分析為應用相當廣泛的分析技術之一，由於每種結晶材料皆有其特殊的晶面間距，而 X-ray 只有在入射角度與材料晶面間距滿足布拉格繞射定律(Bragg Law)，且繞射光強度經過材料的結構因子(Structure factor)計算後不為零時，才會因產生建設性干涉而在 X 光繞射圖譜上顯示出特定的峰值，因此透過分析所得的 XRD 圖譜，可得到待測物之成份、晶粒大小、結晶性、結晶方向、相比例等等資訊，且其分析為非破壞性分析，對具有結晶性之物質的鑑定特別有用。

各種結晶物質的 XRD 繞射峰位置與強度可由 JCPDS card 資料庫查詢而得，而經由 Scherrer equation 計算圖譜峰值的半高寬，則可得知該材料之晶粒尺寸，為 XRD 分析相當常用的工具，Scherrer equation 如 Eq. 3-1 所示。

$$L = \frac{0.91\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Eq. 3-1})$$

其中，L：平均粒徑大小(Å)

B：繞射峰半高寬(degree)

θ ：布拉格繞射角(degree)

λ ：X-ray 波長(Å)

試片製作：

將欲分析之材料離心後，散佈於水，酒精，丙酮等溶液之中，再滴於 1cm x 1cm~2cm x 2cm 大小的基板上(一般常用玻璃或矽晶片作為基板)，重複此動作數次至數十次，直到基板上之材料有一定的厚度為止。

實驗參數：

工作電壓：40 kV

工作電流 40 mA

Scan type : lock couple (θ-2θ) / detector scan (低略角)

Step size : 0.02°

Scan mode : step scan

Step time : 0.01°/sec (D5000) / 0.04°/sec (D2)

掃描範圍：10°~90°或以下，視樣品之繞射峰位置而定

3-4-2 紫外光-可見光吸收光譜(UV-vis absorption spectra)

紫外光-可見光吸收光譜常用於金屬奈米粒子之鑑定，為一種相當快速的檢驗方法，製備完成之金屬奈米粒子可直接散佈於溶液中進行檢測，也可分散於基板上形成薄膜再進行檢測。其原理為利用金屬的表面電漿子共振效應，當金屬奈米粒子受到入射光照射時，其表面電荷與入射光之電磁場交互作用而形成表面電漿子共振，不同的材料有不同的共振情形，利用紫外光-可見光吸收光譜可以很容易地觀察到。因為不同的材料、成份比例、粒徑大小、形貌皆會對其表面電漿子共振效應造成影響，因此除了成份鑑定之外，也有許多人利用紫外光-可見光吸收光譜來探討奈米材料的尺寸、核殼結構奈米粒子的成份比例、厚度等等性質。

試片製作：

將待測之材料分散於水、酒精、丙酮等溶液中，或旋轉塗佈於石英玻璃上即可。第一次量測時需準備另外兩組用於承載待測樣品之溶液或基板，以做為扣除背景值之用，背景值扣除完畢後再將所要量測之樣品放入儀器中進行量測即可。

實驗參數：

Photometric Mode : Absorbance

Band Width : 2.0nm

Scanning Speed : 240 nm/min

Data Interval : 1 nm

3-4-3 掃描式電子顯微鏡(SEM)

SEM 為觀察奈米粒子/奈米結構之形貌最常用的儀器之一，有很強的景深，有利於試片表面形貌的觀察與分析。經過透鏡聚焦之高壓電子束入射至材料表面後，會與試片表面作用產生一連串的反应，釋出二次電子、歐傑電子、背向散射電子與 X-ray，其各自帶有不同的訊息。SEM 可偵測入射電子束所產生的二次電子數量，當入射電子束打到材料的邊緣位置時，所產生的二次電子有較多的機會離開材料表面而被偵測器偵測到，反之，電子束打到材料的凹陷處時，所產生的二次電子則難以被偵測器所接收到，因此可以形成明暗對比的訊號。此訊號經過訊號的處理後由顯示器顯示出來，我們便可以觀查到材料的表面形貌。

試片製作：

將矽晶片切成約 0.5cm x 0.5cm 大小，並將欲分析之材料分散於水、酒精、丙酮等溶液中，再滴於矽晶片上，待其完全乾燥後，便可使用導電膠帶(如銅膠或碳膠)黏貼於 SEM 專用之試片載台上，進行觀察。若材料表面的導電度不佳，可預先使用鍍金機於材料表面鍍上一層金或白金，提升材料表面之導電度後再進行觀察。

實驗參數：

操作電壓：15kV

操作電流：10 μ A

工作距離(WD)：8mm(JSM-6700F) / 10mm(JSM-6500F)

放大倍率：5000 倍~200000 倍

鍍金機參數：20mA，120s

3-4-4 X-Ray 能量散佈分析儀(EDS)

EDX 一般附加於 TEM 或 SEM 之上，可做元素的定性與定量分析，有操作簡易，耗時短等優點。當高能量入射電子與材料內部的原子發生非彈性碰撞時，材料內部的高能階電子為了降低能量，會跳到低能階位置，填補之前被入射電子所撞離之電子的位置，並放出特徵 X-ray 或是歐傑電子，以符合能量守恆定律。EDX 的偵測器可偵測材料所放出的特徵 X-ray，藉此分析材料的元素組成與成分比例。其缺點為過輕元素的 X-ray 光譜會產生重疊的現象，而過重的元素則有 X-ray 穿透偵測器的問題，因此 EDX 無法分析過輕或過重的元素，另一方面，SEM 所附加之 EDX 在定量分析上的準確度也不高。

試片製作：

同 SEM 試片的製作方法但不鍍金，以免影響儀器之判斷。

實驗參數：

Dead time：30%~40%

照片放大倍率：5000 倍~10000 倍

3-4-5 穿透式電子顯微鏡(TEM)

穿透式電子顯微鏡(TEM)為近代分析奈米材料/奈米結構最有力的分析工具之一，與SEM不同的是，TEM的高能電子束可穿透厚度約100 nm以下的薄樣品，藉由高能穿透電子與樣品內部原子的交互作用，產生不同程度的散射。經由偵測器的訊號收集與後續的訊號處理，即可得到材料的形貌圖或繞射點圖譜，可用於分析材料之形貌、尺寸分布、生長方向、結晶性等等性質。

試片製作：

將欲觀測之奈米材料分散於水、酒精、丙酮等溶液中，溶液濃度控制在 20~50 ppm 為佳，接著使用 200 mesh 之鍍碳銅網浸入含有奈米材料之溶液中，等待幾秒鐘後取出乾燥。待其完全乾燥後即可進行 TEM 之觀察。

第四章 結果與討論

4-1 Cu₂O

形貌觀察 (SEM)

本實驗使用化學還原法首先製備出 Cu 奈米粒子，在無保護劑保護之情況下，Cu 奈米粒子在水中極易氧化形成 Cu₂O 奈米粒子，因此在反應結束之後，將所得之 Cu 奈米粒子樣品靜置一段時間，即可得到含有 Cu₂O 奈米粒子之溶液。使用此法製備 Cu₂O 奈米粒子，可藉由控制還原劑加入之速率與反應時間長短，得到不同尺寸之 Cu₂O 奈米粒子，最小尺寸可達到 5 nm 左右。

藉由 SEM 觀察其尺寸分布或是藉由 XRD 圖譜之分析，皆可看出不同製程所製得之樣品具有不同的尺寸。Fig. 4-1 為兩種不同製程所製備之 Cu₂O 奈米粒子 SEM 圖，尺寸較大之 Cu₂O 奈米粒子為一次加入還原劑溶液所製得，大小約為 200~250 nm，樣品顏色呈現暗黃色，而尺寸較小之 Cu₂O 奈米粒子為逐滴加入還原劑溶液所製得，尺寸約為 8~12 nm，樣品顏色呈現深綠色，兩者的尺寸相差了數十倍之多，可知在此反應中，還原反應之反應速率是控制奈米粒子尺寸相當重要的參數之一。由 Fig. 4-1 可知，兩者的形貌皆為圓球形，且尺寸分布皆非常地均一，代表利用介面活性劑來控制 Cu₂O 奈米粒子的尺寸是相當成功的。

當使用 CuO 或 Cu₂O 奈米材料做為觸媒材料時，觸媒效果會受到材料表面積的影響，因此在之後的合成中，皆使用較小尺寸之 Cu₂O 奈米粒子為前驅物，以縮小所得產物之尺寸。

形貌觀察 (TEM)

經由 TEM 的觀察，可以更進一步掌握我們所合成之 Cu₂O 奈米粒子的資訊，Fig. 4-2 為較小尺寸 Cu₂O 奈米粒子之 TEM 圖，由 Fig. 4-2 可以看出，本實驗所製備之 Cu₂O 奈米粒子為接近圓球形，與在 SEM 下所觀察到之形貌相符。奈米粒子之分散性良好，僅有少部分的奈米粒子有互相重疊的現象。進一步對 Fig. 4-2 之奈米粒子做尺寸分布統計，可得知其平均粒徑為 5.2 nm，且尺寸分布十分均勻。

Fig. 4-3 為 Cu₂O 奈米粒子之原子影像圖譜，經過計算，圖中奈米粒子之晶面

間距符合 Cu_2O (111)面之晶面間距，因此更可以確定此樣品之成份為 Cu_2O 奈米粒子， Cu_2O (111)面之晶面間距可由 JCPDS Card 資料庫查詢得到。

成分分析

Fig. 4-4 為兩種尺寸之 Cu_2O 奈米粒子的 XRD 繞射圖譜，由 JCPDS Card 資料庫比對得知， 36.5° 為 Cu_2O (111)面之繞射峰，而 42.4° 為 Cu_2O (200)面之繞射峰，因此可確定此樣品為純相之 Cu_2O 奈米粒子。

由 XRD 圖譜之半高寬不同可知，此兩種樣品之尺寸並不相同，經過峰值的分析，可知 Fig. 4-4(a) (111)面峰值之半高寬為 1.18° ，經由 Scherrer equation 換算為尺寸為 7.08 nm，而 Fig. 4-4(b) (111)面峰值之半高寬為 0.25° ，經由 Scherrer equation 換算為尺寸則為 33.45 nm。Table 4-1 為其 XRD 繞射峰半高寬與計算所得尺寸列表。

Table 4-1 : FWHM of XRD pattern and estimated particle size of Cu_2O nano-particles..

	半高寬($^\circ$)	計算尺寸(nm)
Cu_2O a (small size)	1.18	7.08
Cu_2O b (large size)	0.25	33.45

尺寸較小之 Cu_2O 奈米粒子經由 XRD 計算所得之尺寸，與在 SEM 及 TEM 下所觀察到的相差不多，但尺寸較大之 Cu_2O 奈米粒子之計算尺寸則與在 SEM 下所觀察到的有很大的差距，這可能是因為尺寸較大的 Cu_2O 奈米粒子並非單晶材料，而是由許多的小晶粒團聚所組成，而經由 Scherrer equation 計算所得的尺寸為材料的平均晶粒尺寸，並不是材料的實際大小，所以才會造成此類的誤差。

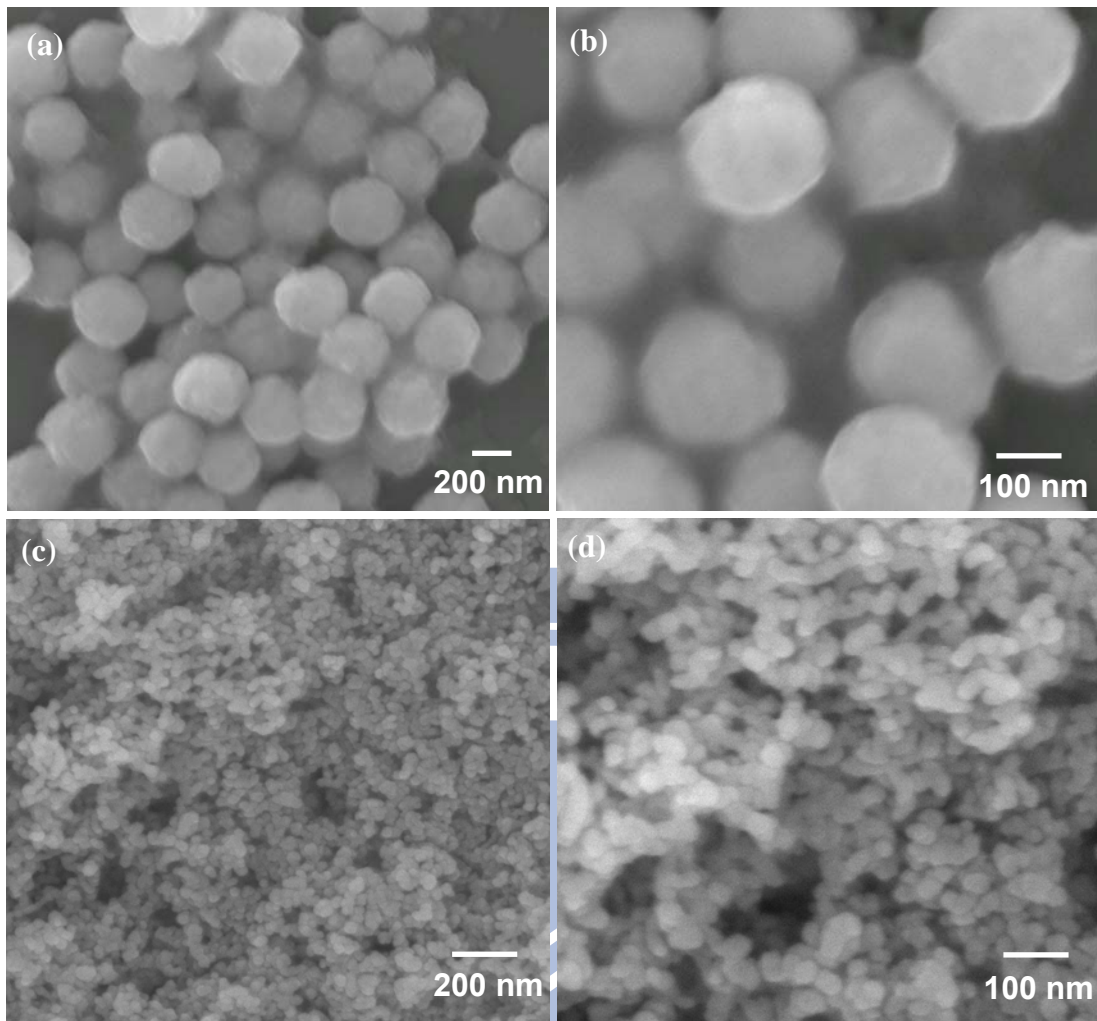


Fig. 4-1 : Cu_2O nano-particles prepared by chemical reduction method. (a-b) Prepared by fast adding of NaBH_4 solution. (c-d) Prepared by stepwise adding of NaBH_4 solution.

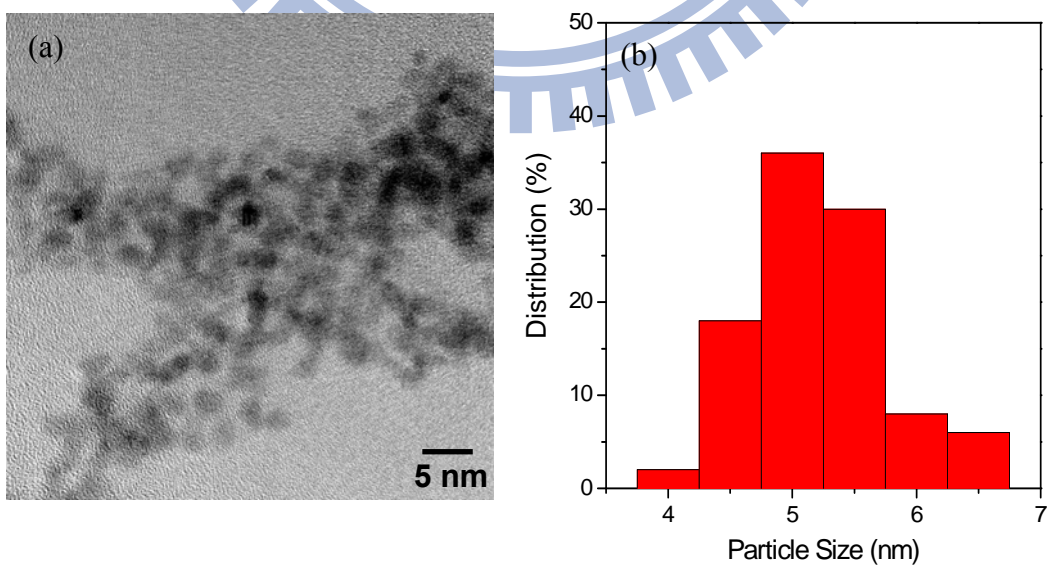


Fig. 4-2 : (a) TEM image of small size Cu_2O nano-particles. (b) Size distribution of Cu_2O nano-particles measured by TEM.

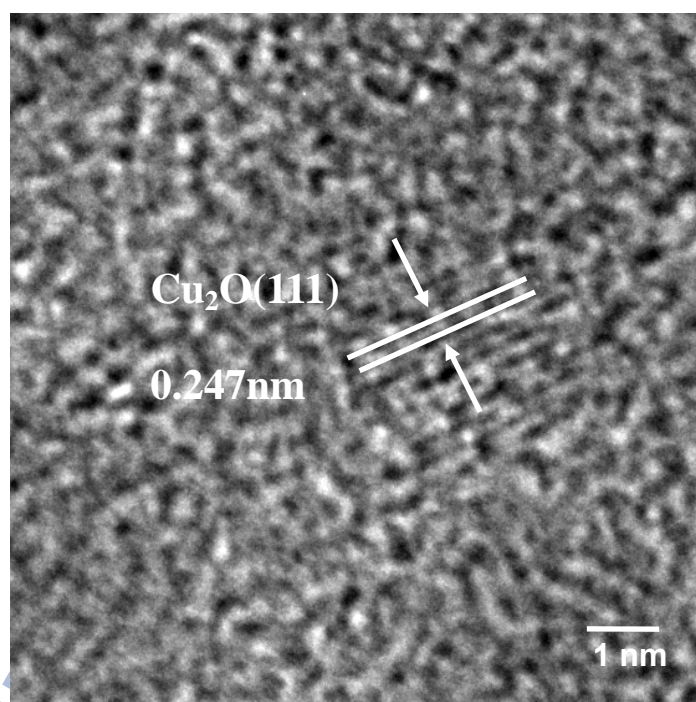


Fig. 4-3 : HRTEM image of Cu₂O nano-particles prepared by chemical reduction method.

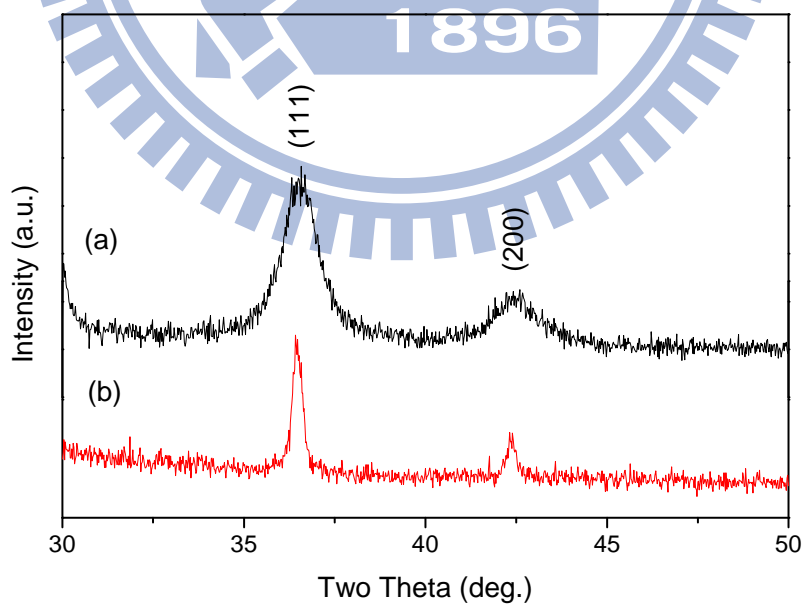


Fig. 4-4 : XRD pattern of Cu₂O nano-particles prepared by (a) stepwise adding of NaBH₄ solution (b) fast adding of NaBH₄ solution.

4-2 CuO

4-2-1 鹿角狀 CuO

形貌觀察

製備 CuO 奈米結構有許多方法，使用 Cu₂O 為前驅物，並直接加熱使其氧化即為其中之一，X. Jiang 等人[56]即利用加熱 Cu 基板先形成 Cu₂O 後，在更進一步將其氧化為 CuO，其反應方程式如 Eq. 4-1 所示：



因此，我們首先利用氧化 Cu₂O 奈米粒子的方法製備 CuO 奈米結構。在製備 Cu₂O 奈米粒子的過程製中，可發現其在空氣中及水中的穩定性皆不高，容易有氧化的情形出現，因此我們嘗試將其置於水中，使其在室溫下自然氧化形成 CuO。約經過一個月的反應時間，可發現原本的 Cu₂O 奈米粒子之形貌有很大的改變，Fig. 4-5 為利用此方法所製得之 CuO 奈米結構之 SEM 圖。

由 Fig. 4-5 可看出，大部分的 CuO 奈米結構為類似鹿角狀，有許多線與線互相連結之處，並非單純地由線形 CuO 堆積而成，且原本的球形 Cu₂O 奈米粒子已經幾乎完全消失，證明了 Cu₂O 奈米粒子存放在水中時，會因為氧化為 CuO 而改變其形貌。此線形 CuO 之寬度約為 15 nm 左右，略大於 Cu₂O 奈米粒子之尺寸，因此可以推測此結構之形成機制：在氧化的過程中，Cu₂O 奈米粒子呈現彼此之間互相堆疊的狀態，因此氧氣在擴散進入 Cu₂O 奈米粒子時，並不會只往 Cu₂O 奈米粒子的中心擴散，也會同時進入 Cu₂O 奈米粒子之外圍，使得 Cu₂O 奈米粒子之間相互接觸之處連接起來，而形成此種鹿角狀的特殊結構。當 Cu₂O 奈米粒子完全轉變為 CuO 鹿角狀結構時，氧化便無法在繼續進行下去，因此此種特殊形貌便被保留下來。Fig. 4-6 為 Cu₂O 奈米粒子氧化形成線型 CuO 之模式圖。

成分分析

Fig. 4-7 為此樣品之 XRD 繞射圖譜，由 XRD 圖譜經由 JCPDS Card 資料庫的比對，可知原本的 Cu₂O 奈米粒子的特徵峰已經完全消失，取而代之出現的則是 CuO 的特徵峰，35.50°為 CuO(-111)面之繞射峰，而 38.73°則為 CuO(111)面之繞射

峰。由 Fig. 4-7 可知此結構之成分為 CuO，且 Cu₂O 奈米粒子的氧化已經全部完成。

同樣，經由 Scherrer equation 計算其 XRD 圖譜之半高寬並換算為尺寸，其(-111) 面繞射峰之半高寬為 0.92°，換算為尺寸則為 9.06 nm，與其前驅物：Cu₂O 奈米粒子(7.08 nm)相比，尺寸稍為大了一些，但仍算相當接近，若此線型 CuO 材料是由 Cu₂O 奈米粒子互相連結氧化而來，則在不發生晶粒成長的情況下，其晶粒尺寸應該會與氧化前的 Cu₂O 奈米粒子差不多，因此，此計算結果與我們的預測相符。尺寸增加的原因可能是因為 Cu₂O 奈米粒子在氧化的過程中，因為氧氣擴散進入晶格的關係，而造成所形成的線形 CuO 之晶粒尺寸有些許的增大。

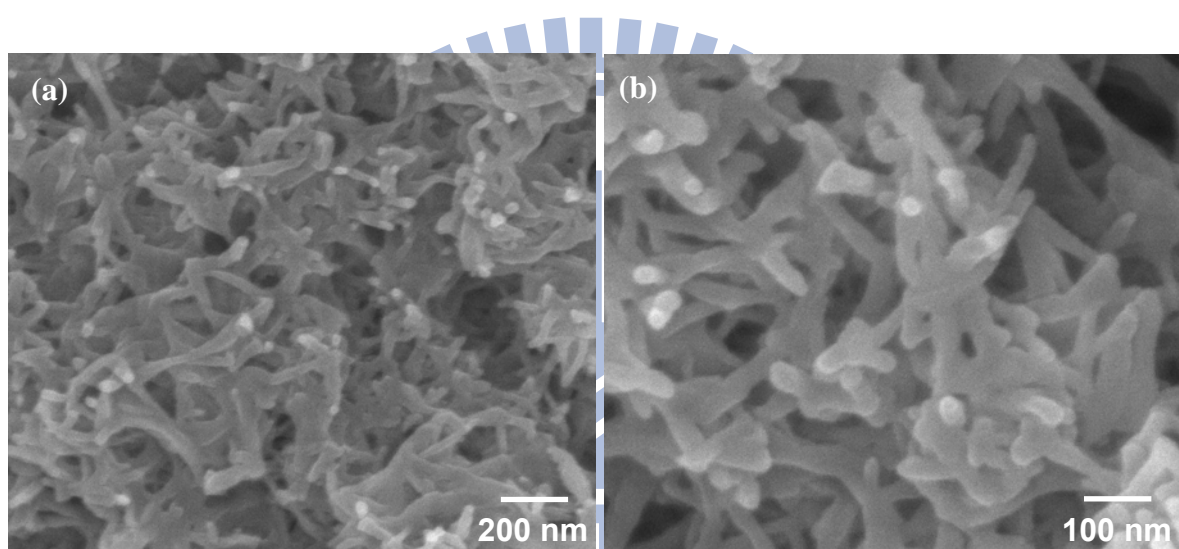


Fig. 4-5 : SEM images of CuO nano-structures obtained by furthering oxidation of prepared Cu₂O nano-particles in aqueous solution at room temperature.

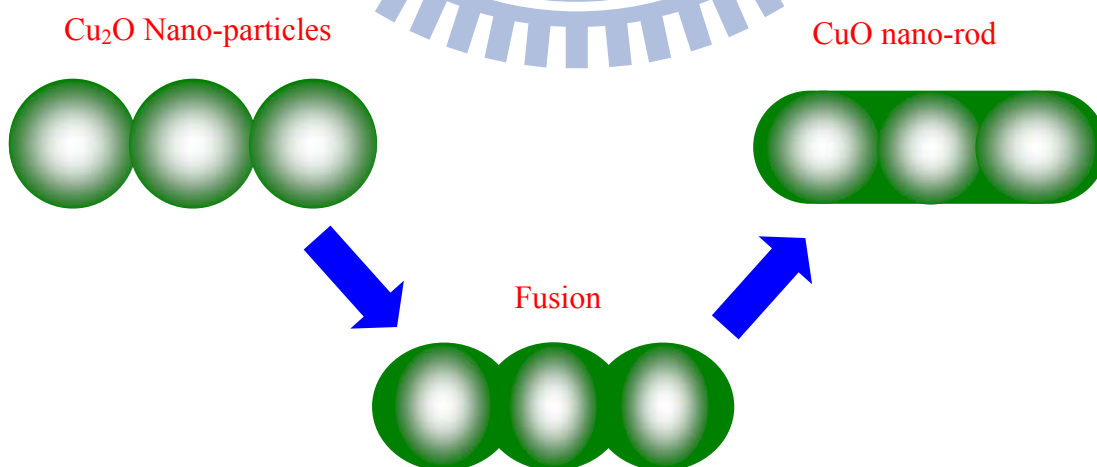


Fig. 4-6 : Proposed morphological transformation mechanism for the preparing of one-dimensional CuO nano-structures from zero-dimensional Cu₂O nano-particles at room temperature.

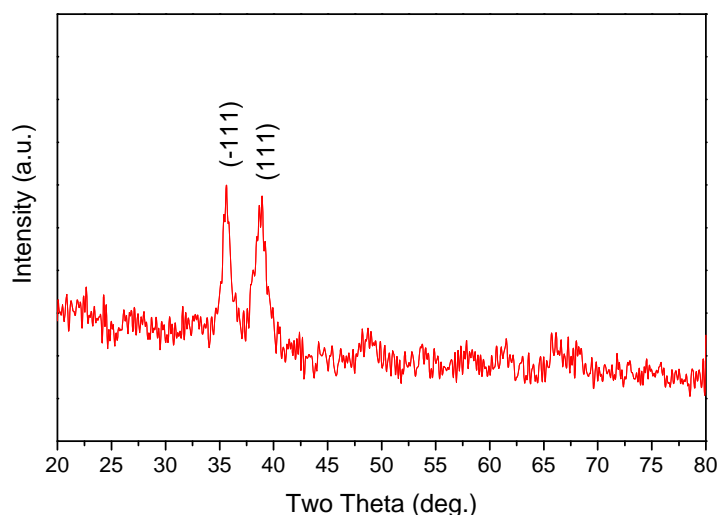


Fig. 4-7 : XRD pattern of formed one-dimensional CuO nano-structures.

4-2-2 線形 CuO (Type I)

形貌觀察

我們雖可利用上述方式進行 CuO 奈米結構之合成，但因為在室溫下 Cu₂O 奈米粒子的氧化速率太慢，合成過於耗時，因此，提高製程的溫度是一個可能的解決方式，但製程溫度過高時，所形成之 CuO 會因為互相團聚而有尺寸過大的問題，會造成其表面積的損失，因此此製程所能提高之反應溫度有限，我們嘗試將 Cu₂O 奈米粒子置於水中，在 50°C 的溫度下反應 24hr，Fig. 4-8 為此樣品之 SEM 圖，可發現其形貌與在室溫下反應所得的樣品非常相似，同樣是由線形材料交互連結而成，但此樣品之寬度為 15~40 nm 左右，與在室溫下反應所得的樣品相比大了不少，可能是因為反應溫度較高，而使得線形 CuO 之間也產生了連結的情況。

另外，由 Fig. 4-8 可以看到，在許多地方，特別是線形材料的表面處，可以發現許多圓球形粒子的突起，類似 Fig. 4-6 所示之成長機制中第二階段之形貌，顯示出此線形材料的確是由球形的 Cu₂O 奈米粒子轉變而來，且反應機制與我們所推測的反應機制相符合，但此樣品的反應尚未完成，因此圓球形之 Cu₂O 奈米粒子尚未完全轉變為 CuO。

成分分析

Fig. 4-9 為此樣品之 XRD 繞射圖譜，由 XRD 圖譜經由 JCPDS Card 資料庫的比對，可知此樣品同時包含了 Cu_2O 與 CuO 的特徵峰，顯示 Cu_2O 奈米粒子的氧化尚未完全完成。由圖譜的峰值分析可知， CuO (111)面之峰值半高寬為 1.05° ，而 Cu_2O (200) 面峰值之半高寬為 1.21° ，換算為尺寸則為 CuO : 8.00 nm， Cu_2O : 7.03 nm，兩者皆與之前所得到的結果相當的接近。因 XRD 圖譜中 CuO 與 Cu_2O 的第一支特徵峰產生了重疊的現象，因此在計算粒子尺寸時，使用兩者的第二支特徵峰來做計算，可得到較正確的數值。

由以上實驗可知， Cu_2O 奈米粒子在水中會自然氧化形成線形 CuO ，但若在室溫下反應必須花費相當長的一段時間，即使將溫度提高至 50°C ，也至少需要超過 24hr 以上的時間，才能使 Cu_2O 奈米粒子完全氧化為 CuO 。

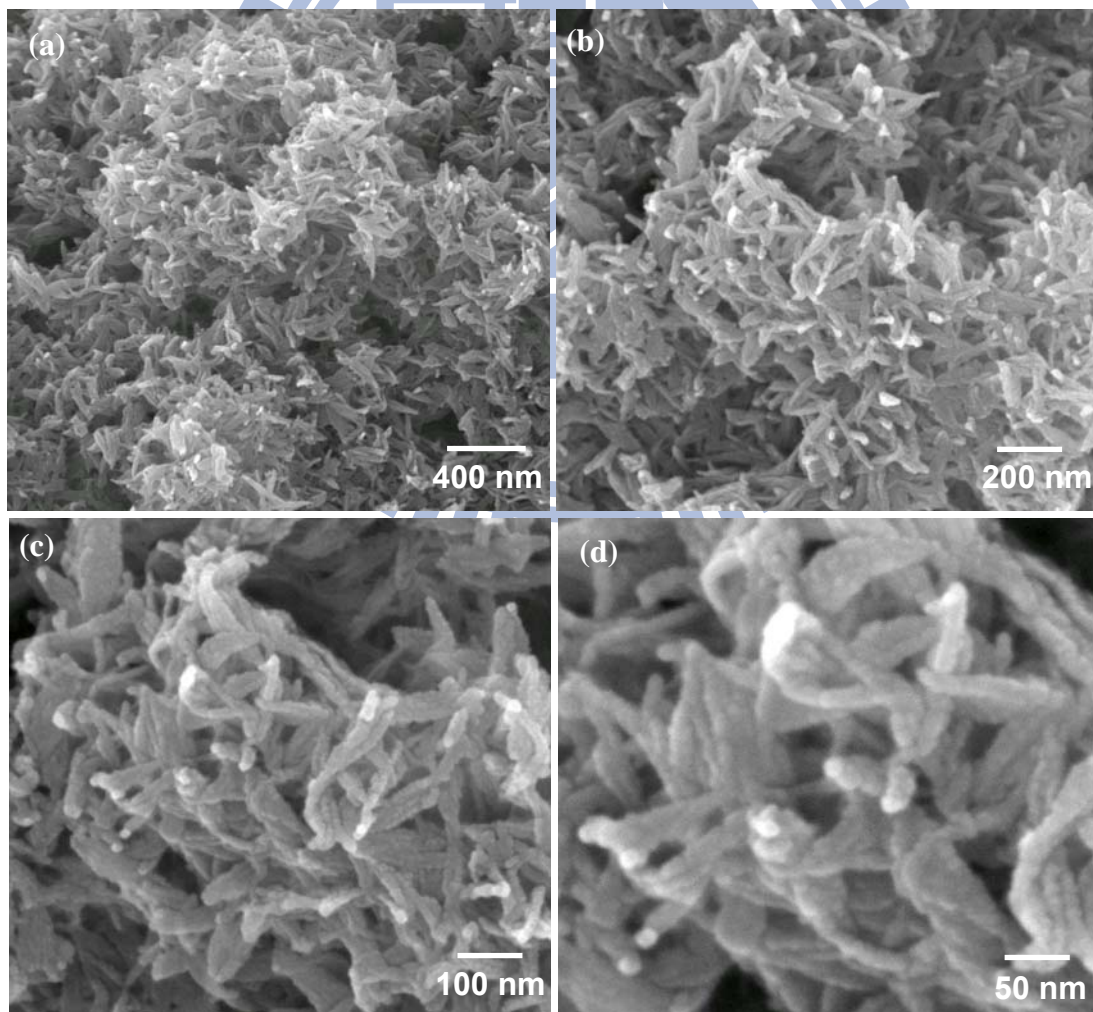


Fig. 4-8 : SEM images of CuO nano-structures prepared from Cu_2O nano-particles at 50°C .

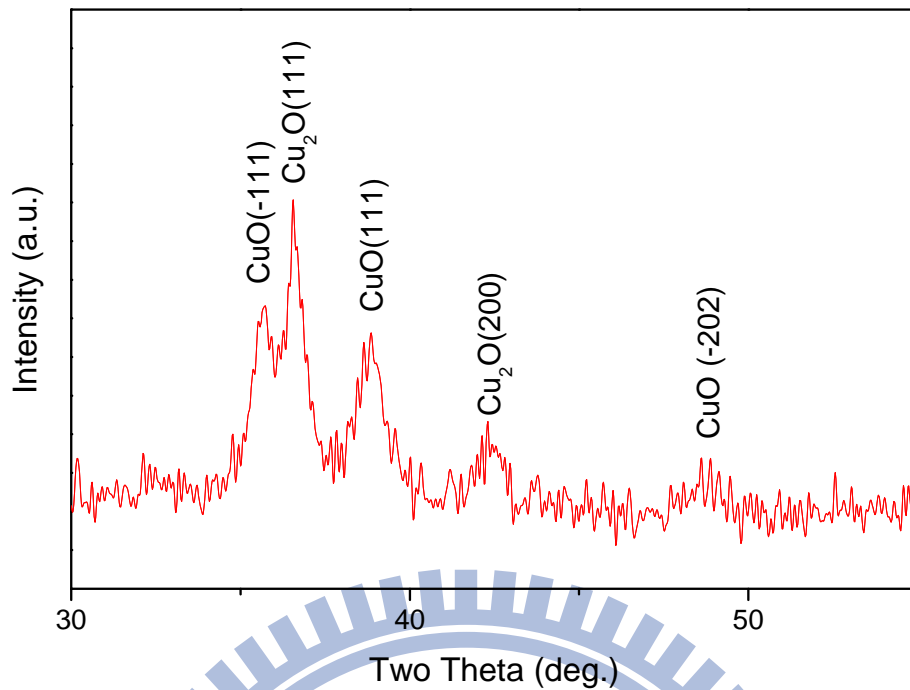


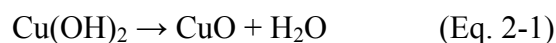
Fig. 4-9 : XRD pattern of CuO nano-structures prepared from Cu₂O nano-particles at 50 °C.

4-2-3 短柱狀 Cu(OH)₂

形貌觀察

由 CuO 合成之相關文獻可知，NaOH 經常用於 CuO 奈米材料之合成製備，利用所形成的 Cu(OH)₂ 為前驅物，進一步使其反應形成 CuO，如 Matijevic [57] 等人利用 NaOH 與 Cu(NO₃)₂ 為前驅物，藉由調控 NaOH 與 Cu(NO₃)₂ 的比例與反應溫度以製得 CuO 奈米粒子，此文獻中並提到，使用較高的 pH 值與反應溫度較能成功製得 CuO 奈米粒子，否則易形成 Cu₂(OH)₃NO₃ 之析出物。

經由 NaOH 的加入，可使 Cu₂O 以不同的反應路徑轉變為 CuO[10]，其反應方程式如 Eq. 4-2 與 Eq. 2-1 所示：



因此，為了縮短製備 CuO 奈米材料所需的時間，我們使用了另外一種製備 CuO 奈米材料之製程。製程首先將含有 Cu₂O 奈米粒子之水溶液以 NaOH 水溶液調整至所需的 pH 值後，再加熱至不同的反應溫度使其反應。藉由 pH 值與溫度的調控，

可使 Cu_2O 奈米粒子轉變為不同的產物。

將含有 Cu_2O 奈米粒子之水溶液以 NaOH 調整至 pH 值=13 後，於室溫(25°C) 下攪拌 20 min 使其反應，之後將所得之產物離心取出，並存放於酒精溶液中。Fig. 4-10 為此樣品之 SEM 圖。由 Fig. 4-10(a-b)可看到，此樣品主要由圖中之短柱狀材料所聚集而成，其寬度約為 70 nm 左右，長度約為數百 nm 不等，其形貌與尺寸皆與之前所製備的線形 CuO 不同。另外，在極少數的區域內可以發現有另一種形貌之材料存在，由 Fig. 4-10(c~d)可以發現， Cu_2O 奈米粒子形成類似水草狀的物質，每支長條狀物質之寬度約為 120 nm，長度則長達數 μm ，明顯比另一種短柱狀材料的尺寸大上許多，因此可推測兩者應為不同的成分。其成份之鑑定可由此樣品的 XRD 圖譜分析而得。

成分分析

Fig. 4-11 為此樣品之 XRD 繞射圖譜，由 XRD 圖譜經由 JCPDS Card 資料庫的比對，可知此樣品為純相之 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，唯在 48° 之處出現了一支無法比對的峰值，推測可能是儀器收到雜光所產生的。

雖然在此樣品的 SEM 圖中可以看到兩種不同形貌的物質，但由 XRD 圖譜我們只能得知其中一種物質為 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，推測可能是因為樣品中水草狀物質的含量過於稀少，因此其訊號無法由 XRD 圖譜中顯示出來。由於此樣品大部分都是由 Fig. 4-10 (a-b)所看到的短柱狀物質所組成，因此可以合理推測此短柱狀物質即為 XRD 圖譜所顯示之 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

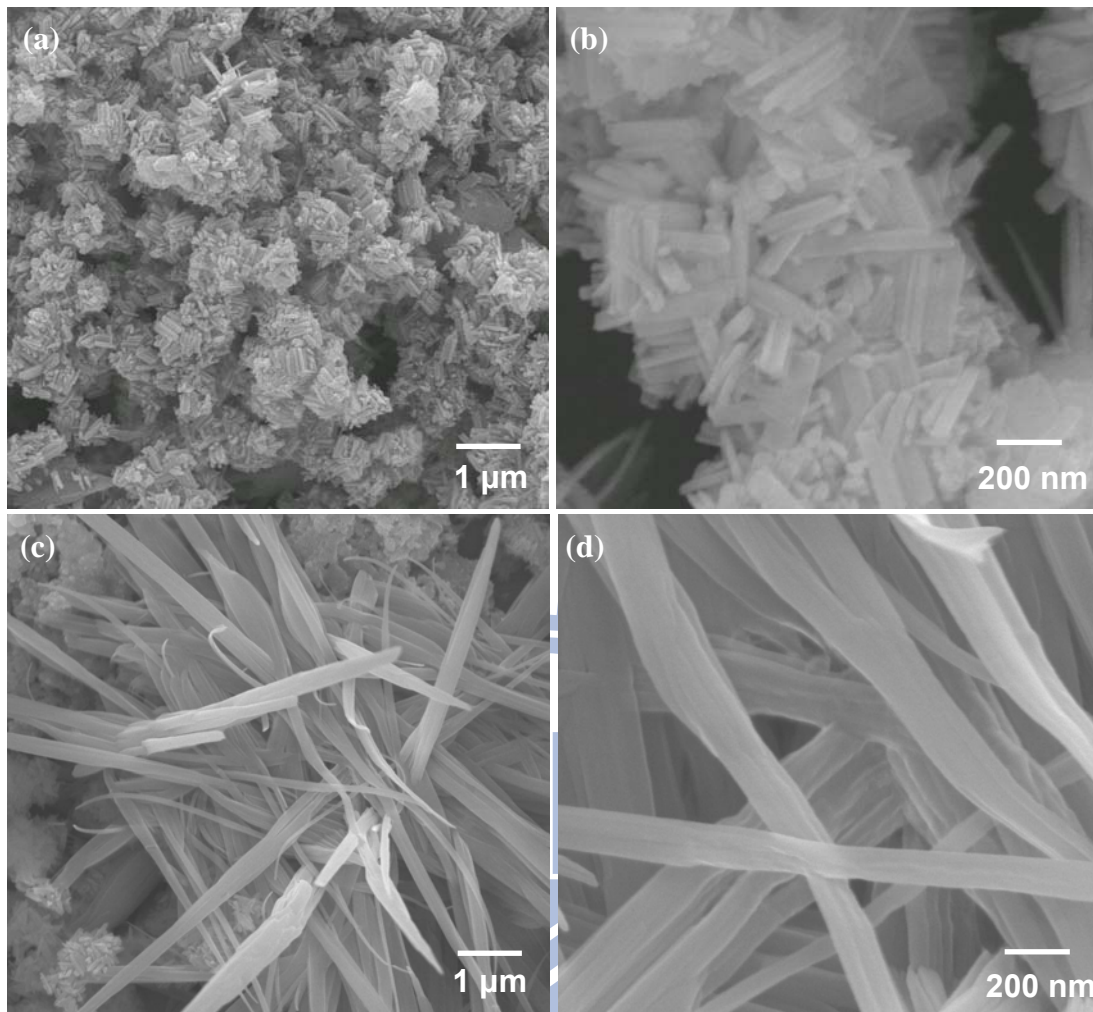


Fig. 4-10 : SEM images of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nano-structures prepared from Cu_2O nano-particles at $\text{pH}=13$ at 25°C .

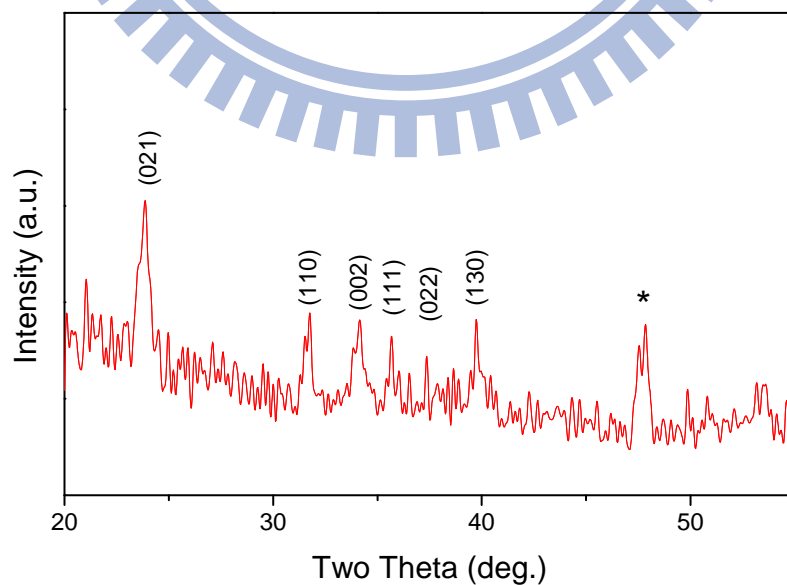


Fig. 4-11 : XRD pattern of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nano-structures prepared by Cu_2O nano-particles at $\text{pH}=13$ at 25°C . * marked peak can't be indexed by JCPDS data base.

4-2-4 水草狀 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$

形貌觀察

將含有 Cu_2O 奈米粒子之水溶液一樣以 NaOH 調整至 pH 值=13 後，加熱至 80°C 並持溫 20min 使其反應，之後將所得之產物離心取出，並存放於酒精溶液之中。

Fig. 4-12 為此樣品之 SEM 圖。由 Fig. 4-12 可以看到，材料幾乎完全反應形成類似水草狀之線形物質，其寬度約為 100 nm 左右，長度則達到數 μm ，與在 25°C 下所製備的樣品中所看到的水草狀物質(Fig. 4-10(c-d))形貌非常相似，推測兩者可能為相同的成分，但可能因為此樣品之反應溫度較高，而導致此水草狀物質成為試片的主要組成成分。另一方面，在 25°C 下反應會產生的短柱狀 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 並未出現在此試片之中，代表其因為反應溫度的上升，已經轉變為 CuO 或是其他產物，樣品成分之鑑定可由其 XRD 圖譜分析而得。

成分分析

Fig. 4-13 為此樣品之 XRD 繞射圖譜，由 XRD 圖譜經由 JCPDS Card 資料庫的比對，可知此樣品為 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 與 CuO 之混合物，其中以 CuO 為主相。在其 SEM 圖(Fig. 4-12)中我們並未發現短柱狀的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，可能是因為 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在轉變為 CuO 的過程中形貌已經改變所導致。由此 XRD 圖譜可以證實 Cu_2O 奈米粒子的確是經由 $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}$ 之反應順序進行反應，在 80°C 的反應條件下， Cu_2O 奈米粒子已完全轉變為 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，但 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 則尚未完全轉變為 CuO ，因此我們可以同時在其 XRD 圖譜上看到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 與 CuO 的訊號，若要使反應完全，可能需要提高反應溫度或者是反應時間，以使 Cu_2O 奈米粒子完全轉變為 CuO 奈米結構。

同樣，經由 Scherrer equation 計算其 XRD 圖譜中 CuO 繞射峰之半高寬並換算為尺寸，其 $\text{CuO}(-111)$ 面繞射峰之半高寬為 0.52° ，換算為尺寸則為 16.06 nm，與先前所製備之線形 CuO 相比，其晶粒尺寸大了不少，可能是因為 Cu_2O 奈米粒子在轉變為 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的過程中有晶粒成長的現象，因此在 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反應形成 CuO 後，所得的 CuO 晶粒尺寸會比直接由 Cu_2O 奈米粒子氧化所得的 CuO 來的大，由兩者

的 SEM 圖也可以發現，經由此製程所製得的線形 CuO 尺寸比直接由 Cu₂O 奈米粒子氧化所得的線形 CuO 大上許多。

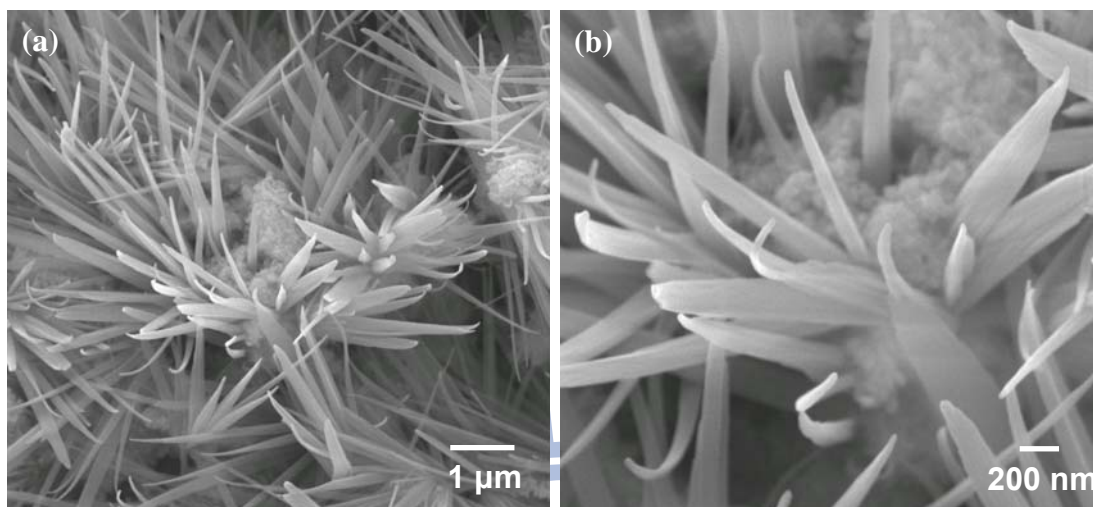


Fig. 4-12 : SEM images of CuO nano-structures prepared from Cu₂O nano-particles at pH=13 at 80°C.

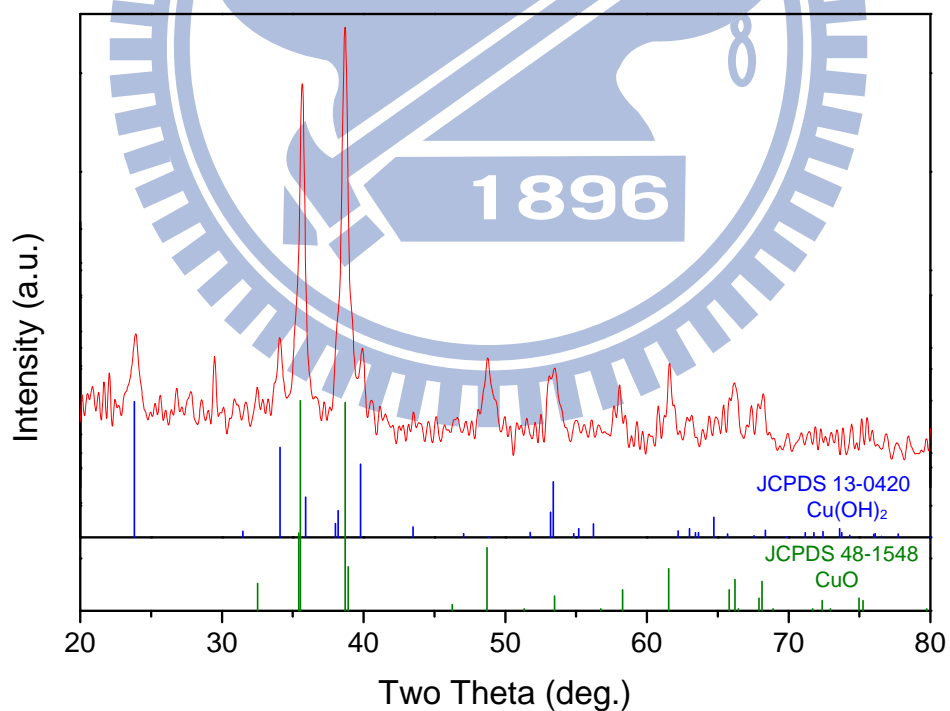


Fig. 4-13 : XRD pattern of Cu(OH)₂ and CuO nano-structures prepared from Cu₂O nano-particles at pH=13 at 80°C.

4-2-5 片狀 CuO

形貌觀察

仿照上述製程，將含有 Cu₂O 奈米粒子之水溶液一樣以 NaOH 調整至 pH 值=13 後，進一步加熱至 100°C 並持溫 20 min 使其反應，之後將所得之產物離心取出，並存放於酒精溶液之中。

Fig. 4-14 為此樣品之 SEM 圖，由 Fig. 4-14 可知，樣品形貌為類似樹葉狀之片狀結構，長約 250~350 nm，寬約 100~120 nm，厚度約 15 nm，與之前製程所製備的線形 CuO 有很大的不同，但經由 XRD 圖譜的分析，仍可得知此材料為純相之 CuO。此試片完全由上述之片狀 CuO 材料所組成，在 25°C、80°C 之下反應所看到的短柱狀 Cu(OH)₂ 與水草狀 CuO 皆未出現，代表 Cu₂O → Cu(OH)₂ → CuO 之反應已經全部完成，因此所得樣品為純相之 CuO。

雖然樣品之長、寬變動範圍較大，但在厚度方面卻是十分均一的，除此之外，在 CuO 片狀結構的邊緣處(如 Fig. 4-14 中特別標示之處)，可以看見許多片狀結構分裂為線形的情形，因此可以合理的推測此片狀結構為線形 CuO 所組合而成，且其組合具有特定的方向性，因此最後形成此種片狀結構。若將此樣品之片狀 CuO 視為線形 CuO 的組合，則每支獨立的線形 CuO 材料長度大約為 250~350 nm，寬度大約為 15 nm 左右，與 80°C 製程所製得之 CuO 線形材料相比，尺寸小了非常多，但與 Cu₂O 奈米粒子在室溫下靜置氧化所得的線形 CuO 相比，尺寸是差不多的，由此可知，在此溫度下反應，反而有助於控制 CuO 奈米結構之尺寸。其原因可能是因為在低溫(80°C 以下)時，Cu(OH)₂ 不容易反應形成 CuO，因此當 Cu₂O 奈米粒子轉變為 Cu(OH)₂ 時，Cu(OH)₂ 會隨時間有晶粒成長的現象，之後由 Cu(OH)₂ 慢慢轉變為線形 CuO 後，所形成之 CuO 線形結構的尺寸就會比較大，而在高溫時(100°C)，Cu(OH)₂ 轉變為 CuO 之速率較快，因此當 Cu₂O 奈米粒子轉變為 Cu(OH)₂ 後，Cu(OH)₂ 即因高溫而反應形成 CuO，因此所形成之線形 CuO 之尺寸反而較小，

由以上幾組實驗數據可知，利用 Cu₂O 奈米粒子製備 CuO 奈米結構時，使其在高溫之下反應可以有效地控制線形 CuO 之尺寸，且不會有反應不完全的問題，

為較適當之製程參數。

成分分析

Fig. 4-15 為此樣品之 XRD 繞射圖譜，由 XRD 圖譜經由 JCPDS Card 資料庫的比對，可知此樣品為純相之 CuO，因此可以確定 $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}$ 之反應已經全部完成。經由 Scherrer equation 計算其 XRD 圖譜中 CuO 繞射峰之半高寬並換算為尺寸，其 CuO(-111)面繞射峰之半高寬為 0.71° ，換算為尺寸則為 11.76 nm，與 80°C 製程所製得之 CuO 線形材料相比(16.06 nm)，尺寸小了一些，但與 Cu_2O 奈米粒子在室溫下靜置氧化所得的線形 CuO 相比(9.6 nm)，尺寸是差不多的，此趨勢與在其 SEM 圖譜下所觀察到的趨勢相符合。

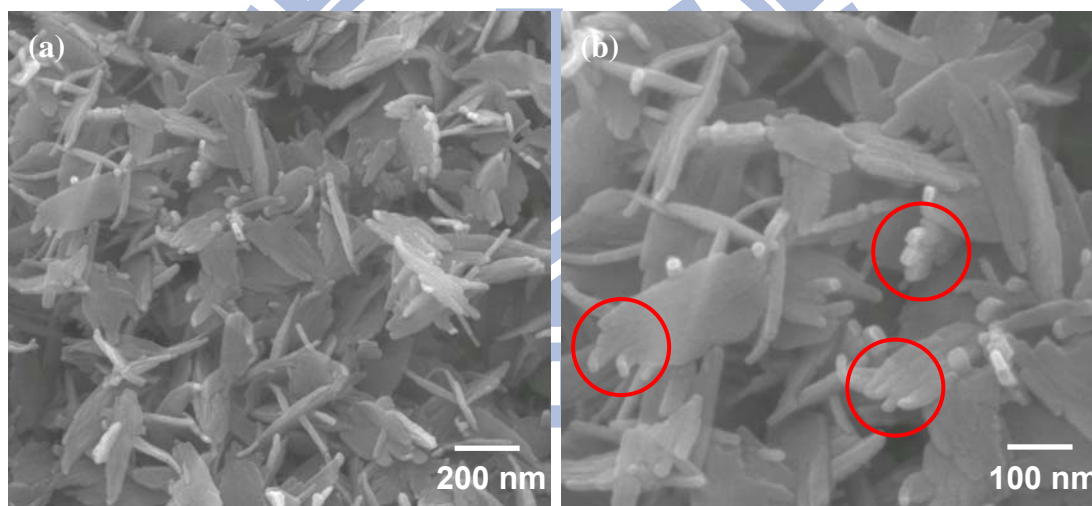


Fig. 4-14: SEM images of CuO nano-structures prepared from Cu_2O at pH=13 at 100°C .

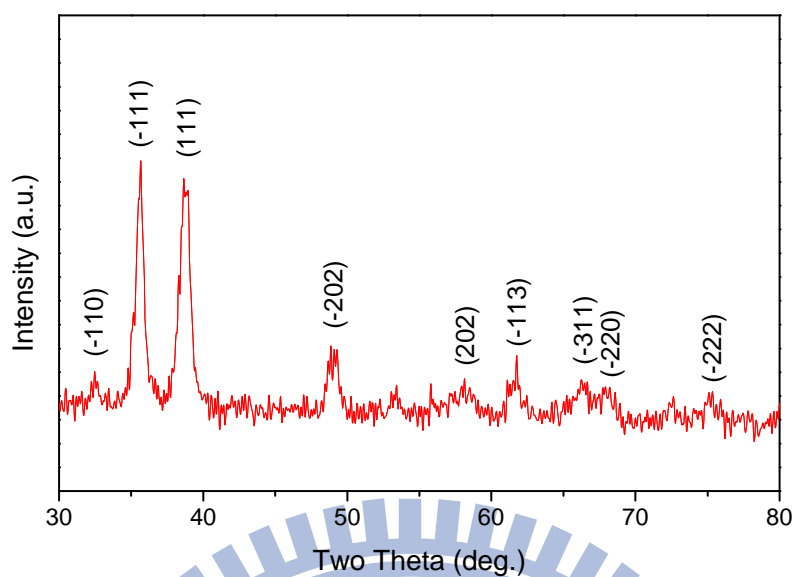


Fig. 4-15 : XRD pattern of CuO nano-structures prepared from Cu₂O nano-particles at pH=13 at 100°C.

4-2-6 線形 CuO (Type II)

形貌觀察

SEM

除了反應溫度之外，我們也可以藉由 pH 值的調控，達到控制 CuO 尺寸的目的。製程首先使用含有 Cu₂O 奈米粒子之水溶液為前驅物，以 NaOH 水溶液調整至 pH 值=12 後，再加熱至不同的反應溫度(25°C、60°C、80°C、100°C)使其反應，Fig. 4-16 為四種不同反應溫度下所製備樣品之 SEM 圖。由 Fig. 4-16 (a)~(h)可以發現，在 25°C、60°C、80°C、100°C 的反應條件下所形成之產物形貌皆為片狀結構，長約 100~200 nm，寬約 20~80 nm 不等，厚度則為 20 nm 左右，大致上是相當接近的，並沒有因為反應溫度的改變，而使產物有形貌上的大幅度改變，與 pH 值=13 的情況不同。因四種反應溫度所得之產物形貌非常接近，因此推測其可能為相同的物質，經由其 XRD 圖譜的分析，可知此四種樣品的確皆為純相之 CuO。隨著反應溫度的提高，所形成之產物有慢慢由線形組合為片狀之趨勢，但並不是很明顯。

TEM

Fig. 4-17 為此樣品之 TEM 圖。由 Fig. 4-17(a) 可以看到，所形成之 CuO 大多為線形，長度約為 100~250 nm 不等，寬度約為 15~30 nm，與在 SEM 下所觀察到的尺寸差不多，其中只有少部份的線形 CuO 會互相連結形成片狀結構，與 pH=13 之情況不同。Fig. 4-17 (b) 為其中一支線形 CuO 之繞射點圖形，由 Fig. 4-17(b) 可知，此製程所製備之線形 CuO 為單晶材料。

由 Fig. 4-6 之成長機制圖來看，直接由 Cu₂O 奈米粒子氧化所得的線形 CuO 應為數個晶粒所組成的多晶材料，因此，此結果可證明由 Cu₂O → Cu(OH)₂ → CuO 成長機制所製得之線形 CuO 其結晶性與直接由 Cu₂O 奈米粒子氧化所得的 CuO 是不同的，單晶 CuO 之成長機制可以推測為 Cu₂O 奈米粒子形成 Cu(OH)₂ 之後，經歷一個溶解→再析出→再聚集的過程，即 Cu(OH)₂ 先溶解於水中，接著析出線形 CuO，最後，再由所析出之線形 CuO 聚集形成 Fig. 4-17(a) 所示之線形片狀混合結構。Candal[58] 等人在研究銅相關化合物之析出時已提出過此一說法。

成分分析

Fig. 4-18 為此製程四種反應溫度所製得樣品之 XRD 繞射圖譜，經由 JCPDS Card 資料庫的比對，可知其產物皆為純相之 CuO，同樣經由 Scherrer equation 計算其 XRD 圖譜之半高寬，可得到樣品之晶粒尺寸。Table 4-2 為各樣品之 XRD 繞射峰半高寬與其相對應之晶粒尺寸列表，晶粒尺寸的計算使用 CuO(-111) 面之繞射峰做為基準。由 Table 4-2 可知，CuO 的晶粒尺寸以 25°C 之下反應的樣品最小，約為 9.94 nm，而溫度提高之後，其晶粒尺寸會隨之增大至 13 nm 左右，但並不會無止盡地增加下去，表示其反應已趨於穩定。

Table 4-2 : FWHM of XRD pattern and estimated particle size of CuO nano-structures.

	半高寬(°)	計算尺寸 (nm)
CuO at 25°C	0.84	9.94
CuO at 60°C	0.64	13.04
CuO at 80°C	0.64	13.04
CuO at 100°C	0.66	12.65

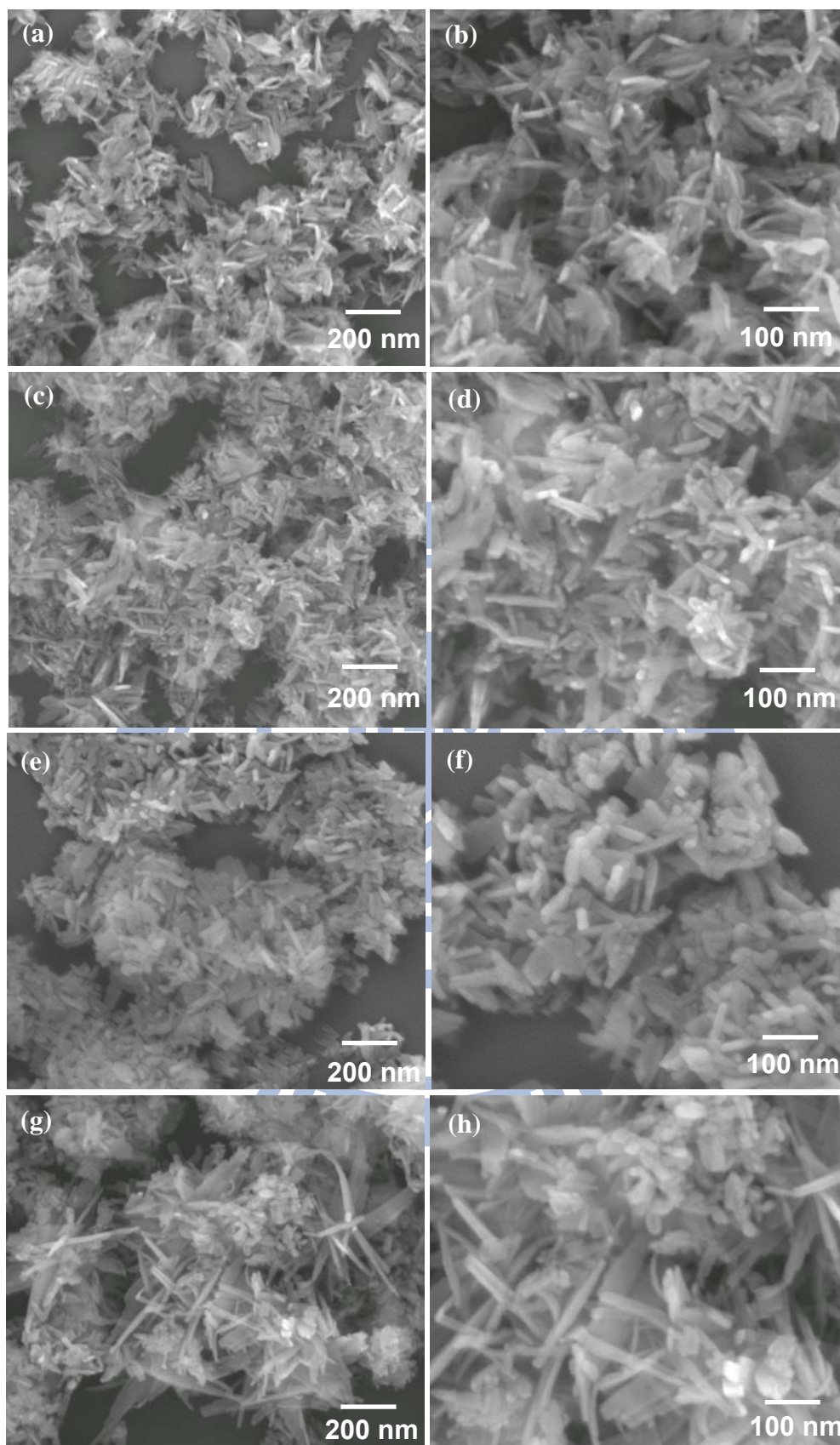


Fig. 4-16 : CuO nano-structures prepared from Cu_2O nano-particles at $\text{pH}=12$ at different temperatures, (a~b) 25°C , (c~d) 60°C , (e~f) 80°C , and (g~h) 100°C .

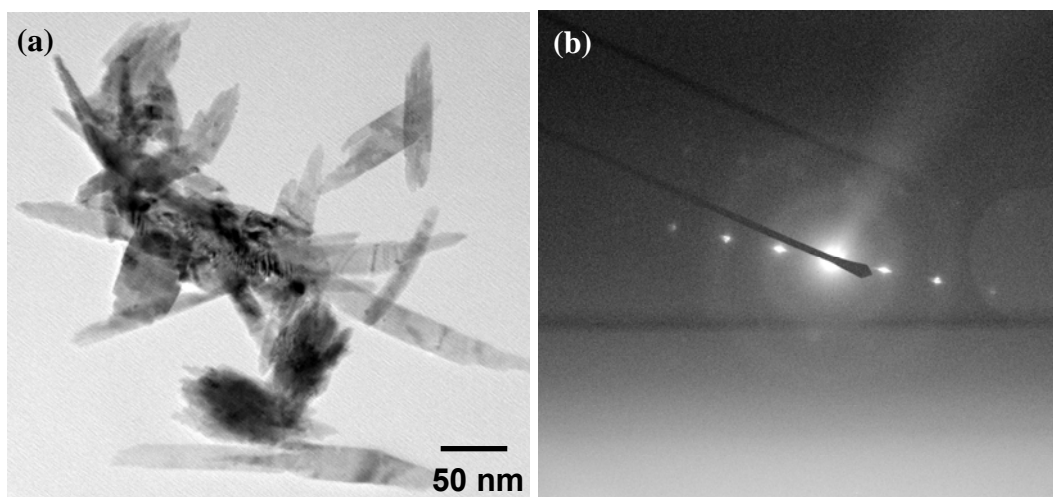


Fig. 4-17 : (a) TEM image and (b) corresponding ED image of CuO nano-structures prepared by Cu_2O nano-particles at pH=12 at 100°C .

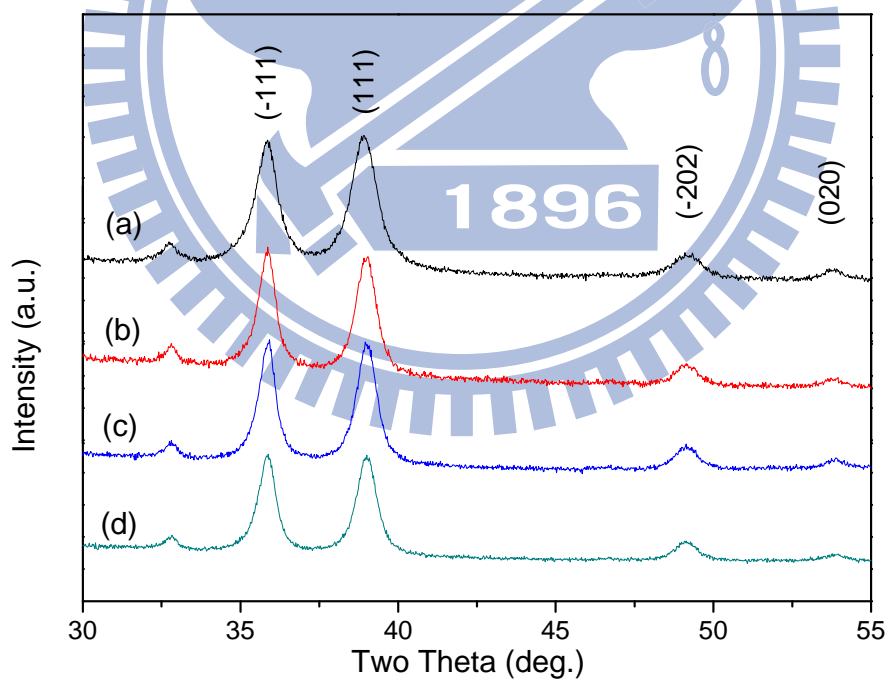
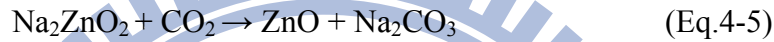
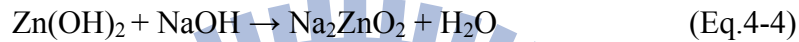
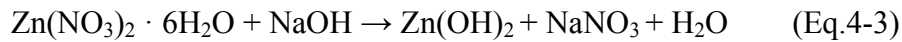


Fig. 4-18 : XRD pattern of CuO nano-structures prepared from Cu_2O nano-particles at pH=12 at different temperatures, (a) 25°C , (b) 60°C , (c) 80°C , and (d) 100°C .

4-3 ZnO

在許多製備 ZnO 奈米~次微米粒子的方法中，水溶液法為一種成本較低且操作簡便的方法，因其製程具有所需溫度不高(約 85~95°C)、可大量製造、可控制產物形貌等等優點，近年來受到相當大的重視[59]。本實驗使用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與 NaOH 做為前驅物，在 25 ml 水溶液中加熱至 95°C 並持溫 30 min，以合成 ZnO 奈米粒子。其反應方程式如 Eq.4-3~Eq.4-5 所示[60]：



實驗結果發現，隨著改變所加入之 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與 NaOH 之比例，實驗所得產物也會隨之改變，Table 4-3 為此實驗所使用之實驗參數：

	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaOH	pH value	Result
Sample a	0.015g	0.08g	12.9	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
Sample b	0.010g	0.0533g	12.7	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
Sample c	0.005g	0.0267g	12.4	ZnO
Sample d	0.015g	0.16g	13.2	--
Sample e	0.015g	0.04g	12.6	ZnO

Table 4-3 : Synthesis parameters of ZnO and $\text{Zn}(\text{OH})_2$ nano-structures.

以 sample a、b、c 為一組來看，其所含之 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與 NaOH 的比例是相同的，但是含量不同，因此其前驅物水溶液的 pH 值也不相同。由 Table 4-3 可知，sample a、b、c 分別會形成純相之 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 與 ZnO 之混合物與純相之 ZnO。若以 Sample a、d、e 為一組來看，則其 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之含量是相同的，但 NaOH 的含量不同，同樣也會造成其前驅物水溶液的 pH 值不同。Table 4-3 中，sample d 因所加入之 NaOH 過量而無法形成任何產物，sample e 則與 sample c 一

樣會形成 ZnO。由此可知，當前驅物溶液的 pH 值越高時，反應越容易趨向形成 Zn(OH)₂ (如 sample a)，而當前驅物溶液的 pH 值較低時，我們所預期之反應較容易發生，即反應較容易形成 ZnO(如 sample e)。因為 ZnO 為可溶於強酸強鹼之物質，我們可以合理推測過量的 NaOH 會導致所製備的 ZnO 溶解，因此，NaOH 的含量為本實驗相當重要的參數。

Fig. 4-19 為 Table 4-3 中 sample a、b、c 之 XRD 圖，經由 JCPDS Card 資料庫的比對，可知 sample a 為純相之 Zn(OH)₂，sample b 為 Zn(OH)₂ 與 ZnO 之混合產物，由 Fig. 4-19 之箭號標示處即可得知此樣品含有少量的 ZnO。Sample c 則為純相之 ZnO。

本實驗可由兩種反應途徑製得 ZnO，一為使用 sample e 之參數，直接於水溶液中合成 ZnO，二為使用 sample a 之參數，先形成 Zn(OH)₂ 後，再經過熱處理使其轉變為 ZnO。由於此兩種參數使用相同含量的 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 前驅物，因此我們只需要控制 NaOH 的使用量，即可控制所得的產物為 Zn(OH)₂ 或是 ZnO。

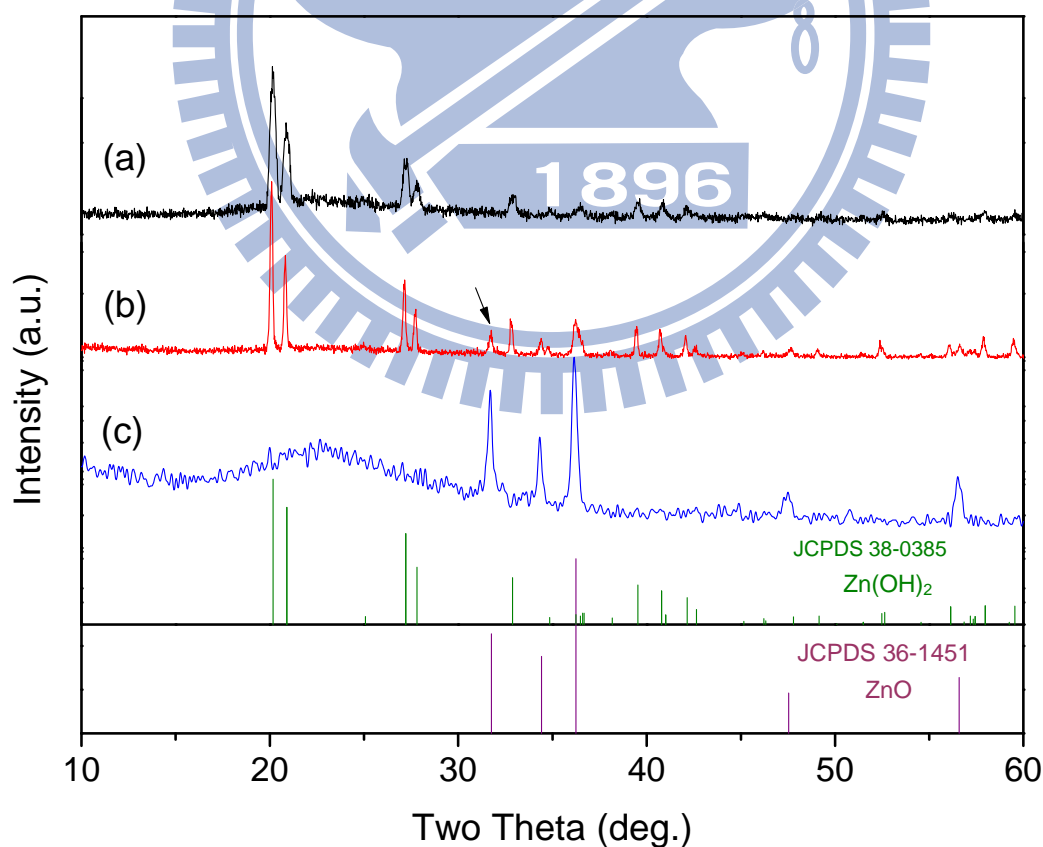


Fig. 4-19 : XRD pattern of Zn(OH)₂ and ZnO prepared from parameters listed in Table 4-3. (a)~(c) refer to sample a~c listed in Table 4-3.

4-3-1 八面體 ZnO

形貌觀察

利用 Table 4.3 中 sample a 之製程，可製得純相之 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 產物，Fig. 4-20 (a-b) 為此製程所製備之 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 之 SEM 圖。由 Fig. 4-20 (a-b) 可以發現，此樣品由許多不同形貌之 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 粒子所組成，整體來說短柱狀粒子的含量較多一些，其大小約為長 $1\ \mu\text{m}$ ，寬 $500\ \text{nm}$ ，高 $500\ \text{nm}$ 左右。為了得到 ZnO 產物，我們進一步將此 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 產物置於玻璃基板上加熱至 120°C ，持溫 1hr，透過熱處理方式可使 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 分解得到 ZnO 產物，其反應方程式如 Eq.4-6 [61] 所示：



Fig. 4-20 (c-d) 為此製程所製備之 ZnO 之 SEM 圖，由 Fig. 4-20 (c-d) 可以發現，在經過 1hr 的熱處理後， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 粒子之形貌有了很大的改變，由本來的不規則短柱狀轉變為非常具有規則之八面體結構，且樣品形貌十分均一，幾乎所有的樣品皆為八面體結構。尺寸也由本來的 $1\ \mu\text{m}$ 左右成長至 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 左右，由其 XRD 圖可以得知此樣品為純相之 ZnO，表示 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 粒子已完全轉變為 ZnO。

此八面體結構之邊長約為 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 左右，參考 ZnO 之相關文獻[62-64]，可推測其成長機制：在 ZnO 八面體的成長過程中，ZnO 會先形成由(0001)、(11-22)、(-2112)、(1-212)四組平面所組成的四面體結構，接著再由八個此四面體單元以(0001)面朝外的方式堆疊成八面體結構。形成較小的八面體晶體後，再經過晶體成長過程成長至我們所看到的大小，其成長機制圖如 Fig. 4-21 所示。ZnO 八面體結構之表面皆由三角型之平面所構成。其中一組三角型平面之方向標示於 Fig. 4-20(d) 中。

成分分析

Fig. 4-22 為此樣品之 XRD 繞射圖譜，由 XRD 圖譜經由 JCPDS Card 資料庫的比對，可知此樣品為純相之 ZnO，經由 Scherrer equation 計算其 XRD 圖譜之半高寬並換算為尺寸，其(101)面繞射峰之半高寬為 0.33° ，換算為尺寸則為 $25.34\ \text{nm}$ 。

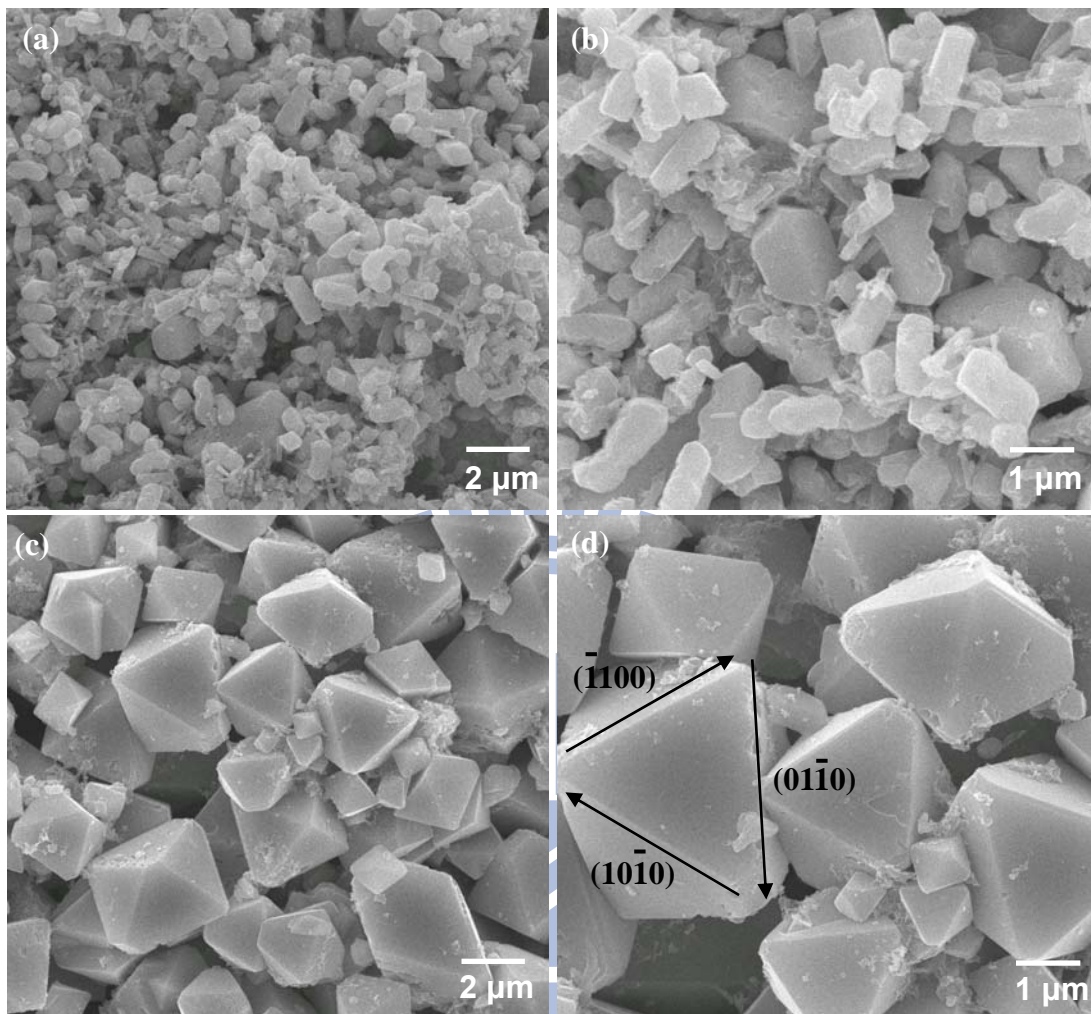


Fig. 4-20 : SEM images of (a and b) Zn(OH)_2 prepared from parameters listed in Table 4.3 a and following with high-temperature heat treatment to obtain ZnO particles (c and d).

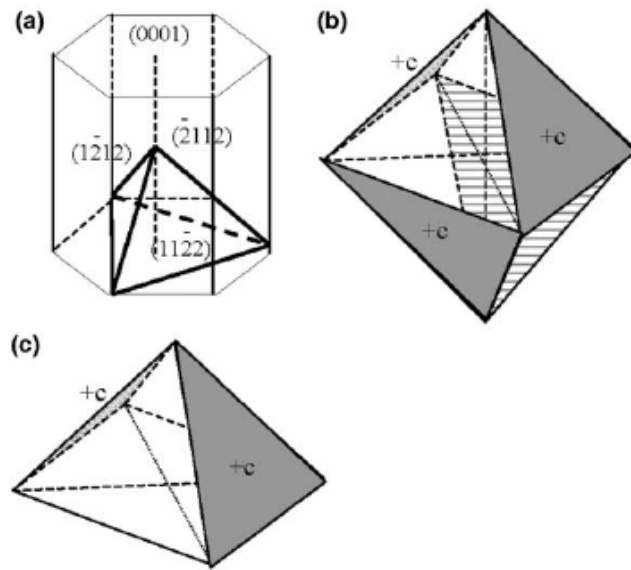


Fig. 4-21. The structural model for the formation of octahedron ZnO. (a) A pyramid crystal formed by three (11-22) and one (0001) facets. (b) A nucleus composed of eight twinned pyramid crystals with the (11-22) faces contacting with each other. (c) A half-octahedron model composed of four twinned pyramid crystals.

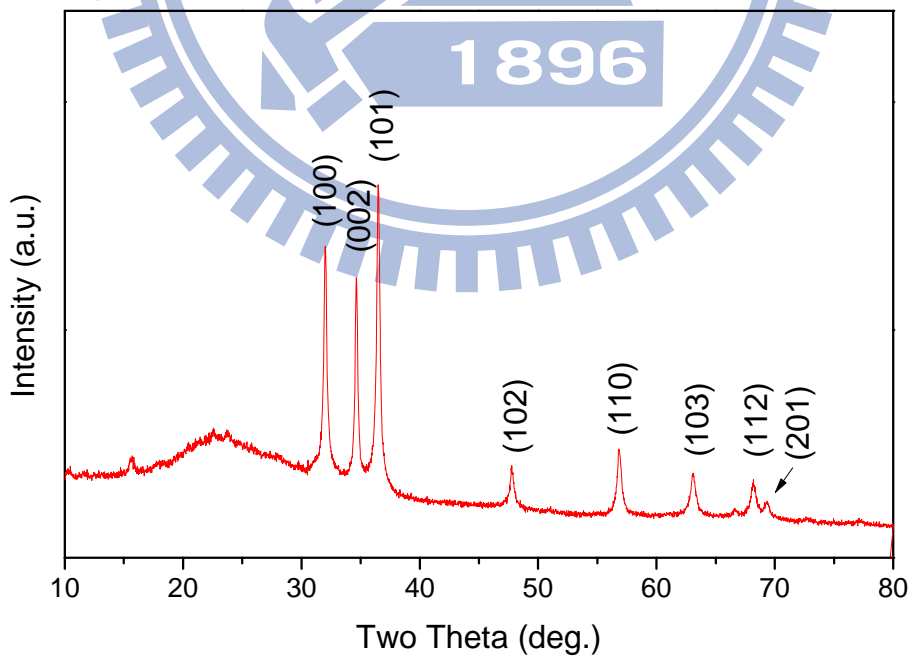


Fig. 4-22 : XRD pattern of ZnO octahedron particles prepared by heat treatment of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ particles.

4-3-2 花形 ZnO

形貌觀察

利用 Table 4-3 sample e 之製程，我們可以不經由熱處理 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 之過程，直接由水溶液中合成出 ZnO，Fig. 4-23 為此樣品之 SEM 圖。由 Fig. 4-23 可知其形貌為類似花形，大小約為 400 nm 左右，許多的 ZnO 粒子皆有六方輻射成長的情形，且並無特定方向成長較快的趨勢，而是以近乎等速朝向每一個方向生長，因此最後形成如 Fig. 4-23 所看到之花形 ZnO 粒子。其粒子大小與熱處理 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 所得之八面體 ZnO 相比小了許多，為其製程不同所造成的結果。

成分分析

Fig. 4-24 為此樣品之 XRD 繞射圖譜，由其 XRD 圖譜經由 JCPDS Card 資料庫的比對，可知此樣品為純相之 ZnO，經由 Scherrer equation 計算其 XRD 圖譜之半高寬並換算為尺寸，其(101)面繞射峰之半高寬為 0.42° ，換算為尺寸則為 19.91 nm。與熱處理 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 所得之八面體 ZnO 相比，此樣品的晶粒尺寸是比較小的，與在兩者 SEM 圖下所看到的趨勢相符合。

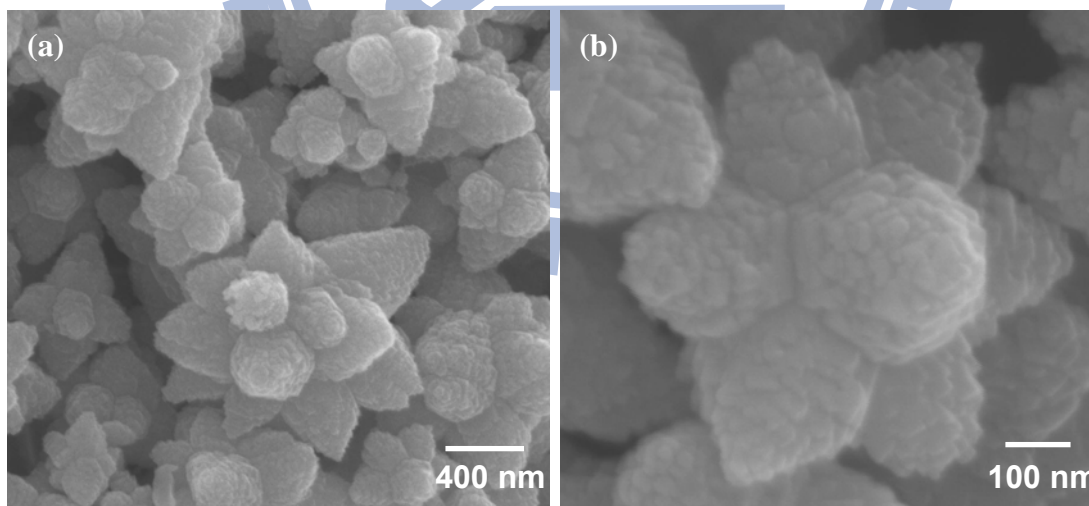


Fig. 4-23 : SEM images of ZnO particles prepared by parameters listed in Table 4-3 e.

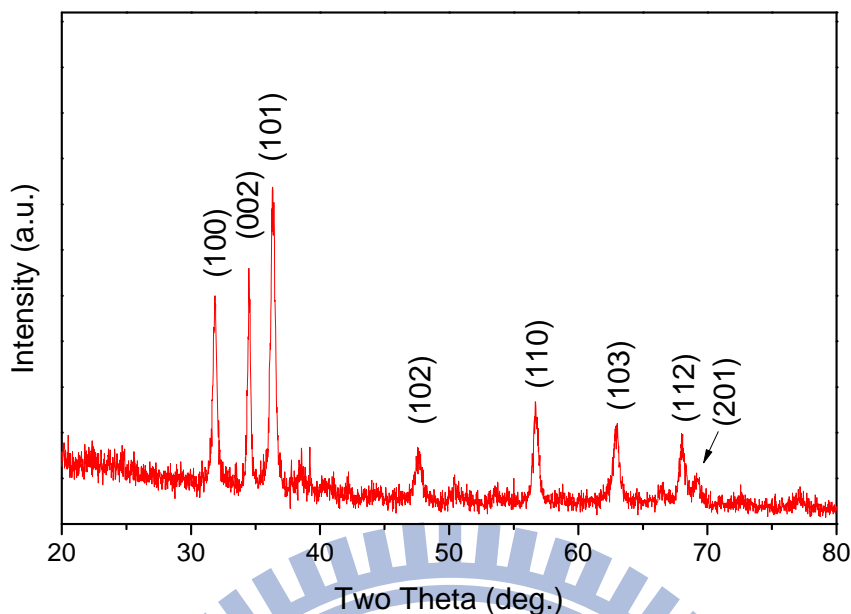


Fig. 4-24 : XRD pattern of ZnO particles prepared by parameters listed in Table 4-3 e.

4-4 CuO/ZnO

為了改善純相 CuO 與純相 ZnO 的光催化效能，結合兩材料形成 CuO/ZnO 複合材料是一個可行的方法，CuO 為 p 型半導體而 ZnO 為 n 型半導體，再加上其能帶位置的互相配合，理論上兩者的結合可以有效提升光激發電子電洞的分離時間，進而提升整體的光催化效果。

為了使所製備之 ZnO 與 CuO 能有較好的結合程度，本實驗結合兩者的製程，進行 CuO/ZnO 複合材料的製備，首先利用前述之 Cu_2O 奈米粒子製程製備出 Cu_2O 奈米粒子，接著在 ZnO 的製備過程中加入 Cu_2O 奈米粒子，使兩材料混合並同時進行反應，最後，依照製程參數的不同可以得到不同形貌之 CuO/ZnO 複合材料，其在光催化性質上的表現也不相同。

4-4-1 線形 CuO/柱狀 ZnO

形貌觀察

使用 Table 4-3, sample a 之製程製備 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 時，若在配製好其前驅物溶液後，加入預先製備之 Cu_2O 奈米粒子 3.7 mg，再進行加熱的動作，則 Cu_2O 奈米粒子會

因為在鹼性環境中受到加熱而形成線形之 CuO，之後再將所得之產物同樣置於玻璃基板上，加熱至 120°C 持溫 1hr，即可得到 CuO/ZnO 之複合材料。此處所加入之 Cu₂O 奈米粒子與 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 之重量比為 1：4.1，經過計算，若此反應之前驅物完全反應形成 CuO 與 ZnO，則所形成之 CuO 與 ZnO 之重量比恰好為 1：1。

Fig. 4-25 為此樣品之 SEM 圖。由 Fig. 4-25 可發現，此樣品明顯分為兩種不同的結構，其一為寬度約 80 nm，長度約 300 nm 之六角柱結構，根據 ZnO 之晶體結構推測，此六角柱材料應為 ZnO。另一種材料之形貌為寬度約 10 nm，長約 100 nm 之線形材料，根據前述製備線形 CuO 之經驗，此結構之形貌與我們所製備的線形 CuO 非常相似，因此推測此線形材料即為 CuO。此樣品之成分可由其 XRD 圖譜的分析而得到。

經由上述製程所製得之 ZnO 並沒有形成八面體結構，而是形成六角形之柱狀結構，而 CuO 也多半沒有互相連結而形成片狀結構，其原因可能是在其生長過程之中，ZnO 與 CuO 彼此互相干擾，使同材料之間不易連結，因此無法順利組合形成 ZnO 八面體或是 CuO 片狀結構，最後便各自成長為一維的柱狀與線形結構。

由 Fig. 4-25 可以看到，CuO 與 ZnO 之間有許多相互連結的地方，在 ZnO 六角柱的底部，也可以發現線形 CuO 有圍著它生長的情形，因此，兩材料經過此製程的混合合成後，其連結程度應會比直接混合兩材料來的好，有利於光催化效果的提昇。

成分分析

Fig. 4-26 為此樣品之 XRD 繞射圖譜，由 XRD 圖譜經由 JCPDS Card 資料庫的比對，可知此樣品為 ZnO 與 CuO 之混合物，其中 ZnO 與 CuO 繞射峰之半高寬分別為 0.25°與 0.86°，經由 Scherrer equation 的計算，可得到其晶粒尺寸分別為 33.4 nm 與 9.71 nm。因 ZnO(101)面與 CuO(-111)面之繞射峰有重疊的現象，因此此處使用 ZnO(100)面與 CuO(111)面來當做計算的標準。

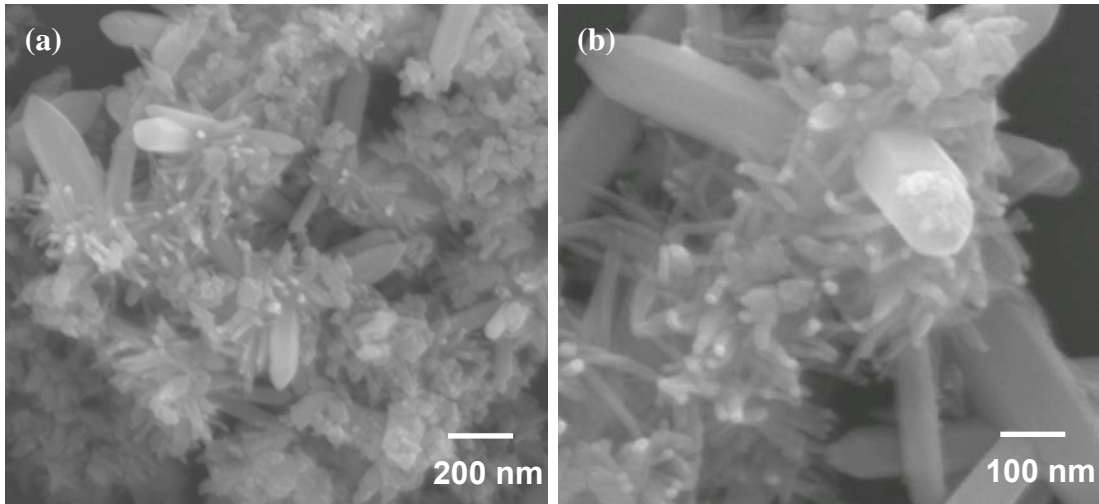


Fig. 4-25 : SEM images of CuO/ZnO composites prepared by heat treatment of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Zn}(\text{OH})_2$.

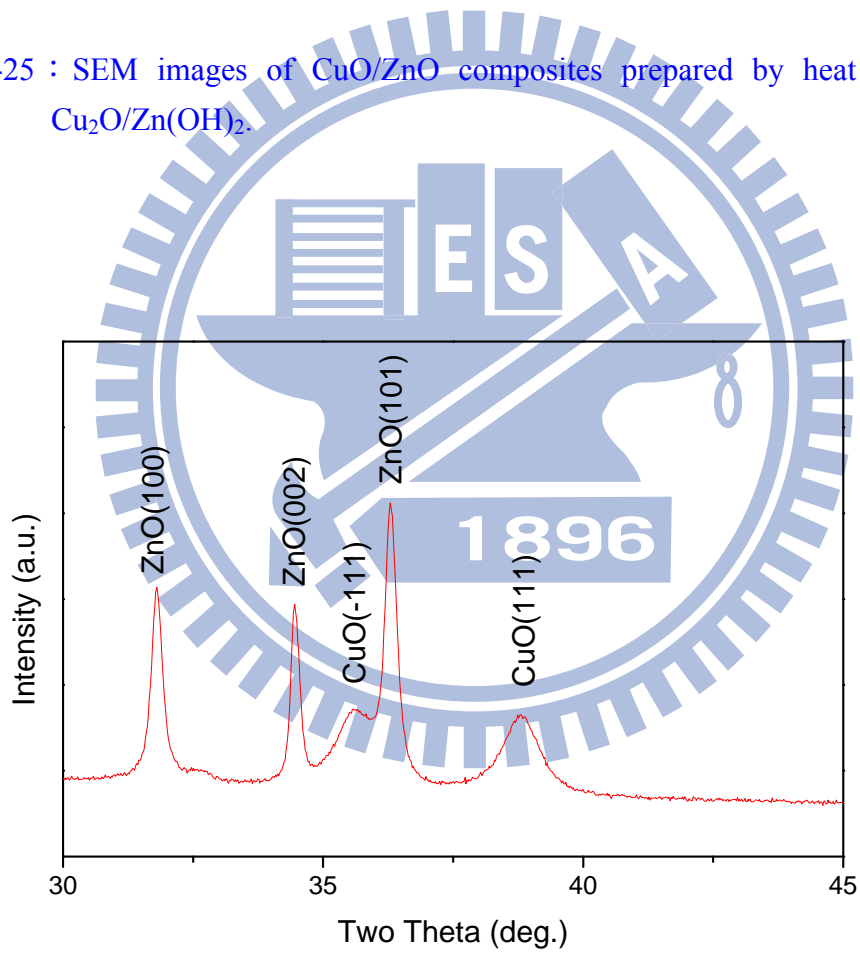


Fig. 4-26 : XRD pattern of CuO/ZnO composites prepared by heat treatment of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ composites.

4-4-2 線形 CuO/花形 ZnO

形貌觀察

當使用 Table 4-3 sample e 之製程製備花形 ZnO，但在配製好其前驅物溶液後，加入預先製備之 Cu_2O 奈米粒子 3.7 mg，再進行加熱的動作，則最後會得到花形 ZnO 與線形 CuO 之混合產物，此處所加入之 Cu_2O 奈米粒子與 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之重量比為 1:4.1，經過計算，若此反應之前驅物完全反應形成 CuO 與 ZnO，則所形成之 CuO 與 ZnO 之重量比恰好為 1:1。

Fig. 4-27 為此樣品之 SEM 圖。由 Fig. 4-27 可以看到，所製備之 ZnO 形貌為類似花形，大小約為 300 nm~400 nm 左右，與直接製備之花形 ZnO 相比，其形貌與大小皆非常相近。CuO 的部份則一樣為線形結構，寬度約 15 nm 左右，長度約 200 nm 左右。

成分分析

Fig. 4-28 為此樣品之 XRD 繞射圖譜，由 XRD 圖譜經由 JCPDS Card 資料庫的比對，可知此樣品為 ZnO 與 CuO 之混合物，其中 ZnO 與 CuO 繞射峰之半高寬分別為 0.41° 與 0.83° ，經由 Scherrer equation 的計算，可得到其晶粒尺寸分別為 20.14 nm 與 10.15 nm。同樣的，因為 ZnO(101)面與 CuO(-111)面之繞射峰有重疊的現象，因此此處使用 ZnO(100)面與 CuO(111)面來當做計算的標準。兩者的晶粒大小與單獨製備時所計算的結果皆非常接近，代表此製程可以順利地同時製備此兩種材料，且其形貌與尺寸皆不會與單獨製備其中一種材料時相差太多。

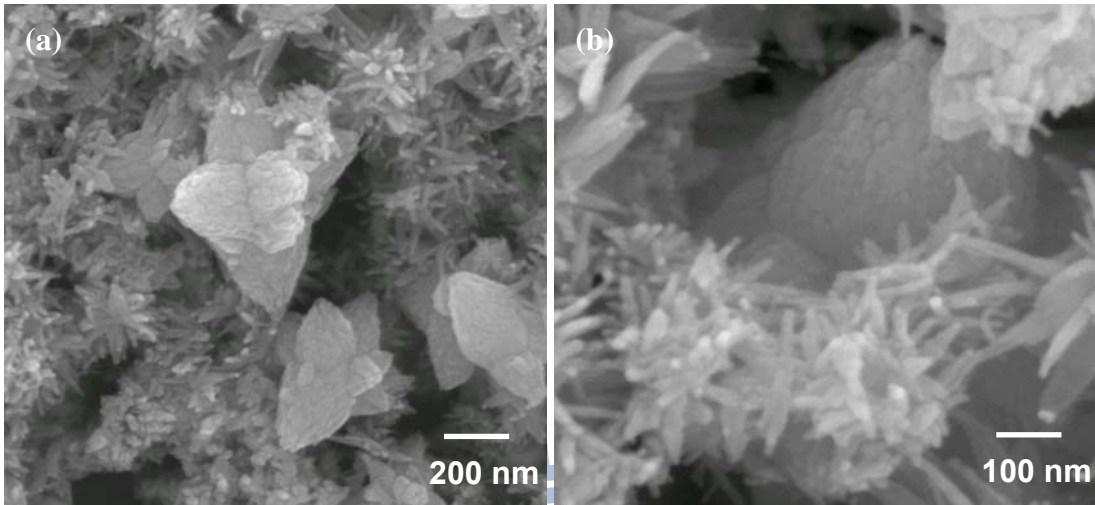


Fig. 4-27 : SEM images of CuO/ZnO composites prepared form solution without further heat treatment.

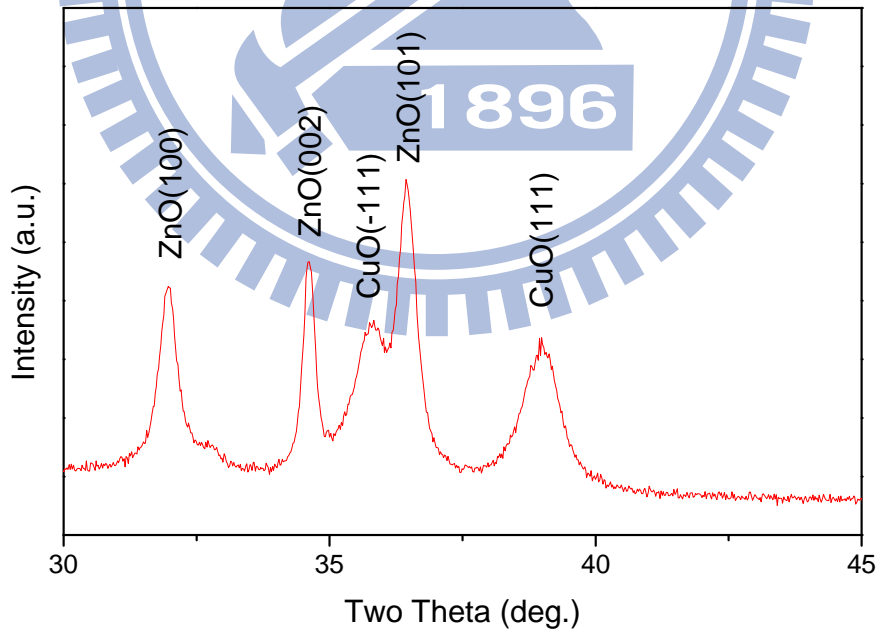


Fig. 4-28 : XRD pattern of CuO/ZnO composites prepared form solution without further heat treatment.

4-5 光催化測試

本實驗利用 Rh-B 的降解速率來評估 ZnO/CuO 複合材料之光催化效能，實驗使用 10mg 之觸媒材料，分散於 20ml 的水中，Rh-B 之濃度為 10^{-5} M。在加入 Rh-B 染料之後，先將溶液置於黑暗中攪拌 30 min，使 Rh-B 與觸媒材料表面達到吸附脫附平衡，之後再以全波段氙燈做為光源，進行光催化測試。

本實驗用於進行光催化測試之 CuO/ZnO 材料共有以下六種：

- (a) 純相 CuO
- (b) 純相 ZnO (八面體)
- (c) 純相 ZnO (花形)
- (d) ZnO/CuO (ZnO 為柱狀結構)
- (e) ZnO/CuO (ZnO 為花形)
- (f) ZnO/CuO 直接混合材料 (ZnO 為花形)

Fig. 4-29 為上述六種樣品中 Rh-B 之 UV 吸收光譜隨時間之變化，由 Rh-B 吸收光譜的強度變化，可以看出各種光觸媒降解 Rh-B 之效率。由 Fig. 4-29 可知，降解速率由大至小分別為(d)>(c)>(b)>(e)>(f)>(a)。Fig. 4-30 為時間與 Rh-B 降解百分比關係圖，由 Fig. 4-30 更可以明顯看出各種觸媒之降解效率。

由 Fig. 4-30 (a)可知，純相之 CuO 對 Rh-B 而言幾乎沒有光催化效果，可能是因為其能隙過小，且其能帶位置位於 H^+ 之還原電位與 OH^- 之氧化電位之間，因此其所產生的電子/電洞無法使自由基生成，而造成光催化效果較差。

Fig. 4-30 (b~c)為純相 ZnO 之降解情形，不同形貌之 ZnO 其光催化效能也不同，由 Fig. 4-30 (b~c)可知，花形 ZnO 與八面體之 ZnO 相比有較好的降解效能，其降解速率約為 1:0.85，可能是因為花形之 ZnO 有較大的表面積所致，由其 SEM 圖可發現，花形 ZnO 的尺寸大約為 300~500 nm，而八面體 ZnO 則約為 2 μ m 左右，兩者的體積差了約 5 倍左右，另外，在花形 ZnO 的表面上，可看到許多凹凸不平之處，而八面體 ZnO 的表面則是較為光滑的，表面形貌的差異可能又使兩者表面積的差距更大。

因為光催化反應一般必須在觸媒的表面進行，因此其效能與觸媒之表面積有很大的關係，表面積之差異可能是此兩種 ZnO 光催化效能差異的最主要原因。

Fig. 4-30(d)為線形 CuO/柱狀 ZnO 複合材料之光催化降解情形，雖然使用製備八面體 ZnO 之製程來製備此樣品，但在加入 Cu₂O 奈米粒子後，ZnO 卻成長為柱狀材料，因此此處無法與純相之八面體 ZnO 做比較。但此樣品在反應 2hr 後，可將 Rh-B 染料降解至僅剩 1.3%，為所有樣品中光催化效能最好的，因此，可推測 CuO 的加入的確對 ZnO 之光催化效能有很大的幫助，特別是由此樣品的 SEM 圖 (Fig. 4-25)可以看到，柱狀 ZnO 與線形 CuO 之間有許多相互交錯連結之處，其 CuO 與 ZnO 材料之間的結合程度是所有樣品中最好的，更可以使 CuO/ZnO 複合材料的電子電洞分離功能得以發揮。

Fig. 4-30 (e~f)為線形 CuO/花形 ZnO 複合材料之光催化降解情形，其中，Fig.4-30 (e)為利用 ZnO 前驅物與 Cu₂O 奈米粒子同時反應所製備之線形 CuO/花形 ZnO 複合材料，而 Fig. 4-30 (f)則為直接混合單獨製備之兩材料。

由 Fig.4-30 (f)可以發現，若直接混合花形 ZnO 與線形 CuO 材料，其光催化效果約只有純相花形 ZnO 的 55%左右，因為每次光催化測試所使用的觸媒含量皆相同，因此可以得知此樣品所加入之線形 CuO 幾乎完全沒有效果，其光催化效果主要來自於其所含的花形 ZnO。造成此結果的原因可能是因為兩材料的鍵結過於微弱，導致線形 CuO 沒有發揮它分離電子電洞的功能。

但由 Fig.4-30 (e)可以發現，由前述製程所合成之花形 ZnO/線形 CuO 複合材料，其光催化效果比直接混合兩材料之樣品好了不少，其光催化效能介於直接混合兩材料之樣品與純相花形 ZnO 之間，約為純相花形 ZnO 的 80%，代表經由反應製備此複合材料的確可以增加其光催化效能，其原因可能是兩材料在製備的過程中，會有一定程度的鍵結產生，而使複合材料分離電子電洞的功能得以發揮。但其效能的提昇幅度並不大，並沒有超越純相花形 ZnO 的效能，由此樣品之 SEM 圖 (Fig. 4-27)來看，雖然許多地方可以看到 CuO 與 ZnO 相連接之處，但整體來說 CuO 與 ZnO 仍然是偏向分離的，其連結情況並不如線形 CuO/柱狀 ZnO 複合材料，因

此其效能的提昇有限。

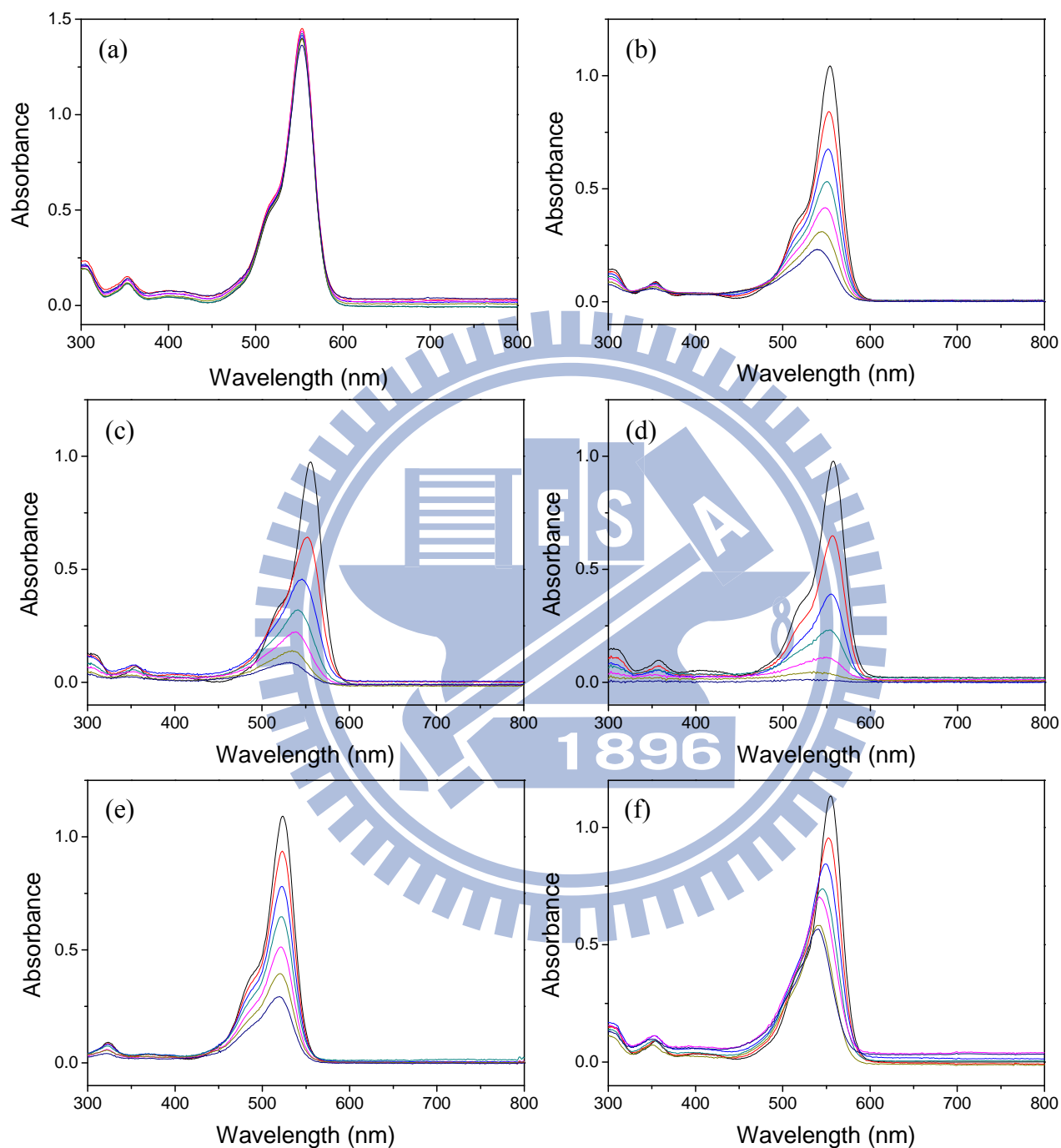


Fig. 4-29 : UV-vis spectrum showing Rh-B's degradation with different kinds of CuO/ZnO photocatalysts. (a) CuO, (b) Octahedron ZnO, (c) flower-like ZnO, (d) CuO rod/ZnO rod, (e) CuO rod/flower-like ZnO, and (f) CuO rod/flower-like ZnO (mixed).

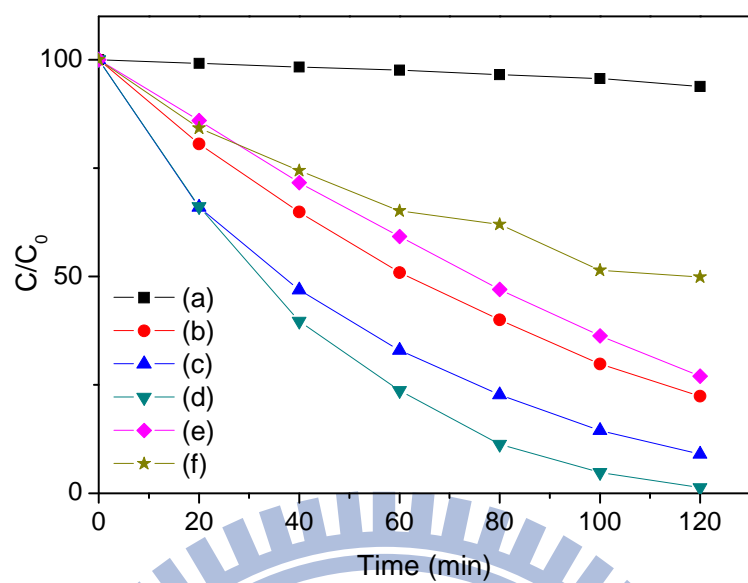
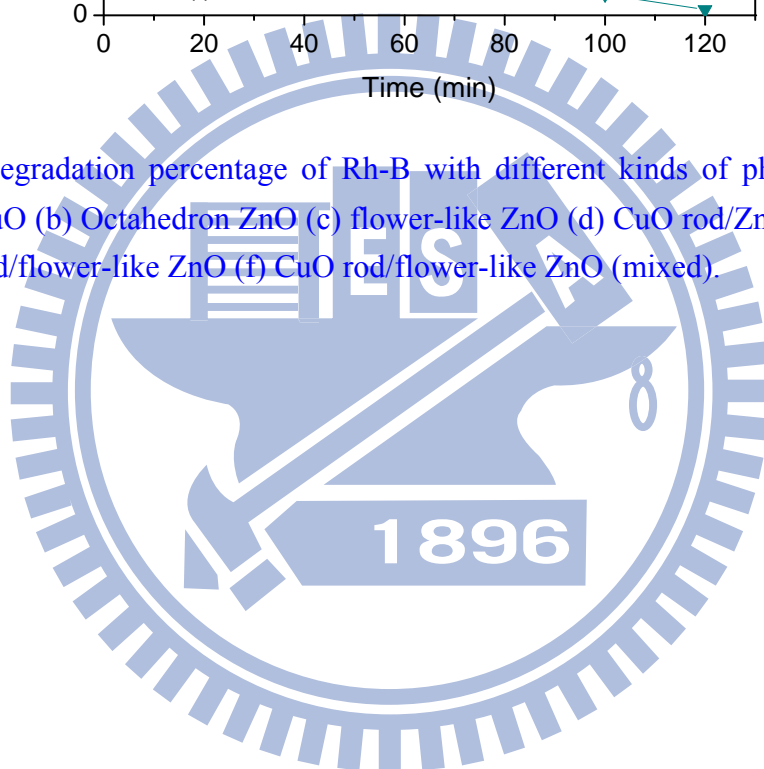


Fig. 4-30 : Degradation percentage of Rh-B with different kinds of photocatalyst.(a) CuO (b) Octahedron ZnO (c) flower-like ZnO (d) CuO rod/ZnO rod (e) CuO rod/flower-like ZnO (f) CuO rod/flower-like ZnO (mixed).



第五章 結論

1. 球形 Cu_2O 奈米粒子可由化學還原法所製備之球形 Cu 奈米粒子於水中自然氧化而製得，其尺寸約為 5 nm 左右，且尺寸分佈十分狹窄，證明了利用 CTAB 的確可以有效地控制 Cu_2O 奈米粒子的尺寸大小以及尺寸分佈。
2. 經由溶液 pH 值與反應溫度的調控，可在水溶液中使零維 Cu_2O 奈米粒子轉變成為各式一維、二維之 CuO 奈米結構，包含鹿角狀、線形與片狀等等形貌。利用此法製備 CuO 奈米結構，兼具了 Cu 基板法可製備線形材料，以及 Cu_2O 奈米粒子熱處理法具有良好分散性的優點，且製程溫度也比傳統的處理方法低(小於 100°C)。
3. 藉由調控前驅物的濃度與比例，可製備出不同形貌之 n-type ZnO 材料，包含了一維單晶柱、八面體結構以及三維花形結構，在純相 ZnO 材料中，以三維花形 ZnO 材料之光催化效果為最好。
4. 利用懸浮零維 Cu_2O 奈米粒子作為基材，使 ZnO 奈米結構直接成長於其上，可合成出 CuO/ZnO 之 p-n 異質界面結構，透過 ZnO 與 CuO 的結合，可延長其受光激發電子與電洞的分離時間，使其光催化效果較單純混合 ZnO 與 CuO 奈米結構為佳，以線形 CuO/花形 ZnO 複合材料為例，當使用 Rhodamine B (Rh-B)作為染料時，其光催化效能可比直接混合兩材料提昇 45%左右。
5. 在本實驗所製備之 CuO/ZnO 異質界面奈米結構中，以線形 CuO/柱狀 ZnO 複合材料的光催化效果為最佳。

參考文獻

- [1] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemannt, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [2] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Nano Lett.* 3 (2003) 955.
- [3] C. Lu, L. Qi, J. Yang, D. Zhang, N. Wu, J. Ma, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17825.
- [4] C. L. Carnes, J. Stipp, K. J. Klabunde, *Langmuir* 18 (2002) 1352.
- [5] A. Galembeck, O. L. Alves, *Synth. Met.* 102 (1999) 1238.
- [6] M. A. Brookshier, C. C. Chusuei, D. W. Goodman, *Langmuir* 15 (1999) 2043.
- [7] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1996) 7401.
- [8] S. C. Ray, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 68 (2001) 307.
- [9] M. Schurr, M. Seidl, A. Brugger, H. Voit, *Thin Solid Films* 342 (1999) 266.
- [10] T. You, O. Niwa, M. Tomita, H. Ando, M. Suzuki, S. Hirono, *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 468.
- [11] U.D. Lanke, M. Vedawyas, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 155 (1999) 97.
- [12] A. Chowdhuri, V. Gupta, K. Sreenivas, R. Kumar, S. Mozumdar, P. K. Patanjali, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1180.
- [13] T. Maruyama, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 56 (1998) 85.
- [14] X. P. Gao, J. L. Bao, G. L. Pan, H. Y. Zhu, P. X. Huang, F. Wu, D. Y. Song, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5547.
- [15] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 285.
- [16] C. T. Hsieh, J. M. Chen, H. H. Lin, H. C. Shih, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3383.
- [17] J. Chen, S. Deng, N. Xu, W. Zhang, X. Wen, S. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 746.
- [18] J. B. Reitz, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11467.

- [19] J. A. Switzer, H. M. Kothari, P. Poizot, S. Nakanishi, E. W. Bohannon, *Nature* 425 (2003) 490.
- [20] H. H. Voge, C. R. Adams, *Adv. Catal.* 17 (1967) 151.
- [21] T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* (1991) 575.
- [22] V. Lantto, P. Romppainen, T. S. Rantala, S. Leppavuori, *Sens. Actuators B* 4 (1991) 451.
- [23] L. Jianping, W. Yue, G. Xiaoguang, M. Quing, W. Li, H. Jinghong, *Sens. Actuators B* 65 (2000) 111.
- [24] R. B. Vasiliev, M. N. Rumyantseva, S. E. Podguzova, A. S. Ryzhikov, L. I. Ryabova, A. M. Gaskov, *Mater. Sci. Eng. B* 57 (1999) 241.
- [25] D. J. Yoo, J. Tamaki, S. J. Park, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Appl. Phys.* 34 (1995) 455.
- [26] A. Chowdhuri, V. Gupta, K. Sreenivas, R. Kumar, S. Mozumdar, P. K. Patanjali, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1180.
- [27] I. K. Suh, H. Ohta, Y. Waseda, *Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Series A6: Physica* 233 (1967) 1.
- [28] M. L. Foo, Q. Huang, J. W. Lynn, W. L. Lee, T. Klimczuk, I. S. Hagemann, N. P. Ong, R. J. Cava, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 563.
- [29] A. Stergiou, I. Kerasiotis, C. Stergiou, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9 (2007) 1772.
- [30] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, Y. Wang, *Journal of Alloys Compd.* 476 (2009) 306.
- [31] L. S. Zhang, K. H. Wong, D. Q. Zhang, C. Hu, J. C. Yu, C. Y. Chan, P. K. Wong, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 7883.
- [32] 賴宏仁，工研院，Unique Properties of Nanomaterials 奈米材料的特殊性質(I).
- [33] F. Chen, J. Zhao, H. Hidaka, *International Journal of Photoenergy* 5 (2003) 209.

- [34] A. Mintaz, J. P. Y. Kao, R. Y. Tsieng, *J. Biol. Chem.* 264 (1989) 8171.
- [35] P. Wilhelm, D. Stephan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 185 (2007) 19.
- [36] K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, Y. Ju, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10024.
- [37] J. Zhao, T. Wu, K. Wu, K. Okikawa, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2394.
- [38] G. Liu, T. Wu, J. Zhao, H. Hidaka, and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2081.
- [39] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4862.
- [40] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669.
- [41] K. Wang, J. Zhang, L. Lou, S. Yang, Y. Chen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 165 (2004) 201.
- [42] G. Liu, L. Wang, C. Sun, X. Yan, X. Wang, Z. Chen, Sean C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1266.
- [43] J. H. Luo, P. A. Maggard, *Adv. Mater.* 18 (2006) 514.
- [44] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature* 440 (2006) 295.
- [45] D. F. Wang, Z. G. Zou, J. H. Ye, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3255.
- [46] J.P. Yasomanee, J. Bandara, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 348.
- [47] H. L. Xia, H. S. Zhuang, T. Zhang, D. C. Xiao, *Journal of Environmental Sciences* 19 (2007) 1141.
- [48] M. Long, W. Cai, J. Cai, B. Zhou, X. Chai, Y. Wu, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20211.
- [49] H. Xu, W. Wang, W. Zhu, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13829.
- [50] L. Xu, L. P. Jiang, J. J. Zhu, *Nanotechnology* 20 (2009) 045605.
- [51] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8410.
- [52] P. Wang, B. B. Huang, X. Y. Qin, X. Y. Zhang, Y. Dai, J. Y. Wei, M. H. Whangbo,

Angew. Chem., Int. Ed. 47 (2008) 7931.

[53] R. Jin, Y. C. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatzand, J. G. Zheng, *Science* 294 (2001) 1901.

[54] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1676.

[55] Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7632.

[56] X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, *Nano Lett.* 2 (2002) 1333.

[57] S. H. Lee, Y. S. Her, E. Matijevic', *J. Colloid Interface Sci.* 186 (1997) 193.

[58] R. J. Candal, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 657.

[59] M. Bitenc, G. Drazic, Z. C. Orel, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 830.

[60] K. K. Haldar, T. Sen, A. Patra, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11650.

[61] S. K. Park, J. H. Park, K. Y. Ko, S. Yoon, K. S. Chu, W. Kim, Y. R. Do, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 3615.

[62] C. S. Lao, P. X. Gao, R. S. Yang, Y. Zhang, Y. Dai, Z. L. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 417 (2006) 358.

[63] Y. Dai, Y. Zhang, Z. L. Wang, *Solid State Commun.* 126 (2003) 629.

[64] C. X. Xu, X. W. Sun, *J. Crystal Growth* 277 (2005) 330.

[65] A. Guinier *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies* (Dover: New York) (1994).

[66] B. D. Hall, M. Flüeli, R. Monot and J. P. Borel, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 3906.

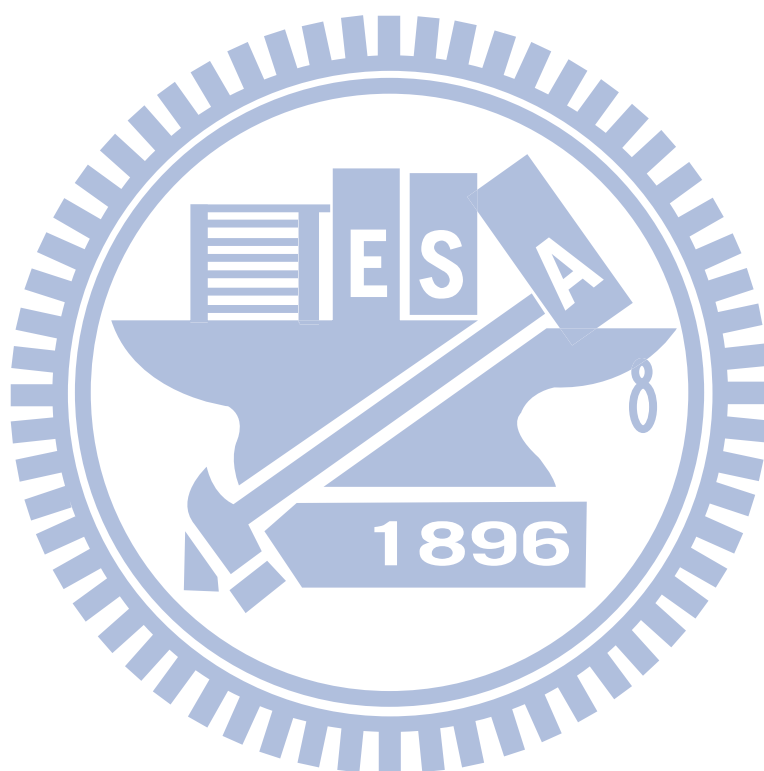
[67] N. Pinna, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 130 (2005) 29.

[68] M. J. Yacamán, K. Heinenann, C. Y. Yang, H. Poppa, *J. Cryst. Growth* 47 (1979) 187.

[69] C. H. Chen, T. Yamaguchi, K. I. Sugawara, K. Koga, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 20669.

[70] L. D. Marks, *Surf. Sci.* 150 (1985) 302.

- [71] J. A. Ascencio, M. Pérez, M. José-Yacamán, *Surf. Sci.* 447 (2000) 73.
- [72] J. A. Ascencio, C. Gutiérrez-Wing, M. E. Espinosa, M. Marín, S. Tehuacanero, C. Zorrilla, M. José-Yacamán, *Surf. Sci.* 396 (1998) 349.
- [73] P. A. Buffat, *Mat. Chem. Phys.* 81 (2003) 368.



附錄一 理論 XRD 模擬計算

一. 前言

X 光繞射分析對於具有結晶性之物質的鑑定非常有用，每種結晶材料皆有其特殊的晶面間距，而 X-ray 只有在滿足布拉格繞射定律(Bragg Law)且繞射光強度經過材料的結構因子(Structure factor)計算後不為零時，才會因產生建設性干涉而在 X 光繞射圖譜上顯示出特定的峰值。得到分析圖譜後，藉由 JCPDS card 資料庫的比對，可得知未知材料的成分，經由 Scherrer equation 計算圖譜峰值的半高寬，可得知該材料之晶粒尺寸，經由 XRD 圖譜峰值位置偏移量的計算，則可以得知合金材料之相比例、氧化物之氧空缺比例等等性質。對於有特殊生長方向的材料，我們也常用 XRD 繞射圖譜來判斷其特殊生長方向。

但唯獨材料的形貌，一般較無法經由 XRD 圖譜的資訊獲得，因此，若藉由 XRD 圖譜得到關於材料形貌的相關資訊，則必須藉助理論 XRD 圖譜的模擬計算，透過理論計算與實驗數據的分析比對，可使我們由 XRD 圖譜得到材料形貌的相關資訊，為相當簡便的分析方法。

利用 Debye Scattering Equation [65]，可對任意結構、形貌的奈米粒子進行理論模擬計算，得到其 XRD 繞射圖譜，由於此方法計算所得之圖譜只與奈米粒子的成份與原子在空間中的分佈位置有關，因此，Debye Scattering Equation 經常用於氣體分子、液體分子、非晶物質與結晶物質之 XRD 繞射圖譜模擬計算。Debye Scattering Equation 如 Eq. A-1 所示。

對於尺寸非常小的奈米粒子($\ll 10$ nm)，形貌上的不同對其 XRD 繞射圖譜有較大的影響，分析其實驗數據並與模擬所得結果互相比對，可得到奈米粒子的尺寸與形貌等資訊，通常與其在 TEM 下所觀察到的結果是非常相符的 [66-67]。然而，對於尺寸較大的奈米粒子(> 10 nm)，其 XRD 特徵峰的半高寬開始變窄，因此特徵峰之間有較明顯的分離趨勢，不再有互相重疊的情形發生，在此情況下，就算奈米粒子的形貌有非常大的不同，其 XRD 圖譜的差異也不大，我們就難以利用 XRD

$$I_{eu} = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin kr_{mn}}{kr_{mn}} \quad \text{where} \quad k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{Eq. A-1})$$

其中， f_m ：m 原子之 atomic scattering factor

r_{mn} ：m 原子與 n 原子之距離

I_{eu} ：m 原子與 n 原子所產生之繞射強度

θ ：布拉格繞射角(degree)

λ ：X-ray 波長(Å)

繞射圖譜來鑑定材料的形貌。除此之外，對於許多由特定小單元經由旋轉排列而組成的特殊形貌，如八面體(Octahedron)、十面體(Decahedron)、二十面體(Icosahedron)等等，其特殊形貌皆由相似的四面體(Tetrahedron)小單元所組成，其內部原子的排列與 FCC 結構一樣為最密堆積[68]，這些形貌的樣品其 XRD 繞射峰的出現規則受到與 FCC 結構相同的結構因子所規範，因此，儘管這些樣品在形貌上有很大的差異，其 XRD 圖譜卻是非常接近的，更加深了形貌辨識上的困難。

因此，本實驗發展了一套分析方法用於辨別常見的十面體、二十面體與兩種 FCC(方形、球形)結構的奈米粒子，對於常見的較大尺寸(約 10 nm)奈米粒子也能夠適用，在奈米粒子的形貌鑑定上是非常有用的。

二. XRD 模擬流程

本論文之 XRD 模擬計算步驟如下：首先，取得欲分析材料之單位晶胞資訊，並將其輸入於本實驗室自行開發之計算程式，Fig. A-1 為此程式之操作介面圖。由此計算程式，可依輸入參數的不同，模擬出各種不同形貌、成分組成與尺寸大小的奈米粒子，並同時計算出奈米粒子中各個原子在空間中的座標位置，用以計算其理論 XRD 圖譜，其操作步驟如下：

- (1) 選擇欲計算之材料之晶體結構，如 BCC、FCC、Tetrahedron.....。
- (2) 輸入材料之晶格常數或原子間的最接近距離，視所計算之結構種類而定，

如計算 FCC 結構需輸入其晶格常數，而計算正四面體時，因正四面體沒有特定的單位晶胞，因此需輸入其原子間的最接近距離。

- (3) 輸入單位晶胞的延伸層數，層數越多則計算所得的奈米粒子尺寸越大。
- (4) 最後輸入原子的元素符號。

經過程式的運算後，即可產生欲模擬之奈米粒子之原子座標位置，若欲觀察所模擬之奈米粒子形貌，只需將該奈米粒子的原子座標位置匯入特定的軟體中，電腦即可顯示出該樣品之形貌圖。以 Ag 奈米粒子為例，Fig. A-2 即為各種不同結構之 Ag 奈米粒子之模擬形貌圖。

接著利用 Debye Scattering Equation，對此材料的所有原子進行 XRD 繞射強度的計算。即可得到該樣品的模擬 XRD 繞射圖譜。藉由所得 XRD 圖譜的分析，並與實驗所得的 XRD、TEM 圖譜互相比對，便能夠得到材料形貌的相關資訊。

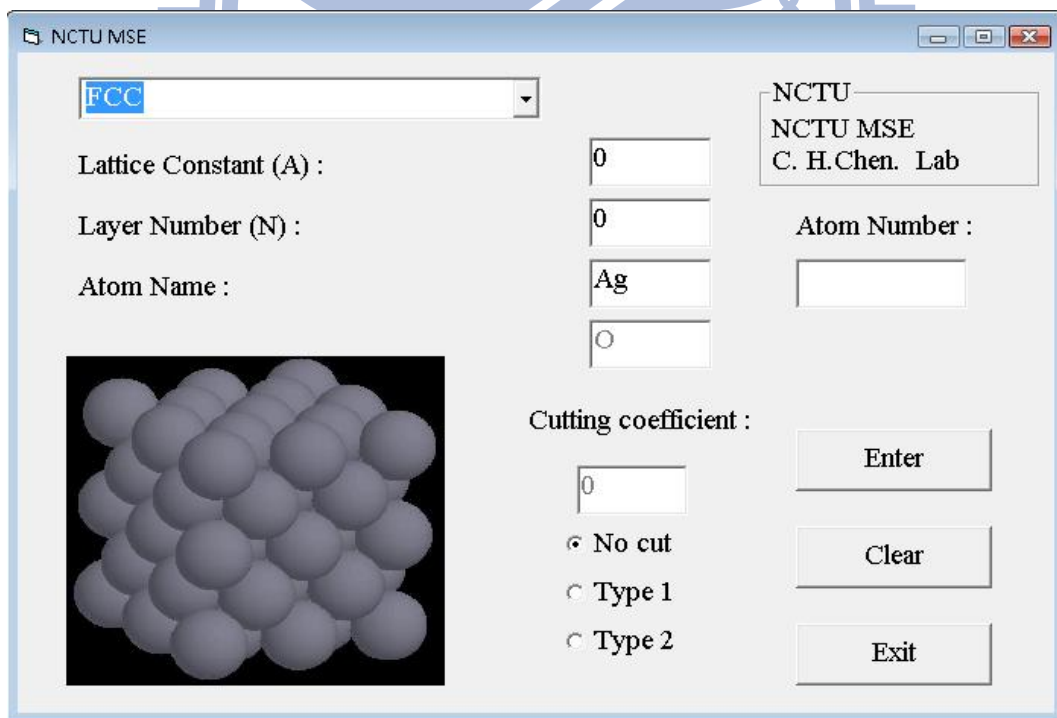


Fig. A-1 : User interface of atom calculator program.

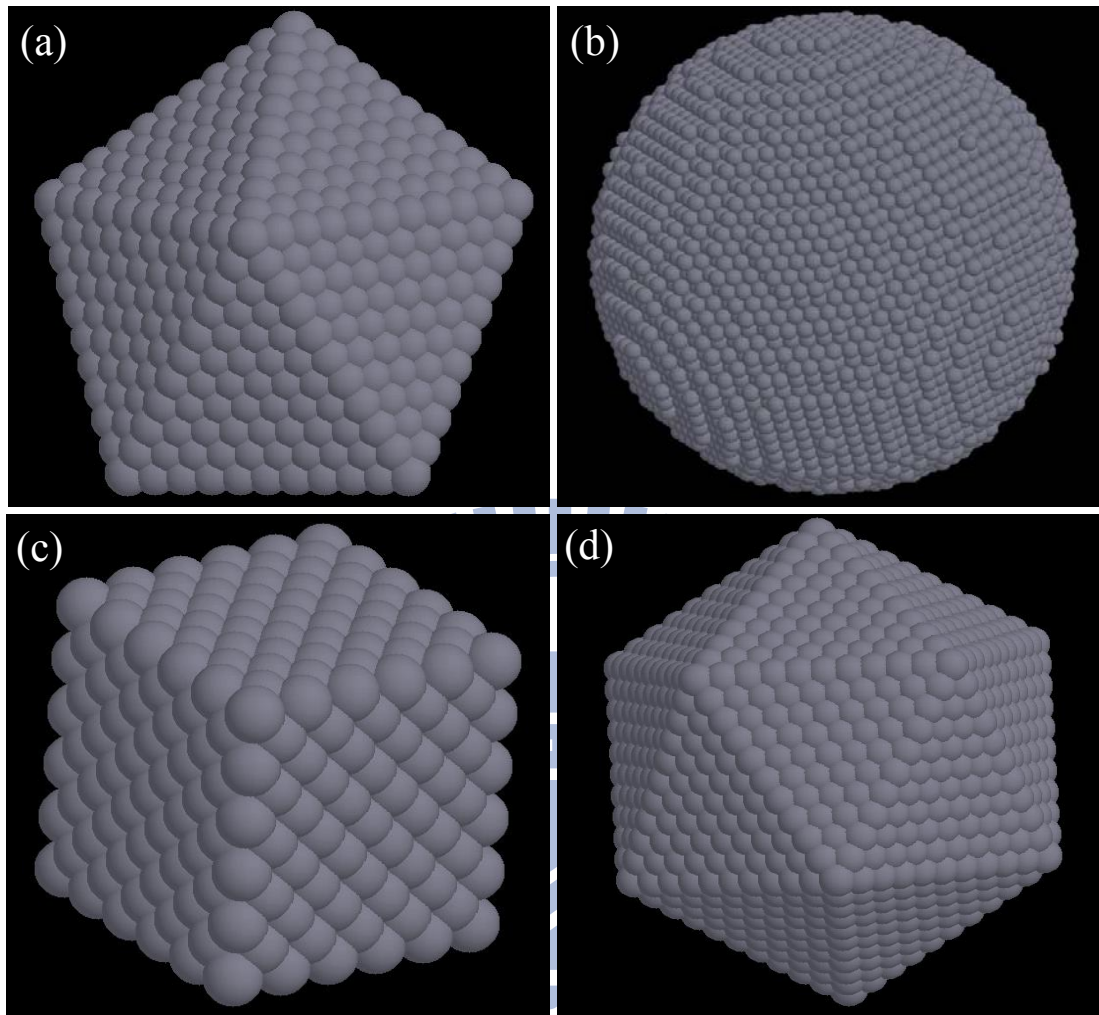


Fig. A-2 : Ag nano-particles with perfect (a) Decahedron (b) Sphere (c) FCC (d) Icosahedron structure simulated by computer program.

三. 結果與討論

Fig. A-3 為四種常見形貌奈米粒子之實驗與模擬 XRD 圖譜，四種形貌分別為方形，球形，十面體與二十面體，通常 XRD 模擬皆針對極小的奈米粒子模擬其完整範圍的 XRD 圖譜，但此處我們只針對主要的兩隻繞射峰(即(111)面與(200)面)作分析。樣品的 TEM 圖也列於 Fig. A-3 中，可作為模擬形貌的參考。Fig. 4-3 中各種形貌奈米粒子完整與經過修正的模擬圖僅為示意圖，並非其實際大小。由 Fig. 4-3 之實驗值部份可知，樣品的 XRD 繞射峰半高寬所計算之尺寸與其在 TEM 下所觀

察到的尺寸是相當符合的，因此，此處我們調整模擬之奈米粒子的尺寸，使其 XRD 圖譜繞射峰之半高寬與其實驗值相同，除了在 Fig. A-3 (c) 的模擬 XRD 圖譜中會出現三支未知的小繞射峰之外，所有的模擬 XRD 圖譜繞射峰無論在位置、半高寬或強度比上，皆與實驗值是非常接近的。

為了由 XRD 圖譜區分出這些結構，我們將其 XRD 圖譜經由 Pseudo-Voigt 方程式的計算，得出一系列的(111)面與(200)面特徵峰的積分強度比，Table A-1 為四種結構之(111)面與(200)面特徵峰的積分強度比。由 Table A-1 可以看出，方形與球形奈米粒子的理論積分強度比與實驗值是非常接近的，但十面體與二十面體奈米粒子因受到應力的影響，其理論與實驗積分強度比有較大的落差。透過積分強度比的比較，可以發現其強度比的趨勢分別為球形>方形>十面體>二十面體，不管在理論值或是實驗值皆是如此。因此，雖然十面體與二十面體奈米粒子的理論值與實驗值無法完全相符，但我們仍然可以藉由積分強度比的趨勢，來辨別這些不同形貌的奈米粒子。

Table A-1 : The experimental and simulated integrated intensity ratios of (200) to (111).

Morphology	Experiment	Simulation	Simulation (truncated)
Sphere (Cu)	0.499	0.496	-
Cube (Ag)	0.468	0.468	0.465
Dh (Ag)	0.426	0.457	0.454
Ih (Cu)	0.410	0.448	0.450

根據 Table A-1 所示的理論與實驗積分強度比，我們可以將其分為大於 0.49，0.47~0.46，小於 0.46 三個部份，分別代表了球形，方形與十面體/二十面體奈米粒子，因為十面體與二十面體奈米粒子在理論與實驗數據上有很大的差別，因此將兩者的強度比區分為明顯的兩個區塊的意義並不大，但兩者的實驗積分強度比的確有明顯的不同(十面體 0.426，二十面體 0.410)，因此，此實驗數據可使我們分辨

實驗所合成之十面體與二十面體奈米粒子。

由 JCPDS card 資料庫(JCPDS: 65-2871)可知，積分強度比第二高的 Ag 方形奈米粒子(0.47~0.46)，與資料庫的強度比(0.466)相當符合，這是由於 Ag 方形奈米粒子的晶體結構與其單位晶胞相同，皆為 FCC 結構，因此 Ag 方形奈米粒子的積分強度比與經由其結構因子所計算的結果相同。此結果證明了我們由 XRD 繞射峰分析所得的強度比數據是可靠的。

除此之外，球形奈米粒子可視為將方形奈米粒子的八個角經過大幅度的切除後所得，此步驟會大幅度降低(111)面的層數，因此球形奈米粒子的積分強度比(~0.49)會比方形奈米粒子來的高。積分強度比第三高的十面體，其組成的小單位四面體其中一個邊(方向為[110]方向)有 2%的應變，可視為 FCC 晶格中的 a、b 單位向量受到拉伸，此拉伸方向主要影響的是(200)面而非(111)面，因此造成了十面體奈米粒子強度比的下降。二十面體奈米粒子的強度比改變也是基於相同的原因，但其組成的單位四面體為三邊受到 5%的應變作用，因此造成了其有最低的強度比數值。

在理論模擬的奈米粒子形貌上，我們也做了一些修正，通常在實際情況中，奈米粒子的尖端、角落或邊緣地區的原子容易受到外力影響而脫離，使奈米粒子得以達到最低能量，根據 Fig. A-3 的 TEM 圖以及一些理論與實際的研究文獻 [69,71-73]，我們也模擬了具有缺陷的奈米粒子(球形奈米粒子除外)模型，以了解此種形貌上的缺陷對 XRD 繞射峰強度比的影響。由 Table A-1 可知，有缺陷與無缺陷之奈米粒子，其繞射峰強度比是非常接近的，此結果也確定了十面體與二十面體奈米粒子模擬與實驗值不相符的原因並不是來自於形貌上的不同，而是來自於其內部所產生的應變。

為了了解應變對 XRD 圖譜的影響，我們針對構成十面體/二十面體的小單元四面體做分析，以十面體為例，其單元四面體為一邊受到 2%應變的情形，當四面體受到這樣的應變時，其模擬 XRD 圖譜的第二支峰值會有變寬的情形，使其呈現非對稱的情形，如 Fig. A-4 (a)與 Fig. A-3 (b)箭號標示位置所示。雖然在實際的十面

體奈米粒子中，四面體單元受到超過 2% 應變的情形是不可能發生的，但由 Fig. A-4 的模擬結果中，仍可知當應變 > 2% 時，兩支特徵峰皆會有分離的情形，因此由 Fig. A-3 (b) 的 XRD 圖譜可知，此十面體奈米粒子內部受到了約 2% 或 < 2% 的應變。

以相同的方法分析組成二十面體奈米粒子之四面體單元，其為三邊受到 5% 應變的情形，Fig. A-4 (b) 為不同應變情形之單元四面體的模擬 XRD 圖譜，可以發現隨著應變由 0% 增加至 5%，一個在實驗值中與在 FCC 結構的模擬中皆沒有出現的小峰值逐漸出現，且隨著應變的增加而成長。經過比對，可知其為二十面體模擬 XRD 圖中三個未知小峰值中的第二支，因此可確定其為小單元四面體的應變所造成。利用 Debye Scattering Equation，可計算出所有可能造成其餘兩支未知峰值的原子間距，但我們仍然難以藉由移除造成這些原子間距的原子，來達到消除此未知峰值的目的。目前文獻中的 XRD 模擬計算大多只針對尺寸非常小的奈米粒子做計算，在此情況下這三支未知峰值會因為主要峰值的半高寬太大，而被隱藏於主要峰值之下，因此多被文獻所忽略。

由 Fig. A-3 (c) 可知，在二十面體奈米粒子的實驗 XRD 圖譜中並未出現上述的三支未知峰值，因此可推測經由實驗所合成的二十面體奈米粒子，其內部的應變程度並沒有模擬的 5% 那麼大，事實上，L. D. Marks [70] 與 J. A. Ascencio [71] 等人即指出，實驗所合成的二十面體奈米粒子並不如模擬模型那樣完美，許多的缺陷，如多餘的平面與原子，會填補在其組成單元四面體互相接觸之處，藉以減少晶體內部的應力，因此在實驗所得的 XRD 圖譜中不會出現模擬結果中的未知峰值。

儘管在會受到應變影響的奈米粒子形貌上(如十面體、二十面體)，我們的模擬數據無法與實驗值完全符合，但經由 XRD 圖譜強度比的分析，我們仍可以藉由 XRD 圖譜的強度比來得到樣品形貌的資訊，並推測樣品的可能形貌，為相當方便省時的分析技術。

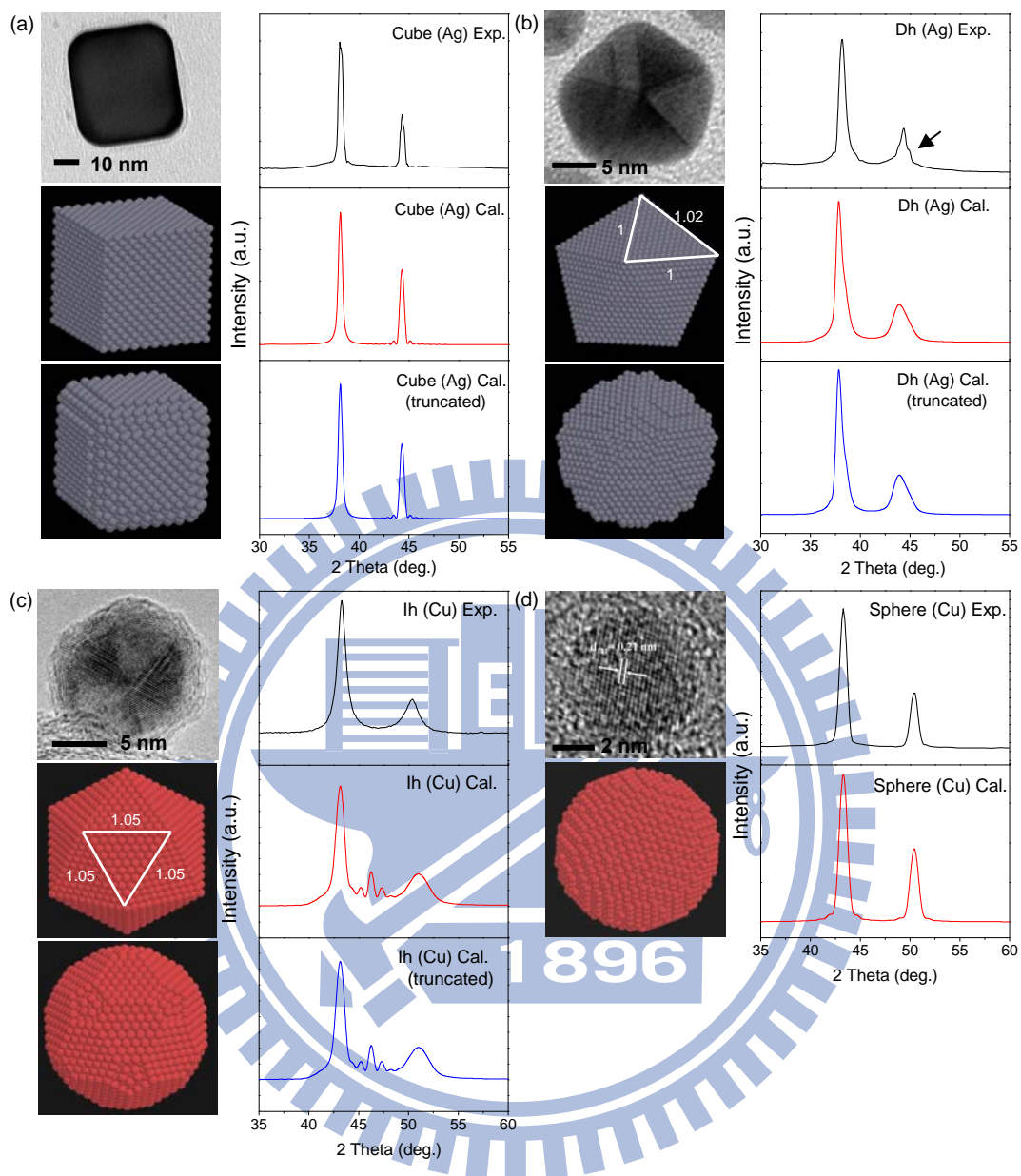


Fig. A-3 : The experimental XRD patterns with typical TEM images and two calculated XRD patterns with corresponding models of the four most popular morphologies, i.e. (a) Cube (Ag), (b) Dh (Ag), (c) Ih (Cu) and (d) Sphere (Cu).

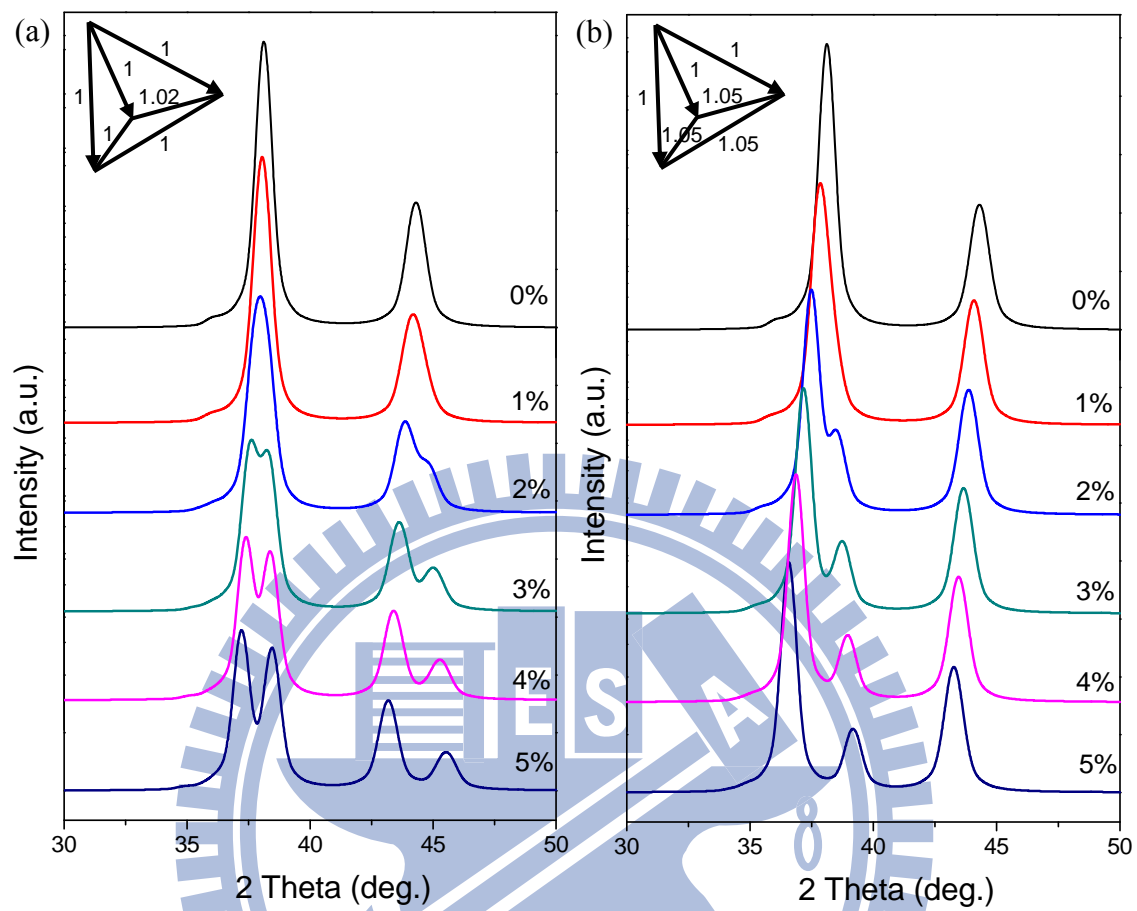


Fig. A-4 : The calculated XRD patterns of single tetrahedron unit (Ag) with (a) 0%~5% strain along one edge, and (b) 0%~5% strain along three edges.

附錄二 Cu_2O 之理論 XRD 模擬數據

由 SEM 與 TEM 的觀察，可知本實驗所合成之 Cu_2O 奈米粒子之尺寸約在 5~8 nm 之間，因此，透過電腦程式的計算，可以得到 5 nm 及 8 nm 之 Cu_2O 奈米粒子之模擬形貌圖及其 XRD 圖譜。

Fig. A-5 為 5 nm 之 Cu_2O 奈米粒子之模擬形貌圖及其相對應 XRD 圖譜，其中 Fig. A-5 (a) 為邊長 5 nm 之方形 Cu_2O 奈米粒子，所含原子數為 11269 個；Fig. A-5 (b) 為直徑 5 nm 之球形 Cu_2O 奈米粒子，所含原子數為 5673 個；Fig. A-5 (c) 為利用與 5 nm 之方形 Cu_2O 奈米粒子接近之原子數所組成之球形 Cu_2O 奈米粒子，其直徑約為 6.3 nm，所含原子數為 11540 個。

Fig. A-6 為 8 nm 之 Cu_2O 奈米粒子之模擬形貌圖及其相對應 XRD 圖譜，其中 Fig. A-6 (a) 為邊長 8 nm 之方形 Cu_2O 奈米粒子，所含原子數為 43378 個；Fig. A-6 (b) 為直徑 8 nm 之球形 Cu_2O 奈米粒子，所含原子數為 22900 個；Fig. A-6 (c) 為利用與 8 nm 之方形 Cu_2O 奈米粒子接近之原子數所組成之球形 Cu_2O 奈米粒子，其直徑約為 10.2 nm，所含原子數為 43721 個。

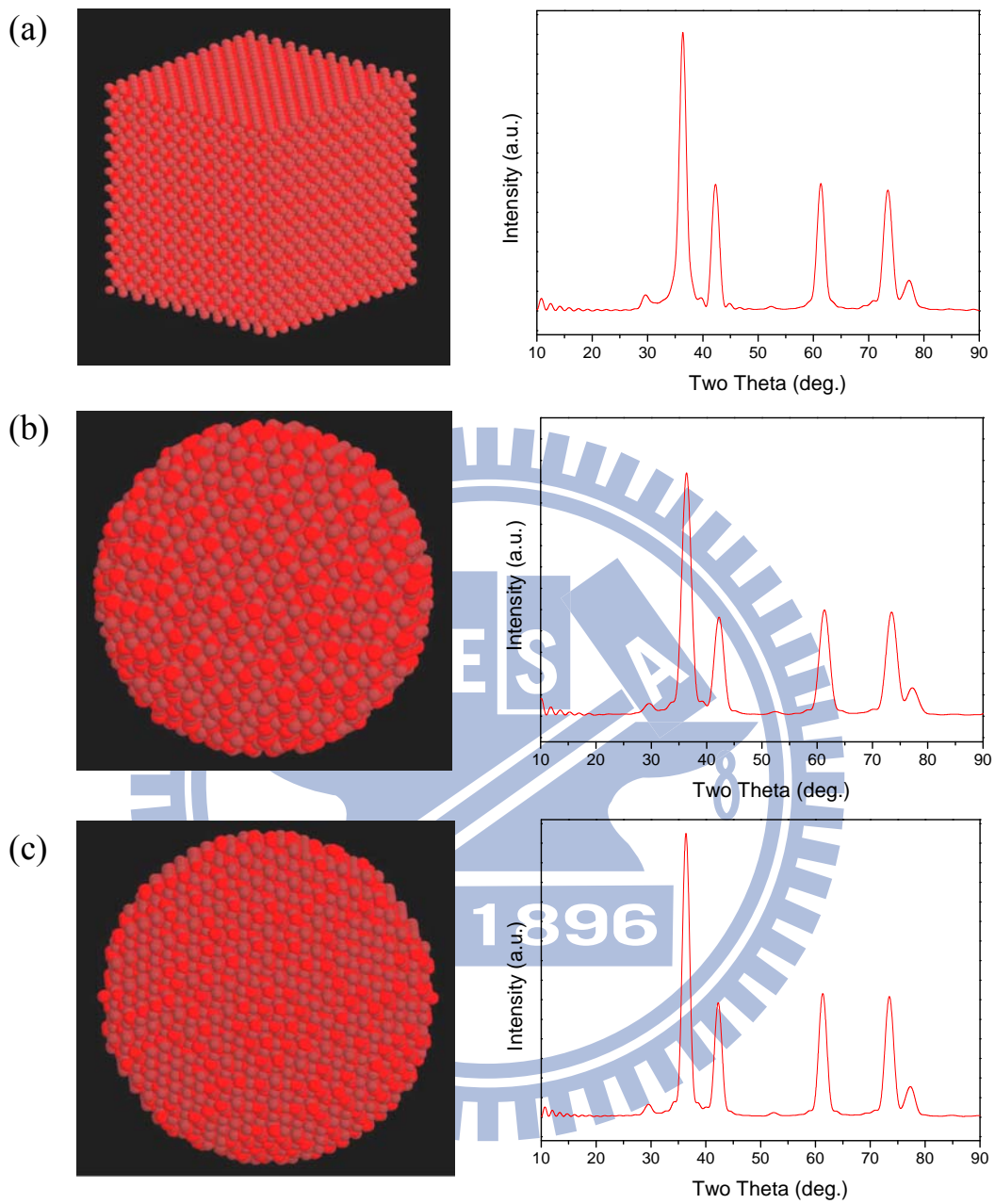


Fig. A-5 : The calculated XRD patterns with corresponding models of Cu_2O nano-particles. (a) 5 nm cube (b) 5 nm sphere (c) sphere which has same atom number with 5 nm cube.

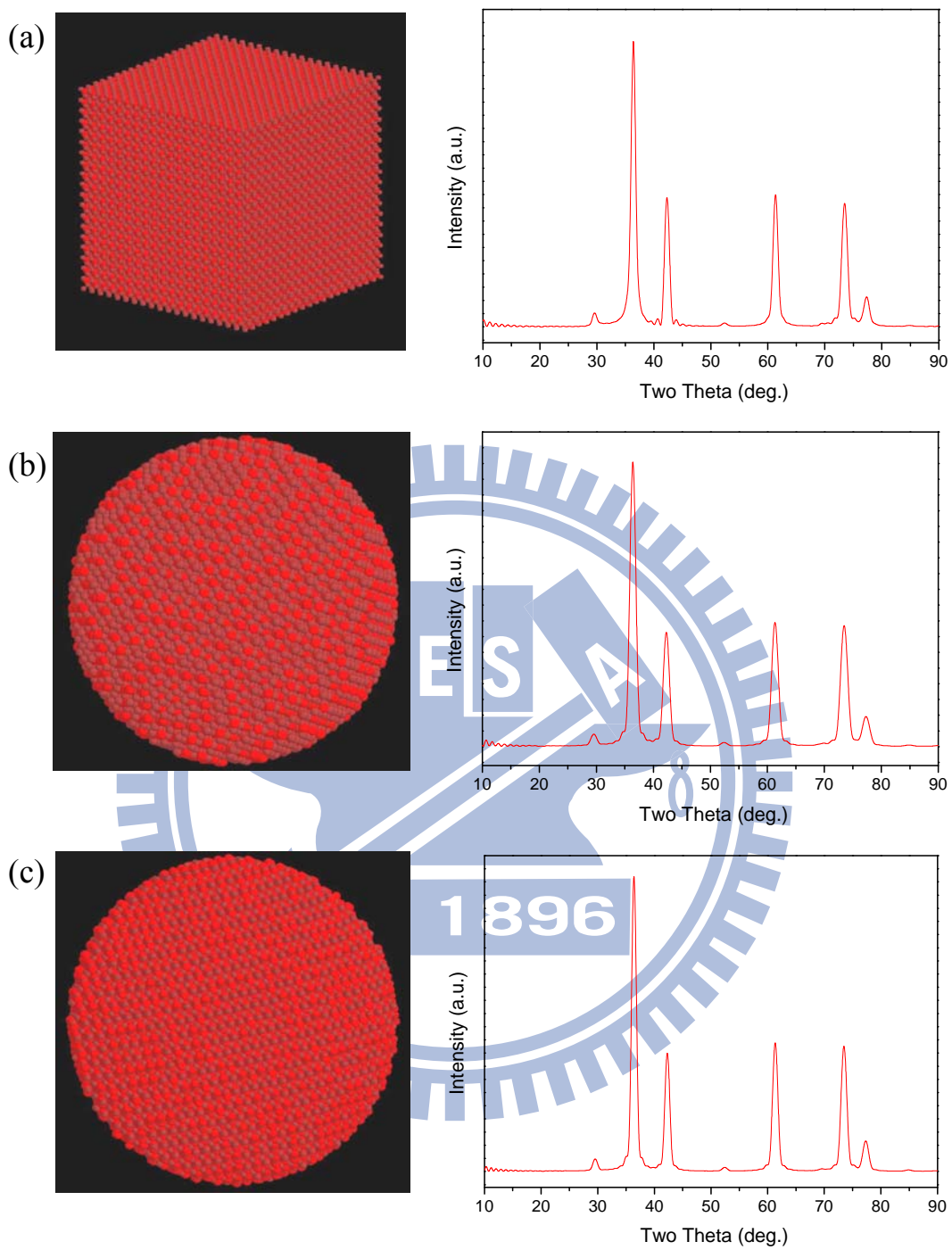


Fig. A-6 : The calculated XRD patterns with corresponding models of Cu_2O nano-particles. (a) 8 nm cube (b) 8 nm sphere (c) sphere which has same atom number with 8 nm cube.

附錄三 CuO 之理論 XRD 模擬數據

由 SEM 與 TEM 之觀察，可知本實驗所合成之 CuO 奈米結構以一維線形與二維片狀結構為主，因此，透過電腦程式的計算，可以得到一維至三維 CuO 奈米結構之模擬形貌圖及其 XRD 圖譜。

Fig. A-7 為 20x20x20，共 8000 個 unit cell 所組成之 CuO 奈米結構之模擬形貌圖與其相對應之 XRD 圖譜，CuO 奈米結構長約 9.37 nm，寬約 6.85 nm，高約 10.26 nm，所含原子數為 65600 個。

Fig. A-8 為一維線形 CuO 之模擬形貌圖及其 XRD 圖譜，Fig. A-8 (a) 為朝向(100)方向生長，Fig. A-8 (b) 為朝向(010)方向生長，Fig. A-8 (c) 為朝向(001)方向生長，長約 20 nm，寬約 3 nm，其長寬比為 100:15，與實驗所合成之線形 CuO 是差不多的。

Fig. A-9 為二維片狀 CuO 之模擬形貌圖及其 XRD 圖譜，Fig. A-9 (a) 之片狀 CuO 之平面法向量為(100)方向，Fig. A-9 (b) 之片狀 CuO 之平面法向量為(010)方向，Fig. A-9 (c) 之片狀 CuO 之平面法向量為(001)方向，所有片狀 CuO 之長與寬皆約 20 nm，厚度約為 3 nm，可視為由 6-7 支線形 CuO 所組成。

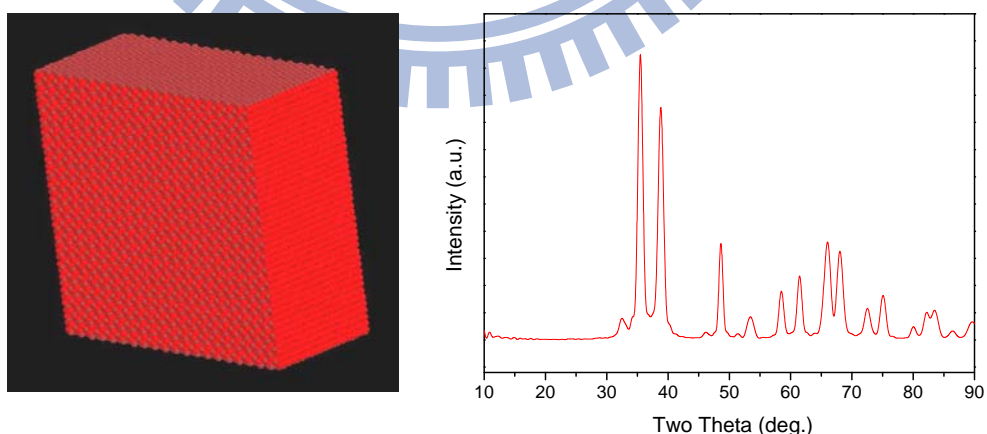


Fig. A-7 : The calculated XRD patterns with corresponding models of CuO nano-particles.

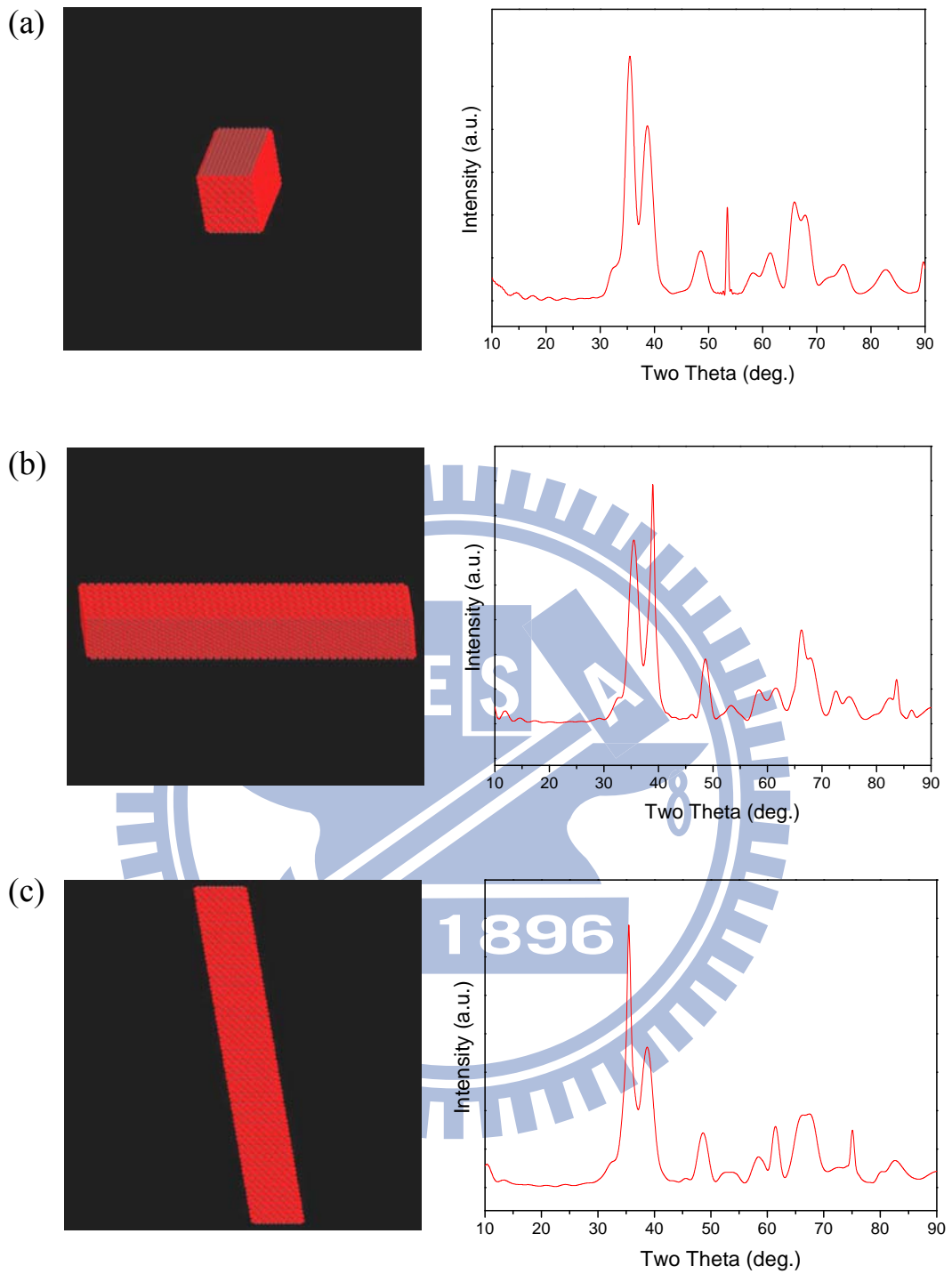


Fig. A-8 : The calculated XRD patterns with corresponding models of CuO nano-particles. (a) CuO rod grows along (100) direction (b) CuO rod grows along (010) direction (c) CuO rod grows along (001) direction.

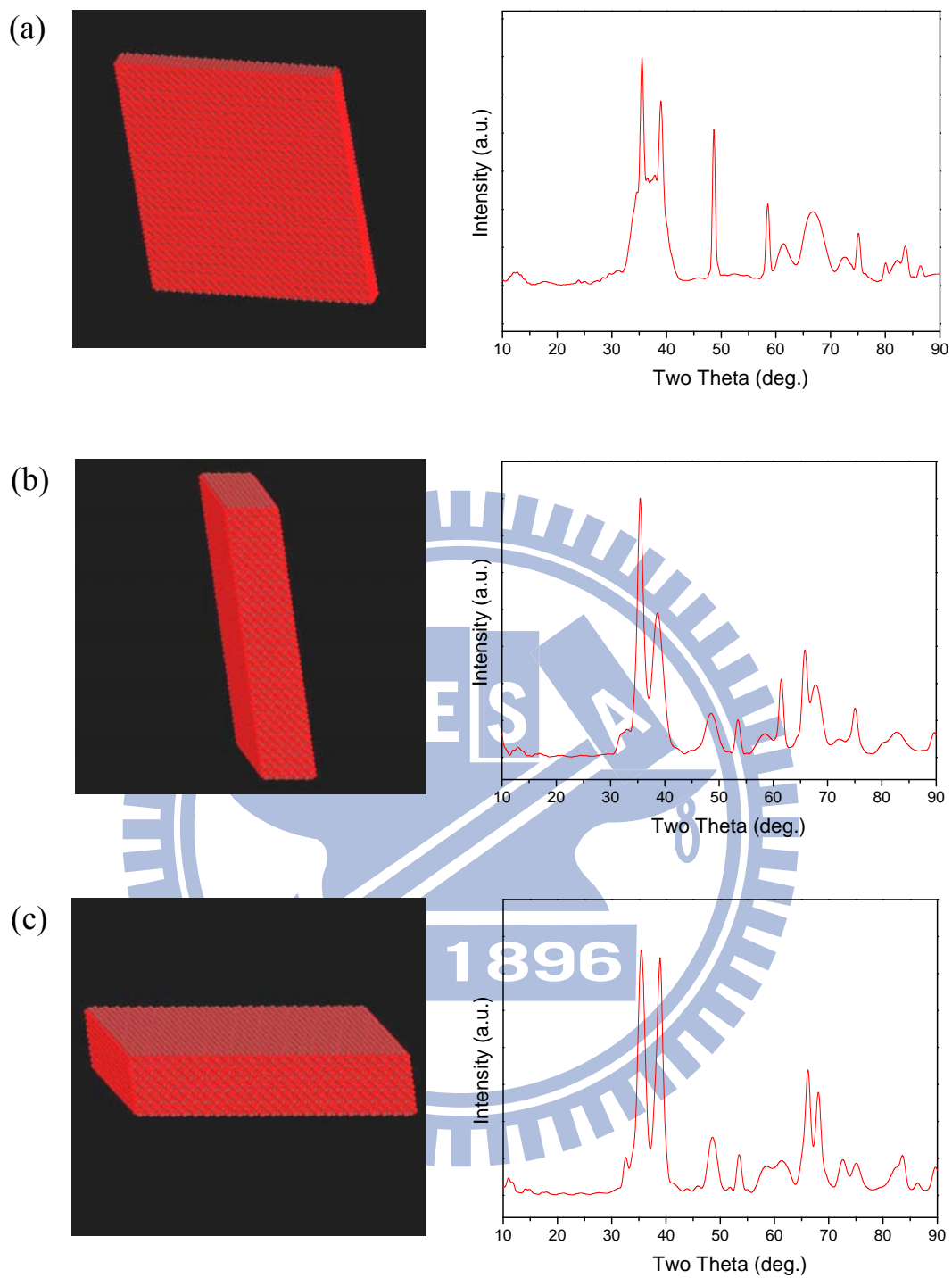


Fig. A-9 : The calculated XRD patterns with corresponding models of CuO nanoparticles. (a) CuO flake which normal to (100) direction (b) CuO flake which normal to (010) direction (c) CuO flake which normal to (001) direction.