

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

特殊形貌銀奈米結構之成長

Growth of Novel Silver Nanostructures

研究生：鄭子厚

指導教授：裘性天 教授

中華民國九十三年六月

特殊形貌銀奈米結構之成長

研究生：鄭子厚

指導教授：裘性天 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

本篇論文中，發現新型態的銀奈米結構，這些產物是於室溫下透過簡單的銅銀置換反應，經由氧化銅網(穿透式電子顯微鏡專用)上的銅原子以還原溶液中的硝酸銀而合成出來。我們發現晶面成長控制劑對於產物的形態有著顯著的影響，如果沒有添加任何的晶面成長控制劑，在銅網表面上產生樹狀奈米結構的銀；當以四氫硃喃做為反應中的晶面成長控制劑時，可以得到一種新形態的奈米銀結構成長於銅網的碳膜上，其外觀神似於地衣，由高解析穿透式電子顯微鏡發現其片狀平面的法線方向為銀面心立方結構的[111]晶軸；最後再將晶面成長控制劑換為十六烷基三甲基氯化銨，產物展現新穎的奈米帶狀結構，其典型的寬度為 20-100 奈米而長度則可達 5 微米，這是第一次觀察到此帶狀的銀奈米一維材料，並且是以非常稀有的六方最密堆積結晶產生。

Growth of Novel Silver Nanostructures

Student: Tzu-Hou Cheng

Advisor: Dr. Hsin-Tien Chiu

Institute of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract

In this thesis, new morphologies of silver nanostructure were discovered. Those were synthesized through a simple Cu/Ag⁺ chemical displacement reaction, reducing AgNO_{3(aq)} by Cu atoms of Cu TEM grid at room temperature. We found that the growth control agent play an important role to affect the morphology of the products. If there were no growth control agent, silver nanodendrites were produced on the surface of a copper grid. When tetrahydrofuran (THF) was used as the growth control agent in the reaction, a new lichen-like nanostructure was grown on the carbon film of the copper grid. From a high resolution transmission electron microscopic (HRTEM) image, a normal direction of the plane of the sheet was along the [111] axis of a fcc phase. Further changing the growth control agent into cetyltrimethylammonium chloride (CTAC), morphology of the products showed a novel silver nanobelt structure with typical width 20-100 nm, and a length up to 5 μm. The silver belts were synthesized for the first time in an one dimensional nanostructure which crystallized in a rare hexagonal phase.

誌謝

在交大短短兩年的日子，卻是我經歷最多的兩年。從一個什麼都不懂的大學生到進入狀況的研究生；渡過讓我變成行屍走肉的失戀期；有生以來玩的最瘋從國內玩到國外；還有大學所沒有的那麼多好同學及學長姊們。我是多麼幸運能進入這個這麼有人情味的實驗室，沒有大家的幫助，我不可能這麼快的進入狀況；我不知道要怎麼渡過失戀的痛；我沒有辦法這樣到處的玩；我不可能如期完成這本論文。這一切的一切，真的非常謝謝大家。

接下來我一一感謝。首先最感謝的就是裘老師了，若不是老師獨具慧眼，收了我這沒人要的笨笨呆呆的學生，我就無法進入這個這麼可愛的實驗室。簡俊雄學長，你所教給我們的知識其重要性相對於實驗所需知識絕對是有過之而無不及，但是真的不要再來十壺了。張交大無敵王裕煦學長，你可真是實驗室的國寶，實驗室好像沒有你不懂的東西，尤其是一些電腦軟體，像是 CS 阿、AOE 阿，你一定會說：「因為我是神。」我承認你是神，你吐槽人的功力真的是出神入化無人能及。實驗方面最感謝的就是閻明宇學長，由於你的大力協助及許多點子，才造就了我這個有史以來最簡單的實驗：泡一泡；論文中漂亮的 TEM 數據也是拜你不厭其煩的協助。感謝宜萱學姊細心的帶我們做 training 實驗，那是我們實驗室的基本功。王隆昇學長，天阿，

我從來沒預過跟我那麼合的人，我們雙簧唱的真是好，漫遊在兩人世界，這時候總會有一個小昭來破壞，因為她忌妒我們；你在實驗及生活上對我的協助實在是多到不知怎麼感謝，TEM 的幫忙、失戀時帶我到處玩、找妹給我把、最近還去泰國洗澡(唉！自己洗)，總之就是一大堆，太感謝了。Baken，喔！你像媽媽.....所生的姊姊那樣的照顧我，又像美食雜誌那樣的精通各家美食；妳偷偷的跟我講八卦，買東西會給我吃一口，但是你真的要少吃一點、多多運動，健身中心說要每天去也只去過第一次，真的是，這樣要怎麼 luck 妳那個愛亂跑的男朋友阿。盈薰學姊，如果不是你，我無法瞭解什麼叫做蠢蠢的愛，希望你已記取教訓；我不會忘記在我失戀的時候妳陪我講話聊天，謝謝妳。夏志豪學長，你雖然講話不是很好笑，還是感謝你在我初來乍到的時候很認真的帶我做實驗，也祝福你在台大做 post doctor 順利。

接下來是兩年來合作無間同學們。ck101 你是個好人，也是知道我最多秘密的朋友之一，反正我們就是那麼好，沒什麼好說的。小黑你很會做實驗，但是真的很無趣，不過比你剛進來的時候是進步許多了，以後沒有我在想必你會失去一個好榜樣，我會常常回來罵你的。小昭你是有瘦一點了，如果可以稍微不要那麼凶悍妳就真的可以變回女生了，妳一定又想打人了，妳看妳；寫論文時真的很悶，有妳一起努力這本論文才可以成功的如期完成，謝謝妳。霹靂貓你講話真

的很沒水準，幸好還蠻好笑的，不要再幻想什麼徐緯倫了，備取一千名真的不會上，還有不要在被某某幫看不起了。耀安，我只給你一句話，真的有些女人不能碰。

各位實驗室的好同學、學長姊們，我要畢業了，但只是離開了學校並沒有離開你們，不過換個地方上班嘛，有需要我隨時準備，但是你們要記得餵烏龜阿。

最後特別感謝在考研究所那段最苦的時間陪伴我的惠娟，沒有妳我可能連在交大寫這本論文的机会都沒有。最最感謝的是我的家人，家裡的狀況並不好，感謝你們讓我毫無後顧之憂的完成碩士學業，我最愛的阿公、阿媽、老爸、老媽、哥、姊，謝謝你們！還有感謝所有關心我的朋友們！



目錄

頁次

中文摘要-----	
英文摘要-----	
誌謝-----	
目錄-----	
表目錄-----	
圖目錄-----	
第一章 序論-----	1
第二章 實驗-----	5
2.1 試劑及其來源-----	5
2.2 分析儀器-----	5
2.3 產物之合成-----	7
2.3.1 於 AgNO_3 溶液中進行 Cu-Ag 置換反應合成樹狀及 地衣狀的銀-----	7
2.3.2 利用 CTAC 做為晶面成長控制劑進行 Cu-Ag 置換反 應合成奈米帶狀銀-----	7
第三章 實驗結果-----	9
3.1 於 AgNO_3 水溶液中進行 Cu-Ag 置換反應合成樹狀銀奈米 結構的銀-----	9
3.1.1 利用 SEM 及 EDX 觀察產物形態及進行元素鑑定--	9
3.1.2 利用 TEM 及 ED 進行細部結構分析-----	9
3.2 利用 THF 做為晶面成長控制劑進行 Cu-Ag 置換反應合成 地衣狀銀奈米結構-----	10

3.2.1 利用 SEM 及 EDX 觀察產物形態及進行元素鑑定--	10
3.2.2 利用 TEM, ED 及 HRTEM 進行細部結構分析-----	12
3.3 利用 CTAC 做為晶面成長控制劑進行 Cu-Ag 置換反應合成奈米帶狀銀-----	13
3.2.1 利用 SEM 及 EDX 觀察產物形態及進行元素鑑定	13
3.2.2 利用 TEM, ED 及 HRTEM 進行細部結構分析-----	15
第四章 反應機制之研究-----	18
4.1 樹狀形態銀形成機制之研究-----	18
4.2 地衣狀形態銀形成機制之研究-----	19
4.3 奈米銀帶形成機制之研究-----	21
第五章 結論-----	27
參考文獻-----	28



表目錄

表一 樣品 A1-A6 之製備條件-----	31
表二 樣品 B1-B6 之製備條件-----	32



圖目錄

圖一	以純去離子水為溶劑時所產生的樹狀形態銀(樣品 A1) (a)低倍率 SEM 影像 (b)高倍率 SEM 影像 (c)以 EDX 對圖(b)中樹狀產物進行的元素分析光譜圖-----	33
圖二	(a)以純去離子水為溶劑時所產生樹狀形態銀(樣品 A5)的 TEM 影像 (b)對此樹狀結構進行電子繞射所得的 ED 圖-----	34
圖三	(a)以體積比 THF : DI water = 1 : 4 的比例為溶劑時所產生的樹狀銀(樣品 A2)低倍率 SEM 影像 (b)以 EDX 對圖(a)中樹狀產物進行的元素分析光譜圖-----	35
圖四	在以體積比 THF : DI water = 1 : 1 的比例為溶劑時(樣品 A3)產物具有片狀結構銀 (a)低倍率 SEM 影像 (b)高倍率 SEM 影像 (c)以 EDX 對圖(b)中片狀產物進行的元素分析光譜圖-----	36
圖五	以體積比 THF : DI water = 4 : 1 的比例為溶劑時(樣品 A4)所產生的地衣狀銀 (a)低倍率 SEM 影像 (b)高倍率 SEM 影像 (c)以 EDX 對圖(b)中片狀結構進行的元素分析光譜圖-----	37
圖六	(a)以體積比 THF : DI water = 4 : 1 的比例為溶劑(樣品 A6)時所產生地衣狀形態銀的 TEM 影像 (b)對地衣狀銀進行電子繞射所得的 ED 圖-----	38
圖七	CTAC 濃度為 0.0036 M 時(樣品 B1)所產生的奈米銀帶 (a)低倍率 SEM 影像 (b)高倍率 SEM 影像 (c)以 EDX 對此樣品的奈米銀帶所進行的元素分析光譜圖-----	39
圖八	改變 CTAC 濃度時所產生的奈米銀帶 (a) CATC 濃度為	

	0.0045 M 時的 SEM 影像(樣品 B2) (b) CATC 濃度為	
	0.0053 M 時的 SEM 影像(樣品 B3)-----	40
圖九	將攪拌時間增加為 15 min 時(樣品 B4)所產生的奈米銀帶 (a)低倍率 SEM 影像 (b)高倍率 SEM 影像 (c)以 EDX 對此樣品的奈米銀帶所進行的元素分析光譜圖-----	41
圖十	將攪拌時間增加到 25 min 時所產生奈米銀帶(樣品 B5)的 SEM 影像-----	42
圖十一	隔絕光線下反應所產生的奈米銀帶 SEM 影像(樣品 B6)	42
圖十二	(a)奈米銀帶的低倍率 TEM 影像 (b)奈米銀帶的高倍率 TEM 影像 (c)對圖(a)中的奈米銀帶進行全光束電子繞射所得的 ED 圖-----	43
圖十三	(a)奈米銀帶的 TEM 影像 (b)對圖(a)中的單一奈米銀帶進行電子繞射(圈起來的部位)所得的 ED 圖 (c)奈米銀帶的 HRTEM 影像-----	44
圖十四	推測樹狀產物形成過程之示意圖-----	45
圖十五	地衣狀產物形成機制之示意圖-----	45
圖十六	收集 AgCl 沉澱進行 XRD 分析所得光譜圖-----	46
圖十七	對 AgCl 懸浮溶液進行粒徑分析所得粒徑分佈圖-----	46
圖十八	奈米銀帶產生途徑之示意圖-----	47

第一章 序論

由於奈米一維材料(包括奈米管、奈米棒與奈米線)的特殊性質以及在應用上的潛力，近年來引起科學家們廣泛的研究與討論^[1]。其中奈米金屬材料在光學(optics)^[2]、催化(catalysis)^[3]、電子(electronics)^[4]、感測(sensing)^[5]和表面增強拉曼散射光譜(Surface-Enhanced Raman Scattering)^[6]等研究中所表現出來的出色性質，以及金屬塊材(bulk material)的高導電、導熱性，造成奈米金屬線成為大家近年來研究的重點項目之一。而本論文所合成出的銀材料更是所有金屬塊材中具有最高導電、導熱性的材料。

到目前為止，以化學方法合成奈米金屬線的途徑大致有下面介紹的幾種。其中一個經常被使用的方法是固態模板(hard template)法^[7]，此法是藉由模板孔洞的形狀來強迫控制產物的形態。目前最常被使用的模板為陽極處理氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide)^[8]，它是一個具有多孔洞的薄膜，優點是具有非常筆直的孔道，且孔徑及深度可以藉由實驗條件來控制，如此就能夠控制產物的長度及寬度。在有了此模板之後，接下來只要以電化學沉積等方法就可以把金屬原子慢慢的填入其孔道中，得到填滿奈米金屬線的模板。但此方法的缺點是，若要得到與模板分離的奈米金屬線，則必須再以酸或鹼處理來把此模板去除。

相對於固態模板法的就屬軟性模板(soft template)法^[9]，之所以稱之為軟性模板是因為其模板並非固體，大多是使用一些界面活性劑做為模板，這些界面活性劑具有親水基及疏水基，由於其互相排斥的特性，在某些環境下會自行排列成棒狀的微胞(micelle)，然後以此棒狀的微胞做為反應的模板，藉由金屬離子在此模板中進行還原反應來將金屬原子慢慢的填入此模板中，最後便可形成期望的棒狀金屬產物。

另一個近幾年被探討的途徑是在反應進行時加入一些會吸附在金屬表面的化合物做為晶面成長控制劑(growth control agent)^[10-11]，這些試劑會吸附在金屬的某些晶面而抑制了這些晶面的成長，迫使它進行非等向性(anisotropic)的結晶而形成棒狀或線狀的產物。此法與軟性模板法非常類似，但其形成過程則不相同。常被使用的晶面成長控制劑大部分是一些界面活性劑或高分子材料。

上述的軟性模板法及利用晶面成長控制劑的反應大都是利用溶液相的還原劑來將同處於溶液相中的金屬離子還原，屬於單一相中的均相反應(homogeneous reaction)。但在我們實驗室之前所做的研究中，成功的利用氣固相反應成長法(Vapor-Solid Reaction Growth (VSRG))之反應途徑來成長一維奈米金屬材料^[12]。所謂 VSRG 即以氣態的還原劑將固態的金屬氧化物還原而得到我們的產物，此屬於異相的反應(heterogeneous reaction)。反應是於低壓封管的環境下，以高分

子材料 poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 做為晶面成長控制劑合成出高產率、具有電纜般(cable-like)內外雙層結構的奈米銅線。接下來的研究中，更成功的在不需外加晶面成長控制劑的條件下，經 VSRG 反應途徑合成出高產率的奈米銀線^[13]。

在本篇論文中，以同樣為異相反應但以不同於 VSRG 之反應途徑的新方法，來合成出銀奈米材料。此新方法是在溶液中進行簡單的賈凡尼電池(Galvanic cell)取代反應，也就是利用自發性的氧化還原反應，以固相銅金屬作為還原劑，將溶液相中的銀離子取代出來，透過此固液相間的異相反應，合成出不同形態之銀奈米結構。

我們使用不同的晶面成長控制劑來控制產物的形態，當不外加晶面成長控制劑時，發現產物呈現出多維的樹狀形態產物，但當加入不同的化合物做為晶面成長控制劑之後，成功的將多維的樹狀產物改變為二維的平面形態產物(晶面成長控制劑為 tetrahydrofuran (THF))，再將二維的平面形態產物限制成為一維的帶狀產物(晶面成長控制劑為 cetyltrimethylammonium chloride (CTAC))。其中二維的平面形態產物，外貌非常神似於大自然中經常覆蓋於樹木表皮的地衣，此種形態的銀是首次發現。而帶狀產物指的是它不同於以往文獻中所見的線狀產物，而是呈現類似緞帶的形態，這也是另一種型態的一維奈米材料。關於此種結構的奈米材料，Z. L. Wang 於 2001 年觀察以熱蒸鍍

(thermal evaporation)方法所得沉積產物^[14]，發現許多半導體氧化物都可以呈現出此種當時為第一次觀察到的帶狀奈米結構。而自從這篇報導出現之後，許多其它的氧化物也被發現具有此種形態的存在^[15]，但純金屬的奈米帶狀結構就我們所知還沒有被發現過，因此本篇論文是對此種產物合成方法的第一個研究結果。在第四章中將會就其成因進行討論。



第二章 實驗

2.1 試劑及其來源

鹽酸	HCl	TEDIA
硝酸銀	AgNO ₃	Fisher Chemicals
四氫砒喃	C ₄ H ₈ O	Fisher Chemicals
十六烷基三甲基氯化銨	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Cl	台界化學
TEM 專用銅網	Cu grid	Agar (300 mesh lacey carbon film)

2.2 分析儀器

- 場發射掃描式電子顯微鏡 (FED-SEM HITACHI S-4000 at 25 kV)

電子源為冷陰極電子槍，加速電壓為 0.5 – 30 keV，放大倍率為 $20 - 3 \times 10^5$ ，解析度最高為 1.5 nm。

- 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM JEOL JSM-6330F)

電子源為冷陰極電子槍，加速電壓為 0.5 – 30 keV，放大倍率為 $10 - 5 \times 10^5$ ，解析度為 1.5 nm (at 15 keV)，5.0 nm (at 1 keV)。

- X 射線能量散佈分析儀 (EDX OXFORD Link Pentafet)

偵測器窗口為鈹窗，厚度為 7.8 – 8.0 μm ，對於鈉元素的 $K\alpha$ X 光(1.041 keV) 來說，可以有 60 % 的量穿過一 8.0 μm 厚的鈹窗；

但氧元素的 $K\alpha$ X (0.52 keV)光只有 1 %能通過。

- 穿透式電子顯微鏡 (TEM JEOL JEM-2000)

電子源為 LaB_6 , 加速電壓為 80 – 200 keV , 放大倍率為 50 – 1.2×10^6 , 解析度為 0.25 nm。

- 高解析穿透式電子顯微鏡 (HRTEM JEOL JEM-4000EX)

電子源為 LaB_6 , 加速電壓為 400 keV , 放大倍率為 50 – 2×10^6 , 解析度為 0.18 nm。

- X-光射線粉末繞射儀 (XRD BURKER AXS D8 ADVANCE)

以銅靶為光源 , 功率為 3 kW , 銅 X 光 $K\alpha_1$ 波長為 1.5405 Å , 操作時電壓電流為 40 kV 及 40 mA , 2θ 繞射角掃描範圍 20 – 80 度 , 掃描速度為 6 度/分。

- 粒徑分析儀 (Particle Analyzer Honeywell Microtrac UPA 150)

利用雷射光經過粉粒體所產生的散射光 , 觀察散射光的頻率變化 , 即可測得粉粒的粒徑 , 可量測的粒徑範圍為 0.003-6.5 μm 。

2.3 產物之合成

2.3.1 於 AgNO_3 溶液中進行 Cu-Ag 置換反應合成樹狀及地衣狀的銀

首先，以不同體積比混和去離子水及 THF (詳細的實驗條件請看表一), 配置成約 50 ml 的溶液置於 100 ml 燒杯中。秤取 0.085 g AgNO_3 (5 毫莫耳) 粉末加入此溶液中，並予以攪拌，此時 AgNO_3 粉末很快的便溶解成為約 0.01 M 的 AgNO_3 溶液，接著以滴管吸出此溶液注入 3 ml 樣品瓶以備用。

將 TEM 專用銅網泡入 1 N HCl 溶液中約 3 min 以去除銅表面上的氧化物，取出後浸入去離子水中以洗去殘餘的 HCl，然後置於無塵紙上將附著的去離子水吸除以加速風乾，最後將銅網浸入事先預備好裝有 AgNO_3 溶液的樣品瓶中，隨著時間的增加，明顯看到銅網表面有灰色產物生成，到達所需反應時間後，將其取出浸入大量去離子水中以終止反應，然後以無塵紙自銅網邊緣將大部分去離子水吸除，最後以鎢絲燈將其曬乾。此為樣品 A 系列的製備方法。

2.3.2 利用 CTAC 做為晶面成長控制劑進行 Cu-Ag 置換反應合成奈米帶狀銀

首先於 50 ml 量筒中注入所需的 CTAC 溶液(30%) (詳細的實驗條件請看表二)，接著加入去離子水至刻度 50 ml 配置成稀釋的 CTAC 水溶液，將其倒入 100 ml 燒杯中並以磁石將其攪拌均勻。秤取 0.085

g AgNO_3 (5 毫莫耳)粉末於等速的攪拌狀態下加入此溶液中，並同步開始計時， AgNO_3 粉末很快的便溶解成為約 0.01 M 的 AgNO_3 溶液，接著溶液便開始由透明轉變成為白色，且其透光度不斷降低，這是由於 AgCl 懸浮顆粒於溶液中不斷形成並聚集所造成。在所設定的攪拌時間到達之後便停止攪拌，並立刻以滴管吸出溶液注滿 3 ml 樣品瓶以備用，靜置一段時間到預定開始反應的時刻後，便將以 1 N HCl 溶液處理過的 TEM 專用銅網浸入此備用溶液中(其處理方法如 2.3.1.中所述)，隨著時間的增加，明顯看到銅網表面有灰色產物生成，到達所需反應時間後，將其取出浸入大量去離子水中以終止反應，然後以無塵紙自銅網邊緣將大部分去離子水吸除，最後以鎢絲燈將其曬乾。此為樣品 B 系列的製備方法。



第三章 實驗結果

3.1 於 AgNO_3 水溶液中進行 Cu-Ag 置換反應合成樹狀銀奈米結構

3.1.1 利用 SEM 及 EDX 觀察產物形態及進行元素鑑定

於 AgNO_3 水溶液中進行 Cu-Ag 置換反應時(樣品 A1), 利用 SEM 觀察沉積在銅網表面上的產物, 發現皆是外貌神似於大自然中蕨類葉片或是樹狀的結構, 形態非常的優美而完整, 圖一(a)是一張典型的樹狀結構 SEM 影像照片, 可以看到由主幹不斷分岔出分枝的樹狀結構, 由我們對此樣品所進行的觀察, 此樹狀結構大小差距很大, 較大的樹狀產物長度曾見過可長達約 $30\ \mu\text{m}$, 小的則只有 $1\ \mu\text{m}$ 左右, 推測大的樹狀產物是由小的慢慢變大, 因此估計隨著反應時間的增加, 其長度仍可繼續增長。由圖一(b)的樹狀產物高倍率 SEM 影像可以得知, 以此方法所合成出的樹狀細部結構, 其最細的分支可以小到 $100\ \text{nm}$ 以內, 並且排列非常整齊; 圖一(c)為經由 EDX 對圖一(a)的樹狀產物進行元素分析所得的光譜圖, 可知其成分為純銀而沒有其他雜質, 而其中 Cu 的訊號是由銅網上的銅所貢獻, C 是由銅網上的碳膜所貢獻, 而 Pt 的訊號則是進行 SEM 鑑定時, 為了增加導電性所鍍上的鉑膜。

3.1.2 利用 TEM 及 ED 進行細部結構分析

在對樹狀產物進行 TEM 分析時, 由於產物過多會造成其互相重

疊而不易分析個別產物，因此將反應時間縮短為 1 min 以減少產量 (樣品 A5)，這樣還可以觀察到樹狀產物初步生成的狀態。由 TEM 影像圖二(a)可以清楚的看到初步生成的樹狀形態銀，此影像與在 SEM 影像中所看到的形態非常類似，但由於反應時間較短所以比較小，分岔也還很少。接下來利用 Electron Diffraction (ED) 來進行結構的分析。對 TEM 影像圖二(a)中的樹狀產物的單一葉片進行電子繞射得到其 ED 影像圖二(b)，由其繞射點像呈現規則點狀的分佈且沒有雜點，可以判定此單一葉片是單晶的結構，再由繞射點的角度及各繞射點與中心點長度比的計算結果與理論結果進行比對，發現此 ED 影像與銀 fcc 結構中 zone axis 為[011]方向的單晶電子繞射圖非常吻合，貢獻這些繞射點的晶面則標示於圖上。由此可以判定此樹狀產物是銀以 fcc 排列所堆積出來。

3.2 利用 THF 做為晶面成長控制劑進行 Cu-Ag 置換反應合成地衣狀銀奈米結構

3.2.1 利用 SEM 及 EDX 觀察產物形態及進行元素鑑定

當我們將溶劑由純的去離子水換為體積比 THF : DI water = 1 : 4 的溶液時(樣品 A2)，發現產物的形態與樣品 A1 並無太大的不同，依然是樹狀形態的產物，由圖三(a)的 SEM 影像可以看到類似圖一(a)的樹狀結構，可知在溶液中加入少量的 THF，對產物的形態並無明顯的

影響；圖三(b)為對圖(a)的樹狀產物經由 EDX 進行元素分析所得的光譜圖，可知其成分為純銀而沒有其他雜質，其中 Cu 的訊號是由銅網上的銅所貢獻，C 是由銅網上的碳膜所貢獻，O 則是吸附於表面的氧氣所貢獻。

接下來我們再將 THF 與去離子水的體積比提高到 1 : 1 (樣品 A3)，此時銅網及銅網的碳膜上開始出現許多不規則形態的產物，由 SEM 影像圖四(a)可以看到樹狀的產物雖然還是有，但其產量已大幅的減少，而除了樹狀的形態外，由高倍率的 SEM 影像圖四(b)可以看出，這些不同形態的產物呈現出片狀的結構，這表示出當加入的 THF 體積提高到與去離子水相同時，產物的形態開始產生了變化，不再是單獨的樹狀結構；圖四(c)為對圖四(b)片狀產物經由 EDX 進行元素分析所得的光譜圖，可知其成分仍為純銀而沒有其他雜質，其中 C 是由銅網上的碳膜所貢獻，O 則是吸附於表面的氧氣所貢獻。

當我們把 THF 與去離子水的體積比繼續增加到 4 : 1 之後(樣品 A4)，以 SEM 觀察發現產物的形態更明顯的偏向於片狀，由此樣品低倍率的 SEM 影像圖五(a)，可以清楚的看到高產率且形態均一的片狀產物，再由高倍率的 SEM 影像圖五(b)觀察其細部的形態，可以看到其形態與樣品 A3 又有一些的不同，其絲狀與片狀相連的結構，在片狀的邊緣又呈現出分岔，此外貌非常神似於自然界中經常覆蓋於樹木

表皮的地衣，因此我們將其稱之為地衣狀的產物。此片狀產物每片面積大約接近 $1 \mu\text{m}^2$ 左右，且大部分分佈於銅網的碳膜上；在圖五(c)的 EDX 光譜圖為對圖五(b)中的片狀結構進行的元素分析，由圖可知其成分依舊為純銀而沒有其他雜質，其中 Cu 的訊號是由銅網上的銅所貢獻，C 是由銅網上的碳膜所貢獻，O 則是吸附於表面的氧氣所貢獻。據我們所知，此形態的銀尚未被發現過，是銀自然結晶的一種新形態。至於樹狀的產物在這個樣品則更加的少了，但仍是不可避免的。

3.2.2 利用 TEM, ED 及 HRTEM 進行細部結構分析

在地衣狀形態銀的 TEM 分析中，也同樣為了觀察個別地衣狀銀的形態及結構而縮短反應時間減少產量，以只進行 1 min 反應的樣品 A6 來進行分析。在單一薄片產物的 TEM 影像圖六(a)中可以清楚的看到其細部形態，即片狀邊緣呈現出分岔的結構，與我們在 SEM 影像中所看到的大小及形態相符合。在由 ED 及 HRTEM 影像所進行的結構分析方面，由 ED 影像圖六(b)中，其繞射點呈現規則點狀的分佈且沒有雜點的結果可以判定此片狀產物是單晶的結構；此圖的繞射點很明顯的有強弱之分，以其中較強的繞射點(在圖中以方形圈起)的角度及各繞射點與中心點長度比的計算結果與理論結果進行比對，發現此 ED 影像與銀 fcc 排列 zone axis 為 $[111]$ 方向的結果非常吻合，為銀 fcc $\{220\}$ 面所貢獻繞射點；而其中外層較弱的繞射點(在圖中以圓

形圈起)是由 $\{422\}$ 的面所貢獻的;內層較弱的繞射點(在圖中以三角形圈起)則是由 forbidden $1/3\{422\}$ 造成^[16]。除了 ED 的分析之外,也進行 HRTEM 的鑑定來證明此晶面為(111)面,在對片狀結構所拍攝的 HRTEM 影像圖六(c)中,可以清楚的看到其原子級影像,其中包括三個垂直紙面的晶面,分析結果發現皆為銀的 $\{220\}$ 面,我們在圖上標示其中的兩個面及一個層間距 (d-spacing),其結果為約 1.43 Å,與銀塊材的 $\{220\}$ 面層間距 1.44 Å 非常接近,且其面與面間夾角都是 60 度,這些結果皆與 ED 圖的結果互相吻合,由此可以判定此影像是銀 fcc (111)面的 HRTEM 影像。



3.3 利用 CTAC 做為晶面成長控制劑進行 Cu-Ag 置換反應合成奈米帶狀銀

3.3.1 利用 SEM 及 EDX 觀察產物形態及進行元素鑑定

當反應中加入 CTAC 取代 THF,實驗條件為攪拌 5 min 及 CTAC 的濃度為 0.0036 M 時(樣品 B1),我們發現高產率且均一的一維奈米帶狀產物交錯綜橫於銅網上(於此不易看明顯的帶狀特徵,在 3.3.2 的 TEM 結果將有更清楚的影像),在此樣品的 SEM 影像圖七(a)可以清楚的觀察到此結果,由此得知我們所加入的 CTAC 確實產生了作用,成功的改變了產物的形態,由其高倍率的 SEM 影像圖七(b)可知其寬度非常的小,範圍大約分佈在 20-100 nm,平均在 30 nm 左右;其長

度由於奈米線之交錯要確實量測並不容易，但據觀察以此方法所合出的奈米銀線最長的長可長達 $5\ \mu\text{m}$ ，也就是長寬比可達 50 以上；圖七(c)為對圖七(a)的帶狀產物經由 EDX 所進行大範圍的元素分析，由圖可知其成分為純銀而沒有其他雜質，其中 Cu 的訊號是由銅網上的銅所貢獻。另外由我們實驗的結果，加入過量的 CTAC 對於奈米銀線的生長並沒有幫助，反而會抑制產物的生成，當增加 CTAC 的濃度到達 $0.0045\ \text{M}$ (樣品 B2)，其結果如圖八(a)的 SEM 影像，可以看到線狀產物不像樣品 B1 那樣的多，反而減少了；再將 CTAC 的濃度增加到 $0.0053\ \text{M}$ 時(樣品 B3)，線狀產物變的更加的少，幾乎快要完全消失，在圖八(b)的 SEM 影像可以清楚的看到此結果。由以上實驗結果可知 CTAC 濃度的控制是此實驗奈米銀帶產量的重要因素之一。

而除了 CTAC 的濃度以外，攪拌時間對於實驗結果也有直接的影響。我們嚐試過當 AgNO_3 的粉末一溶解便停止攪拌，這需要的時間只有幾秒而已，而在此條件下，幾乎沒有奈米銀線的生成，由此可知攪拌對此實驗的確實有明顯的影響；因此又進行了加長攪拌時間的實驗，將其調整到 $15\ \text{min}$ (樣品 B4)，此時得到令人振奮的結果，奈米銀線的產率變的更高了，由圖九(a)的 SEM 影像，可以看到比樣品 B1 更加大量而密集的奈米銀線，再由其高倍率的 SEM 影像圖九(b)中可以觀察到其銀線產物的寬度與樣品 B1 並無太大的變化，大約平均 30

nm 左右，分佈約在 20-100 nm；對此大量奈米銀帶進行 EDX 元素分析得其光譜圖九(c)，可知其成分也為純銀而沒有其他雜質，其中 Cu 的訊號是由銅網上的銅所貢獻，C 是由銅網上的碳膜所貢獻。此時為了找出最佳條件，我們再將攪拌的時間拉長為 25 min (樣品 B5)，如其 SEM 影像圖十所見，結果奈米銀線的產量並沒有繼續的增加，反而又轉為減少的趨勢。由這些改變攪拌時間的實驗來看來推測，奈米銀線的最大產量所需的攪拌時間介於 5-25 min 之間。

另外為了推出此反應的途徑，進行了一個在整個實驗過程皆以鋁箔紙隔絕光線的實驗(樣品 B6)，其結果與不隔絕光線的結果產生極大的變化，如其 SEM 影像圖十一，奈米銀帶幾乎完全消失，由此可知光的能量在此實驗中扮演了一個重要的角色，關於這點將在第四章中有所討論。

綜合以上的實驗可知，奈米銀帶的產量對於實驗的條件非常敏感，CTAC 濃度與攪拌時間的控制是此實驗成功與否的重要關鍵，而光線在此反應中亦扮演了非常重要的角色。

3.3.2 利用 TEM, ED 及 HRTEM 進行細部結構分析

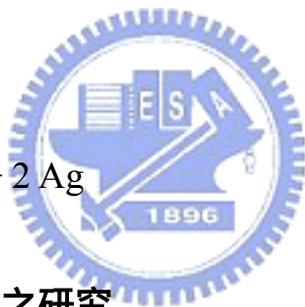
我們以樣品 B1 來進行奈米銀帶的 TEM, ED 及 HRTEM 分析。由 TEM 影像圖十二(a)可以看到大量的奈米銀帶在銅網上的碳膜交錯著，此影像中的奈米銀帶與我們在 SEM 影像中所看到的寬度及形態

相符合，寬度也是在 20-100 nm 之間。而在 TEM 影像中可明顯觀察到更細微的奈米結構，由於應力(strain)造成奈米銀帶上許多波紋狀的深淺對比，此情況是奈米帶狀產物的特色，在許多其他成份的奈米帶狀材料都可以看到此現象^[14]，這是因為帶狀產物非常的薄而長，就像彩帶一樣，非常容易產生扭曲的現象，當扭曲產生的時候便會產生此深淺對比；相對的奈米線的構造較堅固，所以扭曲的情形則不那麼頻繁。另外圖十二(a)上的帶狀產物顏色皆非常淺而均一，這代表產物很薄且厚度差距不大，這也是帶狀產物的特徵；在高倍率的 TEM 影像圖十二(b)中可以更清楚的看到，此帶狀產物被扭了一圈的形貌(箭頭所指之處)，並且可以由此看出此銀帶的厚度大約在 10 nm 以下；綜合以上的特徵，推斷產物為帶狀而非線狀，因此將其稱之為奈米銀帶。在由 ED 及 HRTEM 影像所進行的結構分析方面，首先我們對 TEM 影像圖十二(a)中的大量奈米銀帶進行全光束電子繞射，如此可以經由多晶的繞射圈來判定其結構，其結果 ED 影像在圖十二(c)，當我們對此圖進行分析時，發現並非所有的繞射圈皆可以用銀 fcc 的繞射圈去吻合，但是由 EDX 分析的結果其成份確實是銀，此時我們便嚐試著將此多晶的繞射圈與非常少見的 hcp 結構銀進行比對，利用 XRD 數據^[17a]轉換所得電子繞射圖在此圖的右半邊，意外的發現非常的吻合，但此 hcp 結構的銀就我們所知只在文獻中出現過兩次^[17]，所以至

此先小心的假設奈米銀帶是 hcp 結構的銀，再以個別奈米銀帶單晶的電子繞射影像來提供更強而有力的證據。ED 影像圖十三(b)是對 TEM 影像圖十三(a)中的單一奈米銀帶所進行的電子繞射圖，由其繞射點呈現規則點狀的分佈且沒有雜點的結果可以判定此奈米銀帶是單晶的結構，再由繞射點的角度及各繞射點與中心點長度比的計算結果與理論結果進行比對，發現銀 fcc 的 ED 影像皆沒有辦法與此圖吻合，但此圖卻與銀 hcp 排列中 zone axis 為[001]方向的電子繞射理論計算結果非常吻合；以 HRTEM 對此奈米銀帶進行分析得其影像圖十三(c)，可以清楚的看到其原子級影像，其中包括三個垂直紙面的晶面，分析結果發現與 ED 圖非常吻合，其面與面間夾角皆為 60 度，我們在圖上標示其中的兩個面及一個層間距，其結果約為 2.50 Å，與銀 hcp 結構中的(100)面層間距 2.50 Å 相同。至此我們認為我們所合成出來的產物是 hcp 排列銀的可能性大於其他的可能，若此結果為正確的，則可以看出此奈米銀帶沿著 hcp 的[100]方向成長，其帶狀薄面為銀 hcp 結構的(001)晶面。但還需要更多的分析來證明此事，例如若能再拍出一兩個 zone axis 的 ED 影像則可以提供更有力的證據。

第四章 反應機制之研究

本篇論文的實驗皆是透過簡單的賈凡尼電池來製備產物，也就是透過簡單的自發性氧化還原反應，將銅網上的銅原子給氧化，而水溶液中的銀離子則被還原(Ag^+ 來自 AgNO_3 的解離)，其半反應式分別為式(1)、式(2)^[18a]，將這兩個式子相加可以得到一個氧化還原全反應的反應式(3)，可以看到其反應電位是正值，也就是說此反應是一個不需外加電壓就會進行的自發反應，我們利用此反應將產物銀沉積於銅網上，並觀察其形態的差異性。



4.1 樹狀形態銀形成機制之研究

當以純去離子水為溶劑而沒有外加其它的成分控制產物形態時，產物是呈現不斷分岔的樹狀產物。對於類似的金屬樹狀結構^[19]，之前有許多論文的作者是利用 diffusion limited aggregation (DLA) model^[20]的理論模型來解釋其成長機制，這些模型假設金屬團簇 (cluster) 形成後會隨機擴散，直到與晶種碰觸而附著其上，而由於前端的金屬碰觸到金屬團簇的機率比側面的要高，因此最後便慢慢的變成樹狀產物。但我們認為這與我們的反應略有不同，因為我們的產物

是由銀離子慢慢還原堆積出來，而非由金屬團簇聚集所形成，因此我們提出另一個假設的說法。

我們推測由於一開始銀原子沉積的速度太快，導致其無法慢慢的由小顆粒堆積為大顆粒，而進行非平衡成長(non-equilibrium growth)^[21]成為分岔的結構，接下來則類似上面這些模型所述，只是將金屬團簇換為銀離子，其情形我們在圖十四畫了一個簡單的示意圖，由於尖端接觸到 Ag^+ 的機率的比側面的要高，再加上尖端放電的緣故，銅所提供的電子會傾向於集中在棒狀結構的尖端，導致銀離子在尖端還原的速度比側面要快而不斷的變長；另一方面不斷形成的分岔部位也以同樣的機制而不斷伸長；在這些過程不斷的循環之後，導致此樹狀產物的生成；至於其規則性分岔的原因則尚不清楚。

上述推論尚未經實驗證實純屬推測，此樹狀結構產生的真正機制還需要更多的研究來確定。

4.2 地衣狀形態銀形成機制之研究

當我們在去離子水中加入大量的 THF 後，發現一部分產物的形態發生了極大的變化，由原本的樹狀產物變成了類似地衣的片狀產物，很明顯的是由於加入 THF 改變了產物的形態，但它是如何改變產物的形態呢？由 ED 及 HRTEM 對產物結構分析的結果可以提供一些訊息，此片狀產物平面的法向量皆為[111]，也就是此面為(111)面，

這代表著此面的成長被限制住了，造成銀原子無法向上堆積，只能朝著活性較大的其它面延伸，最後造成了此片狀的產物，但(111)面為何會被抑制住呢？

我們假設此面的成長之所以被抑制是由於 THF 傾向吸附於此面所造成，為了驗證此假設成立的可能性，可以參考文獻上的研究結果，表面科學家以氧氣於超高真空下吸附於銀表面的研究中^[22]，經由理論計算氧原子與銀的三個不同晶面(111)、(110)和(100)吸附的結果，(111)面所需的能量是最小的，也就是說氧氣在銀的(111)面進行吸附是比較容易的；我們所加入的 THF 雖然與氧原子不同，也不是在真空的環境下反應而是在水溶液中，但 THF 的結構中具有一個氧原子，當以此化合物的氧原子與銀表面進行吸附時，雖然所需的能量會與氧原子有所不同，但其所需能量的趨勢應該是一樣的，也就是 THF 仍然是比較容易吸附於銀的(111)面，當大量的 THF 吸附於此面造成了銀離子不易接近並進而堆積於此面，如此便壓抑了此面的成長而造片狀產物的生成。其簡單的示意圖如圖十五，為了不使畫面過於複雜，我們只畫了一個面的吸附，但實際上應該上下面都有。此 THF 吸附的推論與我們在 ED 及 HRTEM 中所觀察到的結果相符合，因此我們認為此假設是可能成立的，但還需要更多的實驗或理論計算來驗證。

4.3 奈米銀帶形成機制之研究

當加入的 THF 改為少量的 CTAC 後，發現產物的形態又產生了不同的變化，由原本不規則的樹狀產物變成了一維的奈米銀帶。根據 3.3.2 的分析結果，奈米銀帶極有可能是 hcp 結構的銀，關於 hcp 結構銀的研究非常的少，就我們所知，到目前為止只在文獻上出現過兩次，第一次的發現是在 1979 年於礦物中所得^[17a]；第二篇則是由 R. Banerjee 於 2001 年以濺鍍(sputter)的方法在實驗室所合成出來的奈米銀顆粒^[17b]，據文獻所述，銀的結構之所以會由 fcc 轉為 hcp 是由於顆粒大小的影響，當奈米銀顆粒的粒徑小於 30 nm 時就會有 hcp 結構銀的產生。根據其討論，我們認為奈米銀帶之所以會以 hcp 進行排列可能是因為它非常的薄(小於 10 nm)所導致，再加上當對此實驗一些比較厚的副產物進行分析時發現這些產物又成長為 fcc 的排列，因此極有可能是由厚薄度所導致，但對於為什麼此因素會影響產物結構，以及地衣狀產物也很薄為什麼卻以 fcc 排列還不清楚。推測 hcp 排列的銀是動力學穩定相，當給予適當能量時，會產生相變化，成為熱力學穩定的 fcc 排列。

接下來所要討論的是此奈米銀帶的生成途徑。首先必須了解的問題是，此奈米銀帶是如何開始產生的，是否有晶種的協助呢？參考 Murphy 等人以晶種輔助成長法(seed-mediated growth method)^[2b]合成

奈米金線的研究；其方法是以晶種輔助，藉由界面活性劑 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)來控制產物形態，合成奈米金線；在他們的研究結果提到，反應時若沒有外加晶種的輔助就無法合成出金屬棒狀產物。假設這個結果也適用於我們的實驗，那我們的晶種是從何而來呢？此實驗的中間產物 AgCl 或許提供了答案。在實驗步驟中提到說，將 CTAC 加入 AgNO₃ 水溶液時會立即產生白色的 AgCl 懸浮顆粒，這是因為 AgCl 在水中的溶解度非常的低，25 °C 時其 K_{sp} 值只有 1.6×10^{-10} ^[18b]，因此當 AgNO₃ 的 Ag⁺與 CTAC 的 Cl⁻在溶液中相遇時，便立刻產生了 AgCl 的懸浮顆粒。

為了證明此懸浮物是 AgCl 顆粒，我們待此懸浮物聚集沉澱後於空氣中風乾，接著收集此粉末以 XRD 進行成份的分析，其光譜圖如圖十六所示，將圖中繞射峰的 2θ 值與文獻記載的 AgCl XRD 結果^[23a]進行比對發現其 2θ 值及相對強度皆非常吻合，由此可以判定此白色粉末確實為 AgCl，貢獻個別繞射峰的晶面分別標示於圖上；另外在 2θ 值為 38.2 的位置上有一微弱的繞射峰，此峰是由微量銀的(111)面^[24b]所貢獻，其產生的原因將在下一段進行討論；2θ 值為 29.5 的繞射峰則是由承載樣品的載具所貢獻，並非樣品的訊號。

此懸浮顆粒會隨著時間的經過而聚集變大，但在我們進行反應的區間，由於此顆粒才剛剛形成，因此粒徑非常的小，經過我們以粒徑

分析儀測量的結果如圖十七, 粒徑分佈約在 30-100 nm, 平均值為 42.2 nm, 這些都與奈米銀帶的寬度分佈非常接近, 因此我們便相信此 AgCl 經過還原反應後形成銀的奈米顆粒, 以此奈米顆粒做為本實驗的晶種, 接下來長成了奈米銀帶。

若此假設是正確的, 那麼下一個問題是經由什麼驅動力使 AgCl 去進行還原反應, 是銅網上的銅嗎? 反應式(4)是 Cu 氧化成 Cu^{2+} 的半反應, 式(5)則是 AgCl 還原成 Ag 的半反應^[18a], 將這兩個式子相加可以得到一個氧化還原全反應的反應式(6), 其反應電位是負值, 也就是說此反應並非一個自發的反應, 銅的還原力並不足以將 AgCl 還原成銀, 所以此反應途徑是不通的。



此時我們便找尋另一個可能。根據文獻上的研究, AgCl 是一個對於光敏感的化合物^[24], 只要於一般環境下的光線就足以將 AgCl 還原成銀的奈米顆粒, 照這個說法來說, 是光的能量將我們實驗中間產物 AgCl 還原成奈米銀顆粒嗎? 為了證明此事我們便嘗試進行了隔離光源的反應(樣品 B6), 結果與此藉由光的能量進行還原的假設非常一致, 奈米銀帶的產量大幅減少至幾乎沒有, 這代表著奈米銀顆粒無法形成, 而在沒有晶種的輔助之下, 奈米銀帶便無法產生; 另外在 XRD

分析中所出現的 $\text{Ag}(111)$ 繞射峰也間接的證明了 AgCl 確實能夠在一般環境光線照射下就進行分解還原。至此我們認為由 AgCl 還原成奈米銀顆粒作為實驗晶種的可能性非常的大，將 AgCl 還原的驅動力是光的能量而非銅網上的銅。此結果也與 Murphy 等人研究結果中所提到的必須要有晶種的輔助相符合。但對於此 fcc 排列的銀顆粒為什麼會衍生出 hcp 排列的奈米銀帶尚不清楚。

在有了晶種的輔助之後，接下來便又回到賈凡尼電池的 Cu-Ag 制換反應，並透過 CTAC 的控制來形成一維的帶狀產物。因此 CTAC 是如何控制產物的形態是我們接下來討論的重點。我們再參考 Murphy 等人對於他們經由界面活性劑 CTAB 來控制產物形狀的機制所提出的兩種可能性^[10b]，第一種是此界面活性劑在水溶液中，由於親水基及疏水基互相的吸引及排斥而自行排列成棒狀的微胞，然後以此棒狀的微胞做為軟性模板，藉由金屬離子在此模板中進行還原反應來將金屬原子慢慢的填入此模板中，最後便可行成棒狀的金屬產物；而另一種則是以 CTAB 做為晶面成長控制劑，由於此界面活性劑傾向於吸附在金屬原子排列的某些面而抑制這些面的堆積，結果造成了晶種只能沿著某個方向成長，最後成為了棒狀的材料。根據他們對產物的分析發現，他們所合成出來的產物皆是正五角形截面的棒狀產物，沿著 $[110]$ 的方向生長，側面則是五個 $\{100\}$ 面，很明顯的 (111) 面的成

長遭到了限制,因此他們認為 CTAB 是做為晶面成長控制劑而非軟性模板, 依此推論 CTAB 陽離子的頭端比較容易吸附在金的{100}面, 因此在金屬離子進行還原反應沉積於晶種上時, {100}面的成長遭到抑制, 最後便傾向於沉積在活性較大的其它面上, 而沿著[110]的方向生長行成棒狀。但是若陽離子的頭端吸附在金屬表面, 其尾端為疏水端, 以此端對著水並不合理, 關於這個問題, 他們也提出雙層吸附的結構來解釋^[25], 也就是在第一層吸附的界面活性劑外面還覆蓋了一層相同的界面活性劑, 它以尾端與第一層的尾端相連, 如此便能以親水的頭端與水接觸而穩定的存在於水溶液中。El-Sayed 等人曾經做過研究證實了類似的雙層結構確實能吸附於金屬表面^[26]。另外 El-Sayed 在對於晶種輔助成長法的反應機制研究中也提出類似 Murphy 的看法^[27]。

在上一段文字敘述中, 之所以對晶種輔助成長法做那麼多的說明是鑒於 CTAB 與本實驗所使用的界面活性劑 CTAC 的陽離子是完全相同的, 因此我們認為它在反應中所扮演的角色與 CTAB 應該具有很大的相似性。在我們利用 ED 對產物結構進行分析的結果中發現奈米銀帶是沿著[100]方向成長, 帶狀的薄面為(001)面, 這代表著(001)面的堆積被限制住了, 推論是 CTAC 的陽離子頭端在奈米銀帶生長時, 吸附於(001)面抑制了此面的堆積, 除了此面之外, CTAC 對於奈米銀

帶的兩端也有抑制效果，造成銀原子只能沉積於小小薄薄的(100)面而沿著[100]方向生長。也就是說 CTAC 在反應中是扮演著晶面成長控制劑的角色而非軟性模板，並且以雙層吸附的方式附著於奈米銀帶的表面。另外根據文獻上的記載，CTAC 要形成棒狀的軟性模板濃度必須達到 25 % 以上^[28]，而我們所使用的濃度是遠遠的小於此值，因此更加縮小以軟性模板法成長的可能性。

綜合以上討論，可以將奈米銀帶的產生途徑做一個簡單的示意圖，如圖十八。步驟 1，由於 AgNO_3 的 Ag^+ 與 CTAC 的 Cl^- 在溶液中相遇而產生了 AgCl 的懸浮顆粒；步驟 2，藉由光的能量， AgCl 的懸浮顆粒被還原為懸浮的銀奈米顆粒，部分隨機移動的奈米銀顆粒落到了銅網上；步驟 3，藉由賈凡尼電池的 Cu-Ag 制換反應在 CTAC 的輔助之下成長為奈米銀帶。

以上述討論為基礎，進而可對 3.3.1 的分析結果，即 CTAC 濃度與攪拌時間對實驗中奈米銀帶產率的影響，做一些簡單的推論，其中 CTAC 濃度的影響並不難了解，當加入過量的 CTAC 時，大部分的 Ag^+ 與 CTAC 所解離的 Cl^- 產生鍵結而形成 AgCl ，此時提供銀的來源不足甚至沒有時，銅銀置換反應便無法進行而成長為奈米銀帶；至於攪拌時間的影響，推測是因為攪拌可以幫助 AgCl 懸浮顆粒分散，避免其聚集的發生，以利接下來的作用。

第五章 結論

在本篇論文中，成功的於溶液相中透過簡單的賈凡尼電池反應，在極短的反應時間(10 min)及不需外加能量的常溫下，合成出樹狀、地衣狀以及帶狀的銀。當不外加晶面成長控制劑時，產物呈現出樹狀的結構，其長度約在 1-30 μm 之間，分枝最細可以小到 100 nm 以內且排列整齊；在加入 THF 做為晶面成長控制劑之後，由於銀的(111)晶面堆積被限制住而形成二維的片狀結構銀，每片面積大約接近 1 μm^2 左右，且外貌非常神似於自然界中的地衣，是銀自然結晶的一種新型態；當晶面成長控制劑換為 CTAC 之後，產物的形態成為一維的帶狀的結構，並且是以非常罕見的六方最密堆積晶相排列，其寬度大約分佈在 20-100 nm (平均寬度為 30 nm 左右)，厚度小於 10 nm，長度可達 5 μm ，長寬比可達 50 以上，此一維帶狀奈米尺度的銀是第一次發現，尚無其它純金屬的奈米帶狀產物被報導過。此 hcp 排列之奈米銀帶，在學術上可提供做為 hcp 銀的研究之用；在應用上則可測量此特殊晶相一維產物的各項物理性質及其在催化、表面增強拉曼散射光譜的性能。

參考文獻

1. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353.
2. a) Y. Y. Ying, S. S. Sing, C. L. Lee, C. R. C. Wang, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6661. b) C. J. Murphy, N. R. Jana, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 80. c) F. Kim, J. H. Song, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14316.
3. Y. Li, X. M. Hong, D. M. Collard, M. A. El-Sayed, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2385.
4. S. Chen, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5280.
5. a) A. G. Tkachenko, H. Xie, D. Coleman, W. Glomm, J. Ryan, M. F. Anderson, S. Franzen, D. L. Feldheim, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4700. b) T. A. Taton, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *Science* **2000**, *289*, 1757.
6. a) S. Nie, S. R. Emory, *Science* **1997**, *275*, 1102. b) P. M. Tessier, O. D. Velev, A. T. Kalambur, J. F. Rabolt, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9554.
7. a) G. Schmid, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1231. b) T. Gao, G. Meng, Y. Wang, S. Sun, L. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 355. c) J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 776.
8. O. Jessensky, F. Muller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1173.
9. a) B. H. Hong, S. C. Bae, C. W. Lee, S. Jeong, K. S. Kim, *Science* **2001**, *294*, 348. b) M. P. Pileni, B. W. Ninham, T. Gulik-Krzywicki, J. Tanori, I. Lisiecki, A. Filankenbo, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1358.

10. a) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065. b) C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, S. Mann, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1765.
11. a) Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 165. b) Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 955.
12. M. Y. Yen, C. W. Chiu, C. H. Hsia, F. R. Chen, J. J. Kai, C. Y. Lee, H. T. Chiu, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 235.
13. C. H. Hsia, M. Y. Yen, C. C. Lin, H. T. Chiu, C. Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9940.
14. Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947.
15. a) J. Zhang, L. Zhang, X. Peng, X. Wang, *Appl. Phys. A* **2001**, *73*, 773. b) X. Wen, W. Zhang, S. Yang, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1397. c) Q. Lia, C. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 359. d) Q. Wu, Z. Hu, X. Wang, Y. Chen, Y. Lu, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9726.
16. A. I. Kirkland, D. A. Jefferson, D. G. Duff, P. P. Edwards, I. Gameson, B. F. G. Johnson, D. J. Smith, *Proc. R. Soc. London A* **1993**, *440*, 589.
17. a) D. Novgorodova, A. Gorshkov, A. Mokhov, *Zap. Vses. Mineral Obschch.* **1979**, *108*, 552. b) P. Taneja, R. Banerjee, P. Ayyub, R. Chandra, G. K. Dey, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 033405.
18. P. W. Atkins, L. L. Jones, in *Chemistry: Molecules, Matter, and Change*, 3rd edition, W. H. Freeman and Company, New York, a) p. A14-A15. b) p. 570.
19. a) S. Wang, H. Xin, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5681. b) Y. Zhou, S. H. Yu, C. Y. Wang, X. G. Li., Y. R. Zhu, Z. Y. Chen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 850.

20. T. A. Witten, L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1400.
21. E. Ben-Jacob, P. Garik, *Nature* **1990**, *343*, 523.
22. Y. Wang, L. Jia, W. Wang, K. Fan, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3662.
23. a) *Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS)*, File No. 31-1238, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA **1982**. b) *Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS)*, File No. 04-0783, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA **1982**.
24. P. W. Wu, B. Dunn, V. Doan, B. J. Schwartz, E. Yablonovich, M. Yamane, *J Sol-Gel Sci. Techn.* **2000**, *19*, 249.
25. J. Gao, C. M. Bender, C. J. Murphy, *Langmuir* **2003**, *19*, 9065.
26. B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2001**, *17*, 6368.
27. B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1957.
28. K. Esumi, K. Matsuhisa, K. Torigoe, *Langmuir* **1995**, *11*, 3285.

樣品	$V_{\text{DIWater}} : V_{\text{THF}}$	AgNO_3 (M)	反應時間 (min)
A1	∞	0.01	10
A2	4 : 1	0.01	10
A3	1 : 1	0.01	10
A4	1 : 4	0.01	10
A5	∞	0.01	1
A6	1 : 4	0.01	1

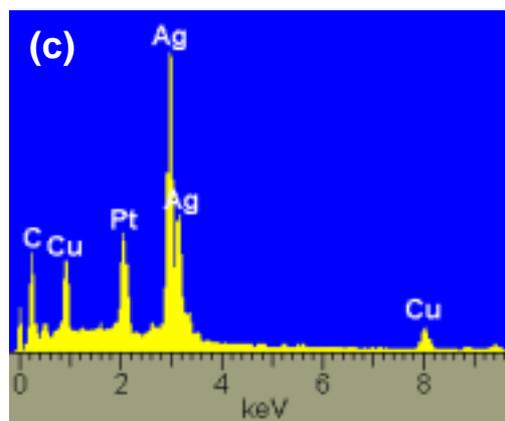
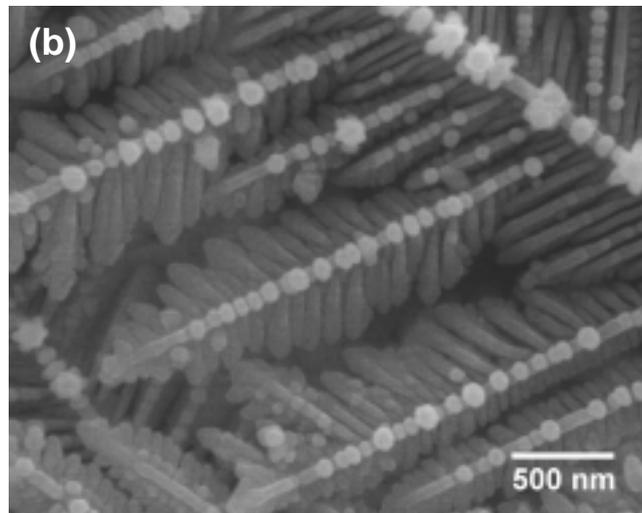
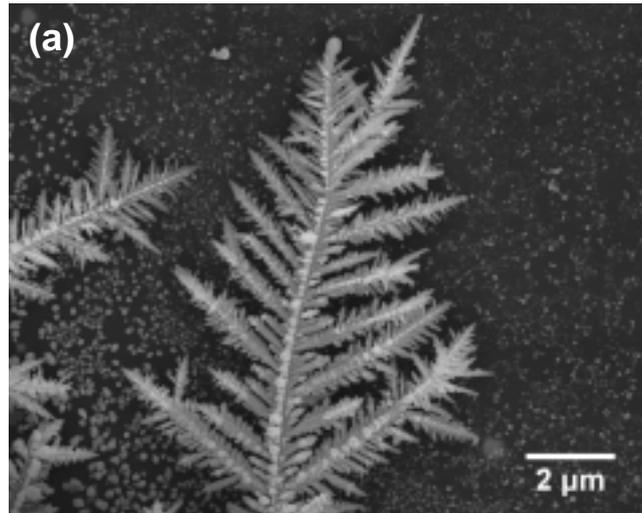
V_{DIWater} : 去離子水之體積

V_{THF} : THF 之體積

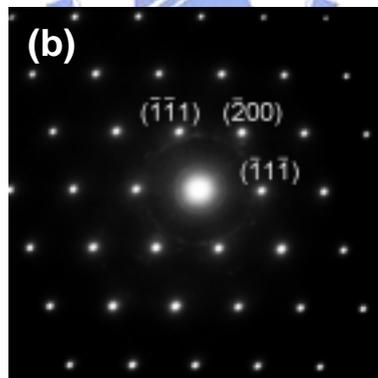
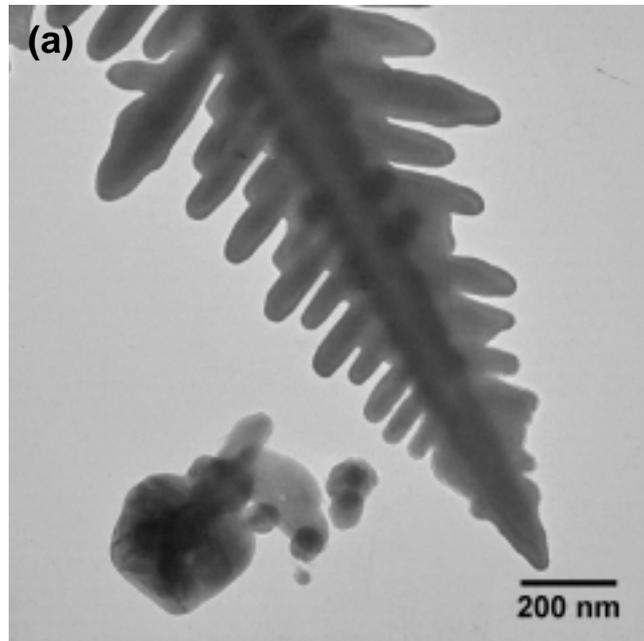
表一 樣品 A1-A6 之製備條件。

樣品	CTAC 濃度(M)	AgNO ₃ (M)	攪拌時間(min)	靜置時間(min)	反應時間(min)	附註
B1	0.0036	0.01	5	15	10	
B2	0.0045	0.01	5	15	10	
B3	0.0053	0.01	5	15	10	
B4	0.0036	0.01	15	5	10	
B5	0.0036	0.01	25	5	10	
B6	0.0036	0.01	15	5	10	隔絕光線下反應

表二 樣品 B1-B6 之製備條件。

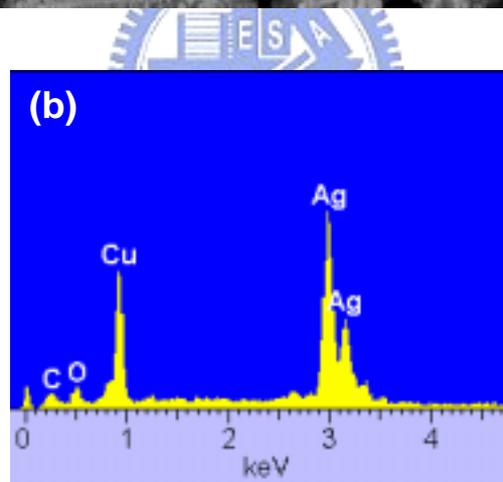
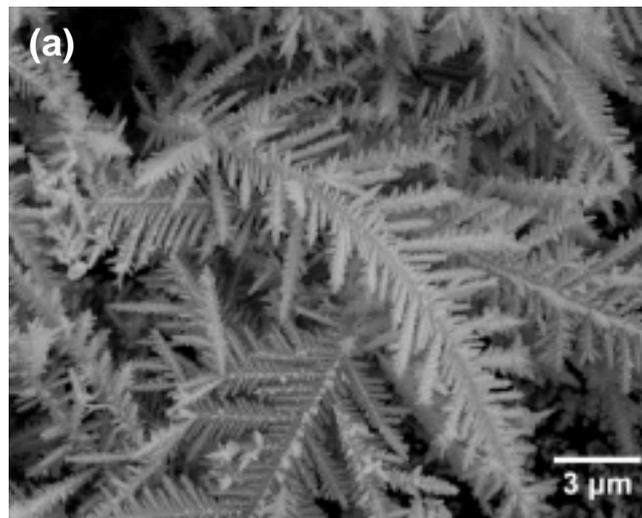


圖一 以純去離子水為溶劑時所產生的樹狀形態銀(樣品 A1) (a)低倍率 SEM 影像 (b)高倍率 SEM 影像 (c)以 EDX 對圖(b)中樹狀產物進行的元素分析光譜圖。

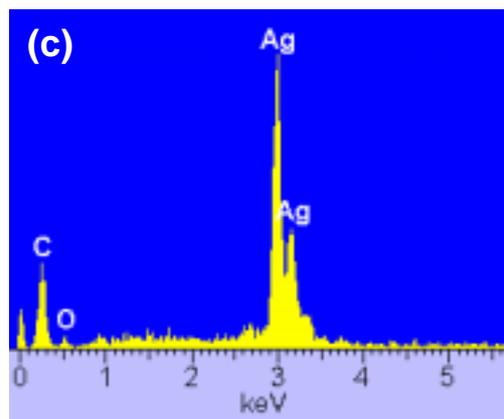
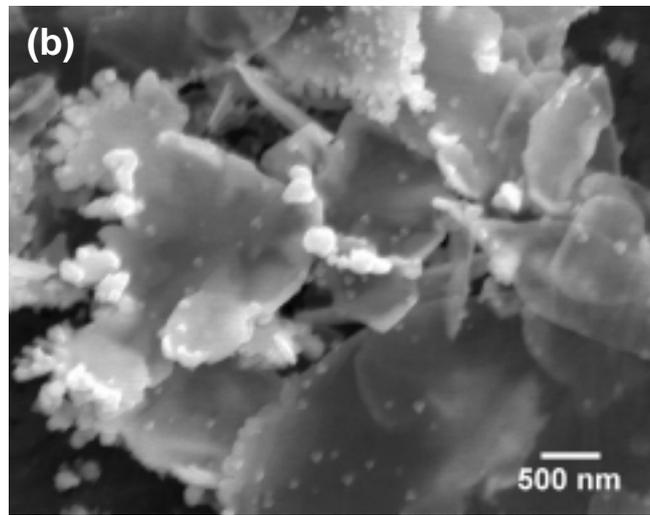
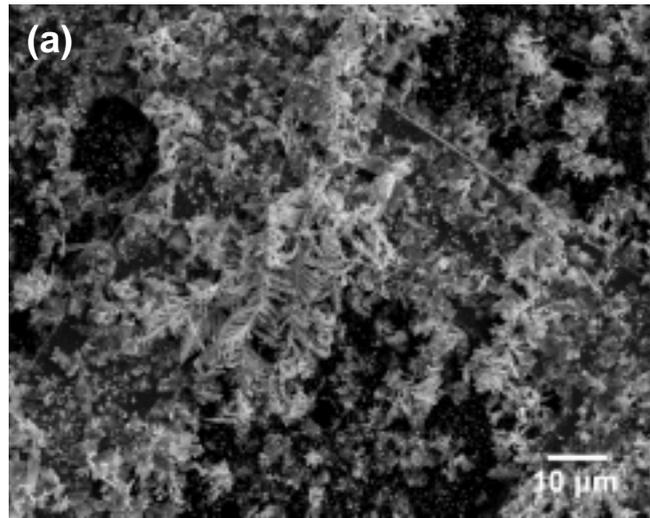


zone axis = $[011]$

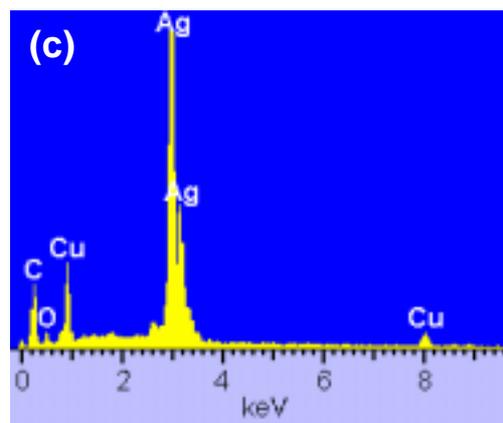
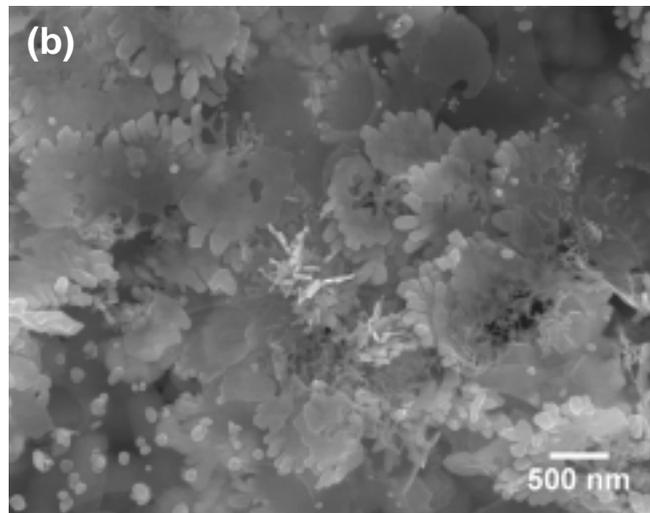
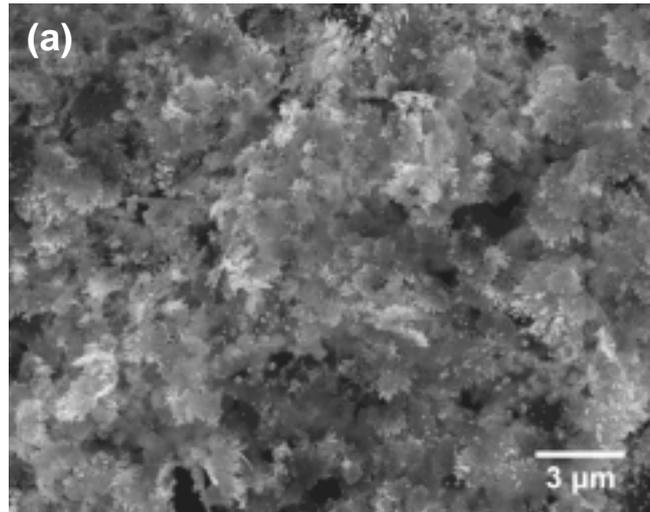
圖二 (a)以純去離子水為溶劑時所產生樹狀形態銀(樣品 A5)的 TEM 影像 (b)對此樹狀結構進行電子繞射所得的 ED 圖。



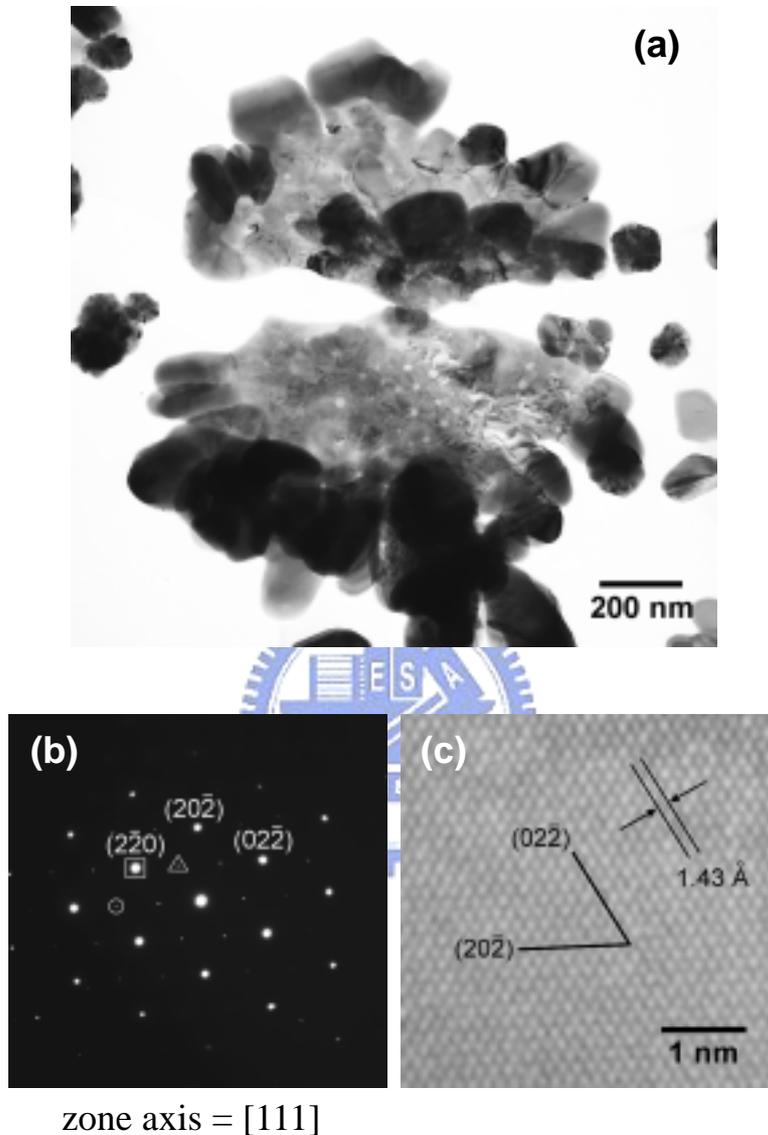
圖三 (a)以體積比 THF : DI water = 1 : 4 的比例為溶劑時所產生的樹狀銀(樣品 A2)低倍率 SEM 影像 (b)以 EDX 對圖(a)中樹狀產物進行的元素分析光譜圖。



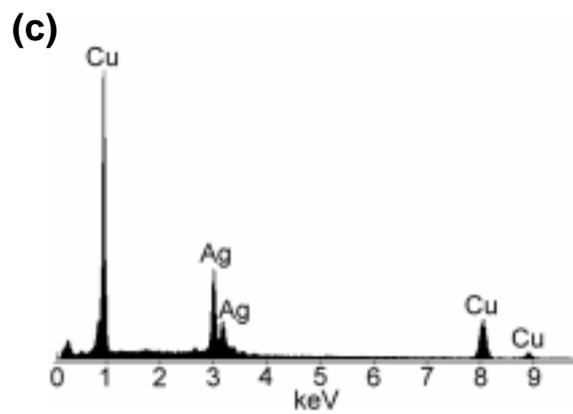
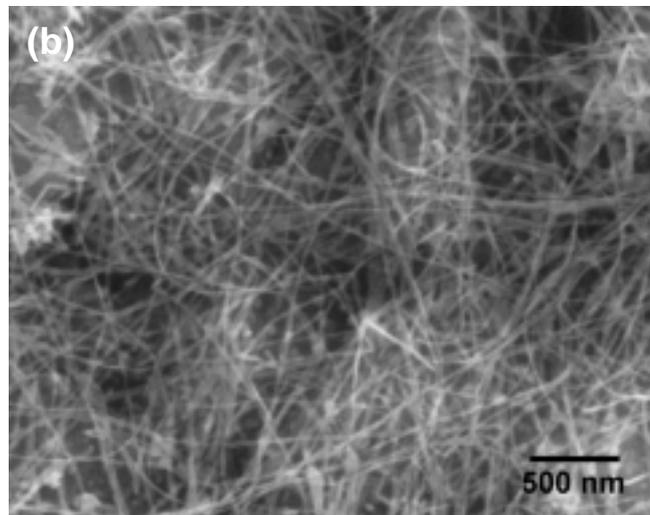
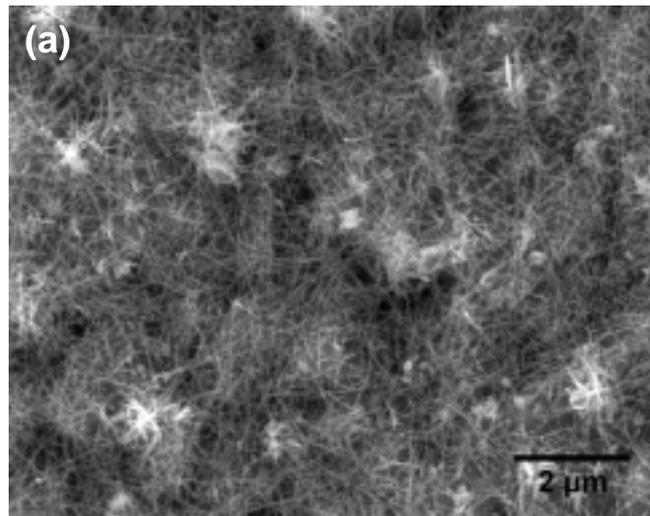
圖四 在以體積比 THF : DI water = 1 : 1 的比例為溶劑時(樣品 A3)產物具有片狀結構銀 (a)低倍率 SEM 影像 (b)高倍率 SEM 影像 (c)以 EDX 對圖(b)中片狀產物進行的元素分析光譜圖。



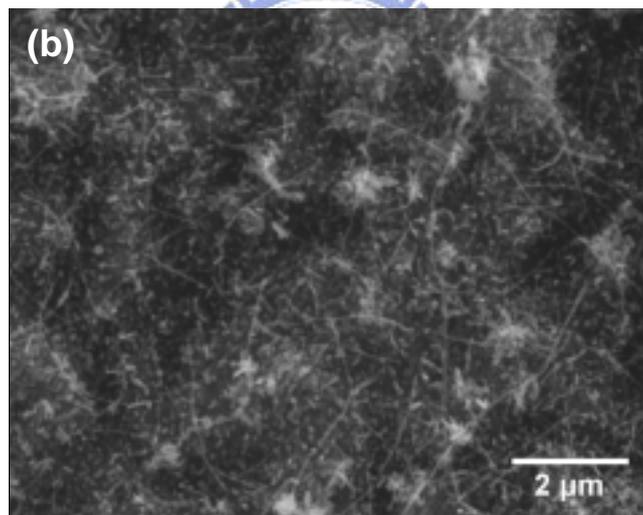
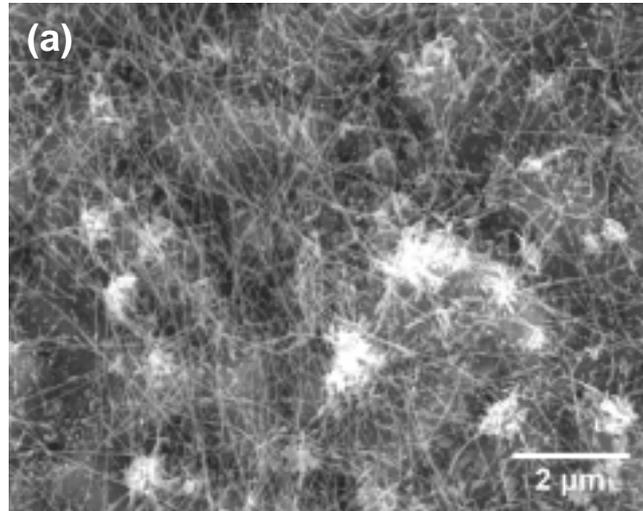
圖五 以體積比 THF : DI water = 4 : 1 的比例為溶劑時(樣品 A4)所產生的地衣狀銀 (a)低倍率 SEM 影像 (b)高倍率 SEM 影像 (c)以 EDX 對圖(b)中片狀結構進行的元素分析光譜圖。



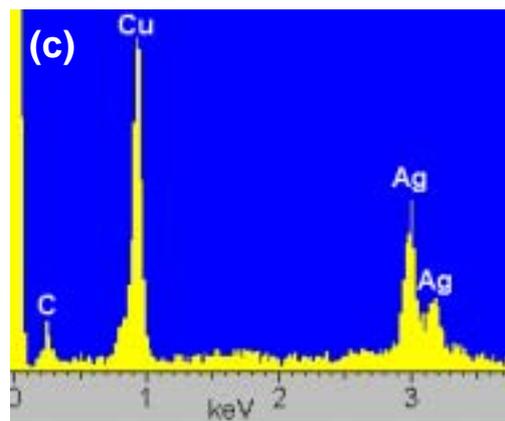
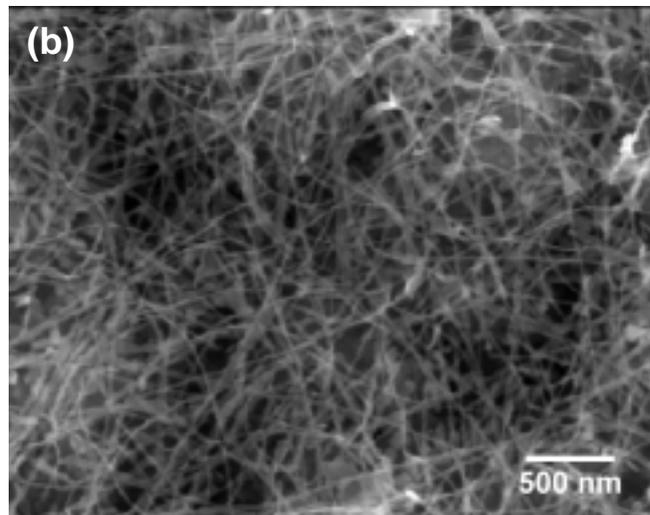
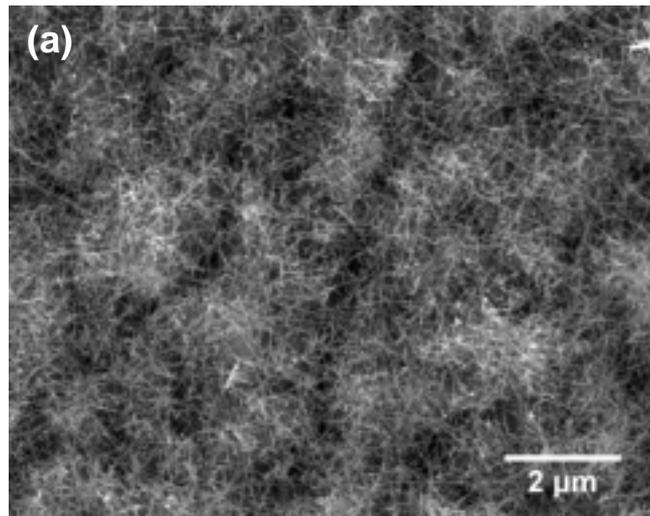
圖六 (a)以體積比 THF : DI water = 4 : 1 的比例為溶劑(樣品 A6)時所產生地衣狀形態銀的 TEM 影像 (b)對地衣狀銀進行電子繞射所得的 ED 圖。其中較強的繞射點(在圖中以方形圈起)為銀 fcc {220}面所貢獻；外層較弱的繞射點(在圖中以圓形圈起)是由{422}的面所貢獻；內層較弱的繞射點(在圖中以三角形圈起)則是由 forbidden $1/3\{422\}$ 造成 (c)地衣狀銀的 HRTEM 影像，測量其層間距約 1.43 Å，與銀塊材的{220}面層間距 1.44 Å 非常接近。



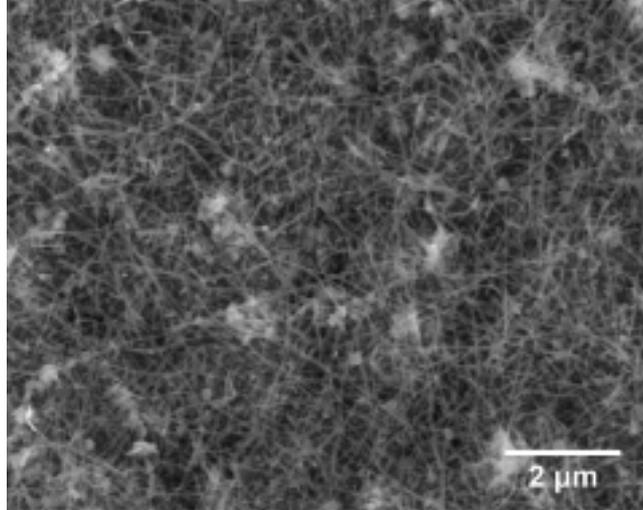
圖七 CTAC 濃度為 0.0036 M 時(樣品 B1)所產生的奈米銀帶 (a)低倍率 SEM 影像 (b)高倍率 SEM 影像 (c)以 EDX 對此樣品的奈米銀帶所進行的元素分析光譜圖。



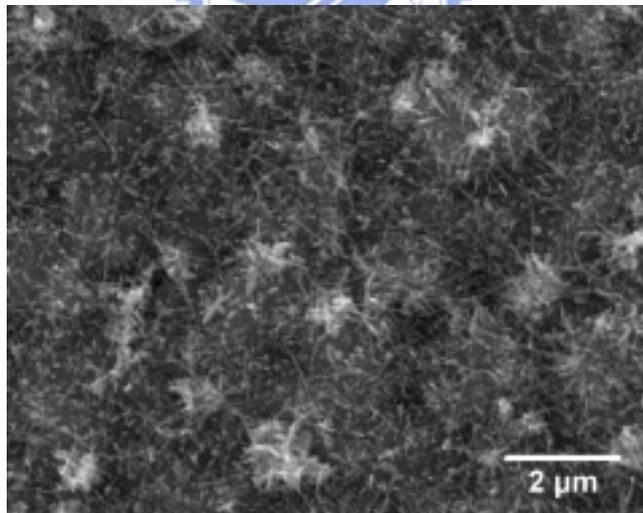
圖八 改變 CTAC 濃度時所產生的奈米銀帶 (a) CATC 濃度為 0.0045 M 時的 SEM 影像(樣品 B2) (b) CATC 濃度為 0.0053 M 時的 SEM 影像 (樣品 B3)。



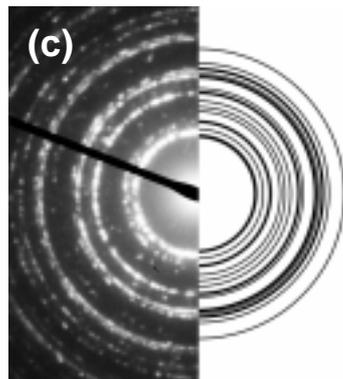
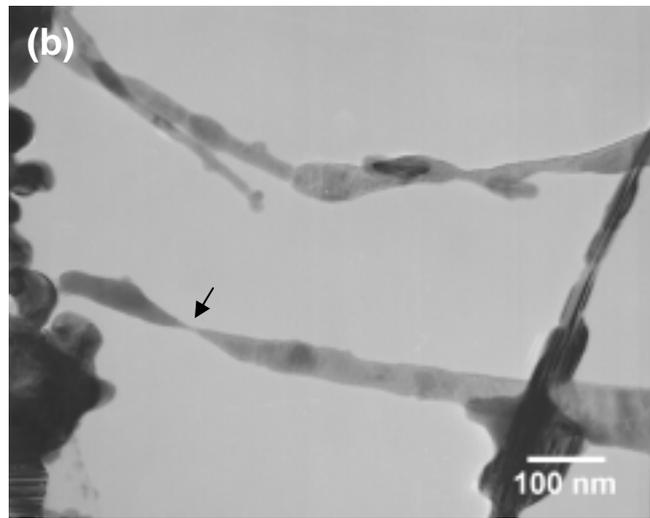
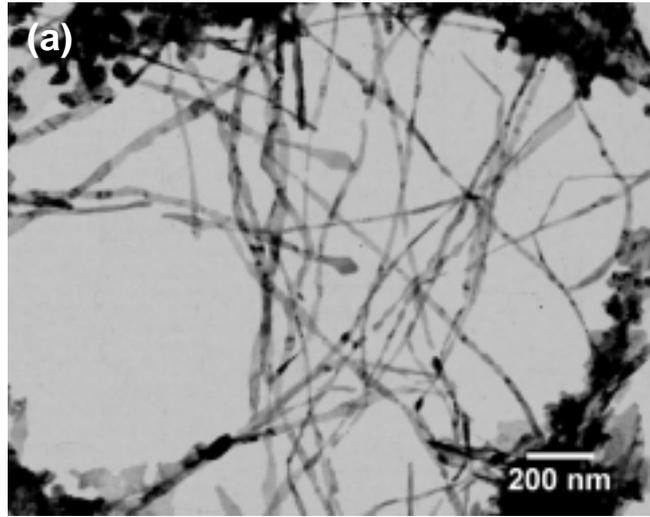
圖九 將攪拌時間增加為 15 min 時(樣品 B4)所產生的奈米銀帶 (a)低倍率 SEM 影像 (b)高倍率 SEM 影像 (c)以 EDX 對此樣品的奈米銀帶所進行的元素分析光譜圖。



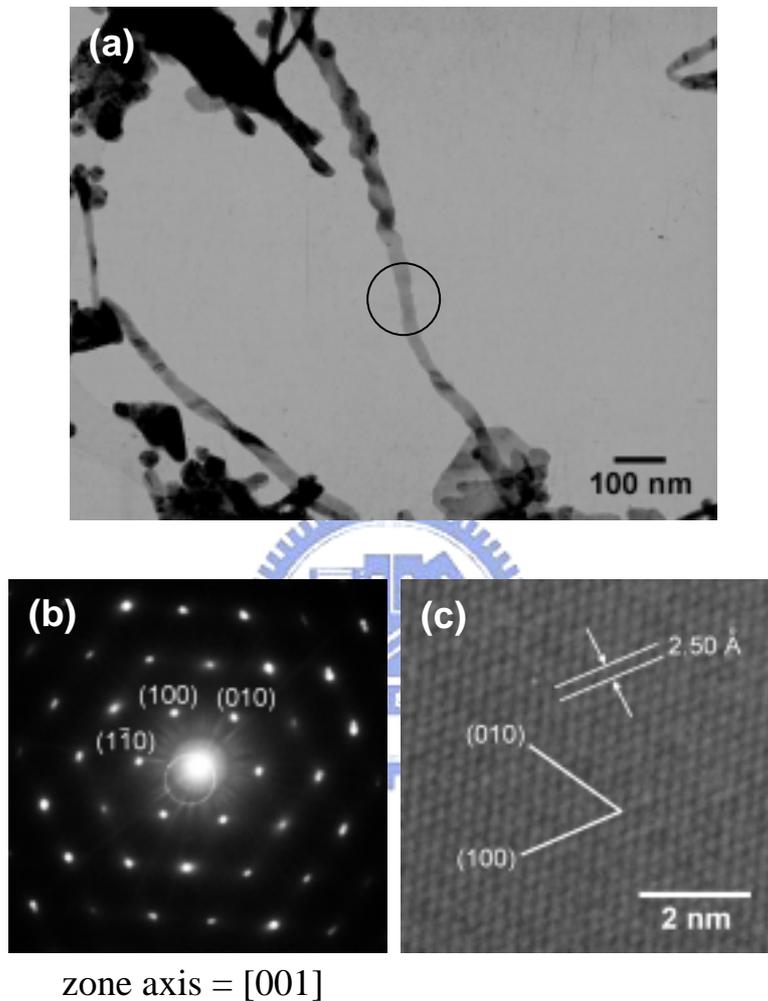
圖十 將攪拌時間增加到 25 min 時所產生奈米銀帶(樣品 B5)的 SEM 影像。



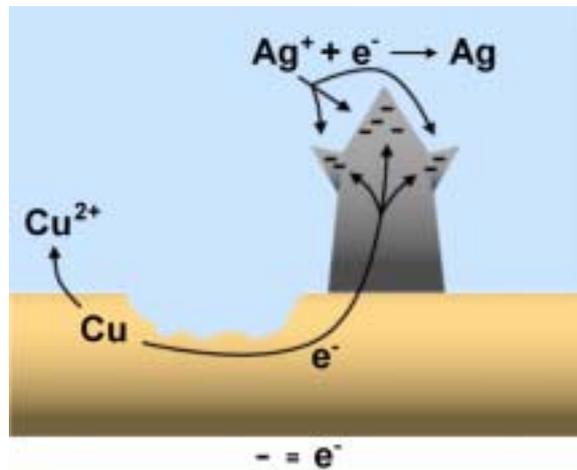
圖十一 隔絕光線下反應所產生的奈米銀帶 SEM 影像(樣品 B6)。



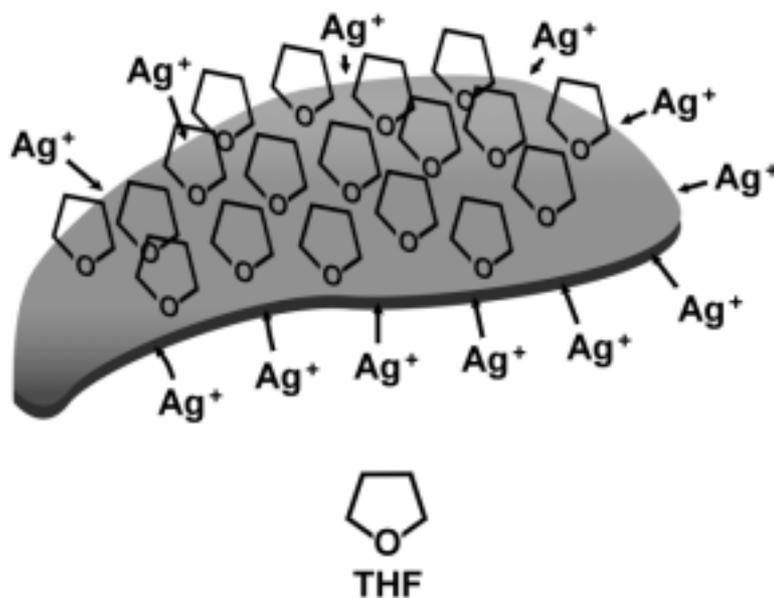
圖十二 (a)奈米銀帶的低倍率 TEM 影像 (b)奈米銀帶的高倍率 TEM 影像 (c)對圖(a)中的奈米銀帶進行全光束電子繞射所得的 ED 圖；右半邊為利用 XRD 數據轉換所得電子繞射圖，其中較粗的圓圈表示其強度較強。



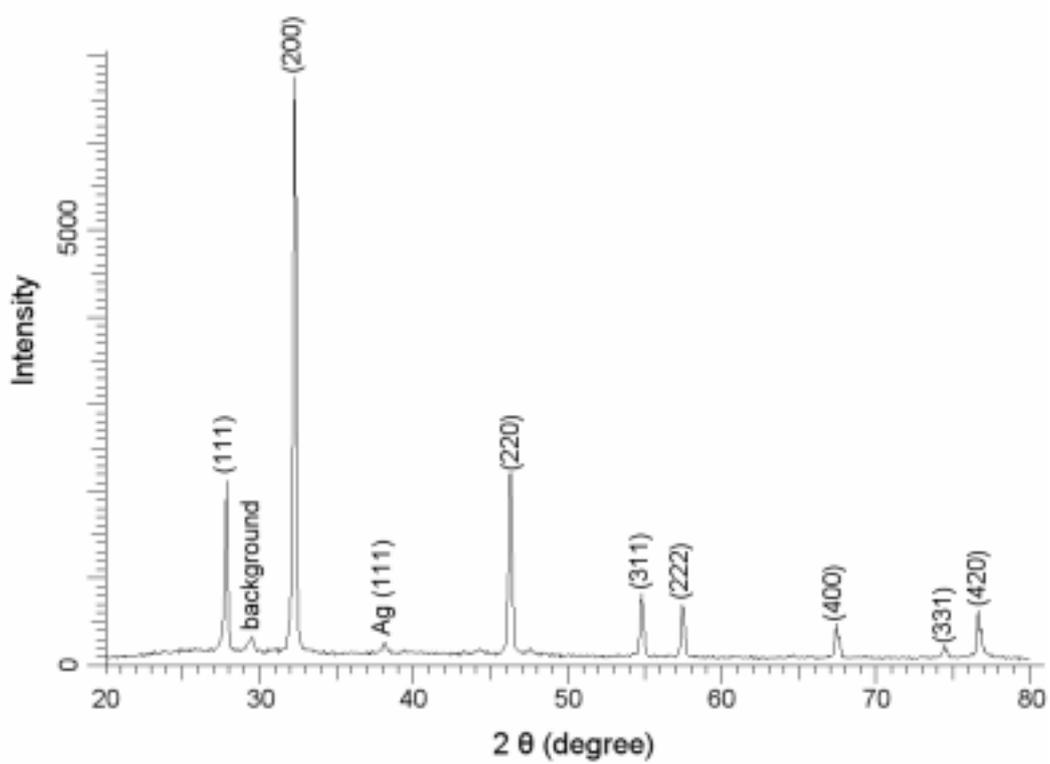
圖十三 (a)奈米銀帶的 TEM 影像 (b)對圖(a)中的單一奈米銀帶進行電子繞射(圈起來的部位)所得的ED圖 (c)奈米銀帶的HRTEM影像, 測量其層間距約 2.50 Å, 與銀 hcp 結構中的(100)面層間距 2.50 Å 相同。



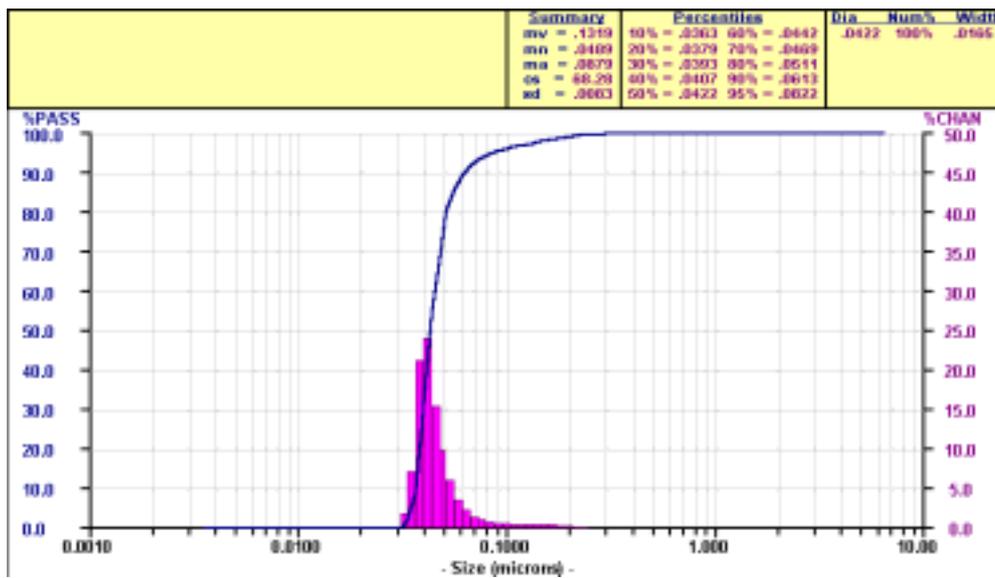
圖十四 推測樹狀產物形成過程之示意圖。由於尖端接觸到 Ag^+ 的機率的比側面的要高，再加上尖端放電的緣故，銅所提供的電子集中在棒狀結構的尖端，導致銀離子在尖端還原的速度比側面要快而不斷的變長；另一方面不斷形成的分岔部位也以同樣的機制而不斷伸長；在這些過程不斷的循環之後，導致此樹狀產物的生成。



圖十五 地衣狀產物形成機制之示意圖。THF 吸附於銀的(111)面，驅使銀離子只能還原堆積於其它面，造成此片狀的產物；圖中我們只畫了上方表面的吸附，但實際上應該上下面都有。



圖十六 收集 AgCl 沉澱進行 XRD 分析所得光譜圖。



圖十七 對 AgCl 懸浮溶液進行粒徑分析所得粒徑分佈圖。

