

第一章 緒 論

1.1 奈米材料簡介

奈米材料之定義

「奈米」(nanometer) 為一長度單位，約為人們頭髮直徑的八萬分之一，或是十的負九次方米，相當於十億分之一米，十個氫原子的直徑長。奈米材料 (nanomaterials) 定義乃為其材料尺寸為一百奈米以下之長度，此範圍包含粒子直徑大小、薄膜厚度、元件中導線線寬或是孔洞之直徑等；在廣義的定義而言，只要材料或是其建構單元 (building block) 至少有一維方向上，之尺寸大小為 1-100 奈米間，皆可稱為奈米材料。目前奈米材料研究相關領域甚廣：奈米結構化材料 (nanostructured materials)、奈米晶體材料 (nanocrystalline materials)、奈米元件 (nanodevice) 奈米多孔性材料 (nanoporous materials) 等。



1.2 奈米材料之性質¹

1.2.1 奈米粒子表面效應

當粒子尺寸小至奈米層級時，其粒子表面積相對於體積比加大，此時表面與界面間的原子個數比例增多，因此分布在界面的原子其鍵結狀態則重新分配，因而引起奈米粒子的電子組態重組。以銅為例²，顆粒從 10 nm 降到 1 nm 時，其表面原子分布比例從 20 % 增加為 90 %，如圖 1-1。

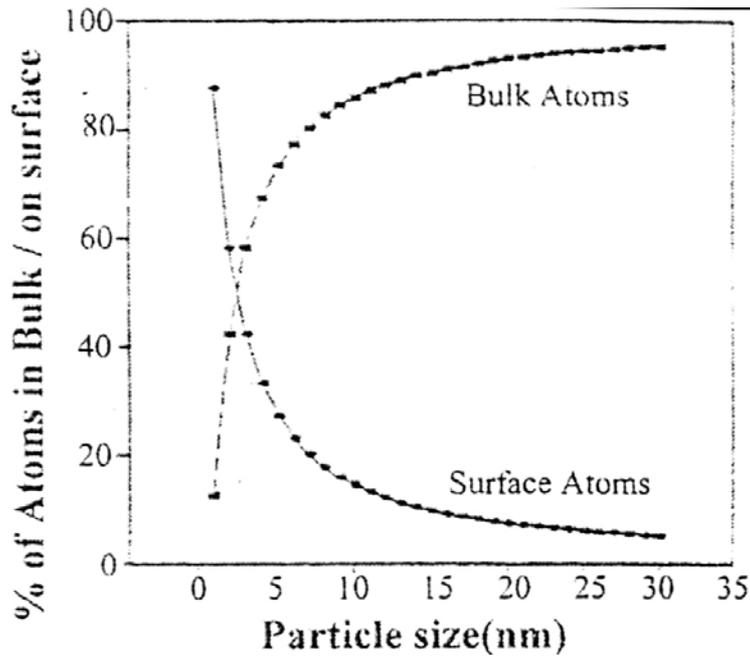


圖 1-1 奈米粒子之大小與原子分布於表面之比例關係¹。

(1) 結構斷面與結構重組

當一完整晶格排列被切斷後，必定造成一個新的不連續界面，使得未配位新原子或分子排列在晶格之表層。若原子本身仍保持著原本的結構之排列型態，即稱之為結構斷面，但是其化學性質與原先基材有著相當大的不同。當奈米晶體表面存在自由基等活性原子或陰、陽離子或不飽和配位原子時，常隨著其原子發生結構重整藉由此重整來降低其表面能量，即稱之為結構重組。此外，奈米粒子表面之活性原子，亦可能因為表面張力和電子結構重整等因素進行自身結構重組的現象。

(2) 表面吸附現象

固態化學反應來自於固體表層分子與其它相態之間的物理或化學吸附。因此表面活性位置排列結構與吸附分子間鍵結模式，常決定固態材料的表面物理和化學吸附能力。

當材料降至奈米尺度範圍，因為有效電子的量子尺寸效應及

微結構變化(斷面與結構重整)，將使此吸附方式不同於傳統化學所可以預測之結果。除上述因素影響吸附外，也可以從奈米粉體的表面張力和表面鍵結之因素來探討其吸附現象。

首先是表面張力的影響。當粒子愈小，表面張力愈小³，則表面位能愈高，如圖 1-2 所示。為了平衡與外界環境界面的位能差，這些奈米粒子將吸附外界環境中其它原子或分子以平衡位能，因此奈米粉體之吸附能力遠高於一般顆粒粉體。

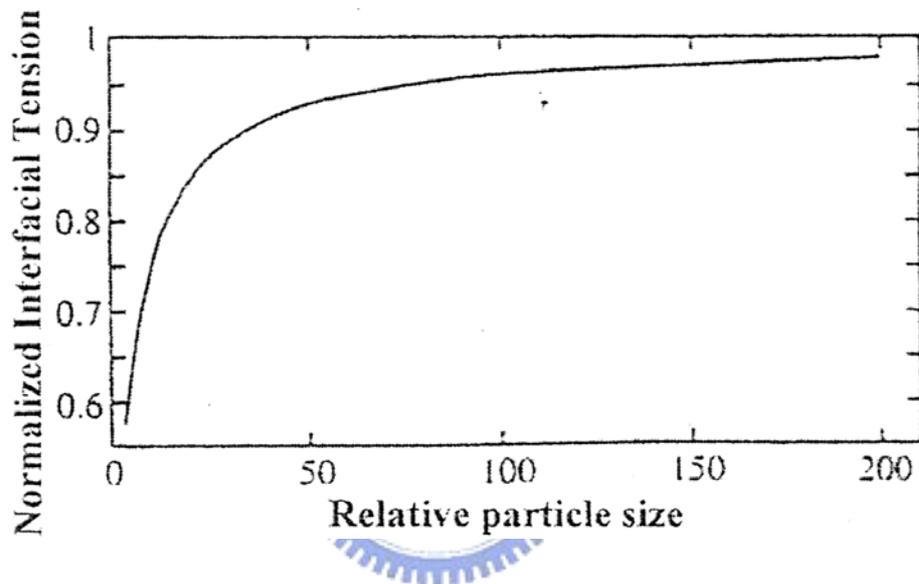


圖 1-2 界面張力與粒子相對大小之關係³。

當表面存在的活性基吸附能力愈強時，被吸附分子產生反應之機率相對的也愈高，這些活性基之位置多半具有較強的電子親和力或游離能力之 Lewis 酸鹼，或是易於提供或失去氫質子的 Brönsted 酸鹼。因此外界環境中之空氣分子、二氧化碳或水分子對材料表面吸附能力的不同，因而造成奈米材料表面活性基的影響，此影響常為許多化學吸附之要素。

1.2.2 奈米量子效應

所謂奈米量子效應包含現今奈米物理已知的奈米量子干涉效

應(quantum corral effect)、量子限域效應(quantum confinement effect)、量子穿隧效應(quantum tunneling effect)、量子漲落效應(quantum fluctuation effect)等，主要是在敘述當粒子尺寸降至奈米尺度時，有效電子或電洞產生新的量子效應，使得化學反應中之價電子躍遷不再遵循傳統的路徑，可由化學光譜與電子波動效應，觀測到下列兩種常見的之奈米量子效應。

(1) 量子限域效應 (quantum confinement effect)

尺寸相當或小於電子(電洞)波長尺度時，界面條件不再是無限的，當空間長度(dimension length)變小至奈米尺度下時，價帶的電子數大幅度地降低，因而在宏觀(macrosopic)世界中准許的連續能帶消失，而表現出分散之能階，即產生量子限域效應。從圖 1-3 中可以分辨出化學分子從單分子、雙分子至奈米粒子與半導體連續性其能階與能障(bandgap)之變化差異⁴。

由圖 1-3 中可得知，在奈米尺寸效應下產生新的能帶，電子在此能帶中被限定，因此電子波動在限定的範圍內產生上述的干涉...等等效應，導致新的化學狀態。

圖 1-4 為銦化砷(InAs)半導體奈米晶粒(nanocrystals)螢光光譜圖¹。原本不發螢光之可見光範圍，由於量子限域效應所分立之新能階產生螢光，且粒子愈小，分立之新能帶愈大，發射譜線呈線性趨向藍位移(blue shift)。上述組成在於進入奈米尺度下，受光激發之電子，會進行與原本不同之躍遷途徑，自然地，其化學反應路徑也會隨之改變。

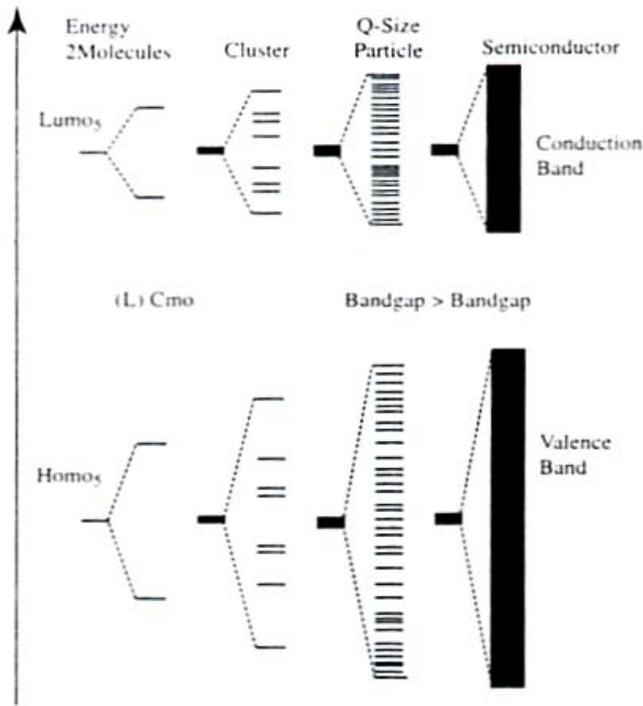


圖 1-3 由單分子雙分子至奈米粒子與半導體之價帶(VB)與導電帶(CB)之示意圖⁴。

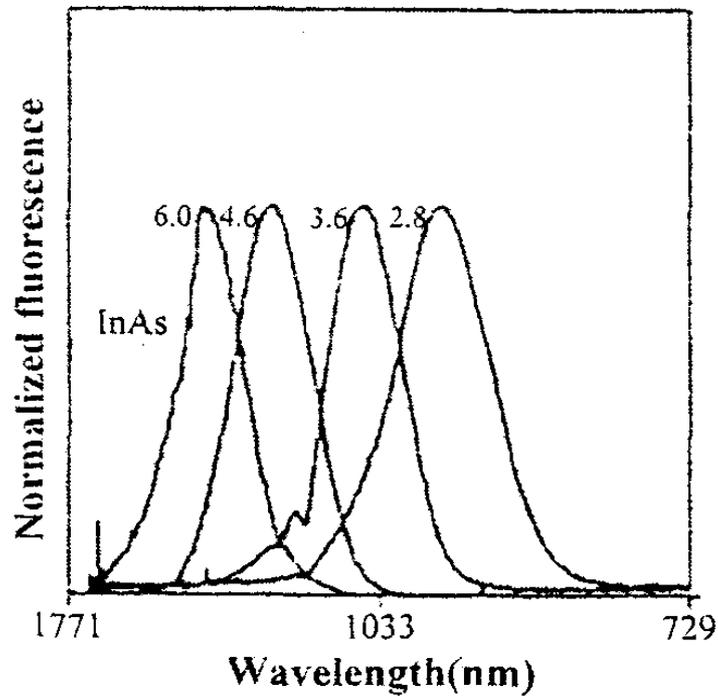


圖 1-4 不同大小的銻化砷(InAs)半導體奈米晶粒之螢光光譜¹。

(2) 量子干涉效應(quantum corral effect)

當電子被侷限在一個很小的奈米尺度空間內，熟知的能帶理論(band theory)不再適用。電子於奈米空間的限制下，因為量子相干效應重新組成電子穩定波，進而產生新的能態(new states)，即所謂的量子干涉效應⁵。

量子干涉效應現象為電子集體與波干涉效應之總和。例如若是利用掃描式穿隧顯微鏡(scanning tunneling microscope)將 48 個鐵原子以圓周形排列在銅(111)之原子表面上(圖 1-5)，表面電子受到不同環境的變化，起初表面電子波僅在鐵原子周圍形成邊波(edge wave)，當排成圓形時，表面之電子波即形成量子干涉之駐波⁶。

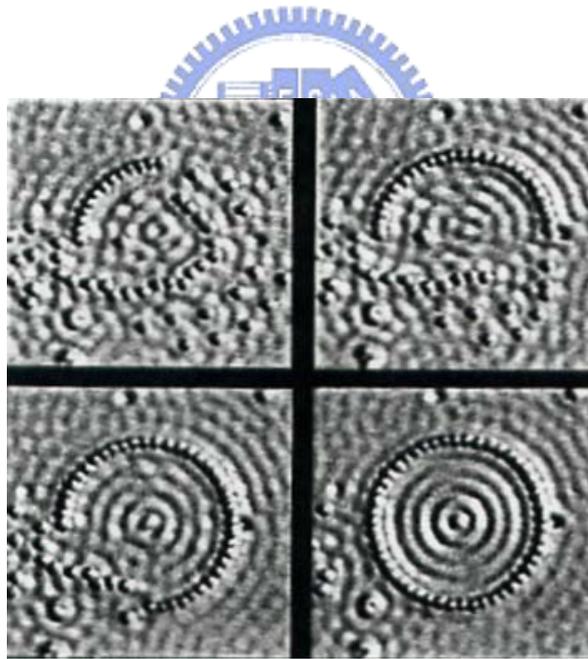


圖 1-5 鐵原子於銅之(111)面上之圓行排列⁶。

1.2.3 奈米粒子間之相互作用¹

固態材料在製備過程中，因為在奈米尺寸下，常會產生多種類的相互作用，其影響奈米粒子之電子躍遷能量變化。

(1) 奈米尺寸分布效應

因奈米粒子晶粒大小之差異，而具有不同之界面張力，使得表面之分子鍵結長度分布變廣，造成紅外線吸收頻寬變大。以 Al_2O_3 為例，當將溫度由 873 K 升溫至 1373 K 時，其奈米晶粒會由 15 nm 增大到 80 nm，而由於粒徑分佈變寬使得 IR 吸收光譜頻寬變大。

(2) 順相性晶場效應

當粒子小至奈米尺寸時，在其製備過程中因為粒子較小，以致於回火過程中易於重新排列，導致順相性增加，使得侷限於粒子邊界內原子量子尺寸效應隨之增大，使得價帶與價帶間之能障變寬，造成電子吸收光譜藍位移現象。

(3) 晶隙界面組成與缺陷效應

當粒子進入奈米尺寸後，奈米晶粒之表面易形成配位數不足之缺陷而造成界面之不穩定，為了降低表面能量，除了進行結構排列重組外，亦會與外界異質產生沉澱。

1.2.4 奈米材料之物理化學性質^{7,8}

目前所使用之材料結構已縮小至元件所使用之宏觀物理原理即將失效的階段，由於奈米結構材料仍有很多新的化學及物理性質，例如材料強度、延展性、磨耗性質、磁特性、表面催化性等，會隨著

粒徑大小不同而發生變化，亦即若想要利用奈米材料之特性，亦須瞭解其新物理和化學性質，並建立其特定大小、形狀，或具有可區分不同尺寸、形狀之奈米製成技術。

(1) 催化作用

當材料尺寸縮小至奈米時，其表面原子占全體的比例將大幅地增加並且具有很大的表面積，使得表面能量占全體總能量的比例也將大幅提高，其原子排列與一般固體晶相或非晶相結構不同，含有許多未飽和鍵結，因而增加奈米晶體表面原子之不穩定性，使得具有極高的表面活性，因此可進行催化反應。

(2) 光學性質

奈米粒子粒徑已小於可見光波長，並具有熱力學之表面效應及能階量子化之體積效應，與入射光產生複雜之交互作用後，產生特殊的光學性質。(如：螢光、偏光、導光、反光性等)

(3) 磁性

常見的磁性物質均屬於多磁區之集合體，且磁化率(susceptibility)與溫度之關係並不明顯，但是當尺寸縮小至奈米時，將形成單磁區之磁性物質，磁化率也將隨溫度降低而下降至零，成為磁絕緣體，且粒徑愈小，磁性降低至零的溫度愈高。因此奈米磁性物質之間的磁性干擾將會非常之弱，利用此一特性可製成高儲存密度之磁性薄膜。

1.3 金奈米觸媒

金最早被證實有催化活性是在 1906 年，一直到 1980 年代，日本春田正毅(Masatake Haruta)教授發現在室溫下金奈米觸媒就有催化活性，從此金奈米粒子催化性質才被受矚目⁹。

1.3.1 金奈米粒子

早在十九世紀，英國科學家法拉第(Michael Faraday)就合成並研究金的奈米顆粒，可說是觀察膠體金屬溶液性質，並建立定性理論基礎的第一人，以熱力學觀點來看，金屬膠體粒子是不穩定的，必須在個別金奈米粒子聚集前，以動力學控制的方法保護並穩定住，法拉第也指出許多膠體金屬粒子的重要性質，以金膠體溶液為例，他發現當形成尺寸極小的金顆粒時，會呈溶液紅色。在當時膠體粒子的行為是物理化學很重要的研究題材，因為這有助於連結敘述性的化學與理論物理，像後來的愛因斯坦，就闡釋了布朗運動與粒子的擴散係數之間的關係。

現在金奈米粒子的研究已經普遍受到重視並成為熱門的研究項目，並發展出許多製備方法，大致上可分為物理方法與化學方法，物理方法有：

- 一、蒸鍍與濺鍍法：加熱金屬絲同時以載流氣體帶出熱游離出的金原子使沈積在基版上稱為蒸鍍，若是以氬離子轟擊金靶使表面發生輝光放電現象(glow discharge)，使表面金原子彈出後沈積於基版上稱為濺鍍。此方法廣泛使用在掃描式電子顯微鏡(SEM)的樣品準備上，並且也是表面科學研究者常用的方法。
- 二、雷射剝削法 (Laser ablation)¹⁰：將塊狀金浸入溶劑中，用雷射聚焦打擊金表面即可形成，此方法簡單且製備出的金膠體溶液

較乾淨，但缺點是不易控制奈米粒子的形狀及大小，亦無法估計奈米顆粒的產量等。

化學方法種類繁多¹¹⁻¹⁵，其概念仍承襲自法拉第，就是在適當的條件下還原並保護住金奈米顆粒，常見的幾種方法整理如表 1-1。

表一 常見之金奈米粒子化學製備法。

化學製備法	內容
電化學法 ¹¹	以金線為陽極，在含界面活性劑的電解液中反應，在陰極析出金顆粒。
直接還原法 ¹²	在適當的條件下直接加還原劑還原溶液中的氯金酸。
超聲波法 ¹³	利用超音波使水分解產生的氫自由基還原氯金酸。
化學氣相沈積 ¹⁴	加熱分解揮發性金的化合物使金沈積於基版上。
光化學法 ¹⁵	以紫外光或 γ 射線照射分解水產生電子來還原氯金酸。

1994 年英國科學家 Mathias Brust 等人發表一種相轉移合成法，可視為直接還原法，藉由界面活性劑將氯化金離子從水溶液轉移至溶有十二烷基硫醇的甲苯溶液裡，再加入還原劑硼氫化鈉，由於硫醇可與金的表面鍵結所以能有效保護住金奈米顆粒，使金奈米顆粒均

勻分散在甲苯溶液中¹²，此方法簡單廣被化學家們所使用。

本篇論文研究也是使用直接還原法，檸檬酸三鈉鹽(trisodium-citrate)及硼氫化鈉(NaBH_4)加檸檬酸三鈉鹽為還原劑，還原出金離子。

1.3.2 金奈米觸媒的催化性質

觸媒催化反應應用在一般商業或研究的重要產品，例如：燃料電池、汽機車觸媒、空氣清潔用品都是以氧化還原甲醇或者是碳氫化合物為主¹⁶⁻¹⁸。然而在傳統上，大部份所使用的材料以鉑(Pt group)為觸媒¹⁹，但是鉑在長時間使用下會被類似一氧化碳中間物(CO-like intermediate)所吸附，而產生毒化現象(poisoning effect)使得催化效果變差²⁰。

最近亦有部份研究觸媒催化反應嘗試以金為主要材料，雖然塊材金(bulk gold)不具有化學活性，一向被視為無催化活性的金屬，然而當金的尺寸小到一定程度(奈米級的小顆粒)，就可以催化許多化學反應，如乙烯的環氧化反應，一氧化碳和甲醇的氧化反應。早期春田教授指出金奈米粒子尺寸在小於 10 nm 時具有最好的催化活性，但由於近幾年合成技術更趨成熟，發現當金奈米粒子小至 2-3 nm 時催化活性更高。我們知道顆粒的大小對它的性質有很大的影響，但是因為幾乎不可能製備只有單一粒徑的顆粒，所以很難去了解粒子大小和它的催化活性之間明確的關係。D. W. Goodman 等人曾以二氧化鈦單晶上的金奈米顆粒作模型觸媒，配合掃描探針顯微儀研究金顆粒大小對活性的影響，實驗結果顯示當金顆粒在約 3 nm 左右時有最高的反應活性²¹。

因為表面原子是介於完全自由的原子和受到束縛的原子的一種中間狀態，所以表面原子的電子組態也會介於上述兩者之間，對小的粒子而言，表面原子的電子組態將會影響到粒子整體的電子特性。

當粒子變小時能階的間距就會隨之增加，當能階的間距超過由溫度提供的熱能時粒子將會失去它的金屬特性，例如：當以二氧化鈦為擔體的金顆粒直徑小於 4 nm 時就會出現能階不連續的現象，所以直徑小於 4 nm 的奈米金顆粒將會有和塊材金截然不同的性質。

金對氧氣分子的化學吸附呈現相當程度的惰性²²，惟有在表面的缺陷處較容易吸附氧氣，因為越小的顆粒越不易形成平滑的晶面，崎嶇的表面有助於吸附氧氣，也許有助於氧化反應的發生。

1.4 本研究之目的

本研究是以檸檬酸三鈉鹽及硼氫化鈉加檸檬酸三鈉鹽為還原劑，合成粒徑約 10 nm、16 nm、30 nm 的金奈米粒子。我們將試著探討不同大小金奈米粒子、金單晶 Au(111)及金線在不同相中的表面化學。首先在溶液相中，我們做了兩種不同的催化反應：電催化甲醇，在改變甲醇濃度及掃描速率下，探討金奈米粒子與金線電催化甲醇氧化還原變化，及氧化還原機制。其次電催化一氧化碳，探討電催化飽和和一氧化碳的反應速率是否與金奈米粒子大小及金線相關，及一氧化碳被金奈米粒子電催化的氧化還原機制為何。在超高真空下，沒有電解質水溶液的包覆，裸露出的金奈米粒子與硫分子間的鍵結是如何鍵結。然後再加熱到 570 K 後，硫分子是怎樣的一個化學型態存在於金表面上，及繼續加熱後，硫的脫附反應變化為何。

第二章 實驗步驟及儀器分析原理

2.1 化學藥品

本實驗所使用的化學藥品皆為試藥級以上的純度，其化學藥品、購買廠商及純度如表二所示：

表二 使用之化學藥品

藥品	廠商	純度
(1) 四氯金鹽 Hydrogen tetrachloroaurate trihydrate, HAuCl ₄	Fluka	≥84%
(2) 檸檬酸三鈉鹽 Trisodium citrate-2-hydrate, Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	Fluka	99.5%
(3) 硼氫化鈉 Sodium tetrahydroborate, NaBH ₄	Fluka	≥96%
(4) 一氧化碳 Carbon monoxide, CO	建仁	99.99%
(5) 甲醇 Methanol, CH ₃ OH	Aldrich	99.9%
(6) 氫氧化鈉 Sodium hydroxide, NaOH	Fluka	≥98%
(7) 過氯酸 Perchloric acid, HClO ₄	Fluka	≥69%
(8) 硫分子 Sulfur, S ₂	自製	
(9) 石墨 (基材) Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG	Union Carbide	Grade-ZYH

本次合成實驗所採用的是經過 Millipore 公司之 Milli-Q 純水系統所處理過之二次去離子水，其電阻率為 18 MΩ-cm。

2.2 合成金奈米粒子之實驗步驟

2.2.1 以檸檬酸三鈉鹽為還原劑²³

配製 100 ml, 0.01% 之四氯金鹽水溶液三份並劇烈攪拌，加熱至 100°C 後，加入 1 % 之檸檬酸三鈉鹽，其溫度維持在 100°C。此時可以看見溶液的顏色漸漸由淡黃色、灰色、深紫色、變成紫紅色後，持續加熱攪拌 20 分鐘，將溶液放置於室溫下冷卻。

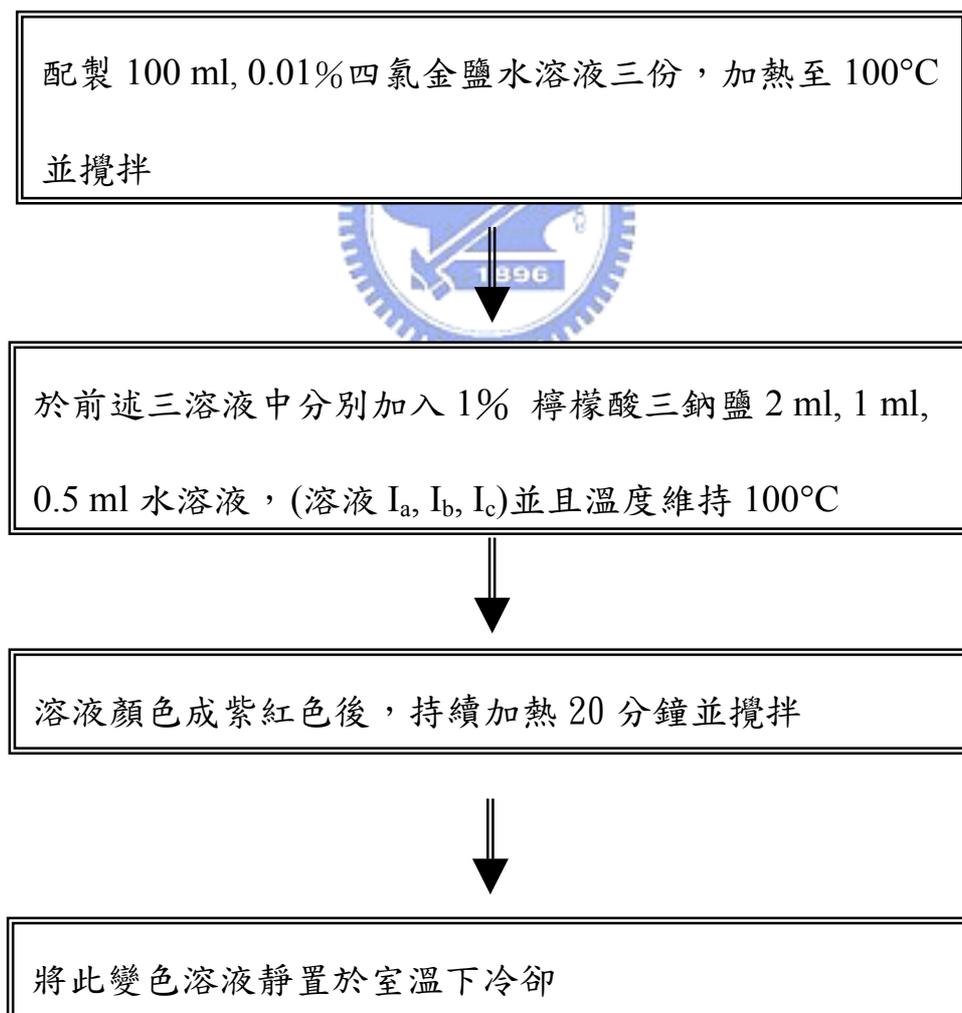


圖 2-1 以檸檬酸三鈉鹽還原金奈米粒子之流程圖。

2.2.2 以硼氫化鈉加檸檬酸三鈉鹽為還原劑^{24,25}

配製 1% 四氯金鹽及 1% 檸檬酸三鈉鹽，取 2 ml, 1% 的四氯金鹽和 2 ml, 1% 的檸檬酸三鈉鹽溶於 100 ml 的去離子水中，此時劇烈攪拌 1 分鐘。同時配製 0.075% 的硼氫化鈉溶於 1% 檸檬酸三鈉鹽中，取此溶於 1% 檸檬酸三鈉鹽的硼氫化鈉 3 ml、2 ml、1 ml 加入溫度為 0°C 的去離子水中，當加入強還原劑硼氫化鈉時，溶液顏色立刻由淡黃色轉變為紫紅色。在劇烈攪拌 30 分鐘後，放置於冰箱中，以便後續的分析。形成金奈米粒子有兩個重要的步驟：成核(nucleation)與成長(growth)，而金奈米粒子的大小主要決定於成核，因為當溶液中晶種(seed)的數目一旦決定就不會改變，而剩下的金三價離子則會在成長的步驟進行表面的氧化還原反應。添加強還原劑硼氫化鈉是為了在一開始就用掉大部份的金三價離子並產生大量的晶種，限制後續金奈米粒子的成長反應，故可得到較小的粒子。

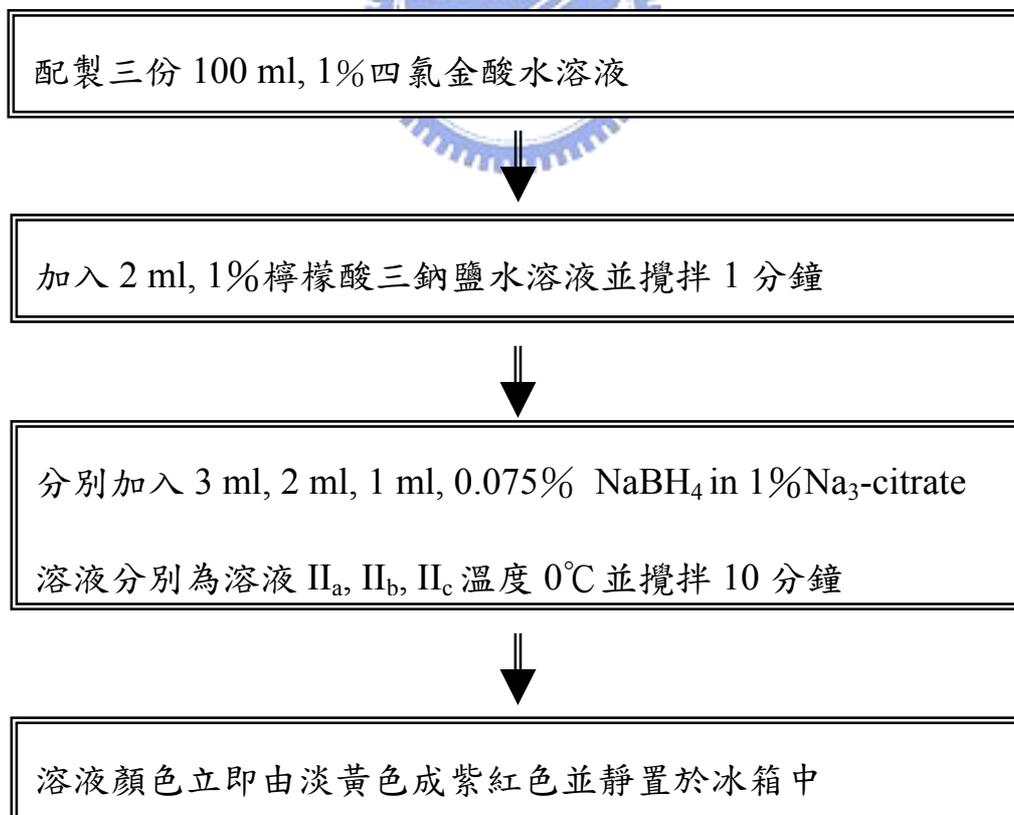


圖 2-2 硼氫化鈉加檸檬酸三鈉鹽為還原劑還原金奈米粒子之流程圖

2.3 儀器分析之原理

2.3.1 紫外光/可見光吸收光譜儀(Ultraviolet / Visible Absorption Spectrometer, UV)²⁶

UV 之偵測原理乃是由觀察電磁波與物質作用前後其強度之改變量，以探討其光學性質，待測物之濃度與吸收值，可依照比爾-蘭伯特定律(Beer-Lambert's law)表示如下：

$$A = \log I_0/I = \epsilon bc \quad \text{或} \quad I = I_0 e^{-\epsilon bc}$$

其式中 I_0 = 入色光強度

I = 入射光通過待測物後之強度

ϵ = 吸收係數 (absorption coefficient or absorptivity)

b = 光徑長度

c = 待測物之濃度

A = 吸光度 (absorbance) = $-\ln T$

T = 透光度 (transmittance) = I/I_0

紫外光至可見光之波長範圍為 200 至 800 nm，如圖 2-3 所示之範圍，在此範圍之光子能量足以激發化合物之鍵結電子或外層軌域電子，使其到達較高的電子態，故紫外/可見光光譜又稱電子吸收光譜。造成紫外光至可見光區吸收之電子，可分為三大類：

(1) σ 、 π 或 n 電子之吸收：從量子化學中電子轉移之選擇律(selection rule)得知電子之轉移可以有下列四種方式： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 與 $\pi \rightarrow \pi^*$ 如圖 2-4 所示。 σ 電子為構成單鍵之鍵結電子，其激發態為 σ^* ，電子轉移需要很高之激發能量，相當於真空遠

紫外光區之輻射頻率(波長 $<185\text{ nm}$)，大部分之化合物在此區皆有吸收，故測定紫外光/可見光光譜時，僅偵測大於 185 nm 之波長。 n 電子為化合物之未共用電子對，有 σ^* 與 π^* 兩個激發態，其中 $n \rightarrow \sigma^*$ 之電子轉移所需的能量較 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 少，吸收波長約 150 至 250 nm ，大部分的吸收峰位置皆小於 200 nm 。 π 電子為存在於雙鍵或參鍵中 π 軌域之鍵結電子，其激發態為 π^* ，其電子激發能量($\pi \rightarrow \pi^*$)與未共用電子 $n \rightarrow \pi^*$ 之電子激發能量皆位於可見光範圍(約為 200 至 700 nm)而使化合物產生顏色，故稱之為不飽合之吸收中心為發色團(chromophore)。

(2)d、f 電子之吸收：大部分的過渡錯合物在紫外/可見光區有吸收現象，第一與第二過渡金屬元素是以 $3d$ 與 $4d$ 之電子激發為主，其吸收波帶通常很寬且容易受到化學環境因素影響。鑰系與鈳系元素則以 $4f$ 與 $5f$ 之電子激發為主，其吸收光譜由狹長且明確之吸收峰所組成，不因配位基之不同而改變。

(3)分子電荷轉移之吸收：此乃一分子內涉及電荷由一原子或官能基轉移至另一原子或官能基之行為，此類化合物稱之為電荷轉移錯合物類(charge transfer complexes)。錯合物吸收能量後，電子由施體(donor)轉移至受體(acceptor)，激發態為內部氧化還原反應之產物。

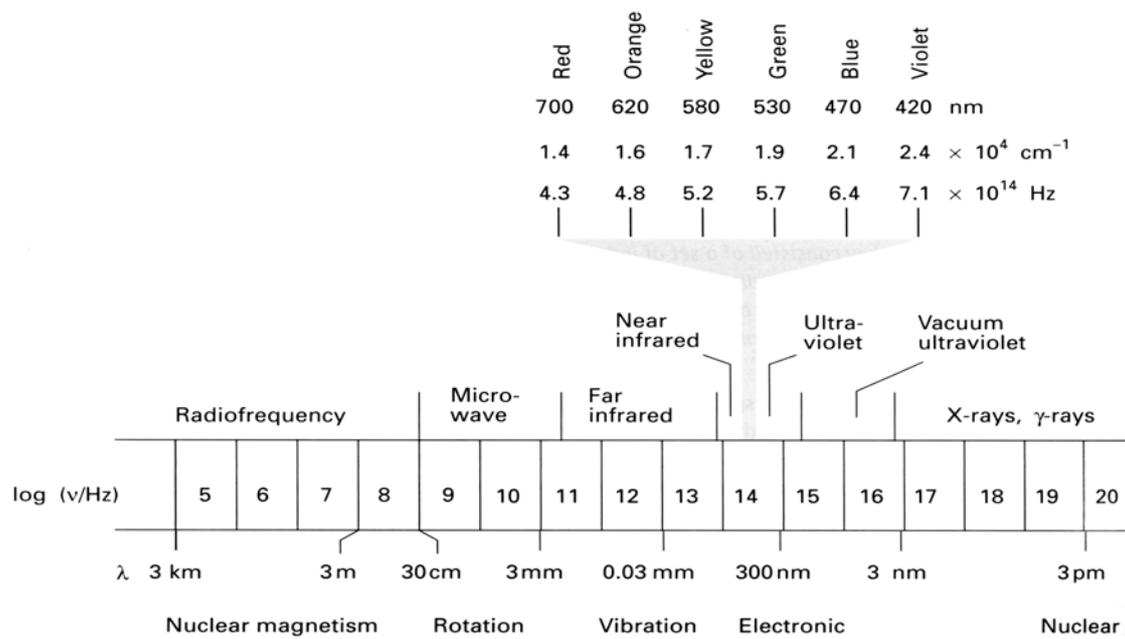


圖 2-3 波長分布圖。

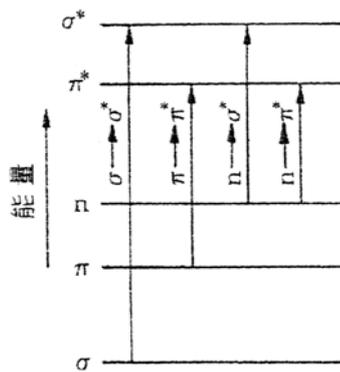


圖 2-4 吸收紫外光/可見光之電子躍遷圖。

2.3.2 循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)²⁷

循環伏安儀之操作原理，為對電極施加一與時間成線性關係的電位然後記錄，如圖 2-5 所示。在 $t=0$ 時電位從 E_i 隨著時間線性增加至 E_r ，然後再自 E_r 減少至 E_i ，如此完成一個循環的掃描，並記錄整個掃描過程電極表面反應電流和電位的 I-E 關係圖。由 I-E 關係圖，即可以了解電極表面反應的發生情形，是一個相當普遍且有用的方法。如圖 2-6 所示，當施加於電極表面電位為 E_i 時，因電位太小還未達到氧化還原反應所需要的電位(設正電流為氧化，負電流為還原)，隨著電位增加，當達到其反應電位時，即有電流發生。此時由於質量輸送阻力小，總反應受電荷轉移控制，當電位增加時，反應電流亦增加，但過了 E^0 後質量輸送阻力開始顯現，I 隨著 E 增加而增加的斜率趨緩，過了 P 點後反應變為質量輸送控制，電流隨著時間增加(電位增加)而減少。如此即顯現出一個特性波峰，由特性波峰的電位位置及電流大小，即可判定電極發生的反應種類及速率大小。

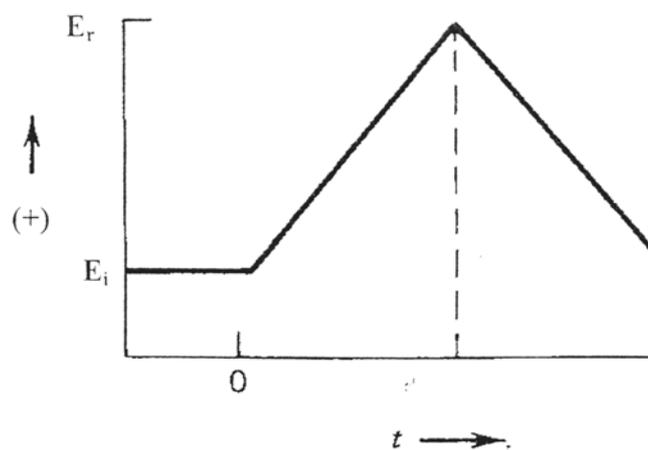


圖 2-5 時間與電位掃描關係圖²⁷

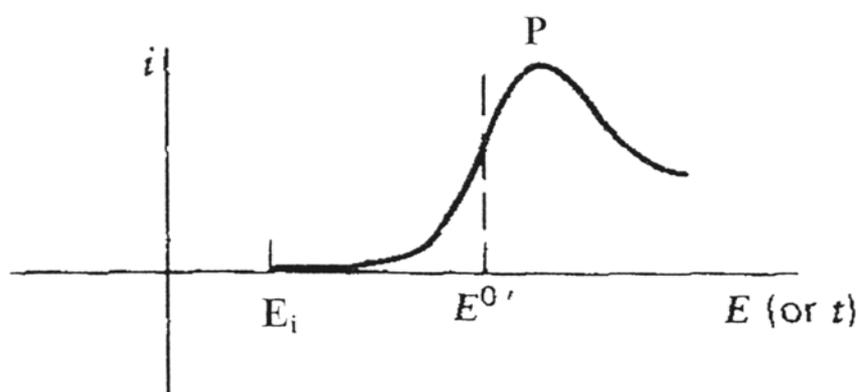


圖 2-6 電位與電流之關係圖²⁷

2.3.3 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)^{28, 29}

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)是由 Binnig、Quate 及 Gerber 於 1986 年所發明，具有原子級解析能力，可以應用於多種材料表面的檢測，並能在真空、氣相或液相環境中操作，屬於掃描探針顯微術(scanning probe microscopy, SPM)的一種，藉由 xy 壓電平台移動，附在懸臂樑(cantilever)前端之微小探針，在樣品表面來回掃描，以獲得樣品之表面形態(topography)，但其偵測探針與樣品表面之交互作用則與 STM 所使用之穿隧電流(tunneling current)不同，可以為原子力、磁力、靜電力、摩擦力、近場光學訊號、近場溫度梯、近場聲波反應、近場電容感應、電解中之法拉第電流或離子電流以分子之滲透等，而產生磁力顯微鏡(magnetic force microscope, MFM)、摩擦力顯微鏡(frictional force microscope, FFM)、掃描近場光學顯微鏡(scanning near-field optical microscope)、掃描電導顯微鏡(scanning conductance microscopes)等名詞，統稱為掃描作用力顯微鏡(scanning force microscopes, SFM)。

原子力顯微鏡之原理(如圖 2-7 所示)為使用一具有三軸位移的壓電陶瓷掃描器，將探針在樣品表面做左右前後掃描，當探針尖接近樣品表面時，探針與樣品表面之場作用力改變，造成懸臂彈簧片之微

小偏曲，使探針沿著 z 軸做垂直方向之移動，藉由光束偏折法(optical deflection measurement method)、穿隧電流法(tunneling current method)、電容法(capacitance measurement method)或光干涉法(optical interference method)可計算出彈簧片之改變量，並利用回饋電路微調探針垂直高度，使探針與樣品之間的交互作用力於掃描過程中維持固定，此時記錄掃描面上各點之垂直微調距離 $z(x,y)$ ，即可得樣品之表面圖像，用以推導樣品的表面特性。

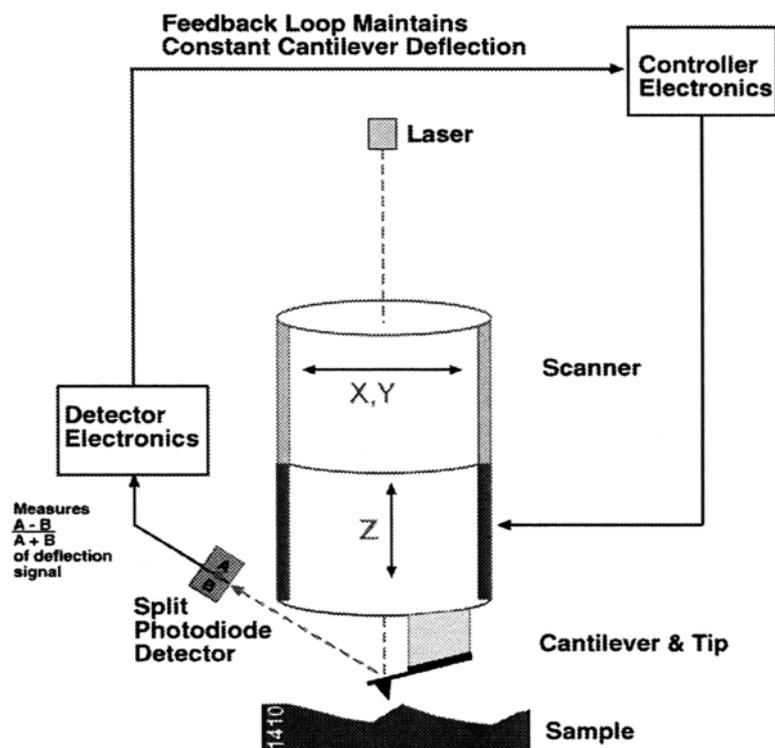


圖 2-7 原子力顯微鏡之原理。

原子力顯微鏡的操作模式可以分為以下三種：

- (1)接觸式(contact mode)：這是最早被發展出來的偵測模式，在此操作模式下，探針一直與樣品間接觸，其作用力由原子間之排斥力

(repulsive force)產生，由於排斥力對於距離非常敏感，故接觸式 AFM 的解析度較高。然而在空氣中樣品表面易存在一層水氣薄膜，使探針和樣品間因毛細現象(capillary effect)而產生很強之黏滯力，若欲得到原子大小的解析度則必需於真空下進行實驗。在一般的接觸式量測中，探針與樣品間之作用力不大，約為 10^{-6}N 至 10^{-10}N ，然因其接觸面積亦很小，故對樣品所產生之壓力將有可能損壞樣品。

(2) 非接觸式(non-contact mode): 為了解決接觸式量測可能損壞樣品之缺點，因此發展出非接觸式之量測模式，其原理為固定探針之高度，使其距離材料表面約數 nm，並以陶瓷振盪片高頻振動探針，藉由探針與樣品間的凡得瓦力(van der Waals force)變化，所引發之回饋信號偵測表面。當探針接近材料表面時，凡得瓦力增加，使得探針之振幅縮小，相位移亦隨之改變，經計算後可得樣品表面，卻因此使探針遠離樣品表面，減少其間之相互作用力而降低精準度。

(3) 輕敲氏(tapping mode): 其操作原理介於接觸式和非接觸式之間，其探針仍以高頻振動，並增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，因為表面之高低不同而有著不同的振幅，再藉由類似非接觸式之回饋控制方式取得高度影像。因為探針定時的接觸樣品表面，其解析度較非接觸式大幅的提高，然而對於較硬的樣品其針尖可能會損壞，並可能會破壞較軟的樣品。

本實驗使用為 Digital Instruments 公司的原子力顯微鏡，模式為接觸式且壓電陶瓷掃描器型號為 AS-12V('E')，scan size = $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 。

2.3.4 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)^{30, 31}

掃描式電子顯微鏡之基本原理是利用加熱燈絲所發射出來的電子束，經柵欄聚焦，形成一個約幾十微米大小的點光源，在陽極加速電壓作用下，經過 2 至 3 個電磁透鏡所組成之電子光學系統，匯聚成一細小約幾個 nm 之電子束射至樣品表面，並以掃描線圈偏折電子束，使其在樣品上做二度空間之掃描。電子束與樣品表面作用所產生之二次電子與反射電子，經由適當之檢測器接收和擴大器放大訊號後，傳送至顯像管上成像，由於掃描線圈上之電流與顯像管偏轉線圈上之電流同步，因此樣品表面上之任意點所產生之訊號，與顯像管螢幕上的亮點位置互相對應，藉以呈現出樣品之特徵、形貌。掃描式電子顯微鏡對樣品有特定的要求，為了避免樣品表面因電子束之作用產生正電荷累積，其樣品表面需為金屬或者是導電性良好的材料，若為絕緣體則需事先蒸鍍上一層厚約 50~200Å 之金屬膜或碳膜以幫助導電，此外，樣品表面亦不得含有鬆動易脫落之粉末或碎屑，以避免於高真空環境下污染儀器腔體及電子鎗。

高能電子射束與物質交互作用後，產生的二次電子(secondary electrons, SE)、透射電子(transmitted electrons, TE)、吸收電子(absorbed electrons, AE)、X 射線(X-ray)、陰極螢光(cathode luminescence)、背向射散電子(backscattered electrons, BE)等各種電子訊號，如圖 2-8 所示，以下的三種為常見的操作模式：

- (1) X 光法(X-ray)：於 SEM 加裝 X 光微分析裝置，可以測量不同元素經電子束激發所產生的特性 X 光放射波長，並加以定性和定量。X 光微區分析裝置可分為兩種，一種為波長散佈光譜儀(wavelength dispersive spectrometer, WDS)，是為測量 X 光之波長；另一種則為能量散佈光譜儀(energy dispersive spectrometer, EDS)，是測量 X 光之能量。

- (2) 發射式(emissive)：偵測試片受到入射電子撞擊弱鍵結所釋放出二次電子，因為其能量低於 50eV，故僅有距離表面深約 50~500Å 所產生的二次電子可以脫離表面。因二次電子之發生區域與入射電子束面積大致相同，可獲得高解析度的表面空間影像，故稱為二次電子影像(secondary electron image, SEI)。
- (3) 反射式(reflective)：其偵測入射電子束與樣品原子發生彈性碰撞所產生的背向散射電子，其電子動能等於或略小於入射電子的能量，散射之電子數量隨著不同元素而有所差異，原子序越高的原子所釋放出來的電子數目越多，故可觀察表面平滑但化學組成不同之樣品，所獲得的影像稱之為原子序對比影像或背向散射電子影像(backscattered electron image, BEI)。因背像散射電子發生於表面約 5000Å 處，其截面積大於入射電子束之聚焦面積，故解析度不及二次電子影像。

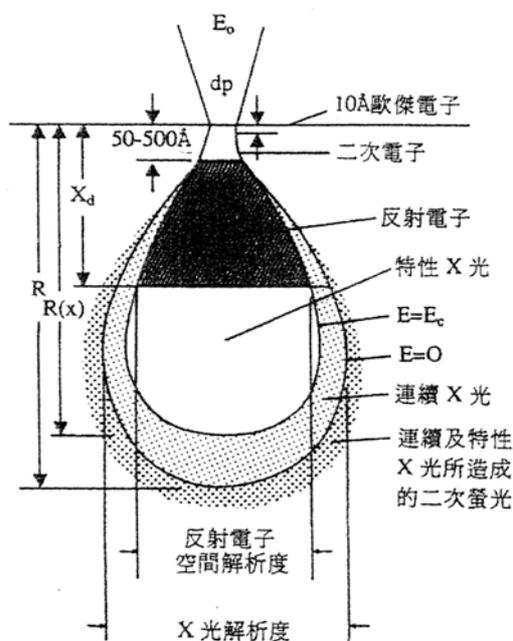


圖 2-8 電子束撞擊樣品時，訊號產生範圍與空間解析度示意圖。

2.4 超高真空系統

2.4.1 真空系統之儀器

超高真空系統之主體為一 μ -metal 製成之球形超高真空腔體 (UHV chamber) ，如圖 2-9 所示：

在腔體上方(凸出紙面)開口接有一樣品操作平台 (manipulator) ，下方接上 T 型通管，T 型通管兩開口端分別接離子幫浦及分子渦輪幫浦。球體的其餘開口端分別接上電子能量分析器 (electron energy analyzer) 及差比抽壓離子鎗 (differentially pumped ion gun) 。腔體前方另留有一開口端，以便在進行光電子光譜實驗時接上同步輻射光源。

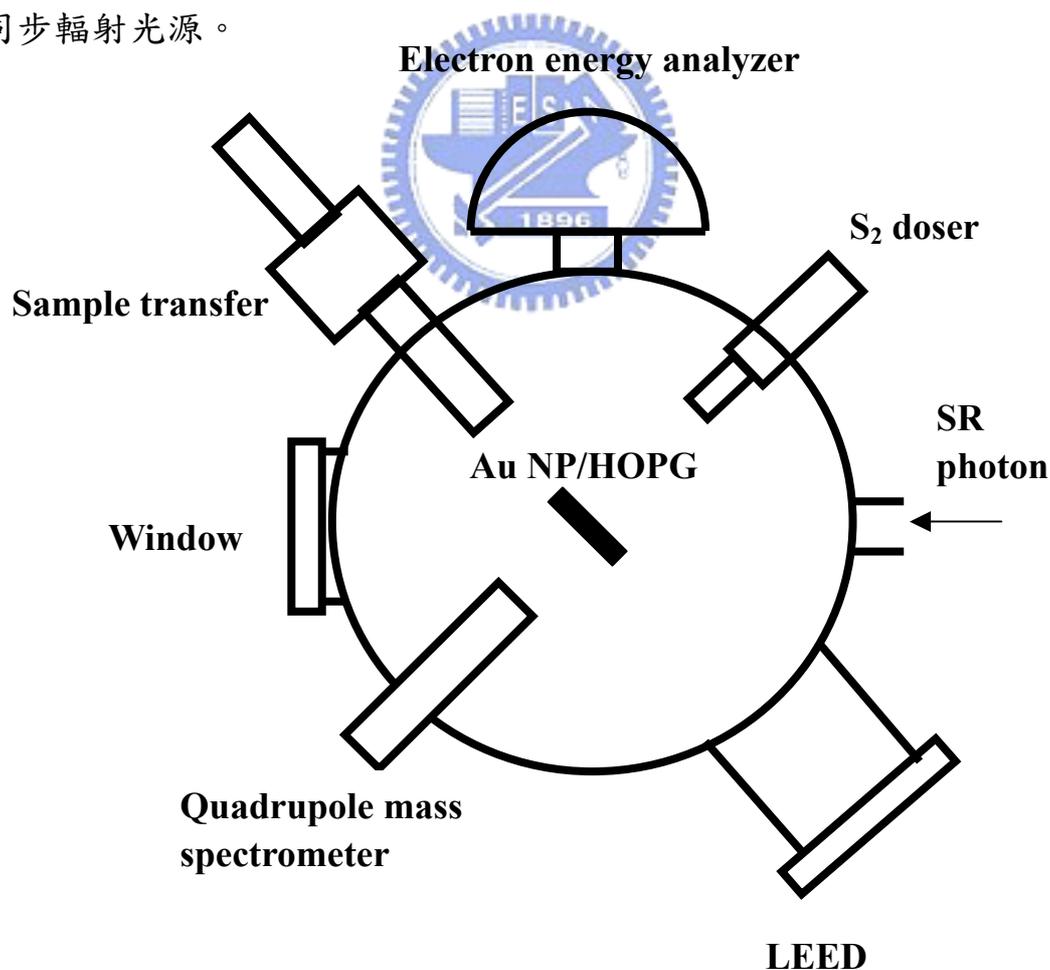


圖 2-9 超高真空系統。

本實驗所使用的儀器列於下表：

表三 超高真空儀器總覽

儀器名稱	製造廠商
機械幫浦 (mechanical pumps)	Alcatel
離子幫浦 (ion pump)	Perkin Elmer
渦輪分子幫浦 (turbo-molecular pumps)	Seiko Seiki
鈦昇華幫浦 (titanium sublimation pump)	Perkin Elmer
電子能量分析器 (Triple-channeltron electron energy analyzer)	VG
四極質譜儀 (quadrupole mass spectrometer)	UTI
同步輻射光源 (synchrotron radiation source)	同步輻射研究中心

2.4.2 X 光光電子發射能譜學 (X-ray Photoemission Spectroscopy, XPS)^{32, 33}

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 為一常見且用來判別化學組成的技術，其原理為光電效應。當 X 光光束照射樣品表面時，可撞擊出內核層 (core level) 電子。經由電子動能分析儀測得之電子動能可推算該電子束縛能(binding energy)，由此電子之束縛能來判斷原子的種類及化學態。基於能量守恆，被激發之光電子動能可用下式表示之：

$$E_k = E_{h\nu} - E_b - \phi$$

其式中 $E_{h\nu}$ = 光子的能量
 E_b = 電子束縛能 (binding Energy)
 ϕ = 功函數 (work function)

由於束縛能與元素種類及原子周圍化學環境有關，故經由電子動能分析儀分析其光電子之能量，不僅可知樣品組成元素種類，更可了解其電子組態 (electronic state)，而電子組態與其周圍的化學環境息息相關，進而可以判斷其化學態。

在化合物中，原子間藉由價電子形成鍵結，因此常會有電子轉移的現象發生。陰電性較強的元素帶有負電荷，反之陰電性較弱的原子則具有正電荷。當價電子發生轉移時，內層電子受到此靜電場的影響，能階也因伴隨著此影響而產生變化，若原子為陰電性較弱元素則帶正電荷能導致元素深層電子束縛能提高，所偵測得其光電子動能減少；相反的，若測得的光電子動能增加，即表示其深層電子束縛能降低，表示其元素目前帶有負電荷。以上的說明，僅是就初始狀態 (initial state) 來考慮，若是考慮元素產生光電子所遺留下的電洞，則會有各式電子鬆弛效應 (electronic relaxation effect)，使得元素束縛能與

化學狀態關係會變的複雜，不易釐清。但是就大部份而言，因化學變化所伴隨的電子轉移現象，可以僅考慮初始狀態，而可暫不考慮最後狀態(final state)的影響。

本研究利用新竹國家同步輻射研究中心的同步輻射光做為 XPS 實驗之光源³²。至於什麼是同步輻射呢？根據電磁學理論，當帶電粒子運動速度或方向改變時，會放射出電磁波，因此，當電子以接近光速飛行時，受到磁場作用而發生偏轉，會沿著切線方向放射出電磁波，這就是同步輻射。同步輻射為一連續波段的電磁波，涵蓋了紅外線、可見光、紫外光與 X 光等。現今的同步輻射光源已經發展至第三代，其最大的特色在於儲存環中裝入特別的插件磁鐵，藉由此插件磁鐵使得電子路經磁鐵處會形成多次偏轉，而使光源亮度、強度大幅提昇。由儲存環引出同步輻射光源後，經由佈置在光束線上的多種精密光學元件聚焦、選取波長，來提供研究人員進行各種實驗的光源。本實驗是在 24A Wide Range 光束線進行³⁴，此光束線的特點為可調變能量範圍廣，經由六種不同的楔形光柵可使光能量在低能量 (15 ~ 150 eV) 與高能量 (130 ~ 1500 eV) 兩部分做調變，如此使研究人員方便進行許多不同物質的研究。為了判別含吸附在硫原子在 HOPG 石墨上的金奈米粒子與硫分子反應時，金、硫、碳各元素化學態的變化，本研究使用的是高能量的部份，光能量設定在 255 eV。說明二倍頻的光源用來激發 C 1s 一般而言，S 2p 束縛能約在 160 eV 左右，金 4f_{7/2} 束縛能約在 84~87eV 左右，因此我們選擇同時涵蓋這兩種束縛能的能量，藉由偵測這兩種元素化學態的變化，我們可以推論原子間彼此的鍵結，例如鍵的形成以及斷裂等等，如此可以提供我們作為推測硫分子裂解情形的證明。

2.4.3 程溫脫附法 (Temperature-Programmed Desorption, TPD)^{35,}

36

程溫脫附法 (Temperature-programmed Desorption)是表面科學研究中最為廣泛應用的技術。當一表面被加熱時，由昇溫過程可以獲得熱能，藉著熱能破壞表面吸附物種的鍵結，並且造成脫附，而脫附的物種可由四極質譜儀來偵測。TPD 偵測的是從表面上脫離的物種，與「XPS 光譜偵測的是留在表面上物種的化學態」恰好相反；因此，這兩種技術常一起使用來研究物質在表面的反應。

進行 TPD 實驗時，超高真空腔的殘餘氣體亦可被偵測到形成背景訊號，因此實驗技術上須另外添加一些裝置，以提高表面脫附與背景訊號的比值。我們的方法是將質譜儀置放在另一差比真空腔內，以降低從樣品載具 (sample holder) 及樣品釋出經擴散過程進入質譜儀的背景訊號。具體的做法是將四極質譜儀裝置於不鏽鋼圓筒內，此不鏽鋼圓筒前端挖了一直徑為 5 mm 的圓孔以利脫附分子進入，整個裝置則用分子渦輪幫浦抽氣。另外在不鏽鋼圓筒前端銀焊一銅質空筒，以添加液態氮吸附背景氣體。當 HOPG 石墨基材被加熱時，在金奈米粒子表面上的硫分子一旦獲得足夠的能量造成與金原子鍵結斷裂，就可形成氣態分子而脫離表面，脫附之氣體得以通過小孔進入四極質譜儀而被分析，為了得到更精確的測量結果，樣品必須盡量靠近不鏽鋼圓筒的小孔。TPD 實驗的升溫速率為 2 K/sec，實驗所使用之四極質譜儀經由數據擷取介面卡與 Labview 程式的控制，可同時監看 15 種不同 m/e 的離子。下圖流程圖為我們在進行程溫脫附實驗時的數據擷取流程圖。其中，實線的部份代表的是儀器及電腦的介面控制，而虛線代表的是電子或數位訊號的傳遞。

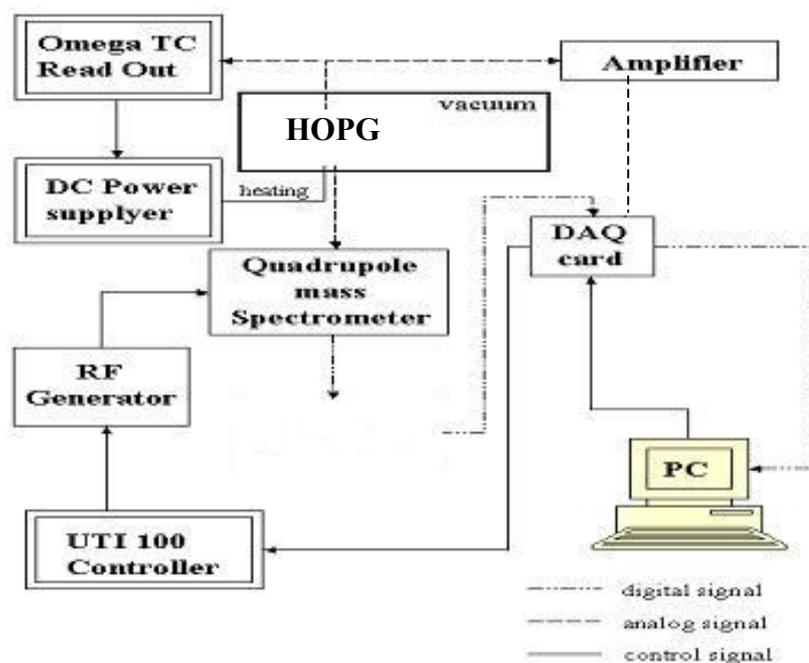


圖 2-10 程溫脫附法之數據擷取流程圖

2.4.4 真空系統製備

所有實驗均在 μ -metal組成的超高真空腔體內進行，分別將樣品操作平台 (manipulator) 及分析儀器 (analyzer) 裝設完畢後，確定各個法蘭 (flange) 接口均銜接無誤，再開始使用機械幫浦 (mechanical pump) 作初抽的工作，機械幫浦將腔體壓力從大氣下之壓力抽至 10^{-3} torr 後，改以渦輪分子幫浦 (turbo-molecular pump) 輔助抽氣，壓力可迅速抽至 10^{-6} torr，接著為了避免有裝置銜接失誤因此使用氦氣作測漏工作，氦氣在大氣中由於濃度很低 (5 ppm) 且分子量小擴散速率大，易通過細小孔洞，是極好的測漏工具。確定腔體無漏之後，開始將腔體加熱烘烤 (bakeout)，同時也將離子幫浦 (ion pump) 烘烤，將腔體加熱烘烤的目的是在於提高腔體內壁吸附氣體的熱脫附速率。我們這樣做的原因是當腔體暴露在大氣壓時，腔壁會吸附水氣及其他氣體，在壓力降低時水分子等氣體會緩慢釋氣 (outgas)，使得我們無法得到超高真空度，因此需加熱使氣體脫附而

被抽去，當腔體壓力與離子幫浦壓力相近時即可改由離子幫浦對腔體抽氣，並使用鈦昇華幫浦 (titanium sublimation pump) 輔助抽氣，最後將真空腔體內所有燈絲 (filament) 作除氣 (degas) 的動作，停止烘烤使腔體降至室溫，壓力就可降至 10^{-10} torr。

2.4.5 真空系統之樣品傳送過程

將製備好的金奈米粒子以滴在 HOPG 石墨片基材上，然後以氮氣將樣品吹乾，如此乾燥後的樣品再用以離子水沖去多餘的還原劑，經此處理後，還原劑所含的元素如鈉等則不會出現在 XPS 光譜上。將乾燥好的樣品放至在樣品輸送套件上，然後放至於輸送腔體內，當其輸送腔體之壓力降至於 10^{-6} torr 時，利用液態氮貫入輸送腔體之冷卻管內，可使得其輸送腔體之壓力迅速降至 10^{-7} torr 左右。此時打開聯繫輸送腔體和真空腔體內之閥，並且迅速的將其樣品送至真空腔體內之樣品操作平台上，放置好後迅速關閥，使得真空腔體內之壓力能夠快速降至 3×10^{-9} torr 左右，此時將可進行 XPS 之光譜測量。

2.4.6 數據處理

由於照射在樣品上之同步輻射光的能量會受到某些因素影響，因此光子的能量皆須要經過校正，方能求得正確的束縛能值，這些影響因素有電子束的位置(即光源的發射點)、光束線光柵的轉動角度誤差。兼以儲存環的電子束強度不是一個常數值，會隨時間而慢慢減小，因此光電子能譜圖須再對 X 光強度作一歸一化處理，X 光的相對強度變化可由一置於樣品前的金屬網(mesh)所產生的光電流(photo current)變化得知。

以本實驗為例，所有的光電子能譜圖皆以 bulk Au $4f_{7/2} = 84.0$ eV 作為 X 光能量校正的標準，才能得到確切的束縛能 (binding energy) 值，圖譜再經過歸一化 (normalization) 處理後，就可輸入作進一步的圖譜解析，輸入原始光譜資料後，一般常用的背景值 (background)

有三種型式，分別為 Shirley、linear and Tougaard background，在論文資料處理上主要以 Shirley 和 linear Background 作為背景值的扣除。一般而言，金屬元素的波峰在高束縛能邊的尾端會受到光電子的非彈性散射作用，因此會有陡峭 (tail) 的現象，對於整個陡峭現象之數學形式描述於皆在文獻內³⁷，通常使用 Shirley 作為背景值扣除，若沒有陡峭 (tail) 現象的波峰，則利用 Linear 即可。然後選擇解析峰 (resolved peaks) 放入，解析峰隨著光電子產生的電子軌域的選擇有 s 、 p 、 d 、 f 四種不同的型態，除了 s 軌域為單峰 (singlet) 外，其餘 p 、 d 、 f 皆是雙峰 (doublet)，雙峰的峰強度比例 (peak intensity ratio) 大部份情形下皆是遵循一簡單的統計比例存在，其值為 2:1 (p 軌域)、3:2 (d 軌域)、4:3 (f 軌域)，另外雙峰的能量差 (energy separation) 與元素的自旋分裂值 (spin-orbit splitting) 有關，與化合物鍵結狀況下無甚關聯。

對於 p 、 d 、 f type 可輸入適當的 spin-orbit-splitting 值，以 f type 為例，spin-orbit-splitting 代表 $f_{7/2}$ 及 $f_{5/2}$ 的束縛能差值，我們 data fitting 所使用的方程式為 XPSPEAK，各別的解析峰，共有四個參數可供改變，依序為位置 (position)、面積 (area)、半高全寬 (fwhm) 及高斯/羅倫茲成份比例 (Gaussian-Lorentzian ratio L/G)。各個解析峰代表不同的化學訊號，乃是以高斯 (Gaussian) 和勞倫茲 (Lorentzian) 的混合，考慮到光電子放射的過程中，儀器誤差所造成峰形特性的變化。非對稱程度的導入至峰形，用來解釋峰在高束縛能邊的尾端受到光電子的非彈性散射作用，當光電子入射至樣品表面或可能是光電子 shakeup 的特性。整個 tail 數學形式的描述於文獻內，每一合成的解析峰完全藉由高斯 (Gaussian) 分佈比例、半高全寬 (fwhm)、the tail length (TL)、and tail scale (TS) 所描述。

2.5 電化學系統

2.5.1 電化學系統之特性

一般而言，電化學是研究與電荷轉移有關的化學現象，所有化學反應的發生均包含著原子與原子間的電子轉移。因此，就廣義的定意而言，所有的化學反應均可以稱之為電化學反應³⁸。但是就實際層面的探討，電化學反應是一種進行於電解槽中的電極表面之化學反應。當電子由電極傳遞至電極表面之反應物時，該反應物會由氧化態轉變為還原態，則稱之為還原反應，電極為陰極，反之，由還原態轉變為氧化態，則稱之為氧化反應，電極為陽極。在探討電化學的系統中可以區分為：外環電路系統、電解槽系統、電極材料及電解液系統。其中消耗能量主要決定於反應速率(電流)及驅動力(電位差)的大小。而反應的電位差除了陰極和陽極的電位差外還包含了外環電路間的電阻、電解液、電解槽及陰陽反應的電位，這些的電位差決定整個電化學反應的電位降。然而這些可以用下列的式子來表示：

$$E_{\text{cell}} = E_e^{\text{a}} + E_e^{\text{c}} + \eta_{\text{a}} + \eta_{\text{c}} + IR_{\text{cell+circuit}}$$

其式中 E_e^{a} = 陽極反應之熱力學估算值

E_e^{c} = 陰極反應之熱力學估算值

$IR_{\text{cell+circuit}}$ = 外環電路間的電阻、電解液、電解槽之電位降

η_{a} = 在電流 I 下之陽極反應電位

η_{c} = 在電流 I 下之陰極反應電位

過電位之大小是受到電極材料本身所影響，因此良好的電極材料必須具備有催化的效果和降低反應過電位的特性。因此，在電化學系統的研究和開發過程中，研發高效能觸媒之電極材料是一項重要的課題。

2.5.2 電位與電流之變化

就電極與電解液界面之電化學而言，此電化學主要研究範圍為電極之電位和電流間變化之關係。然而在基礎電化學中，最常研究之電池為由兩惰性電極浸泡於電解液中之電池，其電流-電位變化曲線如圖 2-10 所示。由圖 2-10 可知道，電流 I 與電位 E 之關係並非完全符合歐姆定律($E=IR$)。電位在 A 範圍中，兩惰性電極間無電流之流動，此結果並不是量測電流之儀器之靈敏度不高，而是真正表示電流質為零(當然此時並不考慮電極表面存在微量之雜質所導致之電流)。於熱力學之觀點，可以解釋為電極和溶液間之界面存在一無限大之電阻，而導致電極表面無電化學反應的發生。但是當電極電位施加某一數值時，會促使溶液發生電解之現象而進行淨電化學反應。例如鉑電極於純硫酸溶液中，當有直流電流通過電極或當電位達到某一數值時，電極之表面會發生電解水之反應：



就熱力學中之自由能觀點而言，自發反應，應為 H_2 和 O_2 化合成 H_2O 。因此可之上述為非自發反應，必須藉由外界給與一電能才得以進行，而此自由能和電能之轉換為下式所示：

$$\Delta G = -nFE_{\text{rev}}$$

上式之負號所代表為，當正電位數值增加時自由能為減少，在此情況下電池可作為能源使用，反之亦然。

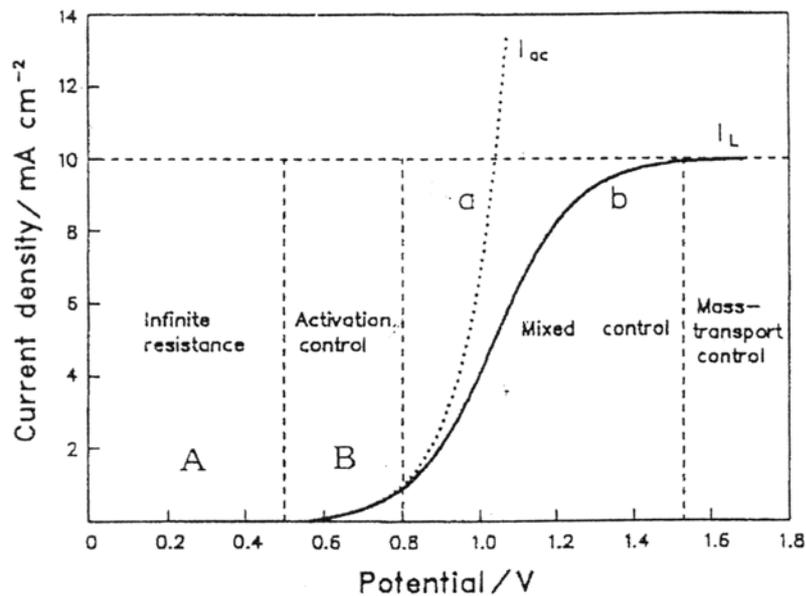


圖 2-11 鉑電極在稀硫酸溶液進行電解反應所得電流-電位關係圖²⁷

2.5.3 電極表面之結構

一般而言，控制電極表面反應有分為兩步驟，電荷傳遞(charge transfer control)和質量輸送(mass transfer control)，此兩步驟為相互連續串連的，而這兩步驟也是決定整個反應之速率。電荷的傳遞在溶液中是藉由離子來傳遞的，而在電極及電導線中則藉由電子來傳導。電子傳導轉換為離子傳導，或由離子傳導轉換為電子傳導，此時需要有轉換電荷穿過電極-溶液介面。其轉變速率是受到電極表面催化性質、物種之化學特性、反應物濃度及性質、以及任何會影響與控制非均質化學反應速率之因子等來控制。在此步驟中，仍以電位為最主要之角色，故當在介面處施加適當之電位差時，會有加速電荷轉移之趨勢，但是此種轉移僅能適用在距離電極及液面處極短之距離(約離電極 0.5 nm 處之溶液)，但是全反應之發生除了要克服電子轉移所需之活化能外，還需要其它之步驟，負責將反應物輸送至電極端之適當位置，才能使反應過程持續進行。此外，在電極表面之反應生成物也需要藉由此擴散方式移動近入溶液中，這些步驟稱之為質量輸送。當施

加電位不大時(圖 2-10A.B 區域)，電荷轉移速率較慢，因此不會因受到質量輸送限制而影響反應速率，故質量輸送阻力可忽略不加考慮。此時，整個反應之速率決定於電荷轉移給離子物種，而不是反應物種輸送至電極表面之步驟。但是當施加電位變大時，電荷轉移變成非常快速之步驟，其本身不再影響全反應之速率。若再進一步增加電極電位數值時，理論上雖仍會增加電荷轉移速率，但是因為受到質量輸送之限制而無法增加，此結果造成反應電流不再受到電位之影響，而成為一定值。

2.5.4 電化學之裝置

此電化學實驗所使用之儀器為循環伏安儀(Cyclic Voltammetry, CV)，主要由三個電極：



reference electrode : 硫酸亞汞電極
counter electrode : 鉑電極
working electrode : glassy carbon (GC)

而電解液之可分為酸性和鹼性兩種，在此實驗中我們使用的酸性電解液為過氧化氯水溶液(HClO_4 , 0.1M)，鹼性溶液為氫氧化鈉水溶液(NaOH , 0.1M)。

2.5.5 電化學實驗之步驟

剛製備好的金奈米粒子因為大小並非相當均勻，因此需要放入離心機中，以 7000 rpm 之轉速離心，在經過六分鐘後取上層之溶液，經過離心後的金奈米粒子，可由 SEM(圖 2-11)中顯示相當均勻之大小。將離心好之金奈米粒子滴在 glassy carbon (GC)上，此 GC 放置於充滿氮氣之容器中，使金奈米溶液能夠加速乾燥。在製備 GC 同時，

應先將酸性或鹼性之電解液以氮氣去除溶於溶液中的氧氣。

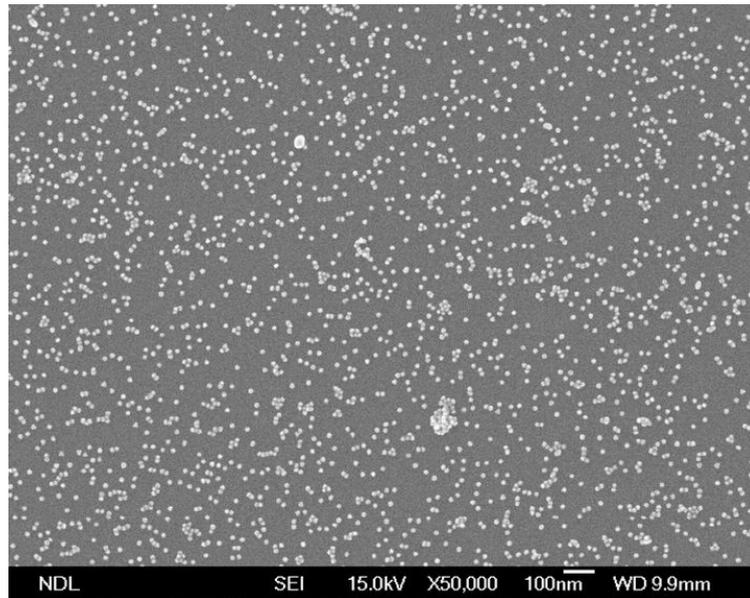


圖 2-12 離心後使用掃描式電子顯微鏡顯示均勻大小之 16 nm 金奈米粒子。

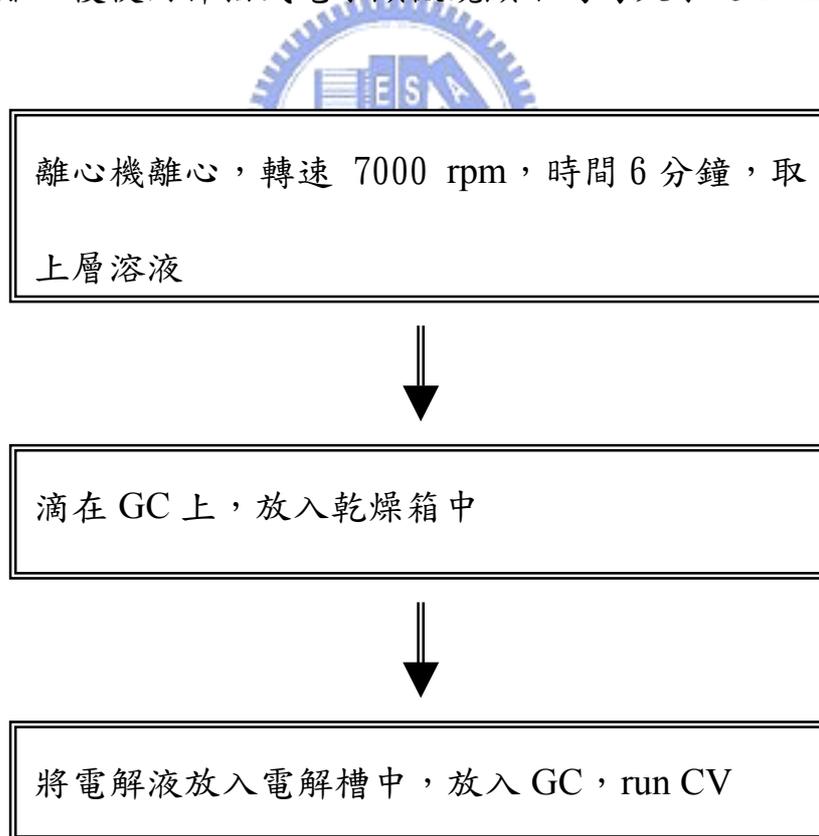


圖 2-13 金奈米粒子於電化學系統下的製備流程圖。

第三章 結果與討論

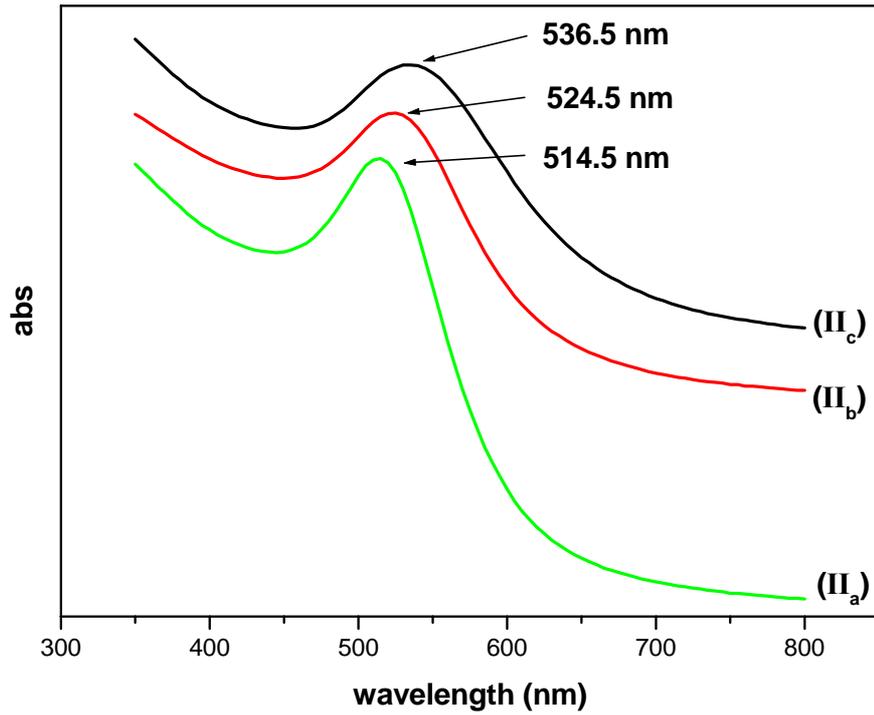
3.1 金奈米粒子之合成與分析

本實驗使用兩種化學方法合成金奈米粒子，分別以檸檬酸三鈉鹽以及硼氫化鈉與檸檬酸三鈉鹽混合溶液作為還原劑。此實驗所使用之分析儀器以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)和原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)觀察其金奈米粒子之粒徑大小，並以紫外光/可見光(Ultraviolet-Visible Absorption Spectrometer, UV)吸收光譜儀量測其吸收光譜，所得之結果與文獻中所測得的粒徑與最大值做一比較。

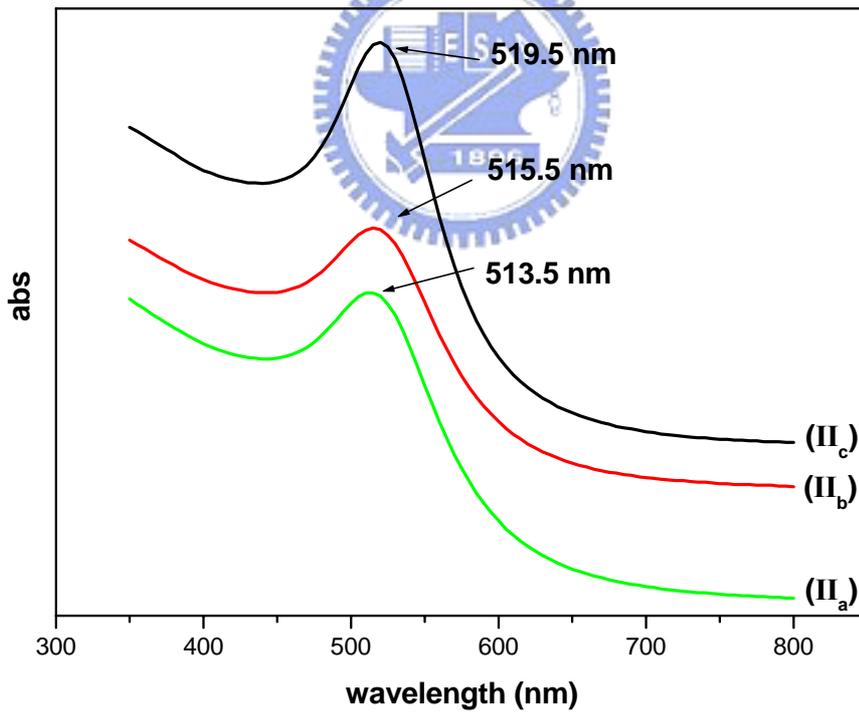
3.1.1 紫外光/可見光吸收光譜儀(UV)分析

由文獻²⁴結果得知，金奈米粒子之 UV 吸收峰將隨粒徑之減少而向短波長移動(藍位移, blue shift)，本節將測量金奈米粒子之 UV 吸收光譜圖與後面兩節所測得 SEM 及 AFM 之粒徑分析結果作一比較。

圖 3-1(a) 為硼氫化鈉與檸檬酸三鈉鹽混合溶液作為還原劑所合成出的金奈米粒子之 UV 吸收光譜，可以觀察出隨著加入較多的還原劑時，其吸收峰位置會往短波長移動，也就是說明金奈米粒子之粒徑隨之變小，可由表四清楚的看出此結果。圖 3-1 (b) 所示，為離心後取上層溶液之金奈米粒子，可發現與圖 3-1 (a) 比較其吸收峰位置也往短波長移動且吸收峰之半高寬也變窄，顯示離心後可以篩選出較小且均勻之金奈米粒子。以此方法合成出的金奈米粒子，離心後 UV 最小吸收峰為 514 nm，其真實粒徑大小由 SEM 中得之約為 10 nm (not shown)，與文獻中所知之結果大致相符。



(a)



(b)

圖 3-1 以加入不同量硼氫化鈉與檸檬酸三鈉鹽為還原劑所製備金奈米粒子的紫外光/可見光光譜圖(a) 離心前 (b) 離心後，最小波長為 513.5 nm 其粒徑為 10 nm。

圖 3-2 所示，以檸檬酸三鈉鹽為還原劑所合成之金奈米粒子，與前提相同加入較多之還原劑時，其金奈米粒子之粒徑會隨之減小且 UV 之吸收峰也呈現出藍位移現象(表四)。由 UV 光譜中得知，吸收峰位置為 520 nm 和 530 nm 且 SEM 照片(not shown)裡量測出其真實粒徑約 16 nm 及 30 nm 與文獻中相比較，發現其結果大致相同。並且將吸收峰位置為 520 nm 的金奈米粒子，經過離心後的 SEM 照片如圖 3-3，發現其粒徑大小均勻。

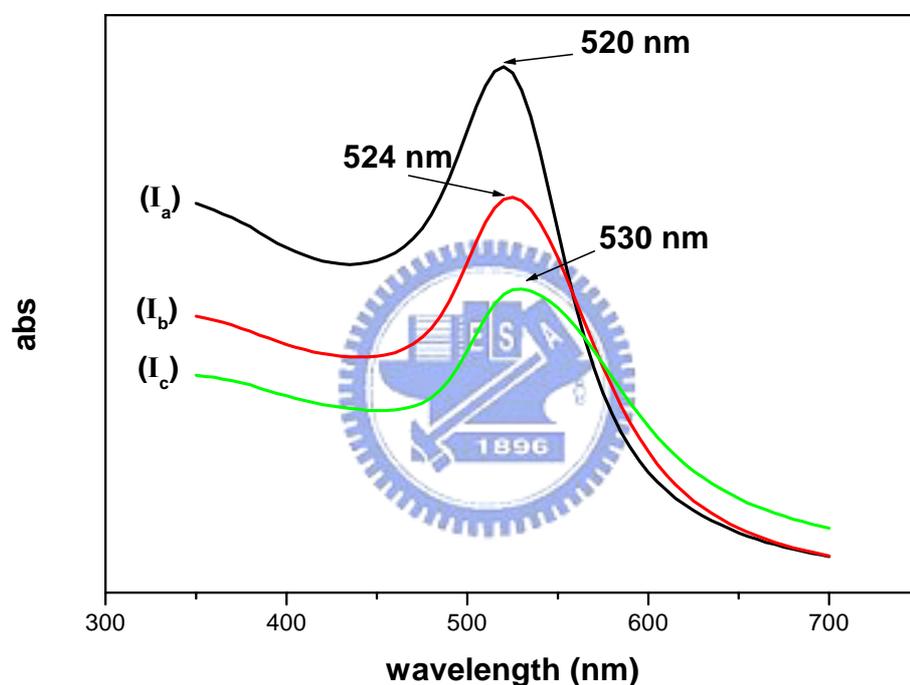


圖 3-2 以加入不同量檸檬酸三鈉鹽為還原劑所製備金奈米粒子的紫外光/可見光光譜圖，其最小吸收峰為 520 nm，粒徑為 16 nm。

表四 紫外光/可見光光譜與金奈米粒子粒徑大小比較

Na ₃ -citrate	λ_{\max} (nm)	estimated size	NaBH ₄ and Na ₃ -citrate	λ_{\max} (nm)	estimated size
I _a	520	16 nm	II _a	514.5	10 nm
I _b	524	21 nm ²⁴	II _b	524.5	21 nm ²⁴
I _c	530	30 nm	II _c	536.5	41 nm ²⁴

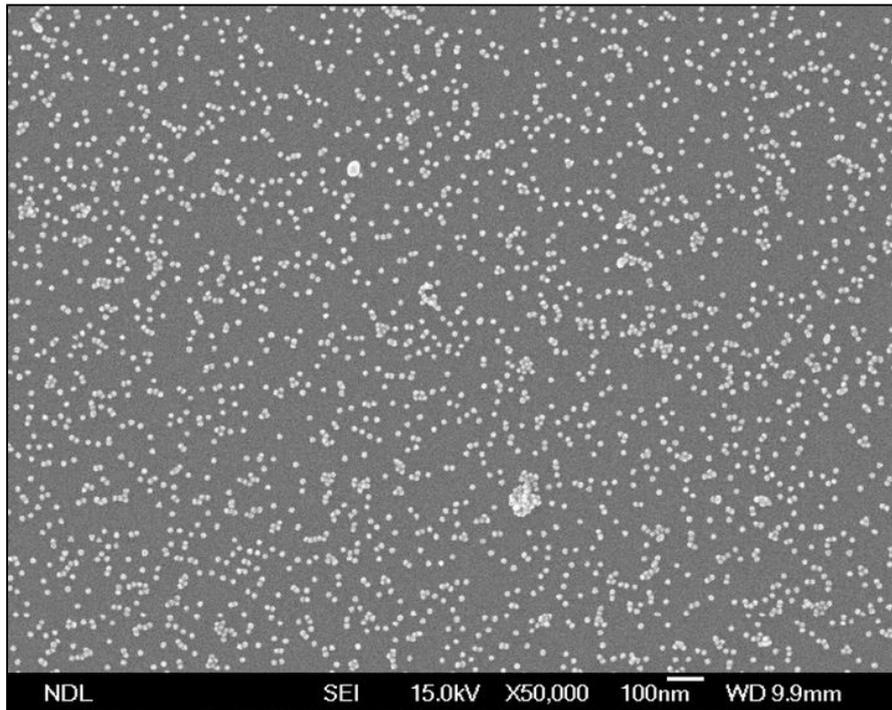
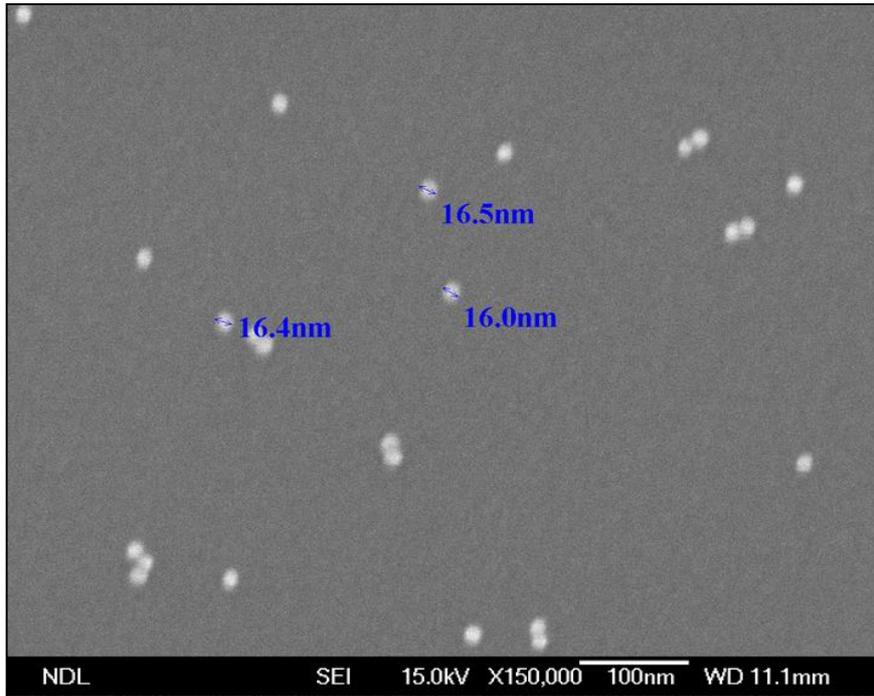


圖 3-3 離心後之 16 nm 金奈米粒子，粒徑大小均勻。

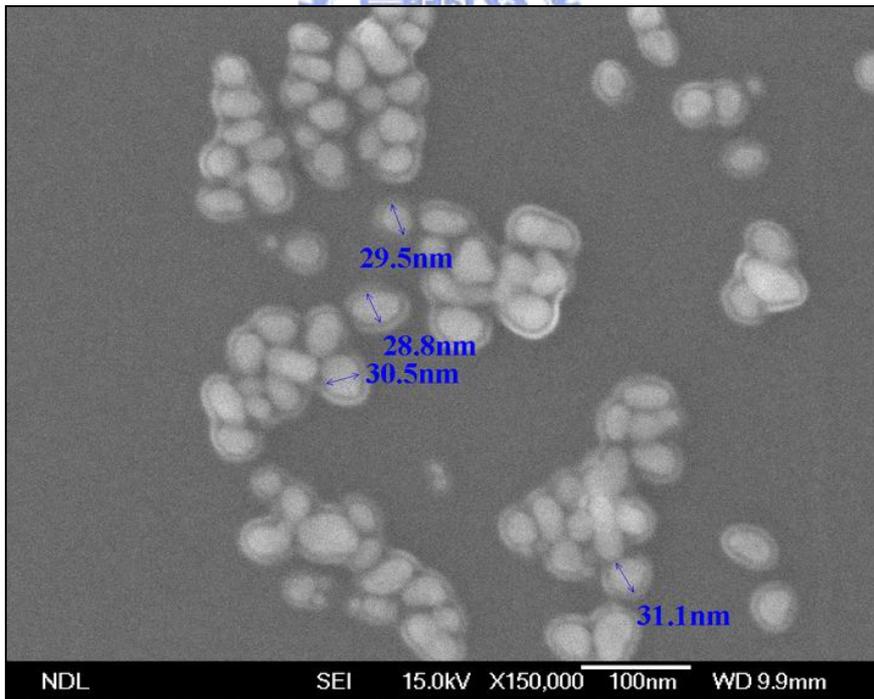
3.1.2 掃描式電子顯微鏡(SEM)之分析

以檸檬酸三鈉鹽(圖 3-4)和硼氫化鈉與檸檬酸三鈉鹽混合溶液(圖 3-5)為還原劑所合成出的奈米粒子之 SEM 照片。SEM 照片為經過離心後的金奈米粒子，可以呈現出較均勻的粒徑，加入 2ml 及 0.5 ml 檸檬酸三鈉鹽為還原劑所合成之奈米粒子之粒徑約為 16 nm 及 30 nm。發現在圖 3-4 (b) 中，金奈米粒子外面包覆一層薄膜，推測為檸檬酸三鈉鹽未被去離子水沖洗掉；以加入 2 ml 硼氫化鈉與檸檬酸三鈉鹽混合溶液合成出之金奈米粒子之粒徑約為 10 nm。而本實驗所使用 SEM 儀器來自於國家奈米研究中心(NDL)所有。

因為硼氫化鈉為一強還原劑，能夠快速地將四氯金鹽(HAuCl_4)還原，故以硼氫化鈉與檸檬酸三鈉鹽溶液所合成出的金奈米粒子其粒徑會小於檸檬酸三鈉鹽所合成出的金奈米粒子。



(a)



(b)

圖 3-4 金奈米粒子的SEM圖(a) 加入 2 ml 檸檬酸三鈉鹽粒徑約 16 nm
(b) 加入 0.5 ml 檸檬酸三鈉鹽粒徑約 30 nm。

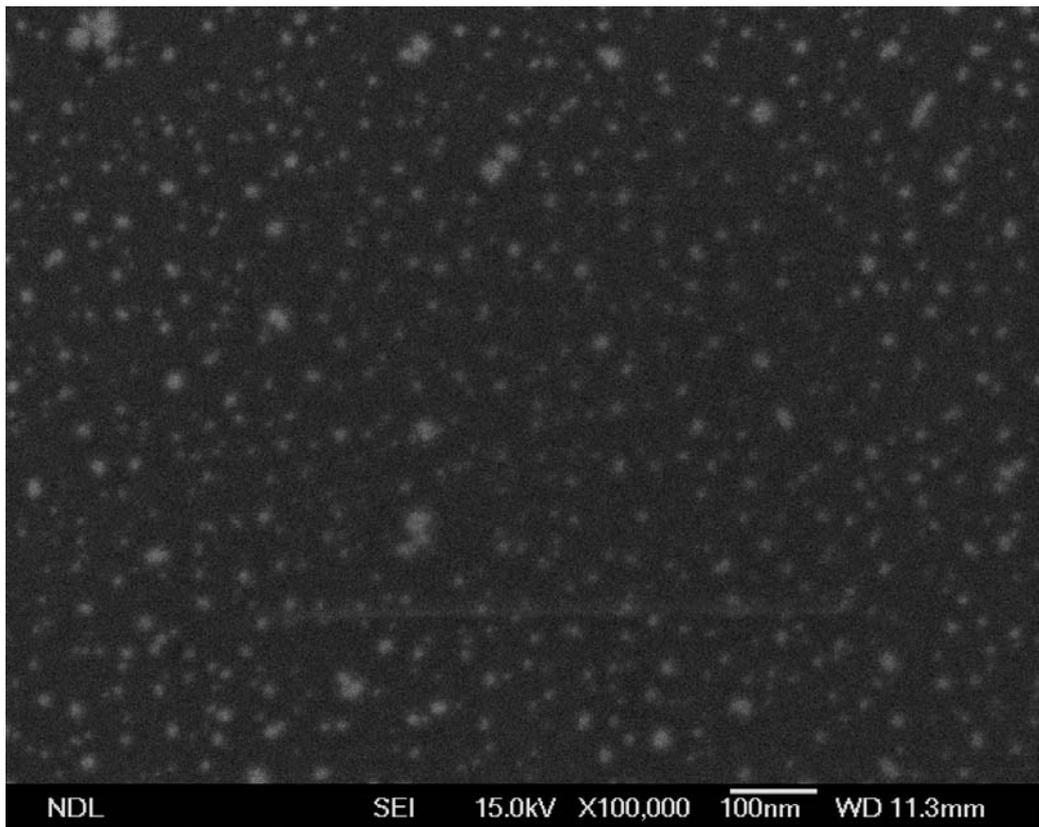
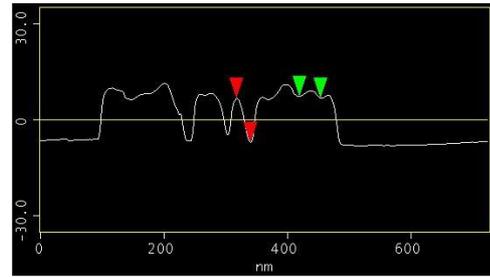
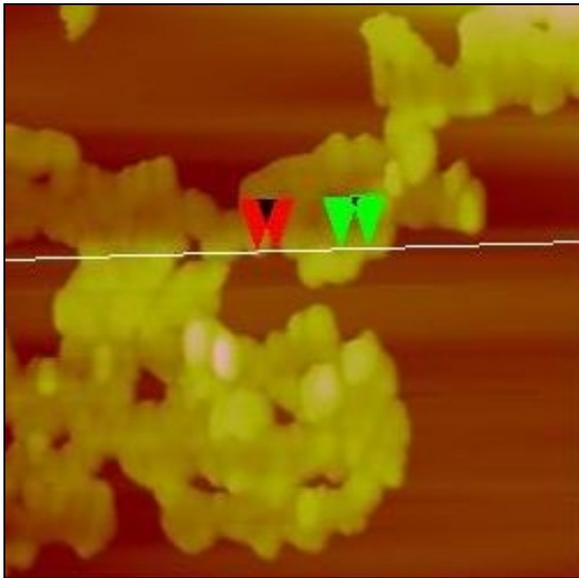


圖 3-5 為加入 3 ml 硼氫化鈉檸檬酸三鈉鹽的混合溶液的 SEM 圖，金奈米粒子粒徑約 10 nm。

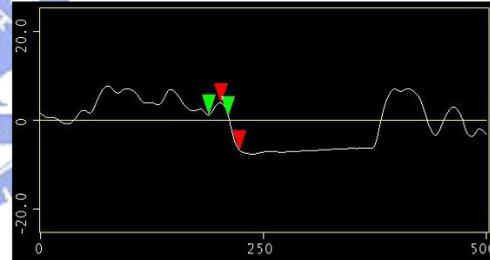
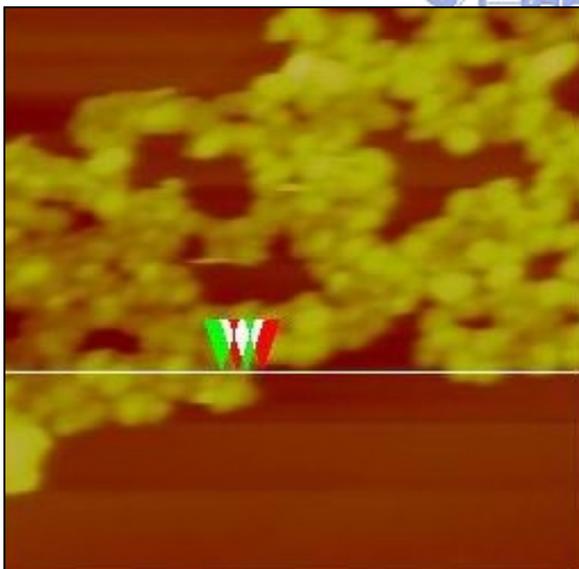
3.1.3 原子力顯微鏡(AFM)

由剖面分析(section analysis)得知，由檸檬酸三鈉鹽合成之金奈米粒子(圖 3-6)在水平寬度約為 34.0 nm，垂直高度約為 13.9 nm，此結果與 SEM 所測得的 16.5 nm 之粒徑相比，水平寬度明顯大很多；由硼氫化鈉與檸檬酸三鈉鹽混合溶液合成之金奈米粒子(圖 3-7 (a))在水平寬度約為 20.5 nm，垂直高度約為 10.6 nm，此結果與 SEM 所測得的 10 nm 之粒徑相比，水平寬度仍然較大，推測可能是本實驗所使用的 AFM 為接觸式(contact mode)，其針尖與表面之角度並非垂直，而產生量測上之誤差。圖 3-7 (b) 為其 3-D 立體圖。



Vert. distance = 13.9 nm
 Horiz. distance = 34.0 nm

圖 3-6 為 16.5 nm 金奈米粒子之 AFM 剖面分析。



Vert. distance = 10.6 nm
 Horiz. distance = 21.5 nm

圖 3-7 (a) 為 10 nm 金奈米奈粒子之 AFM 剖面分析。

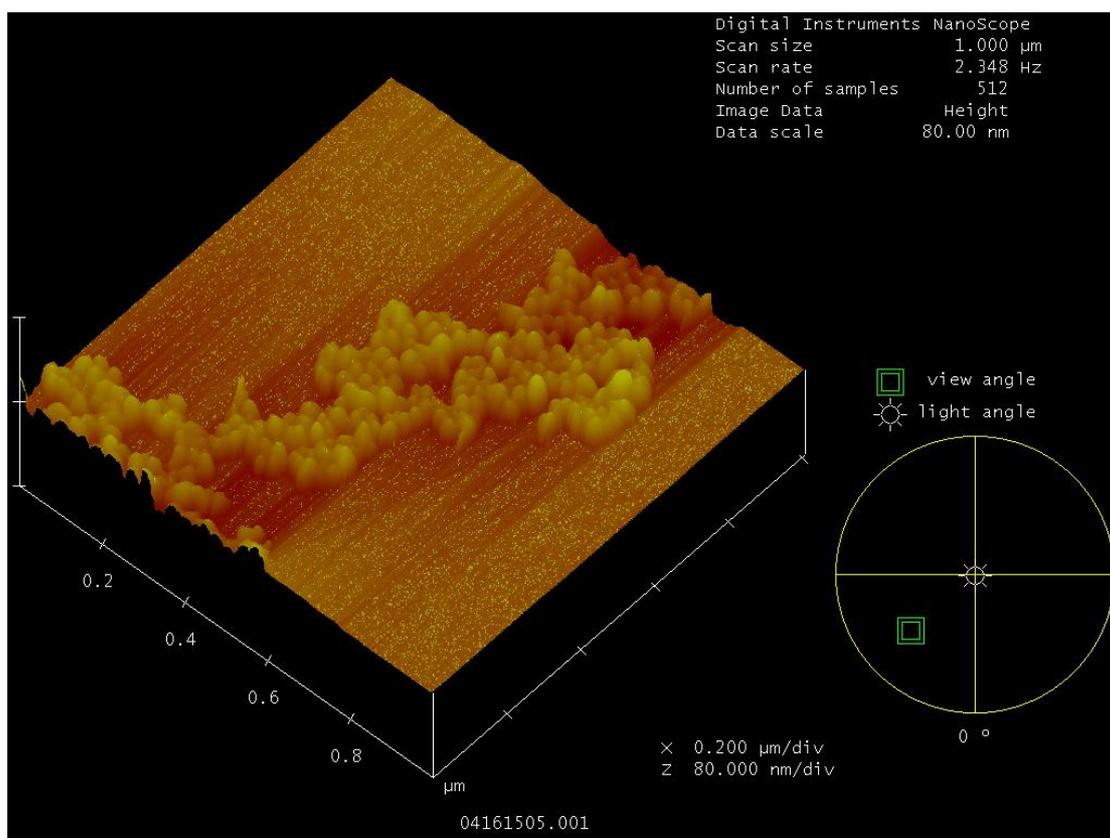


圖 3-7 (b) 為 10 nm 金奈米粒子之 3-D 立體圖形。

3.1.4 合成金奈米粒子之反應機制

本研究所探討合成金奈米粒子之反應機制，乃以檸檬酸作為還原劑之合成方法為主，故以檸檬酸合成法探討之。由文獻^{39,40}中得知合成金奈米粒子之反應機構包含兩個步驟：成核(nucleation)與成長(growth)。成核反應為決定金奈米粒子大小之重要步驟，首先在四氯金鹽溶液中還原形成無數個微小之金粒作為晶種(seed)，一旦溶液中之晶種形成後，此時就決定了金粒子的數目多寡。接著進行金奈米粒子之成長反應，此時在於晶種表面進行氧化還原反應，當溶液中之金三價用完之際，粒子將停止成長，而形成最後的金奈米粒子。此氧化還原反應以檸檬酸根離子作為還原劑，羧酸根(carboxylic group, COO^-)金三價離子還原成金一價離子並形成丙酮二羧酸離子(acetone

dicarboxylate), 反應式如下表示(圖 3-8), 而金一價離子還原成金原子之過程至今能仍未被證實, 但依文獻中提及兩種說法, 一說法為由檸檬酸跟繼續還原, 另一種可能為三個金一價離子形成一離子團, 並自身氧化還原形成兩個金原子與一個金三價離子。

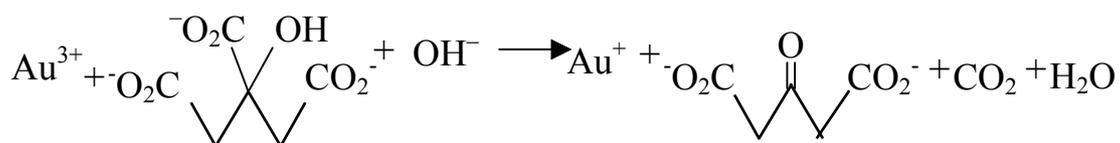


圖 3-8 金離子還原的兩個過程。

3.2 金奈米粒子對甲醇之催化效應

3.2.1 金奈米粒子在酸性及鹼性水溶液之電化學分析

圖 3-9 (a), 圖 3-9 (b) 分別為 10 nm 金奈米粒子沉積在 GC (glassy carbon) 上並且在 0.1 M NaOH 及 0.1 M HClO₄ 電解液中的 CV 圖。它們的形狀與在 Z. Borkowska 等人以金線、金單晶(111)及金單晶(210)所掃描出來之循環伏安譜相類似⁴¹。在圖 3-9 (a) 中當電位向正向電位掃描時, 出現一個小小的氧化波峰 P₁, 此波峰為化學吸附在金奈米粒子表面之 OH⁻ 離子氧化所形成的⁴², 在酸性溶液中較難遇見此形 OH⁻ 吸附波峰, 主要是因為其 OH⁻ 濃度太低所導致, 而後遇到氧化波峰 P₂, 此為金奈米粒子本身之氧化所造成。而往負向電位掃描時, P₃ 波峰為金奈米粒子在 GC 電極表面上之還原反應, 此時金奈米粒子氧化物還原為金粒子, 還原後的金奈米粒子經過積分求得的電荷與 386 μC/cm² 相除, 可得到在 GC 上金奈米粒子表面積, 本論文中使用金奈米粒子/GC 電極所得到的電流值皆除以以此

方式求出的電極表面積值，而即是一般所謂的歸一化處理 (normalization)。

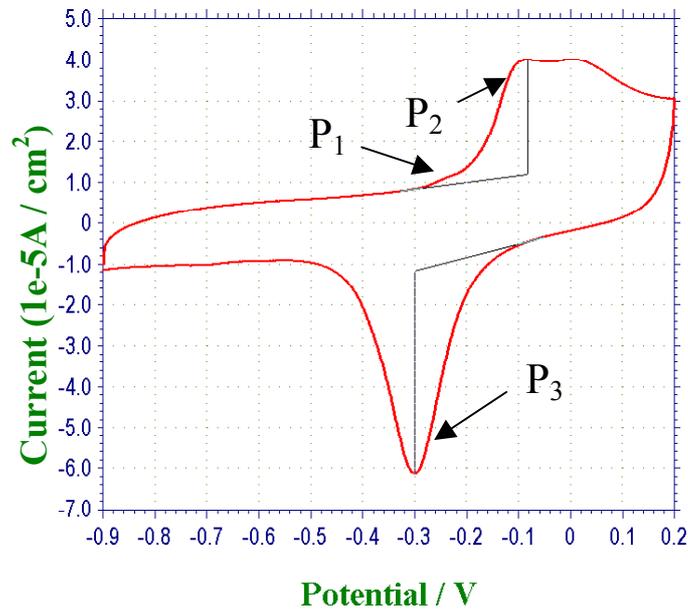


圖 3-9 (a) 10 nm 金奈米粒子/glassy carbon(GC)為電極，在 0.1 M NaOH 的循環伏安譜，scan rate 50 mV，電位相對於硫酸亞汞電極。

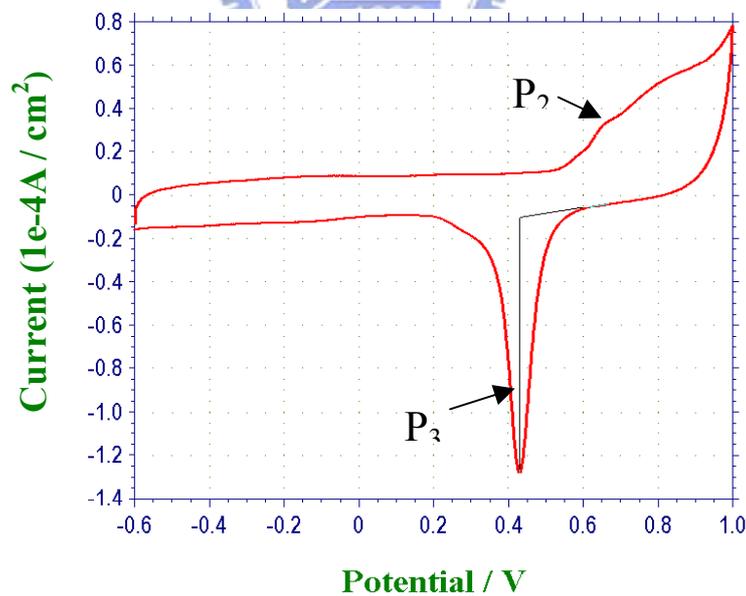


圖 3-9 (b) 10 nm 金奈米粒子/ glassy carbon(GC)為電極，在 0.1 M HClO₄ 的循環伏安譜，scan rate 50 mV，電位相對於硫酸亞汞電極。

3.2.2 金奈米粒子對甲醇濃度之 CV 及 I-t curve

由圖 3-10 可知，金奈米粒子對不同濃度之甲醇有著不同之催化效果，文獻⁴¹中提及氧化峰 P_1 是由三種不同反應所構成的： OH^- 之化學吸附⁴²、金奈米粒子之氧化反應及甲醇之氧化反應。由圖 3-10 可知在 0.1 M NaOH 電解液中，隨著甲醇濃度的增加其氧化電流也隨之增加，與文獻⁴¹中 0.1 M KOH 電解液中對改變甲醇濃度而造成之氧化電流趨勢相同。本實驗發現，當金奈米粒子越小其氧化電流越大，圖 3-10 (A) (B)也暗示著，若粒子越小對甲醇之催化反應效果越好。

再進一步的分析金奈米粒子對甲醇濃度的變化關係，可由圖 3-11 中之 I-t curve 得知。在電位固定於 -0.3 V ，0.1 M NaOH 電解液之 I-t curve 中，了解當甲醇濃度越高得到的氧化電流也越大，不論在金奈米粒子為 10 nm 或 16 nm 都得到相同情形。而選擇電位在 -0.3 V 乃是因為在此電位下只有甲醇之氧化反應與 OH^- 之吸附，而金奈米粒子之氧化反應則還未開始，所以此電位下產生之氧化電流可視為甲醇氧化電流。圖 3-12 表示，當電位固定在 -0.08 V 時，此電位下金奈米粒子表面進行著氧化反應，而在表面上形成金之氧化物，因為表面上有金氧化物佔據了可與甲醇反應之活性位置，而使得此時對甲醇的氧化電流遞減速度變快。

圖 3-13 表示，在固定電位為 -0.3 V 且加入 3 M 之甲醇對於不同大小之金奈米粒子與金絲所造成之甲醇氧化電流之大小變化。由圖 3-13 得知當金粒子越小時，其甲醇之氧化反應效果越好，因此造成之氧化電流也越高。

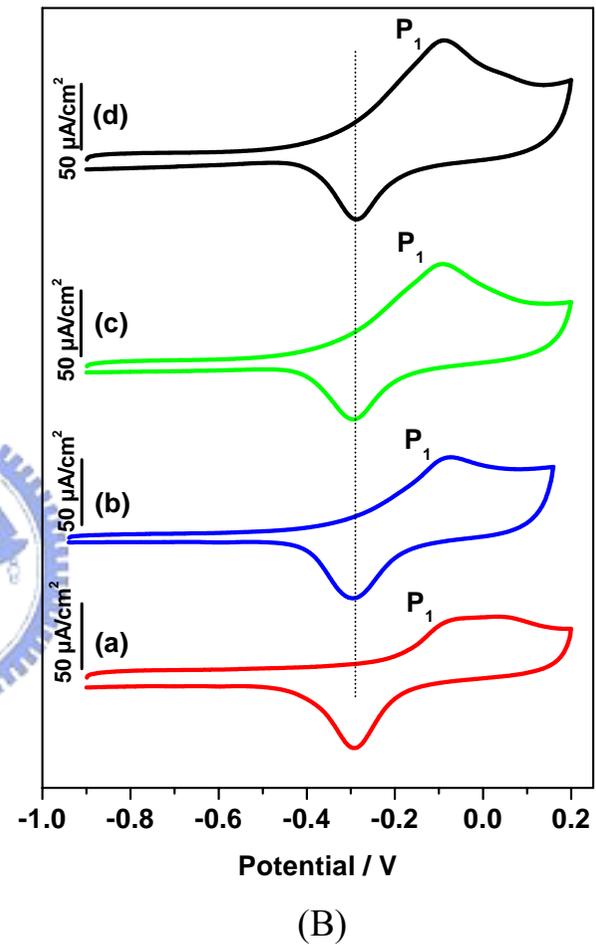
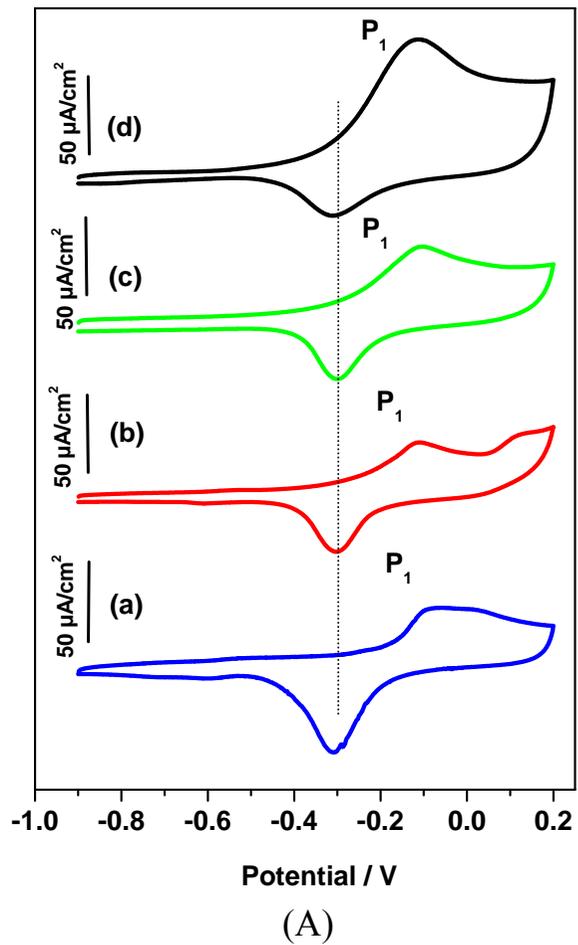


圖 3-10 0.1 M NaOH 電解液中，(A) 16 nm 之金奈米粒子/GC (B) 16 nm 之金奈米粒子/GC 對不同甲醇水溶液濃度之循環伏安圖(a) 未加入甲醇 (b) 加入 1M 甲醇 (c) 加入 2M 甲醇 (d) 加入 3M 甲醇，電位相對於硫酸亞汞電極。

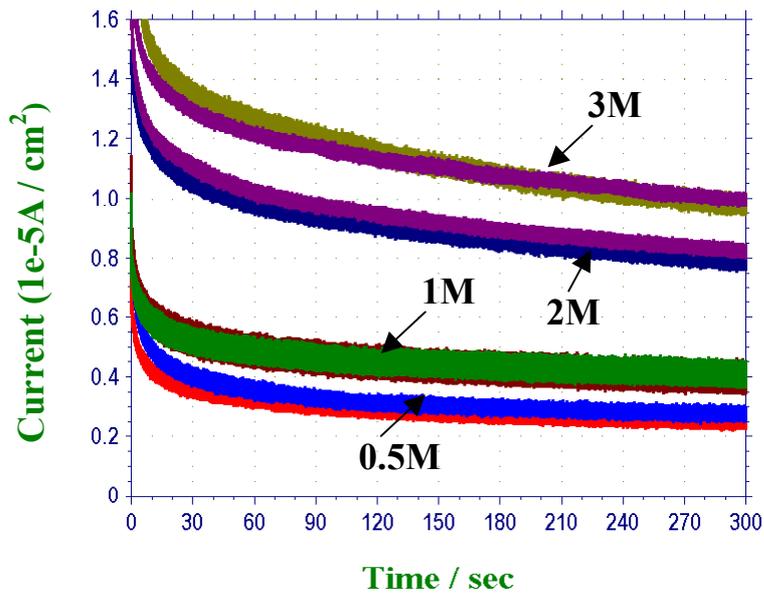


圖 3-11 (a) 於 0.1 M NaOH 電解液中 10 nm 金奈米粒子/GC 對不同甲醇濃度之電流與時間關係圖，電位定在 -0.3 V ，電位相對於硫酸亞汞電極。

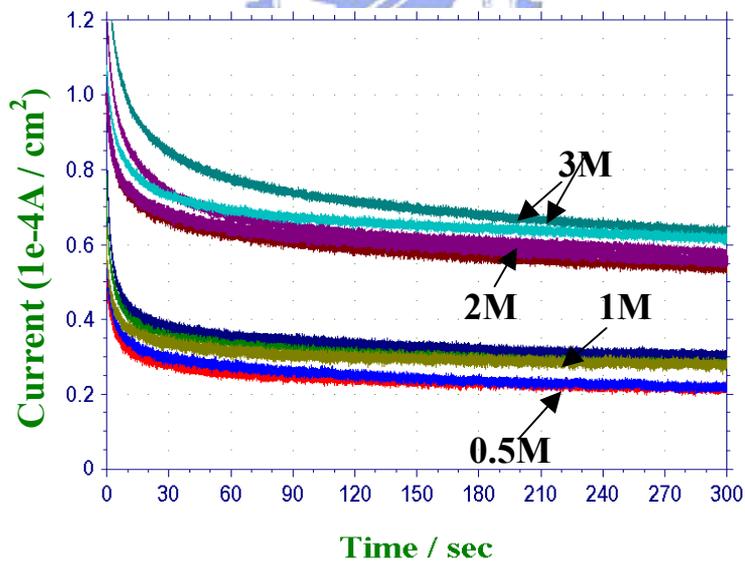


圖 3-11 (b) 於 0.1 M NaOH 電解液中，16 nm 之金奈米粒子/GC 對不同甲醇水溶液濃度電流與時間關係圖，電位定在 -0.3 V ，電位相對於硫酸亞汞電極。

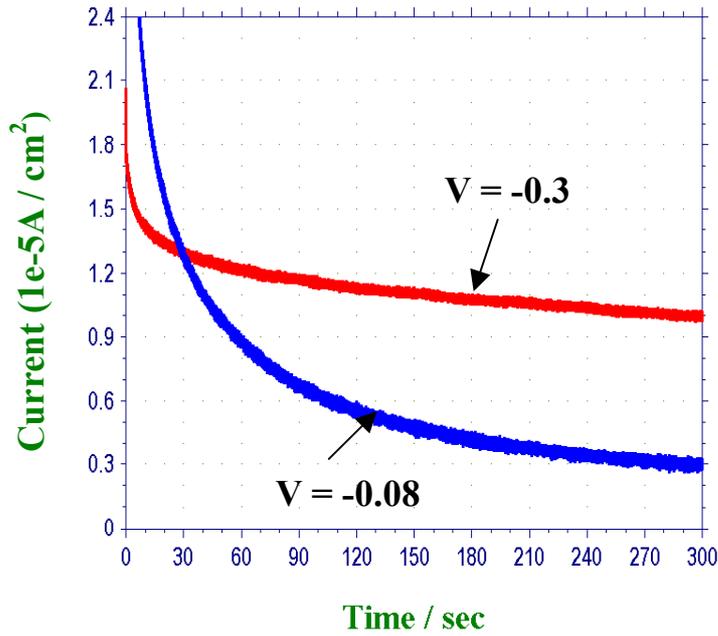


圖 3-12 0.1 M NaOH 電解液中 10 nm 之金奈米粒子/GC 在不同電位下之氧化電流變化情形。

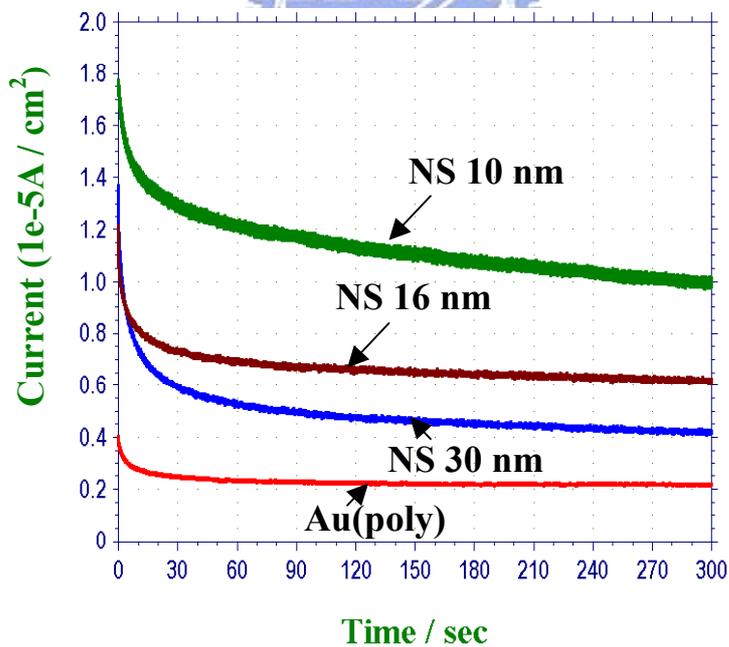


圖 3-13 在相同電位 - 0.3 V，相同甲醇水溶液濃度(3M)，對於不同大小之金奈米粒子/GC 之電流與時間關係圖。

NS 為 nanosphere

由圖 3-14 中得知，當電位向負電位掃描時，電位掃描過 P_2 電位則金表面之活性位置則會再次被還原，而可以繼續與甲醇產生氧化反應，文獻⁴¹中表示此氧化反應與 pH 值、甲醇濃度及掃描速率有關。圖 3-14 為固定甲醇濃度(2M)及 pH 值並改變掃描速率，當往負電位掃描時，發現掃描速率變慢時，其甲醇之氧化電流變大並且有較寬的氧化電位範圍；當往正電位掃描時，發現掃描速率變快時，其氧化電流也會隨之變大。而氧化電流與掃描速率之關係可以在電位 E_2 及 E_3 下進行分析，由文獻⁴¹中解釋其 E_2 與掃描速率 $v^{1/2}$ 成正比(圖 3-15(a))，此表示為甲醇之氧化反應為 Faradaic process；其 E_3 與掃描速率 v 成正比(圖 3-15(b))，則表示為金表面形成一層金氧化物。

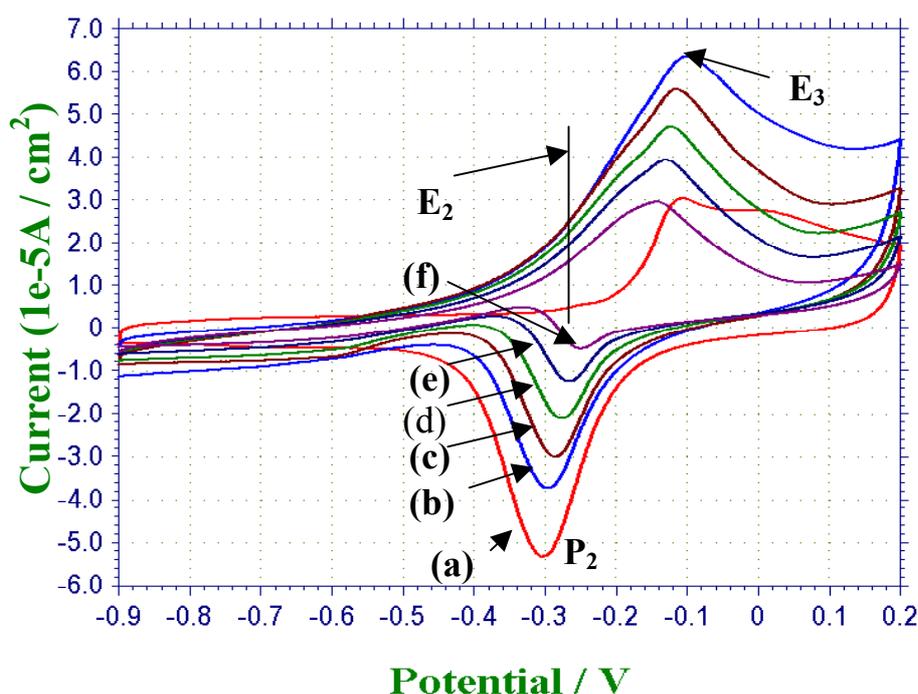


圖 3-14 0.1 M NaOH 電解液中 10 nm 金奈米粒子/GC 在固定甲醇水溶液濃度(2M)並改變掃描速率之循環伏安圖，(a) 未加入甲醇 (b) 加入甲醇 scan rate 50 mV/s (c) 加入甲醇 scan rate 40 mV/s (d) 加入甲醇 scan rate 30 mV/s (e) 加入甲醇 scan rate 20 mV/s (f) 加入甲醇 scan rate 10 mV/s。

E_2 為 half peak potential, E_3 為 peak potential.

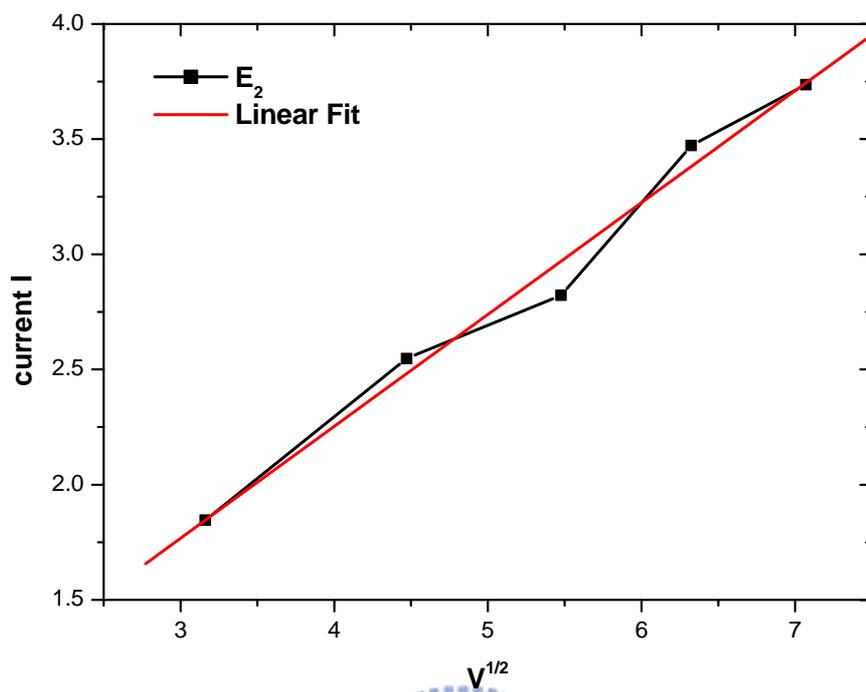


圖 3-15 (a) E_2 與掃描速率 $v^{1/2}$ 成正比，表示為甲醇之氧化反應為 Faradaic process。

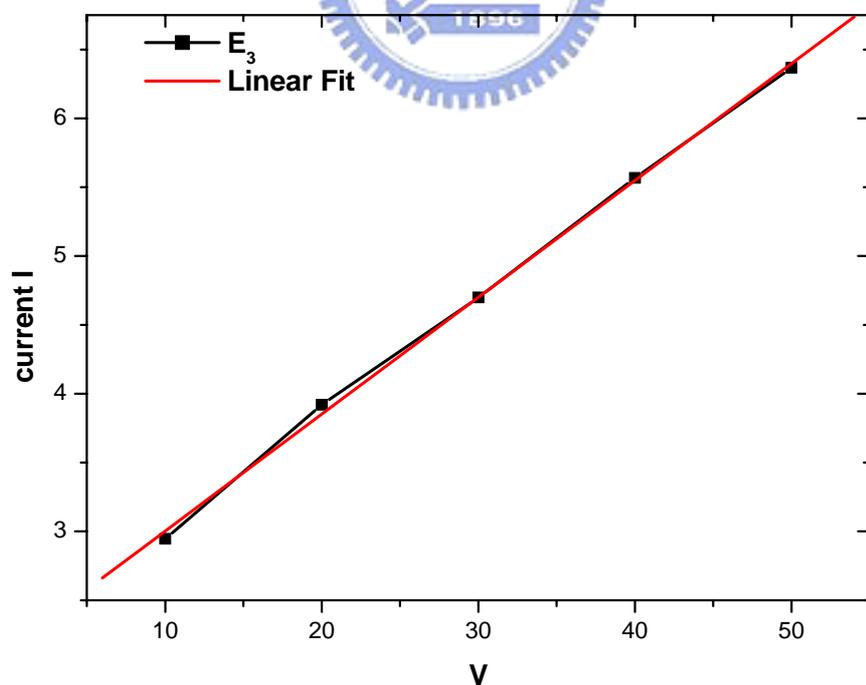
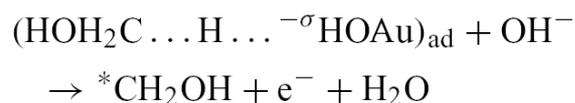


圖 3-15 (b) E_3 與掃描速率 v 成正比，則表示為金表面形成一層金氧化物。

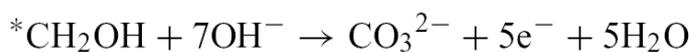
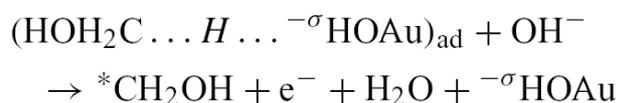
3.2.3 金奈米粒子對甲醇反應之反應機制及產物

依照 Z. Borkowska 等人⁴¹之研究發現，甲醇氧化反應之機制可以分為兩部份來討論。首先在鹼性及中性電解質之條件下且電位在金氧化物生成前之甲醇氧化反應機制：



通常在鹼性及中性溶液中，為4個電子轉移之反應且反應過程為一階反應^{43,44}，其在此電位下之產物為 formate。

而在生成金氧化物後更高電位下之反應機制為下所示：



此時為六個電子轉移之反應且生成之反應物為 carbonate，若在酸性溶液中此生成物大部份會變成二氧化碳。

3.3 金奈米粒子對一氧化碳之電催化氧化反應

3.3.1 金奈米粒子對溶於過氯酸之飽和一氧化碳之 CV 與反應速率分析

圖 3-16 為不同大小之金奈米粒子在 0.1 M HClO₄ 水溶液與飽和溶於溶液之一氧化碳之 CV 圖。由圖 3-16 中得知，當金奈米粒子越小時，其一氧化碳之氧化波峰位置微微往負電位移動，甚至與 Au(poly) 相比較時，其氧化電流波峰電位大小為：Au(poly) < NS 10 nm < NS 16 nm < NS 30 nm。

探討其個別之反應速率，根據 Michael J. Weaver 等人研究⁴⁵，CO 氧化反應所導出的一次反應所使用之公式，引述如下：

$$\log k_{app} = K + \log (\alpha_{app} vDF / RT)^{1/2} \quad \text{-----}(1)$$

$$\alpha_{app} = 47.7\text{mV} / (E_p - E_{p/2}) \quad \text{-----}(2)$$

or

$$\alpha_{app} = 22.6\text{mV} / (E_{p/2} - E_{p/4}) \quad \text{-----}(3)$$

其中 k_{app} = 總反應速率常數(apparent rate constants)

K = 常數值 = E_p 為 0.339、 $E_{p/2}$ 為 -0.469、 $E_{p/4}$ 為 -0.851

α_{app} = apparent transfer coefficient

v = 掃描速率(scan rate), (mV/s)

D = 一氧化碳在此溶液的擴散係數(diffusion coefficient)⁴⁵, $2 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

F = 每莫耳法拉弟常數 96485 庫倫

由數值解求得常數 K 分別在 E_p 、 $E_{p/2}$ 及 $E_{p/4}$ 之數值為 0.339、-0.469 和 -0.851。在各個 CV 中，我們可以利用公式(2)或(3)求得不同大小之 α_{app} ，再將其數值代入公式(1)可算出在三個電位下： E_p 、 $E_{p/2}$ 及 $E_{p/4}$ 之 $\log k_{app}$ 值，因此可求得 $\log k_{app}$ vs. 電位之圖 3-17。在圖 3-16 各 CV 中，我們取電位為 0.2 V，此電位為氧化電流皆在上升時之反應速率，而並不是取因為缺乏一氧化碳而下降氧化電流的電位。利用圖 3-17 中 $\log k_{app}$ vs. E 內差得各反應速率，如表五所示：

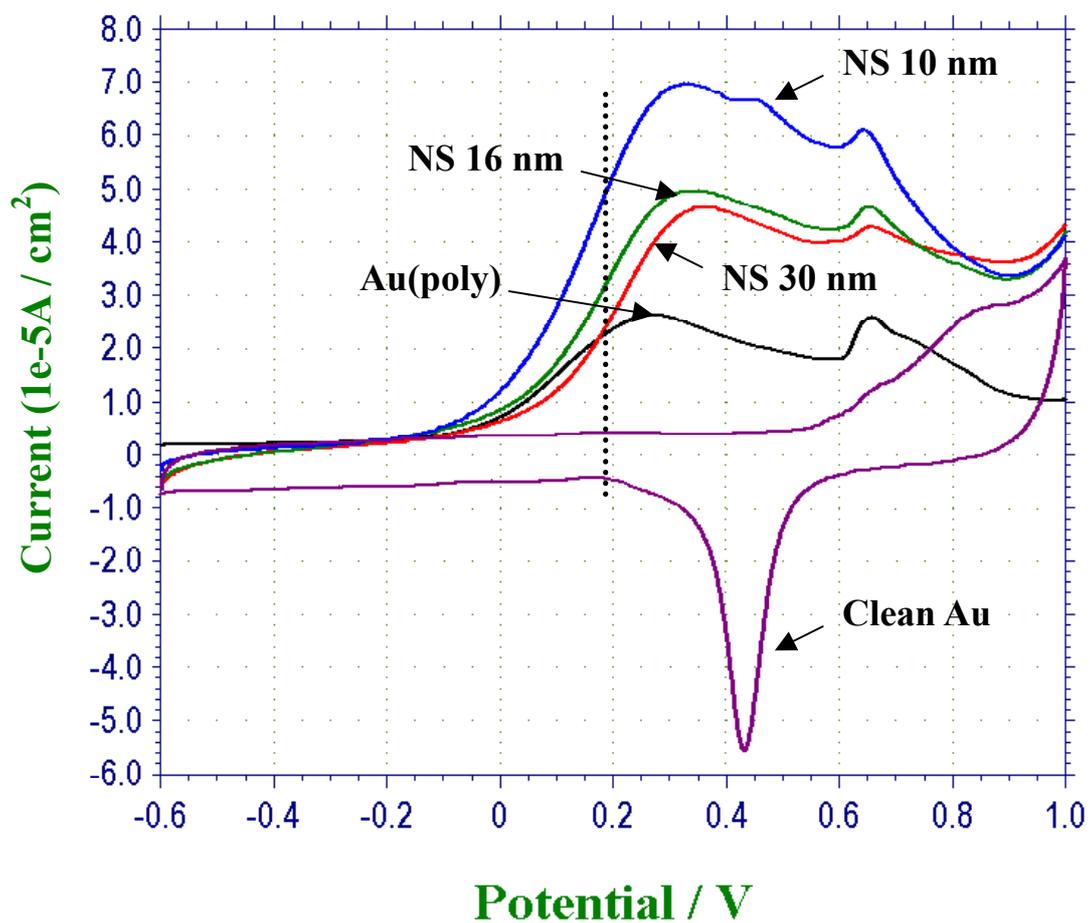


圖 3-16 在 0.1 M $HClO_4$ 溶液與飽和一氧化碳的電解液中，不同大小之金奈米粒子/GC 循環伏安圖，scan rate 50 mV，電位相對於硫酸亞汞電極。

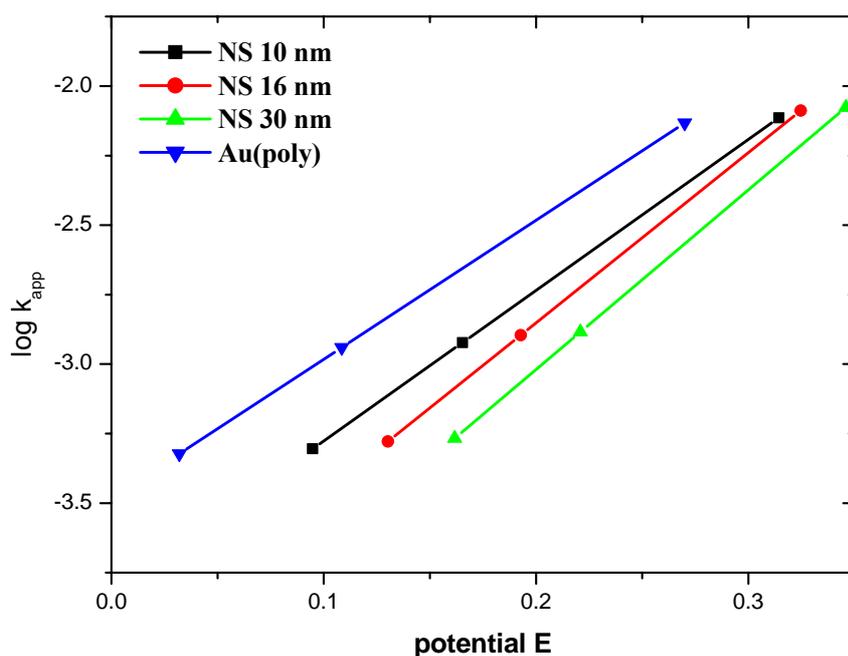


圖 3-17 $\log K_{app}$ 對電位的關係圖

表五 金奈米粒子與一氧化碳催化之反應速率

	E_p	$E_{p/2}$	$E_{p/4}$	$10^3 K_{app}$	α_{app}
NS 10nm	0.3144	0.1654	0.153131	1.8420	0.3201
NS 16nm	0.3247	0.1928	0.176741	1.4073	0.3616
NS 30nm	0.3459	0.2209	0.197285	0.9570	0.3816
Au(poly)	0.27	0.1085	0.10164	3.2945	0.2953

由表五中得知，金奈米粒子之反應速率皆比 Au(poly) 來的慢。探討其原因為，當金奈米粒子進入一氧化碳飽和溶液中，瞬間溶液裡的 CO 會吸附在金奈米粒子之表面上，由表五反應速率推測其吸附能力大小為：Au(poly) < NS 10 nm < NS 16 nm < NS 30 nm。為了求得 CO 吸附能力，我們先將金奈米粒子靜置於飽和一氧化碳水溶液中，此時 CO 吸附在金奈米表面上，然後換回乾淨的 0.1 M HClO₄ 電解液得到 CV 如圖 3-18。在圖 3-18 中表示 CO 吸附能力為第一次循

環與第二次循環之電荷差值，以 NS 30 nm 所產生之電荷差值為最大，其次為 NS 16 nm，次之為 NS 10 nm，最小為 Au(poly)，如表六所示 CO 吸附能力以 NS 30 nm > NS 16 nm > NS 10 nm > Au(poly)，此趨勢與表五之反應速率相反。因為金奈米粒子表面被 CO 所吸附，其反應速率也會受影響，吸附能力越強造成表面進行氧化還原之速率變慢；同理在進行飽和一氧化碳反應時，所需氧化電位要往更正的電位移動(圖 3-16)，此時才會有足夠之能量將吸附在金奈米粒子表面上之 CO 氧化而進行氧化反應。至於氧化電流大小為：NS 10 nm > NS 16 nm > NS 30 nm > Au(poly)，推測是因為當金奈米粒子越小則形成崎嶇的表面，此崎嶇的表面因為晶體缺陷因此具有極高的表面活性，可產生反應的活性位置(active site)也遠比 Au(poly)來的多，所以與 CO 產生氧化電流也較高。

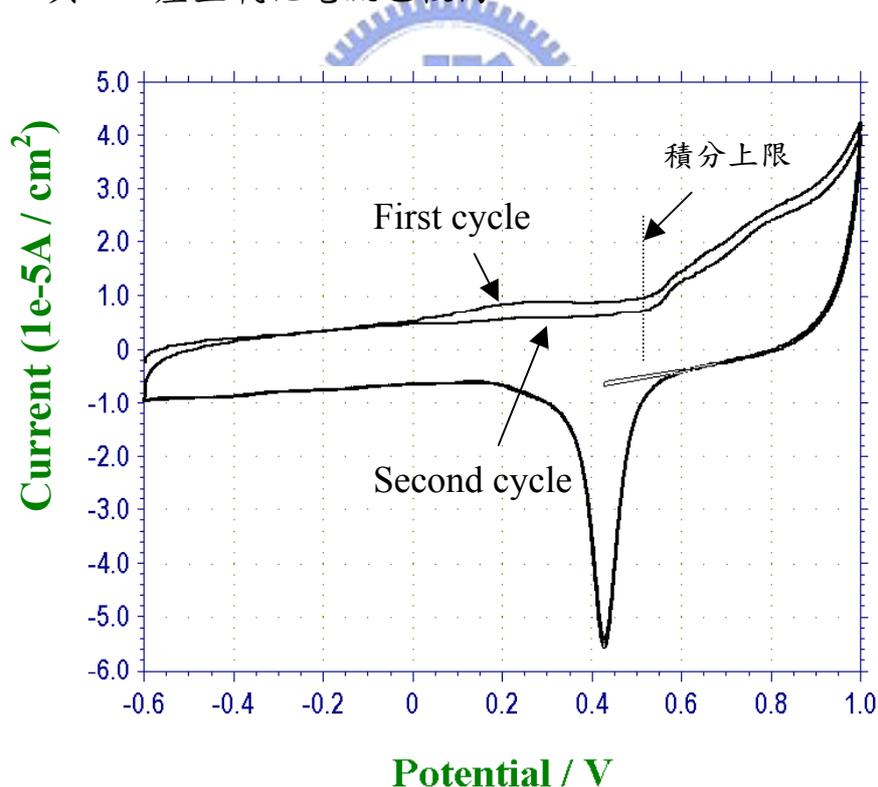


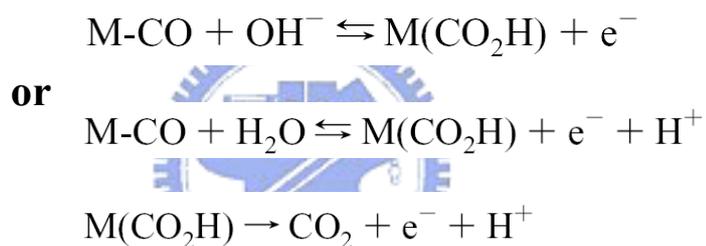
圖 3-18 在 0.1 M HClO₄ 電解液下，10 nm 金奈米粒子/GC 電極所能吸附的飽和一氧化碳含量的量測。

表六 單位量一氧化碳與金原子的數目比較

	NS 10 nm	NS 16 nm	NS 30 nm	Au(poly)
CO coverage	0.18	0.21	0.26	0.13

3.3.2 金奈米粒子對飽和一氧化碳反應之機制

根據 Michael J. Weaver 等人研究^{45,46}，金奈米粒子對一氧化碳之反應機制為下所示：



其中 M = metal coordination site

總反應為兩個電子轉移之氧化反應，主要生成產物為二氧化碳。在水溶液中一氧化碳催化反應，主要是藉由金奈米粒子與一氧化碳所產生之金錯合物(M(CO₂H))來進行反應，其產生二氧化碳之步驟如下所示：

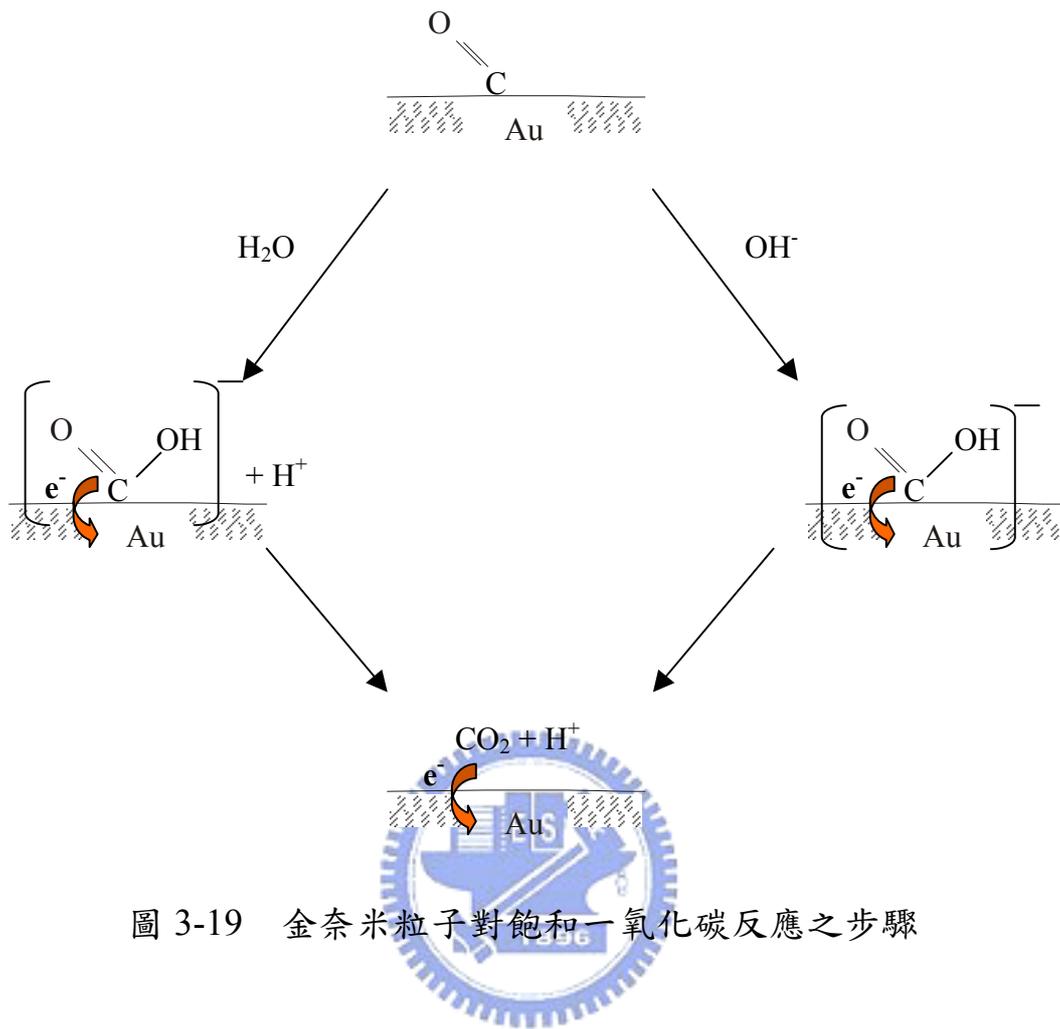


圖 3-19 金奈米粒子對飽和一氧化碳反應之步驟

3.4 超高真空下金奈米粒子與硫分子反應之分析

3.4.1 金奈米粒子之光電子能譜分析 (XPS analysis)

X 光光電子能譜除了能研究表面的元素組成外，另一個重要的功能提供表面物質所處的環境 (如氧化態及所鍵結的原子種類) 之資訊。我們希望透過同步輻射光源，獲得高解析的 X 光光電子能譜圖，幫助判斷當金奈米粒子吸附在 Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) 基材上時，隨著加入的硫分子，使得硫分子在金奈米粒子表面形成鍵結而造成內層電子束縛能偏移改變，尋求表面分子或原子電子結構的訊息。表六為文獻資料與實驗所得之 S 2p_{3/2} XPS 束縛能的比較表。

將金奈米粒子(16 nm)放入超高真空腔體後，等待壓力下降至 3×10^{-9} torr 左右，此時即可開始測量光電子能譜分析。圖 3-19 為在 $h\nu = 255$ eV 時的大範圍掃描，Au 4f_{7/2}、Au 4f_{5/2} 兩個束縛能分別在 84.0eV 與 87.6eV，此束縛能位置與文獻資料相符。在全區域掃描時發現，在束縛能 103.2eV 出現 SiO₂ 的波峰，我們推測為在製成金奈米粒子過程中所使用玻璃器皿所產生的，此部份的二氧化矽由於分別存在表面上，對會吸附的實驗並未造成干擾。另外因未發現其它金屬離子如 K、Na 的訊號，因此才認為是 silicate。在束縛能 160.8~165.8 eV 出現 S 元素的訊號，推測可能為前一次實驗後吸附在超高真空腔體或樣品載具(sample holder)上的硫分子所重新吸附之現象。

在製造 S₂ 氣體中，我們使用 Pt/Ag/AgI/Ag₂S/Pt⁴⁷ 填充在固態電化學反應槽內，加熱到約 500 K, 400 μ A 放出 S₂ 氣體，可由質譜儀看出放出之氣體成份為何，如圖 3-19。

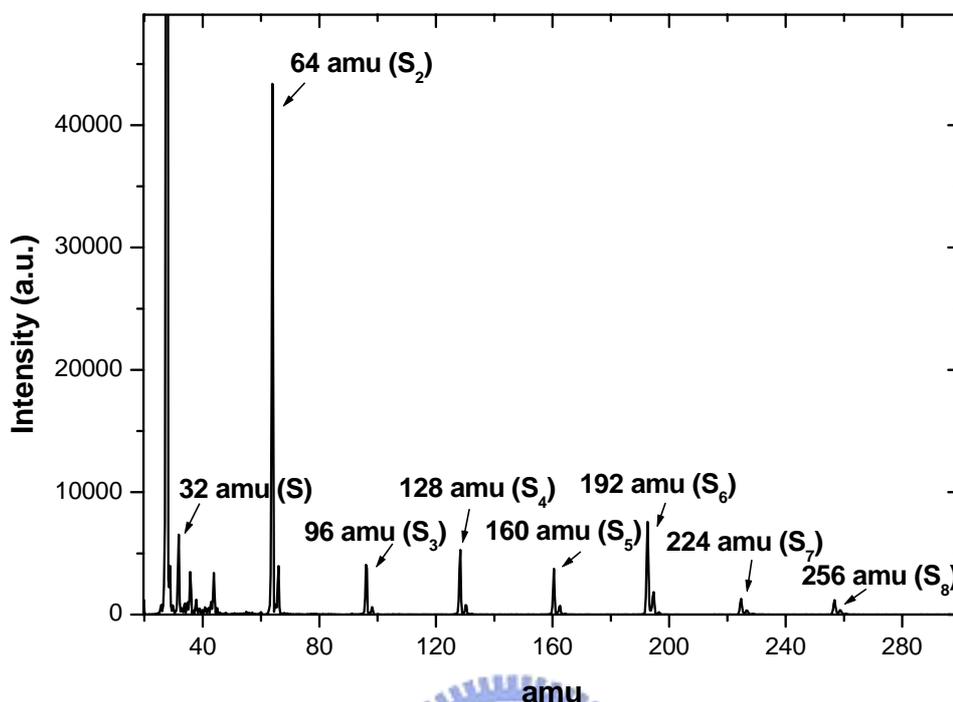


圖 3-20 在約 500 K, 400 μ 的操作條件下，固態電解電池所產生的 S_X(X= 1-8)氣體成份圖。

因為 HOPG 基材表面上有 SiO₂ 所影響，因此必須先確定當 S₂ 吸附時，S₂ 並不會吸附在 SiO₂ 上，可由圖 3-20 得到證明。圖 3-20 (a) 為未吸附 with S₂ 的全區域掃描光譜，可發現在束縛能 103.2eV 出現 SiO₂ 的波峰，隨後 S₂ 吸附 3 分鐘於 HOPG 基材上得到圖 3-20 (b)，在束縛能 161.3~163.4 eV 出現 S 元素的訊號，說明 S₂ 有吸附在基材上，但並未說明是與金奈米粒子之吸附還是與 SiO₂ 之吸附。於是將樣品載具(sample holder)往下移動，調整到只出現 SiO₂ 的訊號光譜而無 Au 4f 訊號圖 3-20 (c)，發現當 S₂ 吸附 3 分鐘後，此位置的全區域掃描光譜上並無出現 S 元素的訊號，證明 S₂ 並不會吸附在 SiO₂ 及 HOPG 上，並且說明 SiO₂ 並不是包覆於金奈米粒子表面上而各別落在 HOPG 基材上。

表七 硫吸附在 10 nm 金奈米粒子表面上之 XPS 束縛能值

觀察元素	表面吸附	束縛能 binding energy (eV)	
		文獻值 ⁴⁸	實驗值
S 2p	表面吸附的硫原子	161.0 ~161.4	161.2 ~ 161.3
	硫分子(S ₂)	161.8 ~162.1	162.0
	多層硫(sulfur)	163.0 ~164.0	163.4 ~163.6
Si 2p	SiO ₂	103.3	103.2

表八 硫吸附在 16 nm 金奈米粒子表面上之 XPS 束縛能值

觀察元素	表面吸附	束縛能 binding energy (eV)	
		文獻值 ⁴⁸	實驗值
S 2p	表面吸附的硫原子	161.0 ~161.4	161.2 ~ 161.3
	硫分子(S ₂)	161.8 ~162.1	162.0
	多層硫(sulfur)	163.0 ~164.0	163.2 ~164.0
Si 2p	SiO ₂	103.3	103.2

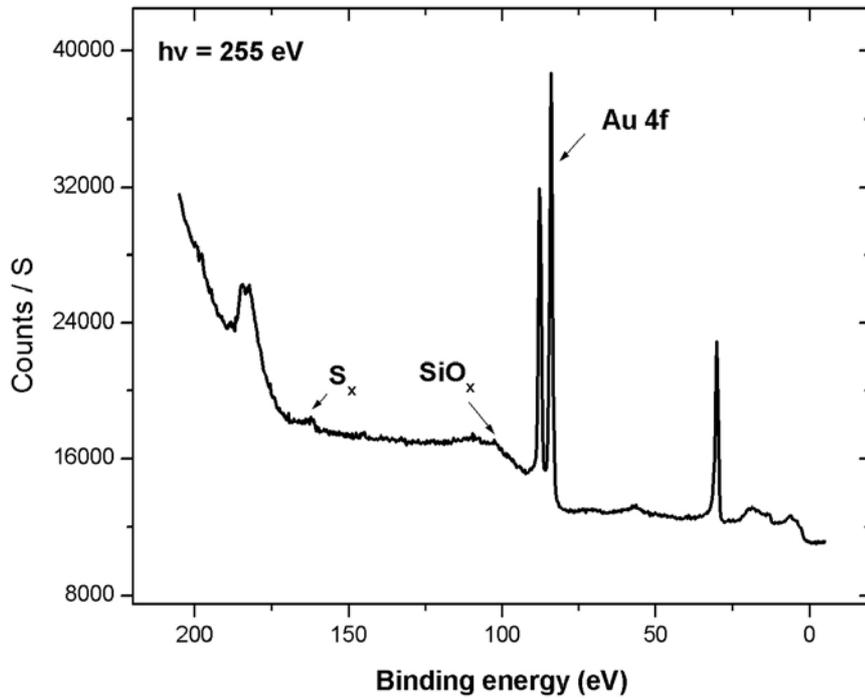


圖 3-21 16 nm 金奈米粒子/HOPG 的全區域 XPS 圖

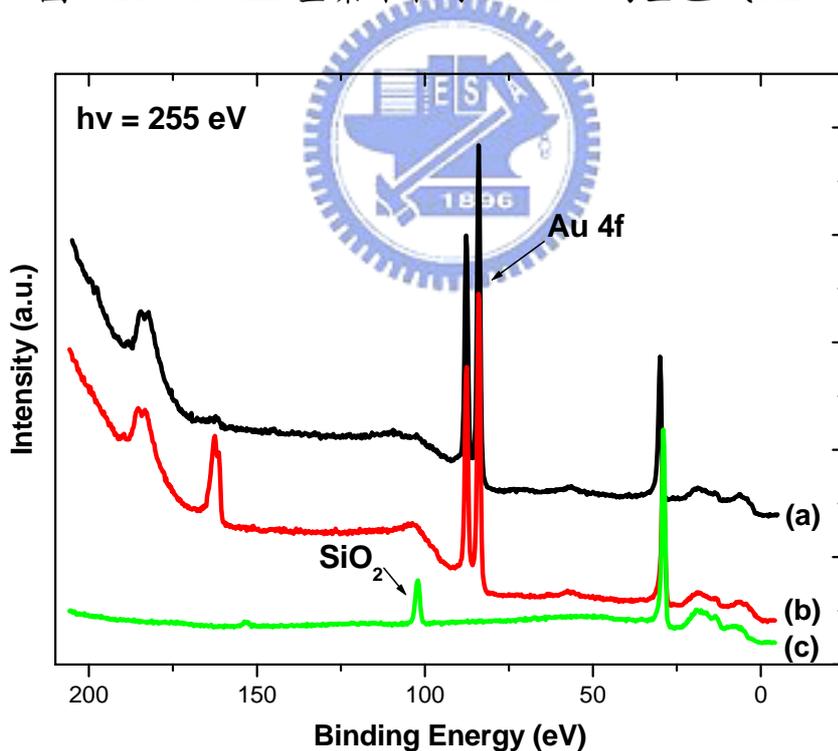


圖 3-22 16 nm 金奈米粒子吸附 S_2 過程的全區域 XPS 圖 (a) 未吸附 S_2 的金奈米粒子/HOPG (b) S_2 吸附 3 分鐘後的全區域 XPS 圖 (c) 同 (b) 但檢驗的位置不同，此地點沒有金粒子但有 SiO_2 。

3.4.2 金奈米粒子與硫分子反應之光電子能譜分析(XPS analysis)

將 S_2 噴向置於樣品載具(sample holder)上的金奈米粒子，每次 S_2 吸附 30 秒累加，觀察束縛能 161.3~164.0 eV 間硫分子及硫原子的變化。圖 3-21 為 16 nm 金奈米粒子吸附 S_2 分子後的一系列全區域 XPS 能譜圖。由能譜中得知，當 S_2 吸附的量越多時則硫原子及硫分子的訊號則越大，表示其與金奈米粒子表面產生鍵結或推積的量越多。

圖 3-22 為硫元素在不同吸附量的細掃圖，在圖 3-22 (a) 為未吸附的金奈米粒子，此時發現仍有出現少量硫元素訊號，推測為真空腔體內或樣品載具(sample holder)上殘留的硫元素重新吸附於金奈米粒子上所產生的。當 S_2 吸附金表面上，硫分子在金表面上產生裂解形成硫原子，而硫原子束縛能為 161.3 eV 左右，訊號隨著吸附量的增加而訊號變大，因為硫元素並不會與 HOPG 和 SiO_2 產生鍵結，此表示硫原子與金奈米表面產生鍵結，由於吸附的量越來越多使得能譜上的 S_2 (束縛能為 162.0 eV) 與多層硫(S_2 multi-layer)(束縛能為 163.4 eV) 訊號也隨著增加。

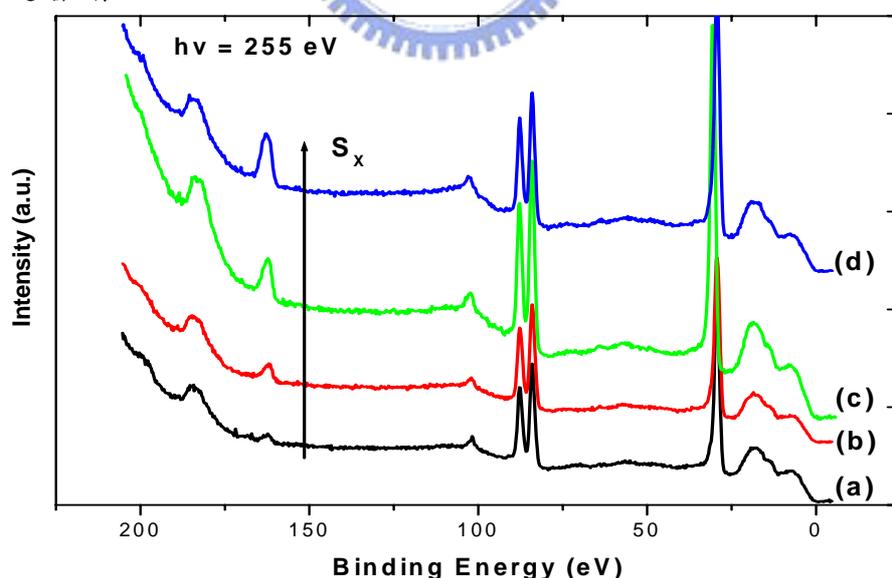


圖 3-23 吸附 S_2 不同量於 16 nm 金奈米粒子表面/HOPG 上之全區域 XPS 能譜(a) clean NS (b) S_2 吸附 30 sec (c) S_2 吸附 60 sec (d) S_2 吸附 90 sec，光能量 255 eV。

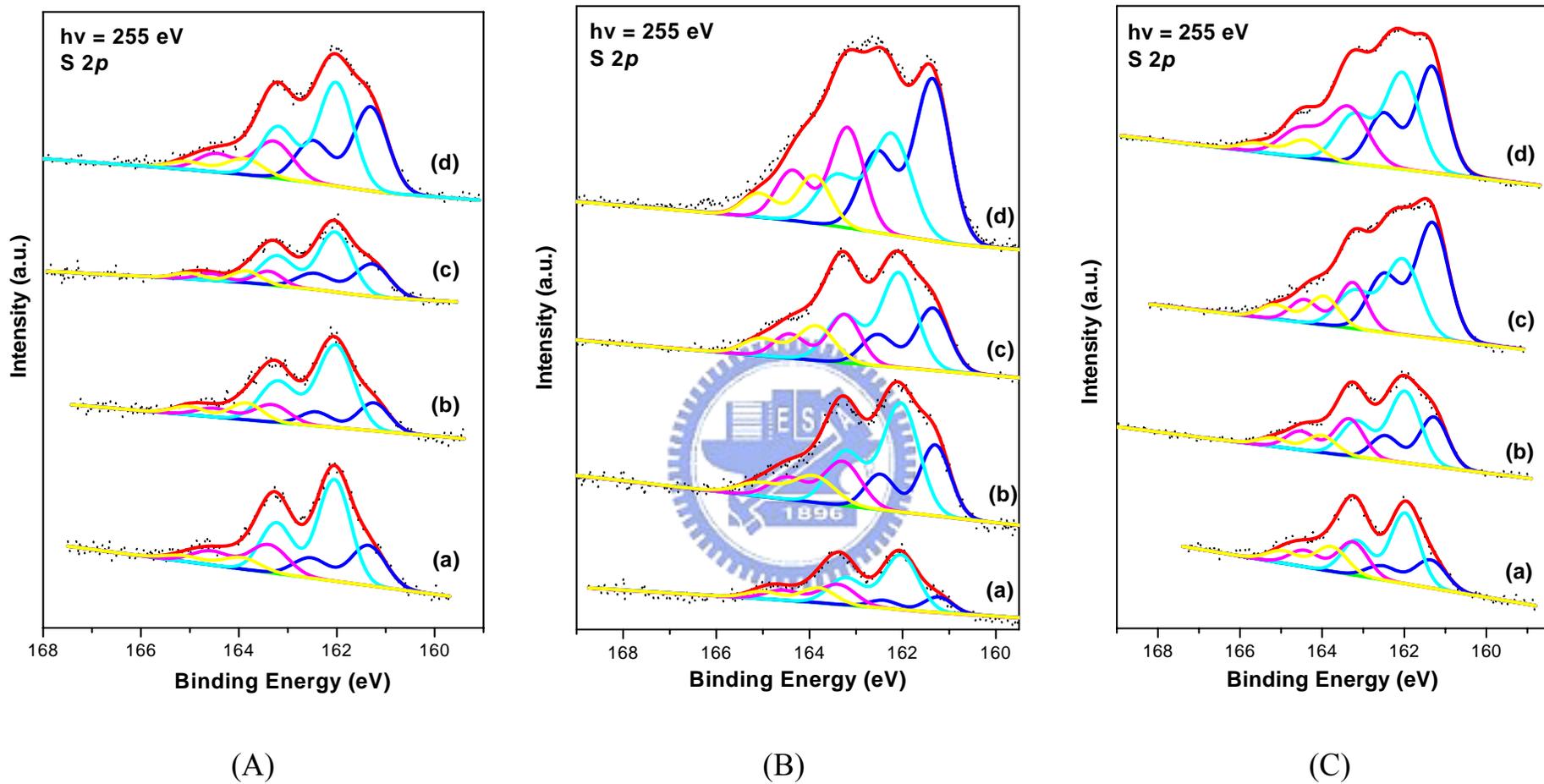


圖 3-24 S 2p XPS 能譜解析(peak fitting)，金奈米粒子的大小與 S_2 吸附量(A) 10 nm 金粒子(B) 16 nm 金粒子 (C) 30 nm 金粒子，每一圖中的 (a) 為乾淨的金粒子(b) 吸附 S_2 30 sec (c) 吸附 S_2 60 sec (d) 吸附 S_2 90 sec。

在 S_2 吸附在金奈米粒子上後，我們想了解在加熱的過後留在金表面上的硫會是以怎樣的鍵結方式存在，圖 3-25 顯示 16 nm 金奈米粒子加熱後與表面鍵結的硫 S 2*p* 能譜變化情形，圖 3-25 (a) 為 S_2 吸附 3 分鐘的 S 2*p* XPS 能譜，圖 3-25 (b) 為加熱到約 370 K 的光電子能譜，發現多層硫留在金表面上的量有減少現象，圖 3-25 (c) 為加熱到約 470 K 的光電子能譜，則原子硫、硫分子、多層硫的訊號面積均有減少，但以原子硫、硫分子減少的最多，表示在此溫度範圍內主要脫離金表面以原子硫、硫分子為主，圖 3-25 (d) 為加熱到約 570 K 的光電子能譜，而留在金表面上為多層硫，也暗示此溫度範圍內金奈米粒子表面上呈現出硫的同素異構物。

圖 3-26 顯示 30 nm 金奈米粒子加熱後與表面鍵結的硫 S 2*p* 能譜變化情形，圖 3-26 (a) 為 S_2 吸附 3 分鐘的 S 2*p* 能譜，與前文所提的相同，圖 3-26 (b) 為加熱到約 470 K 的光電子能譜，則原子硫、硫分子、多層硫的訊號面積均有減少，圖 3-26 (c) 為加熱到約 600 K 的光電子能譜，與 16 nm 相同留在金表面上為多層硫，暗示表面上呈現出硫的同素異構物。

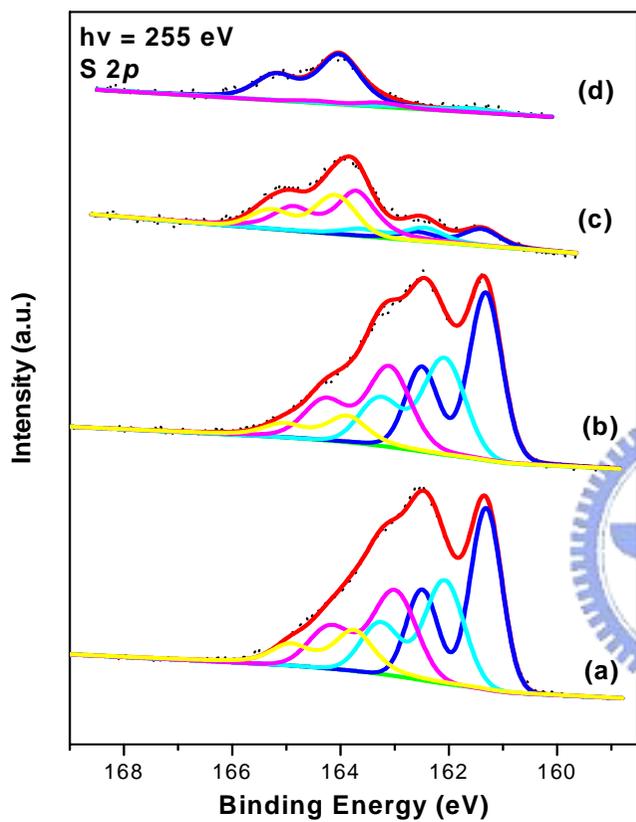


圖 3-25 16 nm 金奈米粒子吸附 S_2 後 S 2p 能譜對溫度的變化情形 (a) 吸附 S_2 3 分鐘 (b) 加熱到約 370 K (c) 加熱到約 470 K (d) 加熱到約 570 K。

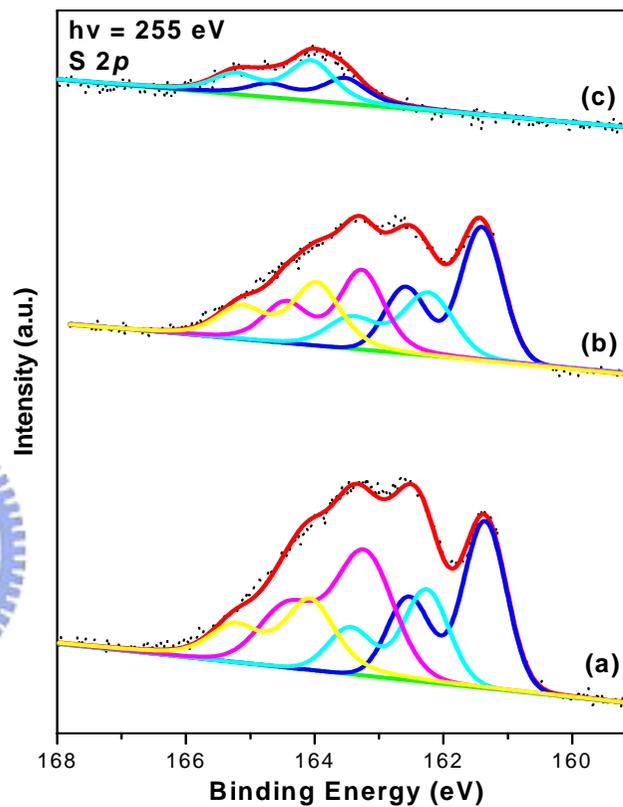


圖 3-26 30 nm 金奈米粒子吸附 S_2 後 S 2p 能譜對溫度的變化情形 (a) 吸附 S_2 3 分鐘 (b) 加熱到約 470 K (c) 加熱到約 600 K。

3.4.3 金奈米粒子與硫分子反應之程溫脫附法(TPD analysis)

經由 XPS 我們可以得知硫分子吸附在金奈米粒子表面上的變化情形，而 TPD 則是得到硫在金表面上如何脫附的情形。圖 3-27 為 S_2 脫附反應的圖譜，圖 3-27 (a) 為第一次吸附上硫 3 分鐘的脫附反應，發現與實驗室以往使用金單晶 Au(111)⁴⁸ 的圖譜有很大的不同，稍後再詳細分析，圖 3-27 (b) 為在相同金粒子表面上再次吸附上硫分子的第二次脫附反應，其脫附反應的圖譜也與 Au(111) 類似，皆在 400 K ~ 850 K 左右脫附，圖 3-27 (c) 為經過兩次加熱後，再次吸附硫分子的第三次脫附反應，推測經過兩次加熱後推疊在內層的金奈米粒子有機會露出表面，因此 S_2 的訊號比第二次加熱來的大，而經過三次加熱後的金奈米粒子大小由圖 3-28 AFM 剖面分析，得知其粒徑變大。

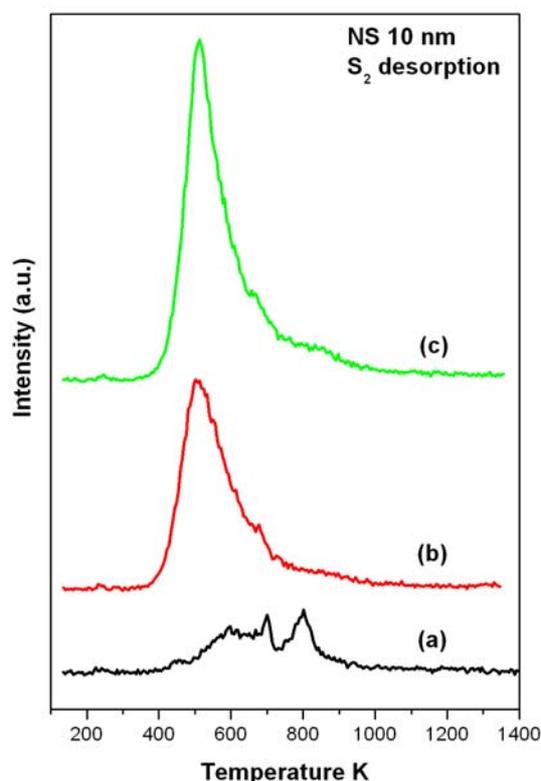


圖 3-27 在 10 nm 金奈米粒子表面的脫附反應，所偵測的脫附物種為 S_2 (a) 為第一次脫附反應 (b) 為第二次脫附反應 (c) 為第三次脫附反應。

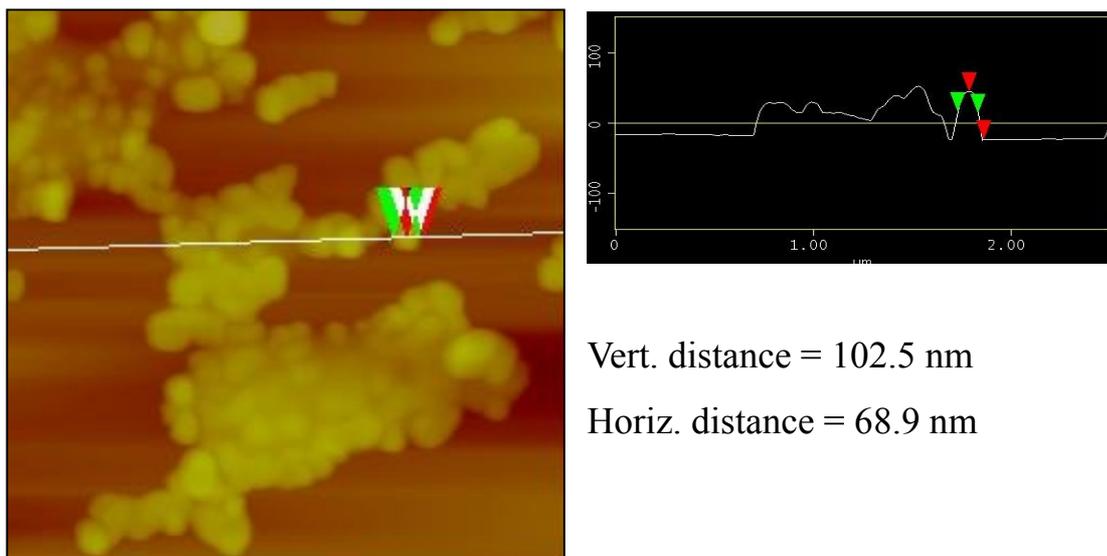


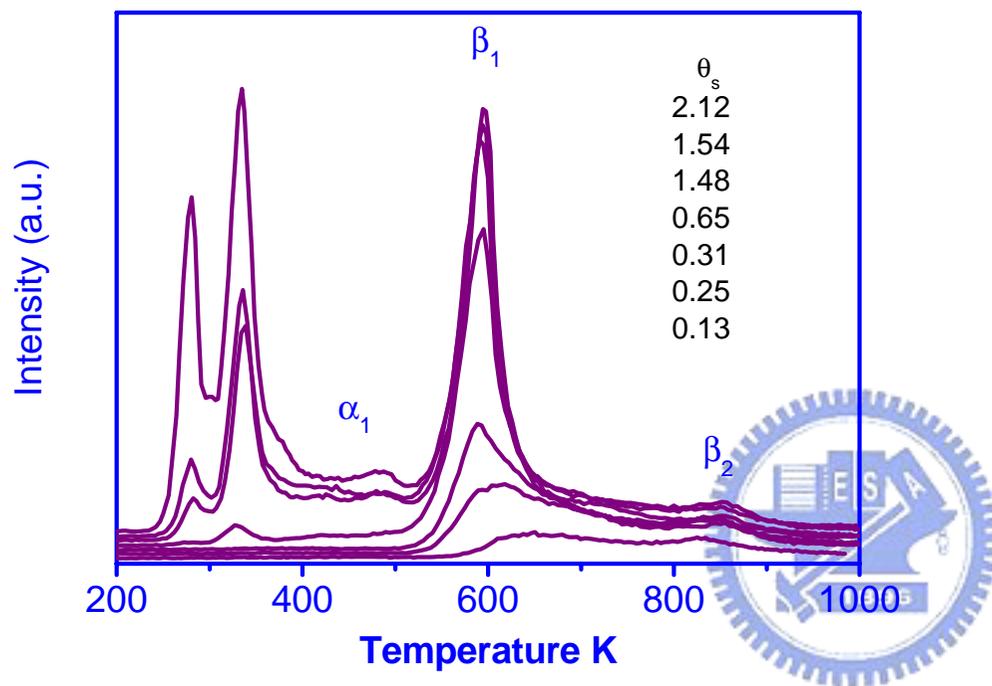
圖 3-28 10 nm 金奈米粒子經過三次脫附反應後的 AFM 剖面分析。

本實驗室的研究中得知硫分子在金單晶 Au(111)的脫附反應⁴⁸如圖 3-29(A) 所示，硫分子可分為三種鍵結狀態的脫附反應， α_1 state 為來自多層硫的脫附，脫附溫度約在 250 ~ 500 K 左右，而與金單晶 Au(111)產生化學鍵的脫附為 β_1 state、 β_2 state，脫附溫度分別在 600 K 與 850 K。至於硫的同素異構物 S_3 至 S_9 ，在化學吸附態的脫附溫度範圍下 (>400K)，皆未發現 α_1 state、 β_1 state、 β_2 state 的脫附反應，如圖 3-29(B)。而我們研究發現，當金奈米粒子吸附硫後的第一次脫附反應與金單晶 Au(111)的同素異構物脫附圖譜有著明顯的差異。

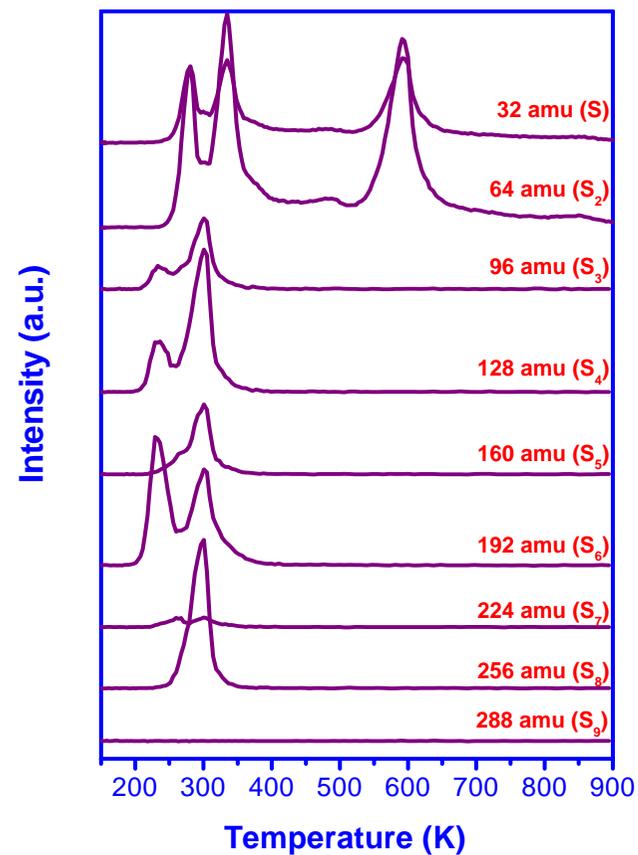
如圖 3-30(A) 為金奈米粒子 10 nm 的第一次硫脫附反應，一併觀察硫的同素異構物 S_3 至 S_8 及金原子的脫附圖。發現 S_2 在 400 ~ 1000 K 的脫附峰形狀與 S_3 至 S_8 的脫附峰形狀類似，推測 S_2 部份的訊號來自於 S_3 至 S_8 脫附累積而來。此現象與經過高溫加熱後的 XPS 能譜中，大部份為多層硫訊號而硫分子只剩微弱訊號相符，如圖 3-25 (d) 及圖 3-26 (c)。因此 S_3 至 S_8 脫附反應，推測是金表面上硫分子或硫原子間會互相結合成為 $S_3 \sim S_8$ 再進行脫附。圖 3-30(A) 脫附反應中

也發現，會有少量的金奈米粒子與硫形成共脫附一起脫離金奈米粒子表面，可能是因為當粒徑小到奈米尺寸時，金奈米表面呈現出許多不規則凸起而造成與硫分子一同脫附的情形發生。圖 3-30(B) 發現經過第二次脫附反應後， $S_3 \sim S_8$ 及金原子的訊號變的很弱，並且共脫附現象也不再發生，可能是金奈米粒子經過加熱後，粒徑變大且形態上也趨於平整，因而與金單晶 Au(111)的脫附圖類似。





(A)



(B)

圖 3-29 金單晶 Au(111) 吸附硫分子的脫附反應，(A) 為硫分子三種鍵結狀態 (binding state) (B) 為硫的同素異構物之脫附反應， θ_s 為硫分子在金單晶 Au(111) 的表面覆蓋率 (coverage)。

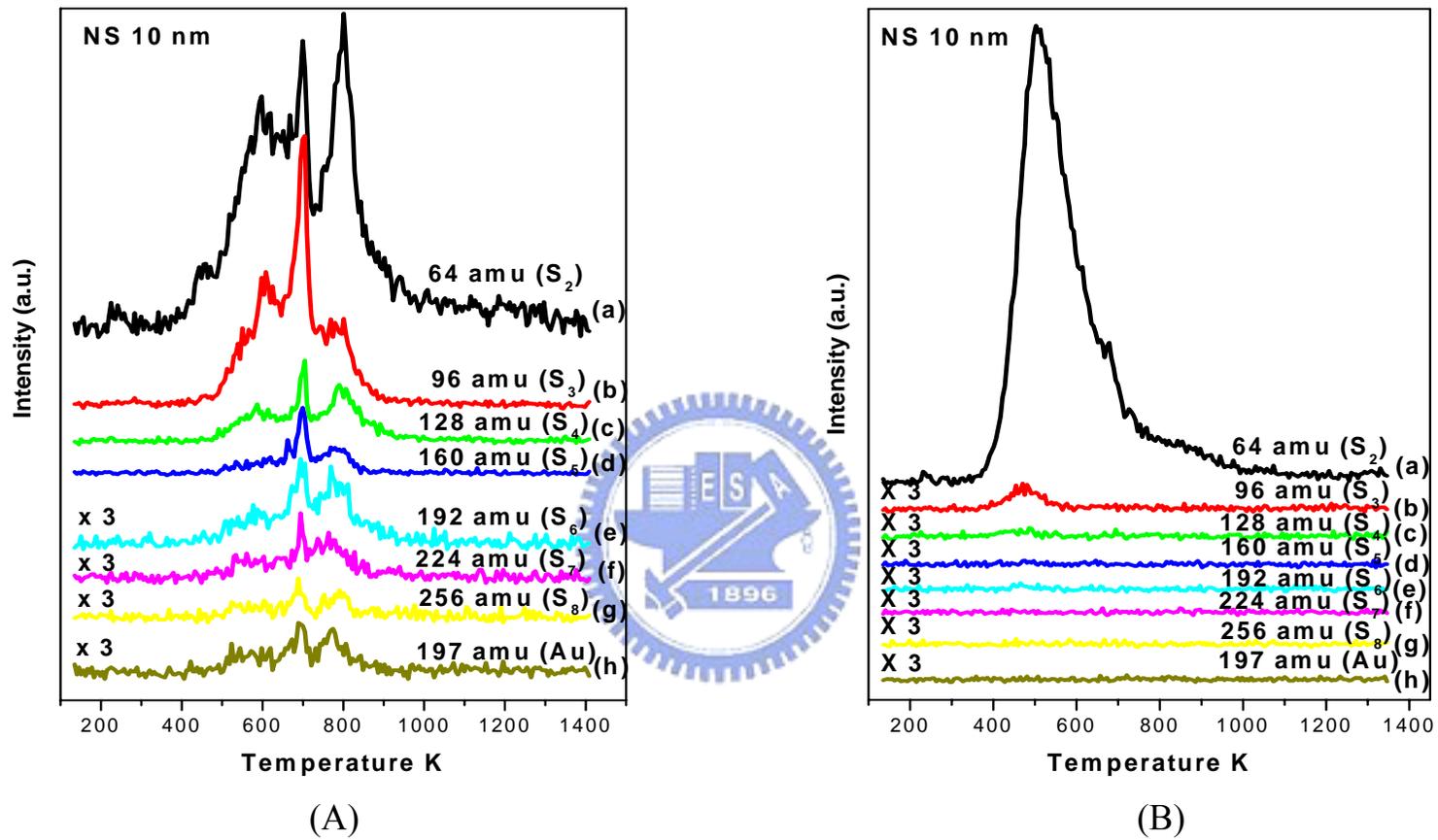


圖 3-30 硫吸附在金奈米粒子表面上的脫附圖譜(A) 第一次脫附反應 (B) 第二次脫附反應，(a) S_2 (b) S_3 (c) S_4 (d) S_5 (e) S_6 (f) S_7 (g) S_8 (h) Au。

至於 30 nm 金奈米粒子的脫附反應，如圖 3-31 所示。圖 3-31 (a) 為硫分子的第一次脫附反應，發現脫附峰形狀與金單晶 Au(111) 有所差異，稍後再詳細分析，圖 3-31 (b) 為第二次脫附反應，其脫附曲線也與金單晶 Au(111) 類似，皆在 400 ~ 850 K，圖 3-31 (c) 為第三次脫附反應，訊號為最強也與 10 nm 金奈米粒子相同如圖 3-27 (c)。

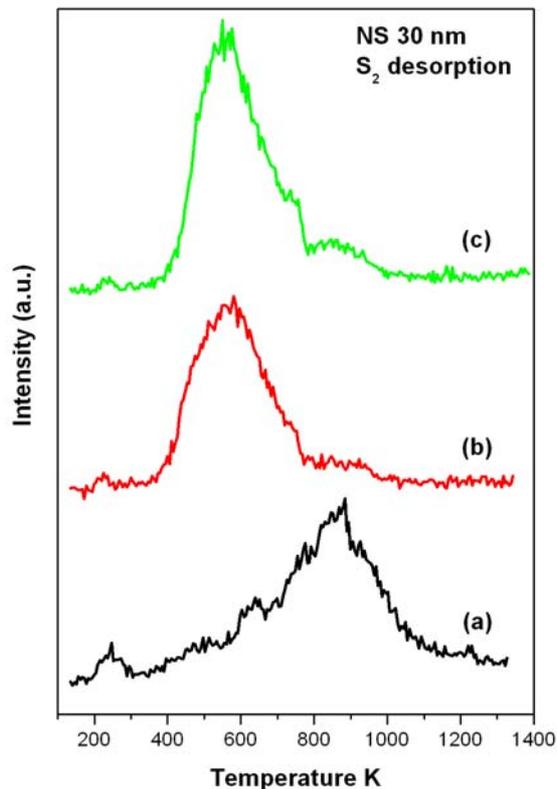


圖 3-31 為 S_2 在 30 nm 金奈米粒子表面的熱脫附反應，偵測的脫附物種為 S_2 (a) 為第一次脫附反應(b)為第二次脫附反應(c)為第三次脫附反應。

圖 3-32(A) 為 30 nm 金奈米粒子第一次硫脫附反應，同時也觀察硫的同素異構物 S_3 至 S_8 及金原子的脫附。也與 10nm 同樣發現 S_2 在 400 ~ 1000 K 的部份脫附峰形狀與 S_3 至 S_8 類似，推測 S_2 部份的訊號可能於 S_3 至 S_8 脫附累積而來。由加熱後的 XPS 能譜大部份為多層硫及 TPD 的 S_3 至 S_8 脫附反應，推測可能是金表面上硫分子

或硫原子間會互相結合成為 $S_3 \sim S_8$ 再進行脫附。圖 3-32(A) 脫附反應中也有少量的金奈米粒子與硫形成共脫附，推測為金奈米表面有許多不規則凸起而造成與硫分子一同脫附的現象。圖 3-32(B) 發現經過第二次脫附反應後， $S_3 \sim S_8$ 及金原子的訊號變的很弱，並且共脫附現象也不再發生，可能是經過三次加熱後，金粒子粒徑變大且形態上也趨於平整，因而與金單晶 Au(111)的脫附圖類似。

經過 16 nm、30 nm 大小金奈米粒子脫附反應後，我們發現在金奈米粒子第一次硫的同素異構物脫附反應中與金單晶 Au(111) 有著明顯的差異。在金單晶 Au(111)脫附反應中，硫的同素異構物在 400 ~ 1000 K 的脫附訊號相當弱，但對於本研究的金奈米粒子而言，硫的同素異構物卻有明顯的脫附反應訊號發生。由經過加熱後的 XPS 能譜圖如圖 3-25 (d) 及圖 3-26 (c) 讓我們得知，經過高溫後金粒子表面上殘留的硫分子以多層硫的方式存在，而非本實驗室以前研究結果⁴⁸ 金單晶 Au(111)所表示的以硫原子方式存在著。由第一次脫附反應後的 TPD 圖中(圖 3-30 (A), 圖 3-32 (A))也讓我們了解，在加熱的過程中硫的同素異構物(S_3 至 S_8)也有著明顯的訊號，而非與本實驗室以前研究結果中金單晶 Au(111)硫的同素異構物訊號相同(圖 3-29 (B))。

由於金奈米粒子為不規則的表面，因此我們推測在脫附反應的加熱過程中，硫分子或硫原子在此不規則表面上互相結合成為硫的同素異構物(S_3 至 S_8)後，再進行脫附反應離開金奈米粒子表面。

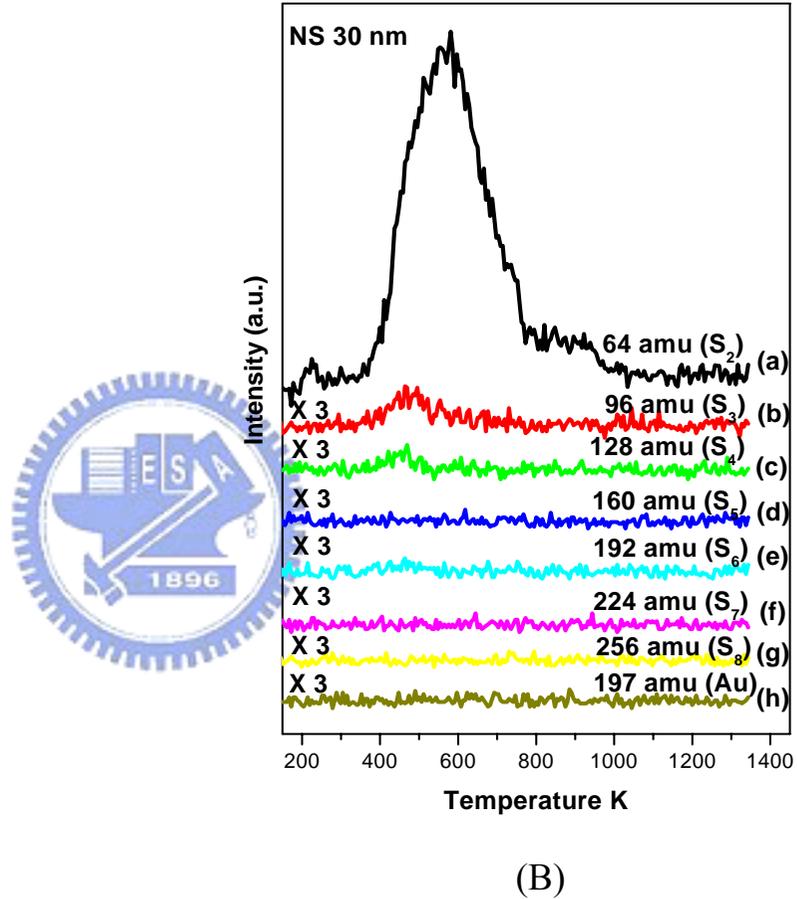
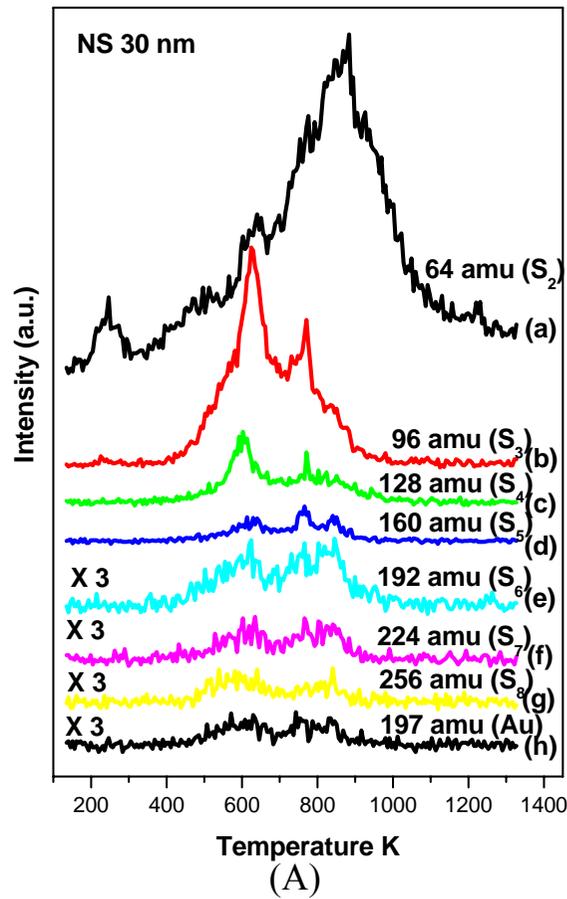


圖 3-32 硫吸附在 30 nm 金奈米粒子表面上的脫附圖譜(A) 第一次脫附反應 (B) 第二次脫附反應，(a) S₂(b) S₃(c) S₄(d) S₅(e) S₆(f) S₇(g) S₈(h) Au。

第四章 結論

1. 金奈米粒子之合成

- (a) 本研究是以直接還原法為基礎，利用檸檬酸三鈉鹽以及硼氫化鈉與檸檬酸三鈉鹽混合溶液作為還原劑，形成金奈米粒子其中有兩個重要的步驟：成核(nucleation)與成長(growth)，而金奈米粒子的大小主要決定於成核，因為當溶液中晶種(seed)的數目一旦決定就不會改變，而剩下的金三價離子則會在成長的步驟進行表面的氧化還原反應。添加強還原劑硼氫化鈉是為了在一開始就用掉大部份的金三價離子並產生大量的晶種，限制後續金奈米粒子的成長反應，故可得到較小的粒子。
- (b) 經由 UV 測得金奈米粒子之 UV 波長，當添加還原劑較多時，其 UV 波長會向短波長移動為藍位移，由文獻²⁴得知當向短波長移動則金奈米粒子粒徑會越小。本研究所所得最小粒徑是以硼氫化鈉與檸檬酸三鈉鹽混合溶液作為還原劑所合成出來的，最小粒徑經由 SEM 及 AFM 剖面分析得到約為 10 nm。

2. 金奈米粒子對甲醇進行催化反應的氧化電流

- (a) 金奈米粒子對甲醇進行催化反應的氧化電流之循環伏安圖是由三個氧化反應組成： OH^- 之化學吸附、金奈米粒子之氧化反應及甲醇之氧化反應。而我們比較電位在 -0.3 V ，因為在此電位下只有 OH^- 之化學吸附及甲醇之氧化反應，可視為甲醇之氧化反應。我們發現當尺寸越小的金粒子對於甲醇有較高的氧化電流，乃是因為越小的顆粒越不易形成平滑的晶面，崎嶇的表面具有晶體缺陷，因此表面活性極高且表面活性位置較多，故助於氧化反應的進行。
- (b) 金奈米粒子對甲醇進行氧化反應由循環伏安圖表示，當在 E_2 與

掃描速率 $v^{1/2}$ 成正比(圖 3-15a)，此表示為甲醇之氧化反應為 Faradaic process； E_3 與掃描速率 v 成正比(圖 3-15b)，則表示為金表面形成一層金氧化物。由 I-t curve 表示，固定電位在 -0.3 V 加入相同甲醇濃度(3 M)，得到金粒子對甲醇的氧化電流大小為：NS 10 nm > NS 16 nm > NS 30 nm > Au(poly)，而相對於 Au(poly)，NS10 nm 的氧化電流增加 5 倍之多。

3. 金奈米粒子對一氧化碳之催化反應

- (a) 金奈米粒子對一氧化碳之催化反應，經由計算得到速率大小為 Au(poly) > NS 10 nm > NS 16 nm > NS 30 nm，因為當金奈米粒子進入一氧化碳飽和溶液中，瞬間溶液裡的一氧化碳會吸附在金奈米粒子之表面上，而吸附能力大小為：Au(poly) < NS 10 nm < NS 16 nm < NS 30 nm，因為金奈米粒子表面被一氧化碳所吸附，其反應速率也會受影響，吸附能力越強造成表面進行氧化還原之速率變慢。至於氧化電流大小為：NS 10 nm > NS 16 nm > NS 30 nm > Au(poly)，而相對於 Au(poly)，NS10 nm 的氧化電流增加 3 倍左右。因為金奈米粒子越小則具有極高的表面活性，因此活性位置(active site)也遠比 Au(poly) 來的多，所以與一氧化碳產生氧化電流也較高。
- (b) 金奈米粒子對飽和一氧化碳反應之反應機制，由文獻得知主要是藉由金奈米粒子與一氧化碳所產生之金錯合物($M(\text{CO}_2\text{H})$) 來進行反應，總反應為兩個電子轉移之氧化反應，主要生成產物為二氧化碳。

4. 超高真空下金奈米粒子與硫分子反應

- (a) 由圖 3-22 得到證明 S_2 並不會吸附在 SiO_2 及 HOPG 上，並且說明 SiO_2 並不是包覆於金奈米粒子表面上而各別落在 HOPG 基材

上。並且硫分子或硫原子在金奈米粒子表面上產生鍵結，其硫原子束縛能約 161.3 eV，硫分子束縛能約 162.0 eV，與文獻中金單晶(111)的束縛能相符。

- (b) 當硫分子在金表面上產生裂解形成硫原子，而硫原子束縛能為 161.3 eV 左右，訊號隨著吸附量的增加而訊號變大，由於吸附的量越來越多使得能譜上的 S_2 (束縛能為 162.0 eV) 與 S_2 multi-layer(束縛能為 163.4 eV) 訊號也隨著增加。
- (c) 在加熱的過程中，隨著溫度的上升，原子硫、硫分子、多層硫訊號面積均有減少，但以原子硫、硫分子減少的最多，表示在此溫度範圍內主要脫離金表面以原子硫、硫分子為主，而留在金表面上為多層硫，同時也可由 TPD 證明此多層硫為硫的同素異構物。

5. 金奈米粒子與硫分子反應之程溫脫附法(TPD)

- (a) 在第一次的 S_2 吸附脫附反應中，發現 $S_3 \sim S_8$ 脫附推測是在金奈米粒子表面上，硫分子或硫原子間會互相結合成為 $S_3 \sim S_8$ 再進行脫附反應。且發現有少量的金奈米粒子會與硫產生共脫附的現象，可能是粒徑小到奈米尺寸時，金表面呈現出許多不規則凸起而造成與硫分子一同脫附的情形發生。
- (b) 第二次 S_2 吸附脫附反應，金奈米粒子熔合成較大的金奈米粒子，脫附反應的能譜也與 Au(111) 類似，皆在 500 K ~ 600 K 左右脫附。第三次脫附反應，兩次加熱後推疊在內層的金奈米粒子有機會露出表面，因此 S_2 的訊號比第二次大。
- (c) 由第一次脫附反應後的 TPD 圖中(圖 3-30 (A), 圖 3-32 (A)) 讓我們了解，在加熱的過程中硫的同素異構物(S_3 至 S_8) 有著明顯的訊號產生，此與圖 3-25 (d) 及圖 3-26 (c) XPS 能譜圖，經過高溫後金粒子表面上殘留的硫分子以多層硫的方式存在相

符合。

