

第二章 實驗

2.1 試劑及其來源

鹽酸	HCl	TEDIA
硝酸銀	AgNO ₃	MALLINCKRODT
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 (300 mesh lacey carbon film and formvor carbon film)	Agar and Pella
銅片 (Copper foil)	Copper foil , 0.5 mm Thick , 99.98 %	SIGMA-ALDRICH

2.2 分析儀器

- 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 ~ 5×10⁵，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Kα 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Kα 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LaB₆，加速電壓為 80 ~ 200 keV，放大倍率為50 ~ 1.2×10⁶，解析度 0.25 nm。

- 分析式穿透式電子顯微鏡 (AEM/EDS JEOL, JEM 2010)

加速電壓為 80 ~ 200 keV，放大倍率為 50 ~ 1.2×10⁶，解析度 0.25 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Kα1 波長為 1.5405 Å，操作時電壓電流為 40 kV 及 40 mA，2 θ 繞射角掃描範圍 33 ~ 43 度，掃描速度為 0.01 度/秒。

2.3 產物之合成

2.3.1 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%)，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 AgNO₃ (5 mmol)粉末於等速的攪拌狀態下加入此溶液中，並同步開始計時，AgNO₃ 粉末很快的便溶解成為約 0.01 M的AgNO₃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。在攪拌時間到達15分鐘之後便停止攪

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 0.1 N HCl 溶液處理過的 TEM 專用銅網浸入此備用溶液中，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，再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。

2.3.2 改變靜置時間觀察帶狀產物的改變

當溶液配置並攪拌結束後，在不同的靜置時間下，進行反應，此為A系列樣品。

2.3.3 利用不同形態的碳膜及銅網進行反應，觀察帶狀產物

利用有洞碳膜與無洞碳膜的 TEM 銅網，以及不同形態的有洞碳膜進行反應，此為B系列樣品。除此之外，利用銅片以及無碳膜銅網進行反應，此為C系列樣品。

2.3.4 銅的影響

將銅網先進行熱處理，以 473 K 經過 24 小時後，進行反應，此為D系列樣品。

2.3.5 溫度的影響

在反應當中，利用恆溫循環水槽控制反應溫度為 278 K，進行反應，此為E系列樣品。

第三章 實驗結果與討論

3.1 改變靜置時間觀察帶狀產物的改變

3.1.1 利用 SEM 及 EDS 觀察不同靜置時間的產物形態

首先在一般室溫下配製溶液，靜置 5 min 再將銅網泡入溶液中反應(樣品 A1)，將銅網黏在鋁片上利用 SEM 去觀察。發現生成的產物與預期中有很大的差異，只有碳膜上有少部分長度為 1-2 μm 的奈米帶狀產物，其它大多是為由奈米顆粒聚集形成的較巨大的顆粒狀或類似片狀的產物，由圖一(a)可以看到，除了右上方與左下方有些許類似奈米帶狀的產物之外，幾乎都是大小不一的奈米顆粒聚集。由圖一(b)之能量分散光譜圖(EDS)可以知道顆粒的主要成分為銀，碳訊號的來源主要是來自於碳膜，而鋁訊號的來源是鋁片，由此我們可以確定利用銅網還原出來的產物主要是銀而沒有其他金屬或金屬氧化物。但是產物多為顆粒性聚集我們推測主要是因為靜置時間過短，反應時配製溶液中的奈米銀顆粒過小，不利成長奈米銀帶，故多為單純的銀顆粒與銀顆粒之聚集，只有少數形成奈米銀帶，且長度較短。於是我們延長靜置的時間，為 10 min，再做反應(樣品 A2)。我們發現碳膜上大多形成短的奈米銀帶，而銅上的產物仍然是以大小不一的顆粒狀為主，如圖二所示。將溶液靜置時間增為 10 min，明顯有利於成長奈米銀帶，尤其是在碳膜上，產物都以奈米銀帶為主，但令人疑惑的是，

為何銅網上的產物依舊是以銀顆粒聚集的大顆粒為主呢？此反應中的先決條件為有利於生成奈米銀帶的成核點產生，再來才是溶液中銀顆粒的大小是否易於幫助銀帶的成核點成長。影響成核點的因素主要決定於反應表面的組成與型態，對於表面非常敏感，推測銅的表面形態不利於成長銀帶成核點，而碳膜表面較有利，詳細原因仍在研究當中。

由於 10 min 已經可以觀察到有許多較短的奈米銀帶生成，我們又延長靜置時間到 15 min 觀察它的變化(樣品 A3)，發現碳膜上的奈米銀帶比 10 min 的更長而且數量也比較多，長度甚至多達十幾微米，如圖三所示。然而銅網上的產物仍然如 10 min 一樣，幾乎為較巨大的銀顆粒聚集。至於為何 15 min 會有更長的奈米銀帶的生成，我們推測靜置加長的這段時間，有更多奈米銀顆粒聚集，而有更多的奈米銀顆粒聚集，在有成核點時會更容易延續著生長進而越來越長，我們也有陸續做過 10~15 min 每隔 1 min 的反應，當中我們的確發現如我們所預期，奈米銀帶的確隨著靜置時間加長而變長。

由之前的推論，如果我們繼續加長靜置時間，奈米銀線是否就會越來越長了呢？於是我們也有做了靜置超過 15 min 的反應，赫然發現，從 16 min 起奈米銀帶的產物及驟減許多，取而代之的是跟銅上一樣的大型的銀顆粒聚集物，因此我們推論 10~15 min 皆有利於形成

奈米銀帶的成核點，而 15 min 幾乎是臨界點，推測此段時間溶液中聚集的銀顆粒大小最適合，而在 16 min 之後溶液中銀的顆粒可能已聚集過多過大，所以其產物也都以銀的大顆粒聚集為主。

綜合以上的實驗與討論，成核點是關鍵，與表面有很大的關係。再來是溶液中奈米銀顆粒的大小以及聚集程度，所以對於溶液配製完成停止攪拌後的靜置時間的長短也很重要，並且奈米銀帶的生長受到奈米銀顆粒聚集的競爭反應，靜置時間長短的控制更是重要。

3.2 利用不同型態的碳膜進行反應，觀察帶狀產物

3.2.1 利用 SEM 觀察不同型態碳膜的產物形態

知道最佳靜置時間之後，我們便以臨界的 15 min 進行其他變因的測試。之前的實驗奈米銀帶大部分都在碳膜上，都是用有洞碳膜 (lacey carbon film) 的銅網進行反應，對於這一點，我們改用無洞碳膜 (formvar carbon film) 的銅網進行反應(樣品 B1)，卻發現了產物有極大的不同。首先是在銅網上，表面皆是銀顆粒的聚集為主，如圖四，此結果與先前銅上的狀況類似。但是碳膜上卻幾乎一點生成物都沒有，這是讓我們意外的。若以表面的觀點來看，在製作無洞與有洞碳膜的過程就已經有表面特性的差異，造成生成物的不同，所以我們便去了解有洞碳膜與無洞碳膜製作過程的差異。在製作有洞碳膜時，廠商是利用蒸鍍的方式將碳蒸鍍上去，而在蒸鍍碳之前，純銅網上會先鍍上

一層高分子膜，當碳蒸鍍上去後，再利用溶劑把高分子膜侵蝕掉；然而無洞碳膜在製作過程中最大不同處就是沒有用溶劑把高分子膜侵蝕掉；了解這個差異後，我們推論，碳膜可以作為傳遞電子的媒介，可將銅氧化出來的電子傳遞到碳膜上，故我們在有洞碳膜上可以觀察到有許多的銀顆粒被還原在碳膜上，但是當我們用無洞碳膜進行反應時，由於有高分子膜的干擾，導致銅氧化出來的電子無法藉由碳膜傳遞，所以不易有銀顆粒被還原在碳膜上。

之後我們用有洞碳膜進行許多次的反應，發現並非每個有洞碳膜都可以有很好的產率，如圖五。圖五中，溶液為最佳條件狀況下，在(a)部分，(樣品 B2)有許多奈米銀帶的生成，而在(b)部分，(樣品 B3)可以發現它只有右半邊有奈米銀帶的生成，而左半邊卻完全沒有，(c)部分，(樣品 B3)幾乎沒有奈米銀帶的產生。對於這個狀況，令我們感到困惑，於是我們反覆的觀察，發現先前成功生產奈米銀帶的有洞碳膜其緻密程度都很均勻，而在樣品 B2 及 B3 碳膜緻密程度較不均一，根據我們之前推論碳膜可當電子傳到的媒介來還原銀顆粒，但如果碳膜上銀顆粒成核點與成核點太過靠近，則會造成顆粒聚集的機會增加，使得成長奈米銀帶在競爭反應中趨於弱勢，故較容易有顆粒性產物產生，結果就會像如圖五般觀察到不同生成物的結果。

根據上述的討論，我們認為碳膜形態對於整個反應也有決定性的

影響，雖然無法完全肯定碳膜型態影響的真正因素為何，也許跟廠商製作過程的條件有關，這些因素尚待進一步的研究跟檢測，但我們相信碳膜的緻密度越均勻，有利於奈米銀帶的成長，圖六為一個代表性的有洞碳膜型態以及反應成功的實例。

為了確定碳膜確實為反應條件中影響的因素，我們也利用無碳膜銅網以及銅片進行反應。如圖七，無碳膜銅網(樣品 C1)在最佳條件下進行反應，其生成物與先前有碳膜的銅網上的生成物是相同的，多以顆粒性聚集的產物居多。而在銅片方面，如圖八，樣品 C2 在最佳條件下進行反應，其生成物也找不到類似一維帶狀的產物，此處最大的不同為銅片上的產物似乎不是顆粒性的聚集為主，在高倍率 SEM 影像我們觀察到它的產物多為片狀的產物。而銅網跟銅片上的產物形態不同，可能是兩者銅的表面特性原本就有特殊差異，詳細的差異性仍在進一步的研究當中。由以上的實驗結果，我們確認了碳膜在反應過程也扮演了重要角色，若沒有碳膜則不會有一維奈米銀帶產生，至於真正影響過程的部份為何，尚待研究。

3.3 銅的影響

3.3.1 利用 SEM 觀察銅網前處理過後的產物形態

實驗部分我們有提到過要用 HCl 稍為清洗銅網表面銅的氧化物，於是就考慮到，若我們對銅網作前處理，比如加熱一段時間，使

其排列更整齊，改變其表面特性，是否會讓產率增加？所以我們將銅網熱處理 473 K 經過 24 小時，再進行最佳條件反應(樣品 D1)，實驗結果如圖九及圖十一。圖九(a)中，發現有大量的奈米銀帶聚集成一大叢的現象，附近的碳膜似乎看不到而減少許多。此結果令我們感到奇怪，於是我們做了一個空白實驗，只對銅網做熱處理後，隨即在 SEM 下觀察，結果發現，碳膜因為加熱的關係而變形，甚至會捲曲摺疊起來，如圖十。由於碳膜主要是含有 C 和微量殘留的 Si、O 高分子，所以在經過加熱非常有可能造成破裂或變形，如此一來也可以解釋圖(a)有一大叢奈米銀帶的現象。因為碳膜的捲曲，造成碳膜與碳膜之間的奈米銀帶堆疊在一起，而(b)就如同先前所見，碳膜上會有奈米銀帶的生成，而其他顆粒性的副產物則可能是因為碳膜的形態並非是最完美的形態，所以會有一些顆粒性聚集的產物。在圖十一(a)中，一大叢奈米銀帶的形態與圖九(a)很類似，且附近幾乎沒有碳膜，所以我們認為是碳膜捲曲至銅上面，所以會有類似的產物。除此之外，也可能因為奈米銀帶聚集過大，造成捲曲的碳膜承受不住掉下來。在圖十一(b)中有兩種主要生成物，一個是常見的顆粒狀聚集，以及部分奈米銀帶。在 EDS 觀察下，如圖十一(c)，碳元素的訊號並不是非常微弱，故推測可能也是因為碳膜捲曲至銅上而造成的影響。而我們仔細觀察，奈米銀帶似乎是鋪在銀顆粒的產物上面，推測也可能因為銅經

過熱處理之後，改變它表面本來的特性，例如排列較整齊，可能有利於生成奈米銀帶，然而銅表面上實際的改變則無法確實檢測出來。

根據以上的實驗與討論，我們確定熱處理過後使銅的表面特性改變，但是因為加热的關係，造成部分的碳膜遭受破壞。熱處理過的銅網，其銅上會有奈米銀帶的生成，顆粒性的副產物似乎偏多，且因為碳膜的破壞，造成總產率的減少，除此之外，碳膜的破壞，也讓我們無法判斷奈米帶狀產物是由碳膜上或是由銅上生成的，故要從銅上來控制產率似乎效果不佳。

3.4 溫度的影響

3.4.1 利用 SEM 觀察感改變反應溫度過後的產物型態

大部分的反應裡，溫度都會影響反應速率，因此我們嘗試改變溫度進行反應。起初進行最佳條件反應時溫度大約是 298 K~303 K，結果銅上多為顆粒性的產物出現。於是我們利用了恆溫回流水槽，直接做了一個極端低溫的環境，整個反應過程控制在 278 K(樣品 E1)，探討反應速率的改變是否有影響，如圖十二。我們發現碳膜上仍有大量的奈米銀帶產生，而銅網上銀的顆粒性的產物減少許多，取而代之的是類似奈米銀帶的產物，但是仔細觀察大多仍然是由銀顆粒連接而成。顆粒性產物的減少與我們所推測反應速率降低相符合，因為在低溫的情況下，反應速率變慢，奈米銀顆粒聚集的速度也慢，所以銀顆

粒聚集的產物大幅減少，所以低溫可以減少顆粒性產物的產生。但是反應速率降低，為何碳膜上的奈米銀帶為什麼還是很多？在此我們推測可能是因為奈米銀帶的生成速率受溫度的影響相對於顆粒性聚集速率比較小，使得兩者之間的競爭反應有利於奈米銀帶的生長，對此我們嘗試再以更低溫的環境以及高於室溫的環境進行反應去研究，進一步的證明奈米銀帶的生成速率與溫度的關係不大，使得低溫的條件較有利於奈米銀帶生成。

3.5 利用 TEM、ED、HRTEM 與 XRD 對奈米銀帶作細部結構分析

我們將最佳條件的奈米銀帶(樣品 E1)利用 TEM 進行細部觀察。由於我們在 SEM 影像下無法非常清楚的觀察到奈米銀帶的形貌，所以我們利用 TEM 進行其形貌細部的觀察。由 TEM 影像圖十三(A)我們可以發現奈米銀帶的形貌並不是非常的平滑，其邊緣稜角的部份並不明顯，造成它的寬度也不是非常的固定，有的地方會比較寬，有的地方會有緊縮(necking)的現象，故我們推測我們的奈米銀帶沒有固定的寬度，示意圖如圖十三(B)。其中我們將寬度設為 w ，厚度設為 t ，為了詳細去了解它的寬度與厚度的比，我們在圖十三(A)箭頭所指部分做了更高倍率的觀察，如圖十三(C)，除了更高倍率的觀察外，我們也將奈米銀帶試片在 TEM 下傾斜不同的角度，如圖十三(D)(E)。由圖(C)(D)(E)中，可以發現在箭頭所指的部分，明顯有寬度改變，如

果是奈米線的話，不會有這種情形出現，然而在奈米帶中，些微的傾轉角度便有可能看到不同寬度的投影面，此為奈米帶的證據之一，另外在圖十三(D)我們清楚的看到奈米銀帶的厚度，約為 3.6 nm；也可發現寬度並不固定，範圍約在 11 nm~23 nm，所以其寬度與厚度比(w/t)為 3~6，我們也對照過其他照片去做寬度與厚度比的量測，其範圍大約在 3~13 之間，與文獻上所發表奈米帶的寬度與厚度比範圍很接近 [12,15c]。

了解奈米銀帶實際的形貌後，繼續利用 TEM 去觀察它的結構。圖十四(a)中可以清楚的看見大量的奈米銀帶在銅網上的碳膜交錯著，形貌與我們在 SEM 影像所看到的相符合，寬度約在 20-100 nm 之間。而在 TEM 影像中我們可以明顯的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狀紋路的深淺對比，此為奈米帶狀產物的特色，在許多其他成分的奈米帶狀材料均可觀察到此現象 [12,14]，主要是因為帶狀產物非常的薄而長，就好比彩帶一般，容易產生扭曲的現象，當此現象產生即會觀察到此種深淺對比。接著我們對圖十四(a)的奈米銀帶做 ED 繞射，希望以多晶的繞射圈來判定其結構，其 ED 影像如圖十四(c)。在鑑定過程中我們赫然發現，並非所有的繞射圈皆與銀常見的 fcc 結構的繞射圈吻合，如圖十四(b)^[19a]，而由 EDS 鑑定確定成份是銀，故我們嘗試以罕見的 hcp 銀結構與我

們的繞射圈作比對，利用 XRD 數據轉換^[19b]所得電子繞射圖在此圖的右半邊，意外的發現居然吻合，如圖十四(c)。但此 hcp 結構的銀就我們所知文獻中只出現過三次^[20]，為了確定奈米銀帶的結構，我們又對個別的奈米銀帶作單晶的電子繞射影像，圖十五(b)中繞射點呈現規則點狀分布且沒有其他雜點，我們可以斷定此奈米銀帶為單晶的結構，再經由繞射點的角度以及繞射點與中心點的長度去做比較，發現與銀 fcc 結構的繞射點不盡相同，但與銀 hcp 結構中 zone axis 為(0001)的繞射點不謀而合；而 HRTEM 對此奈米銀帶進行分析的影像為圖十五(c)，可以清楚的看見原子級的影像，其中可看到三個垂直紙面的晶面，其結果與 ED 非常吻合，其中某兩面的夾角為 119.2° ，與銀 hcp 結構的夾角 120° 非常接近，由圖中所標示的層間距約為 0.25 nm 與銀 hcp 結構的(10-10)面的層間距 0.25 nm 相同。由此我們可們認為奈米銀帶的結構為銀 hcp 結構的可能性較大，由此推測，我們可以觀察到奈米銀帶沿著 hcp 的[10-10]方向成長，其帶狀的薄面為銀 hcp 的(0001)晶面。然而我們也在不同的區域做 TEM 的觀察，如圖十六。圖十六(a)為奈米帶狀產物的起始成核點，我們可以發現成核點已聚集成較大的顆粒，而帶狀產物由裡面生長出來，我們也對成核點與其附近的帶狀產物進行全光束的電子繞射，其 ED 影像如圖十六(b)。與先前所發現的略有不同，大部分的繞射圈可與銀 fcc 結構的繞射圈吻

合，只有些許的繞射圈亮點無法吻合，這代表此區域多為銀 fcc 結構，推測銀奈米顆粒在較巨大的情況下，會呈現較穩定的銀 fcc 結構。我們也對成核點附近的單一根銀奈米帶狀產物(圖十六(c)箭頭所指部分)進行電子繞射，如圖十六(d)。我們可以清楚的看到其繞射點呈現點狀分布而無雜點，確定其為單晶的結構；此圖的繞射點很明顯有強弱之分，以其中較強的繞射點與中心點長度比的計算結果與理論結果進行比對，此 ED 影像與銀 fcc 排列 zone axis 為[111]方向的結果相吻合，為銀{220}面所貢獻的繞射點；而其中較外層較弱的繞射點(在圖中以方形圈起)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^[21]。此結果與先前單一奈米銀帶狀產物所鑑定的結構有所不同，我們也對更多的單一奈米銀帶狀產物進行電子繞射的分析，發現多數的奈米帶狀產物多為銀 hcp 的結構，詳細原因在第四章會有更深入的討論。

為了增加我們的證據，我們將奈米銀帶狀產物的樣品去作 XRD 繞射的檢測，由於奈米銀帶是成長在 TEM 銅網上，我們偵測的角度避過銅訊號的干擾，而針對銀 fcc 結構與 hcp 結構最強的幾個特徵峰作偵測，角度在 33° 到 43° 之間，如圖十七。我們可以清楚的看見，在 35.98° 和 39.46° 為銀 hcp 結構(10-10)面、(0004)面與(10-12)面的貢獻，推測其貢獻來自於奈米銀帶，而在 38.14° 為銀 fcc 結構(111)面的

貢獻，推測其貢獻主要是來自於其他奈米銀顆粒的聚集所造成。除此之外，我們更利用此 XRD 數據配合層間距與晶常數間關係的公式，求其晶格常數平均值，a 為 0.29 nm，c 為 1.04 nm，與 JCPDS 的標準值 a 為 0.2886 nm，b 為 1 nm 相差非常小^[19b]，由此我們推論，此奈米銀帶為銀 hcp 結構。



第四章 反應機制與變因討論

根據之前本實驗室所做的推論^[10]，當硝酸銀溶液加入的少量的 CTAC 後，發現產物的形態為一維的奈米銀帶。奈米銀帶在成長時，表面會有些許的 Cl^- 吸附，而我們利用 ED 對產物結構進行分析，發現奈米銀帶是沿著 $[10-10]$ 方向成長，帶狀的薄面為 (0001) 面，這代表著銀 (0001) 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，容易受到 Cl^- 的吸引而吸附在銀的表面上，而在銀 (0001) 面吸附最多，也抑制了此面的堆積，除了此面之外，CTAC 對於奈米銀帶的兩端也有抑制效果，並且銀帶兩端邊緣不是非常的平整，無法確切的了解其晶面方向。由於銀原子只能沉積於小小薄薄的 $(10-10)$ 面而沿著 $[10-10]$ 方向生長，代表著 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^[22]，其機制圖如圖十八。此推論恰好符合圖十七中 XRD 繞射的數據，原本在 39.46° 代表的銀 hcp $(10-12)$ 面為標準中訊號最強的特徵峰，但因為奈米銀帶的成長方向多為沿著銀 hcp $[10-10]$ 方向成長，所以在 35.98° 所代表的銀 hcp $(10-10)$ 面訊號反而比銀 hcp $(10-12)$ 面來的強。

但是為什麼奈米銀帶會是呈現 hcp 結構而不是 fcc 結構呢？就我們所知，一般常見的銀多為 fcc 結構，而少見的 hcp 結構與 fcc 結構相

比，能量差異不大，但是 fcc 較穩定，故 hcp 不易存在，但我們所合成的奈米銀帶，已達到奈米尺度，使得兩結構的能量差異更小，只要銀原子在堆疊時有稍微錯排(stacking fault)的情況就可以克服這能量的差異。另外文獻上也有從奈米銀線直徑的大小來解釋^[20c]，當奈米銀線的直徑小於 75 nm 時，就可從 XRD 些微的觀察到銀 hcp 結構的訊號，當奈米銀線直徑小到 30 nm 時，銀 hcp 結構的訊號幾乎與銀 fcc 結構的訊號強度相當，若直徑小於 10 nm 時，則銀 hcp 結構的訊號就會降低。其主要原因在於表面能(surface energy)的差異，在奈米線的直徑小於 75 nm 時，銀 hcp 結構的表面能開始會略低於銀 fcc 結構的表面能，在直徑為 30 nm 時，表面能量的差異會達到最大值，之後差異又會漸漸減少。此理論計算的結果恰好可以解釋先前我們的疑慮，在圖十五(a)與圖十六(c)都是由相同的實驗方式所合成的一維奈米銀帶狀產物，由 ED 電子繞射所鑑定出的結構卻完全不同，我們根據先前的討論去觀察奈米帶狀產物的寬度，發現圖十五(a)的奈米帶狀產物寬度約為 40 nm 左右，而圖十六(c)的寬度略大於 50 nm，此結果與先前理論計算的寬度範圍略為符合，當銀奈米線的半徑約接近 30 nm，結構為 hcp 的機率越大，而半徑接近於 75 nm 時，較容易形成 fcc 的結構。而我們所合成的奈米銀帶寬度範圍約在 20 nm 到 100 nm 之間，常見的寬度幾乎都不到 50 nm，也不曾發現過寬度小於 10 nm 的奈米

銀帶，此情形與文獻上所探討奈米銀線的直徑範圍非常接近，間接的也可以解釋我們的奈米銀帶為銀 hcp 結構的原因。

至於在變因的部份，我們根據推演的機制，當 CTAC 與硝酸銀反應形成 AgCl 懸浮顆粒，在被光還原成銀顆粒做為晶種。這過程中，AgCl 顆粒聚集的大小會影響晶種形成成核點的大小，為了減低 AgCl 懸浮顆粒過於聚集，利用適當的攪拌時間來幫助 AgCl 懸浮顆粒分散，避免過於聚集。而靜置時間是讓懸浮顆粒聚集至適當的晶種大小，由於反應中一直會有顆粒聚集的競爭反應，起初晶種聚集部份影響很大。而碳膜與銅的部份，推測也是會影響到顆粒聚集競爭反應的速度，據我們所知，銅的電阻率(resistivity)為 $1.7 \times 10^{-8} \Omega\text{m}^{[23]}$ ，碳的電阻率小於 $190 \times 10^{-8} \Omega\text{m}^{[23]}$ ，小於，明顯銅的導電性較好，也可能會影響到還原的速度，連帶影響到顆粒性聚集的速率，但是詳細的情形還需要更多的數據來驗證。而利用溫度來控制反應速率是最直接的方法，我們認為銀顆粒要一點一點的堆積才容易被 CTAC 所限制，明顯的在 278 K 的情況下，相較於 298 K 至 303 K 可以有更高的產率，減少顆粒聚集情形發生，我們也嘗試在作更低溫或是更高溫的數據去驗證我們的推論，目前我們可以確定在 278 K 可以達到最佳的產率。

第五章 結論

在經過一連串的實驗之後，對於影響奈米銀帶的生成的變因有更進一步的了解。其中以基礎的源頭，奈米銀帶的成核點最為重要，而影響成核點生成的主要因素就是反應物的表面特性，但這也是我們最難控制的一環，因為奈米銀帶的生成條件非常嚴苛，有些微的因素改變就可能影響到它的產率。目前使用的反應物是 TEM 的銅網，每個表面在製作上多多少少會有些許差異，特別是在碳膜的部份，我們較不易去控制，所以我們也在不斷的尋找其他替代的反應物。除此之外，靜置時間與反應溫度的影響是我們發現最主要的兩大因素之一，適當的靜置時間才會有利於奈米銀帶產生，而在 278 K 可以有更好的產率，至於其他更細微的條件如攪拌時間與攪拌速度等等也會影響到奈米銀帶的產率。我們嘗試的去尋找並控制生產奈米銀帶的變因，希望能大量生產，在學術上，由於它屬於特殊的銀 hcp 結構，可供世人繼續去研究其特性；而在應用部分，由於它是一維的帶狀結構，可以去做各項物理性質，以及它在催化、表面增強拉曼光譜的性能。