

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

以伽馬射線照射及氣-固反應製備含硫化鋅及氧化鋅
量子點之奈米纖維高分子複合材料

The Fabrication of Polymer Composite Nanofibers Containing
ZnS/ZnO Quantum Dots through the Combined Use of
 γ -Irradiation and Gas-Solid Reaction

研究生：鍾曜竹

指導教授：張豐志 教授

中華民國九十六年六月

以伽馬射線照射及氣-固反應製備含硫化鋅及氧化鋅量子點之奈米

纖維高分子複合材料

The Fabrication of Polymer Composite Nanofibers Containing ZnS/ZnO
Quantum Dots through the Combined Use of γ -Irradiation and Gas-Solid
Reaction

研究生：鍾曜竹

Student : Yao-Chu Chung

指導教授：張豐志 博士

Advisor : Dr. Feng-Chih Chang

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master of Science

In Applied Chemistry

June 2007

Hsin-Chu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年六月

以伽馬射線照射及氣 - 固反應製備含硫化鋅及氧化鋅量子點 之奈米纖維高分子複合材料

學生：鍾曜竹

指導教授：張豐志 教授

國立交通大學應用化學研究所

中文摘要

本研究發展了一種嶄新且簡單的方法來製備含 ZnS 或 ZnO 奈米顆粒的高分子奈米複合纖維。我們發現一種壓克力單體甲基丙烯酸鋅 (ZnMA) 會在含水乙醇中會自組裝成 100 到 200 奈米寬、數十到數百微米長的奈米纖維。ZnMA 單體在極水量極少的無水乙醇中，會形成膠體懸浮液，如果再進一步提高水含量，膠體聚集的現象會使單體自組織成纖維凝膠。我們使用伽馬射線輻射將 ZnMA 單體奈米纖維聚合成高分子(P-ZnMA)奈米纖維。再進一步地於常溫下使用氣 - 固硫化反應在類似奈米反應器的單體纖維上原位生成 ZnS 奈米顆粒，或是在相對低溫下使用熱氧化反應，將單體中的鋅離子完全轉化成 ZnO 奈米顆粒。最後我們對此複合材料的光激發光及粒徑分析等性質作詳細的分析。

The Fabrication of Polymer Composite Nanofibers Containing ZnS/ZnO Quantum Dots through the Combined Use of γ -Irradiation and Gas-Solid Reaction

Student : Yao-Chu Chung

Advisor : Dr. Feng-Chih Chang

**Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University**

Abstract

A novel technique of the facile fabrication of polymer nanofibers containing ZnS/ZnO quantum dots is presented. The acrylic monomer zinc methacrylate (ZnMA) has a tendency to self-assemble into nanofibers with 100-200 nm widths and tens to hundreds of micrometers lengths in moist ethanol. We discover that the monomer powder forms a colloidal suspension in 99.5vol.% ethanol which only contains a small amount of water. In addition, if we further increase water content, colloidal aggregation will induce the suspension to form fibrous gel. Monomeric ZnMA nanofibers were polymerized and formed poly(zinc methacrylate) (P-ZnMA) nanofibers by ^{60}Co γ -ray irradiation. We further introduced H_2S into P-ZnMA nanofibers as nanoreactors by in-situ gas/solid sulfidation and completely converted Zinc ion to ZnS nanoparticles at room temperature. ZnO nanoparticles were prepared by thermal oxidation at relatively low temperature. Photoluminescence spectra and average particle size were analyzed detail in this thesis.

誌謝

兩年的時間轉眼間就過去了，研究所生活中的點點滴滴讓人難忘，在這段時間裡，我們摸索與學習著如何做研究以及對未來人生的規劃，然而在這必經的過程中，有許多曾經幫助我的人值得我回憶與感謝。

論文付梓的此時，首先最感謝的是指導教授 張豐志老師兩年來對於我在學業上諄諄教誨與細心指導，使得我在專業領域的知識上獲益良多，在此獻上我最誠摯的敬意與謝意。

在實驗上我要感謝郭紹偉學長，感謝學長引領我進入奈米複合材料這個迷人的領域，並細心的教導我直至完成本論文，以及一開始願意從頭教我的杜成偉和呂居樺學長，若不是有學長們的幫助，我想我在研究的這條路上會走的極為辛苦。感謝清華大學陳信龍教授、馬振基教授、台科大邱顯堂教授及交通大學吳建興副教授在百忙中抽空前來，給予本論文許多寶貴的建議與指教，讓本論文更臻完備。另外還要感謝杜成偉、黃志峯、林漢清、陳婉君、廖春雄、呂居樺、嚴英傑及傅懷廣學長姐，謝謝各位學長姐使實驗室的氣氛一直保持在極為融洽的狀態。接著我也要感謝志豪、永健、世堅、承鈞、和達與秀菱這些好同學，可以跟成為你們的好同學真是太高興的事了，要是在修課以及做實驗時沒有你們的陪同，那麼生活枯燥的程度是我不敢想像的。還有實驗室的學弟妹小雯、宜弘、文騰、睿翹及佳樺，謝謝你們每天賣力的搞笑演出，讓實驗室更有朝氣以及活力。

此外，要特別感謝陳登銘實驗室的峻魁、顯示所的小 p 以及清大化工的益嘉等老友，還有婉君、didi、阿康、志豪等這些好伙伴，有你們在實驗上的幫助及生活上的支持與鼓勵，幫助我渡過了許多難關，更使我的碩士生活多了許多的回憶與色彩。

最後僅以此論文獻給母親及妹妹們，也祝福所有的家人及朋友們都能永遠健康、快樂，心想事成。

曜竹 2007 年 6 月

<目錄>

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	viii
圖目錄	ix
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 奈米材料的特性	2
1-2.1 表面效應	3
1-2.2 量子尺寸效應	3
1-2.3 體積效應	4
1-2.4 交互作用	5
1-3 無機-高分子奈米複合材料簡介	6
1-4 量子點簡介	7
1-5 奈米纖維簡介	7
1-5.1 纖維	9
1-5.2 奈米纖維	9
1-5.3 奈米纖維的製備	10



1-6 研究動機	11
1-7 論文架構	12
1-8 參考文獻	13
第二章 原理介紹	18
2-1 超分子	18
2-1.1 簡介	18
2-1.2 超分子中的氫鍵等非共價鍵作用力	19
2-1.3 有機-無機配位超分子	21
2-2 凝膠	22
2-2.1 簡介	22
2-2.2 有機凝膠形成的機制	22
2-2.3 凝膠因子的特性	23
2-3 固態聚合	25
2-3.1 簡介	25
2-3.2 高分子輻射化學	26
2-4 氣-固反應	28
2-5 寬能隙半導體	29
2-6 硫化鋅簡介	30
2-6.1 硫化鋅的基本性質	30
2-6.2 硫化鋅的奈米粒子的發光機制	30
2-6.3 硫化鋅的應用	31
2-7 氧化鋅簡介	33
2-7.1 氧化鋅的基本性質	33
2-7.2 氧化鋅的發光機制	33



2-7.3 氧化鋅的熱氧化製備法介紹	35
2-7.4 氧化鋅的應用	36
2-8 光激發光	38
2-9 參考文獻	42
第三章 實驗	56
3-1 藥品	56
3-2 樣品製備	58
3-2.1 甲基丙烯酸鋅奈米纖維的製備	58
3-2.2 甲基丙烯酸鋅膠體懸浮液的冷凍乾燥樣品製備	58
3-2.3 含硫化鋅奈米粒子高分子奈米複合纖維的製備	58
3-2.4 含氧化鋅奈米粒子高分子奈米複合纖維的製備	59
3-2.5 含硫化鋅與氧化鋅混成奈米粒子之高分子奈米複合纖維的製備	59
3.3 實驗設備	60
3.4 實驗儀器測試方法	61
3-4.1 高解析度場發射掃瞄式電子顯微鏡	61
3-4.2 紅外線光譜儀	61
3-4.3 穿透式電子顯微鏡	62
3-4.4 微分掃描熱卡計	63
3-4.5 熱重分析儀	64
3-4.6 X 光粉末繞射儀	64
3-4.7 小角度 X 光散射儀	66
3-4.8 螢光光譜儀	67
第四章 結果與討論	72
4-1 甲基丙烯酸鋅單體奈米纖維之纖維化機制形態探討	72
4-2 甲基丙烯酸鋅單體奈米纖維之固態輻射聚合	76

4-3 含鋅系半導體量子點之奈米複合纖維	78
4-3.1 由 ZnMA 單體奈米纖維原位生成 ZnS 半導體量子點	78
4-3.2 由 ZnMA 高分子奈米纖維原位生成 ZnS 半導體量子點	80
4-3.3 由 ZnMA 單體奈米纖維原位生成 ZnO 半導體量子點	82
4-3.4 由 ZnMA 單體奈米纖維原位生成 ZnS/ZnO 半導體量子點	83
4-4 各半導體奈米粒子的粒徑分析與分散性	85
4-5 各半導體量子點之光致發光性質探討	87
4-6 參考文獻	89
第五章 結論	127
作者簡歷	129



<表目錄>

表 4-1 ZnMA 單體濃度與凝膠狀態關係表	90
表 4-2 以軟體 MM2 計算最小能量化後之 ZnMA 各鍵結鍵長表	91
表 4-3 ZnS、PZnS、ZnO、ZnS/ZnO 之粒徑及間距大小比較表	92



<圖目錄>

圖 1-1	奈米材料科學研究架構	16
圖 1-2	低維奈米材料示意圖	16
圖 1-3	低維奈米材料的電子能階分佈圖	17
圖 1-4	不同粒徑 ZnS 之 UV-vis 光譜	17
圖 2-1	特定的配位基與金屬可置換配位基的夾角	46
圖 2-2	超分子中可能的分子間氫鍵種類	46
圖 2-3	超分子之間藉由氫鍵自組裝成的幾何結構示意圖	47
圖 2-4	膠體溶液在冷卻過程中形成凝膠變化過程之 AFM 影像	47
圖 2-5	凝膠形成過程中關鍵步驟	48
圖 2-6	在單一微小粒子單元中的氣-固反應機制示意圖	48
圖 2-7	硫化鋅的兩種晶體結構 (a)cubic(Sphalerite or Zinc blende) (b)hexagonal(wurtzite)	49
圖 2-8	氧化鋅 wurtzite 結構	49
圖 2-9	由 B. Lin 提出之氧化鋅缺陷能帶結構圖	50
圖 2-10	氧化鋅能帶與激子能階示意圖	50
圖 2-11	由 K. Vanheusden 所提出的氧化鋅缺陷能階躍遷示意圖 (a)低自由載子濃度情形	51

	(b)高自由載子濃度情形	
圖 2-12	電子躍遷圖	52
圖 2-13	入射光吸收的可能情況	52
圖 2-14	能帶圖	53
	(a)、(b)光吸收過程	
	(c)、(d)光激發螢光	
圖 2-15	半導體材料中能量對能態密度的關係圖	54
	(a)發光	
	(b)吸收的轉變過程	
圖 2-16	雜質所造成的能量差異	54
圖 2-17	單量子井可能的能量轉換	55
圖 2-18	輻射轉換	55
	(a)簡單的電子電洞復合	
	(b)包含施子的缺陷帶	
	(c)包含受子的缺陷帶	
	(d)施子-受子對	
圖 3-1	可通入 H ₂ S 氣體的管狀爐裝置圖	68
圖 3-2	TEM 的主要構造示意圖	68

圖 3-3	布拉格定律幾何示意圖	69
圖 3-4	Bragg-brentano 粉末繞射配置	69
圖 3-5	小角度光散射儀之構造圖 1	70
圖 3-6	小角度光散射儀之構造圖 2	70
圖 3-7	螢光光譜儀裝置示意圖	71
圖 3-8	PL 機制示意圖	71
	(a)激發；(b)電子-電洞復合	
圖 4-1	ZnMA 單體凝膠化實像	93
	(a) ZnMA 於乙醇溶液中形成膠體懸浮液	
	(b) 加入水後，膠體懸浮液凝膠化	
圖 4-2	ZnMA 膠體懸浮液冷凍乾燥處理後的 TEM 圖	94
圖 4-3	乾燥後的膠體粒子之 SAXS 圖	95
圖 4-4	ZnMA 奈米纖維之變溫 FT-IR 圖譜	96
圖 4-5	ZnMA 奈米纖維中的可能鍵結之示意圖	97
圖 4-6	ZnMA 膠體懸浮液纖維化示意圖	98
圖 4-7	ZnMA 單體在 95% 乙醇中所形成的奈米纖維之 SEM 圖	99
圖 4-8	ZnMA 單體在 95% 甲醇中所形成的奈米纖維之 SEM 圖	100
圖 4-9	ZnMA 單體在不同溶劑下所形成的奈米纖維之 SEM	101

圖 4-10	輻射聚合後的 P-ZnMA 奈米纖維之 SEM 圖	102
圖 4-11	照射輻射後 P-ZnMA 奈米纖維於 90°C 下以不同時間進行 後聚合之 FT-IR 圖譜	103
圖 4-12	ZnMA 奈米纖維於 90°C 下進行後聚合其轉化率隨反應時 間變化圖	104
圖 4-13	(a) ZnMA 單體奈米纖維之 TGA 圖譜 (b) 輻射聚合後的 P-ZnMA 奈米纖維之 TGA 圖譜	105
圖 4-14	輻射聚合後的 P-ZnMA 奈米纖維之 DSC 圖譜	106
圖 4-15	含鋅系量子點之奈米複合材料製備流程示意圖	107
圖 4-16	含 ZnS 奈米顆粒的單體奈米纖維之 SEM 圖	108
圖 4-17	含 ZnS 奈米顆粒的單體奈米纖維之 TEM 圖	109
圖 4-18	ZnMA 單體奈米纖維與纖維上鋅離子轉化為 ZnS 奈米顆 粒後的 XRD 繞射圖	110
圖 4-19	含 ZnS 奈米顆粒的高分子奈米複合纖維之 SEM 圖	111
圖 4-20	含 ZnS 奈米顆粒的高分子奈米複合纖維之 TEM 圖	112
圖 4-21	(a) ZnMA 單體奈米纖維之 XRD 繞射圖 (b) P-ZnMA 高分子奈米纖維之 XRD 繞射圖 (c) 含 ZnS 的 P-ZnMA 高分子奈米纖維之 XRD 繞射圖	113
圖 4-22	含 ZnO 奈米顆粒的單體奈米纖維之 SEM 圖	114

- 圖 4-23 含 ZnO 奈米顆粒的單體奈米纖維之 TEM 圖 115
- 圖 4-24 ZnMA 單體不同氧化時間所產生 ZnO 量子點之 XRD 繞射圖譜 116
- 圖 4-25 含 ZnS/ZnO 奈米混成顆粒的單體奈米纖維之 SEM 圖 117
- 圖 4-26 含 ZnS/ZnO 混成奈米顆粒的單體奈米纖維之 TEM 圖 118
- 圖 4-27 於單體奈米纖維上原位生成奈米顆粒之 XRD 繞射圖譜 119
- (a) ZnO
- (b) ZnS/ZnO
- (c) ZnS
- 圖 4-28 (a)含 ZnS 奈米粒子之單體纖維之 XRD 繞射圖譜 120
- (b)含 ZnS 奈米粒子之高分子纖維之 XRD 繞射圖譜
- (c)含 ZnO 奈米粒子之單體纖維 XRD 繞射圖譜
- (d)含 ZnS/ZnO 混成奈米粒子單體纖維之 XRD 繞射圖譜
- 圖 4-29 (a)含 ZnS 奈米粒子單體纖維之 SAXS 圖譜 121
- (b)含 ZnS 奈米粒子高分子纖維之 SAXS 圖譜
- (c)含 ZnO 奈米粒子單體纖維之 SAXS 圖譜
- (d)含 ZnS/ZnO 混成奈米粒子單體纖維之 SAXS 圖譜
- 圖 4-30 含 ZnS 奈米粒子之單體纖維之 122
- (a) 螢光激發光譜
- (b) 光激發螢光譜

圖 4-31 含 ZnS 奈米粒子之高分子纖維之 123

(a) 螢光激發光譜

(b) 光激發螢光譜

圖 4-32 含 ZnO 奈米粒子之單體纖維之 124

(a) 螢光激發光譜

(b) 光激發螢光譜

圖 4-33 含 ZnS/ZnO 混成奈米粒子之單體纖維之 125

(a) 螢光激發光譜

(b) 光激發螢光譜

圖 4-34 含 ZnS/ZnO 混成奈米粒子之導電帶與價電帶能階示意圖 126



第一章 緒論

1-1 前言

材料是一切物質文明發展的基礎，人類的科技文明即將由微米時代逐步進入所謂的奈米時代，奈米材料必將成為 21 世紀最有前途的材料。當材料的尺寸達到奈米量級時，其比表面積大、化學活性強，其聲、光、電、熱、磁等特性，與巨觀物質相比有極大的差異，因而奈米材料及奈米技術，應用於微電子、光電子學、非線性光線、通訊、催化、生物醫學及傳感器等各方面，均具發展潛力與應用價值。奈米材料科學是原子物理、凝態物理、膠體化學、固態化學、配位化學、反應化學和界面化學等多學科交叉匯合而出現的新興學科。如圖 1-1 所示[1]，在奈米材料科學的架構中，奈米粒子在科學及技術上有重要的影響，並已廣泛的研究及成功的合成各種不同的金屬奈米粒子；除了單金屬奈米粒子外，目前的趨勢，已朝向有機-無機奈米複合粒子、薄膜及纖維等複合材料之研究，除了要達到低成本、高價值的目標外，其製程更要求簡單、快速且最好能大量生產。高分子奈米線或纖維由於具有質輕、低價、柔韌性、各種化學特性及能有一定的生產規模等特性，而能符合許多種類的應用，是一種有前瞻性的一維奈米材料。而許多方法如化學合成、電化學合成、奈米微影、電紡抽絲、機械拉伸等，都曾被用來製備高分子奈米線或纖維。若再將具有光、電或磁性的奈米顆粒混入這些奈米結構中，就可製造出各式各樣多功能性的高分子奈米複合纖維。本研究即是利用膠體科學、超分子科學配合奈米技術發展出一種嶄新且簡易的方法來製備出奈米複合纖維，我們將在本文中對於其機制、特性進行深入之研究探討。

1-2 奈米材料的特性

所有的材料與物質均是由原子經適當的化學鍵結所結合而成，包括一級鍵結的金屬鍵、離子鍵與共價鍵，二級鍵結則有凡得瓦鍵與氫鍵。鍵結長度由兩原子靠近時之淨作用力總和(原子吸引力與排斥力)為零的距離所決定，而淨作用力對原子分隔距離積分所得位能曲線，則在鍵長處有最低的位能。此一鍵結性質不僅對於材料的機械性質，也與熱性質息息相關。固態物質不僅是單純的原子凝集體，個別原子之價電子的電子能階，因原子鍵結而形成鍵結軌域與反鍵結軌域，其軌域數目隨著鍵結數的增加而增加，且能階間距隨之縮小而近似於連續性分佈的能帶。此一固態能階大小與分佈的性質，與鍵結的原子種類及原子數目有高度的關連性，所影響的物質性質包括：電性質、光性質、磁性質與光電性質等[2-4]。

如圖 1-2 所示，奈米材料按維度可分為三類：(1)零維，指在空間三維尺度均為奈米尺度，如奈米顆粒、原子團簇和原子束結構等，如粒徑為 1~100 nm 的奈米粉體材料；(2)一維，指在空間有兩維處於奈米尺度，如奈米絲、奈米棒、奈米管等纖維結構；(3)二維，指在三維空間只有一維處於奈米尺度，如厚度為 1~100 nm 的超薄膜、多層膜、超晶格等層狀結構[6]，還有就是以上各種形式的複合材料。維數對材料的性質有重大影響，如圖 1-3，電子在三維、二維和一維中的相互作用方式是不同的[5]。在這些奈米結構物質中，因構築物質的原子數目及其分佈隨著物質尺寸的縮減而急遽變化，影響其性質的鍵結與能階特性也與塊材有著截然不同的程現。以下就奈米結構中的表面效應、量子尺寸效應、體積效應與交互作用等方面來作說明。

1-2.1 表面效應

表面效應[7]是指奈米微粒的表面原子與總原子之比隨著奈米微粒尺寸的減小而大幅度增加，粒子表面結合能隨著增加，從而引起奈米微粒性質變化的現象。對於球體來說，其表面積與直徑平方成正比，體積與直徑的立方成正比，故球體的比表面積與直徑成反比，即球體比表面積隨著直徑變小比表面積會顯著增大。

微粒表面的原子與塊材的表面原子不同，處於非對稱的力場，奈米微粒表面處於高能的狀態，為了保持平衡，奈米微粒表面總是處於施加彈性應力的狀態，具有比常規固體表面過剩許多的能量，以熱力學術語來說它具較高的表面能與表面結合能。這種能量主要來自於：表面原子缺少鄰近配位的表面原子，它極不穩定，具有強烈的與其它原子結合的能量。這種高能的表面原子，不但引起奈米粒子表面原子輸運和結構的變化，同時也引起表面電子自旋現象和電子能譜的變化，在化學變化、燒結、擴散等過程中將成為物質傳遞的巨大驅動力，同時還會影響到奈米相變化晶形穩定性等平衡狀態的性質。

1-2.2 量子尺寸效應

所謂的量子尺寸效應[8]是指當粒子尺寸下降到或小於激子玻爾直徑(exciton Bohr radius)，費米能階附近的電子能階由連續變為分立能階的現象。奈米顆粒存在不連續的被佔據的高能階分子軌道，同時也存在未被佔據的最低分子軌道，並且高低能階間的間距隨著奈米顆粒的粒徑變小而增大。針對這種現象，1984年日本科學家 Kubo[9]研究了導體的能階間距與金屬的顆粒直徑的關係式如下：

$$\delta = (1/3) * (E_F / N)$$

式中， δ 為能階間距； E_F 為費米能階； N 為總電子數，宏觀物體包含無限多個原子，即所含電子數 $N \rightarrow \infty$ ，於是 $\delta \rightarrow 0$ ，說明宏觀物體的能階

間距幾乎為零，其電子能譜是連續能帶；當粒子尺寸減小， N 較小， δ 有一定值時，即電子能階間有了一定的差距，能階間距發生分裂，由宏觀物體的連續電子能譜裂變成不連續能譜，當 δ 值較小時，奈米微粒可能是半導體；當 δ 值較大時，奈米微粒可能是絕緣體。當熱能、電場能、或者磁場能比平均的能階間距還小時，就會呈現一系列與宏觀物體截然不同的反常特性，稱之為量子尺寸效應。量子尺寸效應帶來的能階改變、能階變寬、使微粒的發射能量增加，光學吸收向短波方向移動，直觀上表現為樣品顏色的改變。如CdS微粒由黃色變為淺黃色。量子尺寸效應帶來的能階改變不僅導致了奈米微粒的光譜的變化，還會影響介電常數、催化性質的變化等等。

1-2.3 體積效應

由於奈米粒子體積極小，包含原子數很少，許多現象不能用有無限個原子的塊狀物質的性質加以說明，即體積效應。Kubo 理論[9]把金屬奈米粒子靠近費米面附近的電子狀態看成是受尺寸限制的束縛電子態，假設它們的能階為準粒子態的不連續能階，並認為相鄰電子能階間間距 δ 和粒徑 d 存在以下關係：

$$\delta = (4E_F / 3N) \propto (1/d^3)$$

式中 N 為一個金屬奈米粒子的總導電電子數； E_F 為費米能階。隨著粒徑減小，能階間距增大，電子移動困難，電阻率增大，從而使能隙變寬，金屬導體將因此而變成絕緣體。以ZnS為例[10]，當粒徑小於5 nm以下時，即產生體積效應，隨粒徑的減小，其吸收峰發生藍位移(blue shift)的現象，如圖 1-4 所示。

1-2.4 交互作用

奈米粒子表面與內部距離極短，粒子間的交互作用力不僅發生於表面，更影響至粒子內部，凡得瓦力、強磁性磁場、離子電場等可能把奈米粒子全體涵蓋於影響範圍內，對於金屬奈米粒子而言，常彼此黏結成塊且不易再分散，及出現結晶現象改變或穿隧效應等現象。對於奈米粒子而言，表面或介面的特有現象，已很大的比例支配其特性，但實際上我們所做的分析與測定乃是針對奈米粒子所形成之超微粉集合體，所以仍需注意到粒子間的相互作用對粒子特性所造成之影響[11]。



1-3 無機-高分子奈米複合材料簡介

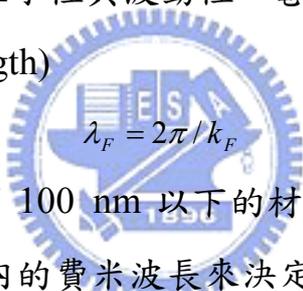
目前所使用的三大基本材料類型為金屬、陶瓷與高分子。面對愈來愈多元化應用的性質要求，單一材料的物理、化學與機械性質，已不敷所需，結合兩種材料以上所混成的複合材料(Composites)，乃因應而生。複合材料不僅結合了個別材料的性質特徵，所形成的複合材料相型態(Phase morphology)及界面性質(Interfacial properties)，更是大大地影響了複合材料的整體性能。隨著分散材料粒徑尺寸的遞減，分散效果愈好，界面作用力也隨著增加。以結構複合材料而言，當分散材料粒徑愈小時，其力學補強加成的效果愈好，複合材料所達到的機械強度及機械性質也更為優異[12]。

無機-高分子奈米複合材料是在極微尺度(nm)的點、線(高分子鏈)及面(分子層)間藉分子與分子間的作用力，如凡得瓦(Van der Waals)力、氫鍵及化學鍵，克服傳統複合材料在巨觀上的相分離現象，以達到材料之高功能性要求。在分子保護下製備奈米粒子乃是屬於in-situ反應。一般這些反應是在高分子保護下，利用化學法、電解和熱分解等方式，將金屬前驅鹽還原成金屬奈米粒子。

1-4 量子點簡介

量子點(quantum dot)是準零維(quasi-zero-dimensional)的奈米材料，由少量的原子所構成。粗略地說，量子點三個維度的尺寸都在100 nm 以下，外觀恰似一極小的點狀物，其內部電子在各方向上的運動都受到侷限，所以量子侷限效應(quantum confinement effect)特別顯著。由於量子侷限效應會導致類似原子的不連續電子能階結構，因此量子點又被稱為「人造原子」(artificial atom)。科學家已經發明許多不同的方法來製造量子點，並預期這種奈米材料在二十一世紀的奈米電子學(nanoelectronics)上有極大的應用潛力。

若要嚴格定義量子點，則必須由量子力學(quantum mechanics)出發。我們知道電子具有粒子性與波動性，電子的物質波特特性取決於其費米波長(Fermi wavelength)


$$\lambda_F = 2\pi / k_F$$

由此可知，並非小到100 nm 以下的材料就是量子點，真正的關鍵尺寸是由電子在材料內的費米波長來決定。一般而言，電子費米波長在半導體內較在金屬內長得多，例如在半導體材料砷化鎵GaAs(100)中，費米波長約40 nm，在鋁金屬中卻只有0.36 nm。

目前量子點的製造方法主要有以下四種：

- 1.化學溶膠法(chemical colloidal method)：以化學溶膠方式合成，可製作複層(multilayered)量子點，過程簡單，且可大量生產。
- 2.自組裝法(self-assembly method)：採用分子束磊晶(molecular-beam epitaxy)或化學氣相沉積(chemical vapor deposition)製程，並利用晶格不匹配(lattice mismatch)的原理，使量子點在特定基材表面自聚生長，可大量生產排列規則的量子點。
- 3.微影蝕刻法(lithography and etching)：以光束或電子束直接在基材

上蝕刻製作出所要之圖案，由於相當費時因而無法大量生產。

4.分閘法(split-gate approach):以外加電壓的方式在二維量子井平面上產生二維侷限，可控制閘極(Gate)改變量子點的形狀與大小，適合用於學術研究，無法大量生產。

量子點可視為電子物質波的共振腔，電子在量子點內會有類似電磁波在一般共振腔中的共振現象。當侷限位能壁(potential wall)較薄時，量子點中的電子可因穿隧效應(tunneling effect)而逃離，我們稱之為開放式量子點(open quantum dot)，所示，其類似一開放式共振腔(open cavity)，此時電子能階不再是穩態(stationary state)而是一種準穩態(quasi-stationary state)；電子停留在準穩態約一個生命週期(lifetime)後，就會逃離量子點。由於這類量子點在光電方面有許多應用潛力，最近的研究相當熱絡。

量子點的用途相當廣泛，例如：可用於藍光雷射、光感測元件、單電子電晶體(single electron transistor, SET)、記憶儲存、觸媒以及量子計算(quantum computing)等，在醫療上更利用各種發光波長不同的量子點製成螢光標籤，成為生物檢測用的「奈米條碼」。量子點是目前理論上與實驗上的熱門研究題目，世界各國無不積極投入研究，主要領先的有美國、日本、歐盟及俄羅斯等，臺灣也正在急起直追中。

1-5 奈米纖維簡介

1-5.1 纖維

纖維通常是指任何植物的、動物的、再生的、合成的或礦物的短纖維或長絲。纖維的基本幾何特徵是直徑通常較細，長度與直徑比值較大。同時纖維一般具有柔軟性，組成纖維的材料均有一定的彈性回復性。常規纖維可分為天然纖維和人造纖維。

天然纖維在幾千年前就被人類廣泛應用，主要用於紡織品的製造。顧名思義，天然纖維是由織物或動物產生的。動物纖維，如羊毛、羊絨和蠶絲等主要來源於動物皮毛或蠶繭。植物纖維主要產生於植物的花、葉、莖和果實等。

另一方面，人造纖維通常是由合成聚合物或再生天然聚合物製成。合成纖維的發明是 20 世紀 30 年代開始的。1934 年德國投產試製了氯化聚氯乙炔纖維，1935 年尼龍 66(Nylon 6,6)在美國問世[13]。此後製備纖維的新材料和新方法不斷湧現。到 20 世紀 50 至 60 年代，合成纖維已具有相當大的規模。

合成纖維製備的主要方法有乾法紡絲、溼法紡絲和熔體紡絲。其主要應用於常規紡織品、工程織物和增強材料等。常規纖維材料的直徑多為 5-50 μm 的範圍。在常用於紡織的纖維中，蠶絲是最細的，直徑為 4~5 μm ，最新開發的超細纖維直徑可達 0.4~4 μm [14]，而本實驗所製備出的高分子纖維，其直徑最細可達到 0.1 μm 。

1-5.2 奈米纖維

奈米纖維是指直徑處在奈米尺度範圍內的纖維。還可以將不同維數的奈米材料複合用常規方法成型的纖維也看成是奈米纖維，這種複合纖維應稱為由奈米微粒或奈米纖維改質的傳統纖維。當直徑從微米

縮小至次微米或奈米時，聚合物與相應的材料相比，表現出幾種驚人的特性，如非常大的比表面積(其比表面積是微米的 10^3 倍)，柔性以及超強的力學行為(如硬度和抗張強度)，這些優異的特性使奈米纖維具有許多重要的用途。而高分子奈米纖維將會是下一代光學元件的明日之星[15]，舉凡纖維狀介電質奈米結構可被用在單模光波導器、感測器[16]或光子晶體材料等[17]。將一些發光物質摻入纖維裡並同時控制這些發光物質的位置和數量到單分子等級的技術，對於一部分的應用而言是非常重要的。獲得其直徑在光波長的奈米纖維並能夠使其具有良好物性技術上的困難與挑戰，是急需我們努力突破的。

1-5.3 奈米纖維的製備

奈米纖維的人工製造在近十年才開始得到了科學界和產業界的廣泛重視，成為奈米材料研究的重點之一。近年來，發展了許多製備奈米纖維的方法，如拉伸[18]、模板聚合[19]、相分離[20]、超分子自組裝[21,22]、電紡[23]等。拉伸工藝類似於纖維工業的乾法紡織，該法能製備很長的單根奈米纖維長絲。可是，只有那些能夠承受巨大應力牽引形變的彈性材料才可能拉伸成奈米纖維。模板聚合，顧名思義是用奈米多孔膜作為模板，製備奈米纖維或中空奈米纖維。這種方法的主要特點在於可紡入不同原料，如導電聚合物、金屬、半導體、奈米碳管。另一方面，採用該方法不能製備連續的奈米長纖維。相分離過程包括溶解、凝膠化、用不同的溶劑萃取、冷凝和乾燥，最終得到奈米多孔泡沫。該方法需要花費相當長的時間使固體聚合物轉化成奈米多孔泡沫。自組裝是一種過程，將已有的成分自發的組裝成一種預想的結構和功能。與相轉移方法相似。而電紡抽絲是目前能夠直接連續製備聚合物奈米纖維的一種直接方法。

1-6 研究動機

為了符合各種應用，量子點通常都會以各種方法組裝或排列成不同的形態，例如單模光波導器、感測器[16]或光子晶體[17]等應用，就需將量子點導入高分子纖維中，2005年 Wendorff 等人就成功製備出含有線性排列之量子點的高分子奈米纖維[24]，2006年 Vancso 等人也利用電紡抽絲的技術將量子點嵌入高分子奈米纖維，製備出具發光性質的奈米纖維[25]。

然而，由於這些奈米顆粒具有高表面自由能及親水的本質，使它們於高分子中非常容易產生聚集的現象，所以要製備出高奈米顆粒含量並具透光性的高分子塊材至今還是相當具有挑戰性的。2000年 Mackay 等人製備出含 CdS 量子點的高分子微粒[26]，2005年 Whang 等人研發出具高穩定性的 ZnO 量子點之高分子複合薄膜[27]，而 2006年 Yang 團隊更發展出一種簡易製備含 ZnS 量子點高分子塊材，在高 ZnS 含量(40 wt%)下皆具有良好的透光性[28]。雖然關於含量子點之高分子複材的研究文獻相當大量，但是高奈米顆粒含量的高分子奈米纖維的研究則相當少見。

在 2006年 Yang 等人的研究中，提出了一種嶄新的方法，簡單地製備出一種高 PbS 含量的奈米纖維[29]，和一般常見的奈米纖維製法不同，他們利用具壓克力官能基的鉛金屬鹽在乙醇溶液中自組裝成纖維結構，再利用輻射聚合將此單體纖維交聯，接著以氣-固硫化反應將鉛離子反應成 PbS，形成一種新的複合材料，唯該文獻對其自組裝的機制並不明瞭。

我們在 2005年 Zhang 等人的研究報告中[28]，發現了從 1980 年代後期就用來強化氫化丁腈橡膠(hydrogenated nitrilebutadiene rubber, HNBR)彈性體之機械性質的原料甲基丙烯酸鋅(zinc methacrylate,

ZnMA)[31~33]，其在 SEM 下所觀察到的形態，發現了極細的纖維網絡於原料顆粒上，更在 ZnMA 分散於橡膠中的 TEM 影像中，發現 ZnMA 以直徑約在 100 nm 左右的短纖維形態分散。由此可知道 ZnMA 和 Yang 等人所使用的前趨物相似，可能具自組裝成奈米纖維的潛力。

而在許多無機奈米顆粒中，硫化鋅和氧化鋅具有寬能隙與及光激發光、光催化等特性，因此我們選擇了 ZnMA 來作為我們的前趨物，以期能以同樣方法製備出奈米硫化鋅，並採用 1999 年，Cho 等人所使用的熱氧化法產生奈米氧化鋅[34]。

由於所含的金屬不同，Yang 等人所採用的輻射聚合並不完全適用於 ZnMA 上，所以我們採用 1968 年，Parrish 等人利用伽馬射線輻射引發起始反應，再以 89.5°C 進行後聚合(post-irradiation)等程序[35]，來對我們選用的單體進行聚合。

2006 年，Bharadwaj 等人發現了鋅的羧酸鹽類在乙醇溶液中會和水產生氫鍵作用力，產生微小團簇[36]，2005 年，Tanaka 等人對於膠體顆粒在溶液中聚集的現象，作了以下解釋[37]：

當膠體粒子間具有強吸引力時，它們會聚集、相分離且有時會進一步形成凝膠。

並針對此種現象作了動力學的研究。此外，在 2006 年 Terech 等人的研究中也發現了因小分子間具氫鍵作用力，而在甲醇水溶液中產生纖維狀膠體結構[38]。因此，我們希望能以上述機制來研究並解釋本實驗所產生的現象。

在本研究中，ZnMA 單體在溶液中纖維化，凝膠化的機制，在之前的文獻中都不曾報導過，不管對於膠體化學還是超分子科學的研究，都很值得進一步探討，而含量子點之奈米複合纖維的性質也很令人期待。

1-7 論文架構

本論文共分為五章，第一章為緒論，簡單介紹奈米材料、奈米纖維、奈米複合材料及本論文的研究動機；第二章為原理部分針對超分子科學、膠體科學、固態輻射聚合、硫化鋅及氧化鋅的基本性質及光激發光性質的原理等相關文獻加以介紹；第三章為研究進行的步驟詳述與所使用儀器的介紹；第四章為結果討論，先探討前趨物在溶液凝膠化、纖維化的機制，再針對各種奈米複合材料的性質作深入分析；第五章為總結，對整體的研究結果作整理並說明。



1-8 參考文獻

1. *WTEC Panel Report on Nanostructure Science and Technology R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices*, U.S.A. National Report, **1999**.
2. Sooklal, K.; Collum, B. S.; Angel, S. M.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4551.
3. Dhas, N. A.; Zaban, A.; Gedanken, A. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 806.
4. Huang, N. M.; Kan, C. S.; Radiman, S. *Appl. Phys. A* **2003**, *76*, 555.
5. Voit, J. *Rep. Prog. Phys.* **1995**, *58*, 977.
6. Halperin, W. P. *Rev. Mod. Phys.* **1986**, *58*, 532.
7. Ball, P.; Garwin, L.; *Nature* **1992**, 355, 761.
8. Rossetti, R.; Nakahara, S.; Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1086.
9. Kubo, R.; Kawabata, A.; Kobayashi, S. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1984**, *14*, 49.
10. Nanda, J.; Sapra, S.; Sarma, D. D. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1018.
11. 蘇品書，超微粒子材料技術，復漢出版社，**1989**。
12. 張光偉，有機無機混成材料及其應用趨勢，化工資訊，3，**1998**。
13. 董紀震，羅鴻烈，王慶瑞，合成纖維生產工藝學，紡織工業出版社，**1981**。
14. 吳大誠，杜仲良，高緒珊，奈米纖維，化學工業出版社，**2003**。
15. Shen, Y.; Prasad, P. N. *Appl. Phys. B* **2002**, *74*, 641.
16. Phol, D. W.; Denk, W.; Lanz, M. *Appl. Phys. Lett.* **1984**, *44*, 7.
17. Harootunian, A.; Betzig, E.; Isaacson, M.; Lewis, A. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 674.
18. Ondarcuhu, T.; Joachim, C. *Euro. Phys. Lett.* **1998**, *42*, 215.
19. Feng, L.; Li, H.; Zhai, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1221.
20. Ma, P. X.; Zhang, R. J. *Biomed. Res.* **1999**, *46*, 60.
21. Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science* **2002**, *295*, 2418.

22. Yang, X.; Shao, C.; Guan, H.; Li, X.; Gong, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 176.
23. Zheng, M. H.; Zhang, Y. Z. *Comp. Sci. Techno.* **2003**, 63, 2223.
24. Schlecht, S.; Tan, S.; Yosef, M.; Dersch, R.; Wendoff, J. H.; Jia, Z.; Schaper, A. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 809
25. Tomczak, N.; Gu, S.; Han, M.; Hulst, N. F.; Vansco, G. J. *Euro. Polym. J.* **2006**, 42, 2205
26. Pavel, F. M.; Mackay, R. A. *Langmuir* **2000**, 16, 8568.
27. Hung, C. H.; Whang, W. T. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 267.
28. Lu, C.; Cheng, Y.; Liu, Y.; Liu, F.; Yang, B. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1188.
29. Cui, T.; Cui, F.; Zhang, J.; Wang, J.; Huang, J.; Lu, C.; Chen, Z.; Yang, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6298.
30. Lu, Y.; Liu, L.; Yang, C.; Tian, M.; Zhang, L. *Euro. Polym. J.* **2005**, 41, 577.
31. Tocuchet, P.; Rodriguez, G.; Gatzka, P. E.; Butler, D.P.; Crawford, D.; Teets, A. R. *US Patent* **1989**, 114, 4843.
32. Medalia, A. I.; Alesi, A. L.; Mead, J. L. *Rubber Chem. Techno.* **1992**, 65, 154.
33. Klingender, R. C.; Oyama, M.; Satio, Y. *Rubber World* **1990**, 202, 26.
34. Cho, S.; Ma, J.; Kim, Y.; Sun, Y.; Wong, G. K. L.; Kettersonb, J. B. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 2761.
35. Parrish, C. F.; Kochanny, G. L. *Die Makromolekulare* **1968**, 115, 119.
36. Das, S.; Bharadwaj, P. K. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 187.
37. Tanaka, H.; Nishikawa, Y.; Koyama, T. *J. Phys. Condens. Mat.* **2005**, 17, L143.
38. Terech, P.; Sangeetha, N. M.; Maitra, U. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 15224.

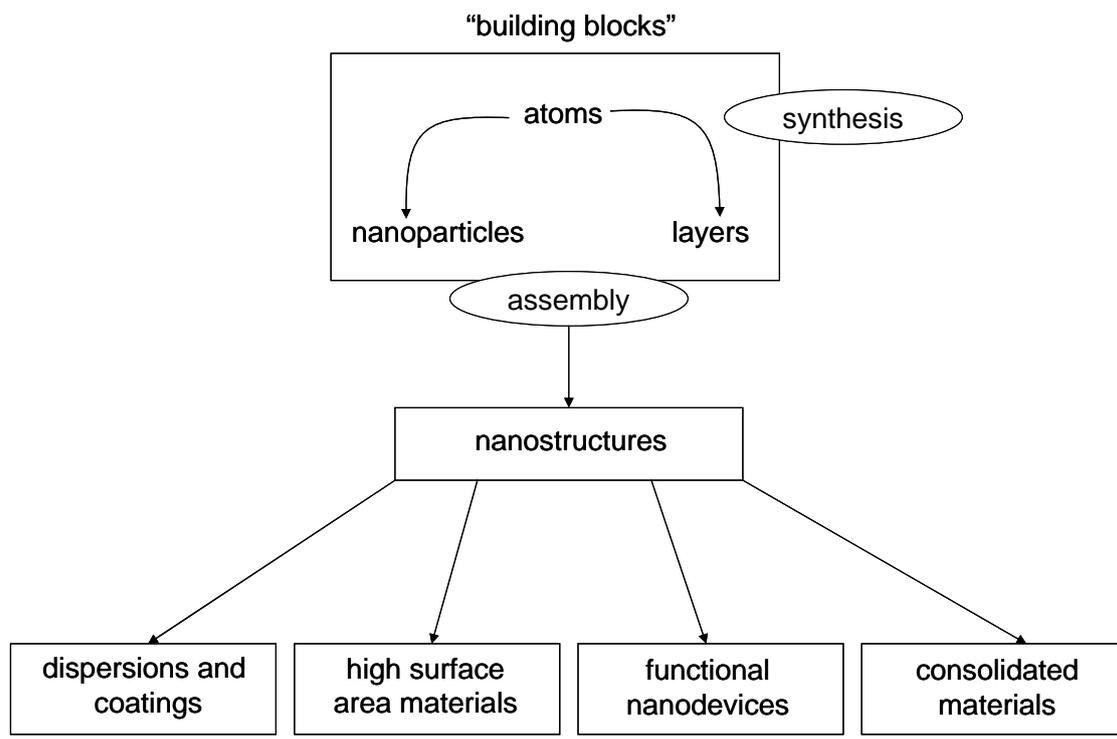


圖 1-1 奈米材料科學研究架構

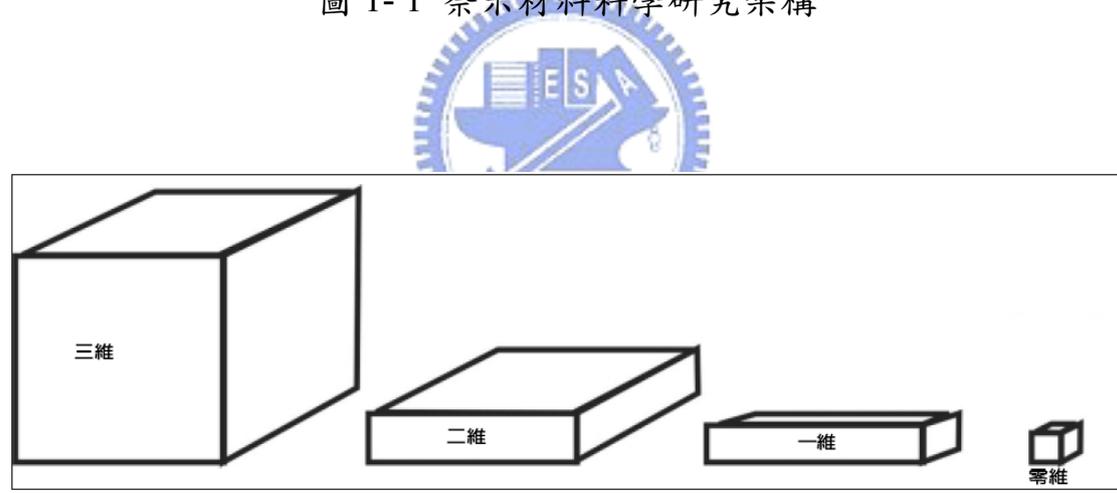


圖 1-2 低維奈米材料示意圖

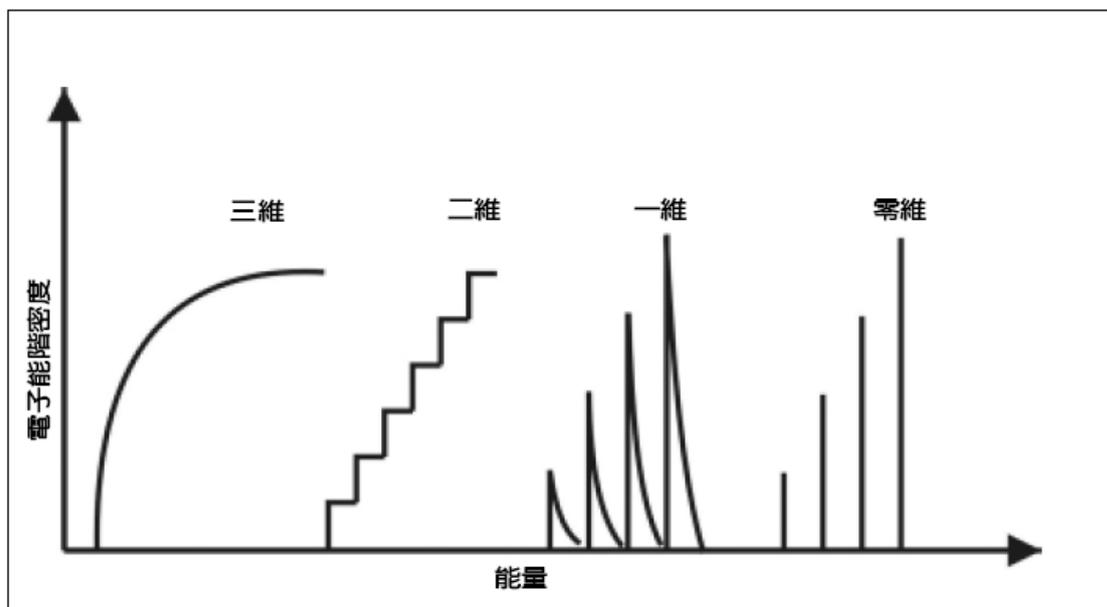


圖 1-3 低維奈米材料的電子能階分佈圖

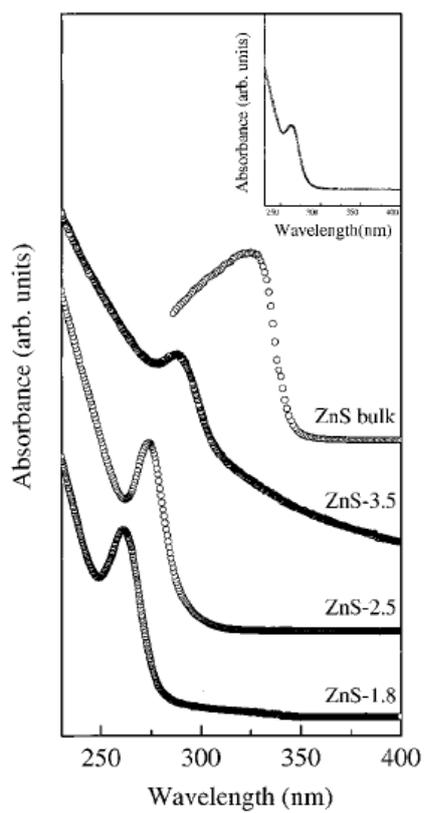


圖 1-4 不同粒徑 ZnS 之 UV-vis 光譜[10]

第二章 原理介紹

2-1 超分子

2-1.1 簡介

1987 年是超分子化學發光發熱的一年，當年由 Pedersen[1]、Lehn[2]和 Cram[3]共同獲得諾貝爾化學獎，在往後的十幾年裡，超分子化學躍為一代顯學。超分子化學這個名詞的字彙，是由 Lehn 在 1978 年所提出，在那時對超分子化學的定義是：

就像分子化學領域是以共價鍵為出發點，而超分子領域則是以非共價鍵為主，為一種關於分子間作用力及分子自組裝的化學。

有別於分子化學的共價鍵，超分子化學所重視的是分子和分子之間的弱作用力。超分子化學的概念即是兩種以上的化學物種藉由分子間的作用力連接形成穩定的聚集體，這些作用力包括金屬離子與配位基間的作用力、靜電力、氫鍵、凡得瓦力、供給者—接受者的交互作用力等，具有不同程度的鍵結強度和方向性，所以可藉由這些作用力的性質來預測超分子的構形。然而，相較於共價鍵而言，分子間的作用力是比較弱的，所以超分子物種在熱力學上是比較不穩定的，而且幾何架構上較具柔軟度及可變性。

在早期的超分子化學研究主要是著重於純有機物的結構，不過最近的研究方向則是朝向利用金屬與配基的配位共價鍵來達到熱力學控制的自我組裝[4]。而所謂的自我組裝，即是由許多的組成要素（如：原子、金屬離子、配位基……等），在一個步驟的反應中，自動形成結構上具有高度對稱及秩序的超分子。

在超分子發展的過程中，可以很明顯的發現，過渡金屬錯合物已經逐漸嶄露頭角。因為過渡金屬具有：

1. 價數的可變性

2. 熱力學控制的組裝
3. 金屬配位的方向性
4. 金屬的氧化還原性質
5. 金屬與客體之間可能具有弱作用力

所以，以過渡金屬為基礎的超分子結構能提供與純有機物系統截然不同的特性，而且更具有發展的潛力和空間。當利用具有可置換性配位基的過渡金屬來進行自我組裝時，主要有三種基本的方法可以得到超分子化合物。其一，利用不受限制的金屬連接者，也就是將過渡金屬的鹽類與作連結的配位基混合[5,6]。若是使用此方法來合成超分子化合物，一般都會得到巨大且複雜的結晶構造，而整體的結構主要是取決於：(1)金屬配位的幾何結構，(2)配位基的形狀，(3)陰離子，(4)溶解度。其二，利用多芽配位基與過渡金屬進行配位[7,8]，此方法包含了能與數個金屬進行鍵結的多芽配位基之合成。利用此方法製備的超分子，其結構的形狀與大小是取決於：(1)配位基的性質，(2)間隔者的組成，(3)金屬在幾何結構上的配位特徵。不同於前面兩種方法，第三種方法是利用金屬幾何配位結構與配位數的特性，並結合具特定幾何配位結構的配位基來製備特定尺寸與架構的超分子[9-13]，如圖 2-1 所示。

2-1.2 超分子中的氫鍵等非共價鍵作用力

以一般方法所合成的高分子，重複單位之間是靠共價鍵所連結的。若是其中單體含有氫鍵等形成分子相互作用的基團，採用自組裝的方法，使分子間通過氫鍵等非共價鍵相互作用連接起來，則可能形成所謂的超分子高分子。利用氫鍵等非共價鍵相互作用，將相對比較簡單的分子單元組裝成具有二維或三維長程規則性的超分子聚集

體，這是設計新穎功能材料的一條新途徑，近年來受到了廣泛關注。

在生物、化學領域中存在著一系列非共價鍵相互作用形成的分子網絡現象。生物體系利用這種方式來控制生物聚合物的識別過程，例如蛋白質鏈及蛋白質聚核糖核酸鏈[14]，在自然界中，這些超分子間的相互作用是很重要的，包括結構的穩定性，產物轉移、催化及自組裝等等。同時，非共價鍵作用的可控性應用為人造系統的製備提供了有效的方法，創造出高度規則性結構的設備、材料，並具有良好的動力學性能[15]。

氫鍵為超分子自組裝的基本驅動力之一，是一種最基本的分子間非共價鍵作用力，氫鍵在自然界的廣泛存在導致了它在化學、生物學和物理學等領域的重要地位。許多超分子體系含氫鍵，存在多氫鍵的協同作用，氫鍵高度的方向性(directionality)和選擇性(Selectivity)使其成為構建和穩定超分子結構的理想作用力[16]。氫鍵的方向性是指利用它來構築超分子時，有可能預知單元之間的間隔，在某些情況下甚至可以預知單元之間的排列方式；而選擇性是指具有多重氫鍵相互作用的系統中可以通過仔細挑選精確互補的分子單元來對氫鍵驅動的自組裝過程進行控制，以得到具有所期望結構的聚集體。Beatty 在文獻中曾針對超分子中的氫鍵與氫鍵構成的結構進行討論[17]，並將超分子中分子間的氫鍵分成同分子之間(homomeric)的氫鍵與異分子之間(heteromeric)的氫鍵兩個種類，如圖 2-2 所示。而超分子中的配位基可以藉由和不同的金屬產生配位和分子間氫鍵自組裝成一維、二維或三維的結構，如圖 2-3 所示。

2-1.3 有機-無機配位超分子

有機-無機混成化合物(hybrid inorganic-organic compounds)中，其有機部份可因需求而設計成具有特殊功能的結構，而無機物的化學結構則提供了整個架構的機械強度與立體選擇性。由於有機-無機配位超分子擁有諸多特殊的性質，如導電性[18]、磁性[19-21]、放光性[22,23]、離子交換能力[24-26]等等，使得有機-無機配位超分子的設計與合成在材料科學的領域中已漸漸地佔有一席之地。在一般的無機化合物中所使用的配位基主要是利用具有未鍵結電子對的原子(如：O、N、P 和 S)提供電子給帶有正電荷的過渡金屬離子(如： Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{2+} 、 V^{2+})而形成配位鍵。在有機-無機配位超分子中所使用的有機橋接配位基大多都是經過設計，以利於形成配位高分子的結構，而為了使有機-無機配位高分子在結構上具有多孔性，化學家們在合成的策略上常選擇具有結構剛性或分子長度較長的有機橋接配位基來作結構上的修飾。並藉由配位鍵(coordinative bond)、 π - π 作用力或氫鍵作用力，堆疊而成具有多維幾何結構的配位超分子。

2-2 凝膠

2-2.1 簡介

Flory 所提出的凝膠定義最具有代表性意義，他提出的定義如下，一種物質要被稱為凝膠就要滿足下列標準：(a)該物質必須在一定時間尺度範圍內具有永久的宏觀尺寸結構；(b)具有類似固體的流變學特性(黏度接近無限大)。根據上述廣義標準判斷，可以輕易的發現原來許多體系都可以認為是凝膠，例如：聚合物溶液、微胞溶液、微乳液以及近年來新拓展的領域-小分子有機凝膠、水凝膠等。

有機凝膠表現出的物理化學性質，不但類似溶液中界面活性劑的性質，如能夠形成微胞、結晶、分子聚集、自組裝、分子識別等，引起人們的極大關注。凝膠所形成的規則結構是超分子結構的一種，可作為分子平台、螯合客體分子。研究這種超分子作用對於研究催化與基質蛋白、遺傳物質的轉錄、抗體與抗原的作用等具有較大意義。

可聚合凝膠因子極具化學修飾性，可根據需要合成的結構上帶有可反應點和帶電荷基團，使之更具分子識別功能，這是形成超分子結構的基礎。有機聚合凝膠不同於傳統的聚合物凝膠，可用冷凍乾燥法有控制地除去小分子溶劑，得到大開放網絡結構。因此，可聚合的有機凝膠是一種能有效的進行自組裝、穩定、能被修飾的材料，是非常有前途的。

2-2.2 有機凝膠形成的機制[27]

有機凝膠是指小分子有機物在有機溶劑中加熱溶解，再冷卻至低於凝膠-溶膠相轉變溫度的過程中，通過氫鍵、 π - π 鍵、凡得瓦力及倫敦分散力等非共價鍵作用相互作用自發地聚集，首先從某一點形成晶核，然後以晶核自組裝形成棒狀、纖維狀、碟狀聚集體等一維結構，

並進一步形成三維網絡結構，固定溶劑分子而形成的凝膠。這種無規則網絡以毛細現象將溶劑分子束縛在中間，宏觀角度來看，形成果凍狀或凝膠狀物質；而微觀上，無論是溶劑相和凝膠因子都是連續的，而且溶劑分子可以在網絡中相當自由的移動。

Narendra 等人曾經詳細研究凝膠形成的動力學，他們指出飽和溶液冷卻時可能發生兩種情況：(a)溶質結晶析出；(b)系統過度冷卻後形成凝膠。結晶和凝膠是溶質團簇微粒聚集時兩種相互競爭的過程，從熱力學方程式可知晶體是熱力學穩定態，凝膠是一種純動力學過渡態，不能用熱力學途徑預測。凝膠與晶體的性質截然不同，但從分子水平講，二者的形成過程是相同的—都是微粒聚集和析出過程的結果。微粒的聚集是微粒布朗運動的結果，主要依靠微粒間的相互作用力與微粒重排成為有規則的結構。系統的熱量擾動(perturbation)使得微粒析出成懸浮液。聚集和析出的相對速率決定了最終形成的凝膠或晶體，當重排的速度非常快且完全時，結果是穩態構型或形成晶體；當重排的不完全時，微粒以非穩態構型聚集形成無定形聚集體或凝膠 [28]。

圖 2-4 顯示膠體溶液在冷卻過程中形成凝膠的變化過程[29]，將膠體溶液分散在疏水的基材上，用原子力顯微鏡觀察凝膠形成。首先由於基材表面疏水作用以及凝膠因子和溶劑的作用，表面出現滴狀，並慢慢延伸，隨即在延伸的液滴中出現很細的纖維狀物，細纖維再聚集變粗，並形成二維交織，最後進一步發展成三維互穿網絡結構，形成凝膠。

2-2.3 凝膠因子的特性

大部分的凝膠因子通常都是在合成實驗某一操作步驟中偶然發

現的。實際上，所有的有機凝膠因子都可以看作是兩親性分子，例如它們通常具有脂肪鏈和一個芳香性的、極性的或離子基團作為“頭部”。改變凝膠因子的分子結構，即使是細微的改變也會導致凝膠能力的喪失。這表明在結構、分子間作用力及凝膠能力之間通常具有非常微妙的平衡。

如圖 2-5 所示，首先凝膠因子之間存在分子間作用力，凝膠因子能夠形成聚集體，聚集體應該完全從某一個方向生長。接下來，在形成長的纖維狀結構後，在這些孤立的聚集體之間肯定存在某些接觸點。這種次級作用力不能太強，如果太強就會出現相分離，最終形成結晶，很明顯地，各個過渡態之間的平衡非常微妙，溶劑的作用也很重要。一個理想的凝膠因子需具備下列因素：

1. 理想的凝膠因子分子會自組裝成纖維狀聚集體，其中聚集體的一端是強相互作用的基團，而另一端是與溶劑相互作用的基團。由此產生的結果是，所形成的纖維在界面處自由能是具高度各向異性的(anisotropy)，這種高度各向異性界面自由能會促進一維纖維的形成。
2. 通過纖維 - 纖維和纖維 - 溶劑之間相互作用的微妙平衡控制，可以形成結點區域和使結點區域穩定，使聚集體之間相互纏繞形成三維網絡。
3. 防止自組裝聚集體的結晶。儘管一定程度的一維規則性是實現在某一方向的自組裝所必須的，但通常也會引起其它方向上的聚集而會大幅度偏離理想狀態。

2-3 固態聚合

2-3.1 簡介

單體分子處於固態下進行的聚合反應，稱為固相聚合。固態聚合反應具有反應活化能低，無誘導期和具有明顯的聚合反應後效應等特點。它可以按自由基和離子鏈式反應機理聚合，也可以通過逐步反應進行聚合。一般採用高能輻射或紫外線引發聚合，熱引發聚合只侷限於少數高熔點的單體。過去人們認為，單體分子在固態下相對凍結，缺乏碰撞機會，難以進行聚合反應。自從 1962 年 Morawetz 等人採用輻射引發聚合甲基丙烯酸基及丙烯酸基鹼金屬，得到分子量極高的雜排聚合物[30]，固態聚合開始受到重視，固態聚合可有以下幾種類型。

1. 固態結晶相聚合：不同類別單體的聚合行為不同。乙烯類單體固態聚合時，從晶相單體得到的是非晶相無規聚合物，這是因為這類單體在晶格中的分子間距遠大於聚合物鏈節間的距離，在鏈增長過程中要由附近的單體遷移一定距離才能聯結鏈末端，同時聚合放熱會使附近的晶體熔化，單體分子取向消失。與此相反，一些環狀單體的晶體聚合所得聚合物的晶體結構和單體的晶體結構相似。單體純度越高，結晶缺陷越少，結晶越大，對聚合反應越有利。例如三聚甲醛的開環聚合，反應熱小易移除，可得到結晶相的纖維狀聚合物。20 世紀 70 年代以後又發現某些雙烯類單體，通過四中心光聚合反應，可得到結晶的高聚物。共軛雙炔類的晶相光聚合，也能得到一種全共軛的高分子晶體[31]。
2. 玻璃態聚合：某些單體在低溫下不呈結晶態而呈玻璃態，由於玻璃態單體的密度和高分子的密度很接近，得到的聚合物無內應力。如甲基丙烯酸甲酯在玻璃態進行輻射聚合時，可以得到光學性能良好、無內應力的有機玻璃。玻璃態聚合還可用於包埋酶、

緩釋性藥物等生物活性物質的製備。

3. 晶道聚合和夾層聚合：是利用單體在某些晶體的晶道中能整齊排列的特性，在射線作用下進行的聚合反應，可合成定向的高分子。例如，丁二烯在尿素晶道中按反式 1,4 結構排列，聚合得到反 1,4 聚丁二烯。又如丙烯腈在蒙脫土夾層中的輻射聚合，可獲得規則的片狀結構的聚丙烯腈。
4. 固態縮聚反應，一些縮聚反應的單體(如己二酸機二胺鹽)在熔點以下相當寬的範圍內，均能發生固態縮聚反應，得到高分子量的產物。低分子量聚合物進行固態縮聚時，可得到分子量很高的產物，這是因為固態條件下的縮合反應屬於非平衡縮聚反應，只要反應官能基團互相接觸，即可發生鏈分子的增長。現在固態縮聚反應已大量應用於提高聚酯、聚醯胺和聚碳酸酯等的分子量，從而提高其力學性能，特別是耐磨性能。



2-3.2 高分子輻射化學

高分子輻射化學的興起和發展與整個輻射化學的發展是同步的。在 19 世紀 30 年代前後，輻射化學處於萌芽狀態，即曾有人做過乙炔的輻射聚合試驗。第二次世界大戰後期到 50 年代末，由於原子能科技和空間技術的急速發展，對輻射化學提出了許多急需解決的課題，其中對高分子材料的輻射穩定性研究，先後發現了輻射裂解、輻射交聯和輻射接枝等現象。從 60 年代初，聚乙烯輻射交聯、聚乙烯-丙烯酸輻射接枝和甲基丙烯酸甲酯輻射聚合等產品量產以後，輻射化學在分子領域的應用便得到了迅猛的發展。

在研究輻射化學所引起的化學反應時，人們發現高能輻射引起的反應與很多一般化學反應特性相同。射線的初始能量在物質中迅速衰

減，很多輻射產生的化學變化，是由能量小於 100 電子伏左右的電子對物質作用的結果。而且這些電子所產生的過渡態物質並不立即生成最終產物，卻參與各種能量轉移的過程，以致最後被改變的分子並不一定是最初直接受輻射作用的分子。研究這些過程是較困難的，因此很多工作主要是集中在研究各種化學體系的總輻射效應上。

已知那些由快速粒子組成的輻射在物質中會引起荷電粒子，這些粒子引起了所觀察到的化學變化。這是輻射化學的首要規律[32]。粒子沿著它們的軌跡引起一個近乎無規律的電離和激發，但是這種無規律性並不是持久的，甚至在化學鍵斷裂之前，能量已開始集中在某些位置上。弱的鍵有被輻射打斷的趨勢。產物部分地通過一些可歸納為分子過程的機制而形成，其中最重要的過程之一是被作用的分子斷裂成為普通的自由基，隨後按自由基化學的規律進行反應，對於這些規律現在已有所了解。

高能輻射能用於引發普通單體進行聚合反應。據統計，曾研究過能進行輻射聚合的單體，包括不飽和有機化合物，某些環狀化合物和用一般熱化學方法無法聚合的物質，如一氧化碳等，現已超過 400 種。

γ -射線是由自然或人造放射性同位素的核發出的電磁射線。在所有的放射性同位素中， ^{60}Co 是在輻射化學裡應用最廣的，分別在 1.17 和 1.33 MeV 有著兩個相同強度的尖銳譜線。這一同位素之所以有著實際的重要應用，首先是因為製備簡單和長的半衰期，另外是因為 γ -射線束的穿透力強。 ^{60}Co γ -射線的強度通過 43.2 cm 的水或 4.1 cm 厚的鉛後，強度降為起始的十分之一。

為了滿足不同的需要，科學家們設計了各種可回收的 γ -射線源。在所有的設計中，輻射源都可以從輻射室裡轉移到安全的地方。這樣就可以把大量的樣品放到指定的位置，進行照射。

2-4 氣-固反應

在氣-固反應中的最小單元是單一粒子和氣流間的交互作用[33]，圖 2-6 為這個小顆粒中所進行的反應示意圖，其總反應程序包含下列幾個獨立的階段：

1. 氣體反應物從氣體本身到固體顆粒表面的氣相質傳。
2. (a)氣體反應物經由包含各種固體反應物及產物之混合物的固態基質上的孔洞擴散。
(b)在固態基質表面上的氣體反應物的吸附。
(c)在固態基質表面上產生化學反應。
(d)反應產生的氣體產物從固態基質的孔洞中脫附。
(e)氣體產物經由基質的孔洞擴散。

從(a)~(e)中這幾種機制都可能在擴散區中同時發生。

3. 氣相可能會將氣體產物從固體內部表面傳送至氣流整體。

在本實驗中所用到的氣-固硫化反應有常溫上硫化反應和較低溫度下的氧化反應，因本實驗所製備的奈米纖維厚度相當薄，所以藉由以上機制我們可將纖維中的鋅離子完全反應成我們所需要的奈米粒子。

2-5 寬能隙半導體

寬能隙半導體(wide band gap semiconductors)主要是指能隙寬度大於 2.2 電子伏特的半導體材料，包括 II-VI 如 ZnO、II-VI 如 ZnS、II-VI、III-V、SiC、金剛石以及其他一些化合物半導體材料。這些材料一般均具有較寬的能隙、高的崩潰電場(breakdown field)、高的熱導率、高的電子飽和速率，因此他們比 Si 或 GaAs 更適合於製作高溫、高頻及高功率器件。寬能隙半導體具有許多優點：

1. WBG 具有很高的熱導率(尤其是 SiC 與金剛石)，使得它們能夠迅速轉移所產生的熱量，廣泛用於高溫及高功率領域。
2. 由於 WBG 的能隙寬度很大，因此相應元件的漏電流極小，一般比 Si 半導體器件低 10~14 個數量級，有利於製作 CCD 元件及高速記憶體。
3. WBG 具有比普通半導體更低的介電常數及更高的電子飽和速率，使之比 Si、GaAs 更適合於製作毫米波放大器及微波放大器。除此之外，WBG 還具有負的電子親和勢及很高的異質結偏置電動勢，使得它們特別適合於陰極發射的平板顯示器。以下我們將介紹本實驗所製備出的兩種寬能隙半導體。

以下我們就本研究所製備出的兩種寬能隙半導體量子點作簡單的介紹。

2-6 硫化鋅簡介

2-6.1 硫化鋅的基本性質

硫化鋅為一種半導體材料，能隙大小約為 3.6 eV[34]，它也是一個性質優良的光電材料，且其應用硫化鋅系列螢光體之發光效率良好，且由於其製程簡單、花費較低之特性，成為具有相當高的實用價值之螢光體。範圍相當的廣泛，諸如在螢光體、太陽能電池和紅外線視窗等方面。隨著粒子尺寸的減小，由於顯著的量子尺寸效應要表面效應，ZnS 奈米材料呈現出與其體材截然不同的特異性質，對其光化學、電學及非線性光學性質等具有重要影響[35,36]。

硫化鋅具有兩種晶體型態，一種是立方體(zinc blende，或 sphalerite, α 相)結構，一般稱之為閃鋅礦結構，原子排列是面心結構，排列方式如圖 2-7(a) [37]所示；另一種是六面體(wurtzite, β 相)結構，一般稱為纖維鋅礦結構，原子排列是六方最密堆積，排列方式如圖 2-7(b)所示。硫化鋅於低溫時呈現立方體結構，高溫時($> 1020\text{ }^{\circ}\text{C}$)呈現六面體結構[38]，不論是立方體或六面體結構均具有硫化鋅的發光現象特徵。而在本實驗中 ZnS 的製備皆在低溫下進行，故我們所得到的全為閃鋅礦結構的硫化鋅奈米顆粒。

2-6.2 硫化鋅的奈米粒子的發光機制

對於 ZnS 奈米粒子而言，其粒度及表面性質易受合成製備條件(濃度、pH 值、反應時間等)限制及周圍環境的影響，因而光學性質也會發生改變。1996 年 Kanemoto 等人[39]研究了 ZnS 奈米粒子的光物理和光催化性質，他們的工作表明在量子點中的缺陷能階對發光起著決定性的作用。1997 年 Okuyama 等人[40]通過改變反應濃度得到了不同粒度的 ZnS 奈米晶，研究了它們的光學性質，結果發現發射光譜會

隨濃度的變化而變化。近年來，Chen 等人[41]用光學技術研究了 ZnS 奈米粒子的表面態的本質和性質，並研究了 ZnS 奈米晶在不同溫度下的熱發光，結果表明溫度提高，粒度增大，發射光波長及螢光強度均會發生變化。Yanagida 等人[42]報導了關於立方晶型和六方晶型的 ZnS 奈米粒子的合成及它們的光譜性質。Neelesh 等人[43]使用不同的有機包覆劑來探制 ZnS 的生長，研究了不同尺寸的 ZnS 奈米量子點的光學性質，確認了不同的光致發光中的級階躍遷，並探討了量子尺寸效應和表面態對電子結構的影響。

2-6.3 硫化鋅的應用

硫化鋅晶體是一種重要的半導體材料，顯示出許多特異的光電性能，在光激發光、電激發光、磷光體、傳感器、紅外窗口材料、光催化等許多領域有著廣泛的用途。

ZnS 的電激發光和光激發光效率較高，是目前多色螢光粉的重要基質材料。硫化鋅作為螢光基質材料，最早是由 1866 年法國化學家 Sidot 發現，至今已有 100 多年的歷史。此後從二十年代至四十年代中，硫化鋅材料的研究一直受到很大的重視。硫化鋅螢光摻雜的主要激發離子是 Cu、Mn、Ag、Au 等。其中 ZnS : Cu⁺發光顏色為綠色，發射中心的波長為 520 nm；ZnS : Mn²⁺發光顏色為橙色，發射中心的波長為 585 nm。ZnS 用於電激發光器件的發光層，並且對於藍光區域內的發光二極管和電射光激發光有很大的應用價值。

硫化鋅晶體是一種重要的紅外線透光材料，在中紅外線和遠紅外線區域光學性能良好，在精確製導武器上使用的長波長紅外線材料中，熱壓多晶硫化鋅晶體是首選的材料。特別是近十年來，隨著紅外線技術在軍事領域的應用和發展，ZnS 晶體發揮著越來越重要的作

用，成為國防上不可缺少的關鍵材料。在火箭、導彈、人造衛星、宇宙飛船、高功率紅外雷射等的應用中，需要有耐高溫、耐熱衝擊、高強度、大尺寸的紅外光學材料，ZnS 多晶材料以其優良的性能價格優勢脫穎而出，成為該領域中應用最廣泛的紅外光學材料之一。

同時，由於其具有的非線性光學性質、發光性質、量子尺寸效應及其它重要的物理化學性質等，ZnS 奈米材料已展示了其廣闊的應用前景，如廣泛應用於各種發光裝置、雷射與紅外光探測元件、紅外光窗口與非線性光學材料、光化學催化劑和光敏感傳感器等領域。隨著粒子尺寸的減小，由於量子尺寸效應，ZnS 奈米材料呈現出與體材截然不同的特異性質，如光吸收和螢光發射顯著增強並發生藍移，光學三階非線性響應速度顯著提高等，可望成為製造新一代固態電子、光電子器件的材料。另外，ZnS 也可當作光觸媒對於各種染料如 p-nitrophenol、halogenated benzene 進行降解，可應用於廢水處理方面 [44-47]。

近年來，新型結構的 ZnS 奈米材料為改善傳統材料性能指明了方向，具有重大的應用前景。儘管人們提出了許多種有關 ZnS 奈米材料的製備方面報導，但實現 ZnS 奈米材料可控合成以及人工操作 ZnS 奈米系統的組裝仍然是一個極大的挑戰。

2-7 氧化鋅簡介

2-7.1 氧化鋅的基本性質

氧化鋅為一種寬能隙的 II-VI 族半導體材料，1977 年開始，其主要應用是作為高發光效率以及非歐姆性質的材料。最近，則在寬能隙的紫外光以及藍光發光材料上吸引大家的注意。主要的氧化鋅化合物分別為 ZnO 和 ZnO₂，前者屬於六方晶系(HCP)中具有的 6 mm 對稱之纖鋅礦結構(wurtzite)，晶格常數分別為 $a = 3.2495 \text{ \AA}$ ， $c = 5.2069 \text{ \AA}$ [48]，如圖 2-8 所示，其熔點高達 1975 °C，密度為 5.68 g/cm³，在室溫下為白色粉體，高溫時因為氧原子的逸散而變成淡黃色，後者為立方黃鐵礦(pyrite)結構，晶格常數 $a = 4.868 \text{ \AA}$ ，150 °C 就可分解，略帶淡黃色，由於 ZnO₂ 比較少被提及，所以有關的討論也並不多，所以以下我們只對 ZnO 做相關的探討。氧化鋅(ZnO)在室溫下擁有較寬的直接能隙(direct band gap)，能隙大小為 3.37 eV，以及很大的激子束縛能(exciton binding energy)，約 60 meV [49]，發光效能佳，為另一種有發展潛力的低電壓發光材料，可適用於發光二極體[50]，但是其發光中心和機制一直是受到爭論的話題，根據文獻，有關氧化鋅發光模式曾有很多類型被提出，包括：氧空孔，間隙中的氧離子，鋅離子缺陷或間隙中鋅離子等[51,52]，圖 2-9 為氧化鋅缺陷能帶結構圖。

2-7.2 氧化鋅的發光機制

近年來氧化鋅在藍紫外光和可見光區的發光性質都有更深一層的討論，也被廣泛應用在平板顯示器、光電元件和紫外光雷射上。不論是零維、一維、二維或三維型態的氧化鋅，到目前為止，主要有以下幾種發光機制被發表，分別為 UV emission(3.3 eV)，green emission(2.2 eV)，orange emission(1.9 eV)，near IR emission(1.6 eV)，而除了

UV emission 為導帶和價帶間的本質激發(intrinsic emission)外，其他種類的發光機制，都和電子在雜質能細間躍遷有關。由文獻中，我們也可得知氧化鋅粒子尺寸也會影響可見光區放射的特性，當粒子尺寸增加時，可見光區的放射強度會減少，而激子的放射強度紫外光區會增加。以下就兩種 ZnO 常見的發光性質作簡單的介紹：

1. UV emission :

其原理則利用施予一外加能量，將電子由價帶激發到導帶，而不穩定的激發態電子再由導帶掉回價帶時，則會以光的形式放出能量。另一種 UV emission 為 exciton emission，激子(exciton)是指被束縛在一起的電子-電洞對，因為氧化鋅具有很大的激子束縛能(60 meV)，所以在室溫下時，激子不會被分離，因此可以穩定的存在氧化鋅的激子能階位於導帶下面，因此激發態的電子由導帶掉回價帶時，會先落在激子能階再躍遷到價帶，如圖 2-10。除了 excitation 會影響激發光的強度外，材料的結晶性質及內部應力均會影響其強度。

2. Green emission :

對於 Green emission 的機制有各種說法，可能的機制包括：(1) 氧空缺、(2) 氧佔據格隙原子、(3) 鋅空缺、(4) 鋅佔據格隙原子等，但可以確定的是和其結構缺陷有關，其中沒有電子存在的氧缺陷是最有可能形成綠光的再結合中心的理論。

而最早是 1996 年由 Vanheusden [53] 所提出綠光的成因與氧缺陷有關，他以單一氧化態的氧缺陷 V_o^\bullet (singly ionized oxygen defect) 來解釋， V_o^\bullet 為單一氧化態的氧空缺捕獲一個電子，形成單一負電荷的氧缺陷，若當氧化鋅被一特定光源激發後，在價帶上產生的電洞會被此缺陷 V_o^\bullet 所擄獲而形成 $V_o^{\bullet\bullet}$ ，此電洞再與電子

(shallowly trapped electron)於此進行再結合(recombination)，則會發出波長 510 nm~525 nm 的綠光，如圖 2-11 所示。在氧化鋅晶體中除了氧空缺是屬於本質雜質，另外一個共存於晶體中的雜質來源為鋅的格隙原子。Vanheusden 也以能帶彎曲之間的作用來解釋這個現象。但是正如一開始所提及的，學者們對於 Green emission 發光機制的解釋都不盡相同，因此 Green emission 的發光機制還需更進一步的探討和證實。

2-7.3 氧化鋅的熱氧化製備法介紹

1999 年，Cho 等人藉由熱氧化方法於 300 °C 到 1000 °C 的純氧環境下將鋅金屬薄膜氧化成多晶氧化鋅薄膜[54]，從室溫 PL 光譜可以觀察到紫外光波段的光，約在 390 nm 處有一個強而尖銳的光譜，此道光譜是由於氧化鋅的激子(excitons)再結合所發出的光所造成，稱為 near band-edge emission。使用此種製程所得到的氧化鋅薄膜是沒有缺陷(defect-free)的。且熱氧化溫度越高，near band-edge emission 的波長位置會從 383 nm (400 °C)紅移至 390 nm (1000 °C)

2003 年，Tae Won Kim 等人在高純度的氧氣環境下以 380 °C 的相對低溫將沉積在藍寶石(sapphire)基板(001)上的鋅金屬完全氧化成約 30 nm 大小的氧化鋅奈米顆粒[55]，其結論為在基板上所生成的鋅金屬為六角平板狀顆粒，只要通入足夠的氧氣，氧原子就可以在相對低的溫度下有效的擴散進入相當薄的鋅金屬薄層，將內部的鋅原子完全氧化。

氧化鋅薄膜的發光質性也和結晶性有關，使用不同的基板會影響氧化鋅薄膜的結晶性，2002 年 Urbietta 等人的研究顯示[56]，要提升氧化鋅的結晶性，降低其缺陷來增強紫外光波段的發光強度，使用

(100)矽基板，會比(111)要來得好。因此在 2007 年就由 Dhananjay 等人所提出來，將濺鍍於 Si(100)上的鋅金屬薄膜以 300 °C 到 500 °C 的溫度下，通入氧氣進行熱氧化處理，形成具有優異電性的異質結構 (heterojunction) 材料。

2-7.4 氧化鋅的應用

奈米材料是近年來不管在基礎學科或高科技產業中相當熱門的個課題，就奈米材料領域而言，它包括零維奈米顆粒材料、一維奈米材料(奈米管、奈米線、奈米棒、奈米帶、奈米纜)、二維奈米薄膜、奈米多層膜以及由奈米顆粒和奈米纖維構成的三維奈米體材料。由於材料在奈米尺度下，其物理及化學性質出現許多塊材所觀察不到的特性，如奈米量子效應、量子侷限效應(quantum confinement)、奈米粒子表面效應...等。奈米氧化鋅在各維度都有良好的應用,例如氧化鋅在電流-電壓關係具有優異的非歐姆特性，使其具有優良的突波吸收能力,可作為良好的變阻器材料[57~59]和避雷裝置。氧化鋅在一特定波長照射下，會產生氧化分解能力及親水性效果，這兩種效用可以使物體本身具有殺菌、除臭、防污及去除大氣中有害物質的功能，和二氧化鈦同為光觸媒的材料[60]。氧化鋅隨著摻雜不同的雜質原子可分為 n 型半導體和 p 型半導體，目前氧化鋅 n 型半導體雜質元子以 III 族的鋁、鎵、銦[61,62]及 VII 族的氯、碘為主，由於這些雜質原子的摻雜，可提高氧化鋅載子濃度，並可應用在雷射二極體上，而 p 型氧化鋅半導體主要則是摻雜 N，除此之外，若是將添加物加入氧化鋅使具有半導體性，則當吸收氫或碳化氫等電子供應性分子時，導電性就會增加，反之，若是吸附有氧等電子親和力高的分子時，導電性就會降低，應用此特性可將氧化鋅做成氣體感測器[63~65]。而在抗紫外線及紅外

線吸收方面，氧化鋅也有很好的應用，太陽光中能穿透大氣層輻射到地面的紫外線佔總能量的 6%，而這些紫外光可能會加速人體皮膚的老化並且產生癌症，所以目前有許多公司都致力於研發具有抗 UV 的產品，目前有許多金屬氧化物粉末對紫外線的遮蔽能力都有很好的效果，而當中又以氧化鋅最佳，因為它最能遮蔽大部分範圍的紫外線。奈米氧化鋅也具有高比表面積、高活性、特殊的物理性質、所以它對外界環境(如溫度、光、濕氣等)的改變非常敏感，當外界環境改變時會迅速引起其表面或表面離子價態各電子運輸的變化，即引起其電阻的明顯變化，因為具有這些特性，使得奈米氧化鋅在感測器方面具有很大的發展和潛力，可用來偵測毒性氣體以及燃燒爆炸性氣體，若將製成氧化鋅介電薄膜，則可廣泛應用在太陽能電池[66,67]、冷氣機、手機和半導體機器之壓力感測器。而氧化鋅也可以提高橡膠和塑膠的耐熱性、耐候性、耐磨性和抗菌性等，使普通的塑料具有像陶瓷一樣的鋼性和耐熱性，同時保有塑料的韌性、耐衝擊和易加工性。

2-8 光激發光

光激發螢光，牽涉到一個由電磁(Electro-Magnetic) 輻射激發的系統，在分類上是屬於光學發光的技術。當入射光(電磁輻射)照射在試片上時，導致電子被升高至激發態，描繪如圖 2-12，典型的能帶躍遷過程。自從雷射可用來提供「足夠的功率激發適當的訊號」後[68]，入射光典型地來自於雷射光源(能量 $h\omega_{\text{laser}}$)。當激態電子返回初始態時，它會產生一個光子(能量 $h\omega_{\text{PL}}$)，也可能產生許多的聲子(能量 $h\omega_{\text{phonon}}$)。由能量守恆，可將其表示為方程式(1)：

$$h\omega_{\text{laser}} = h\omega_{\text{PL}} + h\omega_{\text{phonon}} \quad (1)$$

我們在此專注於討論連續波(Continue-Wave)的光激發螢光，發光可以當做是穩態的現象，試片受到激發源影響而連續地發出光來[69]。在前述的過程，首先是入射光的吸收，如圖 2-13，這和激發光子的波長(能量)有關，故材料的吸收和激發光源的波長有關。下列方程式(2)呈現出直接能隙半導體的吸收係數(α)：

$$\alpha = A (h\omega - E_{\text{gap}})^P = A (hc/\lambda - E_{\text{gap}})^P \quad (2)$$

在式中的A和P是用來判斷特定材料的常數， $h\omega$ 指的是雷射光的光子能量，而 E_{gap} 則是結構的能隙。材料的吸收也可由方程式(3)做計算，它可應用在直接和間接能隙的半導體材料(對直接能隙的半導體而言，方程式(2)和(3)是相等的)。

$$\alpha = C \sum n_i n_f P_{if} \quad (3)$$

這邊的C是常數， n_i 和 n_f 是初始態和最終態的密度，而 P_{if} 則是從初始態轉變到最終態的機率[68]。一旦吸收了入射光之後將電子激發到更高的能階，電子將會釋放到較低的能階。在釋放中帶有不同的過程，可被分類為輻射過程(如光激發螢光)，或非輻射過程(如聲子放射，缺陷捕捉、或歐傑效應)[70]。方程式(4)描述吸收入射光後受激電子在復合輻射上的放射速度：

$$R = n_i n_f P \quad (4)$$

方程式中， n_i 和 n_f 已被定義，而 P 指的是由高能態 1 電子/立方公分轉變成低能態 1 電洞/立方公分的機率[68]。

一般而言，在發光產生之前，較高能量(較短波長) 激發的光子導致較多的聲子射出。同樣地，較低的激發能量傾向導致較少的聲子射出。如果激發的能量小於基態和第一激發態之間的能量差時，將沒有光被吸收，也就沒有光激發螢光。前述的電子圖無法充分地解釋半導體結構中許多光激發螢光的特性。較好的解釋是將吸收光想成價帶至導帶間的轉變。放射必需是電子從導帶的最小值移動到價帶的最大值[69]。對於直接能隙和間接能隙材料的光吸收情況如圖 2-14(a)、(b)所示。導帶和價帶相關聯的自由載子，分別是電子和電洞。事實上，光激發螢光可以想成是半導體中導帶的電子和價帶的電洞進行輻射復合所致[69]。當激發的能量小於能隙的能量時，光吸收情況將不會發生。圖 2-15 是典型半導體中導帶和價帶的電子能態密度[71]。在曲線(b)中，一個價帶中的電子吸收一個光子後被激發到導帶中。激發的光子可能經由聲子放射，部分釋放能量至導帶中較低能態。之後，如曲線(a)，導帶中的電子釋放回價帶後，放出一個光子。光激發螢光光譜可以包含介於 $E_{g,r}$ 和 $E_{g,o}$ 間的光子能量，這是由於每一個發出的光子必須來自佔滿電子能態層與導帶最低層之間。然而光吸收情況，由於能量可以大於 $E_{g,o}$ 。因此，由於電子和電洞在導帶和價帶分佈的關係，我們預期用比能隙 E_g 更低波長的光激發可看見發光。

光激發螢光可用來觀察較塊狀半導體複雜成份結構的試片。它可用來研究試片成長的好壞，及證實成長的成份。這是因為藉由光激發螢光量測變化可知雜質與結構上不同的能量差異，如圖 2-16 所示。

舉例而言，一個較複雜結構如砷化鎵/砷化鋁鎵單量子井，如圖

2-17 所示。光學的轉換必須遵守方程式(5)。

$$\Delta n = 0 \quad (5)$$

因此，電子和電洞需要有著相同的量子態(如 $n = 1$)，轉換才會發生。此外，對砷化鎵量子井而言，假如電洞能態衰退，電子將可和相同量子態的重電洞或輕電洞產生復合。

一些可能的發光轉換，包含由缺陷所造成的，如圖 2-18 所示[69]。當電子和電洞被束縛在一起時，可以將他們想成是激子。假如這些是自由載子，之後激子可以穿過材料遷移而被稱為自由激子。如果這些載子被庫倫力束縛成為缺陷，則這些激子稱為束縛激子。激子，是電中性的，無法幫助導電性，但對於激發機制與輻射復合而言可幫助發光[68,69]。當一個激子放射性地崩潰，光激發螢光就發生了，如方程式(6)(對直接能隙而言)與(7)(對間接能隙而言) 所示：

$$h\omega_{PL} = E_{gap} - E_{ex} \quad (6)$$

$$h\omega_{PL} = E_{gap} - E_{ex} \pm h\omega_{phonon} \quad (7)$$

在此， E_{gap} 指的是能隙大小； E_{ex} 是激子的束縛能；而 $h\omega$ 則是聲子的能量。事實上，一個足夠的光激發螢光圖需要上述的所有解釋。

Herman, Bimberg 與 Christen 作一個簡潔的總結：

在半導體中，激發個別或成對電荷載子進行輻射復合導致發光

這些情況可能是(1) 自由電子或電洞分別佔據導帶和價帶的能階。(2) 電子或電洞束縛成離子化雜質。與(3)激子(藉庫倫力影響的電子電洞對)可能在整個半導體晶格中移動(自由激子)或藉與一個晶格中活化的點缺陷互相影響變成局部化或發生在半導體介面(束縛激子) [72]。

光激發螢光量測可快速的量測材料之能隙結構與載子躍遷行為，而對於奈米材料可以得到其材料整體電子在能階間躍遷的光學能值、載子之能量鬆馳機制、載子生命期...等重要資訊高效能之光激螢光量測系統的開發對奈米材料的發展，特別式光電應用上，有關鍵性

的影響，而將超快脈衝雷射、連續式可調波長雷射、精準的溫控系統、快速且精準的光子偵測器或是精密的光學系統等技術應用至光激發螢光量測，則將是光激發螢光量測技術的發展趨勢。



2-9 參考文獻

1. Pedersen, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1988, 27, 1021.
2. Lehn, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998.
3. Cram, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 1009.
4. Aakeroy, C. B.; Beatty, A. M.; Lorimer, K. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3869.
5. Hagrman, P. J.; Hagrman, D.; Zubieta, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2638.
6. Blake, A. J.; Champness, N. R.; Hubberstey, P. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 138, 117.
7. Hasenknopf, B.; Lehn, J. M.; Bournediene, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10956.
8. Hasenknopf, B.; Lehn, J. M.; Bournediene, N.; Leize, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3.
9. Fujita, M. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 53.
10. Fujita, M. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 417.
11. Fujita, M.; Ogura, K. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 249.
12. Stang, P. J.; Olenyuk, B. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 502.
13. Stang, P. J.; Olenyuk, B.; Lieniger, S. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853.
14. Hideo, N.; Zoi, L. *Nature* **2000**, 404, 625.
15. Ilhan, F.; Gray, M.; Rotello, V. M. *Macromolecules* **2001**, 34, 2597.
16. Douglas, P.; Fraser, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1155.
17. Beatty, A. M. *CrystEngComm* **2001**, 51, 1.
18. Han, S.; Manson, J. L.; Kim, J.; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4182.
19. Lloret, F.; Munno, G. D.; Julve, M.; Ruiz, R.; Caneschi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 135.
20. Heintz, R. A.; Zhao, H.; Ouyang, X.; Cowen, J.; Dunbar, K. R. *Inorg.*

- Chem.* **1999**, 38, 144.
21. Michaut, C.; Ouahab, L.; Kahn, O.; Bousseksou, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3610.
 22. Evans, O. R.; Xiong, R. G.; Wang, G. K.; Lin, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 536.
 23. Lin, W.; Evans, O. R.; Xiong, R. G. Wang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13272.
 24. Yaghi, O. M.; Li, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 295.
 25. Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546.
 26. Robinson, F.; Zaworotko, M. J. *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2413.
 27. Pierre, T.; Weiss, R. G. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3133.
 28. Narendra, M. D.; Zukoski, C. F. *Phys. Rev. E* **2003**, 67, 061501.
 29. Wang, R.; Geiger, C.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2399.
 30. Morawetz, H.; Rubin, I. D. *J. Polym. Sci.* **1962**, 57, 669.
 31. Li, T.; Okada, S.; Umezawa, H.; Kasai, H.; Nakanishi, H.; Talwar, S. S.; Kimura, T.; Matsuda, H. *Polym. Bullet.* **2006**, 57, 737.
 32. Swallow, A. J. *Radiation Chemistry of organic compounds*, Pergamon Press, **1960**.
 33. Szekely, J.; Evans, J. W.; Hong, Y. S. *Gas-Solid Reactions*, Academic Press, New York, **1976**.
 34. Brus, L. *Quantum Electron* **1986**, 22, 1909.
 35. Dhas, N. A.; Zaban, A.; Gedanken, A. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 806.
 36. Hu, J. Q.; Bando, Y.; Zhan, J. H.; Golberg, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4606.
 37. Kitai, A. H. *Solid State Luminescence*, Chapman & Hall, London, U. K., **1993**.
 38. Sharma, R. C.; Chang, Y. A. *J. Cryst. Growth* **1988**, 88, 193.

39. Kanemoto, M.; Hosokawa, H.; Wada, Y.; Murakoshi, K.; Yanagida, S.; Sakata, T.; Mori, H.; Ishikawa, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 2401.
40. Okuyama, K.; Lenggoro, I. W.; Tagami, N. *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 1229.
41. Chen, W.; Wang, Z.; Lin, Z.; Lin, J. *Solid State Commun.* **1997**, *101*, 371.
42. Yanagida, S.; Yoshiya, M.; Shiragami, T.; Pac, C.; Mori, H.; Fujita, H. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3104.
43. Neelesh, K.; Nikesh, V. V.; Anjali, K. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 6260.
44. Tsuji, I.; Kudo, A. *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, *156*, 249.
45. Kudo, A.; Sekizawa, T. *Chem. Commun.* **2000**, 1371.
46. Huang, F.; Banfield, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4523.
47. Zhao, Y. W.; Zhang, Y.; Zhu, H.; Hadjipanayis, G. C.; Xiao, J. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6874.
48. Lu, H. Y.; Chu, S. Y.; Tan, S. S. *J. Cryst. Growth* **2004**, *269*, 385.
49. Sekiguchi, T.; Ohashi, N.; Terada, Y. *Jpn. J. Phys.* **1997**, *36*, 289.
50. Wonga, E. M.; Searson, P. C. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2939.
51. Kimura, K.; Satoh, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 17558.
52. Xu, J.; Pan, Q.; Shun, Y.; Tian, Z. *Sensors and Actuators B* **2000**, *66*, 277.
53. Vanheusden, K.; Warren, W. L.; Seager, C. H.; Tallant, D. R.; Voigt, J. A.; Gnade, B. E. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 7983.
54. Cho, S.; Ma, J.; Kim, Y.; Sun, Y.; Wong, G. K. L.; Ketterson, J. B. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 2761.
55. Kim, T. W.; Kawazoe, T.; Yamazaki, S.; Lim, J.; Yatsui, T.; Ohtsu, M. *Solid State Communications* **2003**, *127*, 21.
56. Urbietta, A.; Fernandez, P.; Hardalov, C.; Piqueras, J.; Sekiguchi, T. *Mater. Sci. and Eng. B* **2002**, *91*, 345.

57. Milosevic, O.; Uskokovic, D. *Mater. Sci. and Eng.* **1993**, *A128*, 249.
58. Milosevic, O.; Uskokovic, D.; Karanovic, L. J.; Canovic, M. T.; Trontelj, M. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 5211.
59. Milosevic, O.; Jordovic, B.; Uskokovic, D. *J. Mater. Lett.* **1994**, *19*, 165.
60. Kyeong, Y. J.; Yun, C. K.; Seung, B. P. *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 1848.
61. Major, S.; Banerjee, A.; Chopra, K. L. *Thin Solid Films* **1983**, *108*, 333.
62. Tang, W.; Cameron, D. C. *Thin Solid Films* **1994**, *238*, 83.
63. Lin, F. C.; Takao, Y.; Shimizu, Y.; Egashira, M. *Sens. Actuators B* **1995**, *B24*, 843.
64. Zhang, D. H. *Mater. Chem. Phys.* **1996**, *45*, 248.
65. Weissenrieder, K. S.; Muller, J. *Thin Solid Films* **1997**, *300*, 30.
66. Chopra, K. L.; Das, S. R. *Thin Film Solar Cells*, Plenum, New York, **1983**.
67. Rensmo, H.; Keis, K.; Lindstrom, H.; Sodergren, S.; Solbrand, A.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2598.
68. Perkowitz, S. *Optical Characterization of Semiconductors*, Academic Press, New York, **1993**.
69. Goldberg *Luminescence of Inorganic Solids*, Academic Press, New York, **1966**.
70. Bastard, G. *Wave Mechanics applied to Semiconductor Heterostructures*, Halsted Press, New York, **1988**.
71. Wagner, *J. Phys. Rev. B* **1984**, *4*, 2002.
72. Herman; Bimberg; Christen *J. Appl. Phys. R* **1991**, *70*, 1.

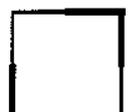
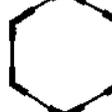
Ditopic Subunit	 60°	 90°	 109.5°	 120°	 180°
 60°					
 90°					
 109.5°					
 120°					
 180°					

圖 2-1 特定的配位基與金屬可置換配位基的夾角[9]

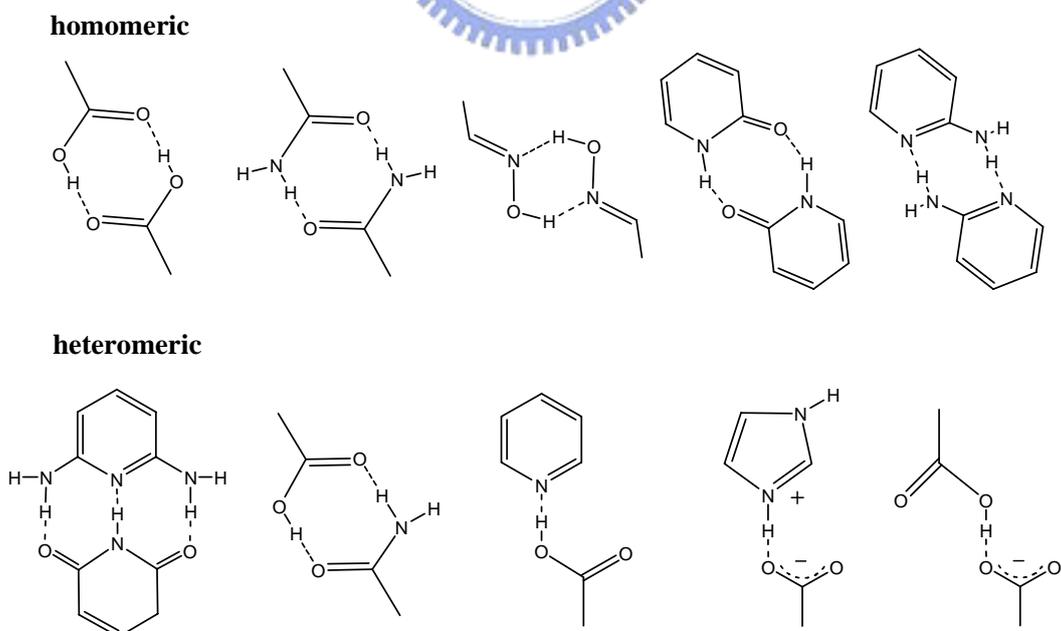


圖 2-2 超分子中可能的分子間氫鍵種類[17]

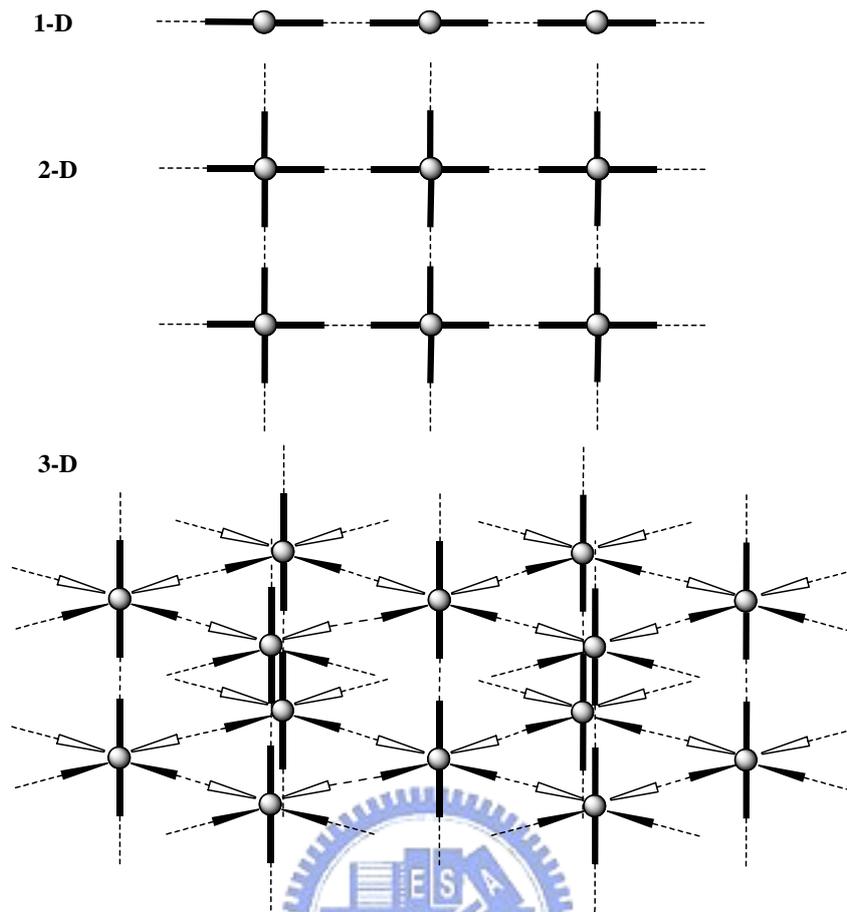


圖 2-3 超分子之間藉由氫鍵自組裝成的幾何結構示意圖

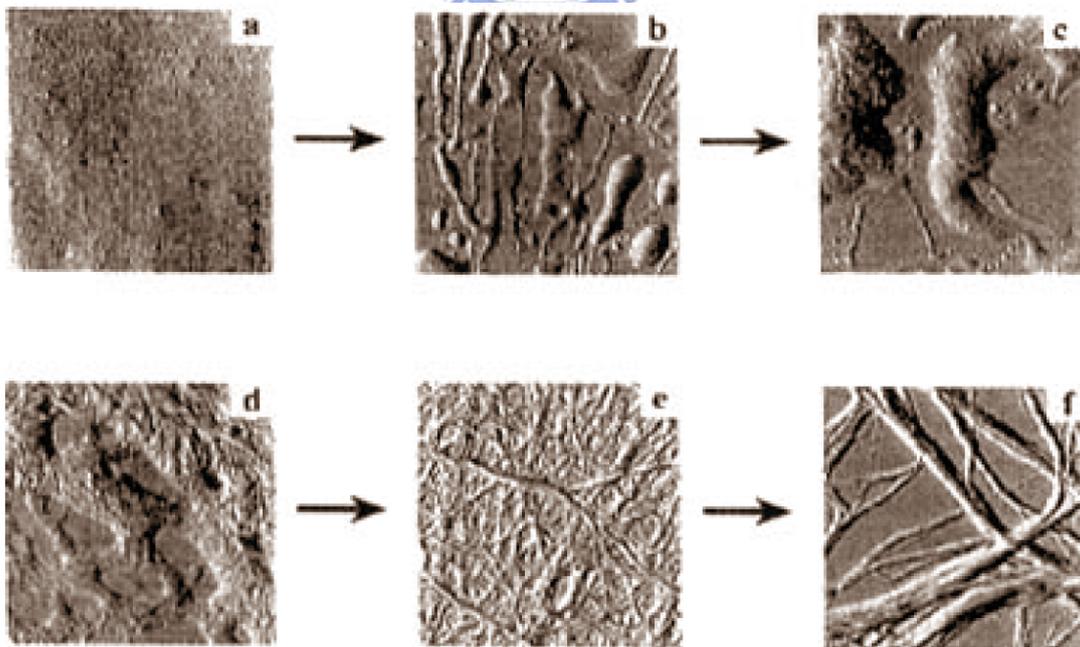


圖 2-4 膠體溶液在冷卻過程中形成凝膠的變化過程之 AFM 影像[29]

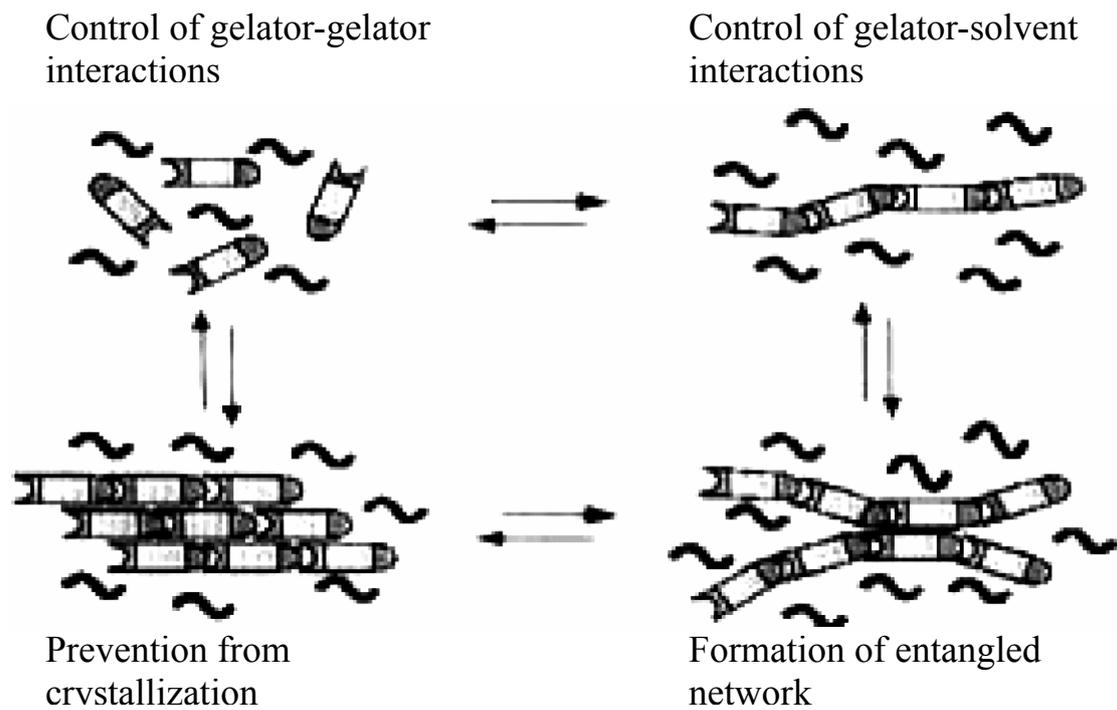


圖 2-5 凝膠形成過程中關鍵步驟[29]

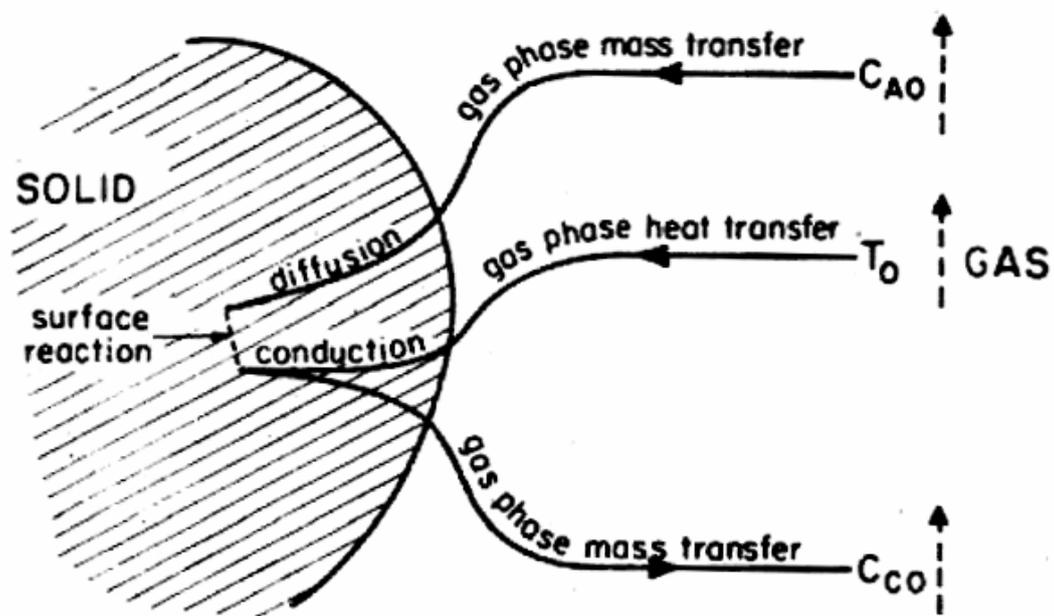


圖 2-6 在單一微小粒子單元中的氣-固反應機制示意圖[33]

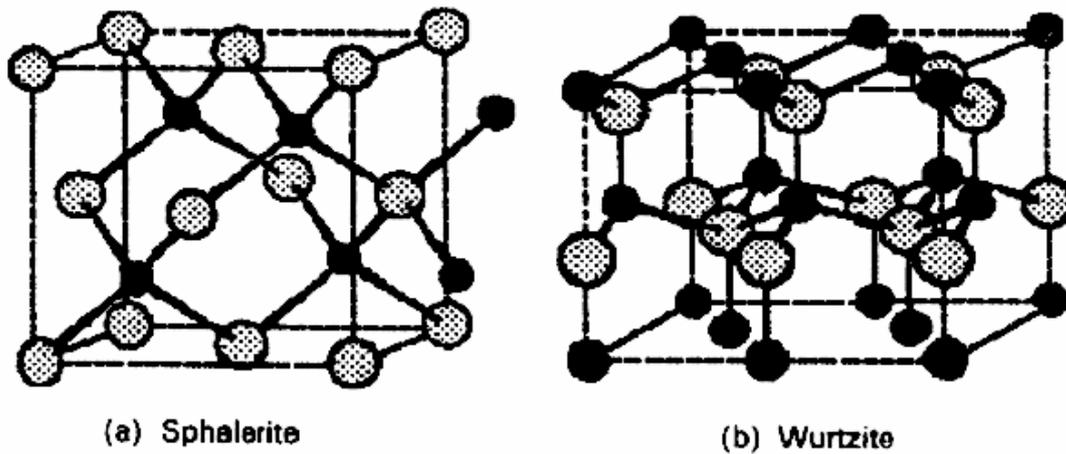


圖 2-7 硫化鋅的兩種晶體結構(a)立方(Sphalerite or Zinc blende)、(b)六方(wurtzite)[37]

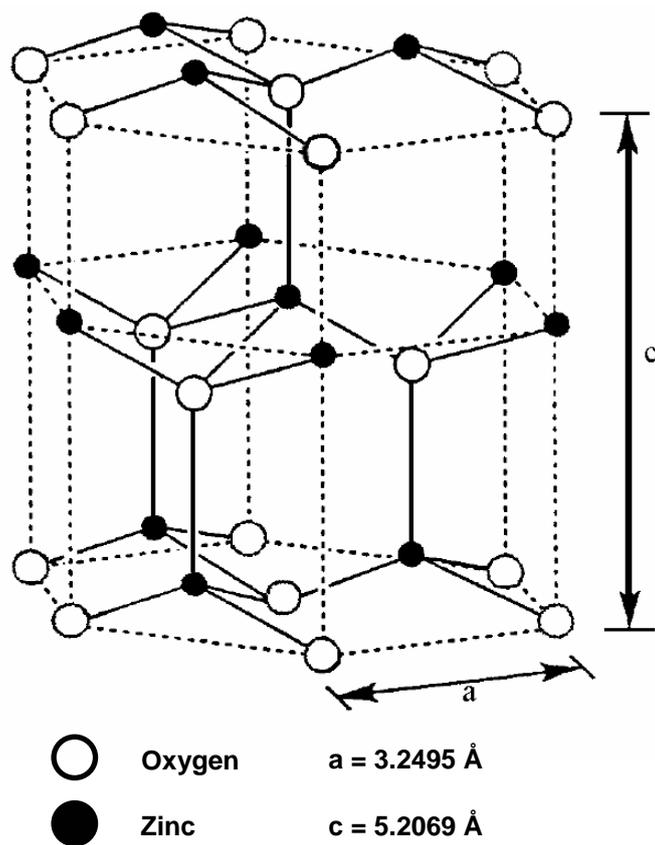


圖 2-8 氧化鋅 wurtzite 結構[48]

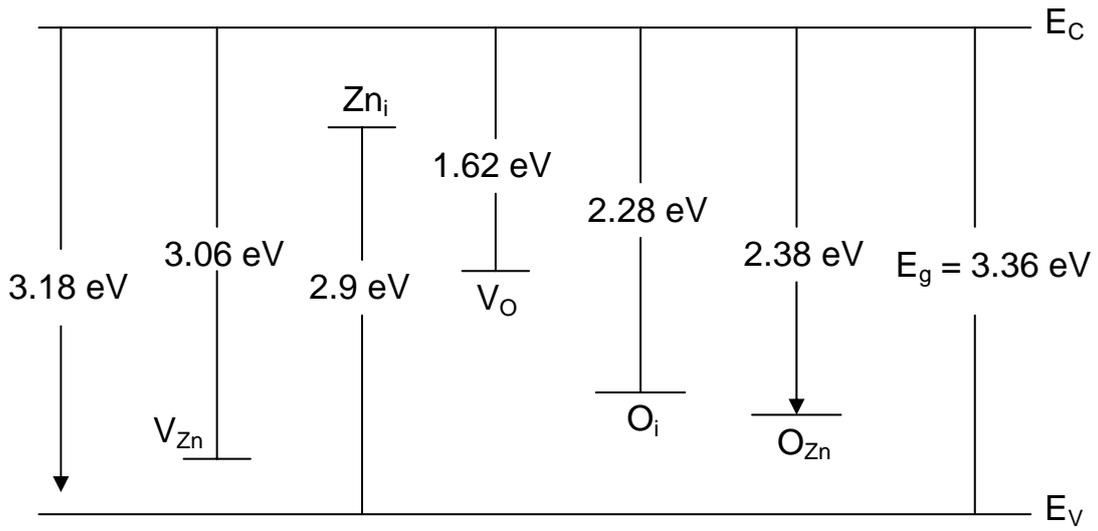


圖 2-9 由 B. Lin 提出之氧化鋅缺陷能帶結構圖[51]

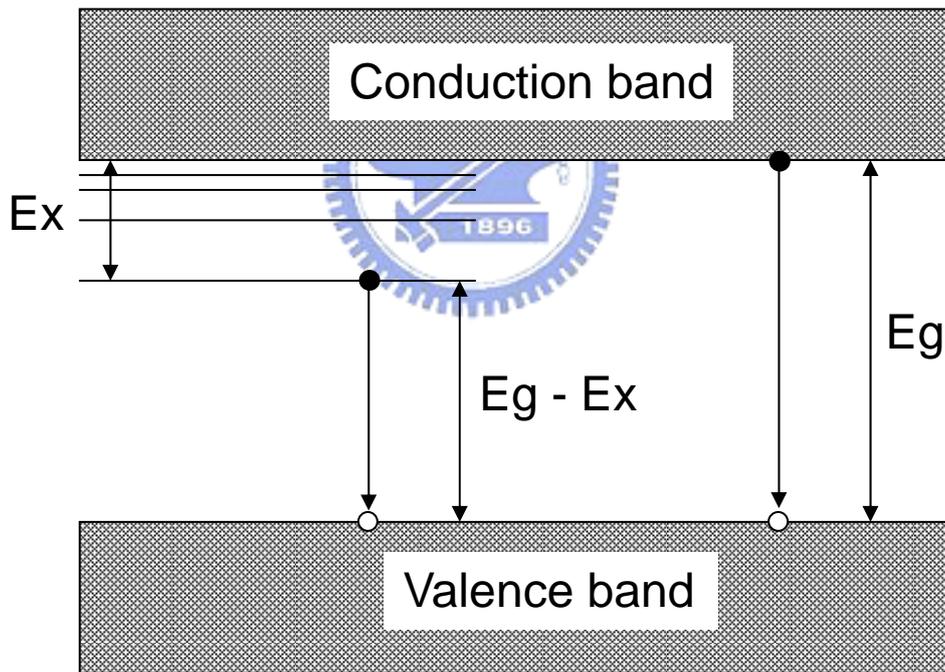


圖 2-10 氧化鋅能帶與激子能階示意圖

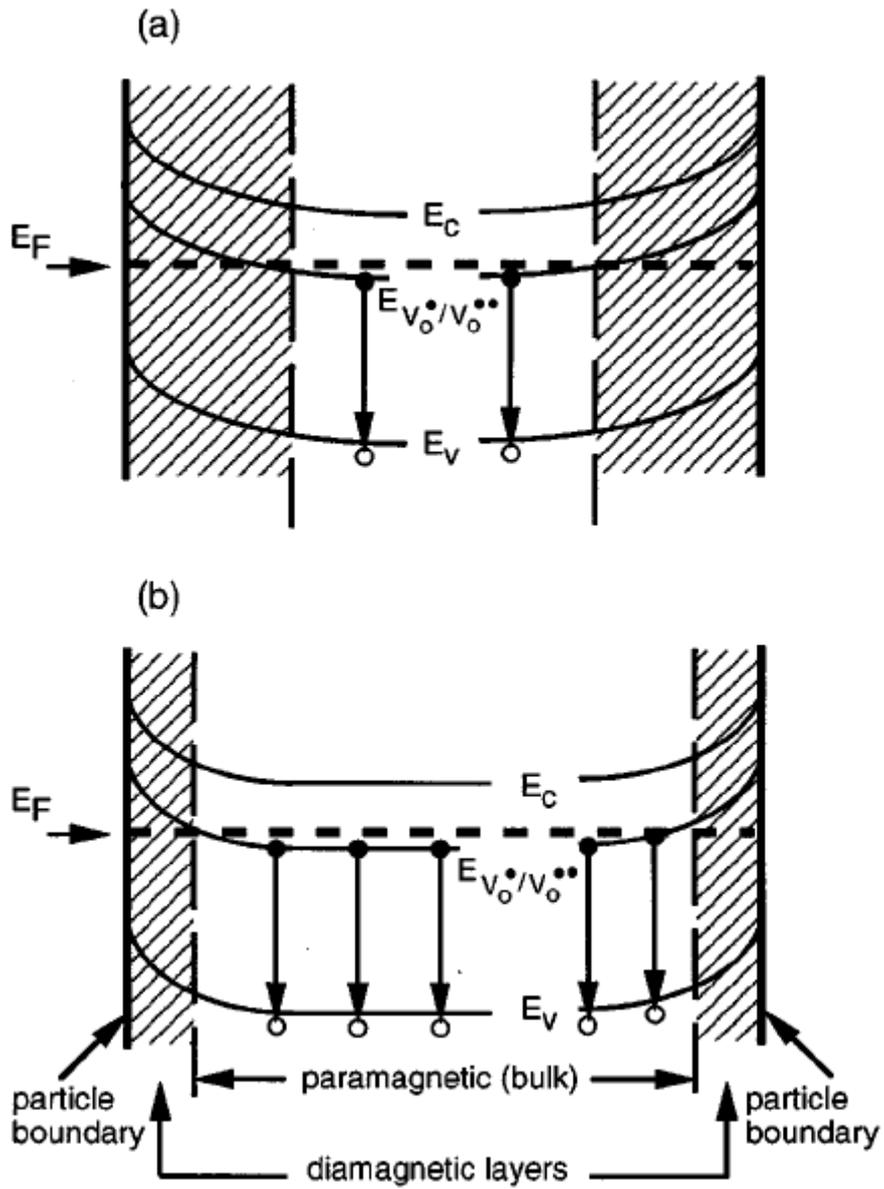


圖 2-11 由 K. Vanheusden 所提出的氧化鋅缺陷能階躍遷示意圖。

(a)低自由載子濃度情形，(b)高自由載子濃度情形[53]

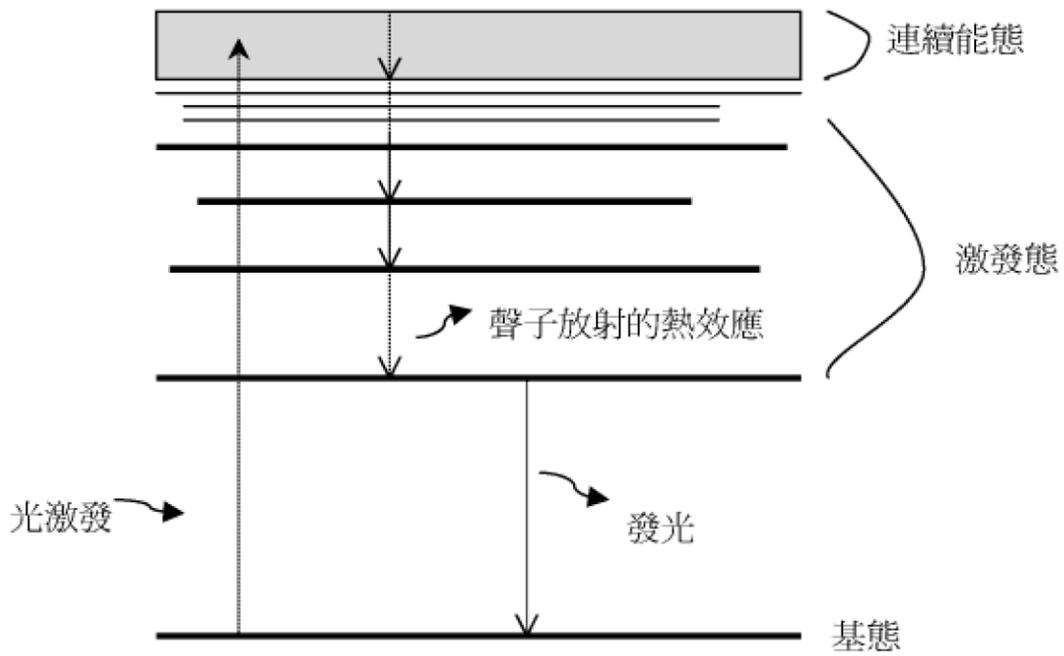


圖 2-12 電子躍遷圖[68]

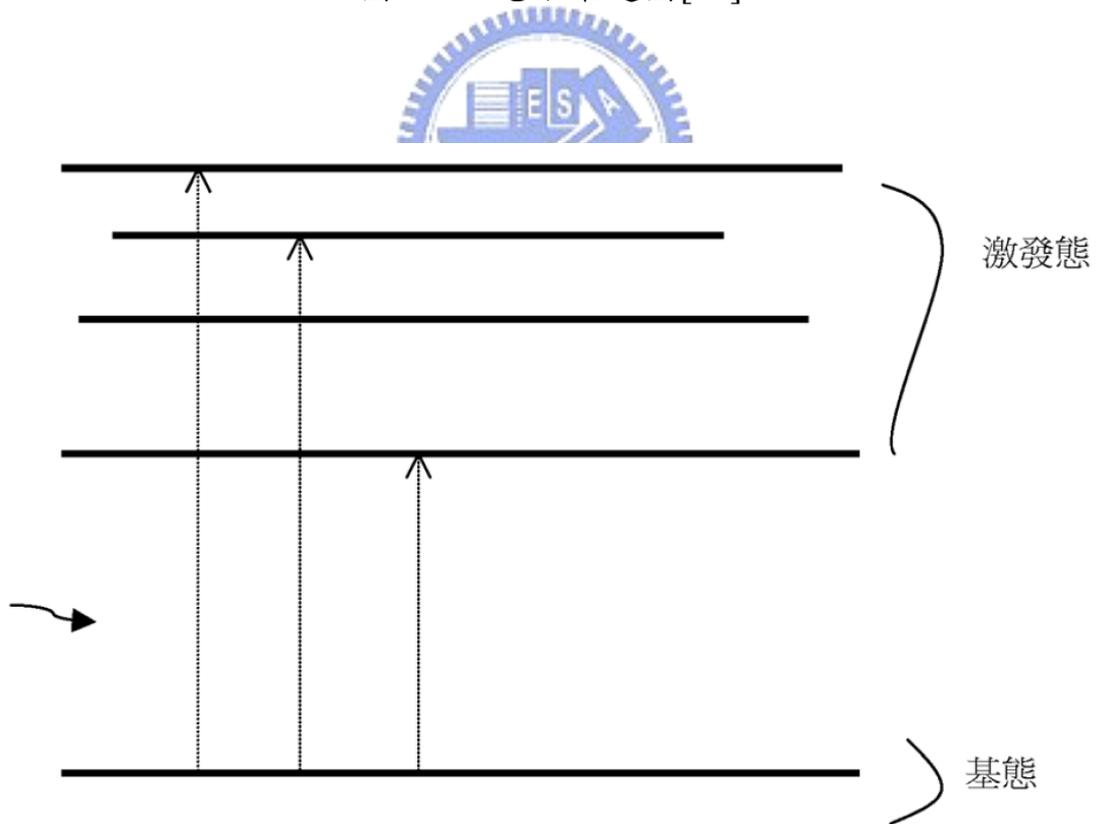
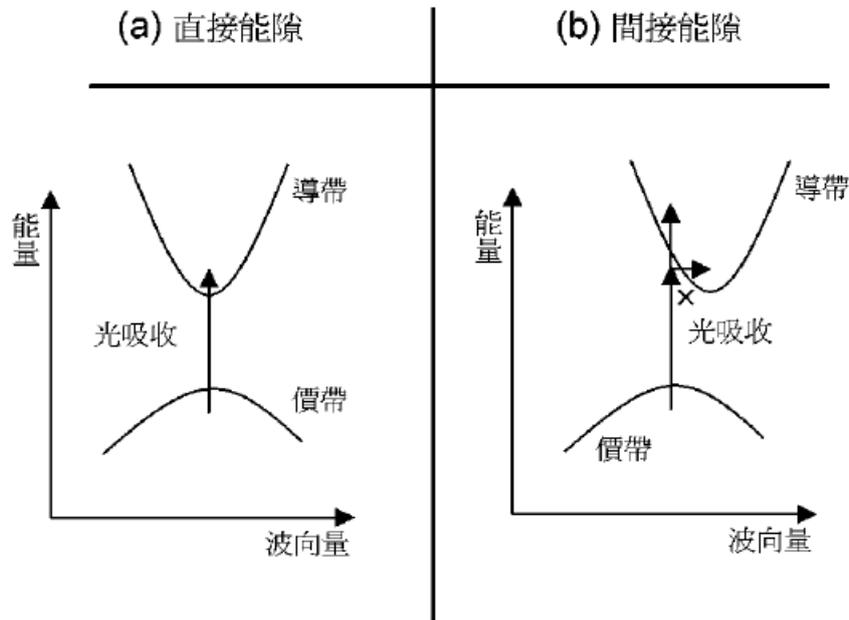


圖 2-13 入射光吸收的可能情況[69]

光吸收過程



光激發螢光

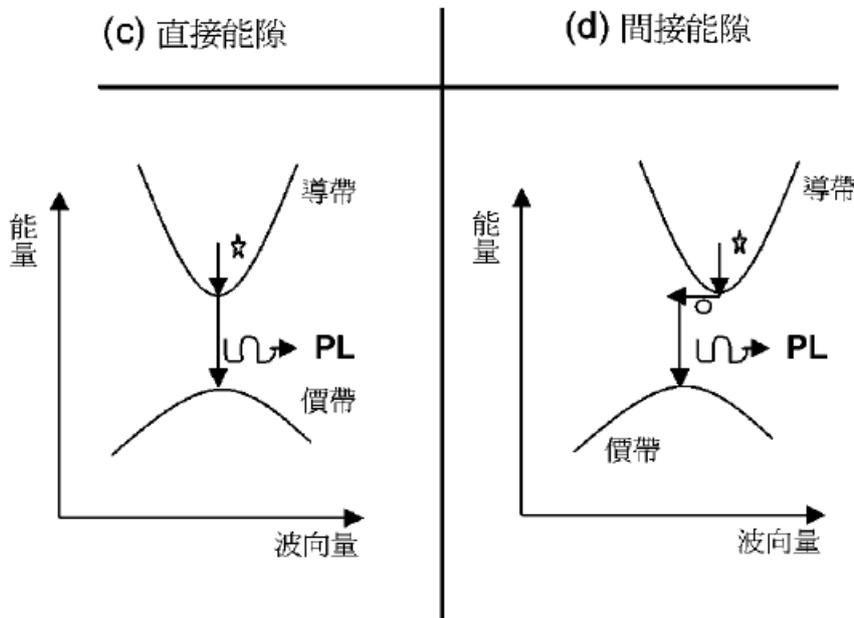


圖 2-14 能帶圖：(a)、(b)光吸收過程與(c)、(d)光激發螢光。圖(b)中指光吸收過程需要光子和聲子。圖(c)和(d)呈現除了光子放射外(PL)，聲子的放射是會發生的，因為和光激發的長度有關，另外，對間接能隙(d)而言，聲子的放射是為了動量守恆。[69]

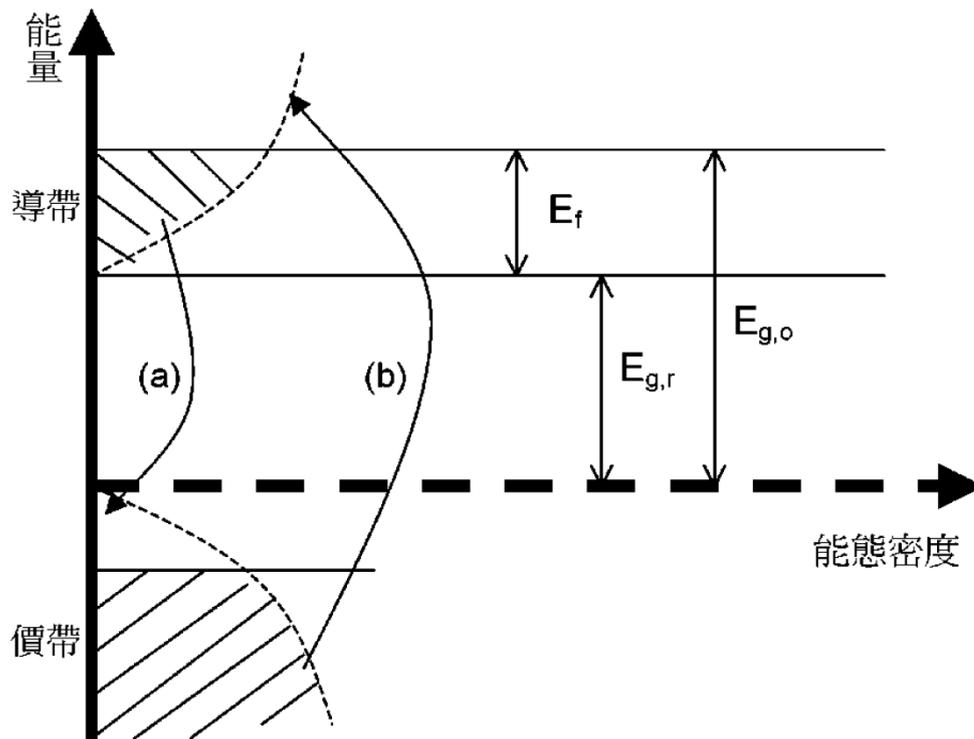


圖 2-15 半導體材料中能量對態密度的關係圖。圖中呈現(a)發光與 (b)吸收的轉變過程[71]

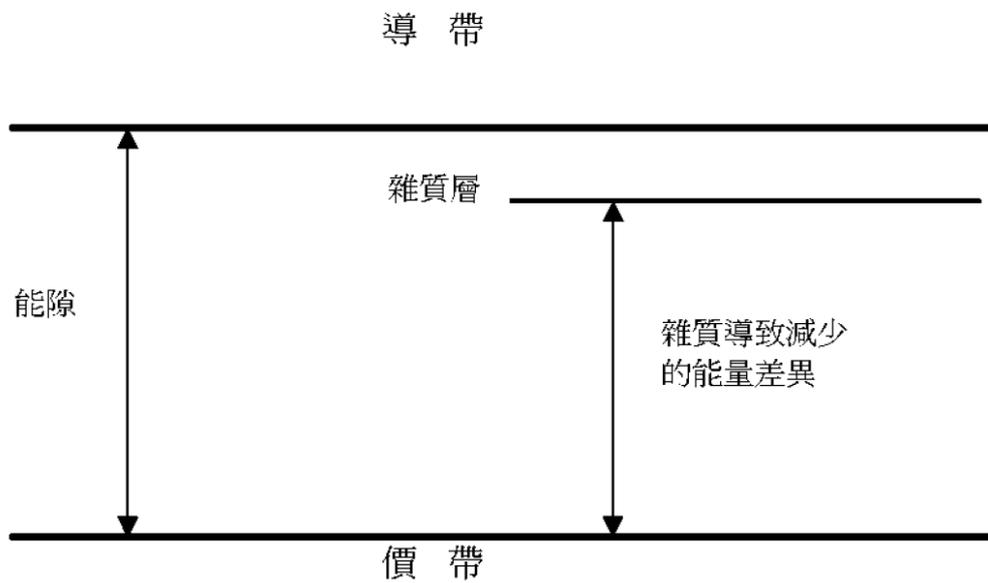


圖 2-16 雜質所造成的能量差異

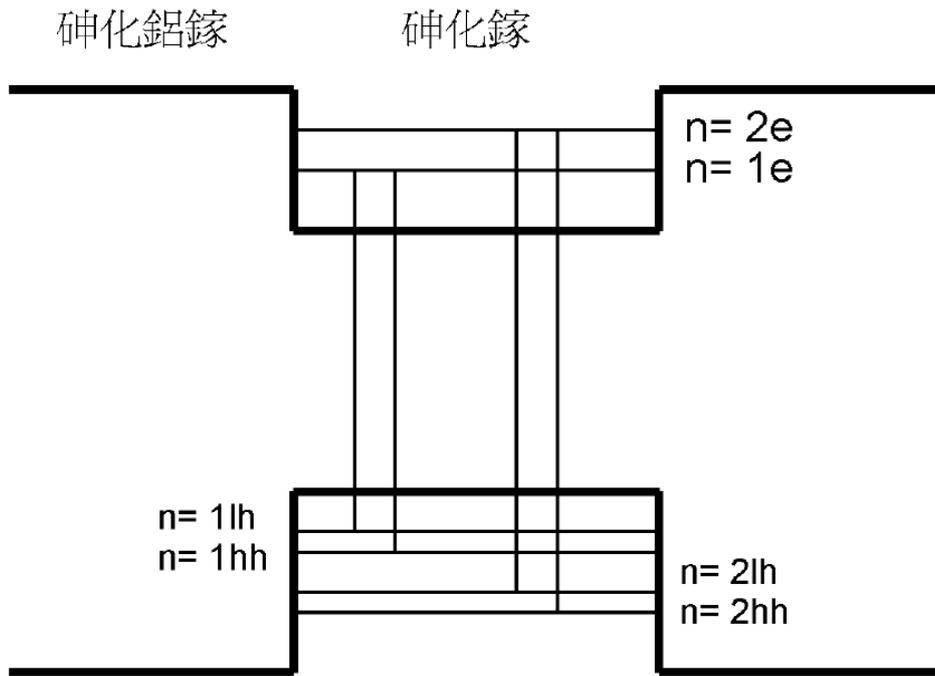


圖 2-17 單量子井可能的能量轉換，包含 $n = 1e - 1h$ ， $n = 1e - hh$ ， $n = 2e - 1h$ ， $n = 2e - hh$

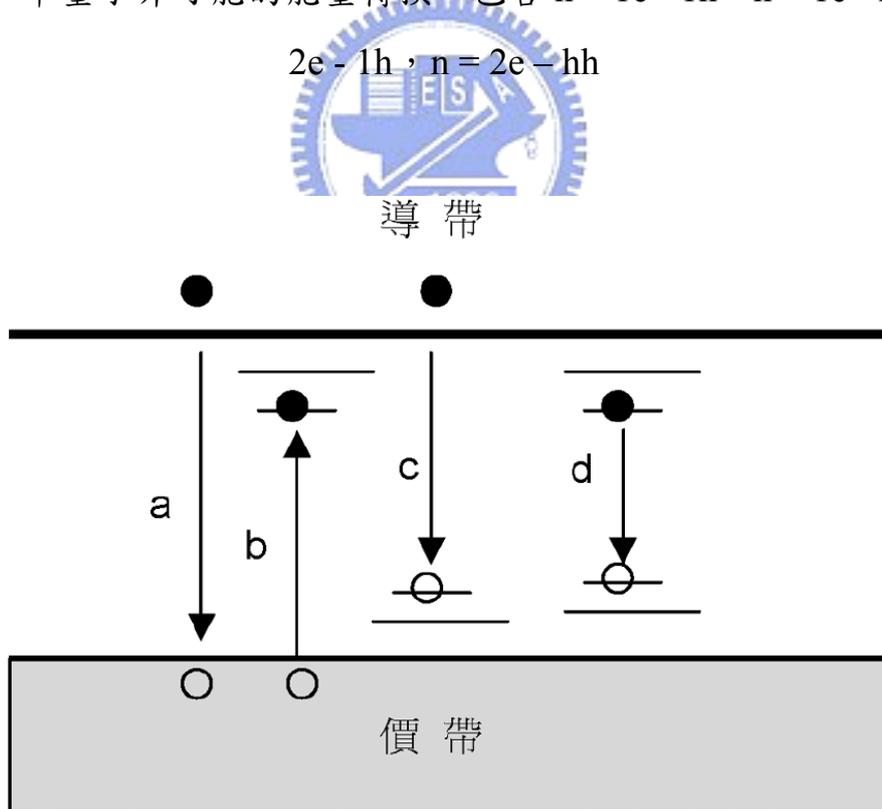


圖 2-18 輻射轉換(a)簡單的電子電洞復合、(b)包含施子的缺陷帶、(c)包含受子的缺陷帶、(d)施子-受子對[69]

第三章 實驗

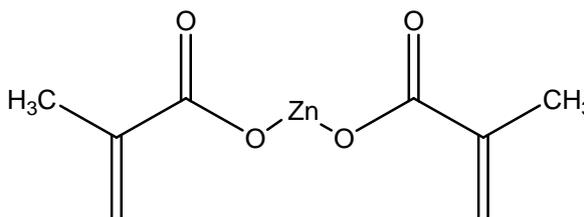
3-1 藥品

1. 甲基丙烯酸鋅 Zinc methacrylate (ZnMA)

來源：Aldrich，99%

規格：MW = 235.55，m.p. = 229~232°C

化學結構：



2. 硫化氫 Hydrogen sulfide

來源：三福氣體，30% in Argon

規格：FW = 34.08，m.p. = -82.30°C，b.p. = -60.28°C

3. 乙醇 Ethanol

來源：TEDIA，99.5%

規格：FW = 46.07，d = 0.789，b.p. = 78.4°C

4. 甲醇 Methanol

來源：TEDIA，99.9%

規格：FW = 32.04，d = 0.791，b.p. = 64.7°C

5. 四氫呋喃 Tetrahydrofuran (THF)

來源：TEDIA，99.8%

規格：FW = 72.11，d = 0.886，b.p. = 65-67°C

6. 異丙醇 Isopropanol (IPA)

來源：TEDIA，99.9%

規格：FW = 60.10，m.p. = -89°C ，b.p. = 82.30°C

7. 丙酮 Acetone

來源：TEDIA，99.9%

規格：FW = 58.09，d = 0.79，m.p. = -94.9°C ，b.p. = 56.30°C



3-2 樣品製備

3-2.1 甲基丙烯酸鋅 Zinc methacrylate (ZnMA) 奈米纖維的製備

將有機金屬鹽 ZnMA 的單體粉末(2 g)加入裝有純度 99.5 % 的乙醇中(190 ml)的燒杯中，約過五分鐘後，可得一稍具廷得耳效應(Tyndall effect)的膠體懸浮液，此時再加入去離子水(10 ml)。靜置十分鐘後，可得到凝膠狀產物，此時單體之纖維化已完成，將此凝膠產物過濾，並以少許乙醇洗滌，最後將濾餅置於 30 °C 的真空烘箱二十四小時，使其乾燥。本實驗另外以甲醇、四氫呋喃、異丙醇、丙酮等不同溶劑，重覆以上步驟，製備奈米纖維。

3-2.2 甲基丙烯酸鋅 Zinc methacrylate (ZnMA) 膠體懸浮液的冷凍乾燥樣品製備

首先準備一套冷凍乾燥系統，包括一個乾燥室、一個真空系統、一個低溫冷凝系統。將 ZnMA 在乙醇中所形成的膠體懸浮液，注入充滿氮氣的乾燥室中，再馬上使用裝液氮的度瓦瓶(Dewar flask)將乾燥室中的膠體懸浮液凍住，使其因水所產生的聚集現象減到最小，此步驟稱之為預凍。接下來，利用真空系統，使樣品中的溶劑直接昇華，而得到尚未纖維化的 ZnMA 膠體顆粒樣品，以進一步供我們研究其纖維化的機制。

3-2.3 含硫化鋅奈米粒子之高分子奈米纖維複合材料的製備

將乾燥後的 ZnMA 單體奈米纖維置於具有強度為 29000 curies 的鈷六十伽馬射線(Co^{60} γ -ray)輻射源的輻射場中，以 6.493k Gy/hr 的劑量，16 小時的反應時間，進行聚合起始反應。再經由後聚合(post polymerization)的技術，將以伽馬射線照射過的 ZnMA 奈米纖維，在

90 °C 的溫度下聚合 110 小時並定時取樣。

最後將聚合後的樣品，在管狀爐中，通入過量的 H_2S 氣體，其裝置設備如圖 3-1。在常溫下，經過 30 分鐘的氣-固硫化反應後，可將樣品中的鋅離子轉化成硫化鋅(ZnS)奈米顆粒。

3-2.4 含氧化鋅奈米粒子之高分子奈米纖維複合材料的製備

將上述聚合後的 $ZnMA$ 高分子奈米纖維，放入 180 °C 的熱風循環烘箱中，將 $ZnMA$ 高分子奈米纖維中的鋅離子直接氧化，經過 20 小時的氣-固氧化反應後，可得到含氧化鋅(ZnO)奈米粒子之高分子奈米纖維複合材料。

3-2.5 同時含硫化鋅與氧化鋅奈米粒子之高分子奈米纖維複合材料的製備

將由 3-2.4 所述步驟，取只經 180 °C 熱風循環烘箱氧化 5 小時的 $ZnMA$ 高分子奈米纖維，因為此時樣品中的鋅離子尚未完全轉化成氧化鋅(ZnO)，故可再置於管狀爐中通入 H_2S 氣體，經由 30 分鐘的常溫氣-固硫化反應進一步將剩下的鋅離子轉化成為硫化鋅(ZnS)，完成硫化鋅/氧化鋅(ZnS/ZnO)混成奈米粒子之高分子奈米纖維複合材料。

3-3 實驗設備

1. 高解析度場發射掃描式電子顯微鏡 (High-Resolution Scanning Electron Microscope, SEM) : Hitachi Co. S-4700I, 國科會新竹貴重儀器中心
2. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometry, FT-IR) : Nicolet Avatar 320 FT-IR Spectrometer
3. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) : JEOL JEM-1200CX II
4. 微分掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) : Du Pont TA Instrument DSC-2010
5. 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA) : Du Pont TA instrument TGA Q50
6. X光粉末繞射儀 (X-Ray Powder Diffractometer, XRPD) : MacScience Co., Japan M18XHF-SPA
7. 小角度X光散射儀 (Small Angle X-Ray Scattering System, SAXS) : Osmic PSAXS-USH-WAXS-002, 國立台灣科技大學化工系貴重儀器中心
8. 螢光光譜儀 (Spectrofluorimeter) : Jobin Yvon-Spex instruments S. A. Inc. Spex Fluorolog-3
9. 三萬居里鈷六十照射熱室 (30000 Ci Cobalt-60 Hot Cell) : 清華大學原子科學技術發展中心

3-4 實驗儀器測試方法

3-4.1 高解析度場發射掃描式電子顯微鏡 (High-Resolution Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡的主要構造主要分為電子槍系統、電磁透鏡組與掃描線圈等。主要是利用電子束經過不同電磁透鏡聚焦、入射掃描試片，同時偵測二次電子，在試片表面上做二度空間的掃描，得到影像。因入射電子的物質波長較可見光波長短，所以可以得到較佳的解析度及較高的放大倍率，也可以清晰地得到具景深的表面形態影像。

近來為了提升 SEM 的解析度與訊號強度，更發展場發射(field emission)電子槍來作為 FE-SEM 的電子源，所謂的場發射即利用高電場使電子穿隧脫離燈絲表面的方法。其產生的電子束，因能量分佈小，易於聚焦，因此照射在試片的區域非常的小，約幾 nm，影像解析度可大幅提高。

本研究採用 Hitachi Co. S-4700I 機型。測定前需將樣品滴在小片矽晶破片上，並加以乾燥，或直接將乾燥之樣品薄片，以碳膠固定在試片座上，然後在真空下以離子蒸鍍機蒸鍍一層厚約~100 Å 的金屬 (Pt/Pd 或 Au/Pd)，使試片具有足夠導電度，最後將試片座送入 SEM 中，以 5 kV 和 15 kV 的操作電壓進行樣品表面的微結構觀察分析。

3-4.2 紅外線光譜儀(Fuorier Transform Infrared, FT-IR)

紅外線光譜儀乃是利用分子伸縮(stretching)或彎曲(bending)振動時所需要的能量和紅外線之能量相近的原理，所以當使用紅外線照射樣品時，會有不同之吸收峰。而紅外線光譜儀除了可用來鑑定分子主要官能基外，也可用來判別分子間有無交互作用力，以作定性之探討。

本研究採用 Nicolet Avatar 320 之機型。樣品製備分成固體法與液

體法。液體法是取 10 毫克之樣品溶於 1 mL 溶劑中，把溶液滴至溴化鉀(KBr)塩片上，再將溶劑烘乾，即可掃描光譜。而固體法乃將固體樣品與 KBr 以 1：9 混合研磨均勻，並用壓片之 cell 製成塩片即可掃描光譜。掃描次數為 32 次，解析度為 1 波數(cm^{-1})，掃描範圍為 400-4000 波數(cm^{-1})，並且在氮氣的環境下操作，以避免吸收空氣中的水氣與二氧化碳。

3-4.3 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, AEM)

穿透式電子顯微鏡和掃描式電子顯微鏡相似，均能以電子形成影像來進行材料微結構的觀察，所不同之處是 TEM 成像是以相當高能量的電子(200~400 keV)穿透過非常薄的試片而投影到偵測器的影像。TEM 整個設備的架構相當複雜，如圖 3-2 所示，主要分為電子槍系統、電磁透鏡系統、試片室、影像偵測及記錄系統等。

穿透式電子顯微鏡的解像能力主要與電子的加速電壓(亦即波長)和像差(aberration)有關。加速電壓愈高，波長愈短，解析度也愈佳，同時電子動能增高，電子對試片的穿透力也增加，能觀察的厚度也相對增加，但加速電壓太高，容易對所觀察的試片造成原子移位(atomic displacement)的損傷，或產生樣品融解，甚至蒸發造成儀器內部缺染的危險。一般的穿透式電子顯微鏡，在 200 keV 下操作，解像能力即可達點影像 2.93 \AA ，線影像 1.4 \AA 。

穿透式電子顯微鏡除了可觀察材料微結構外，還可以對晶體進行電子衍射，以得知其繞射面間距(d-spacing)。而以中間鏡的孔徑選取試片中特定區域而獲得此微小區域($< 1 \mu\text{m}$)之繞射資料的技巧，我們稱之為選區繞射(selected area electron diffraction, SAED)，可得到微小區域顯像與繞射圖形之相互關係。利用 TEM 電子衍射(繞射)的公式

$$Rd = \lambda L$$

λ 為電子波波長、 L 為Camera Length、 R 為相片中穿透電子束到繞射電子束的距離。一般 λ 與 L 為儀器的參數，我們只要量得 R ，經計算即可求得晶面間距(d -spacing)，再經由PDF卡的比對，即可求得各繞射點或環所代表的晶面，可與XRD資料作比較。

因穿透力有限，使用穿透式電子顯微鏡前需將樣品製成相當薄的試片，若為良好分散的液體樣品，則將其直接滴於銅網上，馬上用濾紙將多餘的液滴吸乾，再進行乾燥處理。如果欲得到薄片的樣品是較小的塊狀、薄膜、粉體或是沒有適當的夾具，則必須利用環氧樹脂等物質予以包埋，製成適合切片的塑塊，以超薄切片機(ultramicrotome)進行超薄切片，而得到厚度約70 nm的薄膜，用銅網直接將此薄膜撈取至銅網上，乾燥後即可以JEOL JEM-1200CX II以120 keV的電壓進行TEM分析。



3-4.4 微分掃描熱卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

微分掃描熱卡計是測量樣品與標準品之熱流差異，並以待測樣品之溫度作為函數。當樣品吸熱或放熱時，相對於標準物會有熱焓(ΔH)與轉折變化，此熱焓變化為尖峰，通常尖峰表示結晶(T_c)與(T_m)，而轉折吸熱現象則代表玻璃轉移溫度(T_g)。

本實驗乃使用Du-Pont DSC-2010 機型。首先取 4-6 毫克之樣品放入鋁盤中，再利用壓盤機密封。在氮氣流量為 25 mL/min下，以 20 °C/min的升溫速率，從室溫升至 200 °C，再降回 30 °C，然後進行第二次掃描，以相同之升溫速率從 30 °C升溫至 250 °C，並且紀錄熱焓變化與溫度之關係，以比熱容(Specific heat capacity)轉換曲線的中點作為玻璃轉移溫度(T_g)。

3-4.5 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)

將樣品在線性溫度變化的環境中加熱，會因熱裂解造成斷鏈或發生分子化學重排反應現象，而產生重量的變化，由此可得到質量變化對溫度的曲線，稱為熱重量分析曲線(thermogravimetry analysis curve)，由此可看出原始式樣及任何中間產物的穩定性和組成，以及殘留物的組成。

本實驗以氫氣為帶動氣體(流速為 60 ml/min)，升溫速度為 20 °C/min，由室溫加熱至 800 °C，記錄樣品受熱時的重量變化情形，所使用的機型為 Du Pont TA instrument TGA Q50。

3-4.6 X 光粉末繞射儀 (X-Ray Powder Diffractometer, XRPD)

X 光繞射儀是材料研究中非常廣泛被使用的設備之一，利用以高能電子束撞擊銅靶所產生的 X 光，其波長為 1.54056 Å，進入晶體中，被原子晶面所反射，而產生繞射現象，藉由這種繞射數據可精確的解析出晶體結構。

X 光入射到結晶材料時，在某些入射角，材料的相鄰結晶面散射之波彼此相位相同，且光程差為波長的整數倍，因此發生建設性干涉。滿足此條件所發生的建設性干涉，稱為布拉格定律(Bragg's law)，方程式為 $2d \sin \theta = n\lambda$ ，若使用固定的波長，n 通常為第一級繞射(n = 1)。如圖 3-3 所示，根據不同的晶體結構，晶面間距 d 不同，繞射角度也會不同，除了必須滿足布拉格定律外，當單位晶胞內所含的原子數目不只一個時，這些原子的對稱關係會抑制一些繞射的發生，稱為消光條件(extinction condition)。所以當材料晶體的晶格結構、大小、對稱性以及晶胞內組成原子不同時，所造成的繞射位置與繞射強度都會有所不同，這也是為什麼利用 X 光繞射可以決定材料晶相(phase)

結構的關係。

本實驗所採用的 X 光繞射裝置為粉末繞射儀，其配置方式又稱為 Bragg-brentano 配置，如圖 3-4，即入射光向量、反射光向量與試片平面法向量在同一平面，且入射光和偵測器以相同的角度執行入射與偵測。此種偵測方式僅對晶面平行於試片表面的結晶顆粒做布拉格繞射，為對稱形布拉格角測量法。將粉末試片壓靶或填充於試片座，因為粉末呈散亂分佈，所以對於不同晶面一定會有機率分佈是平行於試片表面而產生繞射峰，繞射所得的圖譜經由 JCPDS (joint committee on powder diffraction standards) 所出版的 PDF 資料庫比對，則可知道該樣品是對應到何種晶相以及晶格常數大小。

X 光繞射中，繞射峰的強度、波形會受到樣品晶粒 (grain) 數目和晶粒大小影響，若藉由分析 X 光繞射峰的波形，可以估計樣品晶粒度分佈。在理想的得體 (perfect crystal) X 光繞射實驗，繞射峰應該是呈現一 delta function 分佈，但是在實際的情形下，樣品晶體往往不是無窮大，造成繞射光消光不完全，波形會有寬化效應 (peak broaden effect)，而晶粒愈小，繞射峰便愈寬。因此藉由 XRPD 圖譜中繞射峰寬化效應則可判斷樣品晶粒大小，此種關係可以用 Debye-Scherrer 方程式：

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$$

D 為晶粒大小， λ 為入射 X 光波長， β 為晶粒大小造成的波形半高寬值 (degree) $\text{Pi}/180$ ， θ 為繞射角，K 為一常數，值通常為 0.9。

本實驗使用 MacScience Co., Japan M18XHF-SPA 來作 X 光粉末繞射分析，操作電壓為 50 kV，電流為 250 mA，靶材為 Cu ($K\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$)，以每分鐘 3° 的速率由 3° 掃瞄至 80° 。

3-4.7 小角度 X 光散射儀 (Small Angle X-Ray Scattering System, SAXS)

小角度 X 光散射為非破壞性研究物質微結構或微粒大小及形狀的方法，可觀察數奈米(nm)至數百奈米之間的微結構或微粒。X 光與物質的作用主要為彈性散射和光電吸收，原子的束縛電子會對 X 光造成散射。因此，原子序越大的原子，其散射越強。樣品的 X 光散射強度及散射角度的變化則和樣品內原子的排列(即原子的密度分佈)有關。因此分析物質對 X 光的散射特性可以獲得物質內部結構的資訊。

當輻射線碰撞到分子時，部分輻射線會被散射，其散射強度會受到散射角的影響。於一均勻系統中，由於建設性和破壞性干涉會完全相互抵消之故，而無散射效應存在。非均勻系統則可能因濃度、密度及方向性等因素所引發的擾動而使得干涉無法完全抵消而產生散射效應。這些由小角度上的散射資訊，我們可用來分析物質的粒子大小與其結構性質，是一種非破壞性研究物質微細結構或微粒大小及形狀的方法，可觀察約 10 Å 至千 Å 之間的微細結構或微粒。

本實驗所使用的小角度 X 光散射儀為機型為 Osmic PSAXS-USH-WAXS-002，其構造如圖 3-5 及 3-6 所示，光源電壓為 45 kV，電流為 0.67 mA，波長為 1.54056 Å，光束大小為 30 μm × 30 μm，功率為 30 W，經過 pinhole 聚焦後，功率可以提升到 1000 W(high resolution) ~ 5000 W(high flux)。由 SAXS 實驗所測量出來的 2D 圖形，可以轉換成散射強度(I)對散射向量(q)的關係圖，其中散射向量 q 是將真實空間(real space)的相對關係經由傅立葉轉換(Fourier transform)而得，定義為

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda}$$

其中 λ 代表的是入射光波長，而 θ 代表發散角，最後根據波峰的位置，可以求出我們所需的 d 值，進一步的分析出樣品的結構。

3-4.8 螢光光譜儀 (Spectrofluorimeter)

當雷射光束或其它光源照射在材料上，可能的反應是讓材料內部晶格震動溫度提高，另一是發射出比入射雷射光波長更長的光子。此發射之光子，由於是藉由光子所激發，所以又稱為光激發光 (photoluminescence, PL)

PL 的量測目的，是運用雷射光束或其它光源照射在待測樣品上，使之發出螢光的一種非破壞性檢測技術，系統示意圖如圖 3-7。利用大於能隙的入射光子能量，使得待測試片內部帶電粒子處於激發狀態，形成電子-電洞對，之後再藉著電子-電洞對再結合，這些帶電粒子回復到基態會產生各種能量的光子，又稱螢光，其機制如圖 3-8 所示，我們可利用偵測這些螢光，來瞭解待測物質的特性。

本實驗採用裝設 450 瓦的氬氣光源及雙分光儀的 Jobin Yvon-Spex Instruments S.A.,NJ 所生產的 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀來量測樣品的光致發光(PL)和光致發光激發光譜(PLE)。先將粉末狀的樣品緊密壓平，接著將樣品以 45° 入射光源激發，而被激發出的螢光則由垂直於入射光源的 Hamamatsu Photonics R928 型光電倍增管所偵測，掃描波長範圍為 200 到 1000 nm。



圖 3-1 可通入 H_2S 氣體的管狀爐裝置圖

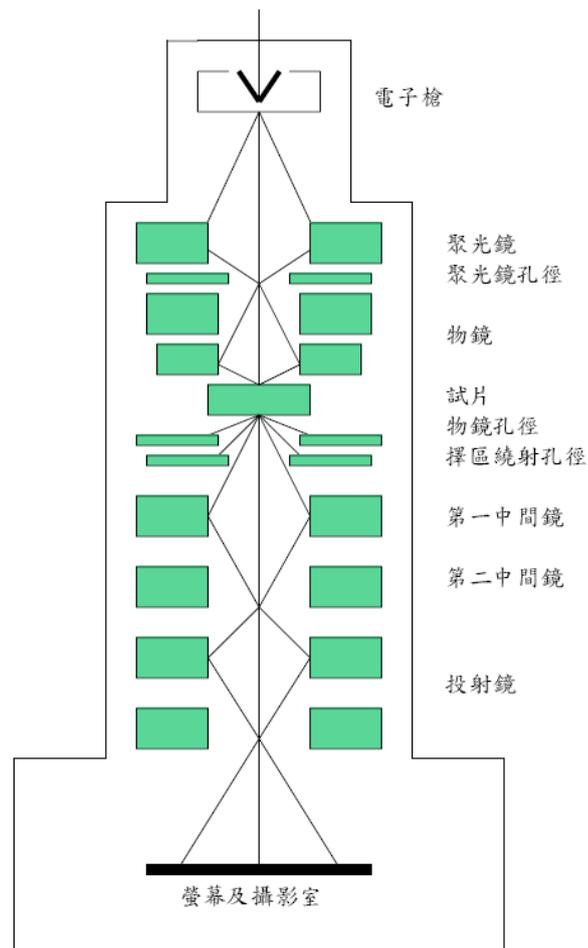
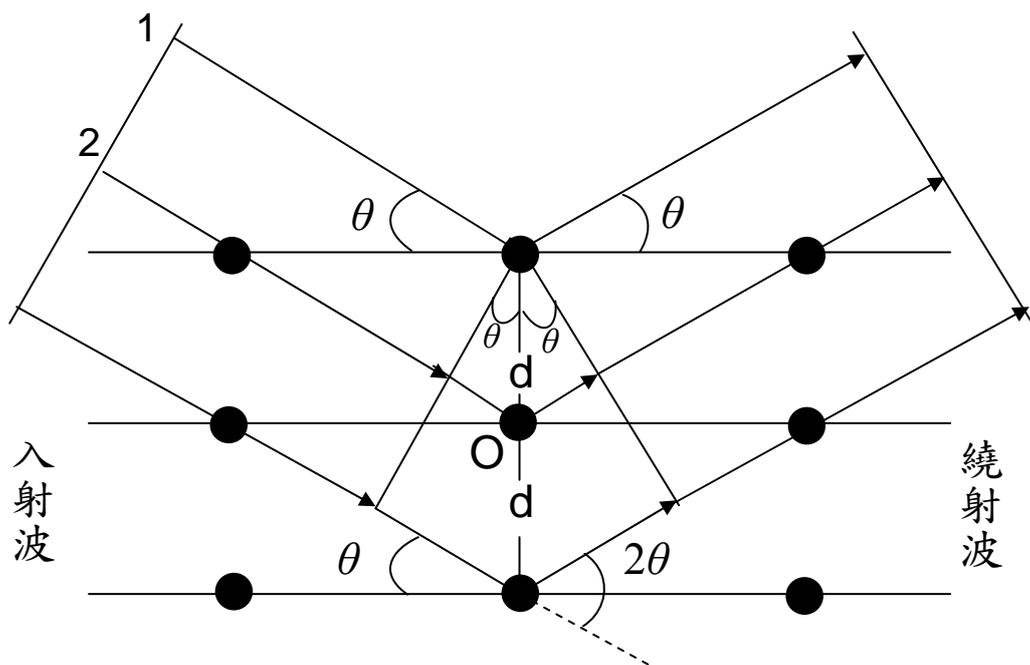


圖 3-2 TEM 的主要構造示意圖



d : 反射原子面之間距
 θ : 入射光與原子面之夾角
 n : 繞射階次
 λ : X光波長

圖 3-3 布拉格定律幾何示意圖

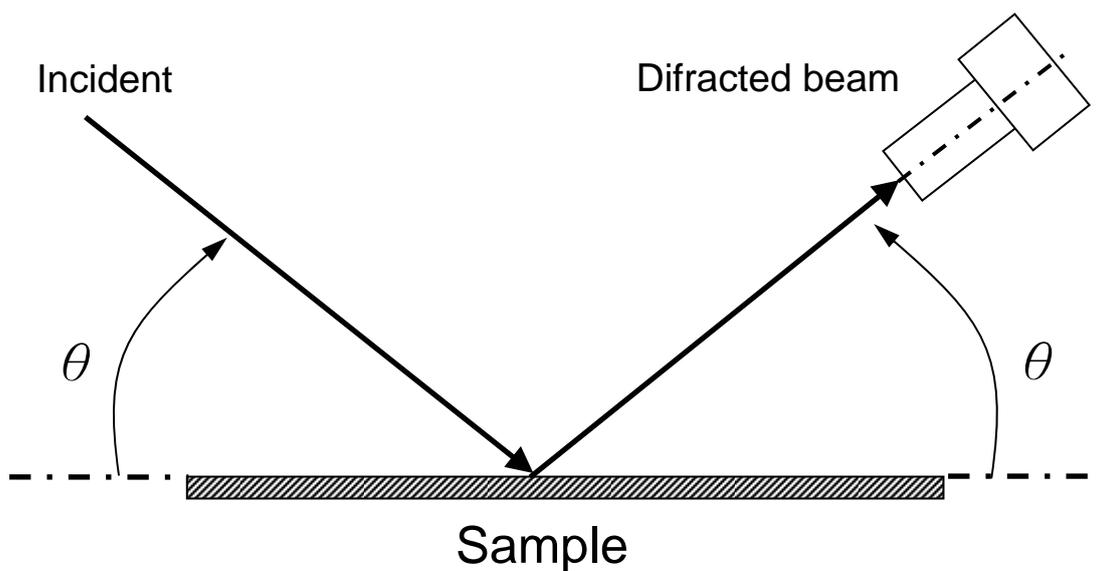


圖 3-4 Bragg-brentano 粉末繞射配置

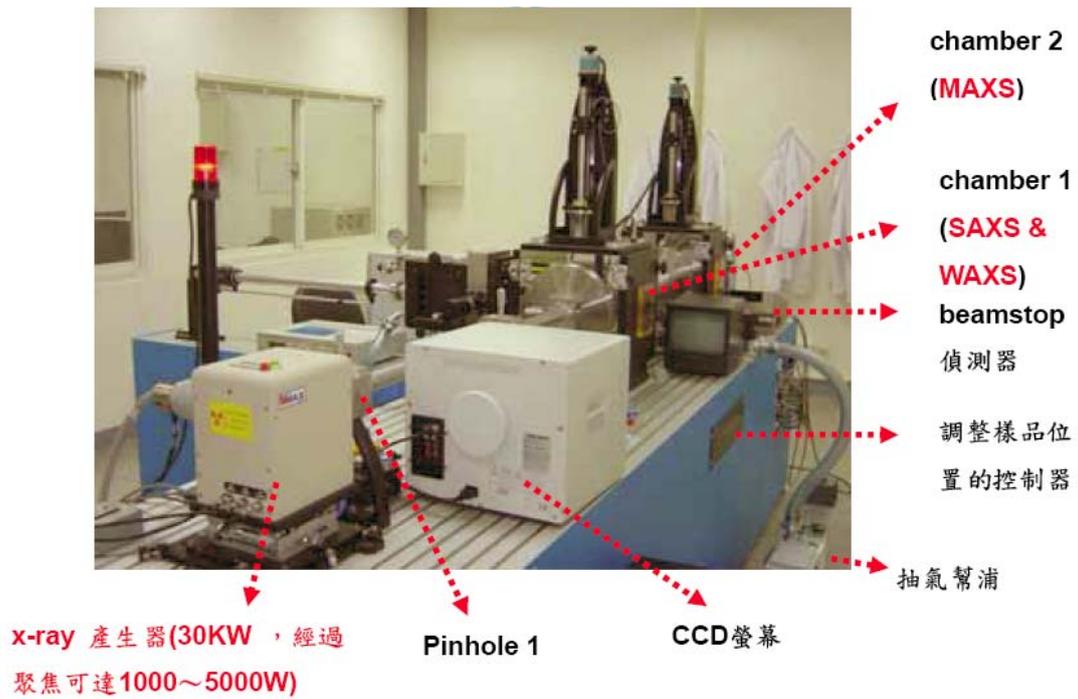


圖 3-5 小角度光散射儀之構造圖 1

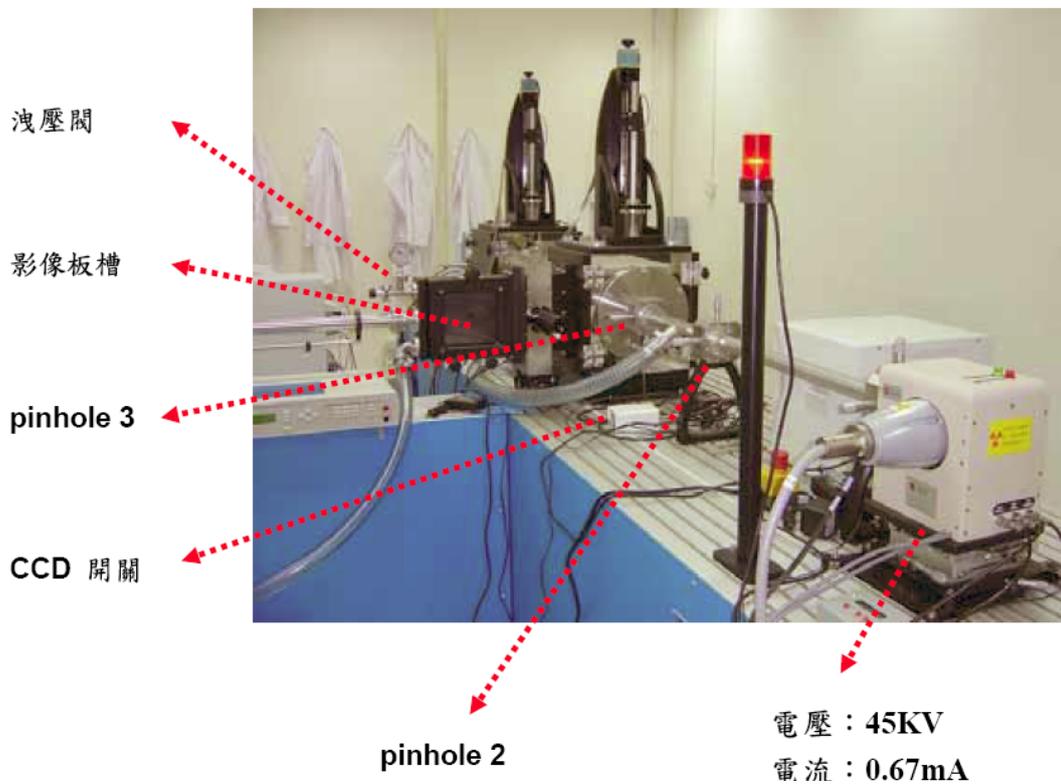


圖 3-6 小角度光散射儀之構造圖 2

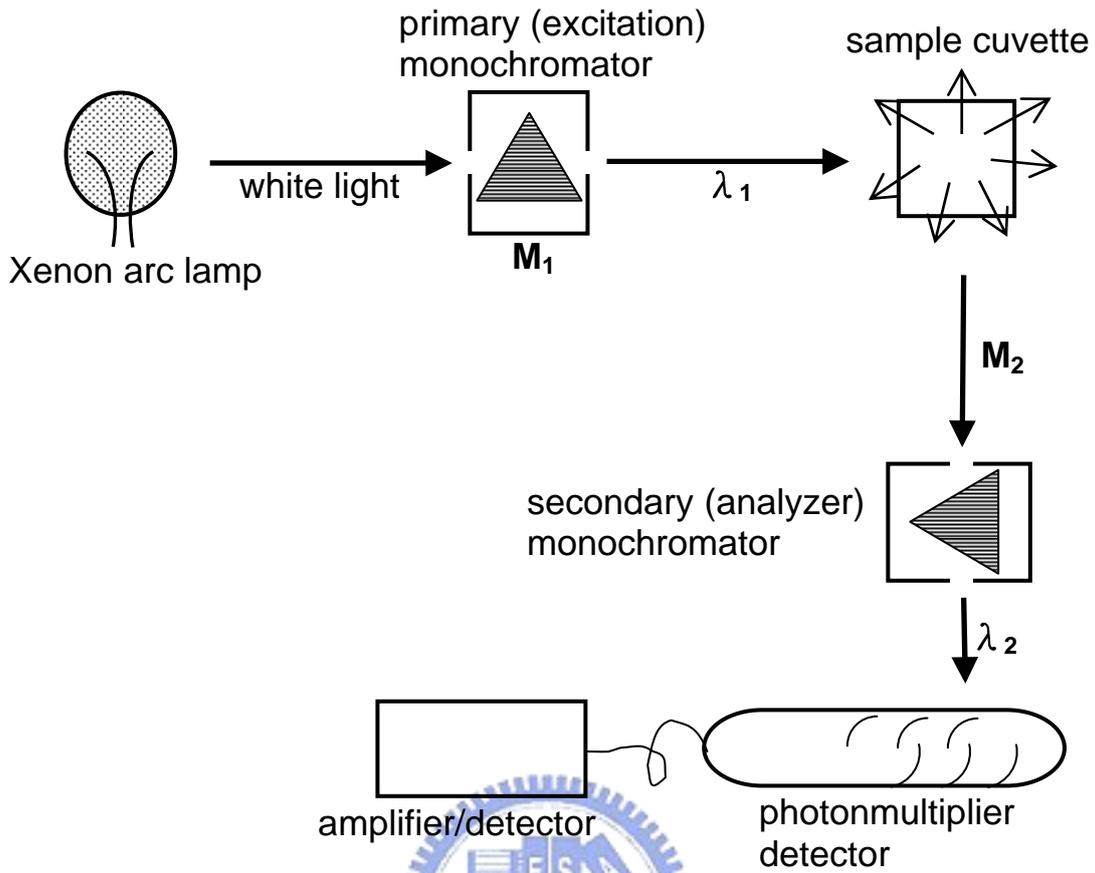


圖 3-7 螢光光譜儀裝置示意圖

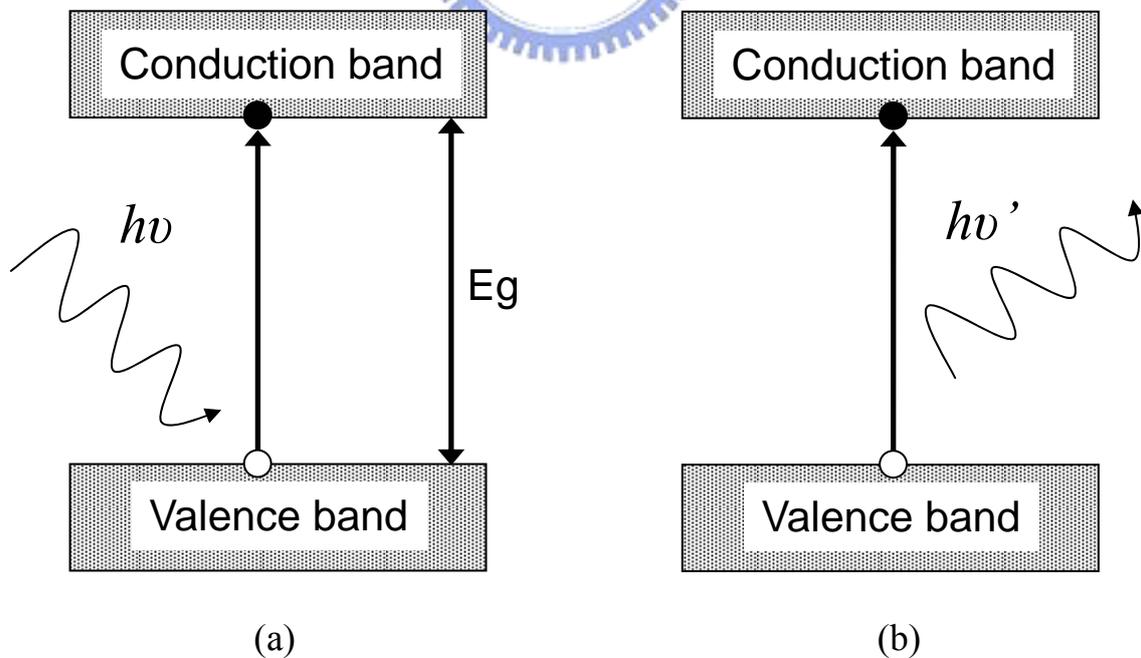


圖 3-8 PL 機制示意圖。(a)激發，入射雷射能量須大於能隙， $h\nu \geq E_g$ 。

(b)電子-電洞復合，放出光能量小於或等於能隙， $h\nu' \leq E_g$ 。

第四章 結果與討論

4-1 甲基丙烯酸鋅單體奈米纖維之纖維化機制與形態探討

在製備甲基丙烯酸鋅(ZnMA)單體纖維時，將此單體置入無水乙醇溶液中時，可發現到此種化合物並不會直接溶於乙醇，而是經過不斷攪拌後，方可完全分散於溶劑中，透過光可發現溶液中粒子因散射而且產光帶的現象，此為廷得耳效應。某些化合物於含水的有機溶液中，會有自組裝產成纖維結構的現象[1,2]，如圖 4-1(a)，在處於上述狀態的膠體懸浮液中加入一定量的水之後，可發現原本的懸浮液變的愈來愈不透明，流動性愈來愈差，最後散射光對透過光的比例與黏度接近無限大，產生如圖 4-1(b)所示的 ZnMA 單體凝膠，由表 4-1 可知 ZnMA 單體濃度與凝膠狀態的關係，將乙醇含水量固定為 5 %，在 ZnMA 濃度為 8 mg/L 時，則剛好可形成無法流動的凝膠，此濃度為最低凝膠濃度。

在未形成凝膠之前，ZnMA 所形成的膠體懸浮液，在探討凝膠成因中，伴演著很重要的角色，我們使用穿透式電子顯微鏡(TEM)以及小角度 X 光散射儀(SAXS)來鑑定與研究這些於懸浮液中造成廷得耳效應的膠體粒子的結構。欲做這些測試，必需將樣品的溶劑抽乾，以符合儀器使用條件，由於在空氣中乾燥時，溶劑漸少，空氣中的水氣對溶劑的比例相對增高，將會使樣品提早凝膠化，故我們使用冷凍乾燥技術避免之，在極低溫下，也可將懸浮液中原本的結構凍住，再將溶劑抽乾，得到結構與懸浮液中相似的試樣。圖 4-2 為 ZnMA 膠體懸浮液冷凍乾燥處理後的 TEM 圖，從高倍率的照片可以看出許多粒徑大約為 10 nm 的 ZnMA 團簇聚集，並在低倍率的照片中可觀察到粒子漸漸的相分離、聚集成網絡狀結構的趨勢，這與文獻[3,4]上的現象相似，由此可推斷，ZnMA 在乙醇溶液中會形成膠體粒子，而這些膠

體粒子間，具有某些作用力，使得粒子間互相吸引、聚集，到最後凝膠化，形成纖維狀網絡結構。

為了印證是否整體膠體懸浮液皆具有相近的結構，我們使用 SAXS 在 high-q 區域得到這些膠體粒子結構所造成的散射峰位置 (q)，來算出所對應的特性長度(L)

$$L = \frac{2\pi}{q}$$

在圖 4-3 中，第一個峰值得到的 L 約為 9.9 nm，可和圖 4-2 對照得知此峰值為 ZnMA 的團簇聚集。表 4-2 為使用 MM2 軟體最小能量化所計算出來 ZnMA 的各鍵結鍵長表，可符合圖 4-3 中，第二個峰得到的 L 值大小，藉此推斷此峰值為 ZnMA 單個分子的大小。

佈滿膠體粒子的懸浮液中，若膠體粒子間具有強吸引力時，它們會聚集、相分離，最後整體形成凝膠。圖 4-4 為 ZnMA 奈米纖維之變溫 FT-IR 圖譜，可證明 ZnMA 膠體懸浮液中，粒子間作用力為氫鍵作用力，在 3614 cm^{-1} 可觀察到一個在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上才漸漸消失的強峰值，為 $\text{Zn}\cdots\text{OH}$ 上氫氧鍵的伸縮振動峰，因為 Zn 對氧的鍵結較強需要較高溫度才能使鍵結在上面的水分子蒸發，而上面的 OH 基沒有和其它 OH 基有所鍵結，為自由的 OH 基，所以吸收峰位於高波數。 3572 cm^{-1} 為水分子聯結兩分子間 C=O 基所產生的氫鍵，為一種 OH 基的 dimers，波數較自由的 OH 基小，週遭環境也較複雜，而產生較寬的吸收峰。從 $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 間之寬吸收峰則為 OH 基的 multimers，具有各種環境的 OH 基，而 OH 基與 OH 基作用產生自身氫鍵，此 OH 的特徵吸收峰不僅會往低波數方向移動，且峰值通常非常的寬。由上述所測得的各種鍵結，可大概推測出 ZnMA 單體之間會以何種方式鍵結，如示意圖 4-5 所示，兩分子之間，因 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 所產生的氫鍵作用力而往橫向連結、延伸，為產生纖維狀結構的可能

性之一。

至此，我們可推測出 ZnMA 單體成膠、纖維化的機制，如示意圖 4-6 所示，ZnMA 膠體粒子在溶劑中，先被分散成奈米尺度的團簇，再加入水使得膠體粒子間因氫鍵作用力而互相聚集，往橫向連結、延伸，先形成較細的纖維，而較細的纖維間又會互相結合，形成更粗的纖維，最後，溶劑中所有的膠體粒子以任意方向互相聚集、纖維化，所形成的三維網絡狀結構會因毛細作用力將溶劑分子留在纖維之間，產生凝膠的現象。

圖 4-7 為 ZnMA 單體於乙醇溶液中所形成的纖維狀結構之 SEM 圖，圖中纖維具有 100 到 200 nm 寬，數十微米長的尺寸，且相較於一般無機物之針狀結晶，有著特定的晶形，本實驗所製備的奈米纖維，有著看似柔軟，且相當長的結構，這是因為此網絡狀結構是由溶劑中分散的膠體顆粒自由的聚集、組裝而成，故由 SEM 所觀察到的纖維總是互相纏繞、結合的三維網絡狀結構。

另外，我們也可以利用不同的溶劑來製備纖維，根據以上的論點，我們只需要一種 ZnMA 可在其中形成膠體分散液，且和水可互溶的溶劑，即可利用膠體顆粒通過氫鍵聚集的方法，長出我們所需要的奈米纖維，如圖 4-8，使用甲醇作為溶劑所產生的奈米纖維，也具有 100 到 200 nm 寬，數十微米長的尺寸，但所不同的是，由於甲醇對 ZnMA 的溶解度比乙醇好，較細小的纖維結合成更粗的纖維的情形更加明顯，類似於一種再結晶的行為，部分被溶掉的單體，會依循著原本的晶體結構，進行重新排列，故所產生的奈米纖維較不似由乙醇所製備出的具有彎曲、看似柔軟的特性。為了證明此種機制不僅只是在醇類溶劑下產生，我們使用了非醇類，但和水能互溶的溶劑，如圖 4-9(a)，使用丙酮也能產生纖維狀結構，但此種溶劑的溶解度又比

甲醇更好，纖維再結合、再結晶的情形更加明顯，產生出的纖維更加的寬，且在 SEM 試片上有成膜的趨勢。如 4-9(b)為於四氫呋喃中所產生的奈米纖維，對 ZnMA 的溶解度較不好，其形態相當的差，由此可知適當的溶解度，可使膠體顆粒的聚集產生再結晶的效果，使得奈米纖維的形態依照晶形排列，產生形態較完整的奈米纖維，使用溶解度較丙酮低的溶劑，可以減少奈米纖維再結合的行為，縮小奈米纖維的寬度。



4-2 甲基丙烯酸鋅單體奈米纖維之固態輻射聚合

雖然甲基丙烯酸鋅(ZnMA)的奈米纖維形態在先前並沒有被研究探討過，但是以輻射固態聚合及熱聚合早在 1968 年就有文獻探討過 [5-7]，由於 ZnMA 晶體為一種斜方晶，具有晶格常數： $a = 17.94 \text{ \AA}$ 、 $b = 9.61 \text{ \AA}$ 、 $c = 13.2 \text{ \AA}$ ，每單位晶格具有八個分子[5]，在晶體裡的雙鍵相互作用產生交互作用相當困難，在低於熔點下熱聚合所達到的聚合度相當的低。一般人們進行 ZnMA 的聚合或是共聚合反應時，通常會在溶劑下進行啟始反應，或是直接利用熱聚合，將 ZnMA 在空氣中以高於熔點(229~232 °C)的熔融態進行聚合，但是如此一來，原本的形態必定被破壞殆盡，所以本實驗採先利用輻射照射產生起始反應，再於 90 °C 的環境中進行聚合反應。圖 4-10 為 ZnMA 單體纖維在鈷六十 γ -ray 照射場經過劑量為 6.493 kGy/h 輻射照射 16 小時後，再於 90 °C 的環境下進行後聚合反應 100 小時，所拍攝到的 SEM 圖，可觀察到形態上並無明顯的變化，達到我們使用較低溫聚合所期望的目標。

圖 4-11 為照射輻射後 P-ZnMA 奈米纖維於 90 °C 下以不同反應時間進行後聚合之 FT-IR 圖譜，可觀察到 ZnMA 碳碳雙鍵上的 C-H 振動吸收峰(3090 cm^{-1}) 隨著後聚合時間的增加而漸漸衰減。位於 2975 cm^{-1} 的吸收峰為烷基上 C-H 的振動吸收峰，利用它作為參考點對 3090 cm^{-1} 上的吸收峰作標準化的動作，計算其積分面積減少的比例可以得到轉化率對時間的關係圖，如圖 4-12 所示，在輻射照射後，未進行後聚合前的 ZnMA 單體已經有 15 % 的轉化率，這是因為本實驗的輻射聚合是在常溫下進行，而不是在極低溫下，所以在常溫下照射伽馬射線 16 小時已經可以達到輕微後聚合的效果，只是反應速率緩慢，必須在較高溫進行才能達到我們所要的結果。進行後聚合 60 小時

後，反應速率已漸趨緩慢，到 100 小時後，轉化率已不再明顯增加，所得到的最終轉化率約為 41 %，和文獻[5]的結果相似。

我們進一步使用熱重分析法(TGA)來確認聚合前後 ZnMA 化學結構的改變，圖 4-13(a)單體奈米纖維在常溫到 800 °C 的熱重曲線，除了最初階段的重量損失為結晶水或殘餘溶劑揮發所貢獻外，可明顯看出 ZnMA 單體為兩段裂解，第一段的裂解應為甲基丙烯酸基所有，其裂解溫度約為 170 °C 左右，第二段的裂解則為，再經過高於單體熔點的高溫下，其雙鍵產生的交聯物所有，其裂解溫度約為 400 °C 左右，最後的餘重為 33 wt%，約符合單體中鋅離子所佔的百分比。圖 4-13(b)為聚合後的奈米纖維，其第一個由單體所貢獻的裂解階段的百分比，由原本圖(a)中的 35 %降低為 17 %，此為單體已被消耗掉一部分的證據之一，聚合後的奈米纖維的最後餘重為 45 %，較相於之前的 33 %，多出來重量的為高分子經過高溫測試所殘餘下來的碳渣。

圖 4-14 為高分子奈米纖維 P-ZnMA 的 DSC 圖譜，測得一玻璃轉移溫度(Tg)為 105 °C，和一般聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)相近，若 P-ZnMA 的轉化率可達百分之百，則會因為高分子中的鋅離子可提供離子鍵，產生交聯結構，分子鏈間之運動會受到限制，理論上 Tg 應會大於不含鋅離子的一般 PMMA，但因本實驗所聚合出來的 P-ZnMA 含有多量未反應完全的單體，產生塑化作用(plasticization)，使得原本應具有的高 Tg 下降，只接近一般的 PMMA 的 Tg。

4-3 含鋅系半導體量子點之奈米複合纖維

半導體奈米材料由於它們展現出和整體材料相當不同的物理和化學性質，而這些性質的變化因為量子侷限效應(quantum confinement effect)取決於這些半導體奈米粒的大小，粒徑通常介於 1 到 10 nm，又稱之為量子點(quantum dots)。鋅系半導體，如硫化鋅(ZnS)或氧化鋅(ZnO)，當它們被製成奈米顆粒時，它們的光電性質會因為它們強大的子侷限效應而隨著粒徑而產生顯著的變化[8,9]。

許多量子點的製備方法都是採用水相合成法[9,10]，唯只有少許研究是採用直接於奈米尺度之薄層狀固體樣版上產生量子點，因此製備一種基材能於被侷限的空間裡直接原位(in-situ)生成奈米量子點，並且還能保有原本的三維結構。有機金屬鹽類的 Langmuir-Blodgett(LB) 薄膜就可當作製造金屬硫化物奈米顆粒的一種基材。然而，一般 LB 膜的機械穩定性差，經過氣-固硫化反應後的基材通常無法保持原有的型態，為了解決這個問題，我們可採用結晶性的物質來作為一種穩定的基材，尤其是具有堅硬結構的有機-無機材料。

在我們的實驗中，所製備出來的 ZnMA 單體纖維具有非常細微的結構，大約只有 100~200 nm 的厚度，三維的網絡狀結構提供了龐大的表積，且也是一種結晶性材料，具有一定的機械性質，可視為是一種奈米反應器，經過短時間的氣-固反應，就能完全將單體中的鋅離子轉化為奈米顆粒，且原本的形態還能被保留而不被破壞，以下我們將使用各種不同的氣-固反應以 ZnMA 為基材來製備出各種不同鋅系半導體量子點複合材料。

4-3.1 由 ZnMA 單體奈米纖維原位生成 ZnS 半導體量子點

直接將 ZnMA 單體奈米纖維置於 H₂S 環境下以常溫進行氣-固硫化

反應 30 分鐘，可於ZnMA晶體結構中，經由反應、擴散、成核等三步驟，將晶體中的鋅離子轉化為ZnS奈米顆粒，這些由單一個鋅離子所轉化的奈米晶核，由於一開始會具有相當大的表面能，通常會因為奧士瓦老化(Ostwald ripening)效應而轉變成較大的晶體顆粒，但由於受限於原本ZnMA晶體結構，且此反應是在常溫下進行，因此這些奈米顆粒的尺寸都能符合量子侷限效應，具週期性的ZnMA晶體排列也會引導這些ZnS奈米顆粒形成良好的分散及具適當的粒徑分佈。

圖 4-16 為其中鋅離子已轉化為ZnS奈米顆粒的ZnMA單體纖維的SEM表面形態，由於ZnMA單體纖維是一種晶體結構，這些奈米尺寸的晶體的機械性質相當脆，製備成SEM試片後會產生一定的破壞，但我們還是可以觀察到經過氣-固硫化反應後的奈米纖維的形態並沒有太大的改變，間接證明其晶體結構對H₂S所產生的反應具有一定的耐受性。

我們並進一步利用穿透式電子顯微鏡(TEM)來研究這些奈米纖維的內部形態，在圖 4-17 的TEM影像可以發現奈米纖維有斷裂的情形，這是因為將奈米纖維製備成TEM試片需經過超薄切片的步驟，這些晶體結構經過一定的機械外力而產生破碎，在高倍率的TEM影像可觀察到奈米纖維上佈滿了更細小的奈米顆粒，其粒徑大約小於10nm，且鮮少有嚴重聚集的現象，右上的選區電子衍射圖(SAED)可觀察到三個明顯的繞射環，由內環到外環分別為(111)、(220)、(311)晶面，以上SAED圖可對照圖 4-18 的X光繞射圖，經H₂S氣體硫化後的ZnMA奈米纖維具有三個繞射峰，分別為 28.6°(111)、47.6°(220)、56.6°(311)，對應SAED所得到的結果，經過JCPDS(joint committee on powder diffraction standards)資料庫比對可得知這些奈米顆粒為具閃鋅礦結構(Zinc-blende)的ZnS奈米顆粒，如同鑽石結構一般，閃鋅礦之

結構可視為由兩組FCC晶格，其中一組FCC晶格為鋅原子，而硫原子放在另一組晶格上，此兩晶格相互平移 1/4 體對角線所組成的結構。由Debye-Scherrer公式：

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$$

根據繞射峰之半高寬可得到奈米晶粒大小約為 2.7 nm，又閃鋅礦為一種立方晶系，其晶格常數 a 為：

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}$$

可算出晶格常數 $a = 5.4 \text{ \AA}$ ，皆能符合 JCPDS 資料庫。另外，比較進行硫化反應前、後的 ZnMA 單體纖維之繞射峰，原來的單體纖維結晶所造成的繞射峰，在進行短時間的硫化反應後就完全轉化為 ZnS 的繞射峰，由此可知單體中的鋅離子已完全轉變為 ZnS 奈米晶體，單體的化學結構改變，其晶形自然隨著鋅離子的轉化而最後完全被破壞，雖然如此，但由於 ZnS 是隨著單體纖維晶體上原位生成，單個鋅離子剛轉化成 ZnS 奈米晶時受到周圍單體晶格的限制，在微小區域中形成甲基丙烯酸基和 ZnS 粒子結合物，且樣品是在常溫下製成，所以整體的形態並未顯著改變，唯其機械性質並不佳，所以可以利用單體上的雙鍵來進行聚合、成形交聯結構，增加其機械性質。

4-3.2 由 ZnMA 高分子奈米纖維原位生成 ZnS 半導體量子點

利用由前述的輻射聚合法所得到的含鋅壓克力系高分子奈米纖維 P-ZnMA 直接在常溫下進行氣-固硫化反應，得到具有一定機械性質的含 ZnS 奈米顆粒之奈米複合纖維，如圖 4-19 的 SEM 影像所示，經過伽馬射線引發起始反應、經過 90 °C 進行後聚合，最後再通入 H₂S 進行硫化反應半小時後，製成 SEM 試片，其奈米纖維結構並沒有顯著的改

變，跟由ZnMA單體直接硫化所製備出的奈米纖維相比，其SEM下的形態更加完整，可間接證明P-ZnMA奈米纖維的機械性質確實要比單體纖維來的好。

圖 4-20 為含 ZnS 奈米顆粒的 ZnMA 高分子奈米複合纖維的 TEM 圖，經過超薄切片處理後，其 TEM 影像所呈現出的形態要比圖 4-17 含 ZnS 奈米顆粒的單體奈米纖維的 TEM 呈現出的形態來得好，因為超薄切片產生的應力所造成晶體斷裂情形的明顯改善，可再一次的間接證明機械性質的提升。在高倍率的 TEM 影像中也可清楚的看到奈米纖維中佈滿了更細小的奈米顆粒，顆粒聚集的情形也同樣不明顯，右上插圖為 SAED 圖，明顯的三個繞射環由內環到外環分別為(111)、(220)、(311)晶面，可對照圖 4-21 的(c)含 ZnS 的 P-ZnMA 高分子奈米纖維之 X 光繞射圖，具有繞射峰 28.6° (111)、 47.6° (220)、 56.6° (311)，經過 JCPDS(joint committee on powder diffraction standards)資料庫比對可得知這些奈米顆粒與 4-3.1 所得到的同樣為具閃鋅礦結構(Zinc-blende)的 ZnS 奈米顆粒，由 Debye-Scherrer 公式根據繞射峰之半高寬可得到奈米晶粒大小約為 2.75 nm。由圖 4-21(a)ZnMA 單體奈米纖維及(b)P-ZnMA 奈米纖維的繞射圖比較可知，原本由單體產生的尖銳繞射峰，經過聚合後，由於單體晶格間的雙鍵互相連結，晶形隨著聚合度的上升而漸漸被破壞，在 P-ZnMA 的繞射圖中 20° 附近產生相當寬但較弱的繞射峰，為無定形高分子鏈之間的距離所貢獻，但是因為聚合度約只有 40 %，故殘留單體結晶所產生的繞射峰仍依然存在。同樣的，也可以從圖 4-21(c)中得知無論是 P-ZnMA 或是單體中的鋅離子在經過硫化反應後已完全轉化為 ZnS，因為其繞射圖中只剩下 ZnS 和高分子鏈所產生的繞射峰，得知我們已成功製備出含 ZnS 半導體量子點的高分子奈米複合纖維。

4-3.3 由 ZnMA 單體奈米纖維原位生成 ZnO 半導體量子點

在本研究中，我們也嘗試利用 ZnMA 單體中的鋅離子進行熱氧化處理，得到氧化鋅(ZnO)奈米粒子，根據文獻[11]的結果，純金屬鋅薄膜在純氧的環境中經過 380 °C 的熱氧化處理 16 小時後，會完全轉變成氧化鋅奈米粒子。因為我們想要將原來奈米纖維的形態保留下來，所以不能使用超過其熔點的熱氧化溫度(229~232 °C)，故本實驗採用 180 °C 的溫度，在空氣的環境下進行熱氧化，來將 ZnMA 單體中的鋅離子氧化成 ZnO 奈米顆粒。

圖 4-22 為經過 20 小時熱氧化處理後的 ZnMA 單體之 SEM 圖，由於 180 °C 的熱氧化溫度並沒有超過其單體熔點，SEM 試片上大部分的表面形態依然沒有太大的改變，但是有一些局部熔融的現象發生。圖 4-23 為含 ZnO 奈米顆粒的單體奈米纖維之 TEM 圖，可觀察到經過切片處理後的奈米纖維的形態嚴重的被破壞，可以發現到因局部熔融所產生的極大 ZnO 的顆粒聚集，在尚未被破壞的奈米纖維的高倍率影像依然可清楚的看到細小的顆粒分佈，右上插圖為 SAED 圖，明顯的三個繞射環由內環到外環分別為(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)晶面，可進一步對照圖 4-24，ZnMA 單體於 180 °C 下不同氧化時間所產生的 ZnO 奈米顆粒 XRD 繞射圖譜，在經過 15 小時的熱氧化後，原本 ZnMA 單體的結晶峰完全消失，得到純 ZnO 的繞射圖譜，具有繞射峰 31.6°(100)、33.9°(002)、35.9°(101)、47.2°(102)、56.1°(110)、62.5°(103)、67.6°(112)，經過 JCPDS(joint committee on powder diffraction standards)資料庫比對可得知這些奈米顆粒為具六方纖鋅礦結構(hexagonal wurtzite)的氧化鋅，其晶格常數為 $a = 3.242 \text{ \AA}$ ， $c = 5.205 \text{ \AA}$ 。由 Debye-Scherrer 公式根據繞射峰之半高寬可得到奈米晶粒大小約為 7.73 nm，在 5 小時的熱氧化處理後就

無太大的變化。由熱氧化法所製備出的 ZnO 奈米顆粒粒徑較上述氣-固硫化反應所產生的 ZnS 大，除了 ZnO 原本性質的影響外，差別最大的因素為 ZnO 在較高溫下所製備而成，所以 ZnO 晶核會趨向於長成較大的奈米晶。雖然由此方法所製造出來的 ZnO 奈米晶體比 ZnS 大，但我們以較低溫(180 °C)、反應時間較短(小於 15 小時)且簡單的製備方法，不需加任何觸媒就可生成粒徑較一般熱氧化法所產生 ZnO 晶體小很多的奈米晶體，並且整體還能保有原本單體奈米纖維的形態。

4-3.4 由 ZnMA 單體奈米纖維原位生成 ZnS/ZnO 混成半導體量子點

在製備含 ZnO 奈米顆粒的奈米纖維時，我們發現以 180 °C 進行熱氧化法時，在反應時間 5 小時前的 XRD 繞射圖譜，如圖 4-24 所示，除了因氧化所產生的 ZnO 繞射峰以外，尚有 ZnMA 單體結晶產生的繞射峰存留，表示還有一部分的鋅離子尚未被轉化，因此，我們可將熱氧化反應 5 小時的樣品送到 H₂S 的環境下進行氣-固硫化反應，將剩下的鋅離子轉化成 ZnS，以期能產生同時含 ZnS/ZnO 奈米顆粒的 ZnMA 纖維。

圖 4-25 為經過熱氧化處理，再通 H₂S 行氣-固硫化反應後的奈米纖維之 SEM 圖，其形態只有小部分有局部熔融和單體因外力作用而產生粉化的現象外，其它並沒有顯著的缺陷，表示兩種反應皆不會改變原來 ZnMA 單體形態。圖 4-26 為含 ZnS/ZnO 混成奈米顆粒的單體奈米纖維之 TEM 圖，奈米纖維內部同樣地佈滿了奈米顆粒，但纖維本身粉化的情形則嚴重的多，且奈米顆粒有開始聚集成較大的團簇的現象，但由於奈米顆粒都是由固態生成，因此奈米顆粒的排列還是維持原本的纖維形態，推斷為在原本只有 ZnO 奈米顆粒相鄰排列的奈米纖維中，

在之中生成ZnS奈米顆粒，原本的排列受到排擠，因而影響到最後排列的形態。右上插圖為SAED圖，明顯的三個繞射環由內環到外環分別為(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)晶面，可進一步對照圖 4-27 於單體奈米纖維上原位生成的ZnS/ZnO奈米顆粒之XRD繞射圖譜，發現ZnS於 $47.6^\circ(220)$ 、 $56.6^\circ(311)$ 上的繞射峰剛好和ZnO於 $47.2^\circ(102)$ 、 $56.1^\circ(110)$ 上的繞射峰相當接近，又由於奈米顆粒所造成的寬化效應，不利觀察，因此我們只能利用ZnS於 $28.6^\circ(111)$ 上的繞射峰來判斷是否於ZnO奈米顆粒之中產生ZnS奈米顆粒。在SAED圖中，因為繞射環之間太過於相近，且很接近光源，所以較難看出ZnS的特徵環，所以我們採用XRD粉末繞射圖來判斷，的確，和圖 4-27(c) ZnS奈米顆粒繞射圖對照，在(b)中 28.6° 處出現了ZnS的特徵繞射峰，而原本(a)中的ZnMA單體結晶的繞射峰，再經半小時 H_2S 的硫化反應下由(b)中完全消失，代表ZnMA中於 $180^\circ C$ 熱氧化 5 小時尚未完全轉化成ZnO的鋅離子，只經過半小時的氣-固硫化反應就完全將剩下的鋅離子硫化成ZnS奈米顆粒。

4-4 各半導體奈米粒子的粒徑分析與分散性

半導體量子點的大小由於量子尺寸效應的關係，會影響到其能階大小，進而影響其發光特性，所以我們需要先得到本實驗所製備出各種奈米粒子的大小才能進一步研究其發光特性。我們使用一般用來分析奈米粒子最常見的 XRD 粉末繞射法，先得到繞射峰的半高寬(fwhm)再利用 Debye-Scherrer 公式來得到平均的粒徑，所算出的粒徑比較可參照表 4-3。圖 4-28 為(a)含 ZnS 奈米粒子之單體纖維、(b)含 ZnS 奈米粒子之高分子纖維、(c)含 ZnO 奈米粒子之單體纖維、(d)含 ZnS/ZnO 混成奈米粒子之單體纖維之 XRD 繞射圖譜，我們可比較各奈米顆粒的繞射圖中較低角度的第一繞射峰，可以看出 ZnO 及 ZnS 半高寬的不同，尤其是生長在 ZnO 中的 ZnS 奈米顆粒，其半高寬更是明顯的具有寬化效應。我們也利用了 SAXS 來鑑定各個奈米顆粒間的分散性，從圖 4-29 之 SAXS 圖譜來看，(a)含 ZnS 奈米粒子之單體纖維和 (b)含 ZnS 奈米粒子之高分子纖維具有差不多的顆粒間距，只是因為 P-ZnMA 所製備出的 ZnS 奈米顆粒是從同時含有高分子鏈及單體結晶的樣品所製得，故產生出稍高的顆粒間距，稍寬的顆粒分佈。(c)含 ZnO 奈米粒子之單體纖維由於 ZnO 的粒徑較大，但同時又大部分被侷限於奈米纖維中，所以間距相對較小，不過由熱氧化法作製備出的樣品，由 SAXS 所得到的散射峰較寬，代表粒徑的分佈較廣。在(d)含 ZnS/ZnO 混成奈米粒子之單體纖維的 SAXS 圖中可以看到除了 ZnO 本身間距的散射峰外，還在旁出現一側峰(shoulder)，代表 ZnS 的散射峰，間距約為 5.1 nm，其散射峰又較 ZnO 的寬，可以對照 TEM 圖 4-26，奈米粒子的分散性、均一性的確較差，由表 4-3 可知，在 ZnO 之間生長出的 ZnS 奈米晶相當的小，約只有 2 nm，而間距又為 5.1 nm，因此可推斷 ZnS 是於 ZnO 晶體周圍生長出來。

在由 Yang Bai 所提出含 PbS 奈米顆粒之高分子複合材料的文獻 [12] 中有提到由高分子所形成的網絡結構，可使成核後的 PbS 奈米顆粒不會再進一步的成長，也就是說，於高分子網絡中生成的奈米顆粒要比從單體前趨物中所生成的還要小，但根據本實驗所得到的結果，不管是由 P-ZnMA 高分子前趨物或是由 ZnMA 前趨物所生長出的 ZnS 奈米顆粒，其大小差異並不大，皆在誤差範圍內。從這裡我們可以知道，決定所生的 ZnS 奈米顆粒大小的因素，應是尺度更小的 ZnMA 晶格間隙所控制，而不是較大尺度的高分子網絡間距的影響。



4-5 各半導體量子點之光致發光性質探討

本實驗成功了製備出各種尺寸符合量子侷限效應的半導體奈米顆粒，而這些粒子通常會具有光致發光性質，以下我們將使用螢光光譜儀先測得這些奈米顆粒的螢光激發光譜(PLE spectra)在激發光譜中得到激發光波長 λ_{ex} ，以此特定波長之光源來激發樣品便可得到光激發螢光譜(PL spectra)。

圖 4-30 為含ZnS奈米粒子之單體纖維之(a)螢光激發光譜、(b)光激發螢光譜，可發現在 $\lambda_{ex} = 412$ nm處，也就是曲線(a)有一激發峰，可根據

$$Eg = \frac{1240}{\lambda}$$

換算出這些量子點具有 3.0 eV的能隙，為一種寬能隙的半導體，使用一般紫外線即可激發，符合一般光觸媒所需的特性之一。在曲線(b)有一放射峰於 $\lambda_{em} = 478$ nm，此放射光為藍光範圍，是因晶格中之硫原子缺陷產生，而由光產生的電子電洞對在此缺陷中再結合之緣故。

圖 4-31 為在P-ZnMA高分子奈米纖維中經過硫化反應所產生的ZnS量子點之(a)螢光激發光譜、(b)光激發螢光譜，在 $\lambda_{ex} = 397$ nm處有一激發峰，相當於 3.12 eV的能隙，而在 $\lambda_{em} = 475$ nm有一放射峰，同樣為藍光範圍的放射光，此結果和在單體纖維中所生長的ZnS量子點差異相當小，代表高分子結構對光致發光性質影響很小，主要是改善奈米纖維的機械性質。

圖 4-32 為含ZnO奈米粒子之單體纖維之(a)螢光激發光譜、(b)光激發螢光譜，從(a)螢光激發光譜可得知其激發峰為 $\lambda_{ex} = 409$ nm相當於 3.03 eV的能隙和ZnS相當接近，此發光機制和結構缺陷有關，最早由Vanheusden等人[12]提出此放光是由ZnO被一定光源激發後，在價帶上產生一電洞，與單一氧化態的氧空缺(singly ionized oxygen defect)

上所捕獲的單一電子再結合，而發出螢光，在本實驗中所得到的光激發螢光可於光譜(b)中得知 $\lambda_{em} = 477 \text{ nm}$ ，為一藍光範圍的放射光，由ZnO得到螢光光譜結果和ZnS相當類似。

圖 4-33 為含ZnS/ZnO混成奈米粒子之單體纖維之(a)螢光激發光譜、(b)光激發螢光譜，在光譜(b)可發現於 450 nm左右有一強烈的激發峰，這是由於ZnO的價電帶比ZnS的更陽極化(anodic)，ZnO當作是一種低窪點，使光激發出的電洞很快的傳送至ZnS的價電帶，同時電子從更陰極化(cathodic)的ZnS的導電帶傳送至ZnO的導電帶，產生電子、電洞分離的結果，此種機制僅發生在ZnS/ZnO相當緊密結合的情形，如圖 4-34 所示[13]。這種能帶相結合的情形也造成能隙縮小的情形，所需激發的能量減小，波長增加，所以我們才會於 450 nm處得到一激發峰，以此種方式被激發後會因電子、電洞分離，只會產生電流，而沒有因電子電洞再結合發生光激發光的現象。在我們所製備出的ZnS/ZnO的混成顆粒中，因所產生的ZnS粒子和ZnO粒子只是隨機的混合，僅有一小部分會產生緊密的結合，其它大部分不論是ZnS量子點或ZnO量子點則會於 $\lambda_{ex} = 412 \text{ nm}$ 被激發，在 $\lambda_{em} = 489 \text{ nm}$ 產生發射光，得到一較寬的光激發螢光譜，其結果類似於圖 4-30~4-32 以當一量子點所得到的結果。

4-6 参考文献

1. Dukh, M.; Saman, D.; Kroulik, J.; Cerny, I.; Pouzar, V.; Kral, V.; Drasar, P. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4069.
2. Terech, P.; Sangeetha, N. M.; Maitra, U. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15224.
3. Mohraz, A.; Solomon, M. J. *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, *300*, 155.
4. Tanaka, H.; Nishikawa, Y.; Koyoma, T. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, L143.
5. Parrish, C. F.; Kochanny, G. L. *Die Makromolekulare Chemie* **1968**, *115*, 119.
6. Akutsu, F.; Nakaishi, E.; Kobayashi, T.; Naruchi, K.; Miura, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 239.
7. O'Donnel, J. H.; Sothman, R. D. *J. Polym. Sci.: Polym. Chemistry* **1967**, *6*, 1073.
8. Hosokawa, H.; Murakoshi, K.; Wada, Y.; Yanagida, S.; Satoh, M. *Langmuir* **1996**, *12*, 3598.
9. Nanda, J.; Sapra, S.; Sarma, D. D. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1018.
10. Denzler, D.; Olschewski, M.; Sattler, K. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 2841.
11. Kim, T. W.; Kawazoe, T.; Yamazaki, S.; Lim, J.; Yatsui T.; Ohtsu M. *Sol. Stat. Commun.* **2003**, *127*, 21.
12. Cui, T.; Cui, F.; Zhang, J.; Wang, J.; Huang, J.; Lu, C.; Chen, Z.; Yang, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6298.
13. Vanheusden, K.; Warren, W. L.; Seager, C. H.; Tallant, D. R.; Voigt, J. A.; Gnade, B. E. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 7983.
14. Paola, A. D.; Addamo, M.; Palmisano, L. *Res. Chem. Intermed.* **2003**, *29*, 467.

表 4- 1 ZnMA 單體濃度與凝膠狀態關係表

濃度 (mg/mL)	含水量 (v/v%)	狀態
1	5	具輕微延得耳效應之膠體懸浮液
2	5	具輕微延得耳效應之膠體懸浮液
3	5	具輕微延得耳效應之膠體懸浮液
4	5	具延得耳效應之膠體懸浮液
5	5	具延得耳效應之膠體懸浮液
6	5	部分凝膠
7	5	部分凝膠
8	5	凝膠化
9	5	凝膠化
10	5	凝膠化



表 4-2 以軟體 MM2 計算最小能量化後之 ZnMA 各鍵結鍵長表

鍵結	Zn(1)-O(2)	Zn(1)-O(3)	O(3)-C(6)	O(2)-C(4)	C(4)-O(5)	O(7)-C(6)
鍵長(Å)	1.8930	1.8929	1.3654	1.3653	1.2141	1.2141
鍵結	C(4)-C(8)	C(9)-C(8)	C(8)-C(13)	C(10)-C(6)	C(11)-C(10)	C(12)-C(10)
鍵長(Å)	1.5311	1.3472	1.5083	1.5312	1.3472	1.5083

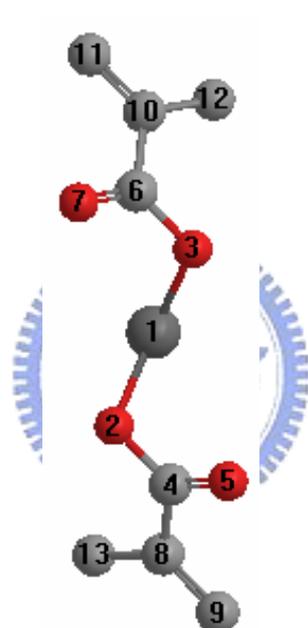


表 4-3 ZnS、PZnS、ZnO、ZnS/ZnO 之粒徑及間距大小比較表

樣品	半高寬 ^a	峰值 ^a	粒徑 ^b	q 值 ^c	間距 ^d
ZnS	3.03	28.6	2.71	0.073	8.6
PZnS	2.98	28.6	2.75	0.070	9.0
ZnO	1.06	28.6	7.73	0.082	7.9
ZnS/ZnO	4.66/1.41	28.6/31.6	1.76/5.85	0.12/0.080	5.1/7.9

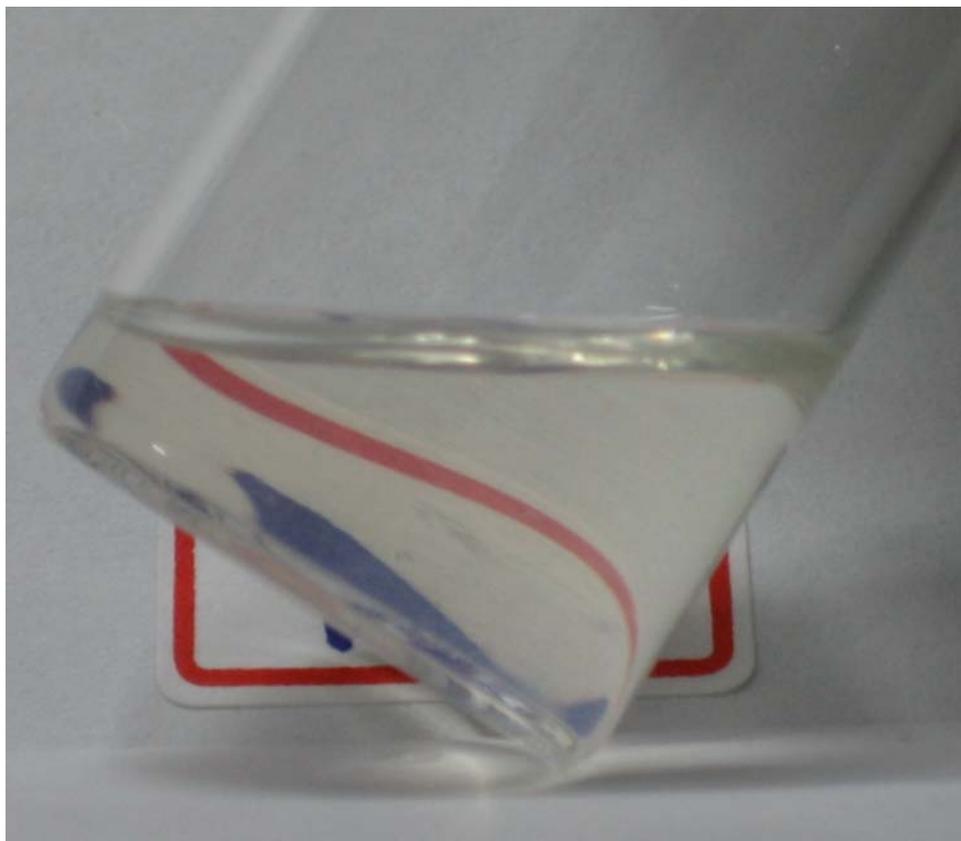
a : 由 XRD 測得

b : 由 Debye-Scherrer 公式得之

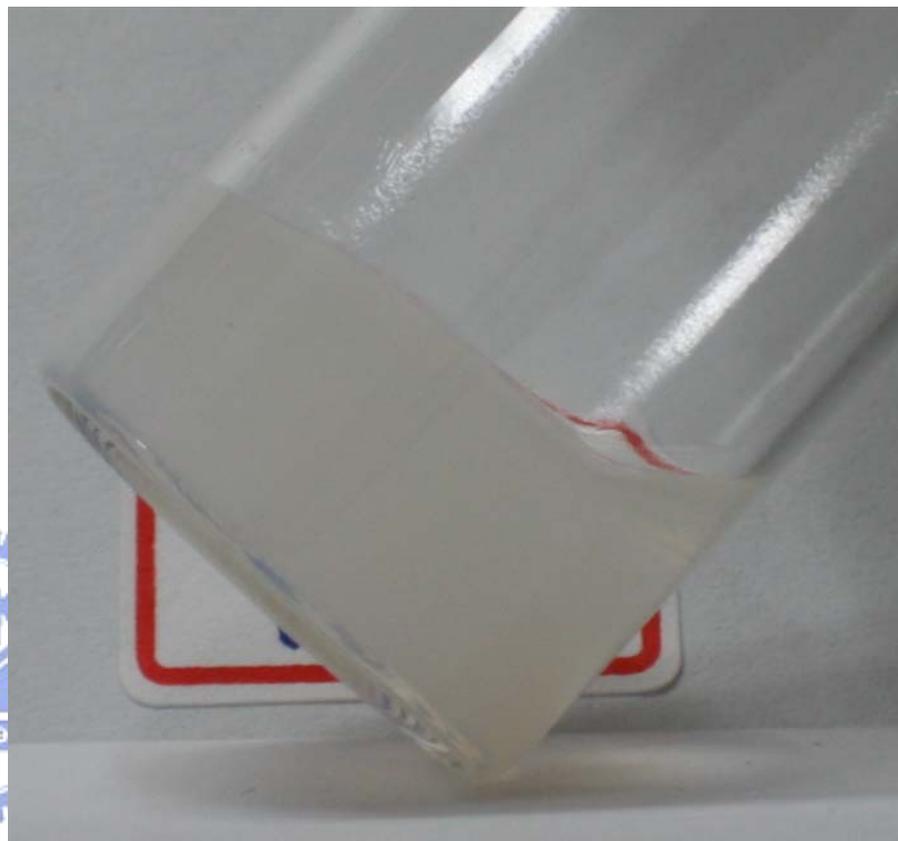
c : 由 SAXS 測得

d : 由公式 $2\pi/q$ 得之





(a)



(b)

圖 4-1 ZnMA 單體凝膠化實像(a)ZnMA 於乙醇溶液中形成膠體懸浮液、(b)加入水後，膠體懸浮液凝膠化

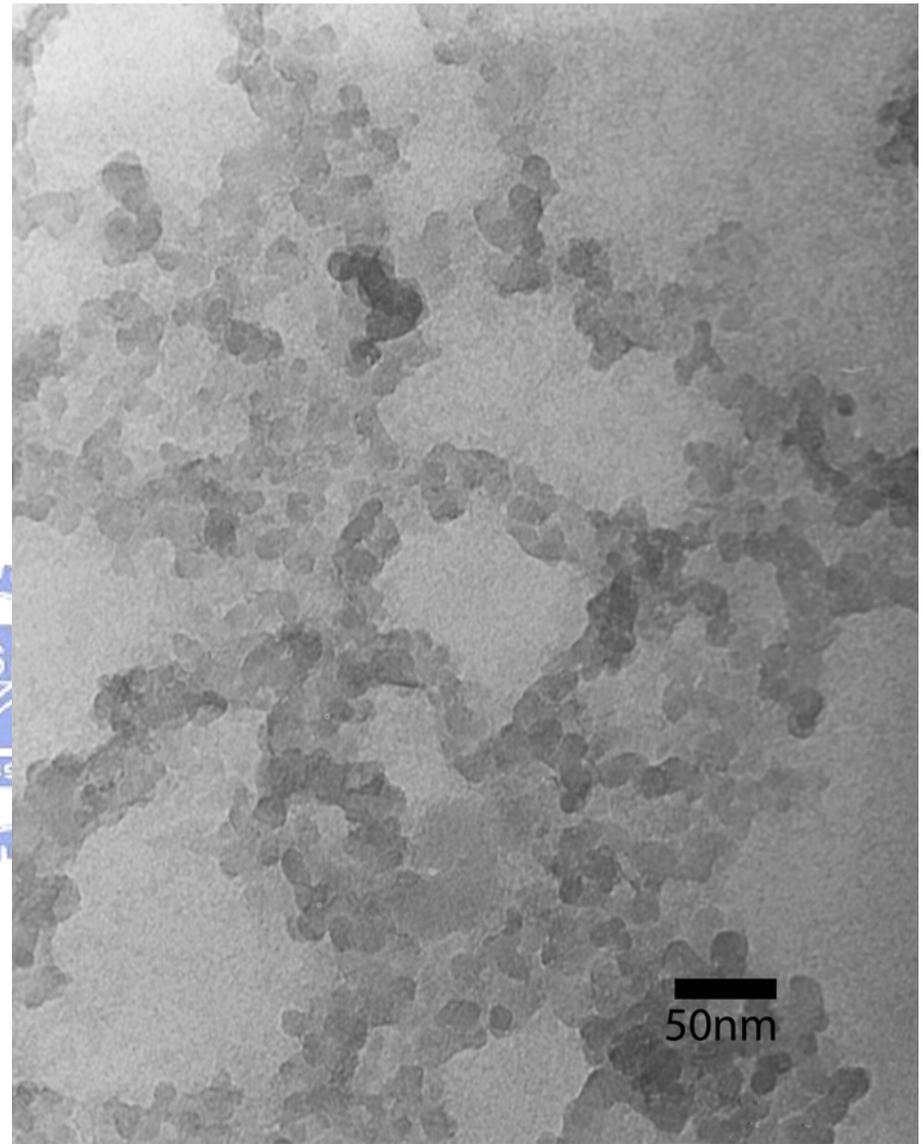
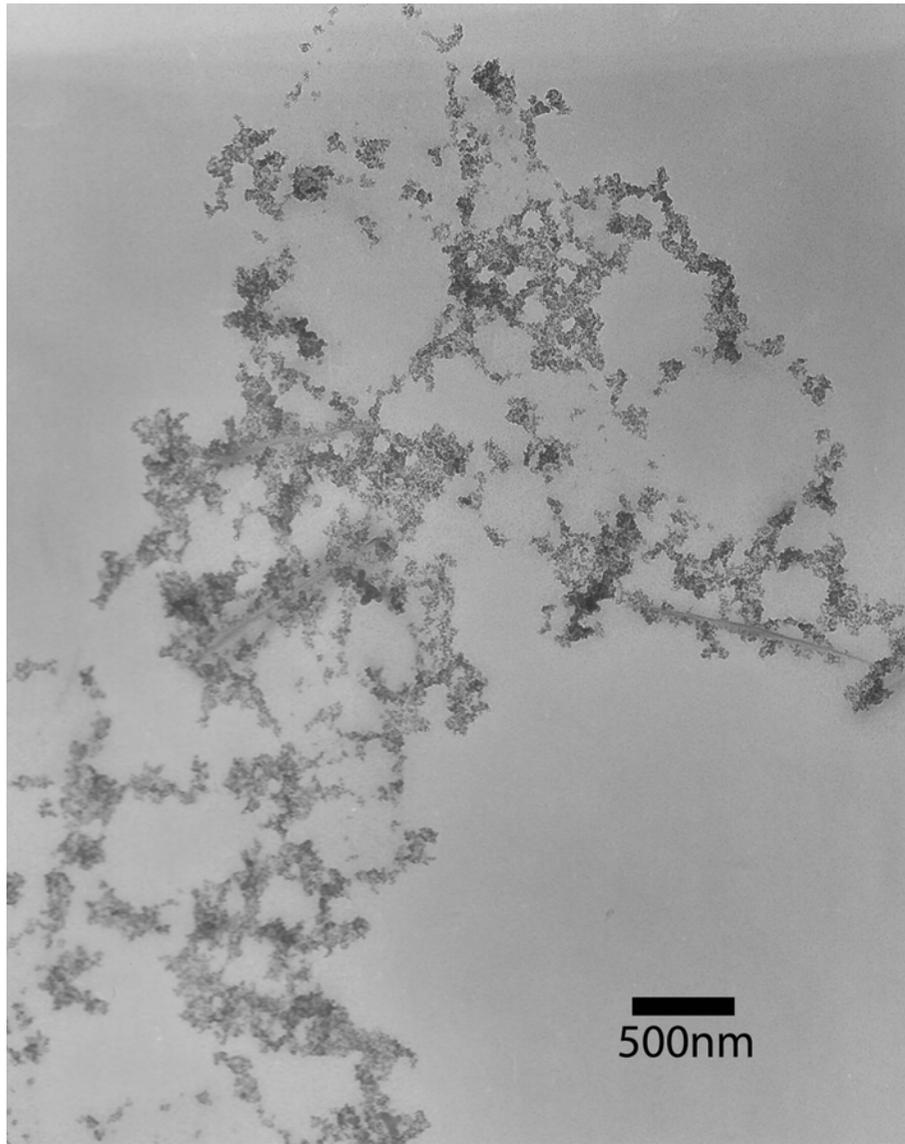


圖 4-2 ZnMA 膠體懸浮液冷凍乾燥處理後的 TEM 圖

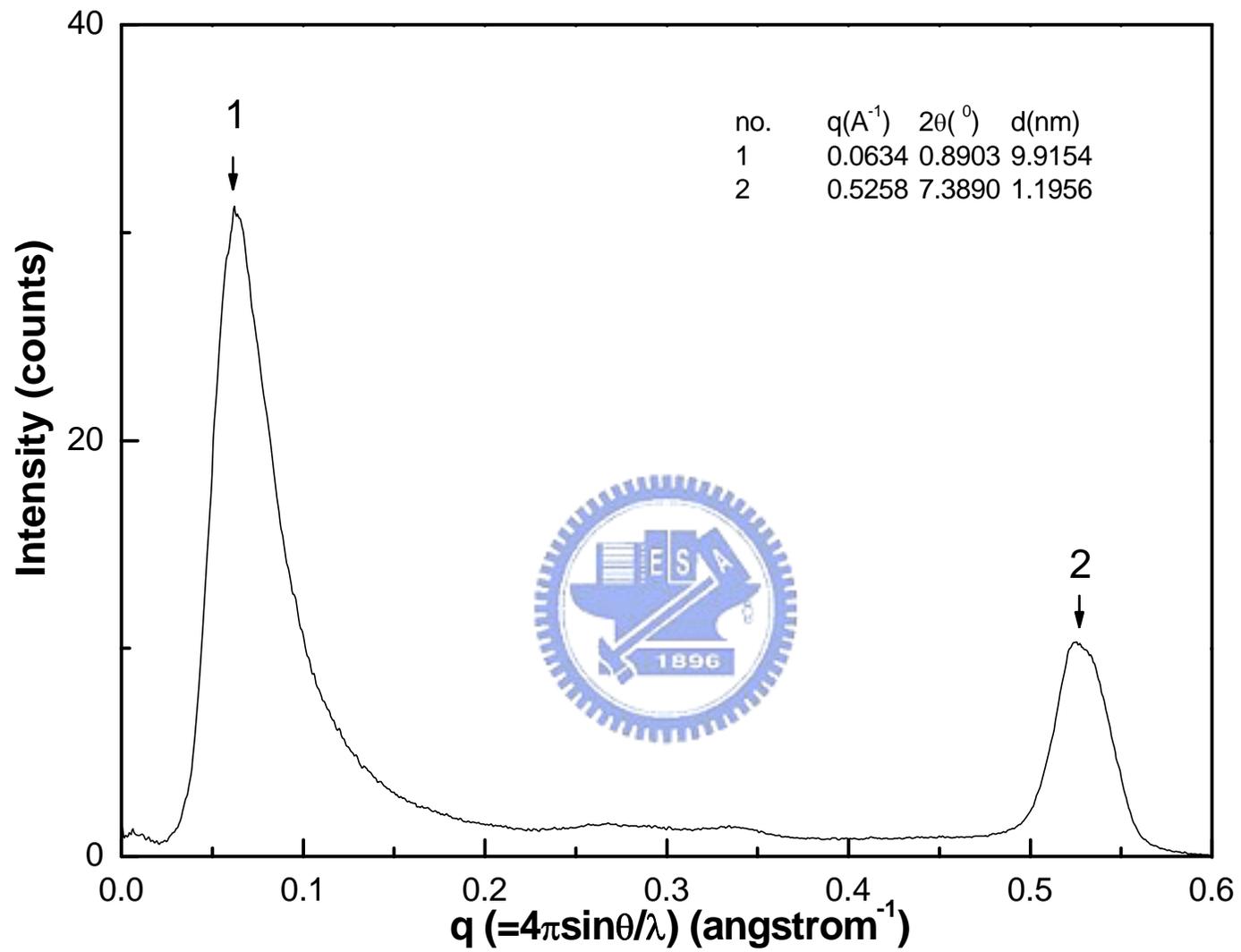


圖 4-3 乾燥後的膠體粒子之 SAXS 圖

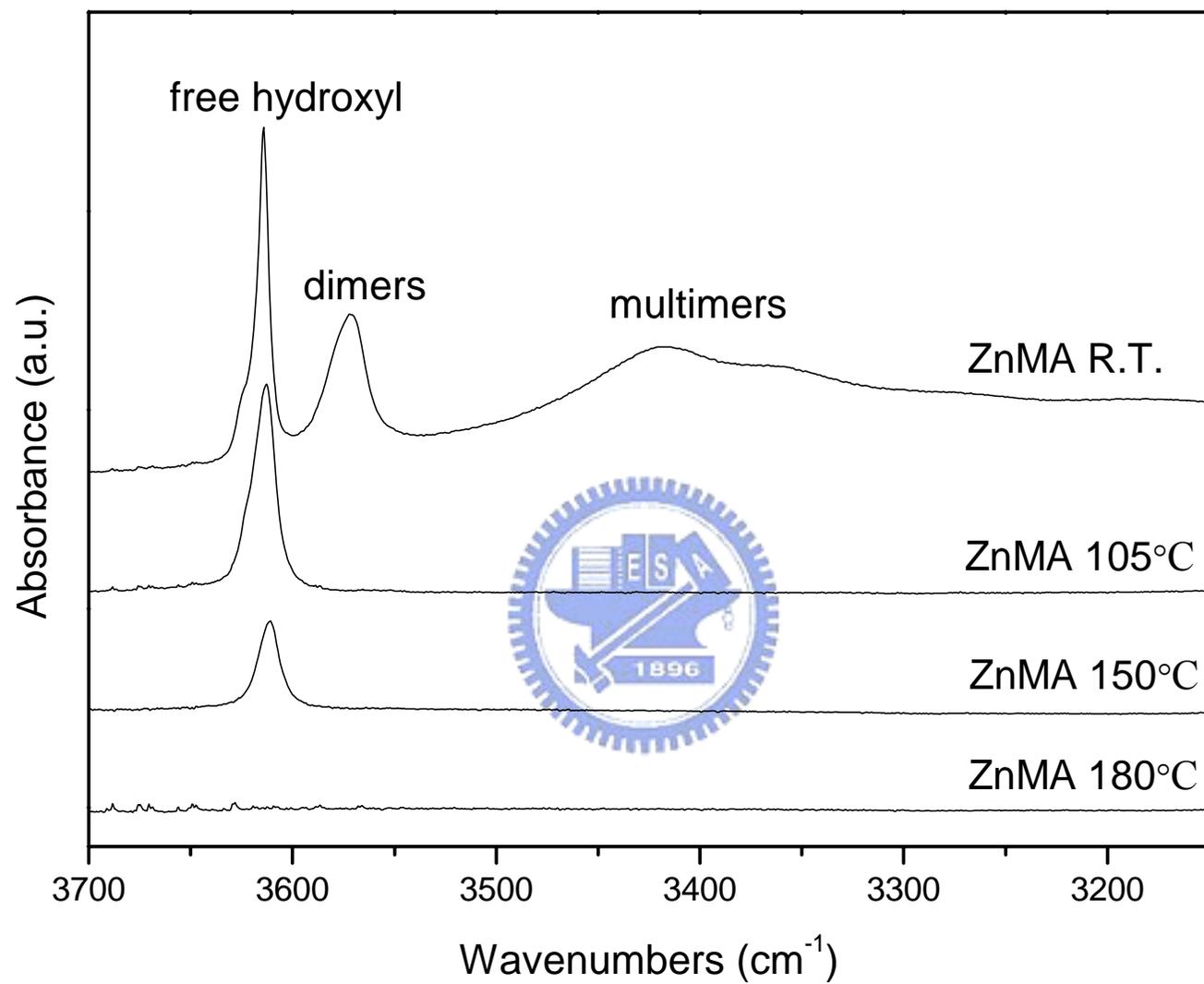


圖 4-4 ZnMA 奈米纖維之變溫 FT-IR 圖譜

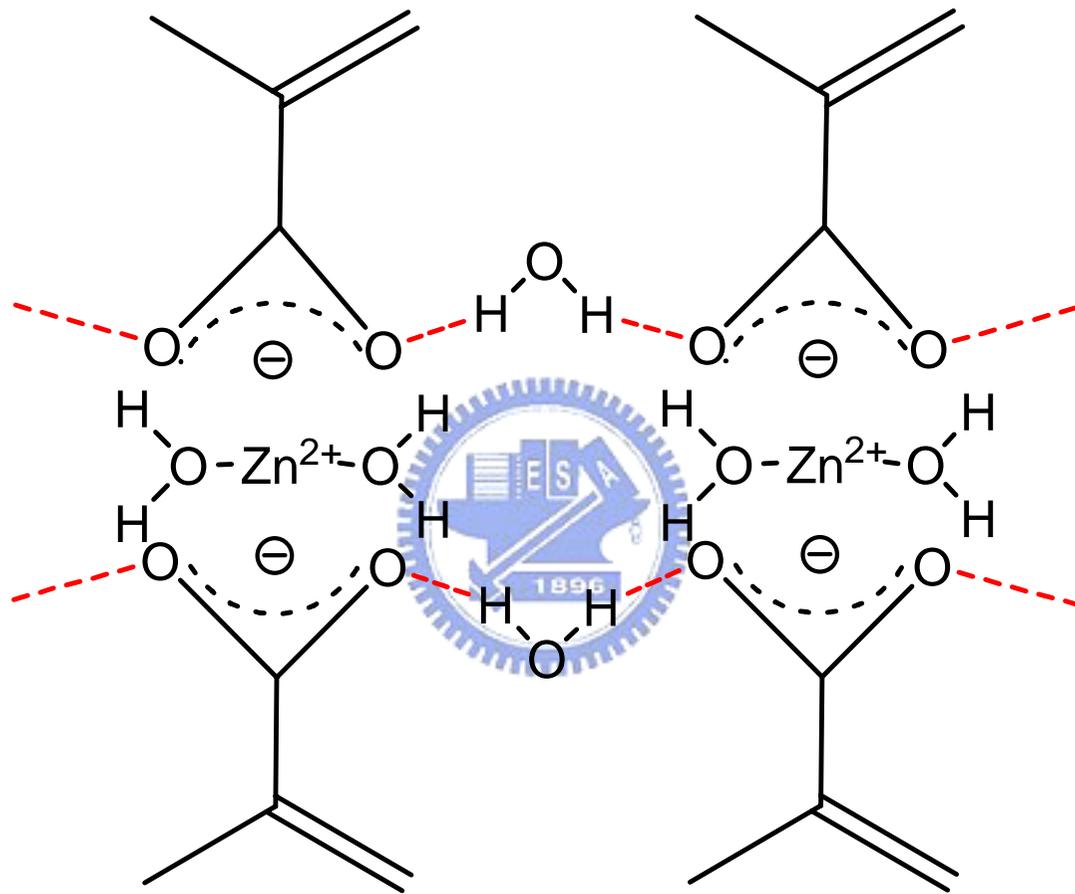


圖 4-5 ZnMA 奈米纖維中的可能鍵結之示意圖

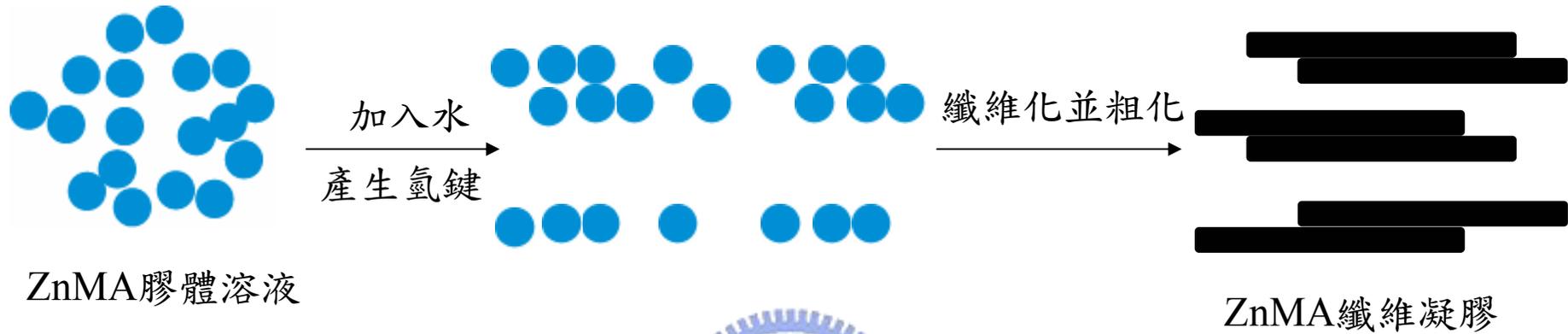


圖 4-6 ZnMA 膠體懸浮液纖維化示意圖



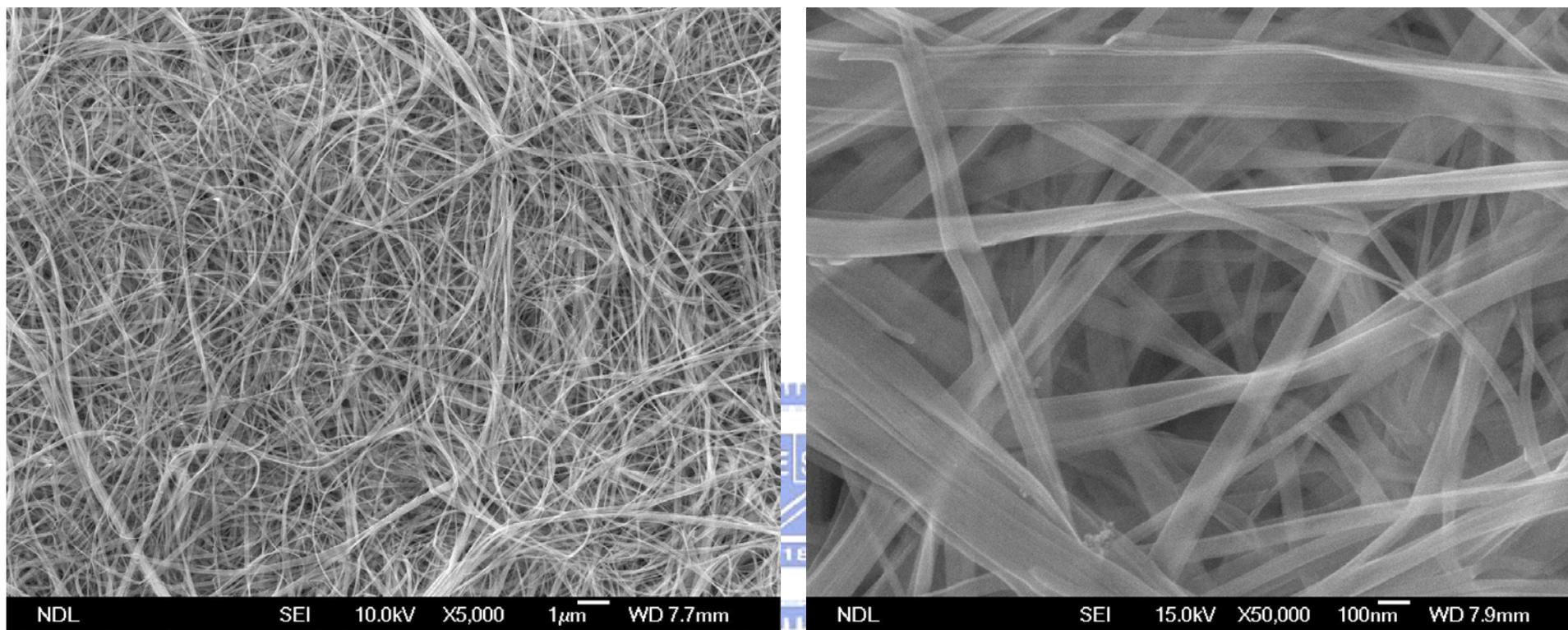


圖 4-7 ZnMA 單體在 95%乙醇中所形成的奈米纖維之 SEM 圖

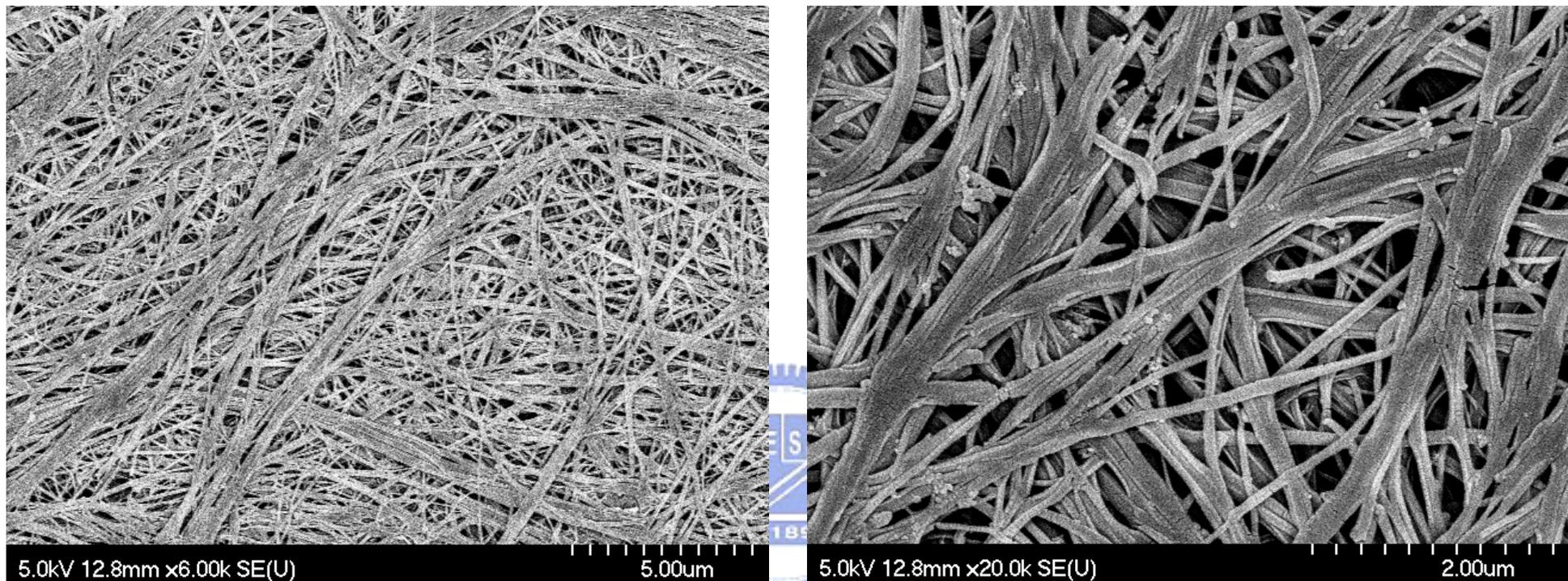
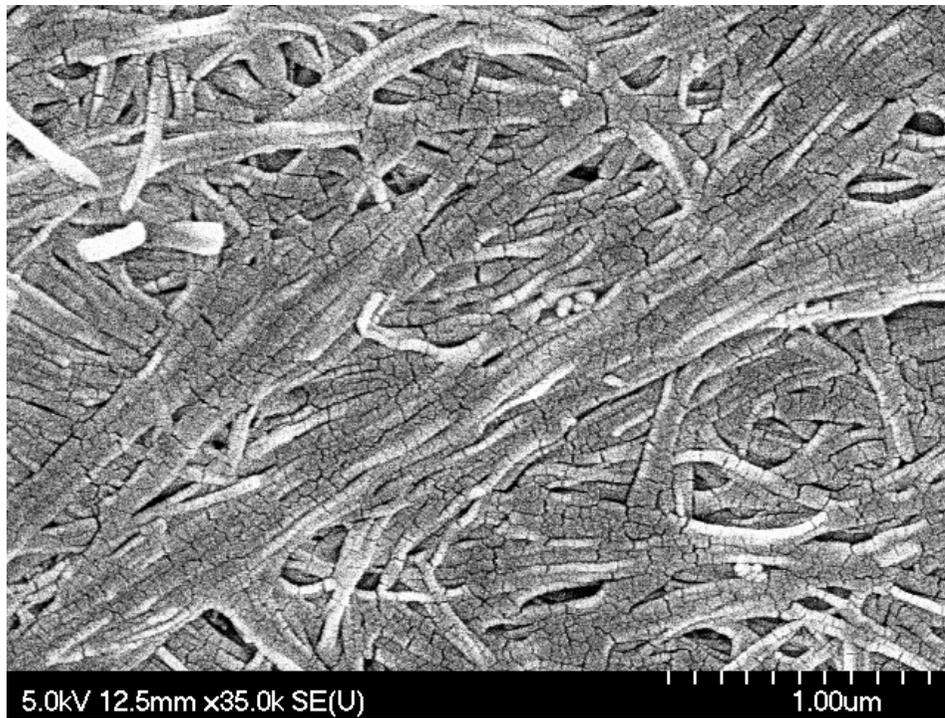
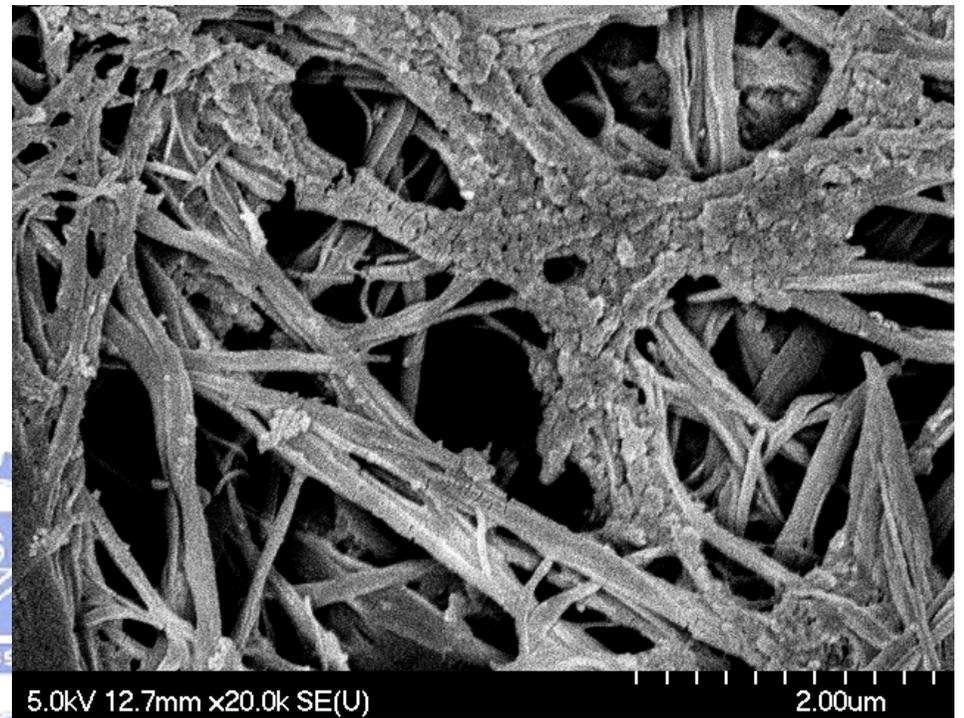


圖 4-8 ZnMA 單體在 95% 甲醇中所形成的奈米纖維之 SEM 圖



(a)



(b)

圖 4-9 ZnMA 單體在不同溶劑下所形成的奈米纖維之 SEM (a)丙酮、(b)四氫呋喃

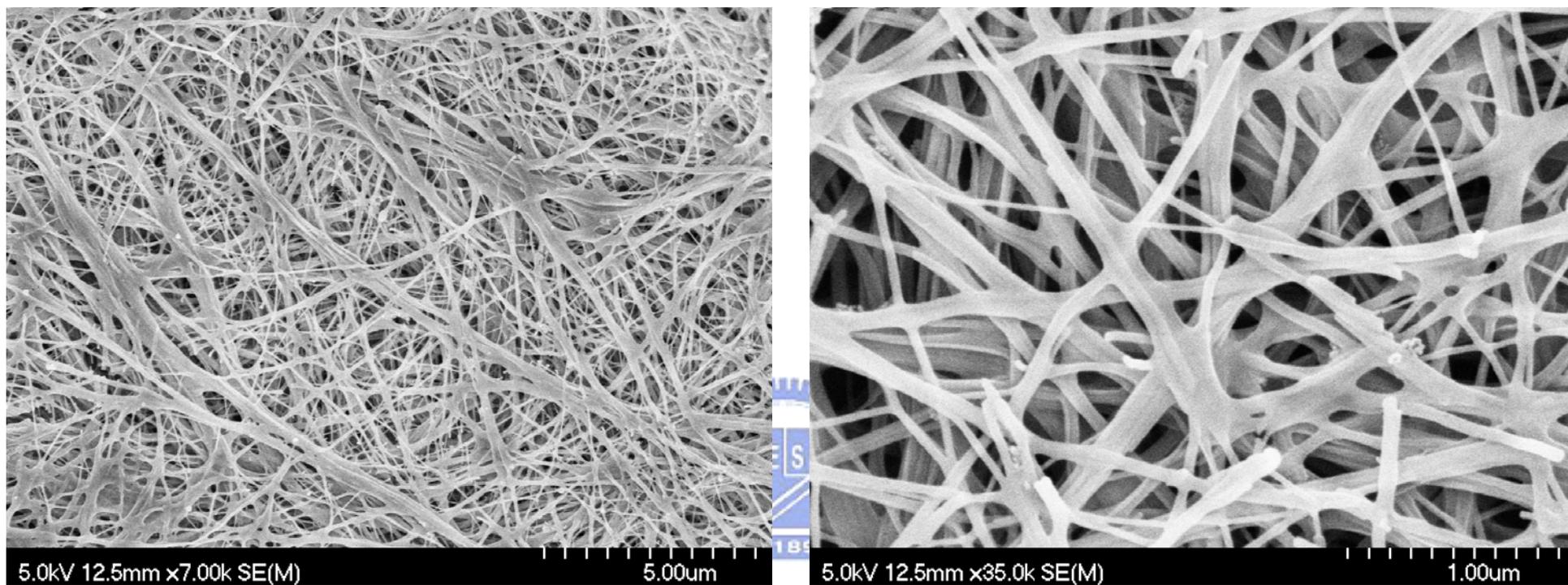


圖 4-10 輻射聚合後的 P-ZnMA 奈米纖維之 SEM 圖

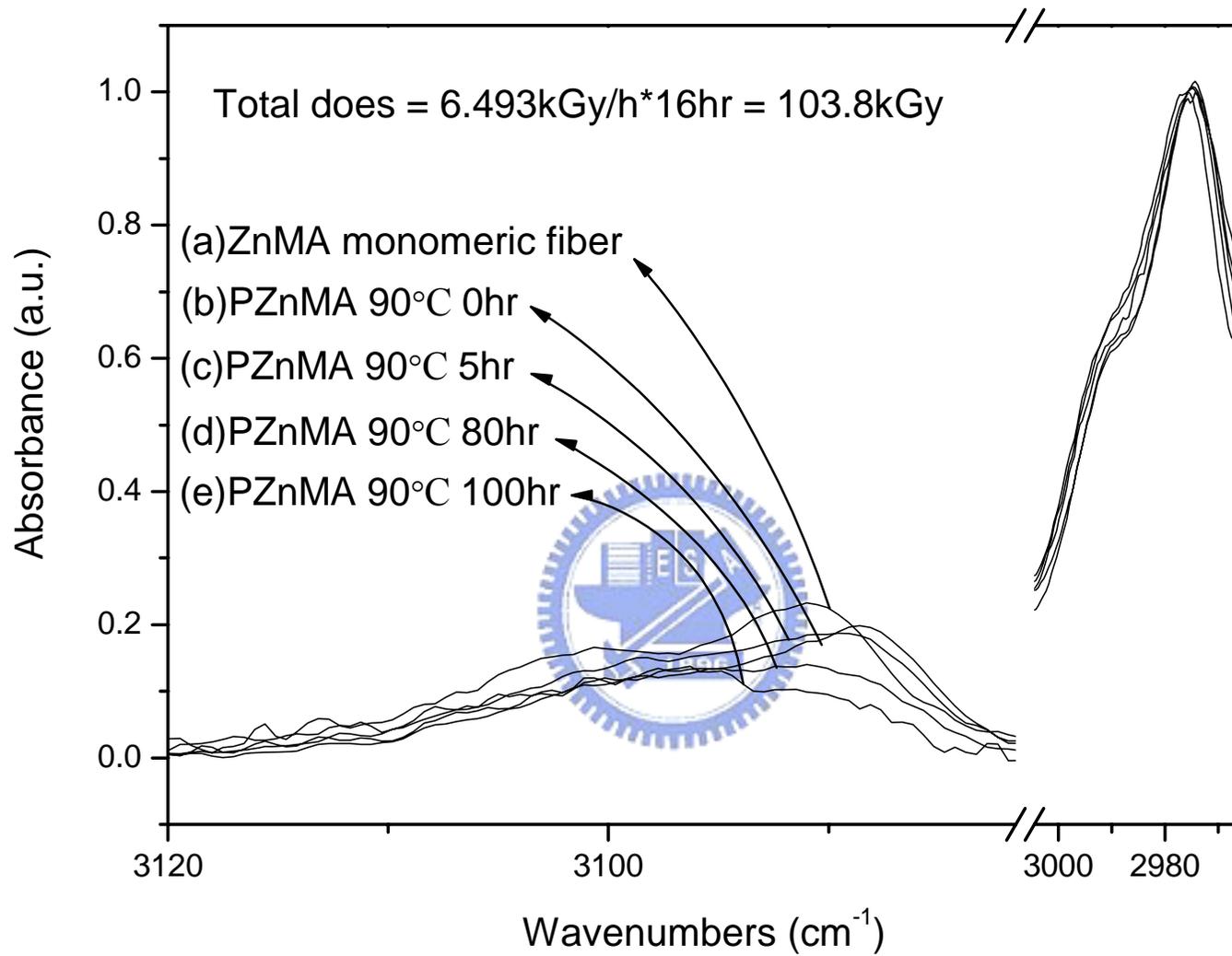


圖 4-11 照射輻射後 P-ZnMA 奈米纖維於 90 °C 下以不同反應時間進行後聚合之 FT-IR 圖譜

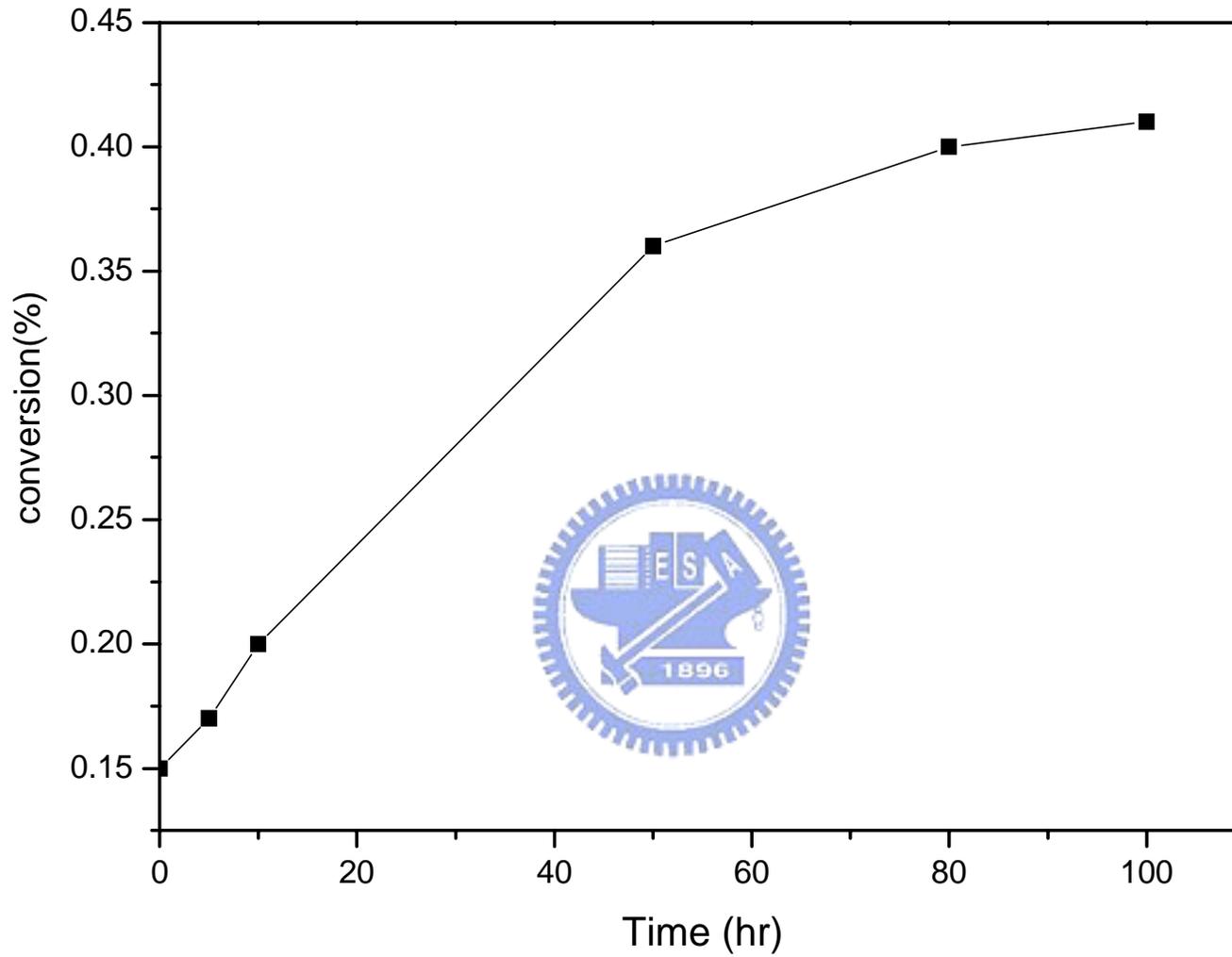


圖 4-12 ZnMA 奈米纖維於 90 °C 下進行後聚合其轉化率隨反應時間變化圖

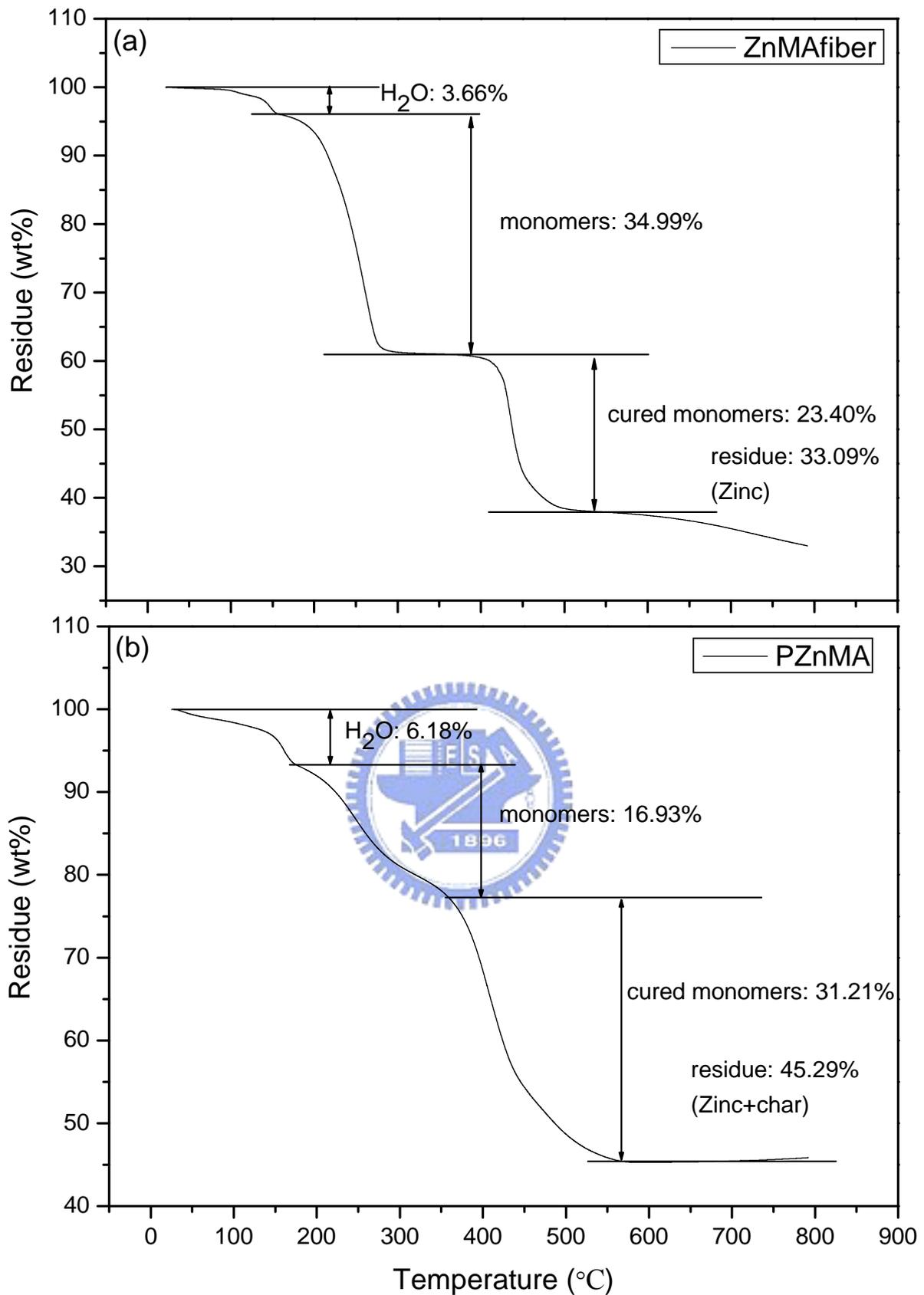


圖 4-13 (a)ZnMA 單體奈米纖維、(b)輻射聚合後的 P-ZnMA 奈米纖維之 TGA 圖譜

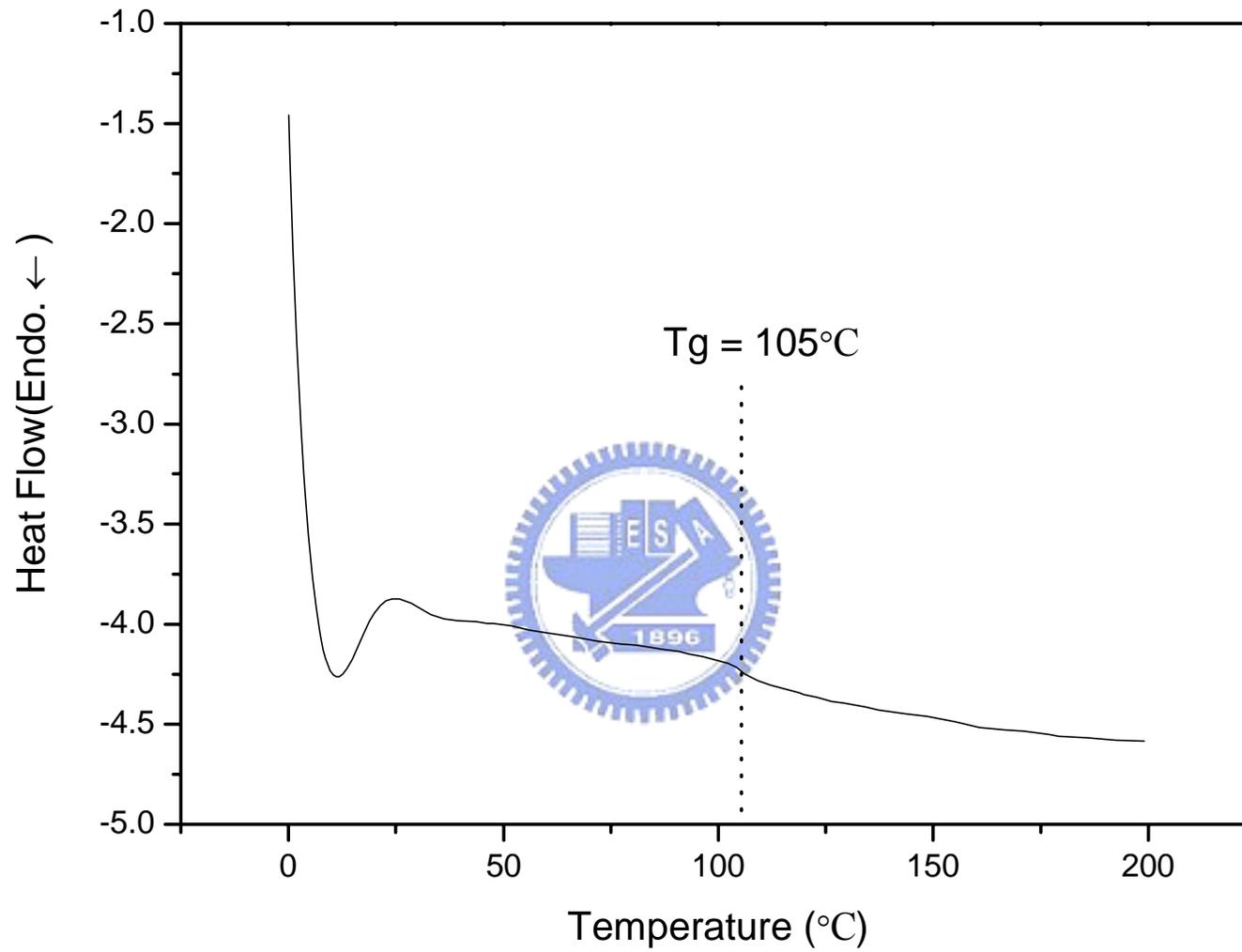


圖 4-14 輻射聚合後的 P-ZnMA 奈米纖維之 DSC 圖譜

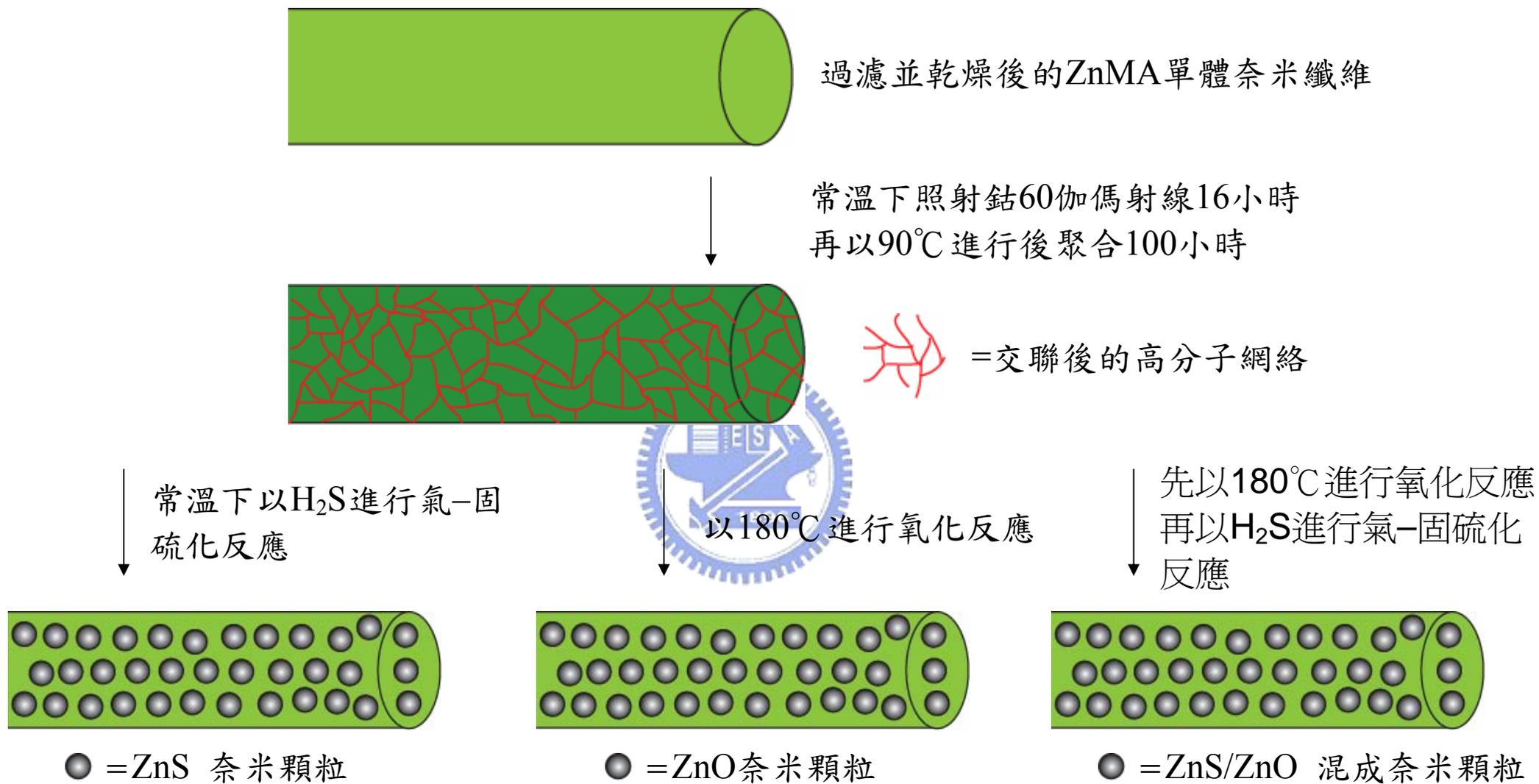


圖 4-15 含鋅系量子點之奈米複合材料製備流程示意圖

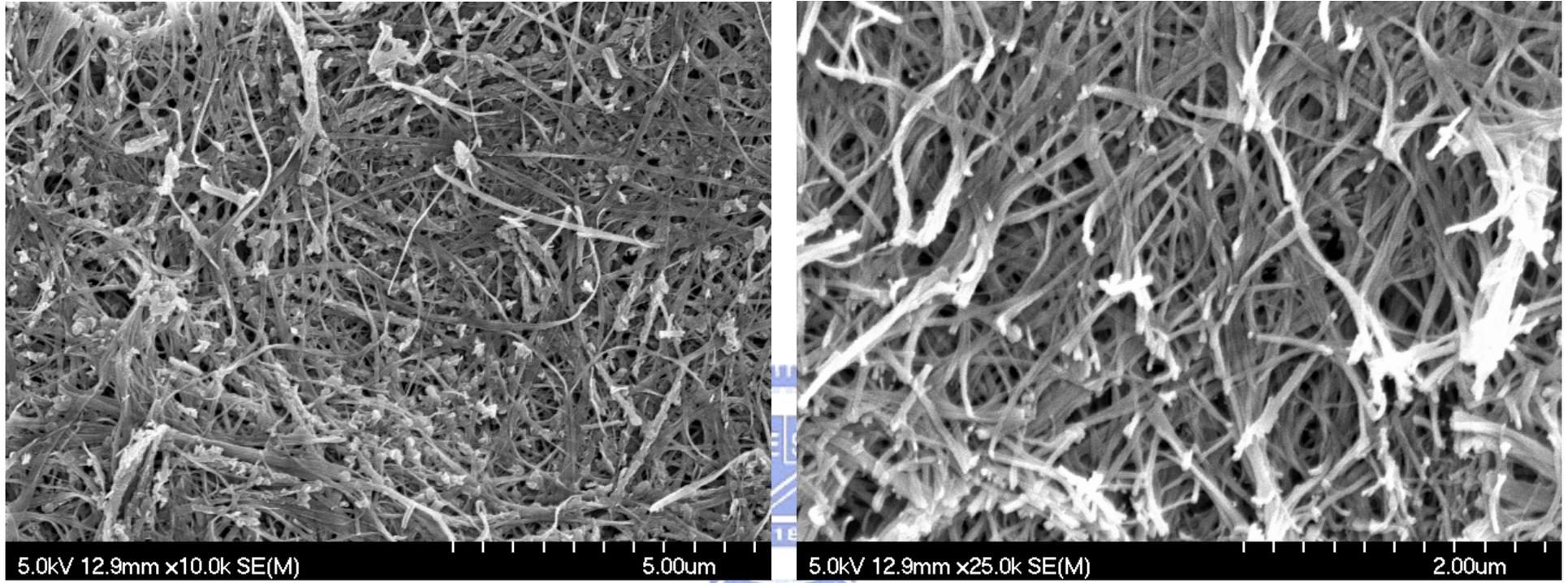


圖 4-16 含 ZnS 奈米顆粒的單體奈米纖維之 SEM 圖

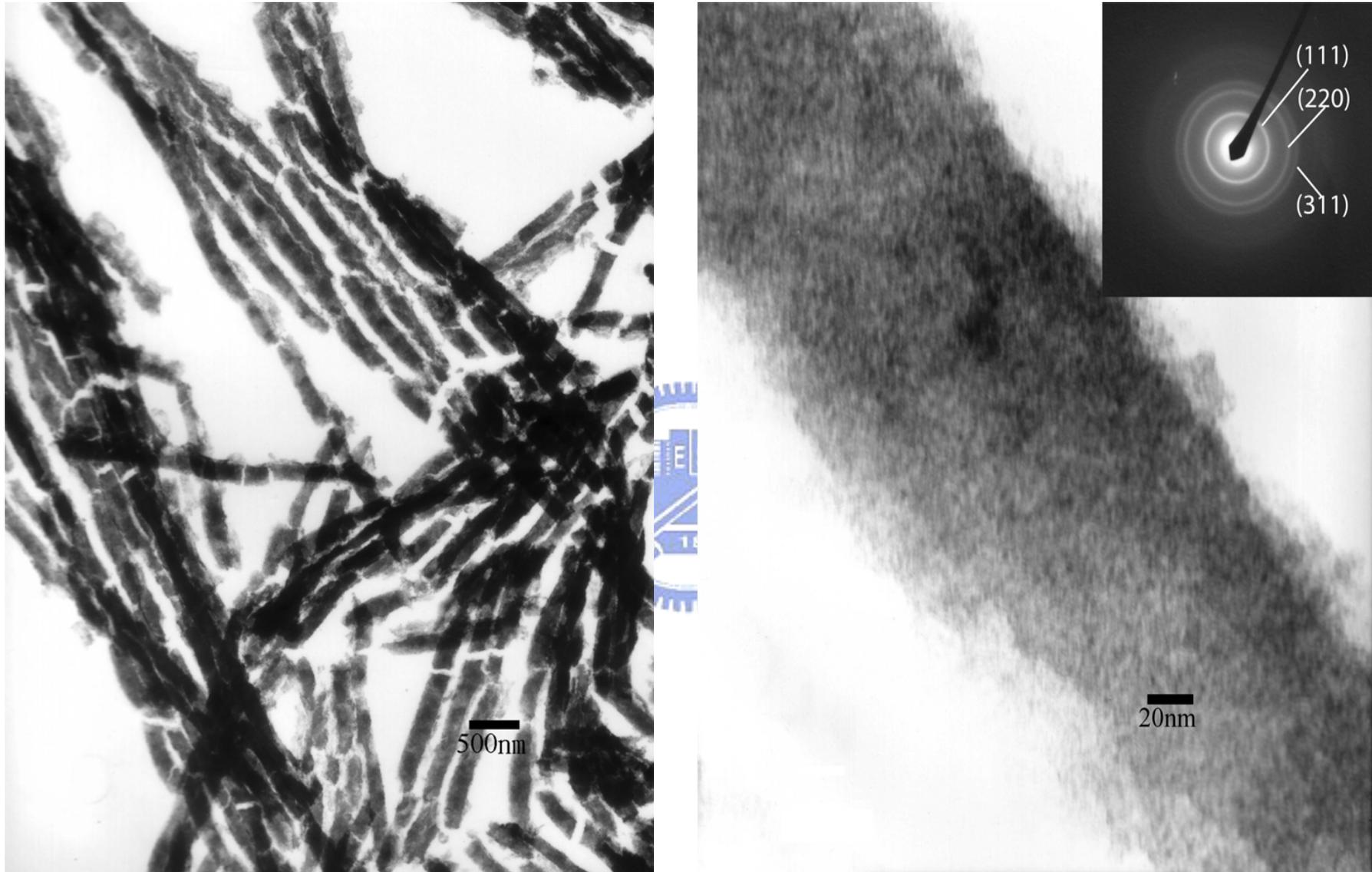


圖 4-17 含 ZnS 奈米顆粒的單體奈米纖維之 TEM 圖 (右圖插圖為 ZnS 之電子衍射圖)

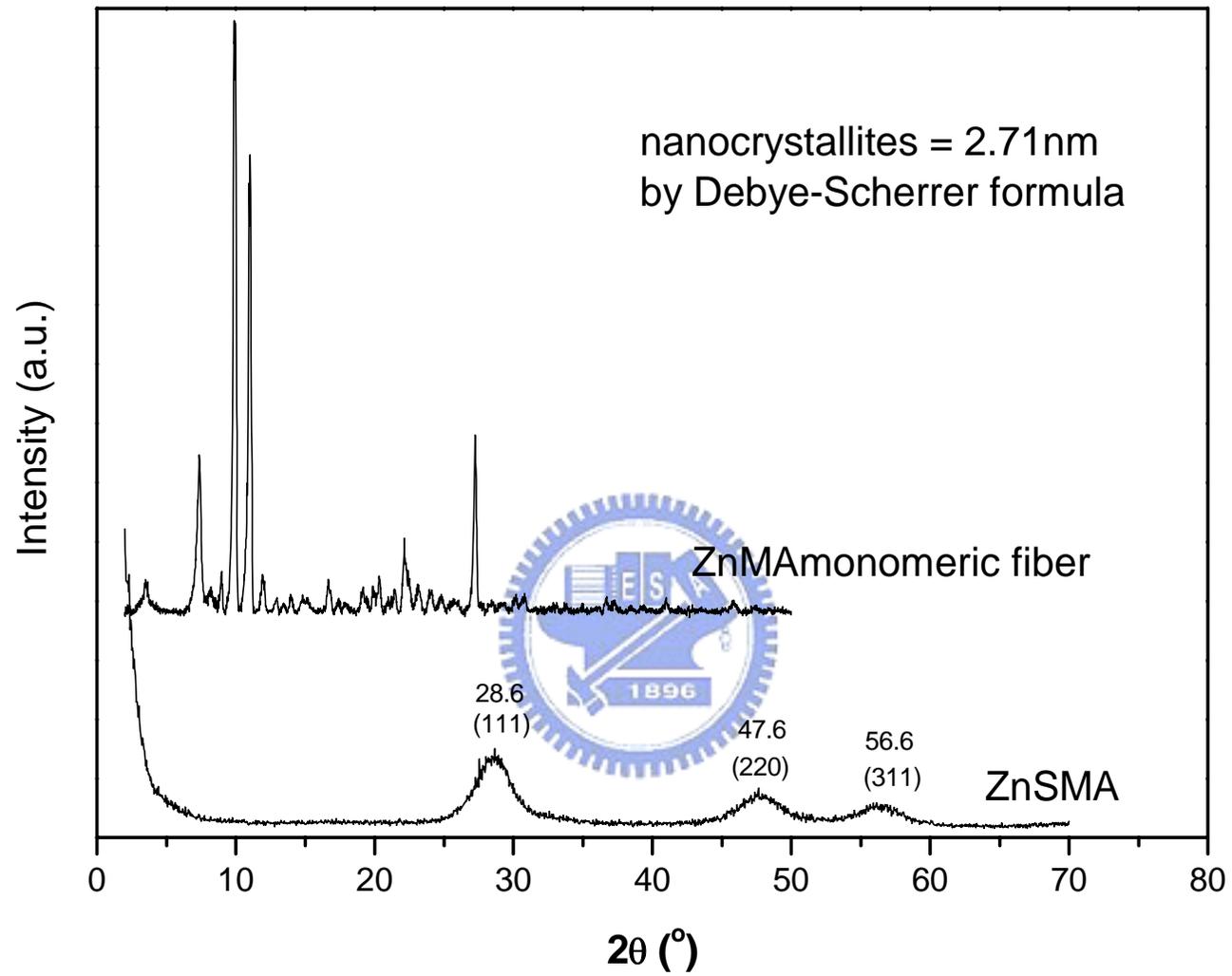


圖 4-18 ZnMA 單體奈米纖維與纖維上鋅離子轉化為 ZnS 奈米顆粒後的 XRD 繞射圖

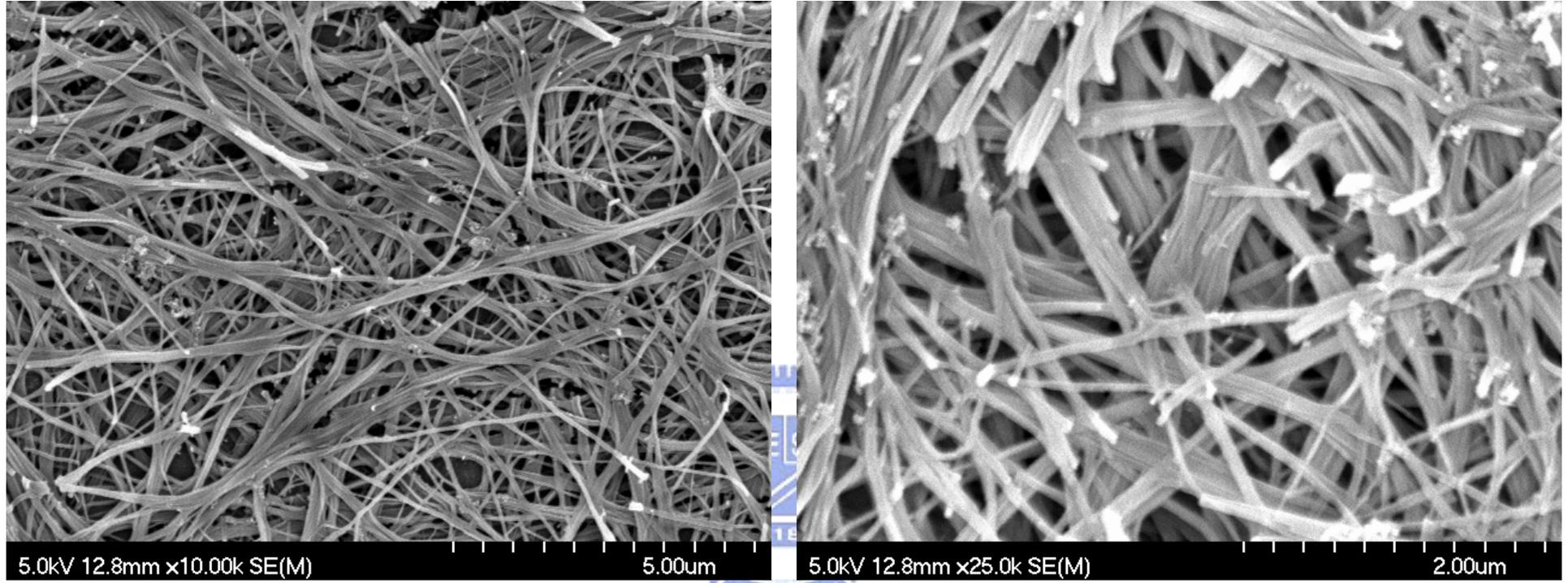


圖 4-19 含 ZnS 奈米顆粒的高分子奈米複合纖維之 SEM 圖

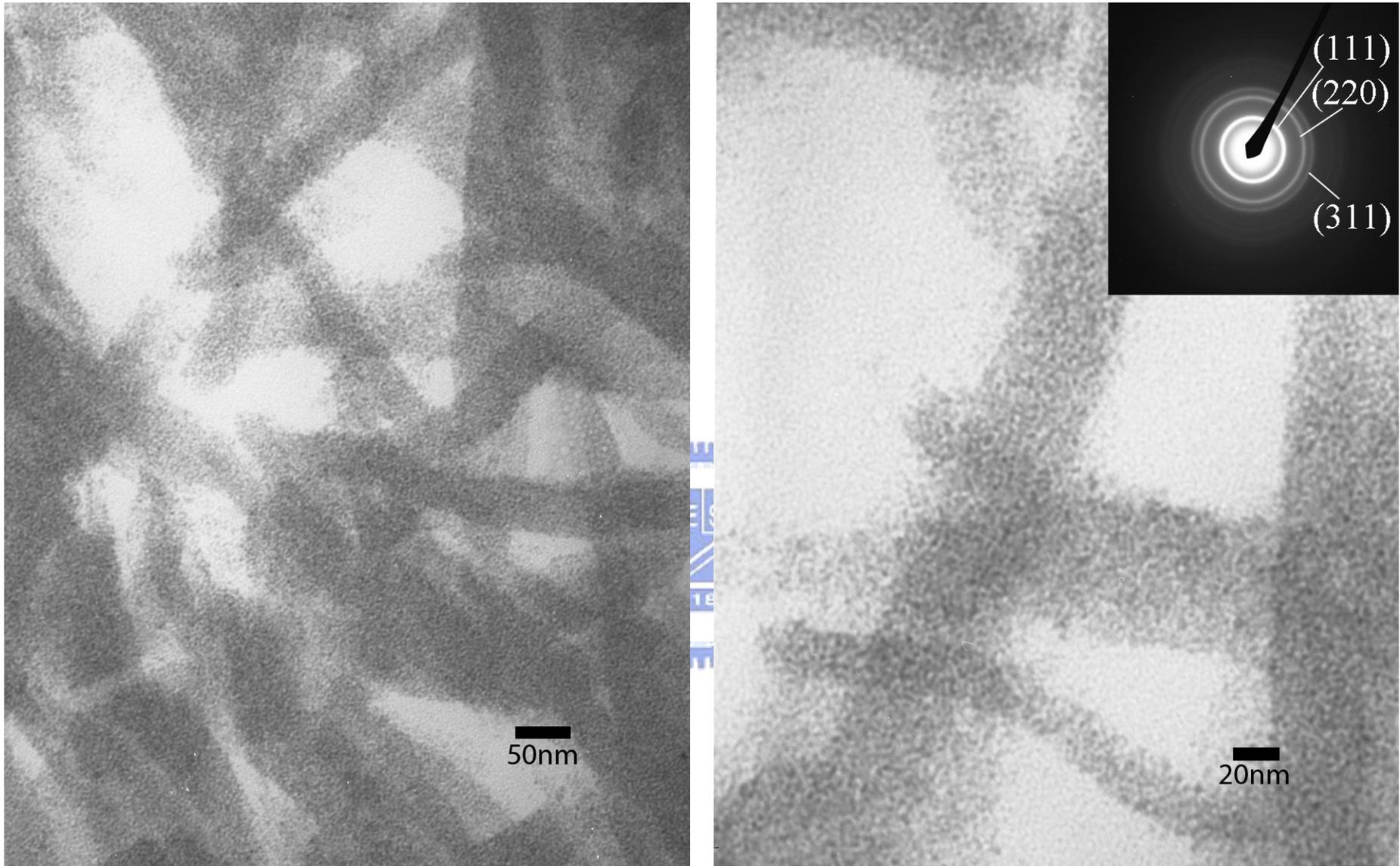


圖 4-20 含 ZnS 奈米顆粒的 P-ZnMA 高分子奈米複合纖維之 TEM 圖 (右圖插圖為 ZnS 之電子衍射圖)

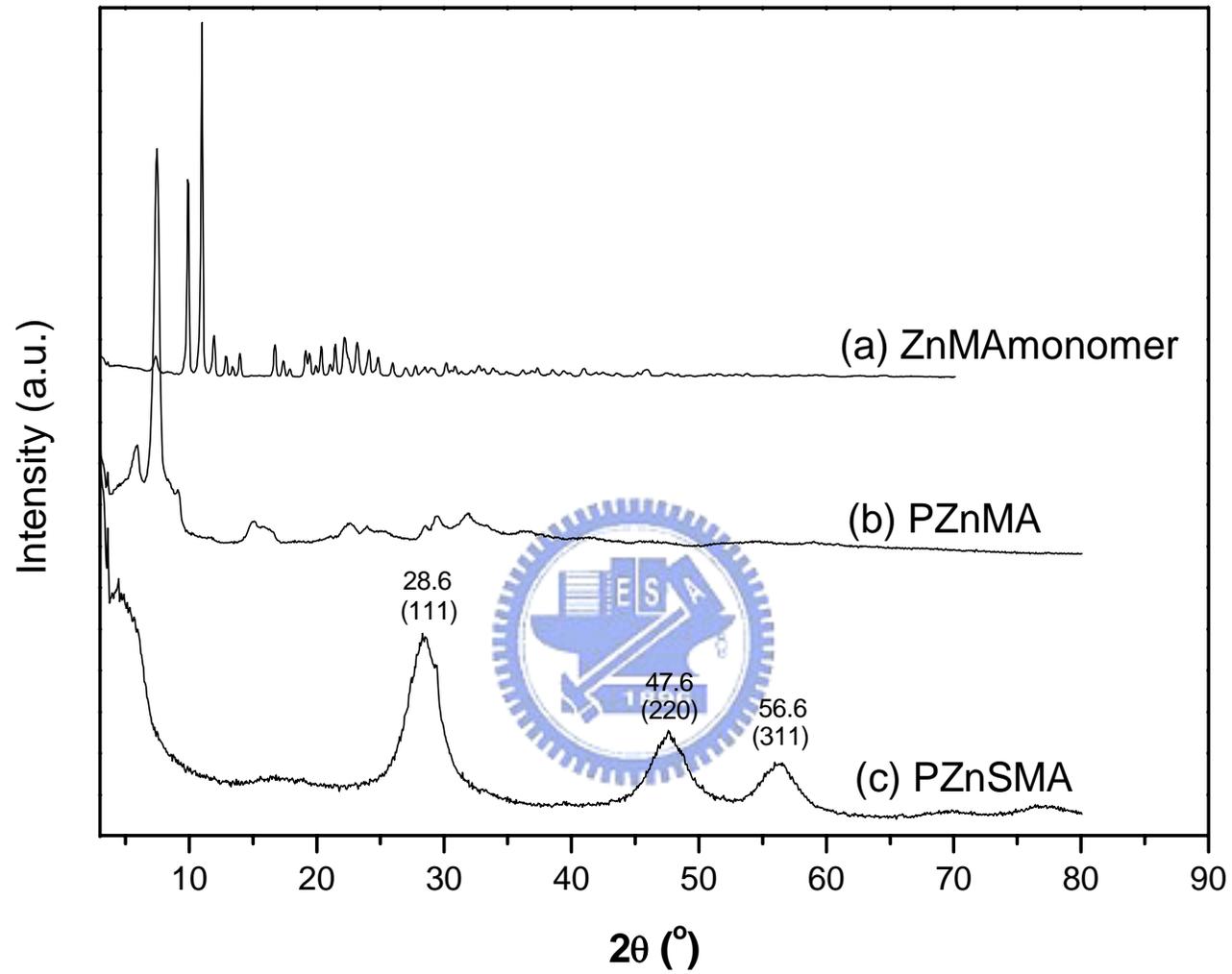


圖 4-21 (a)ZnMA 單體奈米纖維、(b)P-ZnMA 高分子奈米纖維、(c)含 ZnS 的 P-ZnMA 高分子奈米纖維之 XRD 圖譜

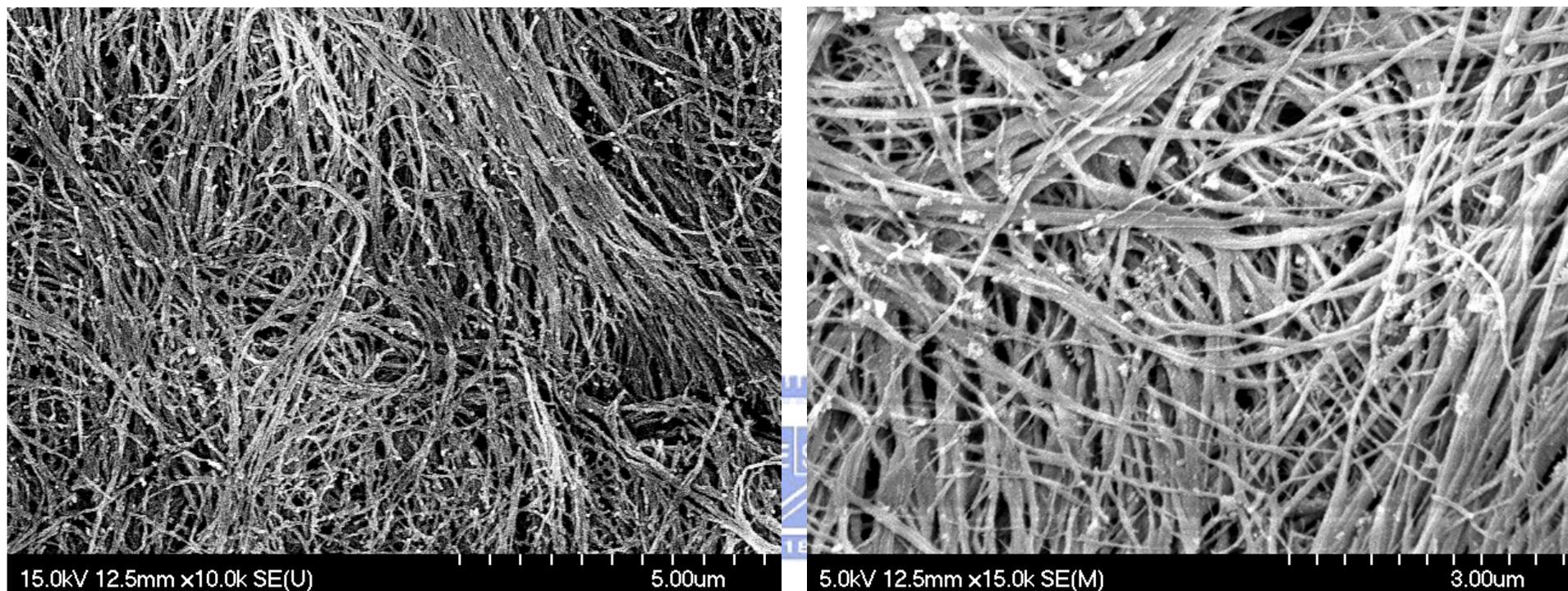


圖 4-22 含 ZnO 奈米顆粒的單體奈米纖維之 SEM 圖

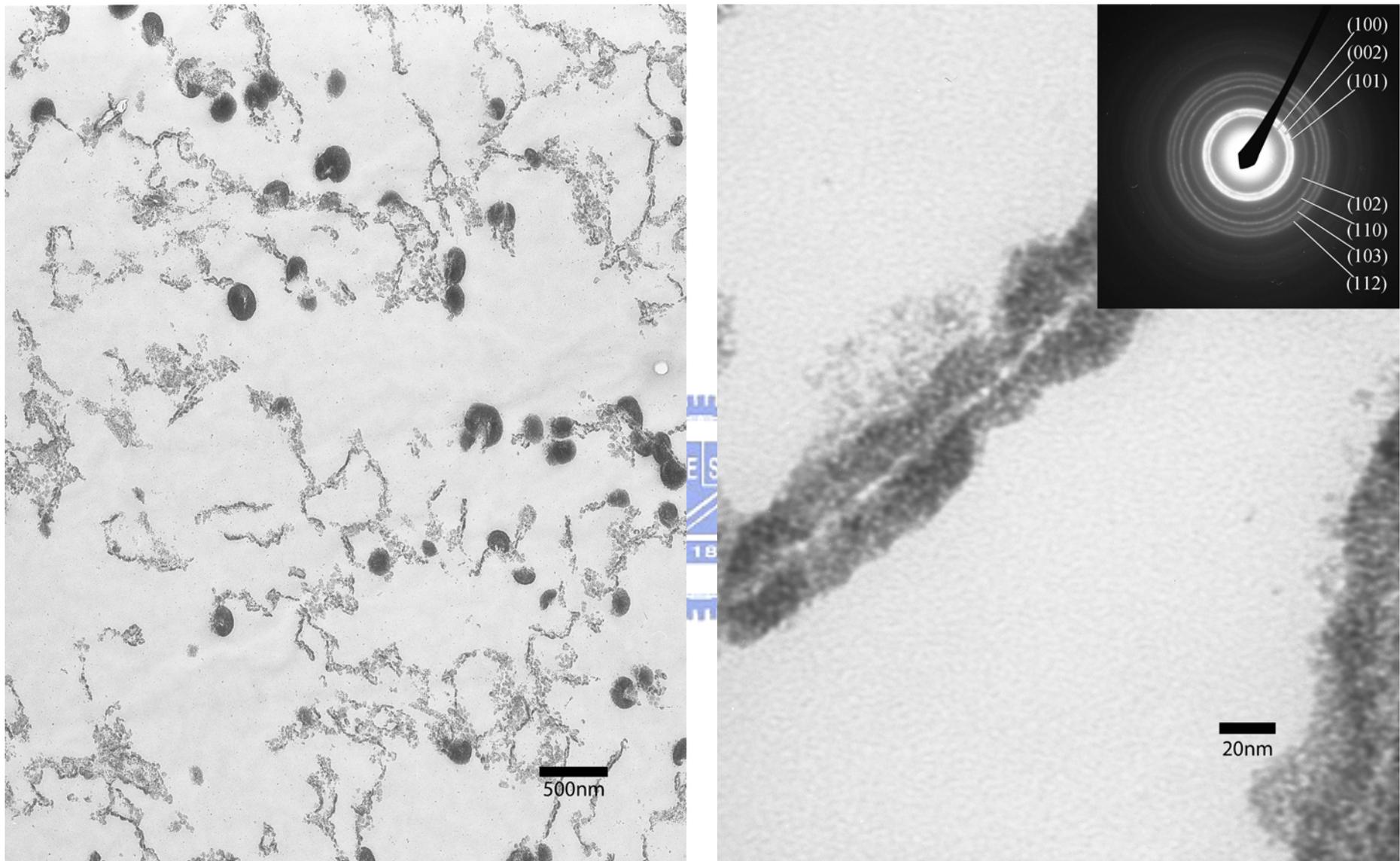


圖 4-23 含 ZnO 奈米顆粒的單體奈米纖維之 TEM 圖 (右圖插圖為 ZnO 之電子衍射圖)

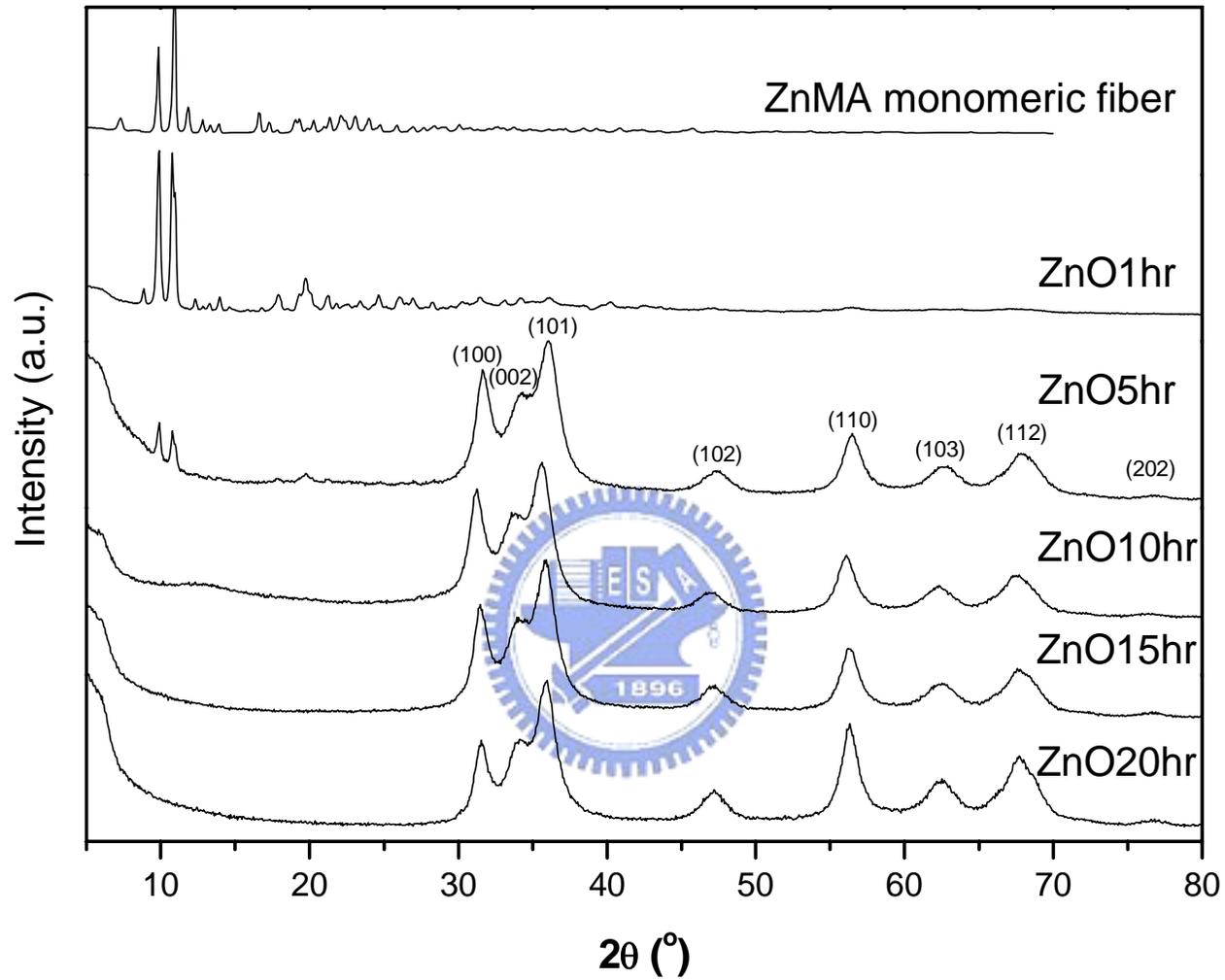


圖 4-24 ZnMA 單體於 180 °C 下不同氧化時間所產生的 ZnO 奈米顆粒 XRD 繞射圖譜

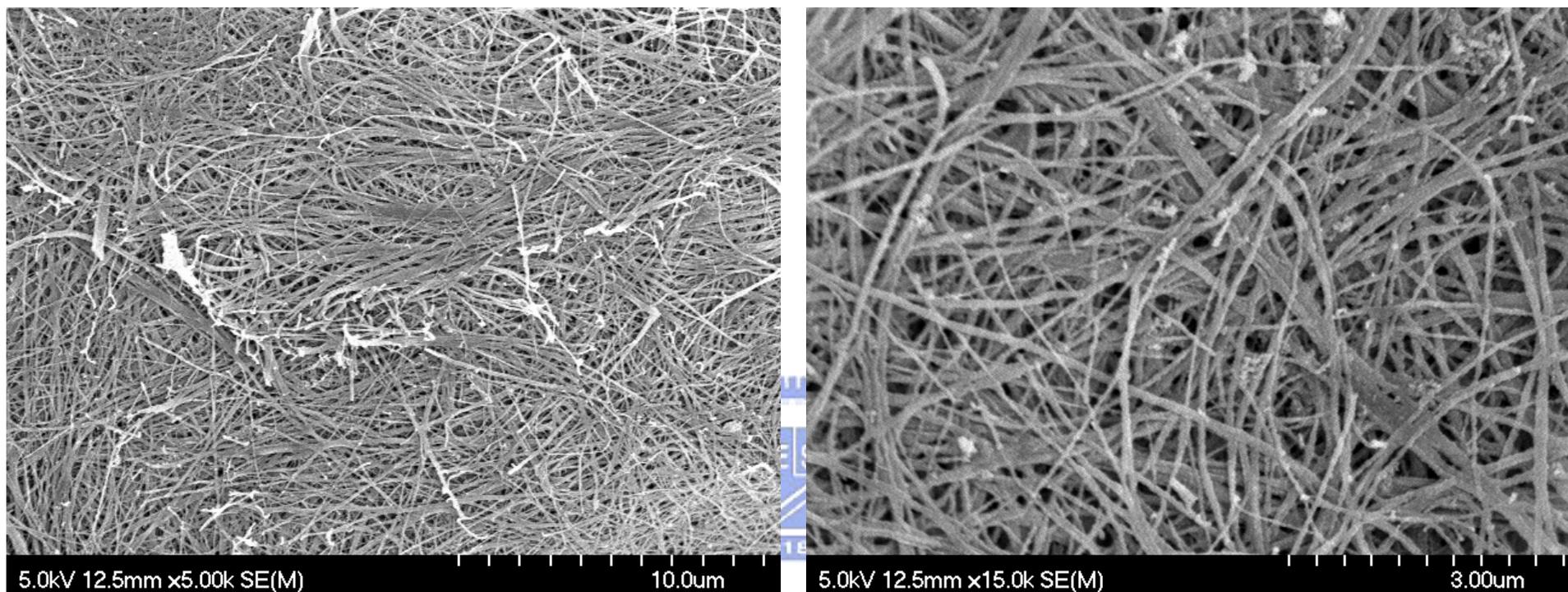


圖 4-25 含 ZnS/ZnO 奈米混成顆粒的單體奈米纖維之 SEM 圖

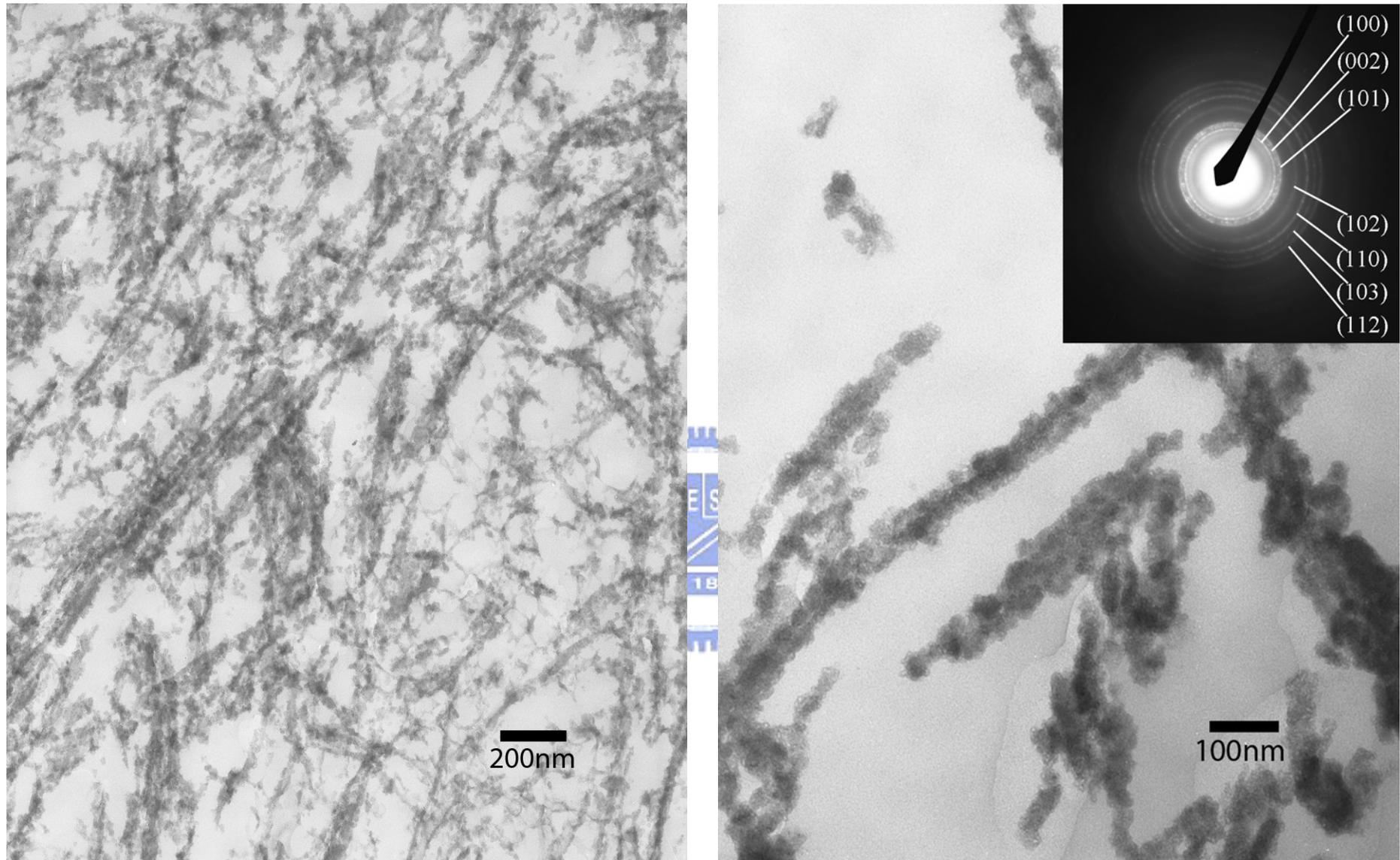


圖 4-26 含 ZnS/ZnO 混成奈米顆粒的單體奈米纖維之 TEM 圖 (右圖插圖為 ZnS/ZnO 之電子衍射圖)

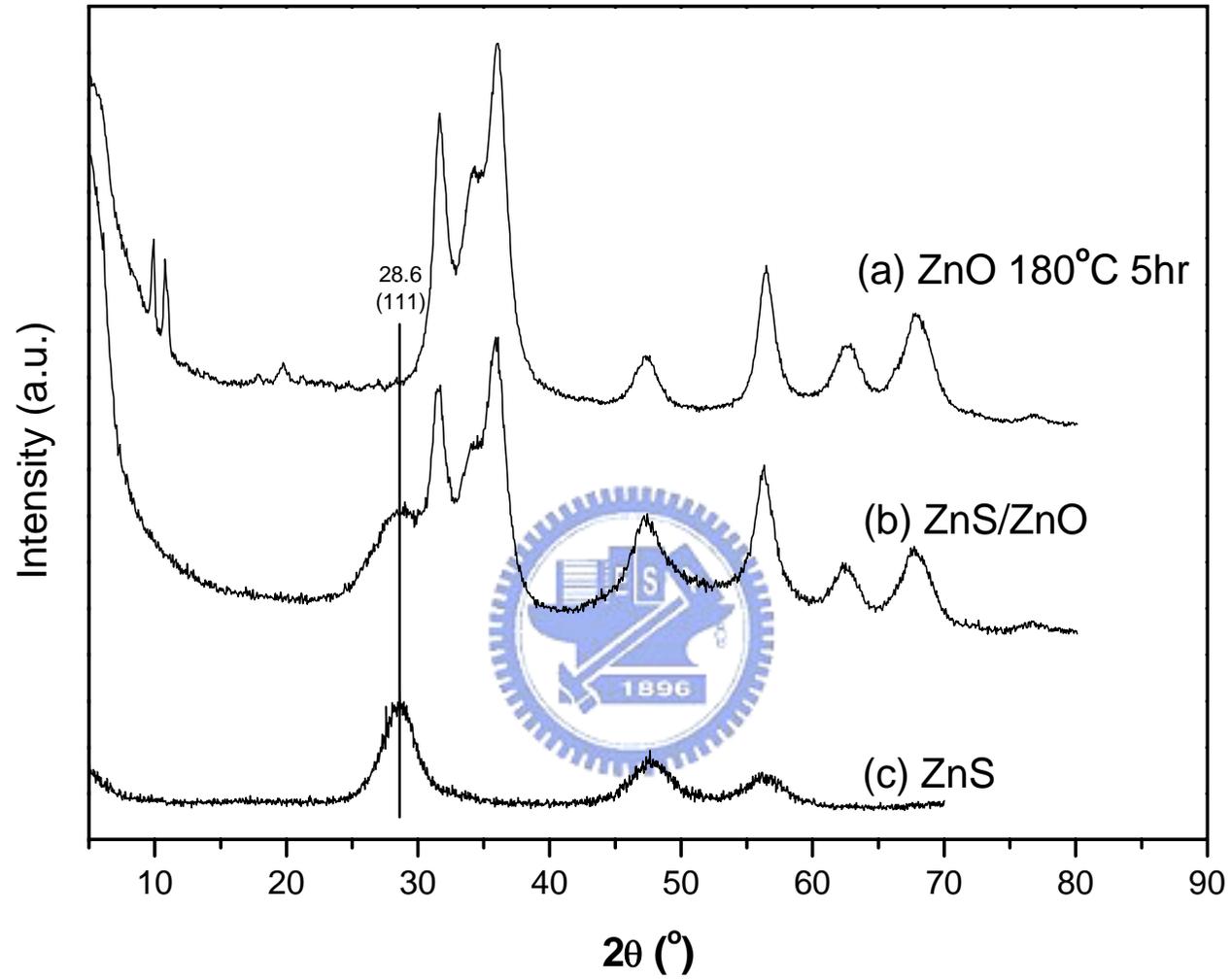


圖 4-27 於單體奈米纖維上原位生成的(a) ZnO、(b)ZnS/ZnO、(c)ZnS 奈米顆粒之 XRD 繞射圖譜

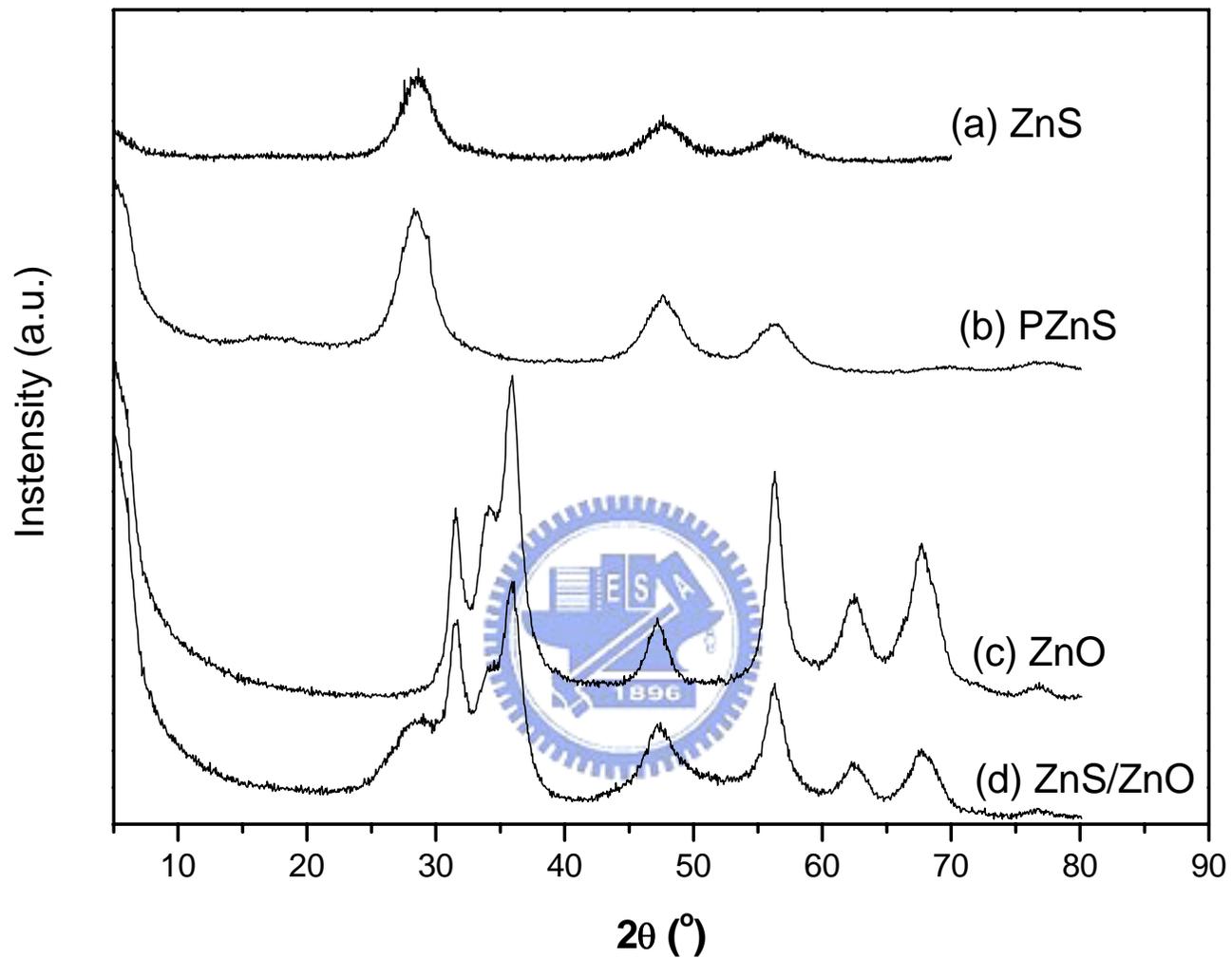


圖 4-28 (a)含 ZnS 奈米粒子之單體纖維、(b)含 ZnS 奈米粒子之高分子纖維、(c)含 ZnO 奈米粒子之單體纖維、(d)含 ZnS/ZnO 混成奈米粒子之單體纖維之 XRD 繞射圖譜

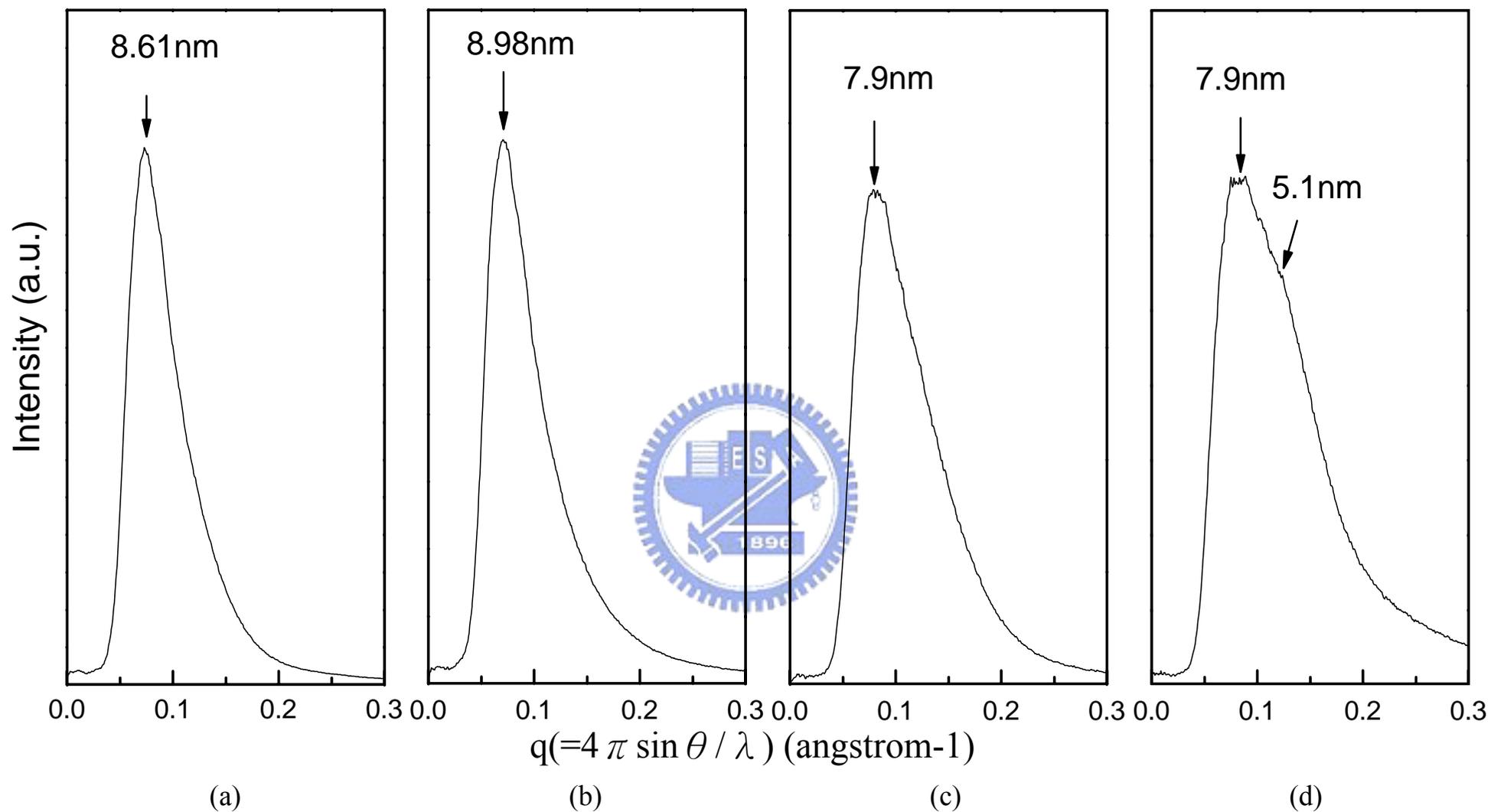


圖 4-29 (a)含 ZnS 奈米粒子之單體纖維、(b)含 ZnS 奈米粒子之高分子纖維、(c)含 ZnO 奈米粒子之單體纖維、(d)含 ZnS/ZnO 混成奈米粒子之單體纖維之 SAXS 圖譜

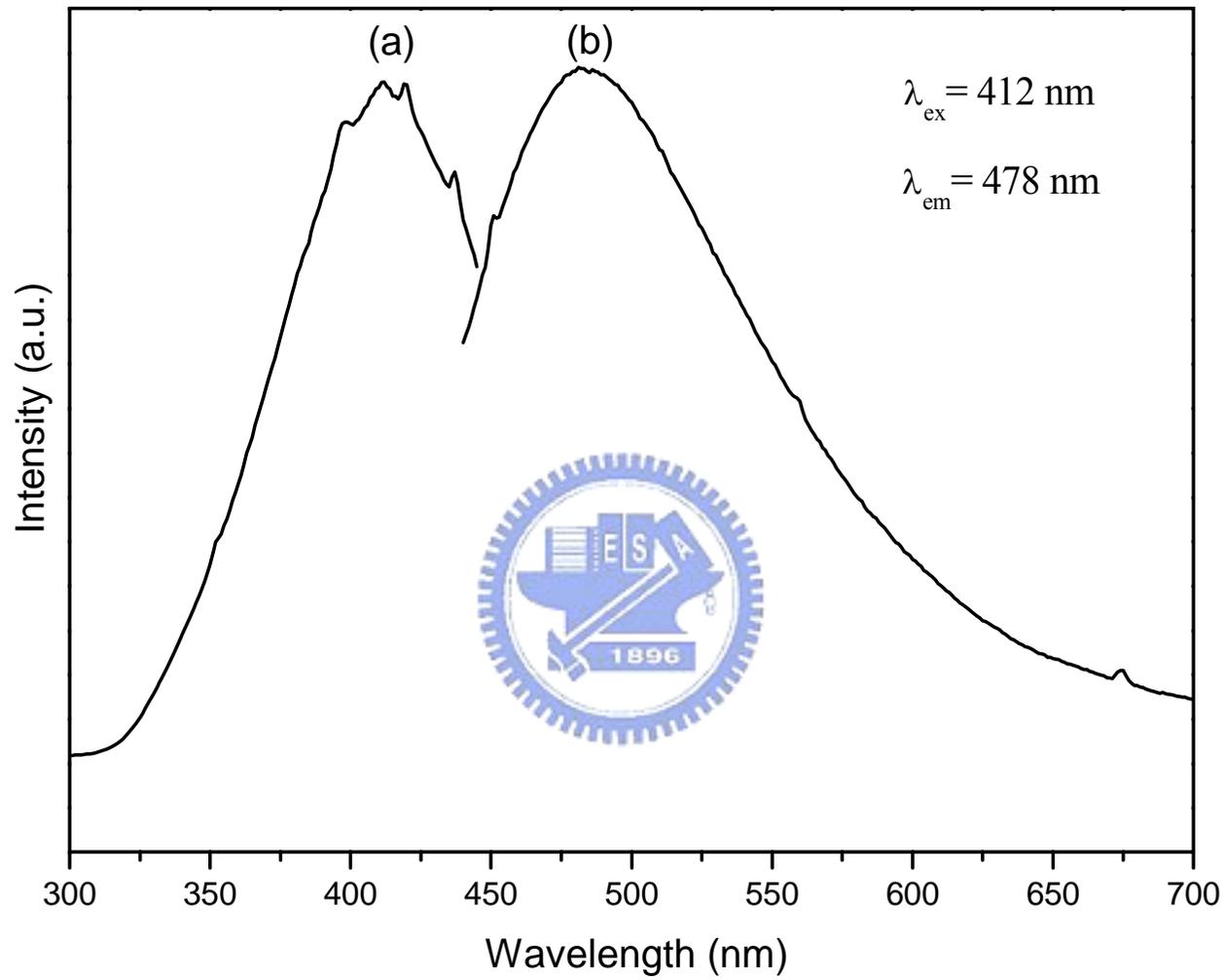


圖 4-30 含 ZnS 奈米粒子之單體纖維之(a)螢光激發光譜、(b)光激發螢光譜

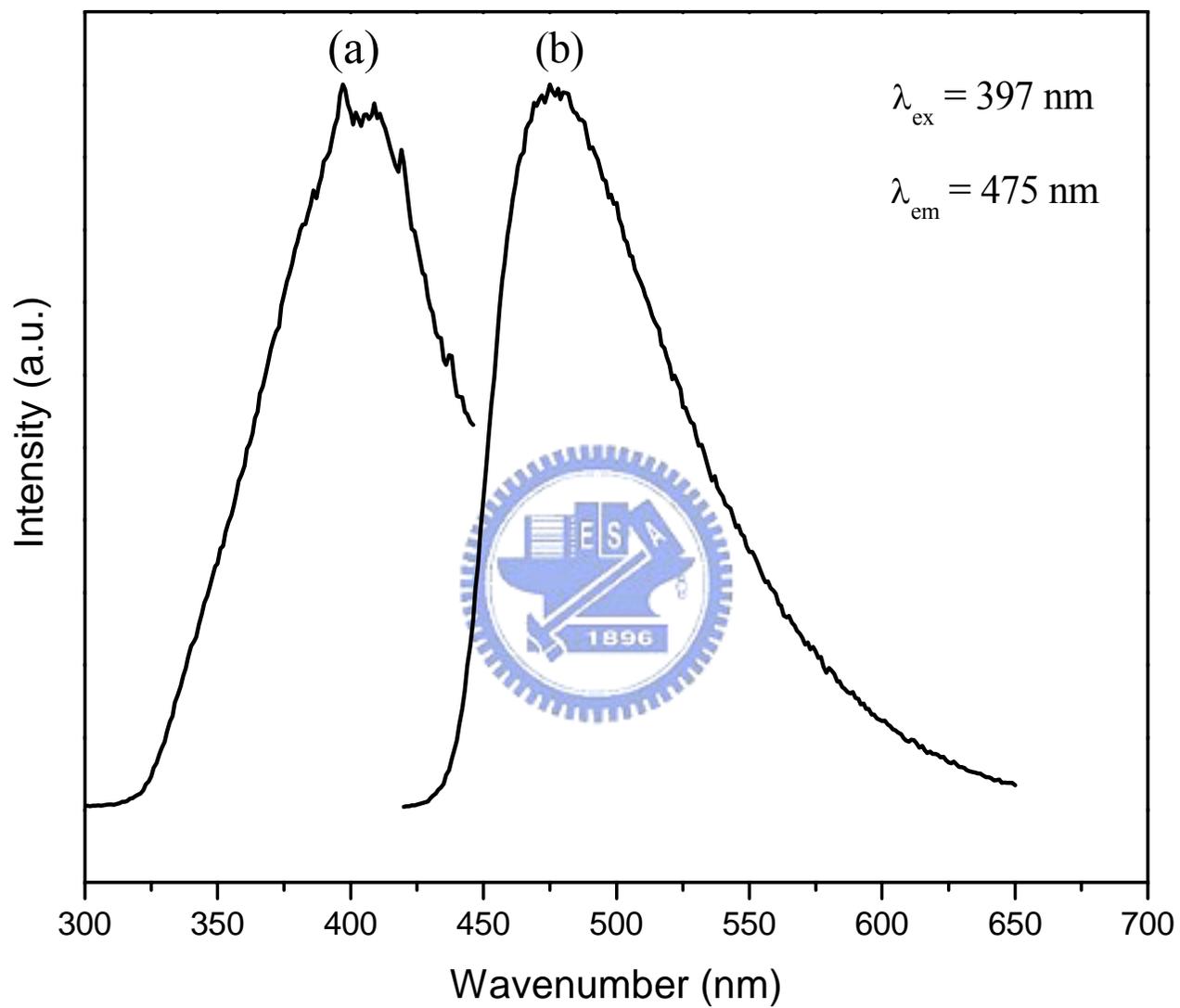


圖 4-31 含 ZnS 奈米粒子之高分子纖維之(a)螢光激發光譜、(b)光激發螢光譜

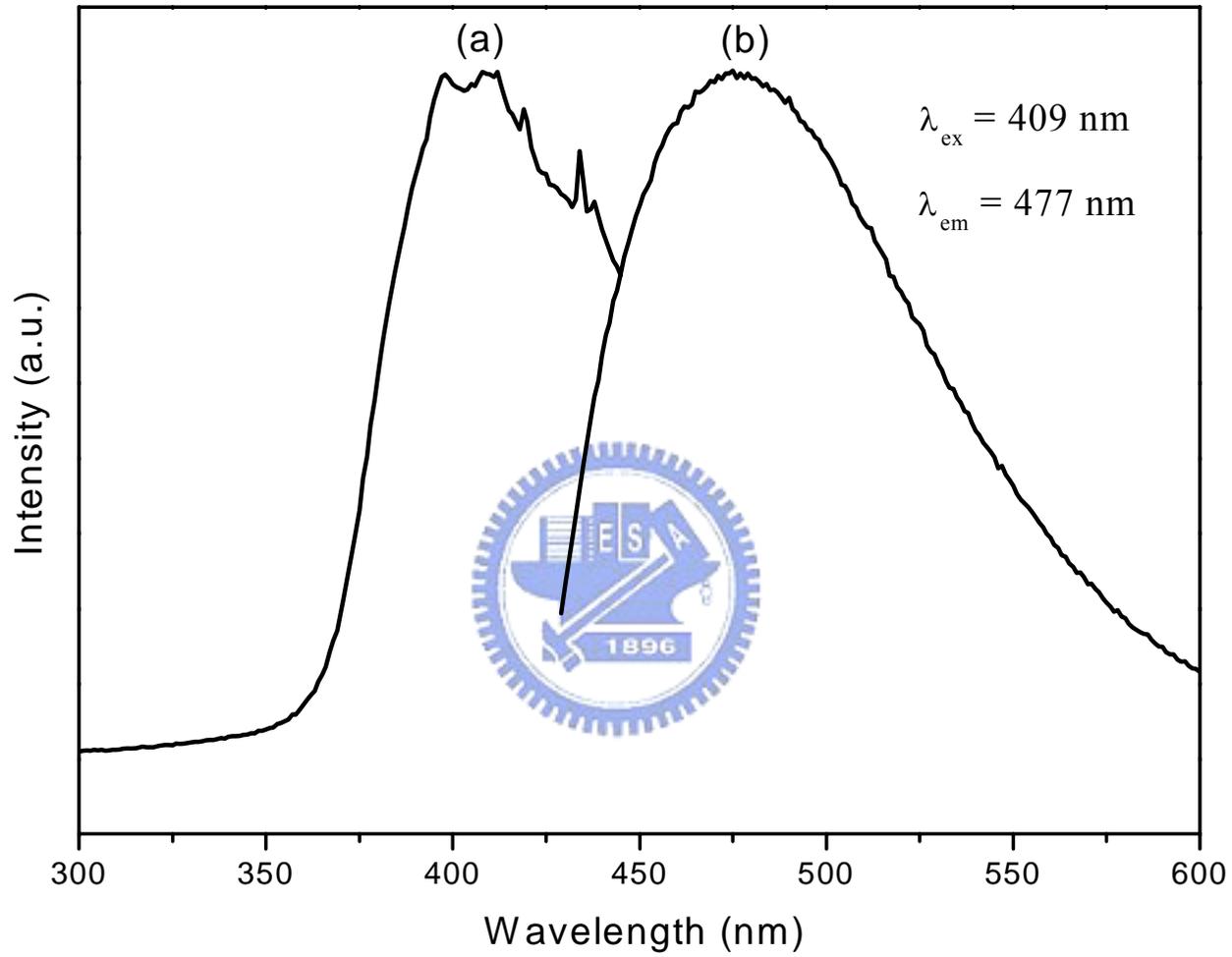


圖 4-32 含 ZnO 奈米粒子之單體纖維之(a)螢光激發光譜、(b)光激發螢光譜

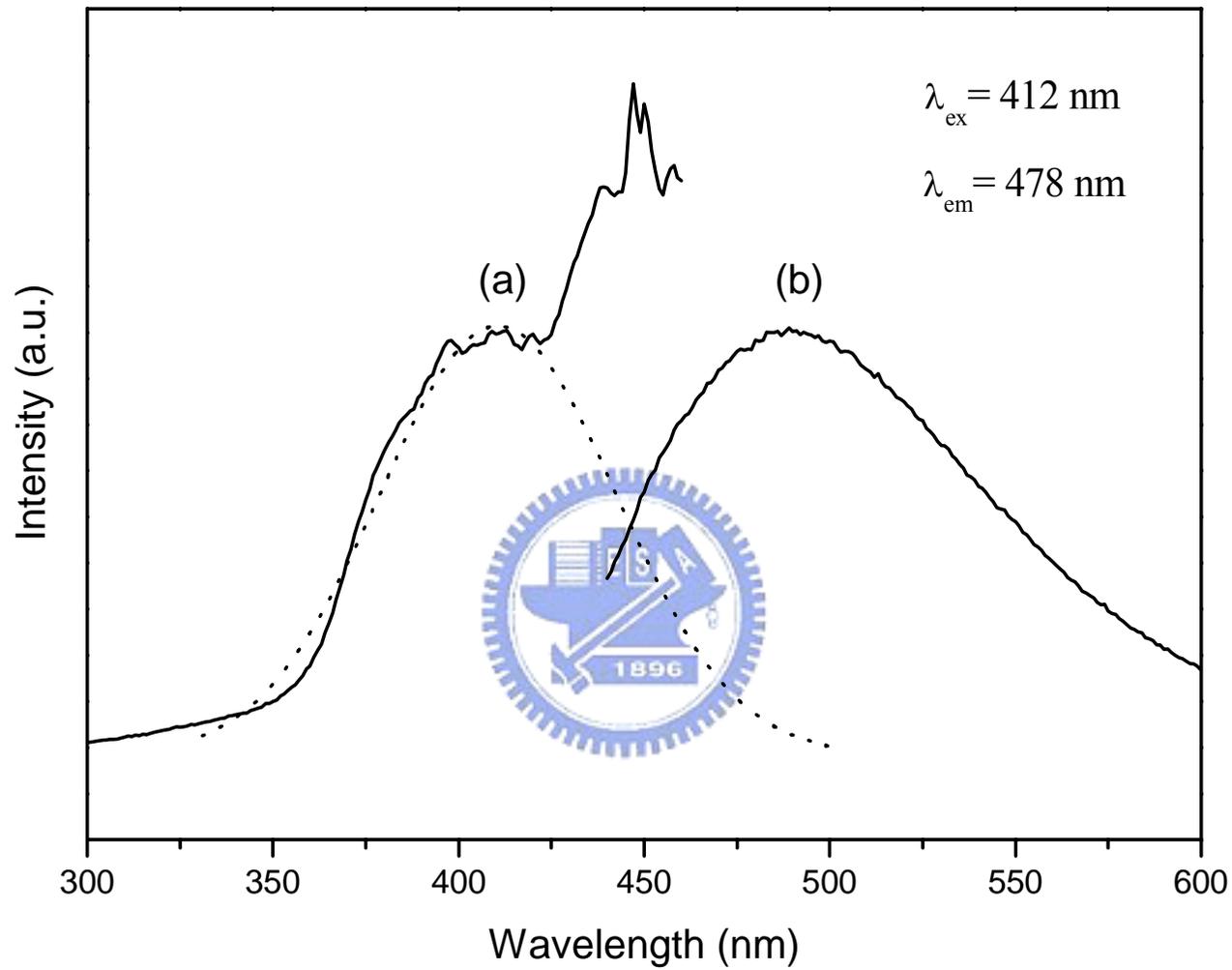


圖 4-33 含 ZnS/ZnO 混成奈米粒子之單體纖維之(a)螢光激發光譜、(b)光激發螢光譜

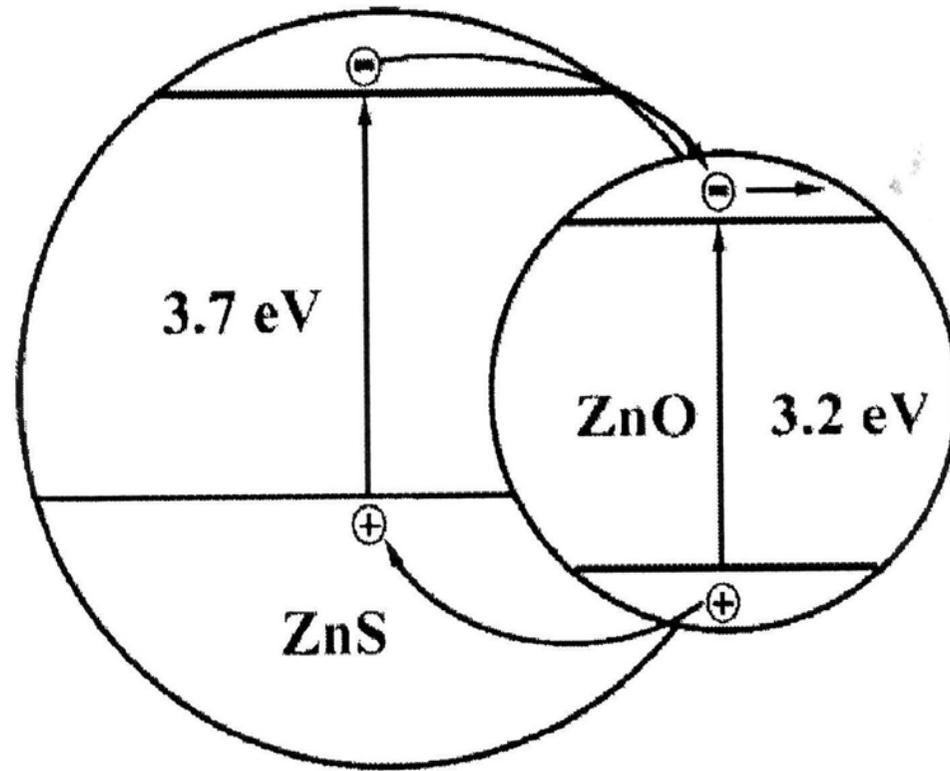


圖 4-34 含 ZnS/ZnO 混成奈米粒子之導電帶與價電帶能階示意圖[13]

第五章 結論

本研究提出了一種嶄新且簡單的方法來製備含 ZnS 或 ZnO 奈米顆粒的高分子奈米複合纖維。先利用甲基丙烯酸鋅分散於溶劑中形成膠體顆粒時加入水，使這些膠體顆粒因為氫鍵作用力而產生網絡狀的聚集，再進一步的凝膠化，這種新形態的成膠機制在先前都沒有學者深入探討過，對於凝膠行為的研究而言，是一種相當有趣的題材。

由於每個甲基丙烯酸鋅分子中具有兩個 C=C 鍵，將這些因凝膠而產生的奈米纖維結構利用伽馬射線加以聚合，就能得到一種壓克力系的高分子奈米纖維，增加其機械性質，若是再進一步將奈米纖維中的鋅離子，以氣-固硫化反應或是熔點下熱氧化的方式，就能分別得到 ZnS 或 ZnO 的奈米顆粒，且由於奈米纖維結構具有相當大的表面積，其纖維的厚度相對薄，可視為一種奈米反應器，只要經過短時間的氣-固硫化反應或是熱氧化，就能將鋅離子完全轉化成想要的奈米顆粒。

我們所製備出的 ZnS 奈米顆粒具有 2.7 nm 的平均粒徑，可被波長在 400 nm 左右的光激發，產生波長為 475 nm 的藍光，具有 3 eV 的能隙；而 ZnO 奈米顆粒具有 7.73 nm 的平均粒徑，激發波長為 409 nm，產生波長為 477 nm 的藍光，同樣地具有約 3 eV 的能隙。在 ZnS/ZnO 混成奈米顆粒中，我們得到了一部分因兩種奈米粒子緊密結合，而產生電子電洞分離的結果，這種現象也相當值得我們再進一步探討。

由於本研究所得到的 ZnS 及 ZnO 量子點之激發波長約為 400 nm，可被日光有效的激發，再加上奈米纖維結構的龐大表面積及高量子點含量，使這種複合材料具有發展光觸媒應用的潛能。這種具奈米纖維結構的光觸媒複合材料和由電紡抽絲所製備出的奈米纖維所不同的地方是，將量子點混入由抽絲所得到的纖維易將量子點包覆在

纖維內部，而利用前趨物自組裝出來之含量子點奈米纖維複合材料的纖維表面露出的量子點比例會相當大，且隨著直徑的減小，表面上所具有的粒子相對於整體的比例愈高，可使得量子點能更直接進行光催化反應。

另外近年來有研究指出 ZnO 量子點也具有光激發產生低表面能的特性，若將本研究所製備出具有 ZnO 量子點的奈米纖維薄膜，照射紫外光使 ZnO 量子點產生疏水效應，再加上錯綜複雜的纖維結構提供超疏水所需的粗糙度，則可能使這種複合材料應用在超疏水方面的潛能。



作者簡歷

姓名：鍾曜竹

籍貫：台灣屏東

生日：民國 71 年 12 月 15 日

Emial：abalu12@yahoo.com.tw

學歷： 87 年 9 月～92 年 6 月 國立高雄應用科技大學化學工程系

92 年 9 月～94 年 6 月 國立台灣科技大學化學工程系

94 年 9 月～96 年 6 月 國立交通大學應用化學所

