

具一系列形狀變化的奈米晶體成長及其不同晶面的性質探討

清華大學化學系 黃暄益

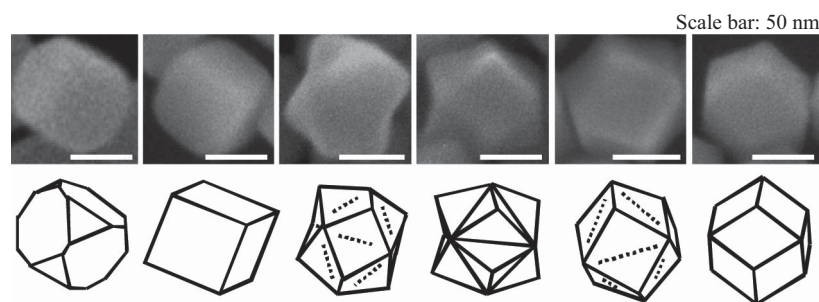
黃暄益實驗室的研究包含金與鈀奈米粒子的形狀控制合成、超長金屬氧化物奈米線的成長、金屬氮化物奈米柱結構與中空結構的製備、氧化亞銅和氧化銀奈米晶體的形狀控制合成、金鈀和金氧化亞銅核殼結構的形狀控制合成等。由此可見本實驗室的研究範圍相當廣泛。這些具形狀控制的奈米材料之成長都具有相當程度的難度。近年來研究重點為成長出具一系列具形狀變化的金屬、氧化物、硫化物及核殼結構的奈米晶體，並進一步探討不同晶面與電性、催化活性、分子吸附的表現。

我們也許會覺得奈米材料的合成與文獻已經很多了，因此應該多進行較應用方面的工作，如太陽能電池、燃料電池、光分解水、儲氫材料等熱門且重要的題目。問題是很多的奈米材料的形狀控制還做不出來，對形狀控制成長的關鍵也並不是太了解，因此這還是相當具有發展的研究方向。另外我們要想到單一實驗室的人力資源是否能在以上熱門領域做出優良且持續的成績，因許多實驗室的主要人力為碩士生，且這些學生幾乎沒有念博士班的想法。因此如何使小經營成本的實驗室有具國際知名度的成果便需要有良好的研究策略。我們發現實驗室目前的研究方向是很基本且有影響力的，另外回到科學的根本來了解自然是我們希望作出的貢獻。

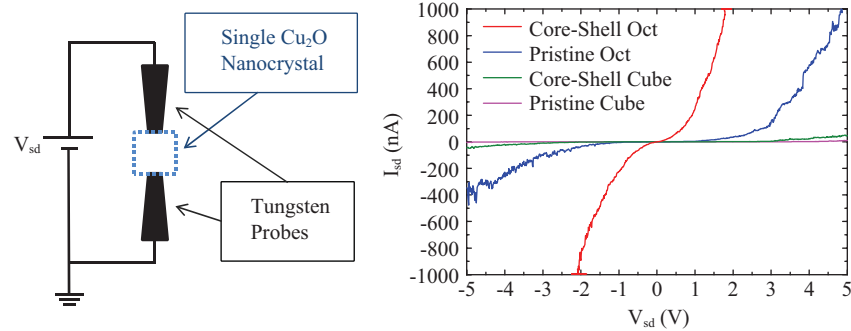
本實驗室已發展出用植晶法製備從金奈米方塊到菱形十二面體的方法[1]。在最近的一篇文章則是敘述用植晶法及調整 KI 的用量以製備

出從金奈米八面體到菱形十二面體[2]。粒子大小也有一定範圍的控制。這些形狀具有重大的意義，因為後續的研究將需要用到這些金奈米晶體。我們使用的合成方法大多都是在水溶液和室溫下進行，因此是符合綠色化學的原則的。之前使用水熱法方式則可獲得高品質的金八面體，尺寸可以調控從 30 奈米到 100 多奈米[3]。

我們也研發出一系列氧化亞銅(Cu_2O)晶體的形狀控制合成。在第一個研究中，氧化亞銅奈米立方體可經由植晶法(seed-mediated synthesis)來達到尺寸上的控制，從四十到四百二十奈米皆可製備[4]。在下一個工作中，藉由改變還原劑的用量，氧化亞銅晶體可直接成長為立方體、八面體、具中間形貌的 cuboctahedron、及六分枝結構[5, 6]。實驗發現具{100}面的立方體沒有光降解能力，但具{111}面的八面體及六分枝結構則有光降解能力，最近發現具{110}面的菱形十二面體則有最佳的光降解能力[6, 7]。論文並從不同晶體表面的原子排列來解釋此現象。另外我們也發現光降解能力其實和分子的電荷有關，唯有帶負電荷的分子才容易進行光降解，因氧化亞銅八面體的{111}面是較具正電荷的，氧化亞銅八面體及六分枝結構加入具負電荷的分子溶液中是會浮於水面上。最近我們也完成了一系列氧化銀(Ag_2O)晶體的控制成長研究工作，晶體結構從立方體到 cuboctahedron、八面體、及六與八分枝結構都可製備出來，我們發現氧化銀晶體也具有和氧化亞銅相同的表面性質[8]。



圖一 金奈米粒子的形貌控制從立方體至菱形十二面體

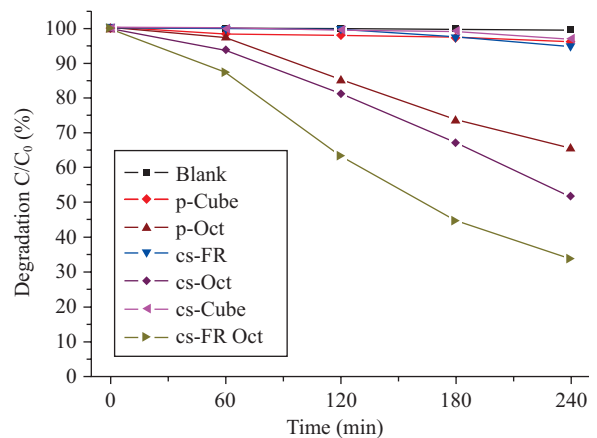


圖二 單顆氧化亞銅晶體及金氧化亞銅核殼結構的電性量測。對一個晶體結構完全對稱的材料其不同晶面的導電度在加小電壓的情況下竟然可達千倍以上。

利用相同的實驗條件再加入一些氯化氫，兩種形貌互補的氧化亞銅晶體奈米骨架及籠狀結構便可獲得，這些結構在之前文獻並沒被報導過[9]。金奈米粒子與奈米柱更可被放置於此籠狀結構中。在最近的工作中，我們探討使用不同形狀之金奈米粒子來製備金與氧化亞銅晶體的核殼結構，並使外殼的氧化亞銅晶體具有精確且可調控的形貌[10]。藉由改變還原劑所加的量便能夠改變氧化亞銅晶體殼的形貌，使其具有特定的晶面，例如使用金八面體當核，其氧化亞銅晶體殼的形貌從立方體到八面體都可製備。這種精確的金屬與半導體核殼結構的形貌控制在文獻中幾乎沒有被報導過的。這些金與氧化亞銅晶體的核殼結構非常奇特，殼結構先成長完畢後再填滿核與殼之間的空間。我們近一步使用具{110}晶面的金奈米粒子當核，發現具形貌控制的金與氧化亞銅晶體核殼結構也可以被製備出來[11]。

近期工作並發現具{111}晶面的金與氧化亞銅晶體核殼結構其光降解能力比具{111}晶面的純氧化亞銅八面體來得好，但具純{100}晶面的金與氧化亞銅核殼立方體則不具光降解能力[11]。我們並進行單顆氧化亞銅晶體的電性量測，第一次發現氧化亞銅八面體具有好的半導體導電性質，且金與氧化亞銅晶體核殼八面體其導電性質更好，但氧化亞銅立方體和金與氧化亞銅核殼立方體則幾乎不導電[12]。這應該算是一個奈米材料性質的重要發現。

利用有與無包金奈米粒子的氧化亞銅立方體和八面體當模板，可以形成硫化亞銅(Cu_2S)的立方體和八面體核殼結構，當模板經酸洗後可得到有與無包金奈米粒子的硫化亞銅空心立方體



圖三 氧化亞銅(p or pristine)及金氧化亞銅立方(cs or core-shell)奈米晶體皆不具光降解能力，但具{111}晶面的氧化亞銅及金氧化亞銅八面體對帶負電荷的分子都有光降解能力，且金核可提升光降解能力。FR指 face-raised 的粒子形貌。氧化亞銅菱形十二面體則在 90 分鐘內可以幾乎完全光降解此分子

和八面體，這是其一有趣的應用[13]。我們並第一次利用同步輻射中心的穿透式 X 光顯微技術觀察空心結構的形成過程。另外我們也進行氧化銀的逆反應來溶解晶體，藉由好的溶解程度控制，得知氧化銀晶體在鹼性水溶液下其{111}晶面的穩定性大於{110}和{100}晶面，而{100}晶面則最容易溶解，因此氧化銀立方體可轉變為空心立方柱狀結構[14]。

另一個重要的研究工作為利用植晶法成長出長度為二百至三百奈米的鈹奈米棒，我們發現加入少量的銅離子便可製備出這些鈹奈米棒，增

加銅離子的量則可獲得具分枝的結構，這些鈀奈米結構在文獻中相當少見[15]。長度較長的鈀奈米棒也具有類似金奈米棒的近紅外光吸收紅位移的現象。我們發現這些鈀奈米結構都可當作催化劑進行多次的鈴木偶合反應，顯示鈀奈米結構也可能應用於其他重要的催化反應上。最近關於鈀奈米結構的一篇文章則是用金奈米方塊當核來長出具 high index {730} 晶面的金鈀核殼結構，除進行結構分析與成長機制實驗外，並研究其乙醇氧化的電化學活性研究[16]。利用金八面體為核，加入不同量的金核到含界面活性劑與還原劑的鈀溶液中則可製備出金鈀核殼八面體到立方體[17]。

從這些金、氧化亞銅和氧化銀奈米晶體的系列形貌轉譯的研究中，我們發現奈米晶體的形狀控制並不是來自於界面活性劑，而是經由還原反應或沉澱反應速度的微調來加以控制，反應過程所形成的中間晶體結構也都和以前的說法有所不同，因此實驗結果有助於大家對奈米晶體形成機制的了解[18]。

這些具不同形狀的金屬與半導體奈米材料，如立方體、八面體和菱形十二面體具有單一且特定的晶面如{100}、{111}和{110}晶面，因此可以進行許多的奈米材料晶面與性質關係上的新穎研究，如電性、有機催化活性、分子吸附、光降解能力等。之前研究發現，相對於金立方體和八面體，金菱形十二面體對 thiophenol 分子有最靈敏的表面拉曼增強光譜訊號[19]。這些奈米級積木也可進行有趣的大範圍有序排列，本實驗室正往這些方向努力中。這些奈米材料晶面與性質關係方面的工作相信是奈米材料研究的一個極具發展前景的新領域。

近五年本實驗室所發表的論文約為三十多篇，多數發表於具有高影響係數的美國化學會的期刊，研究成果相當豐富，另外也有發表兩篇回顧論文及寫將出版的一奈米材料英文書之一專章[18, 20]。加入清華大學化學系後所發表的論文被引用次數已達 1450 次以上，h-index 也已達 25，顯示研究成果已具有相當的國際影響力。

參考文獻

[1] H.-L. Wu, C.-H. Kuo and M. H. Huang, *Langmuir*, **26**, 12307 (2010).

- [2] P.-J. Chung, L.-M. Lyu and M. H. Huang, *Chem.-Eur. J.*, **17**, 9746 (2011).
- [3] C.-C. Chang, H.-L. Wu, C.-H. Kuo and M. H. Huang, *Chem. Mater.*, **20**, 7570 (2008).
- [4] C.-H. Kuo, C.-H. Chen and M. H. Huang, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3773 (2007).
- [5] C.-H. Kuo and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18355 (2008).
- [6] J.-Y. Ho and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 14159 (2009).
- [7] W.-C. Huang, L.-M. Lyu, Y.-C. Yang and M. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1261 (2012).
- [8] L.-M. Lyu, W.-C. Wang and M. H. Huang, *Chem.-Eur. J.*, **16**, 14167 (2010).
- [9] C.-H. Kuo and M. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12815 (2008).
- [10] C.-H. Kuo, T.-E. Hua and M. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17871 (2009).
- [11] W.-C. Wang, L.-M. Lyu and M. H. Huang, *Chem. Mater.* **23**, 2677 (2011).
- [12] C.-H. Kuo, Y.-C. Yang, S. Gwo, M. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1052 (2011).
- [13] C.-H. Kuo, Y.-T. Chu, Y.-F. Song and M. H. Huang, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 792 (2011).
- [14] L.-M. Lyu and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 17768 (2011).
- [15] Y.-H. Chen, H.-H. Hung and M. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9114 (2009).
- [16] C.-L. Lu, K. Prasad, H.-L. Wu, J.-A. A. Ho and M. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14546 (2010).
- [17] C.-W. Yang, K. Chanda, P.-H. Lin, Y.-N. Wang, C.-W. Liao and M. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19993 (2011).
- [18] M. H. Huang and P.-H. Lin, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 14 (2012).
- [19] H.-L. Wu, H.-R. Tsai, Y.-T. Hung, K.-U. Lao, C.-W. Liao, P.-J. Chung, J.-S. Huang, I.-C. Chen and M. H. Huang, *Inorg. Chem.*, **50**, 8106 (2011).
- [20] C.-H. Kuo and M. H. Huang, *Nano Today*, **5**, 106 (2010).