

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

CdS-ZnO 奈米異質結構之製備與其載子分離特性
Fabrication of CdS-ZnO Nanoheterostructures and Their
Charge Separation Property

研究生：梁淮丞

指導教授：徐雍瑩

中華民國 一零二年九月

CdS-ZnO 奈米異質結構之製備與其載子分離特性

Fabrication of CdS-ZnO Nanoheterostructures and Their Charge

Separation Property

研究生：梁淮丞

Student：Huai-Cheng Liang

指導教授：徐雍瑩

Advisor：Yung-Jung Hsu



Materials Science and Engineering
September 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一零二年九月

CdS-ZnO 奈米異質結構之製備與其 載子分離特性

研究生:梁淮丞

指導教授:徐雍瑩

國立交通大學

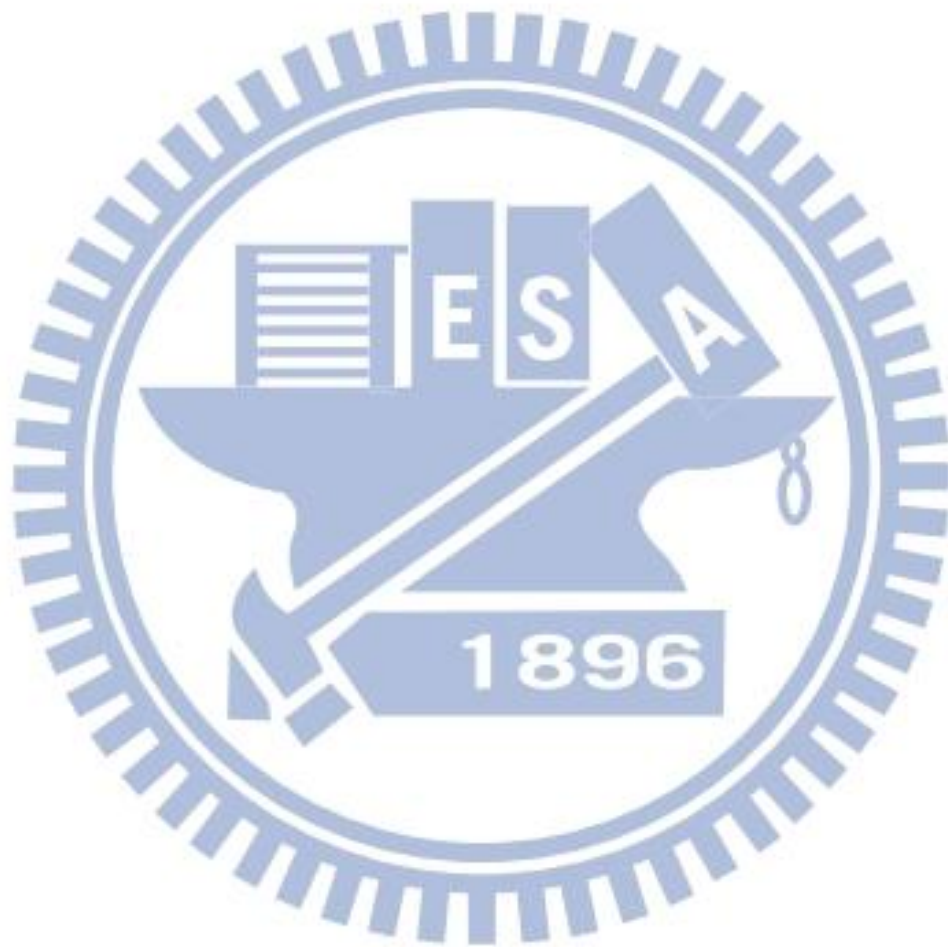
材料科學與工程學系

中文摘要

由兩個半導體間能階之差異，因具有光誘發電子電洞對分離之特性，而廣泛運用於光電轉換用途，包含太陽能電池、光催化反應或分解水產生氫氣等。本實驗是利用水熱法製備 CdS 奈米棒後，再一次利用水熱法將 ZnO 奈米粒子修飾於 CdS 奈米棒表面，以形成 CdS/ZnO 奈米異質結構，藉由控制水熱中去離子水的含量，可以控制其修飾於 CdS 奈米棒表面之 ZnO 奈米粒子數量。由於 CdS 與 ZnO 間能帶結構為 Type-II，使光激發電子會傾向於從 CdS 傳遞至 ZnO，而電洞則傾向於從 ZnO 傳遞至 CdS，以達成電子電洞對的分離。

由穩定態光致螢光光譜(steady-state photoluminescence)的測量結果確定經由 ZnO 奈米粒子修飾之 CdS 奈米棒可有效達到載子分離之特性，將其於可見光下作 RhB 降解光催化反應，可以得到其加入 4mL 水製備出的 CdS/ZnO 具有最佳光觸媒效果。CdS-ZnO 奈米異質材料在太陽光下亦有良好之光催化效果，相較於商用 CdS 而言，則其應

用於光電裝置或氣體偵測有優良的效果。且由重覆照光光催化測試可知其穩定性較純 CdS 高。由此研究製備出之 ZnO 奈米粒子修飾於 CdS 奈米棒，預期可在光催化或水分解有良好效果



Fabrication of CdS-ZnO Nanoheterostructures and Their Charge Separation Property

Student:Huai-Cheng Liang Advisor:Dr.Yung-Jung Hsu

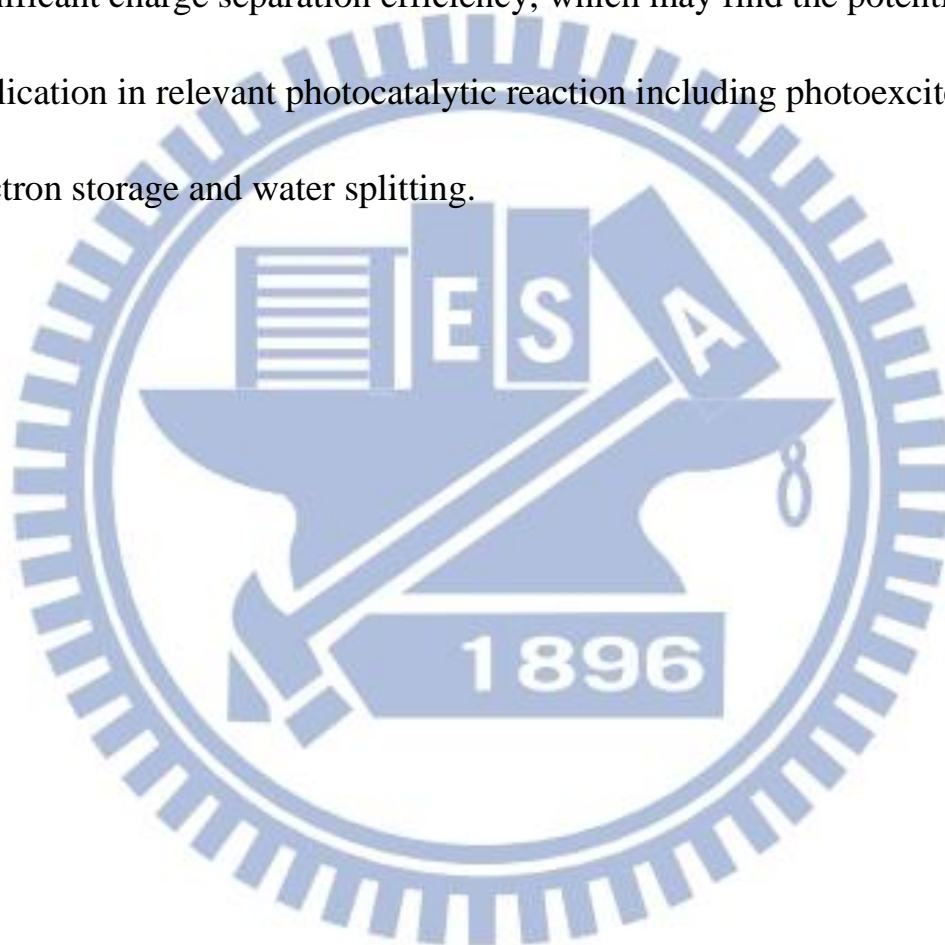
Department of Material Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Due to the photo-induced charge carrier separation property, Semiconductor-semiconductor nanoheterostructures have been applied in many photoelectronic conversion processes, such as photovoltaics, photocatalysis, and water splitting. In this work, we successfully use two-step solvothermal method to synthesize CdS-ZnO nanoheterostructure. One solvothermal method use to prepare CdS nanorods, and the other solvothermal method use to be decorated ZnO nanoparticles on CdS nanowires. By modulating the ratio of water, the amount of ZnO nanoparticles which be decorated on CdS nanorods can be controlled. Because of CdS-ZnO band structure type is type-II, the photoexcited electrons of CdS would preferentially transfer to ZnO, and the photogenerated holes of ZnO would transfer to CdS, which achieve charge

separation. The result of steady-state photoluminescence analysis confirms the enhancement in charge separation efficiency for CdS-ZnO nanoheterostructures. Among the different samples, CdS-ZnO nanoheterostructures which synthesize by 4mL water show the most significant charge separation efficiency, which may find the potential application in relevant photocatalytic reaction including photoexcited electron storage and water splitting.



誌謝

在此感謝徐雍瑩博士在碩班這幾年對我不辭辛勞地教導及督促，使得本研究能順利完成，不僅僅在研究途中能提供精闢的意見，也教導我對未來處理事情的方法。感謝交大材料所潘扶民教授以及中原大學化工所林義峰教授前來指導碩班口試，在口試中所給的建議及想法使我的碩班論文更加完整，在此致上無盡地謝意。

我很榮幸能參與到徐雍瑩實驗室的建立，非常感謝韋達學長對實驗室建立投入莫大的心力，使實驗室能順利進行，雖然我只提供小小的幫助，但很高興能參與到這個大家庭。非常感謝楹凱學長、宇志學長以及鎧安學長在我研究過程中提供莫大幫助，還有學弟妹們提供的意見，使我碩班論文能順利完成。也感謝泐儒學長在研究過程中提供的幫助。

最後還是要感謝我的家人，關心我的生活並在求學中提供幫助，也很支持我的決定，在此致上誠摯地謝意。

目錄

中文摘要.....	i
Abstract.....	iii
誌謝.....	v
目錄.....	vi
圖目錄.....	viii
表目錄.....	xiii
第一章 緒論及文獻回顧.....	1
1.1 緒論.....	1
1.2 文獻回顧.....	2
1.2-1 CdS 奈米棒之合成與應用.....	2
1.2-2 以金屬奈米粒子修飾 CdS 表面之製備與應用.....	10
1.2-2-1 金與 CdS 奈米異質結構之製備及應用.....	10
1.2-2-2 鉑與 CdS 奈米異質結構之製備與應用.....	16
1.2-3 另一半導體與CdS奈米異質結構之製備與應用.....	25
第二章 研究動機.....	41
第三章 實驗內容.....	43
3.1 實驗藥品.....	43
3.2 實驗儀器原理介紹.....	44
3.2-1 場發射式掃描式電子顯微鏡 (Field-Emission Scanning	

Electronic Microscope, FESEM, JEOL, JSM-6500F).....	44
3.2-2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM).....	44
3.2-3 X-射線能量散射光譜儀 (Energy-Dispersive X-ray Spectrometer, EDX).....	45
3.2-4 X-射線粉末繞射儀 (X-ray Powder Diffractometer, XRD, Bruker, D2 phaser).....	45
3.2-5 紫外光-可見光吸收光譜儀 (UV-visible Absorption Spectroscope, HITACHI, U-3900H).....	46
3.2-6 光激發螢光光譜 (Photoluminescence, PL, HITACHI, F-4500).....	46
3.2-7 比表面積和孔徑分析儀 (Surface Area Analyzer, Quantachome, NOVA 1000e).....	47
3.3 實驗步驟.....	48
3.3-1 CdS NRs之製備.....	48
3.3-2 ZnO奈米顆粒之接枝.....	48
3.3-3 樣品之定性分析.....	49
3.3-3-1 UV-Vis 吸收光譜之量測.....	49
3.3-3-2 掃瞄式電子顯微鏡之分析.....	49
3.3-3-3 穿透式電子顯微鏡之分析.....	49
3.3-3-4 X光粉末繞射之量測.....	49

3.3-3-5 穩態螢光光譜之量測.....	50
3.3-3-6 比表面積之量測.....	50
3.3-3-7 光催化之RhB降解.....	50
第四章 結果與討論.....	52
4.1 CdS奈米棒與ZnO奈米顆粒之修飾.....	52
4.2 CdS-ZnO 異質結構應用於光催化降解 RhB 之探討.....	59
第五章 總結.....	68
第六章 參考文獻.....	69

圖目錄

圖1.1 在不同反應溫度下反應24hr合成之CdS的X-Ray繞射圖譜. (a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C, (d) 140 °C, (e) 160 °C ^[11] 。.....	4
圖1.2 在不同反應溫度下反應24hr合成之CdS的SEM圖：(a)80°C, (b) 100°C, (c)120°C, (d)140°C，其中(b),(c)圖中的插圖為TEM圖 ^[11] 。.....	5
圖1.3 在160°C下以不同反應時間合成之CdS的SEM圖：(a)12 h, (b) 24h, (c)48h, (d)72 h ^[11] 。.....	6
圖1.4 在160°C下以不同反應時間合成之CdS的X-Ray繞射圖譜：(a)	

12h, (b)24h, (c)48h, (d)72h ^[11] 。.....	7
圖1.5 在不同溫度下反應24hr之CdS的產氫速率與BET比表面積的比較圖:(a)80°C, (b)100°C, (c)120°C, (d)140°C, (e)160°C ^[11] 。.....	8
圖1.6 在160 °C下以不同反應時間合成之CdS的產氫速率與BET比表面積的比較圖:(a) 12 h,(b) 24 h, (c) 48 h, (d) 72 h. ^[11] 。.....	9
圖1.7 加入不同含量之10mM Cys/Cd之Au-CdS奈米結構TEM圖:(a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 8 mL ^[18] 。.....	12
圖1.8 Au-CdS與經KCN處理後所得CdS之螢光光譜圖。插頁: Au-CdS與經KCN處理後所得CdS之溶液顏色比較及TEM圖 ^[18] 。.....	13
圖1.9 RhB以Au-CdS奈米核殼粒子作為光觸媒經由不同時間光照之UV-Vis吸收光譜圖。插圖:ln(C/C ₀)與光照時間之作圖 ^[19] 。.....	14
圖1.10 不同厚度之CdS殼層經由不同光照時間RhB分解之C/C ₀ 效率圖 ^[19] 。.....	16
圖1.11 光沉積作用原理之示意圖 ^[20] 。.....	17
圖1.12 (a)純CdS (b)粒徑為4.8nmPt奈米粒子之CdS/Pt奈米棒(光照120分鐘)TEM ^[20] 。.....	18
圖1.13 純CdS與CdS/Pt奈米結構之產氫比較圖 ^[20] 。.....	19
圖1.14 CdS/Pt奈米結構之產氫原理示意圖 ^[20] 。.....	20
圖1.15 CdS/Pt奈米結構於亞硫酸銨溶液中產氫量化圖, 催化反應為	

0.05克CdS/Pt置於100mL 1.25M亞硫酸銨溶液 ^[27] 。.....	21
圖1.16 不同濃度亞硫酸銨溶液之產氫速率比較圖，其亞硫酸銨溶液濃度依序為(B) 0.125 M, (C) 0.25M, (D) 0.5M, (E) 0.75M, (F) 1M, (G) 1.25 M, (I) 1.5 M, (K) 1.75 M ^[27] 。.....	22
圖1.17 不同Pt奈米粒子比例對產氫速率影響比較圖，其Pt奈米粒子比例依序為(B)純CdS，即0wt%, (C) 0.5wt%, (D) 0.6wt%, (E) 0.7wt%, (G) 0.8wt%, (I) 0.9wt% ^[27] 。.....	24
圖1.18 溶液中不同CdS/含量對其產氫速率影響比較圖 ^[27] 。.....	25
圖1.19 以表面改質法製作TiO ₂ /CdS核殼奈米棒之概要圖 ^[33] 。.....	27
圖1.20 TiO ₂ 與不同濃度檸檬酸製備之TiO ₂ /CdS的XRD圖 ^[33] 。.....	28
圖1.21 (a) TiO ₂ 奈米棒, (b)經檸檬酸改質之TiO ₂ 奈米棒, (c) TiO ₂ /CdS核殼奈米棒(TC3)之SEM圖與(d)TiO ₂ /CdS核殼奈米棒(TC3)之EDX圖。 ^[33] 。.....	29
圖 1.22 (a) TiO ₂ 奈米棒, (b) TiO ₂ /CdS 核殼奈米棒(TC3)之低倍 TEM 圖, (c)TiO ₂ /CdS 核殼奈米棒(TC1), (d) TiO ₂ /CdS 核殼奈米棒(TC3) ^[33] 。..	30
圖1.23 TiO ₂ 奈米棒及不同CdS殼層厚度TiO ₂ /CdS核殼奈米棒之吸收圖譜 ^[33] 。.....	31
圖1.24 TiO ₂ 奈米棒及不同CdS殼層厚度TiO ₂ /CdS核殼奈米棒之發光圖	

譜 ^[33] 。.....	32
圖 1.25 TiO ₂ 奈米棒及TiO ₂ @CdS核殼奈米棒(TC3)在白光裝置(100 mW cm ⁻²)下之I-V曲線 ^[33] 。.....	33
圖 1.26 TiO ₂ 與CdS之能帶結構 ^[33] 。.....	33
圖 1.27 CdS/TiO ₂ (S2)(a) TEM圖, (b) SAED圖和(c) HRTEM圖 ^[38] 。...	34
圖 1.28 CdS/TiO ₂ 之XRD圖:(a) S3, (b) S2, 和(c) S1 ^[38] 。.....	35
圖 1.29 (a) TiO ₂ , (b) S1, (c) S2, (d) S3, 和(e) CdS的UV-Vis圖 ^[38] 。....	36
圖 1.30 不同CdS含量之TiO ₂ /CdS在660nm的可見光下於不同光照時間對甲基藍降解比例圖 ^[38] 。.....	37
圖 1.31 不同CdSnO ₃ 含量CdS/CdSnO ₃ 之TEM圖:(a) 1.25, (b) 2.5, (c) 5.0, 和(d) 10.0% , (e) CdS/CdSnO ₃ 之XRD圖 ^[39] 。.....	38
圖 1.32 CdS/CdSnO ₃ 之穩態螢光光譜 ^[39] 。.....	39
圖 1.33 (a)不同CdSnO ₃ 含量之CdS/CdSnO ₃ 奈米異質結構於不同光照時間對RhB分解之C/C ₀ 效率圖。(b) CdS/CdSnO ₃ 照射太陽光90分鐘對RhB降解之UV-Vis圖 ^[39] 。.....	40
圖 2.1 CdS-ZnO之能帶結構 ^[44] 。.....	41
圖 3.1 RhB 分子結構式。.....	51
圖 4.1 不同水量比例 CdS-ZnO 奈米異質結構之 XRD 圖。.....	52

圖 4.2 CdS-ZnO 成長機制示意圖。	53
圖 4.3 加入不同水之含量所製備 CdS-ZnO 樣品之 SEM 圖:(a)1mL (b)2mL (c)4mL(d)8mL。	55
圖 4.4 加入不同水之含量所製備 CdS/ZnO 樣品之 TEM 圖:(a)1mL (b)2mL (c)4mL(d)8mL。	56
圖 4.5 CdS-ZnO 異質奈米結構之 HRTEM 與 SAED 圖：(a)CdS-ZnO 之 HRTEM (b)CdS 奈米棒之 SAED 圖(c)ZnO 奈米粒子之 SAED 圖。	57
圖 4.6 加入不同水量製備 CdS/ZnO 奈米異質結構之 UV-Vis 吸收光 譜。	58
圖 4.7 不同水量 CdS-ZnO 之穩態光致螢光光譜圖。	59
圖 4.8 (a)不同水量比例製備 CdS-ZnO 降解 RhB 光催化比較圖 (b) 不 同樣品之降解 RhB 光催化比較圖。	62
圖 4.9 (a)各種樣品之 $-\ln(C/C_0)$ 對光照時間作圖(b)不同水量比例製備 CdS-ZnO 之 $-\ln(C/C_0)$ 對光照時間作圖。	63

圖 4.10 不同樣品對降解 RhB 之太陽光催化比較圖。(a)無光觸媒(b) 商用 CdS(c)CdS-ZnO (4mL H₂O) 。.....66

圖 4.11 (a)CdS-ZnO(4mL H₂O) (b)純 CdS 奈米棒之降解 RhB 重覆照光 對照光時間作圖。.....67

表目錄

表 4.1 ZnO 佔所有 CdS-ZnO 之比例.....54

表 4.2 各樣品之 k_{RhB} 數值列表.....64

表 4.3 不同水量製備之 CdS-ZnO 比表面積.....64



第一章 緒論及文獻回顧

1.1 緒論

地球上石化能源儲量日漸枯竭，尋求永續發展之低污染、低成本再生能源為現近幾年重要研究議題，而太陽能為取之不盡、用之不竭的再生能源，如何將太陽能量轉換為人類可利用之能量形式，是現今能源發展之重要課題。其中半導體奈米材料具有將光能轉變為化學能之特性，在替代能源開發研究中為重要的一環。其轉換特性可應用於如分解有機汙染物、將水分解產生氫氣將其利用與提高太陽能電池元件之轉換效率。

半導體奈米材料其具有光能轉換為化學能之性質，主要是半導體受太陽能照射並吸收足夠能量，則可將電子從價帶(valence band)激發至導帶(conduction band)，而形成電洞於價帶，以保持整體電中性。而電子將 H_2O 中的 H^+ 離子還原成 H_2 ，則可將氫氣收集作為能源用途；而電洞可將 H_2O 的 O^{2-} 離子氧化為 O_2 亦或將 OH^- 離子氧化為 OH 自由基，則 OH 自由基則可將有機汙染物分解。一般而言，半導體奈米材料中經光激發產生之電子與電洞，容易在半導體中直接再結合後以光或熱之形式釋出，其速率遠高於利用電子與電洞氧化還原速率，大大降低其半導體在光能轉換之效率。因此如何抑制電子與電洞之再結合使其有效提高其半導體奈米材料光電轉換之效率一直是現今研究團

隊主要研究方向，通常是利用外加金屬奈米粒子或另一適當能階之半導體材料，將其電子迅速導出，使其電子電洞對分離，即有效降低其電子電洞對，再結合之機率，進而提升半導體之光電轉換效率。

1.2 文獻回顧

1.2-1 CdS 奈米棒之合成與應用

製備金屬硫化物奈米線是最近這幾年熱烈研究的主題，因為它擁有特殊的光學和電學性質，使其能應用在一些奈米元件上。而在這些金屬硫化物中，硫化鎘(CdS)是常見的 II-VI 族的半導體，其能隙為 2.4 eV。CdS 光電轉換的特性能夠被運用在太陽能電池(solar cell)^[1]以及發光二極體(light emitting diodes)^[2]上，而且因為能隙在可見光範圍使其可運用在觸媒(catalyst)^[3]或者一些其他的光電裝置(optoelectronic devices)^[4]。最近有許多有關 CdS 奈米結構的相關報告，利用各種不同的方式製作出不同的結構，例如熱蒸氣法(thermal evaporation)^[5]，化學氣相沉積法(chemical vapor deposition)^[6]，電化學沉積法(electrochemical deposition)^[7]，熱液法(solvothermal route)^[8]，水熱法(hydrothermal route)^[9]，蒸氣-液體-固體法(vapor-liquid-solid)^[10]。其中，熱液法和水熱法是最簡易製備一維奈米結構的方法，因為其方法可以一步驟合成，且容易控制。在過程中可以加入乙二胺或者其他的胺類

來控制 CdS 生成奈米線或者奈米棒，所以要了解生成的機制並控制他的直徑和長度以製作出一維奈米結構是非常重要的。

Jum Suk Jang 等人^[11]探討調控水熱時溫度以及水熱時間，可以調配出不同結構的CdS。其實驗步驟如下，在鐵氟龍杯中加入16.2 mmol 硝酸鎘 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和48.6 mmol 硫脲 (NH_2CSNH_2)，裡面再放入總容量60%的乙二胺均勻攪拌，然後放進不銹鋼瓶中，置於烘箱加熱至80-160°C持續12 - 72小時。反應完全之後冷卻至室溫，將黃色析出物用酒精跟去離子清洗數次之後，放於60°C的真空烘箱中烘乾2小時，即可得產物CdS。



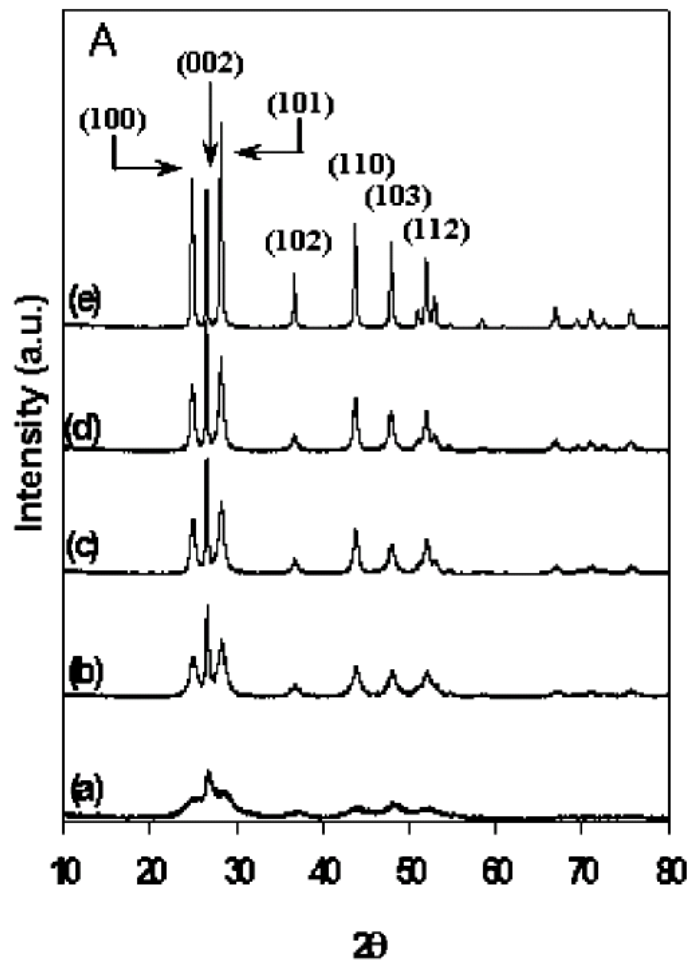


圖1.1 在不同反應溫度下反應24hr合成之CdS的X-Ray繞射圖譜：(a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C, (d) 140 °C, (e) 160 °C^[11]。

將不同反應溫度下合成出的CdS拿去作XRD量測，從圖1.1可以得知，這些產物皆為六方晶系的結構。其中反應溫度為80 °C的CdS其結晶性差，當反應溫度往上提升之後，可以從XRD強而窄的繞射峰得知其結晶性越來越好。

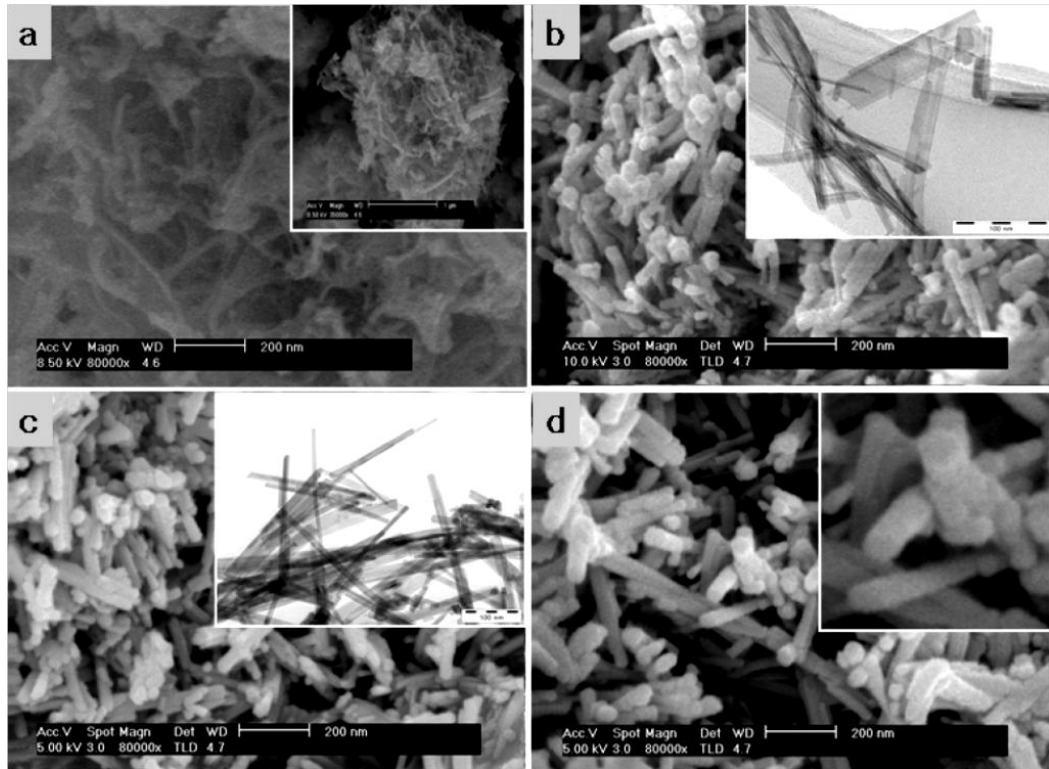


圖1.2 在不同反應溫度下反應24hr合成之CdS的SEM圖：(a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C, (d) 140 °C，其中(b),(c)圖中的插圖為TEM圖^[11]。

因為不同反應溫度下合成出的CdS具有不同形貌，可以由SEM分析，如圖1.2所示：在80 °C合成出的CdS為摺疊層狀的結構。當反應溫度往上提升後，可以看出CdS開始往一維結構成長。當反應溫度提升至100-140 °C之後，可以發現有明顯的棒狀結構產生，但還是沒有完全生成奈米棒或者奈米線。在140 °C所生成的棒狀結構，其長度約為500 nm-1 μ m，直徑約為50 nm。

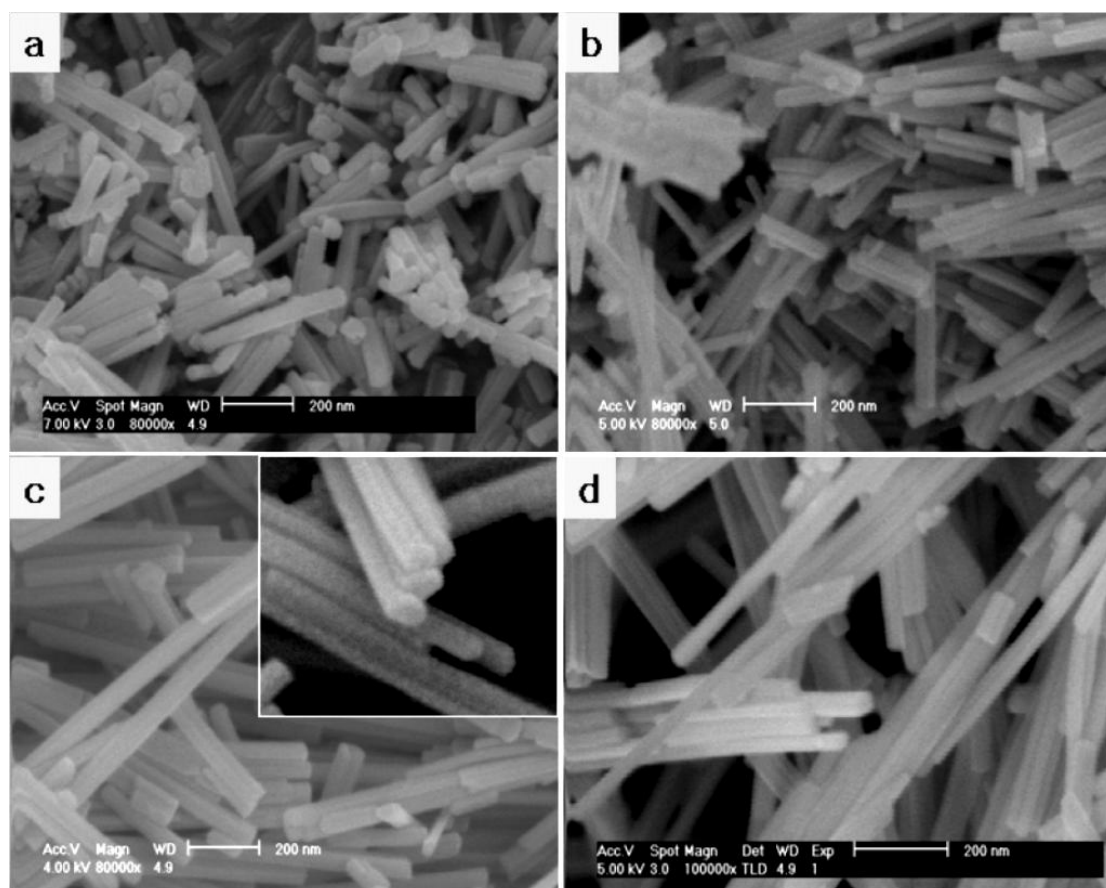


圖1.3 在160 °C下以不同反應時間合成之CdS的SEM：(a) 12 h, (b) 24 h, (c) 48 h, (d) 72 h^[11]。

將CdS在160 °C下反應，利用不同的反應時間，也可得到不同形貌的CdS，如圖1.3所示：當CdS在160 °C下反應12hr，可以生成奈米棒的結構，其長度約為200-400 nm，直徑約為40-50 nm，但尺寸並不是一致。當反應時間增加後，可以觀察得知其直徑沒有明顯變化，而長度卻逐漸增長，即其結構從奈米棒逐漸轉換成奈米線的結構。當反應時間增長至48hr，則生成一維奈米線結構，其長度約為2-3 μm ，直徑約50 nm，尺寸上也較為一致。當反應時間為72hr，其奈米線的長度則為4-5 μm ，直徑約為50 nm。將這些樣本拿去作XRD量測，由

圖1.4可知這些CdS一維結構均為六方晶系的晶體結構。

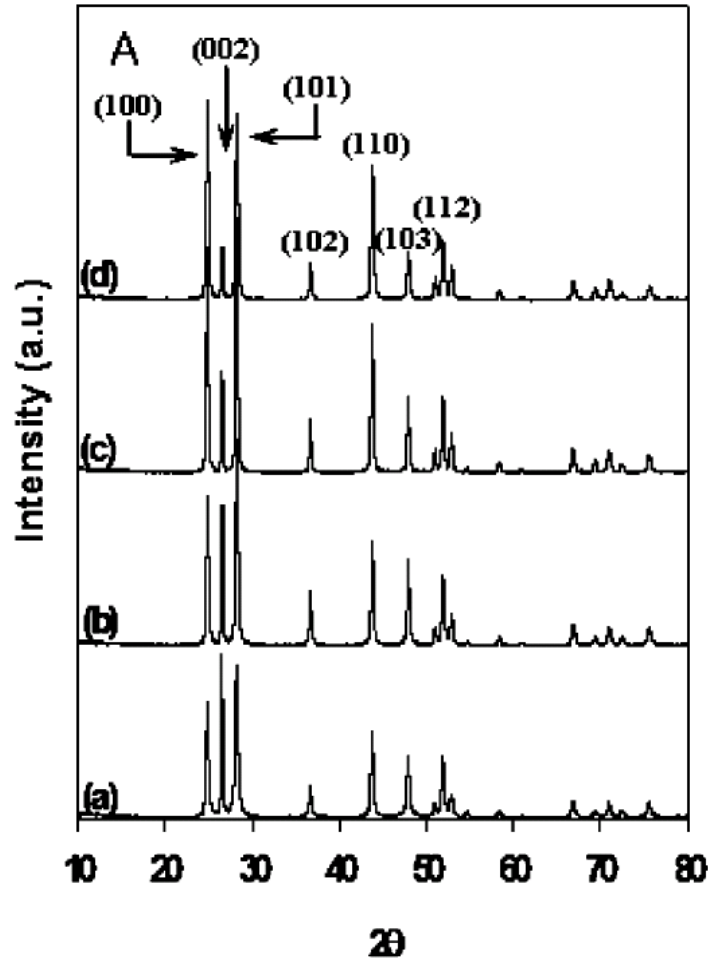


圖1.4 在160 °C下以不同反應時間合成之CdS的X-Ray繞射圖譜：(a) 12 h, (b) 24 h, (c) 48 h, (d) 72 h^[11]。

CdS因為可在可見光下作光電轉換而因此被廣泛地運用，可將其當作光觸媒，可用於分解環境污染物或者產氫等用途。這篇研究主要是將CdS用於產氫的部分。其實驗步驟如下：將製備出的0.1 g CdS包覆上1 wt%的鉑(Pt)，在電解液中照射可見光，其電解液內含0.1 M Na₂S and 0.02 M Na₂SO₃ 當作犧牲試劑，將其結果與BET比表面積量測作比較。

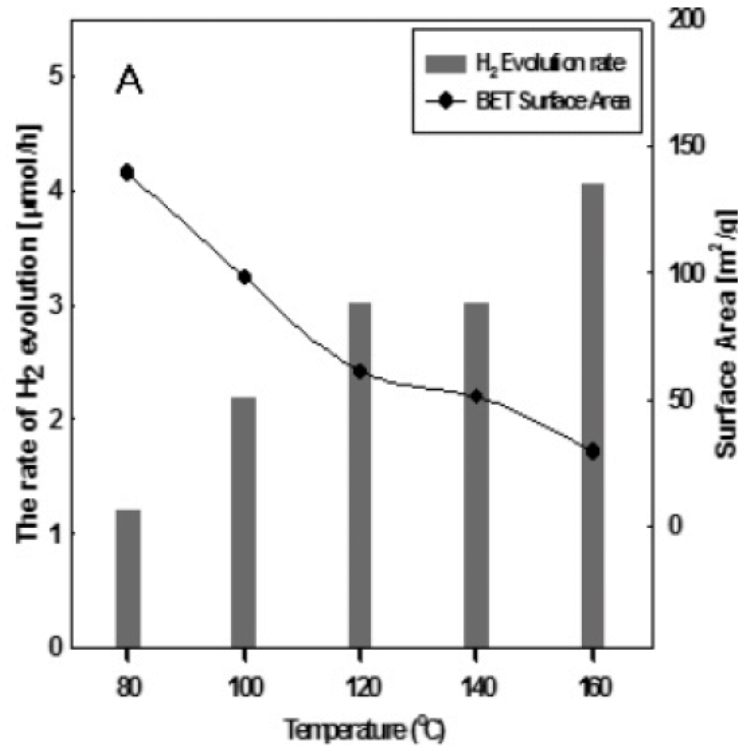


圖1.5 在不同溫度下反應24hr之CdS的產氫速率與BET比表面積的比較圖：(a)80 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C, (d) 140 °C, (e) 160 °C^[11]。

將不同反應溫度下製備之CdS所形成的光觸媒拿去作產氫速率及BET比表面積的比較，其結果如圖所示：可發現當用越高反應溫度製備的CdS當作光觸媒可以得到較高的產氫速率，同時反應表面積卻隨著反應溫度升高而越來越少。從圖1.1得知，較高反應溫度生成的CdS具有較高結晶性，反而活性與反應表面積無相關性，所以得知結晶性也是影響CdS活性重要的因素。

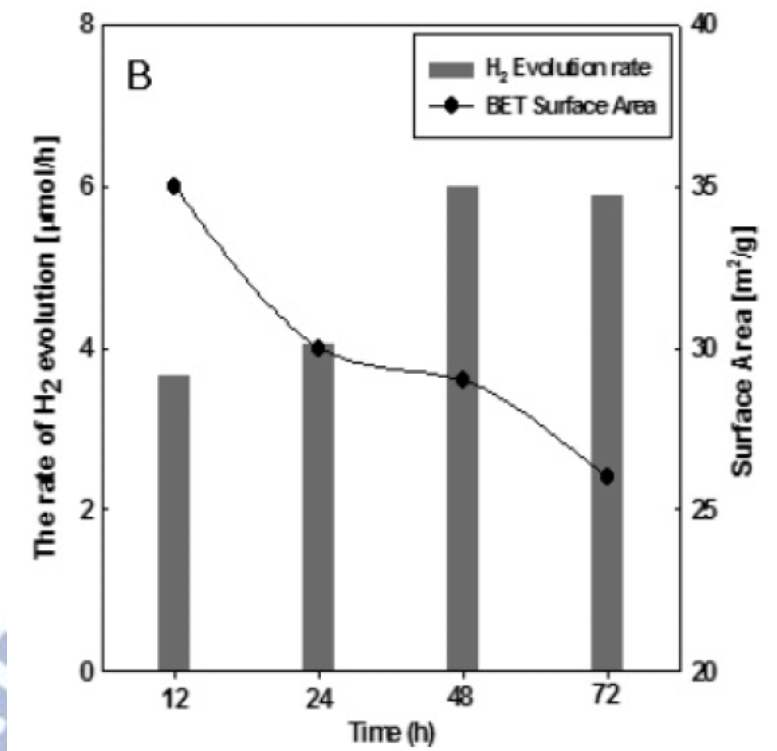


圖1.6 在160 °C下以不同反應時間合成之CdS的產氫速率與BET比表面積的比較圖：(a) 12 h, (b) 24 h, (c) 48 h, (d) 72 h^[11]。

再將不同反應時間合成的CdS作為光觸媒作產氫實驗，將產氫速率與反應表面積作比較。如圖1.6所示：用較長反應時間(48hr和72hr)製備的CdS可以得到較高的產氫速率，相同地，可以發現到越長的反應時間則反應表面積越來越少。所以，結晶性比起反應表面積更加影響CdS的活性。

一般來說，一個高效率的光觸媒需要高反應表面積以及高結晶性，主要是因為反應過程都是在光觸媒的表面發生，而且缺陷會讓電子電洞對再結合使其光觸媒的效率降低。在這個例子中可以得知反應溫度與反應時間的增加可以提高CdS的結晶性，但會使反應表面積變

少。從產氫效率的結果來看，可以得知結晶性高帶來的正效益遠高於反應表面積短少的負效益。

1.2-2 以金屬奈米粒子修飾CdS表面之製備與應用

最近金屬或半導體奈米結構則有相當多研究主要專注在光催化及光電轉換裝置，探討如何增強材料的光、電、磁性及觸媒效益。從研究中發現，在半導體中因其電子電洞對容易再結合，使其侷限光電轉換效益。為了更有效利用從可見光之能量，必須將半導體內光激發之電子及電洞分離而抑制電子電洞再結合。因此可以藉由引入載子(電子或電洞)捕捉者的作用，來有效分離電子電洞對，而這些載子捕捉者通常為金屬粒子^[12]、碳衍生物^[13]如石墨烯^[14]、奈米碳管^[15]等，或是其他適當能階結構之半導體(CdS/TiO₂^[16]和 CdS/ZnSe^[17])，來增進其載子分離之效率。

1.2-2-1 金與 CdS 奈米異質結構之製備及應用

W.T.Chen 等人^[18]在 2008 年發表有關金的奈米粒子包覆 CdS，形成 Au-CdS 之奈米殼層結構。其製備過程為先將金之膠體溶液與 L-cysteine-Cd²⁺ 複合物以適當莫爾比均勻混合後，用水熱法加熱至 130°C 持溫 6 小時。將溶液冷卻後以去離子水與乙醇清洗數次後烘乾，即可得到 Au-CdS 核殼奈米粒子。經由控制 L-cysteine-Cd²⁺ 複合物之濃度，則可有效調控其 CdS 殼層厚度，其厚度分別為 9.0nm、14nm

及 18.6nm。由於 CdS 其導帶位置位於-1.0V(vs. N.H.E)，而 Au 之費米能階位於+0.5V(vs. N.H.E)，因此在 Au-CdS 的系統中，當 CdS 殼層結構受光激發而產生電子，而當激發至導帶之電子由於能帶結構的關係，使其電子傾向傳遞至 Au 奈米粒子，進而達到抑制電子電洞對之再結合。為了證實此現象，可利用光激發螢光光譜儀來量測其光激發螢光之放光效率。半導體放光機制即一激發光源激發半導體材料使其產生電子電洞對，此時電子激發至導帶，而產生電洞於價帶。當經過一段時間後電子回復至價帶與電洞再結合時，即會放出光子。光子放光位置即為能階大小，而強度則因有效數量電子回復至價帶與電洞再結合有關。當奈米晶體表面有缺陷或是電子傳遞至電子捕捉者，如金屬或染料，則會產生非輻射放光，使其影響電子電洞再結合，進而導致放光強度降低。

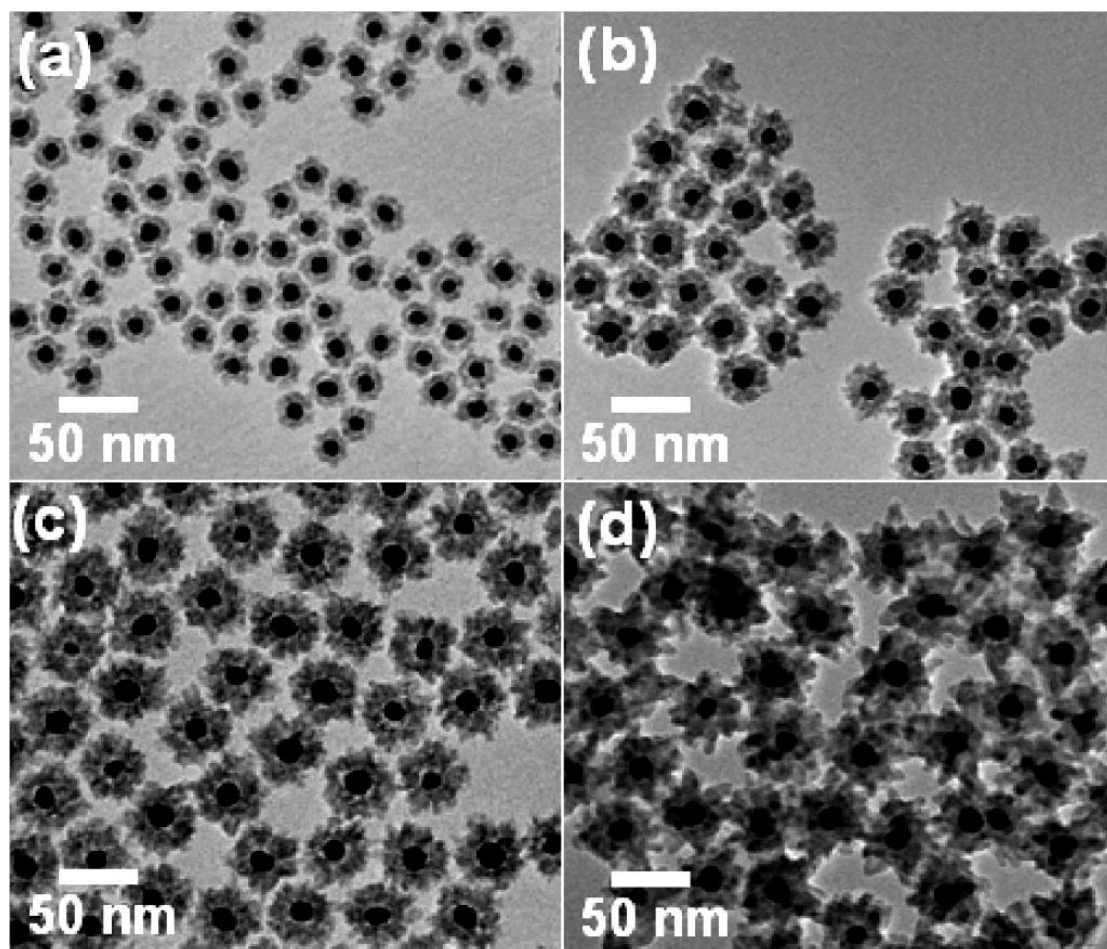


圖1.7 加入不同含量之10mM Cys/Cd之Au-CdS奈米結構TEM圖：(a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 8 mL^[18]。

其比較樣品是利用 KCN 將 Au 核層材料溶解，經由去離子水及乙醇清洗數次後移除雜質粒子，圖 1.8 插頁所示：溶液顏色油墨綠色轉變為黃色，由 TEM 圖亦可得知其結構並沒有因 KCN 之侵蝕而造成整體結構之損害。由圖 1.8 所示：單純 CdS 具有一特徵峰位於 510nm 及一副峰約 525nm，其 510nm 之放光峰為 CdS 直接能階放光之訊號，而 525nm 則為表面硫缺陷之放光訊號。而 Au-CdS 樣品之螢光光譜可發現其放光強度相較於同濃度之 CdS 大幅衰減，故可推斷

其發生電子傳遞之現象。

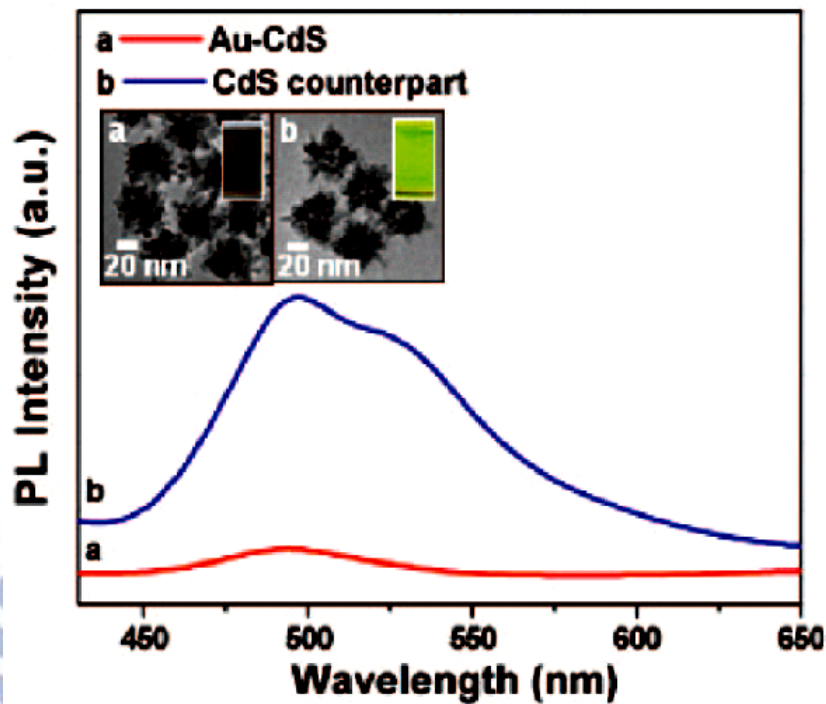


圖1.8 Au-CdS與經KCN處理後所得CdS之螢光光譜圖。插頁：Au-CdS與經KCN處理後所得CdS之溶液顏色比較及TEM圖 [18]。

由上述分析可得知，Au-CdS奈米核殼材料具有良好電子電洞分離之效率，進而具有潛力使用於光能源轉換如光催化分解溶液有機物之應用。光催化分解污染物即是利用半導體端所產生之電子(電子還原)或電洞(電洞氧化)與溶液中污染物進行氧化或還原反應，使其分解或轉換成對環境危害較低之副產物，因此如何抑制半導體端經光激發之電子電洞對之自行結合則為影響光催化之重要因素。利用電洞氧化分解污染物則是利用半導體端之電洞與水溶液中之OH分子先進行氧化反應形成OH自由基，而此自由基與污染物再進行氧化反應分解或轉換為危害較低之產物。此研究是選用RhB作為降解污染物之染料，

如圖1.9所示：利用RhB染料與Au-CdS核殼奈米粒子其CdS厚度為14nm經由白光照射不同時間所量測的UV-Vis吸收光譜圖。圖中可觀察到RHB染料有一特徵峰為553nm，隨著光照時間的增長，其特徵峰也快速降低，可看出Au-CdS奈米核殼材料具有光催化染料之特性。

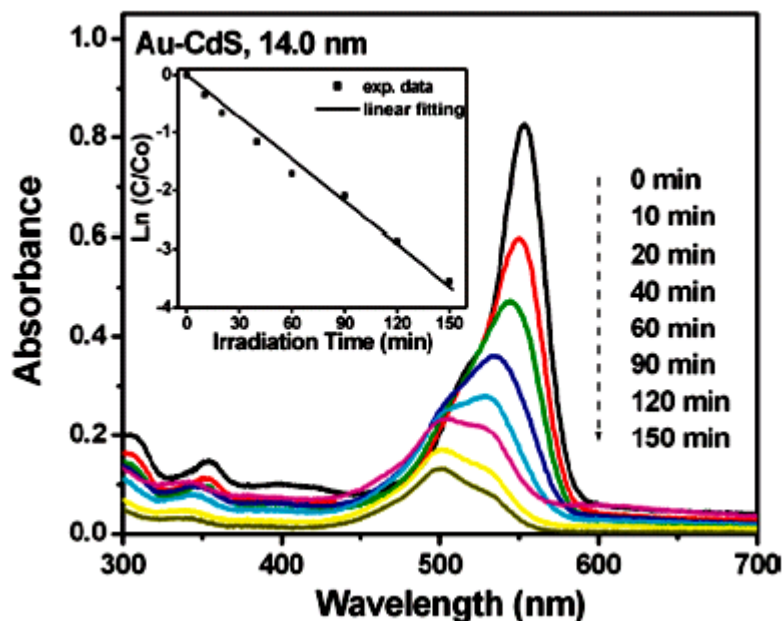
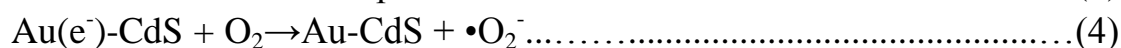
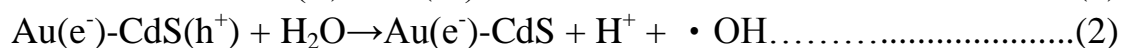


圖1.9 RhB以Au-CdS奈米核殼粒子作為光觸媒經由不同時間光照之UV-Vis吸收光譜圖。插圖： $\ln(C/C_0)$ 與光照時間之作圖^[19]。

以Au-CdS核殼奈米材料作為光觸媒降解RhB，其反應式可分成下列四個步驟：

列四個步驟：



在此系統中由於Au-CdS核殼奈米粒子其CdS端經由光激發所產生的光電子傾向傳遞至Au核層中，則CdS殼層中則充滿電洞(1)，當

CdS表面接觸到水溶液時，則電洞即氧化水溶液中之OH分子使其轉變為OH自由基(2)，而溶液中的OH自由基再與RhB染料進行氧化反應使其分解(3)，隨後儲存於Au核層中之電子，因此反應是在大氣中進行，因此水溶液中會有些許溶氧，而與Au核層中儲存的電子進行放電後則Au回復至初始狀態(4)，即可重複進行光催化反應。為了瞭解RhB染料之反應動力學，如圖1.8插圖所示：其結果經由數學式計算可得為一級反應，其反應常數公式為 $\ln(C/C_0)=-k_{RhB}t$ ， C_0 為反應時間為0時之初始濃度， C 則為不同反應時間之濃度， t 為反應時間，而 k_{RhB} 為反應速率常數。經計算之後可得知Au-CdS核殼奈米粒子其CdS厚度為14nm之反應速率常數為 $0,026\text{min}^{-1}$ 。

本篇研究亦可控制其CdS殼層之厚度，來有效控制電子電洞對再結合之能力。如圖1.10所示：三種不同CdS殼層厚度(9nm、14nm及18.6nm)，其對照組為未添加光觸媒之RhB染料。經由不同時間之可見光照射，其結果可得知無光觸媒之RhB染料其濃度不會因可見光照射而變化，因此證明RhB染料在未添加光觸媒之情況下無法造成降解。而CdS殼層厚度為9nm及14nm之樣品，在經過40分鐘可見光照射後分別可得到50%及70%RhB染料之降解，而當CdS殼層厚度為18.6nm時，同樣經過40分鐘可見光照射後幾乎已將所有RhB染料分解。所以可明顯發現，當CdS殼層厚度增加，也同時增加Au-CdS對光吸收之能力，

即其吸收光截面積提升，進而增加光激發所產生之電子電洞對數目之優勢，對於光催化降解RhB染料而言，可提供更多電洞來進行氧化反應，而使其達到較佳之染料分解速率。

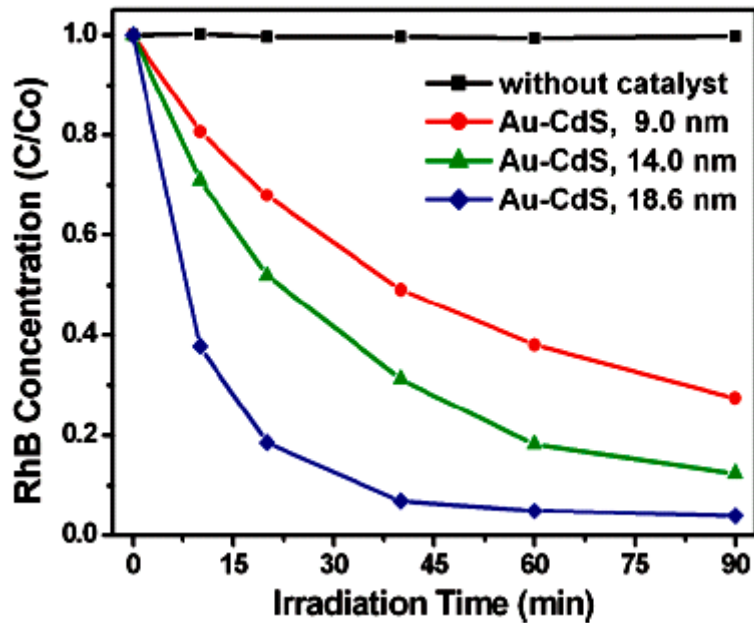


圖1.10 不同厚度之CdS殼層經由不同光照時間對RhB分解之 C/C_0 效率圖^[19]。

1.2-2-2 鉑與CdS奈米異質結構之製備與應用

Maximilian Berr等人^[20]研究以Pt奈米粒子修飾CdS奈米棒，提高其光催化效率。本篇主要是利用光沉積方式將Pt離子還原至CdS奈米棒表面上，將CdS放入含有氯鉑酸(chloroplatinic acid)，三乙醇胺(TEA)與抗壞血酸(ascorbic acid)溶液中，通入氫氣20分鐘，經由UV光照射，即可製備CdS/Pt奈米結構，其原理如圖1.11所示：CdS受光激發後，形成電子電洞對，而電子移動至CdS表面缺陷^[21]上，而電洞則被電洞

捕捉者，即三乙醇胺(TEA)捕捉，而CdS表面上之光電子則還原氯鉑酸形成Pt奈米粒子，即形成CdS/Pt奈米結構。本篇主要是調整其光照時間，即20分鐘與120分鐘，使其Pt奈米粒子生成比例不同來做比較。當光照時間增加，則CdS表面之Pt奈米粒子比例也隨之增加，且有較大粒徑之Pt奈米粒子形成，因初生成之Pt奈米粒子會吸引更多光電子移動至CdS與Pt的界面^[23]，藉由弱還原劑而使其於Pt奈米顆粒表面持續還原Pt離子，因此會使其Pt奈米粒子之直徑增加。

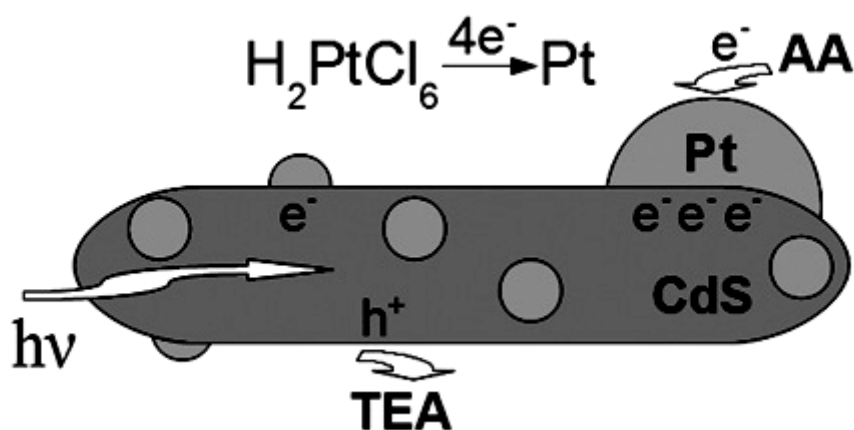


圖1.11 光沉積作用原理之示意圖^[20]。

將純CdS奈米棒與不同光照時間^[22]之CdS/Pt奈米棒作TEM分析，如圖1.12所示：經由光照20分鐘之CdS/Pt奈米結構，無法從TEM中清晰分辨出Pt奈米粒子所佔之比例，僅約5%之CdS奈米棒有修飾Pt奈米粒子，當光照時間增長至120分鐘時，則可觀察到有90%之CdS奈米棒有修飾單顆Pt奈米粒子，其粒徑約為4.8nm。

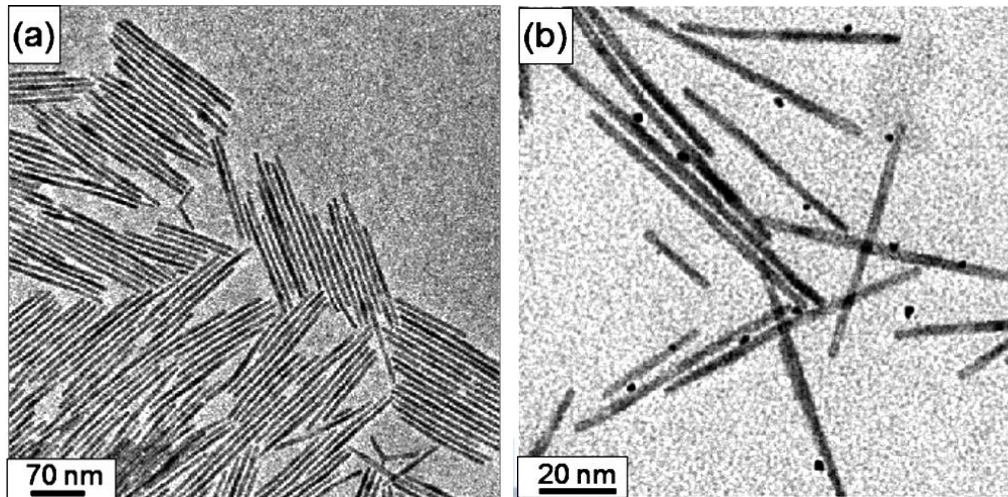


圖1.12 (a)純CdS (b)粒徑為4.8nmPt奈米粒子之CdS/Pt奈米棒(光照120分鐘)TEM圖^[20]。

將純CdS與不同光照時間之CdS/Pt作產氫測試，其結果如圖1.13所示：將其純CdS奈米棒與CdS/Pt奈米結構置於亞硫酸鈉溶液中，經由UV光照射，進行產氫反應。可觀察到純CdS之產氫速率幾乎為零，而CdS/Pt奈米結構經由3小時光照之產氫反應，兩種不同光照時間製備之CdS/Pt均有相同產氫速率約5 mmol/ g h

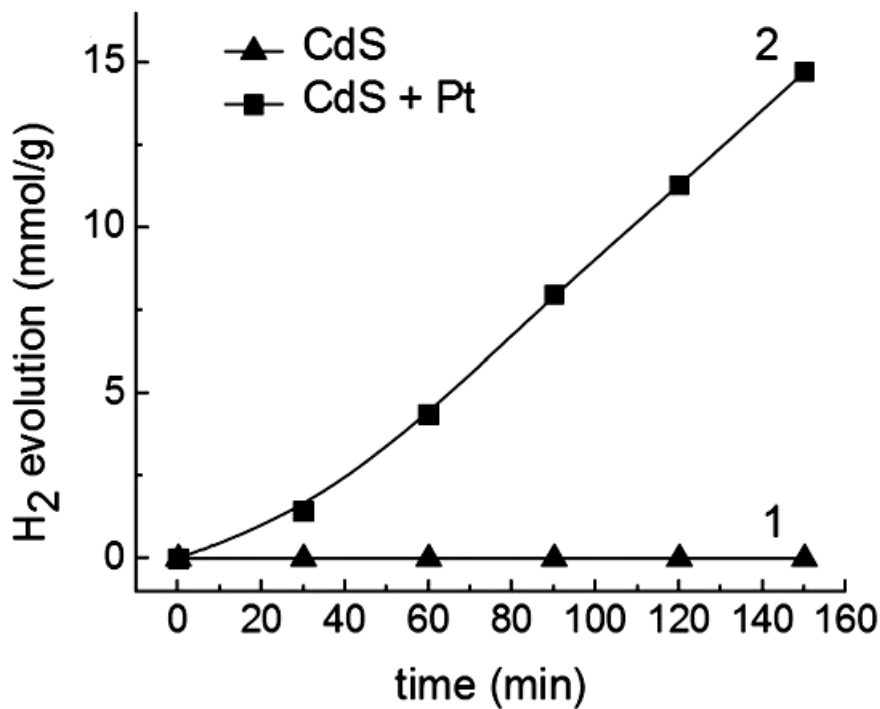


圖1.13 純CdS與CdS/Pt奈米結構之產氫比較圖^[20]。

由上述結果可發現經由Pt奈米粒子修飾之CdS奈米棒可提高其光觸媒活性及產氫速率，其原理如圖1.14所示：CdS受光激發後，產生電子電洞對^[24]，而光電子傾於傳遞至Pt奈米粒子中，使其電子電洞對分離，電子則可有效運用於還原水產生氫氣。而電洞因陽極腐蝕反應，需運用電洞捕捉者將電洞導出，即電洞將亞硫酸根離子氧化為硫酸根離子，進而保護CdS不受光腐蝕影響而使其光觸媒活性與產氫速率降低，並可將其運用於解決環境問題^[25]。

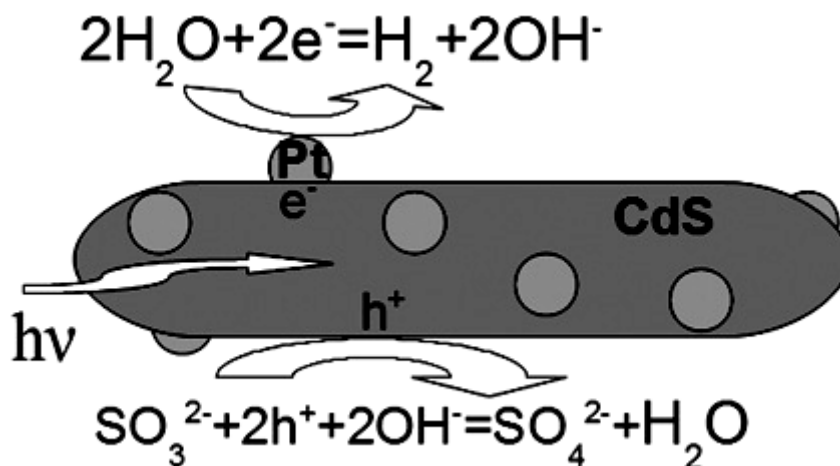


圖1.14 CdS/Pt奈米結構之產氫原理示意圖^[20]。

Xiulan Song等人研究團隊^[26]更深入探討CdS/Pt奈米結構中會影響產氫速率之因素。本篇也是運用光沉積將Pt離子還原至CdS表面，形成Pt奈米粒子，利用加入不同濃度之氯鉑酸，可調控其CdS/Pt奈米結構上Pt奈米粒子之分布比例。本實驗之產氫測試是經由可見光照射，將0.05g之CdS/Pt置於100mL亞硫酸銨溶液中。其結果如圖1.15所示：經由8小時光照，可觀察到其產氫速率無減少之趨勢，其產氫量為6.44mmol，遠高於純CdS作為光觸媒之產氫量0.35mmol，即可認為將CdS/Pt至於亞硫酸銨溶液中是進行光催化反應而非光腐蝕反應。

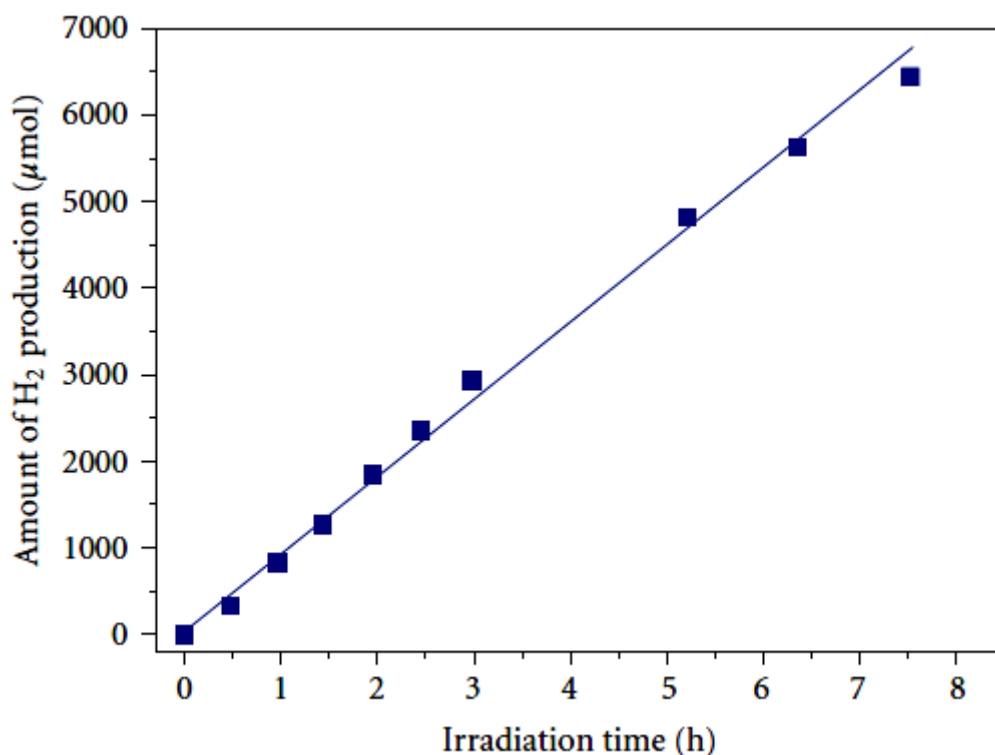
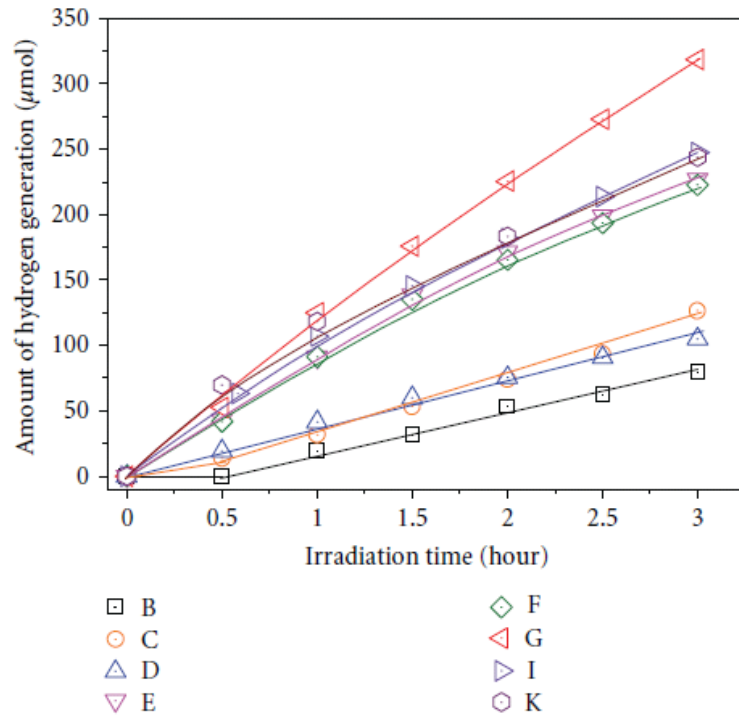
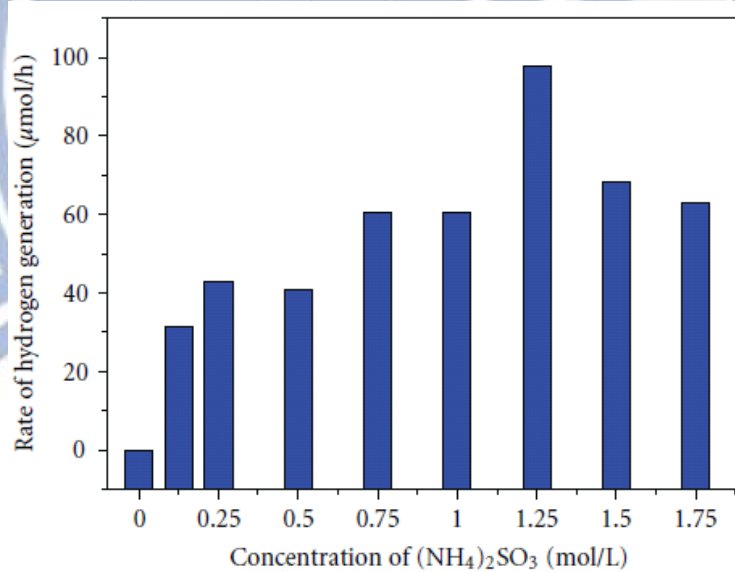


圖1.15 CdS/Pt奈米結構於亞硫酸銨溶液中產氫量化圖，催化反應為0.05克CdS/Pt置於100mL 1.25M亞硫酸銨溶液^[26]。

不同濃度之電解液即亞硫酸銨溶液可影響其產氫速率，如圖1.16所示：將產氫測試置於1.25M之亞硫酸銨溶液中，其產氫速率比0.125M之亞硫酸銨溶液高四倍。於較高濃度之電解液中進行反應，可迅速將電洞導出^[27]，進而提高其光觸媒活性與產氫速率。但亞硫酸銨濃度高於1.25M，則產氫速率開始降低^[28]，因其高濃度電解液中具有較高之溶液粘性與較低之離子傳遞速率^[29]，進而增加其電子電洞對再結合之機率^[30]並使其氫氣氣泡形成於光觸媒表面而不易釋出，即過高濃度之電解液不利於產氫反應。



(a)



(b)

圖1.16 不同濃度亞硫酸銨溶液之產氫速率比較圖，其亞硫酸銨溶液濃度依序為(B) 0.125 M, (C) 0.25M, (D) 0.5M, (E) 0.75M, (F) 1M, (G)

1.25 M, (I) 1.5 M, (K) 1.75 M^[26]。

CdS/Pt奈米結構上不同比例之Pt奈米粒子修飾是影響產氫速率重要之因素，如圖1.17所示：純CdS之產氫速率約為 $7\mu\text{mol/h}$ ，當CdS經由0.5%Pt奈米粒子修飾，則其產氫速率迅速提高為 $62\mu\text{mol/h}$ ，而最佳之Pt奈米粒子比例為0.7%，其產氫速率為 $97.7\mu\text{mol/h}$ 。但當Pt奈米粒子比例提高至0.8%時，需增加其氯鉑酸之濃度，導致CdS溶解比例提高^[27]，則不利於光催化活性，而使其產氫速率降低至 $85.3\mu\text{mol/h}$ 。



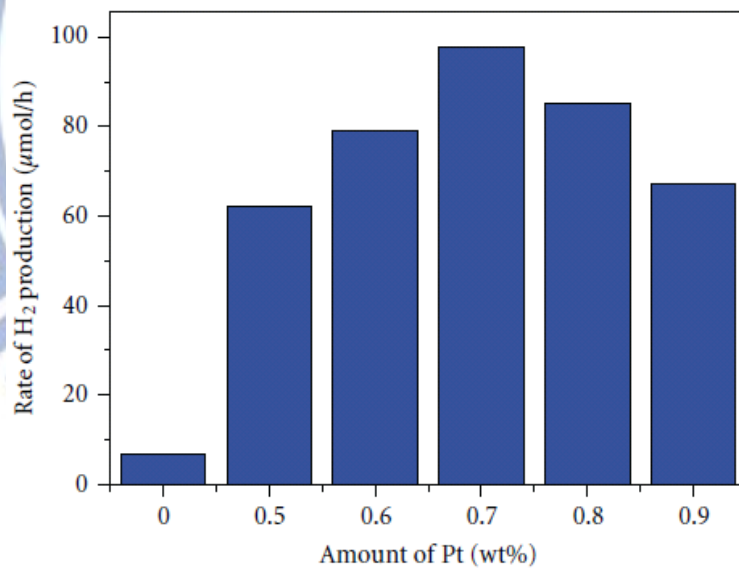
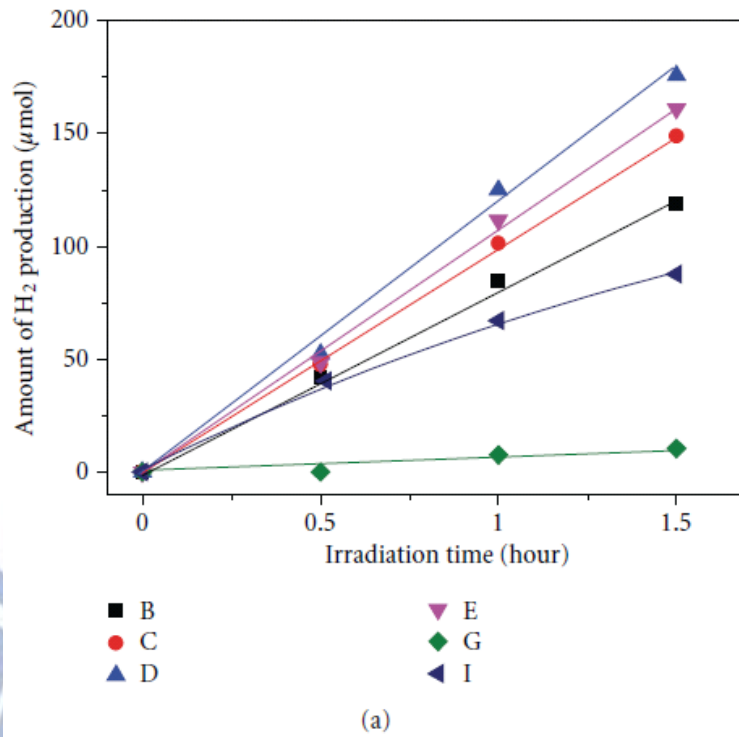


圖1.17 不同Pt奈米粒子比例對產氫速率影響比較圖，其Pt奈米粒子比例依序為(B)純CdS，即0wt%，(C) 0.5wt%，(D) 0.6wt%，(E) 0.7wt%，(G) 0.8wt%，(I) 0.9wt% ^[26]。

加入不同含量之光觸媒即CdS/Pt奈米結構亦可影響其產氫速率，如圖1.18所示：本實驗是選用0.7%Pt奈米粒子比例之CdS/Pt，將其置於100mL之1.25M亞硫酸銨溶液中以可見光照射。可觀察到加入0.05克之CdS/Pt具有最佳之產氫速率，正常來說，光觸媒含量增加，即可吸收更多入射光，進而增加其光觸媒活性區域以提升其產氫速率。但當CdS/Pt含量持續增加時，由於會增強光繞射效應，導致入射光之光能損失而降低其光催化活性，從圖中可觀察到當CdS/Pt高於0.05克時其產氫速率會降低。

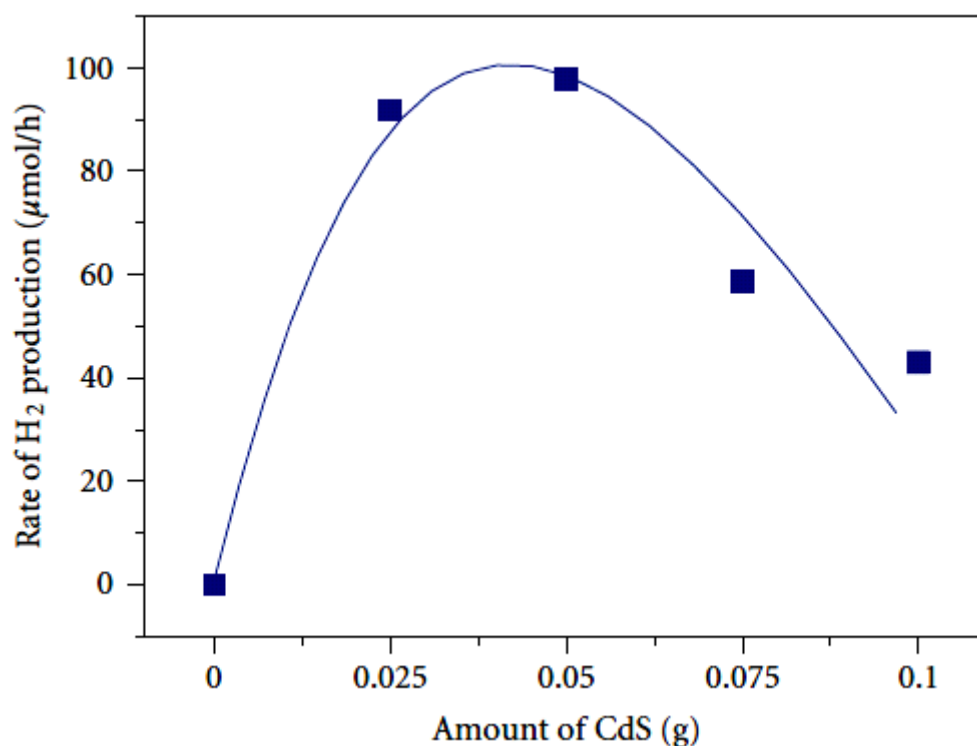


圖1.18 溶液中不同CdS/含量對其產氫速率影響比較圖^[26]。

1.2-3 另一半導體與CdS奈米異質結構之製備與應用

除了利用金屬造成載子分離之效果，亦可包覆上適當能階之半導

體奈米結構來改變材料的功能與活性，進而使其對因光激發所產生之電子電洞對作更加有效利用。而核殼奈米材料可因構成能階之不同，而有增強放光能力^[31]或導電特性^[32]，包覆上之半導體必須不會在界面間擴散。

Kajari Das等人^[33]發表相關研究是有關TiO₂與CdS之核殼奈米棒製備與其光電特性，這篇是用三步驟濕化學合成法合成TiO₂/CdS之核殼結構：(1)水熱法合成TiO₂奈米棒^[34]後，(2)將TiO₂奈米棒做表面改質，隨後(3) CdS殼層之成長。本篇是選用檸檬酸(Citric acid)作表面改質，因其小而多價之陰離子可直接附著於表面上以形成核殼結構。首先先以水熱法製備TiO₂奈米棒，其實驗步驟如下，在60mL之鐵氟龍杯中加入3.43 mmol TiO₂粉末和48ml之10N NaOH均勻攪拌一小時後，然後放進不銹鋼瓶中，置於烘箱加熱至180°C持續16小時。反應完全之後冷卻至室溫，將白色析出物用酒精跟去離子清洗數次之後，放於60°C的真空烘箱中烘乾2小時，最後將其在大氣中鍛燒700°C持續4小時，即可得產物TiO₂。隨後取製備好1.39mmol之TiO₂分散於100 mL之去離子水中，分別加入0.095mmol (TC1), 0.19 mmol (TC2), and 0.38 mmol (TC3)之檸檬酸均勻攪拌後，加熱至65°C持續2小時後冷卻至室溫。當冷卻後，緩慢滴入24mL內含0.695mmol之氯化鎘水溶液，再次均勻攪拌2hr，最後再緩滿滴入24mL內含1.4mmol之硫化鈉，持續攪

拌1小時。將產物用去離子水及乙醇清洗數次後，放入真空烘箱中烘乾即可得TiO₂/CdS核殼結構。如圖1.19所示。

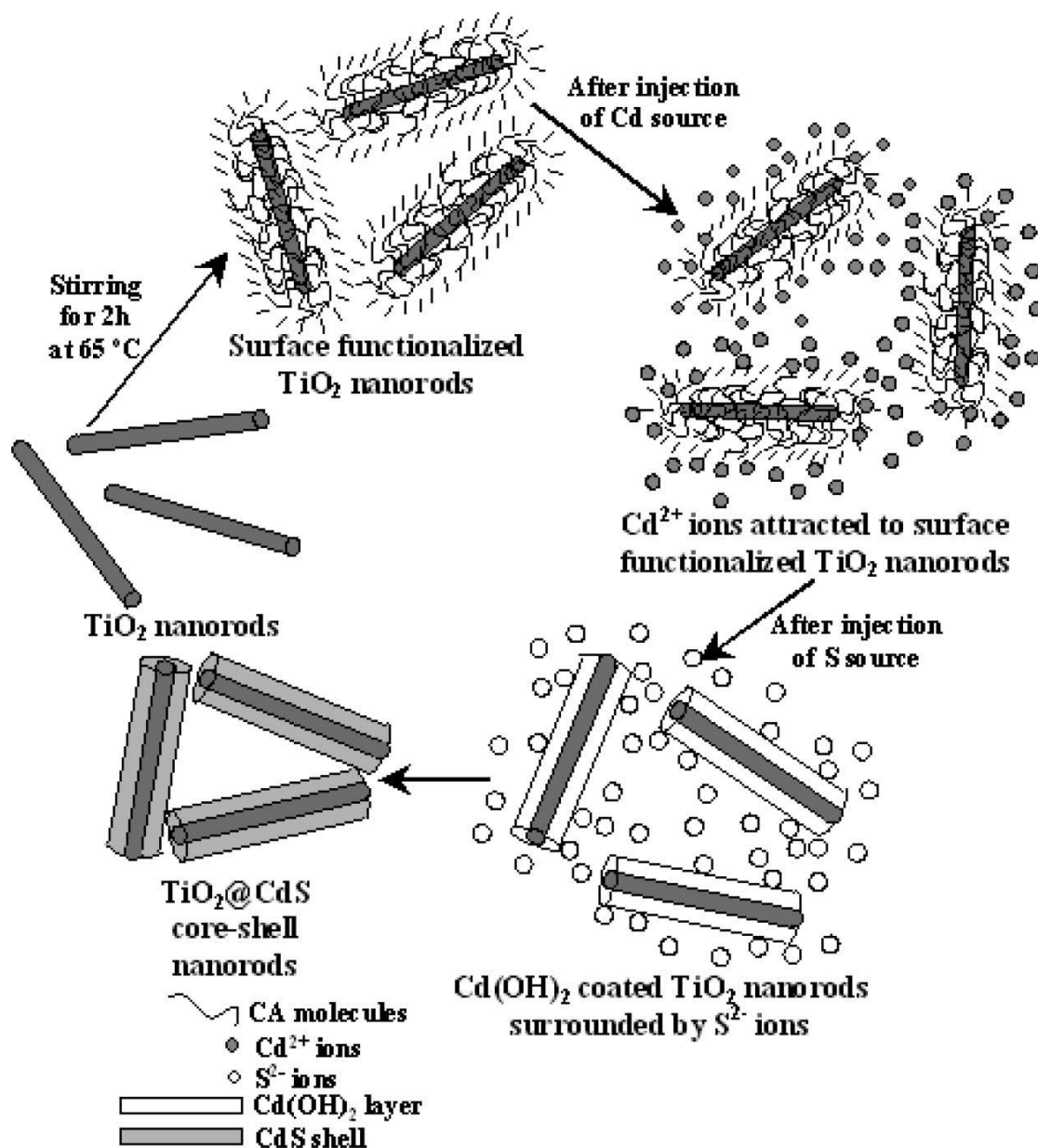


圖1.19 以表面改質法製作TiO₂CdS核殼奈米棒之概要圖^[33]。

將製備出之TiO₂與以不同濃度檸檬酸合成出之TiO₂/CdS核殼奈米棒拿去作XRD量測，如圖1.20所示：其TiO₂奈米棒為高結晶性之四方晶系結構，而CdS殼層結構則為正方晶系結構。從圖中可發現當

檸檬酸濃度增加，其CdS特徵峰中 $2\theta=26$ 度之半高寬會隨之減少，證明其CdS殼層厚度會隨著檸檬酸濃度之增加而變厚。

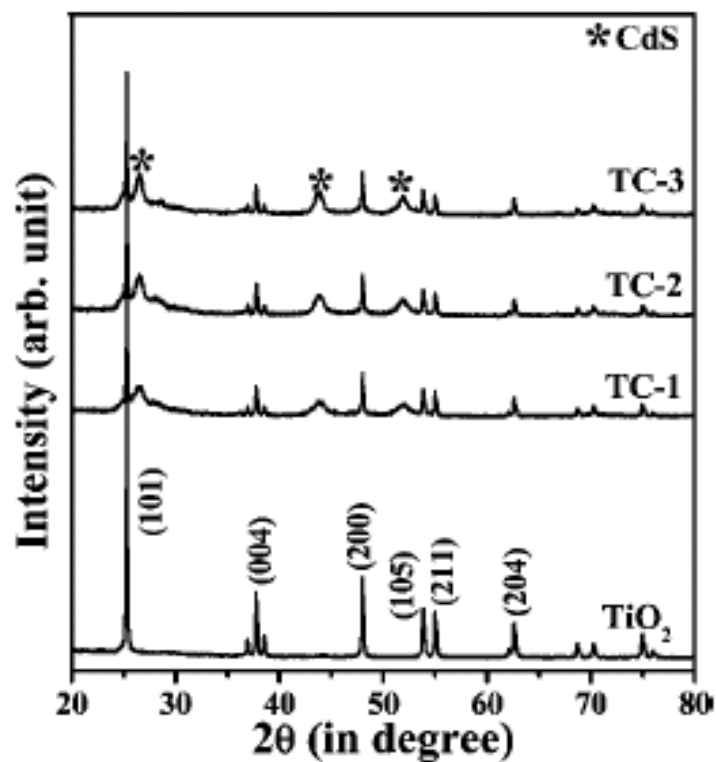


圖1.20 TiO₂與不同濃度檸檬酸製備之TiO₂/CdS的XRD圖^[33]。

將製備出之TiO₂作SEM分析，如圖1.21所示：未包覆之TiO₂可觀察到為光滑表面之奈米棒，內插圖可知其直徑約為36nm，而當經由檸檬酸改質後，則其TiO₂表面不平整，這是因為羧基具有強吸附能容易於TiO₂表面自我聚集^[35]，而表面改質後則可因靜電作用使其包覆之CdS殼層較為均勻。當包覆上CdS殼層後，則其表面變為粗糙，從內插圖可知其殼層結構直徑變為105nm，從EDX圖可知其Ti之含量遠高於Cd含量。

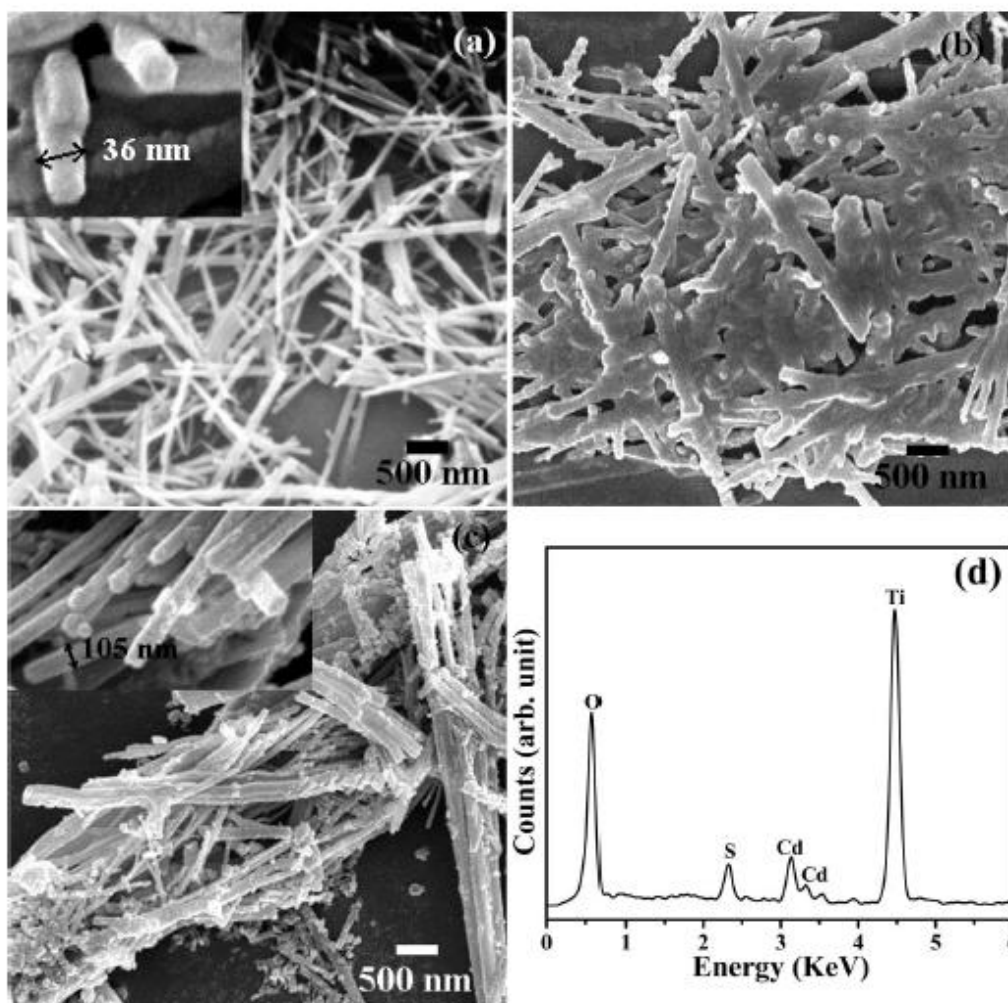


圖1.21 (a) TiO_2 奈米棒, (b) 經檸檬酸改質之 TiO_2 奈米棒, (c) TiO_2/CdS 核殼奈米棒(TC3)之SEM圖與(d) TiO_2/CdS 核殼奈米棒(TC3)之EDX圖. [33]。

將製備出之 TiO_2 與以不同濃度檸檬酸作表面改質之 TiO_2/CdS 作 TEM 與 HRTEM 分析，如圖 1.22 所示：可清楚觀察到未包覆之 TiO_2 奈米線其直徑約為 36nm，當包覆上 CdS 殼層後，因加入不同濃度之檸檬酸，可清晰觀察到 TC1 與 TC3 生成 TiO_2/CdS 核殼奈米材料之直徑不同，可換算其 TC1 與 TC3 之 CdS 殼層厚度分別約為 19 與 34nm，亦可證明當

增加檸檬酸之濃度，而所形成之CdS殼層厚度也隨之增加。

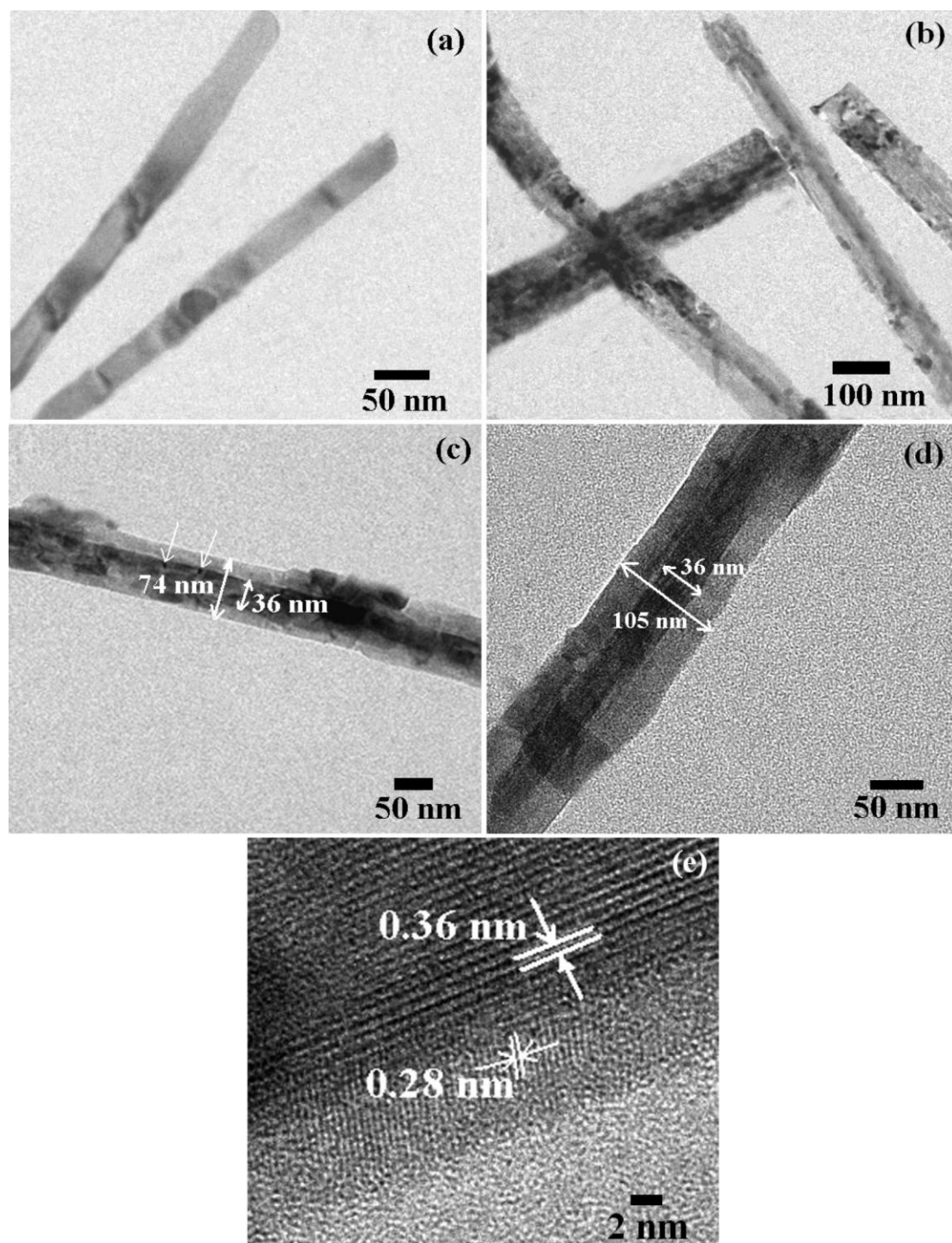


圖1.22 (a) TiO₂奈米棒, (b) TiO₂/CdS核殼奈米棒(TC3)之低倍TEM圖, (c)TiO₂/CdS核殼奈米棒(TC1), (d) TiO₂/CdS核殼奈米棒(TC3)之高倍TEM圖及(e) TiO₂/CdS核殼奈米棒(TC3)之HRTEM圖^[33]。

將未包覆之TiO₂奈米棒與不同殼層厚度之TiO₂/CdS殼層結構作光吸收分析，如圖1.23所示：純TiO₂奈米線之能隙約為3.56 eV，因量子侷限效應略高於塊材之能隙3.2 eV。當殼層厚度增加，可觀察到其吸收圖譜有紅位移之現象，且其吸收峰也隨之變寬。當厚度增加至34nm，可發現其吸收峰逐漸消失，由此可證明其能帶結構為Type-II^[36]。

將純TiO₂奈米棒與不同殼層厚度之TiO₂/CdS殼層結構作螢光圖譜分析，如圖1.24所示：TiO₂之放光波段在非可見光範圍內，當包覆上CdS殼層後因而能隙位移至可見光範圍內，使其能運用於光電應用上。

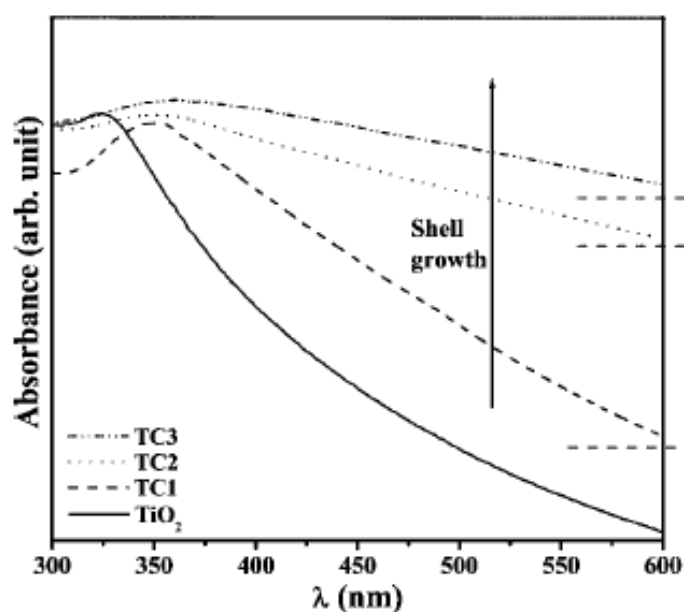


圖1.23 TiO₂奈米棒及不同CdS殼層厚度TiO₂/CdS核殼奈米棒之吸收圖譜^[33]。

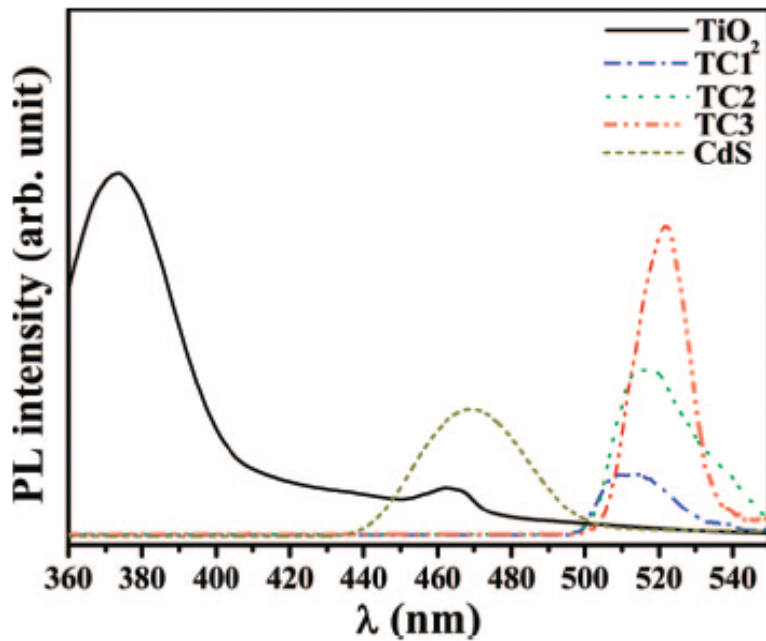


圖1.24 TiO₂奈米棒及不同CdS殼層厚度TiO₂/CdS核殼奈米棒之發光圖譜^[33]。

將其TiO₂奈米棒與CdS殼層厚度為34nm之TiO₂/CdS奈米殼層結構作光電測試，在白光下(100mWcm⁻²)操作^[37]。如圖1.25所示：以TiO₂/CdS奈米殼層材料所呈現之光電流密度比未包覆之純TiO₂奈米線之增幅為212倍，因為其正負載子分離所導致。TiO₂/CdS之能帶結構為Type-II結構，如圖1.26所示，即TiO₂之價帶與導帶均低於CdS，因此當受光激發，其電子會侷限於核層即TiO₂，其電洞會侷限於殼層即CdS，因此電子電洞對之再結合較為不易，則使Type-II結構可運用於光電流應用中。

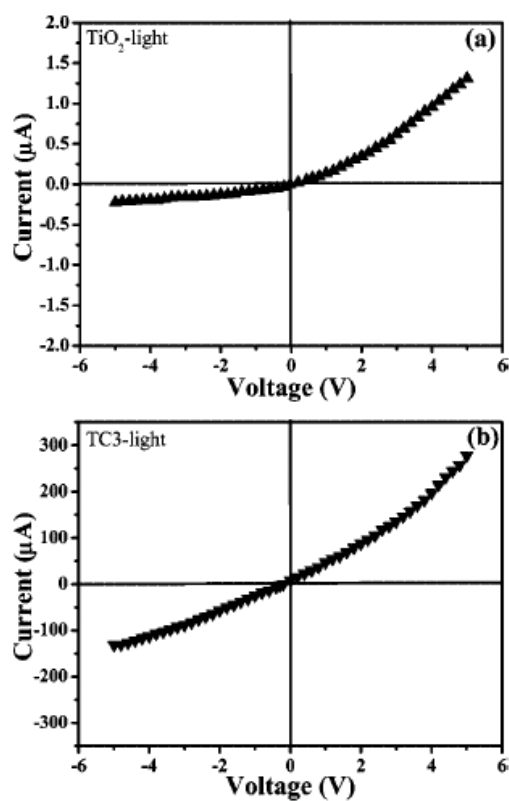


圖1.25 TiO_2 奈米棒及 TiO_2 @CdS 核殼奈米棒(TC3)在白光裝置(100 mW cm^{-2})下之I-V曲線^[33]。

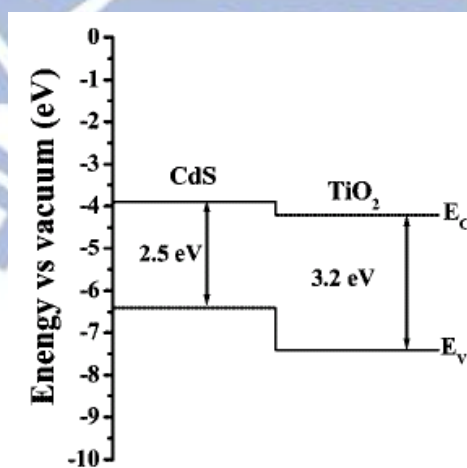


圖1.26 TiO_2 與CdS之能帶結構^[33]。

Ling Wu等人^[38]在2006年也發表一篇有關 TiO_2/CdS 異質結構之探

討，主要是研究TiO₂/CdS之奈米粒子複合材料在可見光下的光催化效率，比較三種不同比例CdS之TiO₂/CdS奈米異質結構，分別為1%(S1)、3%(S2)和5%(S3)，如圖1.27所示。

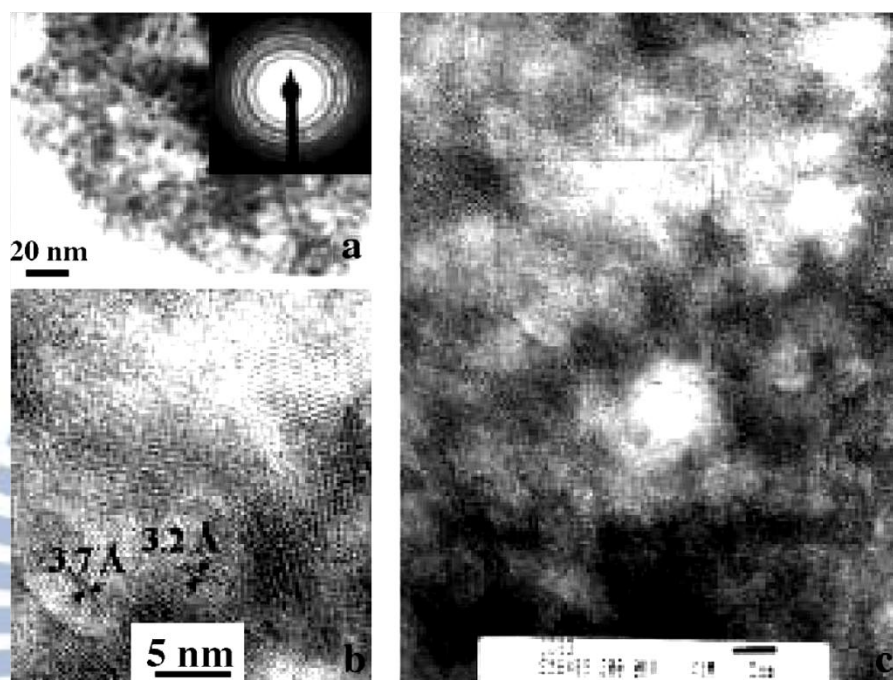


圖1.27 CdS/TiO₂ (S2)(a) TEM圖, (b) SAED圖和(c) HRTEM圖^[38]。

將製備出之TiO₂與以不同濃度CdS合成出之TiO₂/CdS複合奈米粒子拿去作XRD量測，如圖1.28所示。由圖可知TiO₂奈米粒子為Anatase結構，而CdS奈米粒子為Cubic結構。因S1之CdS量較少，所以CdS特徵峰較不明顯，隨著CdS量變多，CdS特徵峰強度則會變強。

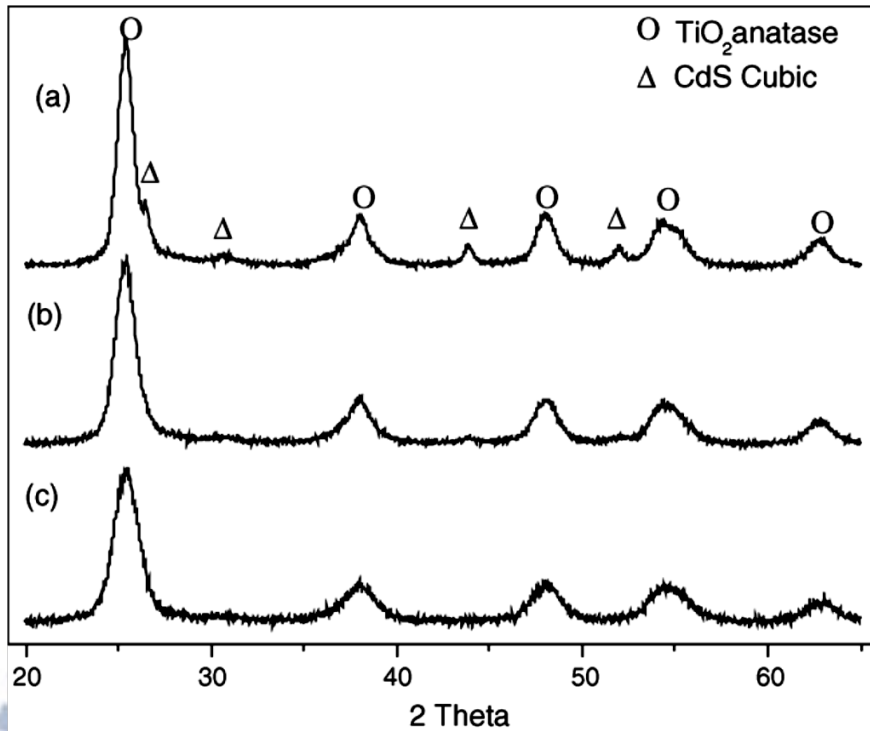


圖1.28 CdS/TiO₂之XRD圖(a) S3, (b) S2, 和(c) S1^[38]。

將製備出之純TiO₂、純CdS與以不同濃度CdS合成出之TiO₂/CdS複合奈米粒子拿去作UV-Vis量測，如圖1.29所示。由圖中可發現TiO₂/CdS在可見光中有較強的吸收峰，而隨著CdS量增多，其吸收強度逐漸增加，其波長約為550nm，換算成能障為2.25eV。而純TiO₂與CdS之吸收波長分別為410nm和556nm，則能障分別為3.02eV和2.23eV。

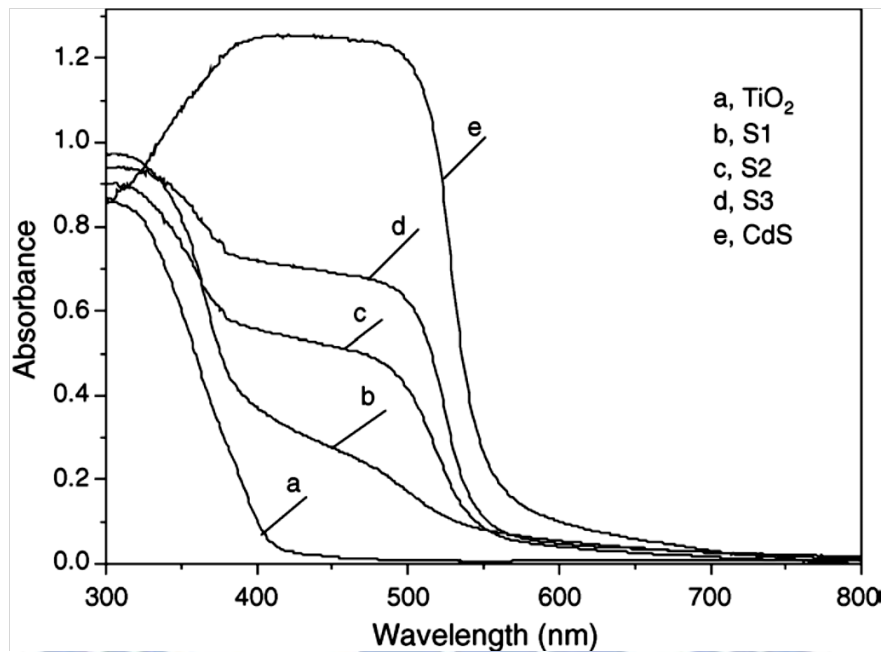


圖1.29 (a) TiO₂, (b) S1, (c) S2, (d) S3, 和(e) CdS.的UV-Vis圖^[38]。

將合成出之純TiO₂、純CdS與以不同濃度CdS製備出之TiO₂/CdS複合奈米粒子拿去作光催化測試，這邊是選用甲基藍當作染料，觀察樣品在可見光下對甲基藍之降解速率，如圖1.30所示。可以發現到純TiO₂對甲基藍幾乎無降解，而純CdS對甲基藍之降解無明顯效果，而TiO₂/CdS複合奈米材料對甲基藍之降解速率有明顯增加，而S3樣品具有最好的光催化效果。

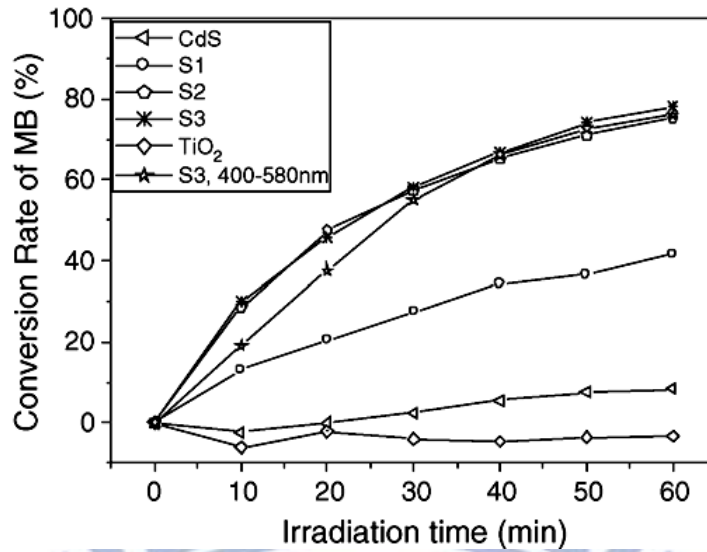


圖1.30 不同CdS含量之TiO₂/CdS在660nm的可見光下於不同光照時間對甲基藍降解比例圖^[38]。

Yi-Fang Lin等人^[39]發表一篇有關Type-II半導體異質結構的文獻，藉由不同含量之CdSnO₃研究對CdS/CdSnO₃載子分離效益之影響，其結構如圖1.31所示。從圖中可以觀察到CdSnO₃奈米粒子都吸附在CdS奈米線上，無外漏情形發生。從圖1.31(e)可以得知CdS奈米線為hexagonal結構，而CdSnO₃奈米粒子為cubic結構，而CdS/CdSnO₃則發現無其他雜質產生。

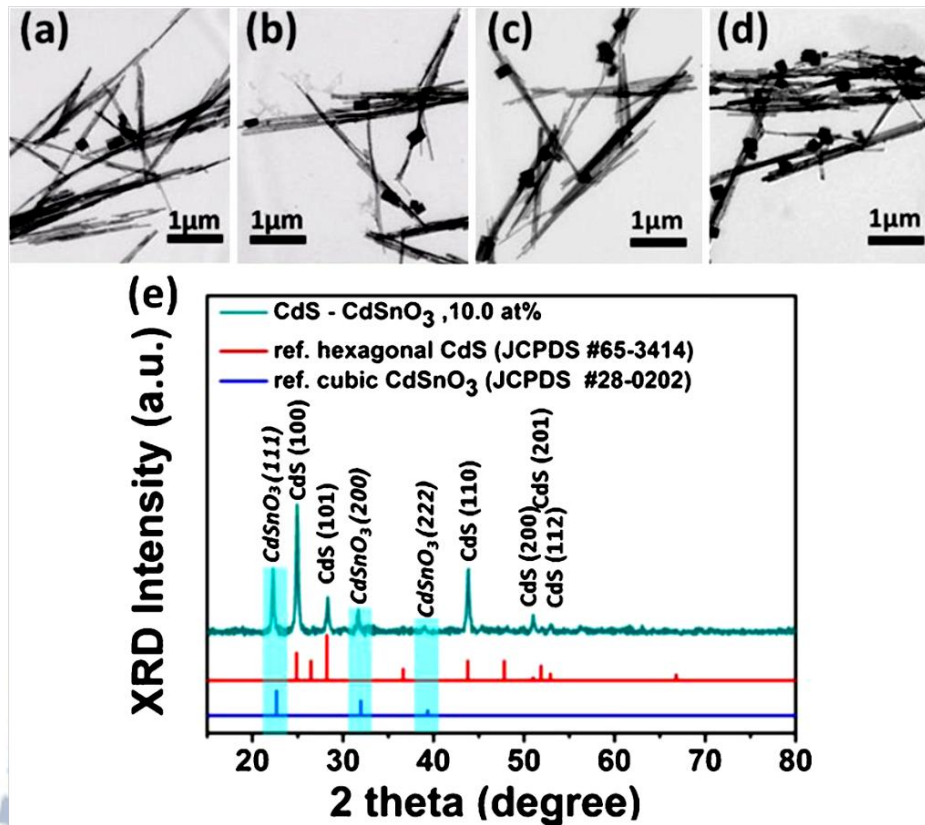


圖1.31 不同CdSnO₃含量CdS/CdSnO₃之TEM圖：(a) 1.25, (b) 2.5, (c) 5.0, 和(d) 10.0% ，(e) CdS/CdSnO₃之XRD圖^[39]。

將CdS/CdSnO₃樣品作光激發螢光光譜測試，如圖1.32所示。純CdS的特徵峰波長約為502nm，而CdS/CdSnO₃樣品之螢光光譜可發現其放光強度相較於同濃度之CdS大幅衰減，表示電子從CdS傳遞至CdSnO₃而導致放光強度降低。

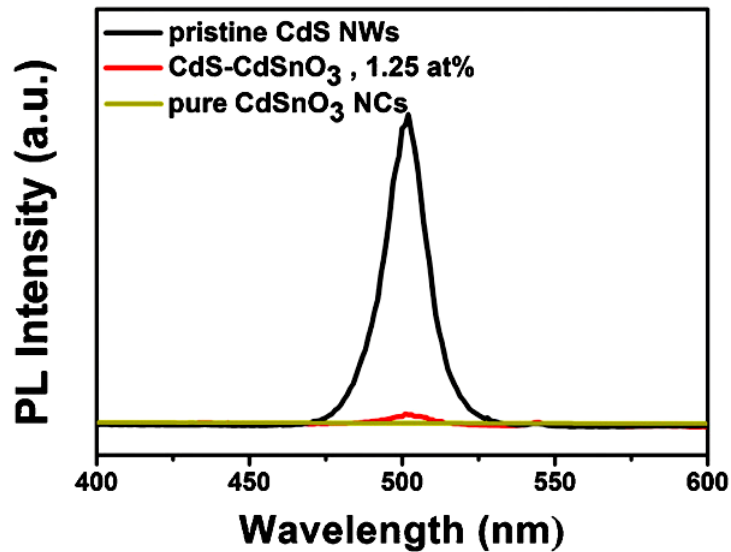


圖1.32 CdS/CdSnO₃之穩態螢光光譜^[39]。

將不同CdSnO₃含量之CdS/CdSnO₃樣品於可見光下作光催化測試，這邊選用RhB作為染料，其結果如圖1.33所示。可以觀察到CdS/CdSnO₃奈米異質結構比純CdS擁有較佳的光催化效果，其中含有2.5% CdSnO₃之CdS/CdSnO₃奈米異質結構具有最佳的光催化效益，但CdSnO₃含量超過2.5%之後，則光催化效果會變差，其原因可能是因為當CdSnO₃量變多時，使電子電洞對在CdS/CdSnO₃界面中再結合，使CdS中電洞變少，導致CdSnO₃含量5%和10%之CdS/CdSnO₃奈米異質結構的光催化效益變差。從圖1.33(b)中可以得知CdS/CdSnO₃奈米異質結構在太陽光中亦有良好的光催化效益。

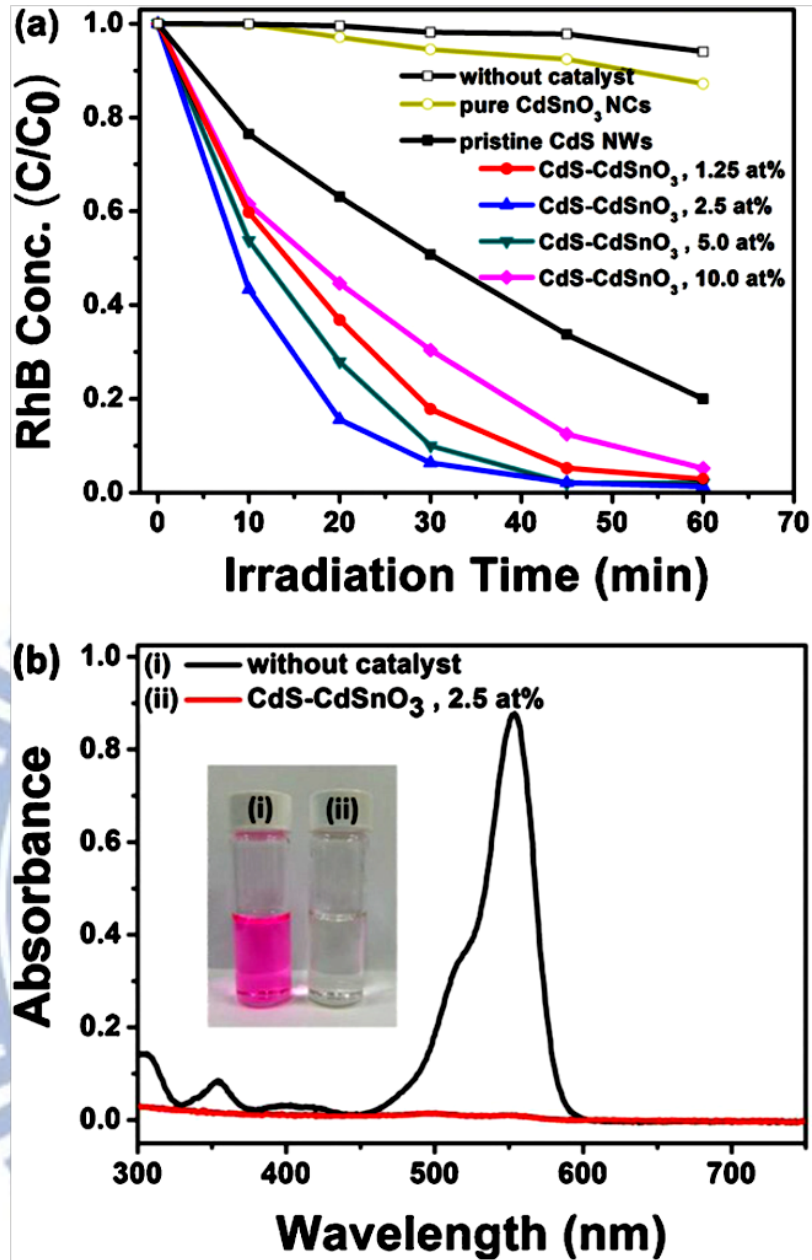


圖1.33 (a)不同CdSnO₃含量之CdS/CdSnO₃奈米異質結構於不同光照時間對RhB分解之C/C₀效率圖。(b) CdS/CdSnO₃照射太陽光90分鐘對RhB降解之UV-Vis圖^[39]。

第二章 研究動機

利用適當之能帶結構半導體奈米粒子，以達到電子電洞對分離之效果，如圖2.1所示：CdS-ZnO之奈米異質結構為Type-II結構，即當CdS-ZnO受光激發產生電子電洞對，而光電子傾向於從CdS導帶傳遞至ZnO導帶中，電洞則傾向於從ZnO價帶傳遞至CdS價帶中，使CdS-ZnO奈米異質材料中ZnO富含光電子，而CdS富含電洞，以達到電子電洞分離之效果，有效抑制其電子電洞之再結合，進而提升光電轉換之效率。而ZnO本身具有高光催化活性及高穩定性可對抗光腐蝕，且具由高激子束縛能60 meV以及高電子流動率 $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [40]，常運用於氣體偵測^[41]、透明導體^[42]和壓電應用^[43]。但因為其能隙過高(3.3eV)，無法在可見光中運作，因此可以將其複合CdS半導體材料，進而將ZnO的優點可運作於可見光中，使其用途更廣。

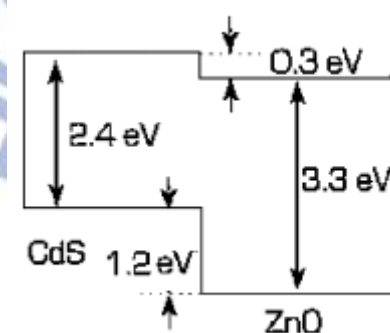
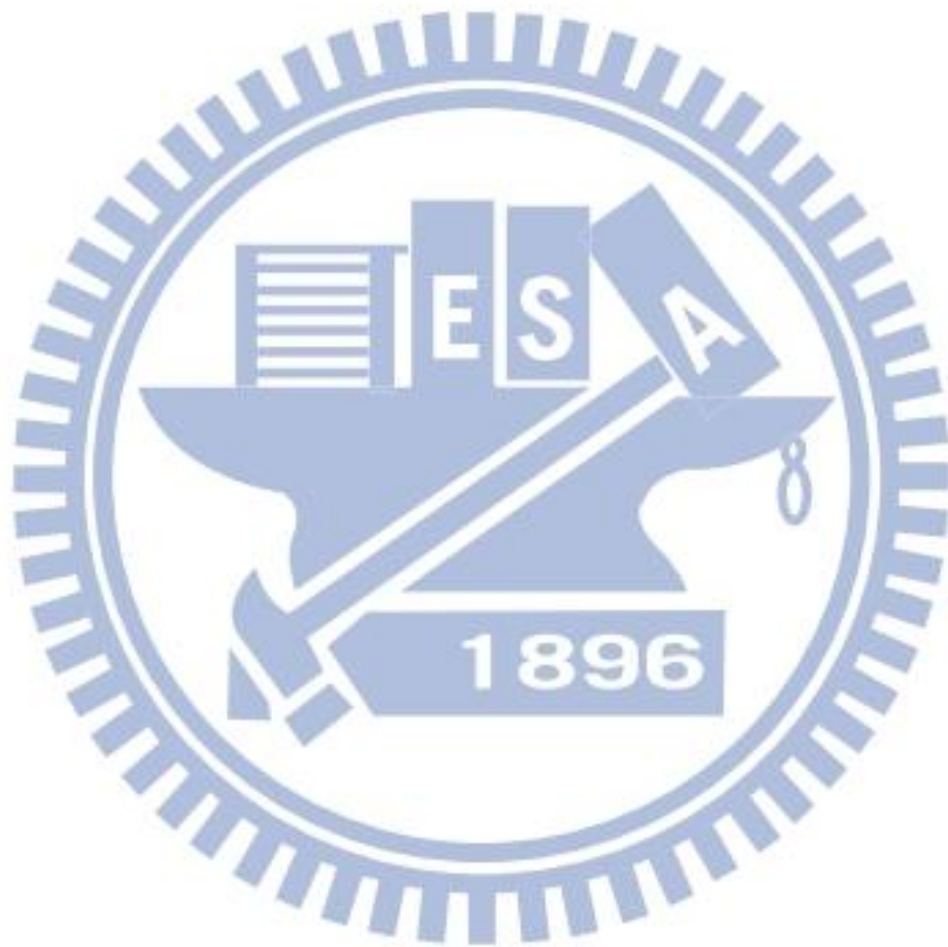


圖2.1 CdS/ZnO之能帶結構圖^[44]

本研究是利用兩次水熱法製備CdS/ZnO奈米異質結構，一次水熱法用於製備CdS奈米棒，另一次水熱法則是將ZnO奈米粒子裝飾於

CdS 奈米棒表面上，藉由調整第二次水熱中水之比例，使CdS/ZnO 奈米異質結構中ZnO 奈米粒子之比例有所變化，進而探討其ZnO 之比例對光催化活性之影響，我們是利用光催化降解RhB 染料之能力，來判別其何者具有較好的光催化能力，以預測其應用於光電轉換之效率。



第三章 實驗內容

3.1 實驗藥品

所有的化學藥品，均購得後即使用，無經過再純化。

3.1-1 硝酸鎘($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Cadmium nitrate tetrahydrate, 99%)

3.1-2 硫粉(S, Sulfur, powder, 99.5+%)

3.1-3 乙二胺($\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, ethylenediamine, 99%)

3.1-4 檸檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Citric acid, anhydrous, powder)

3.1-5 硝酸鋅($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Zinc nitrate hexahydrate, 99.6%)

3.1-6 氫氧化鋰(LiOH, Lithium hydroxide, anhydrous, 98%)

3.1-7 絕對酒精($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ethyl alcohol, anhydrous, 99.5+%)

3.1-8 玫瑰紅 B($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$, Rhodamine B)

3.2 實驗儀器原理介紹

3.2-1 場發射式掃描式電子顯微鏡 (Field-Emission Scanning Electronic Microscope, FESEM, JEOL, JSM-6500F)

掃描式電子顯微鏡是用聚焦電子數在樣品表面逐點掃描成像，若樣品為塊狀或粉末顆粒，成像信號可以是二次電子、背向散射電子或吸收電子。其中又以二次電子是最主要的成像信號。由電子槍發射的能量為 5~35keV，聚焦電子數與樣品相互作用，產生二次電子發射以及其他物理信號，而二次電子發射量隨樣品表面形貌而變化，二次電子信號經放大後則可得到反應樣品表面形貌的二次電子像。

3.2-2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)

利用電磁透鏡來偏折、聚焦加速的電子，使電子撞擊材料，產生穿透電子束與彈性散射電子束，而後這些電子束再經過電磁透鏡放大、聚焦，最後形成影像或繞射圖形。因在真空系統下利用電子槍產生之電子束通過樣本，平行於入射線之晶面會產生繞射在繞射圖中繞射束與直接穿透電子束點間之距離剛好反比於某晶面間距，由不同之繞射圖形，可決定晶格常數及晶格結構，是研究材料內部結構很有利之工

具。因其樣本製作麻煩，目前都是將樣品滴於鍍碳銅網上烘乾，提高製作觀測試片成功率。

3.2-3 X-射線能量散射光譜儀 (Energy-Dispersive X-ray Spectrometer, EDX)

X-射線能量散射光譜儀是運用在元素分析或者化學鑒定之技術。原理主要是當電子數與標靶的原子碰撞時，而高能階轉變為低能階的狀態，能量變藉由 X-ray 方式產生，由於不同的元素產生的 X-ray 特徵光譜不同，因此可用來進行元素分析或成分組成。通常都會配備於 SEM 或者 TEM 內部。

3.2-4 X-射線粉末繞射儀 (X-ray Powder Diffractometer, XRD, Bruker, D2 phaser)

當 X-射線在一個晶體內散射，其散射中心之間的距離與輻射波長長短相近，則會繞射。由光譜上之各繞射角，就可以根據 Bragg diffraction law, $n\lambda = 2d \sin\theta$ (λ =X-射線之波長, d =試片晶面之間距, 2θ =繞射角度), 算出結晶中所有組面的垂直距離。因此由繞射光譜中，各光譜線的強弱和位置，就可以鑒定某一結晶物質的存在。若樣品是很多種結晶性物質的混合物，各成分的繞射光譜均可觀察的到。光譜

線的強度，大致與各成分的含量成正比。因此，X-射線粉末繞射光譜也可以作各結晶成分的定量分析；不過精確度不高。

3.2-5 紫外光-可見光吸收光譜儀 (UV-visible Absorption Spectroscopy, HITACHI, U-3900H)

其原理為當光強度足以激發化合物中的電子，使其從低能量分子軌域躍昇置較高能量分子軌域，進而引起材料對光的吸收。根據材料的不同可吸收的波長範圍也會有所差異，可藉由吸收光譜之強度來定量其樣本中的濃度。UV-Vis光譜儀亦可量測霧度、反射率及穿透率，還可量測膜厚。

3.2-6 光激發螢光光譜儀 (Photoluminescence, PL, HITACHI, F-4500)

光激發螢光光譜，是將一道激發光其能量大於材料能隙，照射在樣品上，對半導體材料而言，在吸收此激發光能量後，價帶中的電子會激發至導帶上，價帶上則產生一電洞，形成電子-電洞對 (electron-hole pair)，由於庫倫力的吸引，使電子-電洞對以激子的形式存在。在沒有外來光子的情形下，電子會與電洞會進行輻射性復合放出光子，而偵測到之光子能量約小於或等於材料的能隙。檢測發光半導體材料的光特性藉由分析光激發螢光資料，可以由光譜中的特徵可

以得知摻雜雜質種類、能隙大小、雜質活化能等等。

3.2-7 比表面積和孔徑分析儀 (Surface Area Analyzer, Quantachome, NOVA 1000e)

依據氣體在固體表面的吸附特性，在一定的壓力下，被測樣品顆粒表面在超低溫下對氣體分子具有可逆物理吸附反應，并對應一定壓力下的平衡吸附量。通過測定出該平衡吸附量，利用理論模型來等效求出被測樣品的比表面積。



3.3 實驗步驟

3.3-1 CdS NRs 之製備

首先用電子天秤儀秤 3×10^{-3} mol 之 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 6×10^{-3} mol 之 S 粉，之後將其分散於 80mL 之 ethylenediamine 中。上述溶液激烈攪拌 20 min 後，將其溶液放入 100mL 之鐵氟龍杯中，以不銹鋼瓶密封，置入烘箱加熱至 180°C 持溫 12hr。之後將黃色產物冷卻至室溫之後，用去離子水及乙醇反覆清洗數次，離心 CdS 產物後收集並置於 60°C 之真空烘箱烘乾。

3.3-2 ZnO 奈米顆粒之接枝

首先以電子天秤儀秤 7×10^{-4} mol 之 CdS 分散於 50mL 之去離子水中，加入 2×10^{-4} mol 之檸檬酸(Citric acid)後激烈攪拌均勻。之後將其置於 40°C 水浴中持續 2hr，反應結束後冷卻至室溫。將上述溶液取出 2.5mL，緩慢加入 2.5mL 之 1.4×10^{-2} M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液，將其置於 20°C 水浴中持續 2hr。之後將其混合溶液取出 1mL，置於 100mL 的樣本瓶中，加入 10mL 之 4×10^{-2} M LiOH 酒精溶液，之後再依照不同比例的水量加入去離子水 1mL、3mL 及 7mL，再加入絕對酒精使其溶液總體積為 60mL 均勻攪拌在 20°C 水浴中持續攪拌 1hr。將溶液放進鐵氟龍杯(100mL)中，以不銹鋼瓶密封後，將其置於烘箱加熱至

150°C 持續 10hr。反應完全之後將黃色產物冷卻至室溫之後，用去離子水及乙醇反覆清洗數次，離心產物後收集並置於 60 °C 之真空烘箱烘乾。

3.3-3 樣品之定性分析

3.3-3-1 UV-Visible 吸收光譜之量測

將欲分析之樣品分散於去離子水或絕對酒精中，將其放入石英液槽中即可量測；其 UV-Vis 吸收光譜儀測量型號為 Hitachi U-3900H。

3.3-3-2 掃描式電子顯微鏡之分析

將欲分析之樣品分散於去離子水或絕對酒精中，滴於矽晶片上並烘乾後，即可進行分析。亦可於試片表面上鍍一層鉑或金，增加其導電度，避免電子累積，使成像清晰。其影像取得是用型號為 JEOL JSM-6500F，其加速電壓為 20kV，而元素分布是利用接收元素 X-ray 能量散布訊號得知，其偵測儀器為 SEM 一附加元件。

3.3-3-3 穿透式電子顯微鏡之分析

將欲分析之樣品分散於絕對酒精中，滴在鍍碳銅網上並烘乾後，即可進行分析。其影像取得是用型號為 JEOL JEM-3000，其加速電壓為 300kV。

3.3-3-4 X 光粉末繞射之量測

將欲分析之樣品分散於去離子水中，滴在載玻片上並烘乾後，即

可進行測量。其 X-射線粉末繞射儀型號為 buker,D2 phaser.

3.3-3-5 穩態螢光光譜之量測

將欲分析之樣品分散於去離子水或絕對酒精中，裝於石英液槽中即可量測。其螢光光譜儀之測試機型為 Hitachi F-4500，所使用之激發光源波長為 390 nm。

3.3-3-6 比表面積之量測

將 0.1g 之樣品放於玻璃球管中，先將樣品作脫氣處理之後，即可量測。其測試機型號為 NOVA 1000e。

3.3-3-7 光催化之 RhB 降解

3mg 之樣品分散於總體積為 15mL 之去離子水溶液中，其溶液包含 10^{-5} M 的 Rhodamine B(RhB)。將上述溶液至於光源裝置中，其可見光的產生為 Xe 燈系統，將白光經由一可見光濾片所達成，波長範圍是 400~700nm，光源強度量測為 $175\text{mW}/\text{cm}^2$ 。依所需之照光時間固定取出 1.5mL 之反應溶液，將其離心取出無樣品之溶液作吸收光譜儀量測。因其染料最強吸收峰為 554nm，即可依照其吸收峰強度定量其染料降解之程度。RhB 之分子結構式如圖 3.1 所示。

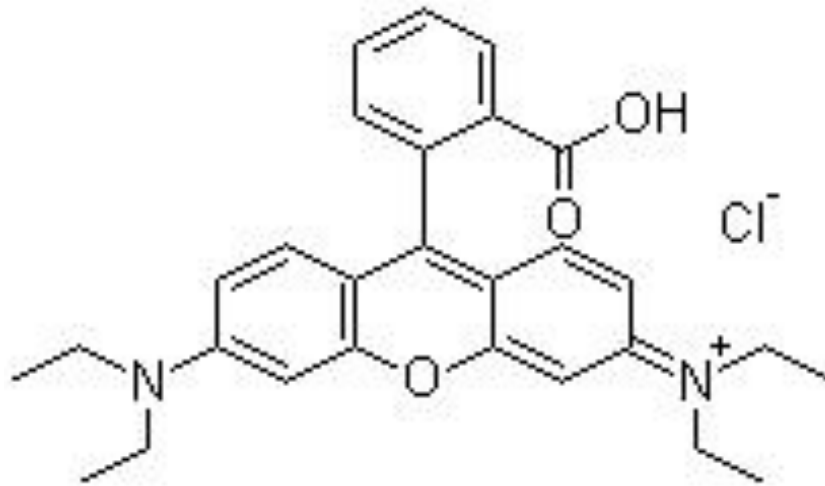


圖 3.1 RhB 分子結構式



第四章 結果與討論

4.1 CdS 奈米棒與 ZnO 奈米顆粒之修飾

為了使 CdS 之光激發載子分離，使電子與電洞再結合機率降低，使其光催化反應能具有良好的效果，本實驗是利用水熱法將 ZnO 奈米顆粒附著於 CdS 表面上，以達到良好的載子分離效果。圖 4.1 為 CdS-ZnO 之 XRD 圖，可由其繞射峰可對應出 CdS 與 ZnO 兩者均為 hexagonal 之結構。由 XRD 可以觀察到，用此方法製作出的 ZnO 奈米顆粒結晶性並不是很好，可能會對其光催化效果及穩定性有所影響。

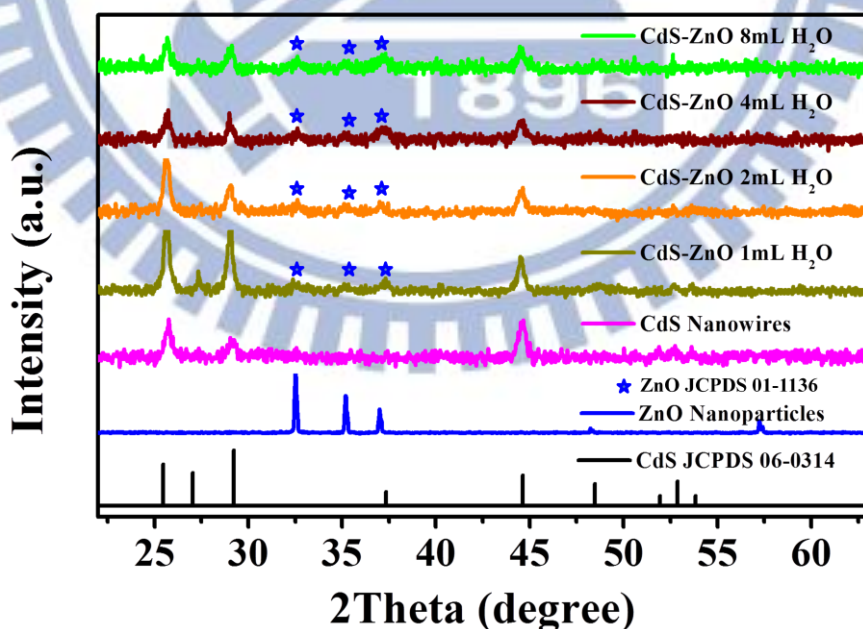


圖 4.1 不同水量比例 CdS-ZnO 奈米異質結構之 XRD 圖。

CdS-ZnO奈米異質結構之成長機制是參考ref.45，如圖4.2所示：

CdS在經過檸檬酸表面改質後，會外露OH基於表面，再加入Zn的前驅物後，則會在表面形成Zn(OH)₂，Zn(OH)₂再經過OH離子與水熱法交互作用下^[46]，因為ZnO在水熱法的情況下溶解度遠低於Zn(OH)₂，因此Zn(OH)₂會溶於酒精溶液中，當Zn²⁺與OH⁻的濃度到達過飽和的狀態，則ZnO奈米粒子則會開始成核並成長。其反應式為：

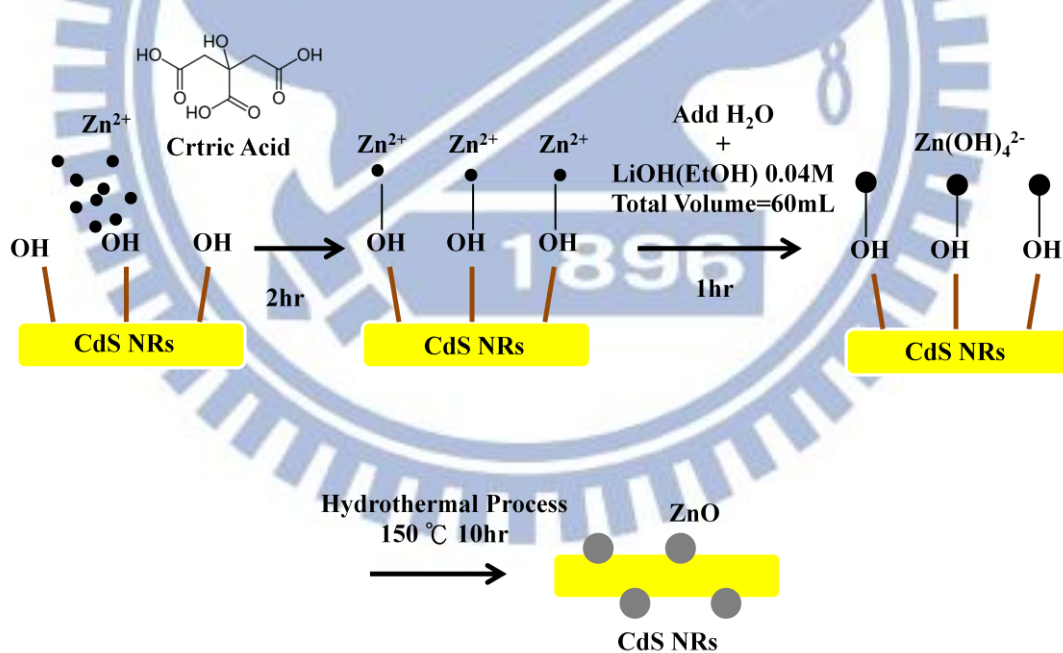
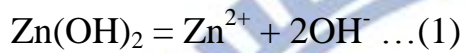


圖 4.2 CdS-ZnO 成長機制示意圖

將 CdS-ZnO 作 EDX 定量分析，如表 4.1 所示：在總體積 60mL 的絕對酒精溶液中加入不同水量，可以觀察到其 CdS-ZnO 中所佔的比例，當水量增多時，其 ZnO 的比例會隨之下降。圖 4.3 為在水熱法加入不同水之含量所製備 CdS-ZnO 樣品之 SEM 圖，可以看到隨著水的含量增加，附著於 CdS 上之 ZnO 奈米顆粒的比例會隨之減少。由 SEM 圖可以看到當加入 1mL 去離子水時，其 ZnO 奈米顆粒較小且聚集於 CdS 表面。隨著水量增加，修飾於 CdS 表面之 ZnO 奈米粒子的數量則越少。當加入 8mL 去離子水時，其 ZnO 奈米顆粒較大。由 TEM 圖亦可觀察到其修飾於 CdS 表面之 ZnO 奈米粒子的顆粒大小隨著水量增加而變大，其數量則隨著水增多而變少，如圖 4.4 所示。推測原因檸檬酸在水與絕對酒精中的溶解度不同^[47]，當水越多時，其溶解度會降低，導致析出於酒精溶液中，使其表面的 OH 基變少，進而使修飾於 CdS 表面之 ZnO 的數量變少。

表 4.1 ZnO 佔所有 CdS-ZnO 之比例

	CdS	ZnO
1mL H₂O	50.76%	49.24%
2mL H₂O	53.12%	46.88%
4mL H₂O	56.14%	43.86%
8mL H₂O	58.48%	41.52%

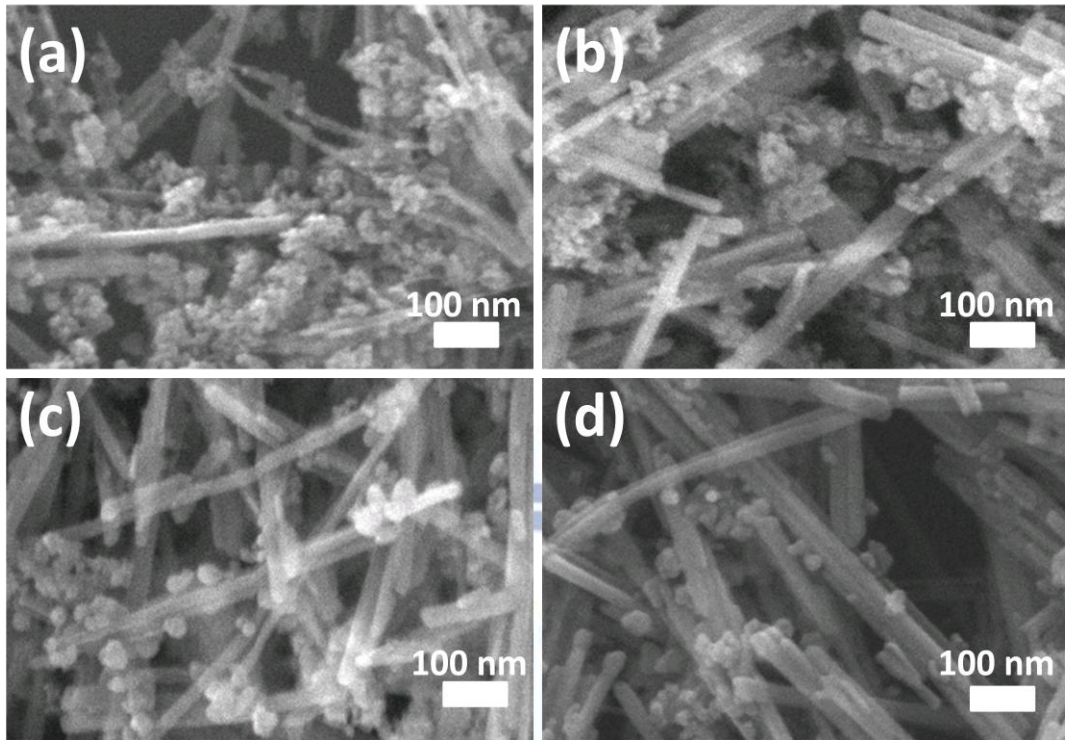


圖 4.3 加入不同水之含量所製備 CdS-ZnO 樣品之 SEM 圖:(a)1mL
(b)2mL (c)4mL(d)8mL



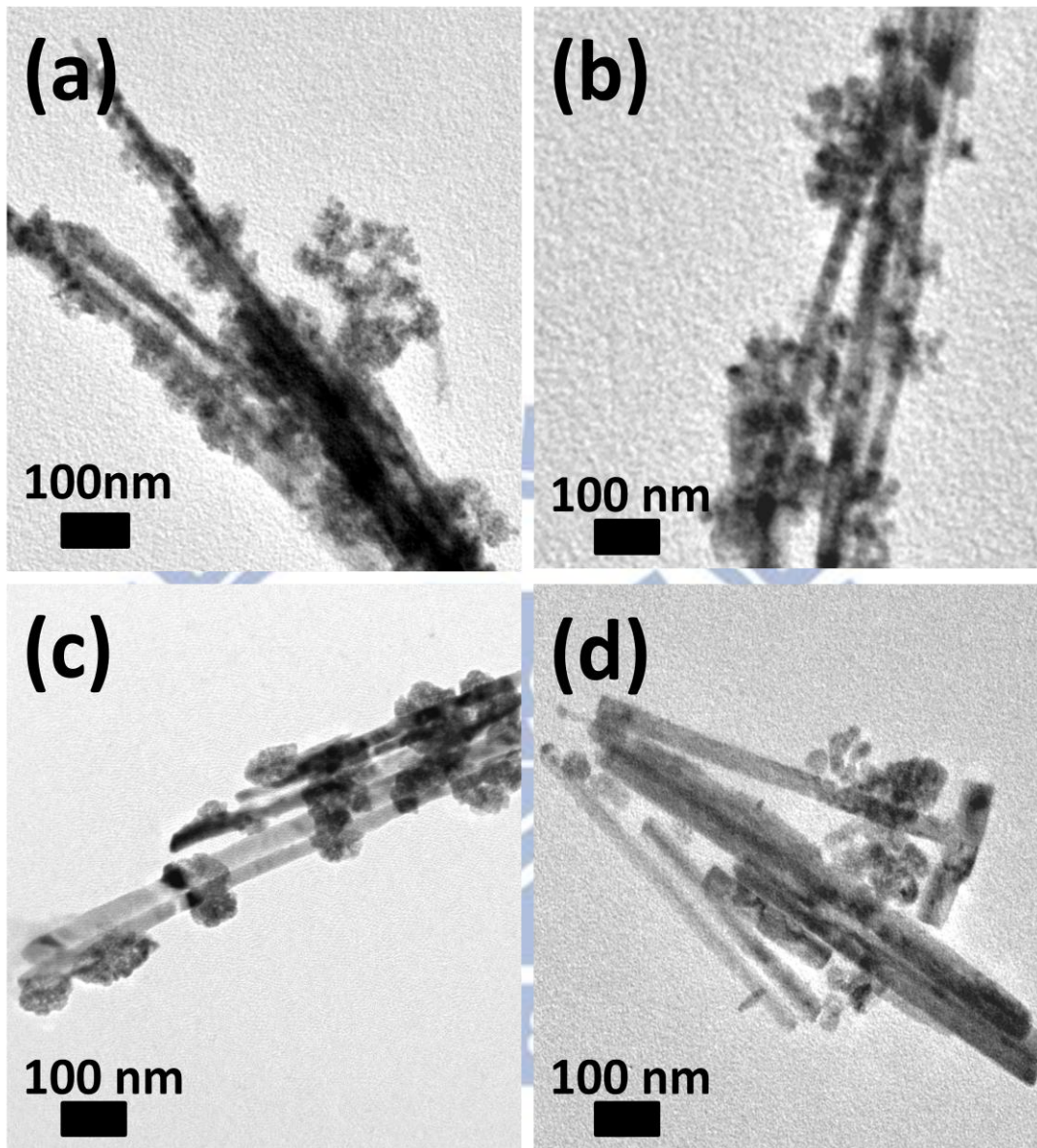


圖 4.4 加入不同水之含量所製備 CdS/ZnO 樣品之 TEM 圖:(a)1mL (b)2mL (c)4mL(d)8mL

圖 4.5 為 HRTEM 影像及電子繞射圖。可以看到 ZnO 奈米粒子確實附著於 CdS 奈米棒上，其 CdS 奈米棒之 $d=0.33\text{ nm}$ ，可以對應到為 CdS 沿(002)面方向成長，而 ZnO 奈米粒子之 $d=0.24\text{ nm}$ ，可對應其為 ZnO(101)面，與圖 4.1 的 XRD 圖結果相符。

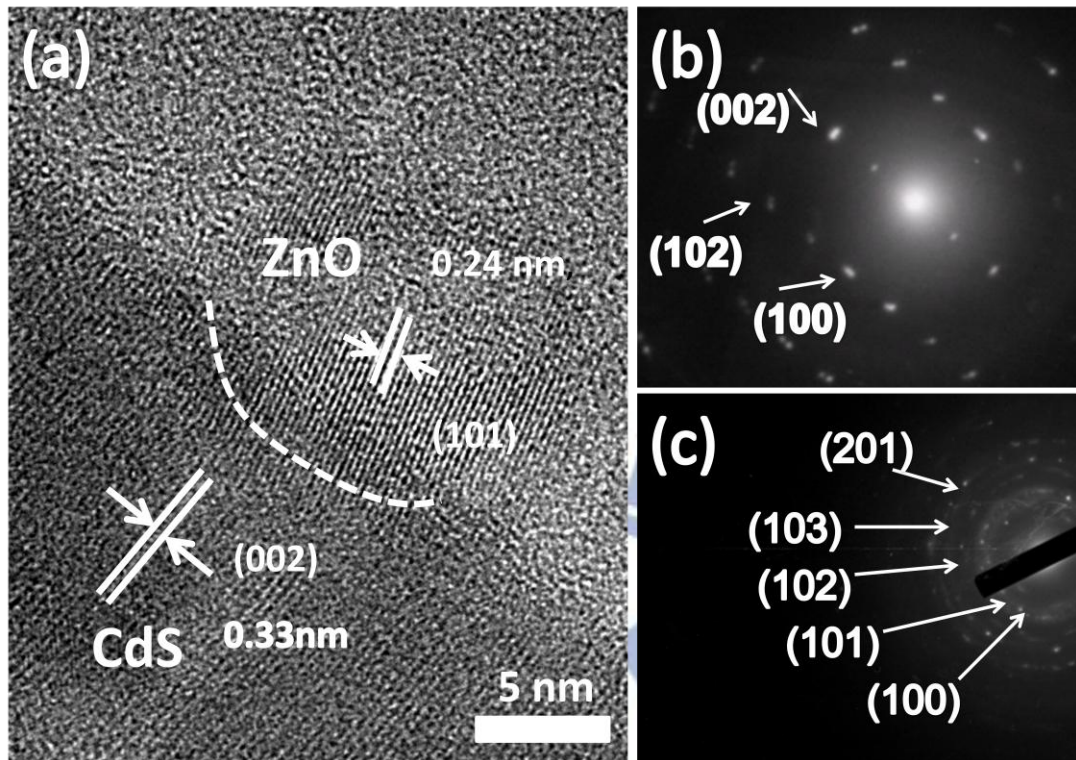


圖 4.5 CdS-ZnO 異質奈米結構之 HRTEM 與 SAED 圖：(a)CdS-ZnO 之 HRTEM (b)CdS 奈米棒之 SAED 圖(c)ZnO 奈米粒子之 SAED 圖

圖 4.6 為 CdS-ZnO 之 UV-visible 吸收光譜圖，可發現兩個明顯的吸收波段，第一個吸收波段約位於 380nm 左右，由 $E(\text{eV})\lambda(\text{nm}) = 1240$ 可以推算出其能隙為 3.26 eV，為 ZnO 奈米粒子。第二個吸收波段則位於 510nm 左右，可以計算出其能隙 2.43eV，為 CdS 奈米棒，與文獻數值非常接近。

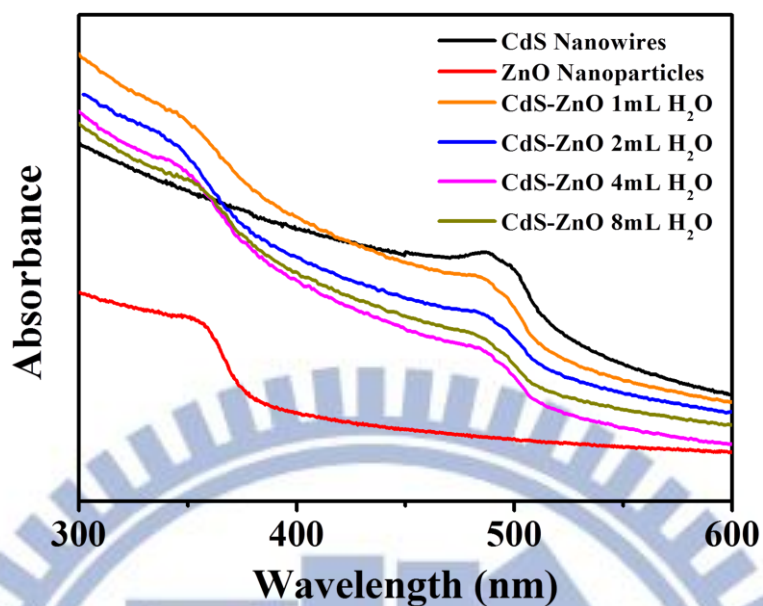


圖 4.6 加入不同水量製備 CdS-ZnO 奈米異質結構之 UV-Vis 吸收光譜。

半導體材料受光激發會產生電子、電洞，當表面以金屬或半導體奈米粒子修飾會有良好之載子分離效果。本實驗欲得知其光激發載子之發光及傳遞行為，故以穩態光致螢光光譜來進行分析。穩態光致螢光光譜之量測如圖 4.7 所示，可以看到其 CdS 發光位置約於 510nm 而純 ZnO 奈米粒子無明顯發光之行為，故可認為所獲得之訊號全部來自於 CdS 所貢獻。由於穩態螢光光譜的放光位置與放光強度即為能階大小或者有效數量的電子回復至價帶與電洞結合放光，當奈米晶體表面有許多缺陷或是電子傳遞給另一接收者則會產生非輻射放光的路徑而影響其導帶中的電子回復到價帶與電洞結合，導致放光強度

降低。從圖 4.7 可知 CdS-ZnO 之發光強度均低於 CdS，顯示 CdS 之光電子傳導至 ZnO 端使 CdS 內可復合之載子數目變少。

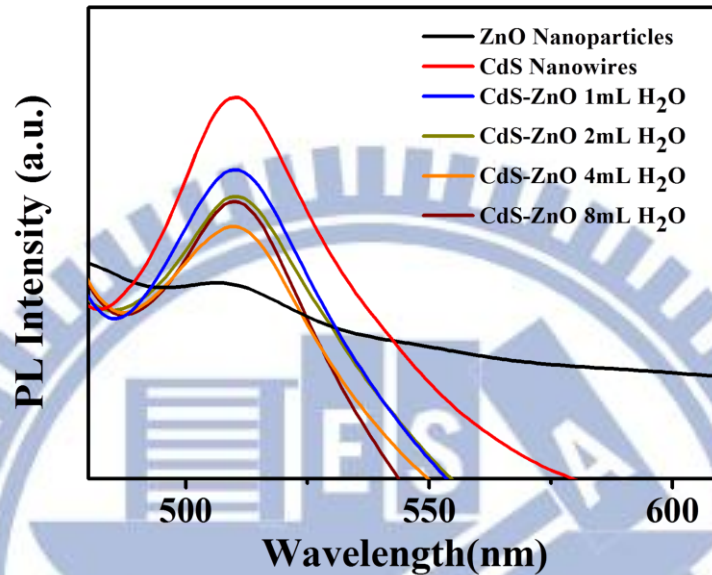
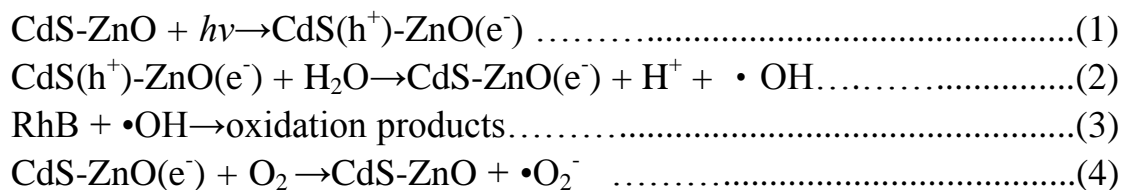


圖 4.7 不同水量 CdS-ZnO 之穩態光致螢光光譜圖

4.2 CdS-ZnO 異質結構應用於光催化降解 RhB 之探討

利用電洞氧化分解污染物則是利用半導體端之電洞與水先進行氧化反應形成 OH 自由基，而此自由基與汙染物再進行氧化反應分解或轉換為危害較低之產物。此研究是選用 RhB 作為降解汙染物之染料，其反應如下面所示^[19]：



在此系統中由於 CdS-ZnO 奈米異質結構因為其能帶結構關係其 CdS 端經由光激發所產生的光電子傾向傳遞至 ZnO 端，則電洞則會從 ZnO 端傳遞至 CdS 端，使其 ZnO 端富含電子，CdS 端富含電洞(1)，當 CdS 表面接觸到水溶液時，則電洞與水進行氧化反應產生 OH 自由基(2)，而溶液中的 OH 自由基再與 RhB 染料進行氧化反應使其分解(3)，隨後儲存於 ZnO 中之電子，因此反應是在大氣中進行，因此水溶液中會有些許溶氧，而 ZnO 中儲存的電子進行放電後則 ZnO 回復至初始狀態(4)，即可重複進行光催化反應。經由可見光照射不同時間所量測的 UV-Vis 吸收光譜圖，觀察其 RhB 特徵峰強度來定量其溶液中 RhB 濃度，其 C/C_0 結果如圖 4.8 所示：圖 4.8(a)可以觀察到其添加 4mL 水之 CdS-ZnO 的光催化效果最佳。推測其原因為添加 1mL 與 2mL 水之 CdS-ZnO 其 ZnO 比例過多，導致遮光效應，CdS 所能吸收到之光能降低，因此光催化的效果相對變低。當添加 4mL 水與 8mL 水，其 ZnO 分散性較為均勻，但因 8mL 所生成之 ZnO 較 4mL 少，因此添加 4mL 水可以得到最佳化的光催化效果，後面會解釋其原因。圖 4.8(b)為不同樣品與 4mL 水製備之 CdS-ZnO 的光催化比較圖，可觀察到以物理混合之 CdS-ZnO 光催化效果雖略優於純 CdS 奈米棒，但本實驗所合成之 CdS-ZnO 奈米異質結構光催化則更優於其物理混合 CdS-ZnO。

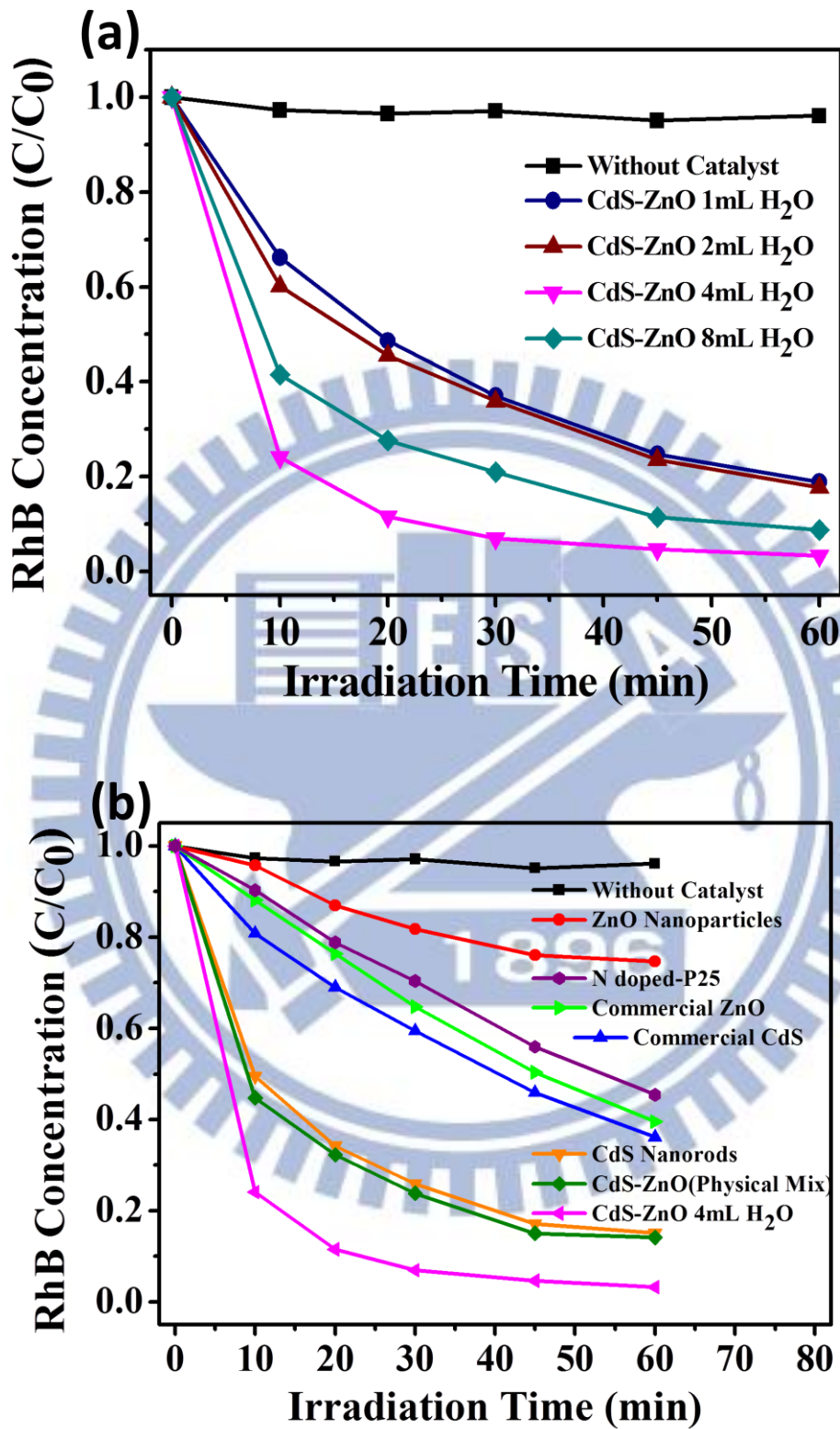
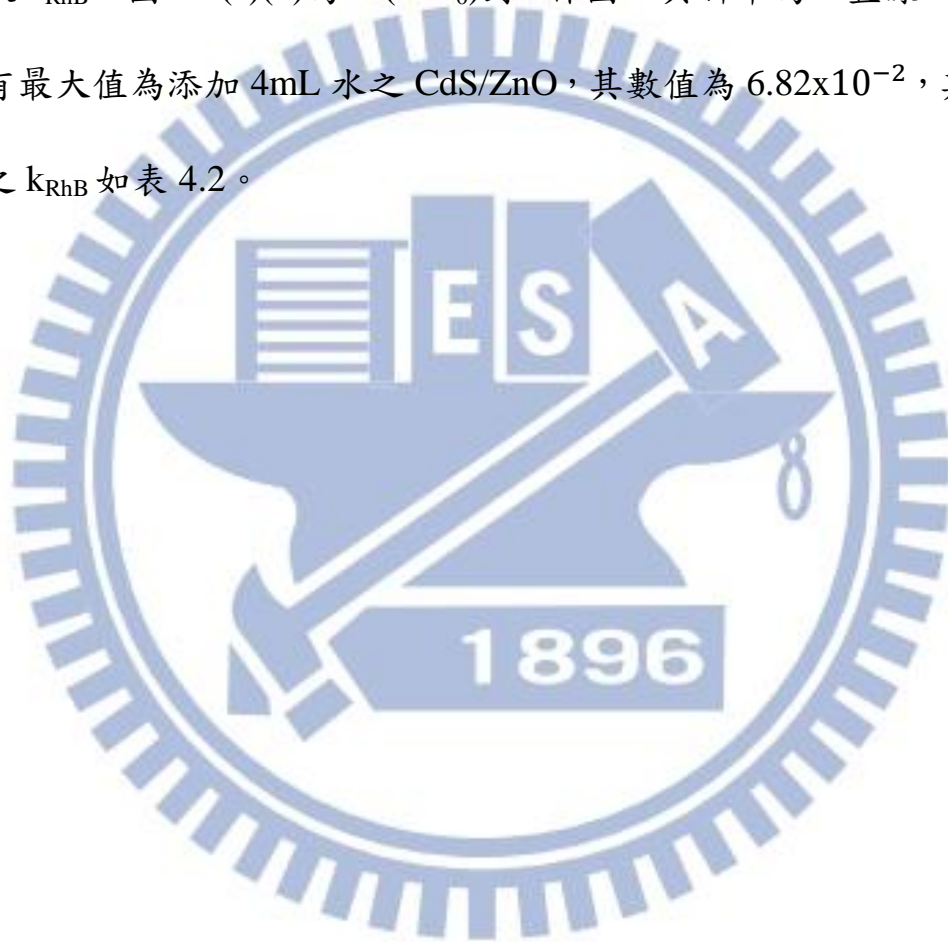


圖 4.8(a) 不同水量比例製備 CdS-ZnO 降解 RhB 光催化比較圖 (b) 不同樣品之降解 RhB 光催化比較圖。

為了瞭解 RhB 染料之反應動力學，其結果經由數學式^[48]計算可得為一級反應，其反應常數公式為 $\ln(C/C_0)=-k_{RhB}t$ ， C_0 為反應時間為 0 時之初始濃度， C 則為不同反應時間之濃度， t 為反應時間，而 k_{RhB} 為反應速率常數。將 $-\ln(C/C_0)$ 對時間 t 作圖後之斜率即為其反應速率常數 k_{RhB} 。圖 4.9(a)(b) 為 $-\ln(C/C_0)$ 對 t 作圖，其斜率為一直線，其中具有最大值為添加 4mL 水之 CdS/ZnO，其數值為 6.82×10^{-2} ，其於樣品之 k_{RhB} 如表 4.2。



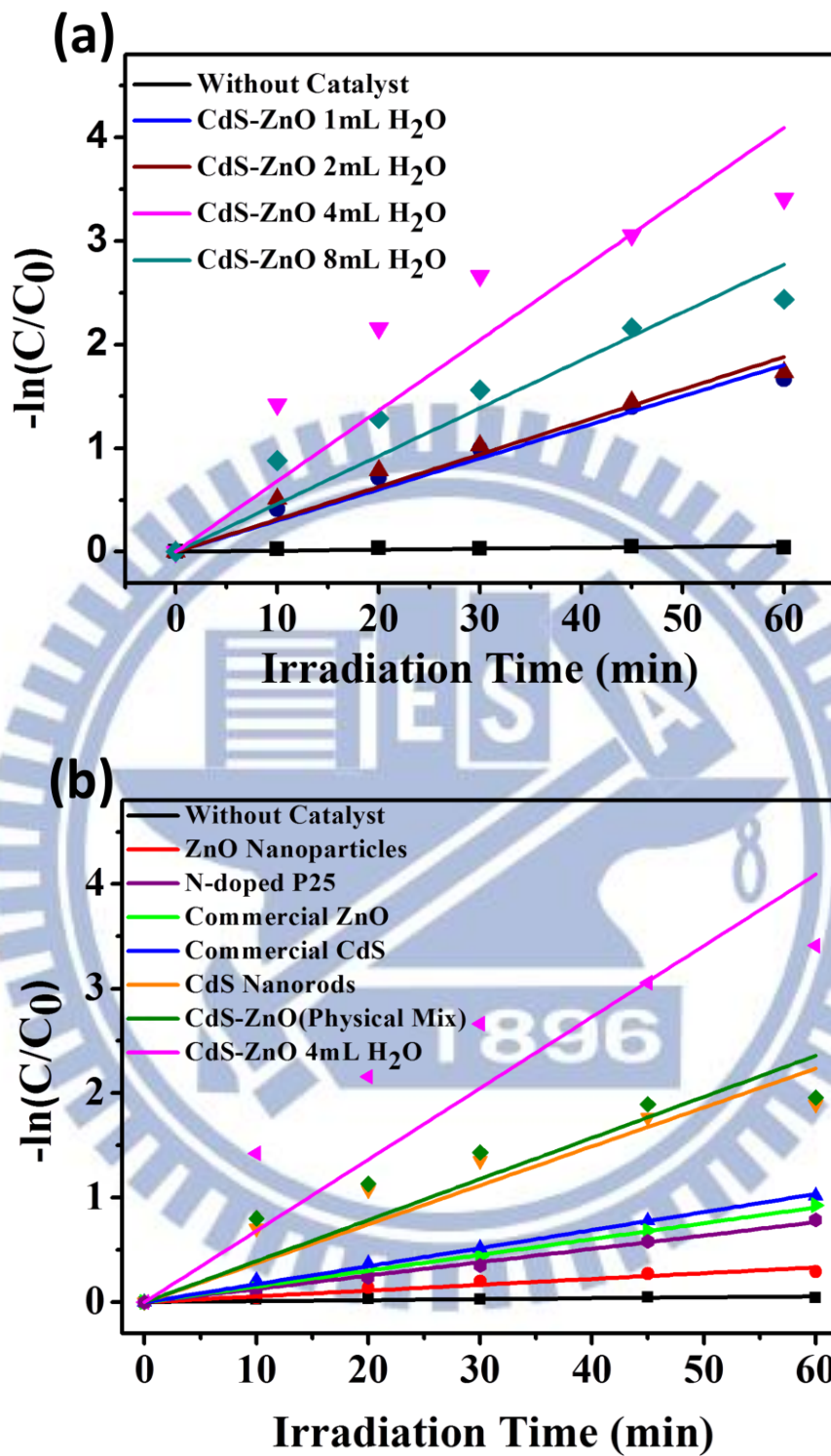


圖 4.9 (a)各種樣品之 $-\ln(C/C_0)$ 對光照時間作圖(b)不同水量比例製備 CdS-ZnO 之 $-\ln(C/C_0)$ 對光照時間作圖。

表 4.2 各樣品之 k_{RhB} 數值列表

	$k_{RhB}(min^{-1})$	R^2
Without catalyst	9.21×10^{-4}	0.841
ZnO Nanoparticles	0.56×10^{-2}	0.985
N-dopes P25	1.28×10^{-2}	0.997
Commercial ZnO	1.53×10^{-2}	0.998
Commercial CdS	1.73×10^{-2}	0.998
CdS nanowires	3.73×10^{-2}	0.987
CdS-ZnO (Physical mix)	3.93×10^{-2}	0.968
CdS-ZnO 1mL H₂O	3.01×10^{-2}	0.989
CdS-ZnO 2mL H₂O	3.14×10^{-2}	0.985
CdS-ZnO 4mL H₂O	6.82×10^{-2}	0.931
CdS-ZnO 8mL H₂O	4.63×10^{-2}	0.975

將不同水量製備之 CdS-ZnO 作 BET 測量，其結果如表 4.3 所示。可以觀察到隨著水量增多，其比表面積會減少，因當水量增多時，其 ZnO 的比例會減少，因此其比表面積會隨著水量增多而下降。

表 4.3 不同水量製備之 CdS-ZnO 比表面積

	Surface Area (m²/g)
CdS-ZnO 1mL H₂O	31.794
CdS-ZnO 2mL H₂O	27.534
CdS-ZnO 4mL H₂O	24.598
CdS-ZnO 8mL H₂O	23.366

為了證明其於可見光下之作用能力，因此將 CdS-ZnO(4mL H₂O) 拿去作做實際上之太陽光之光催化降解能力驗證，經由驗證後可觀察到 4mL 水製備之 CdS-ZnO 之樣品仍能有良好之 RhB 降解光催化的效果，如圖 4.10 所示。為了確定 CdS-ZnO 奈米異質結構之穩定性與回收再利用之光催化能力，故我們採用降解 RhB 光催化能力最好的 CdS-ZnO(4mL H₂O) 拿去作重覆利用光催化測試，以了解其材料的重覆利用穩定能力，其結果如圖 4.11(a)(b)所示：CdS-ZnO 在經過三次光催化循環後，其活性幾乎無損耗。與純 CdS 相比，CdS-ZnO 的重覆利用催化效果較佳。光腐蝕是因 CdS 內部累積過多電洞導致自身與水直接反應^[49]，因 CdS-ZnO 載子分離的效果，使其載子流動率提高，可以保護 CdS 較不易受光腐蝕影響，進而可以提升光觸媒活性。

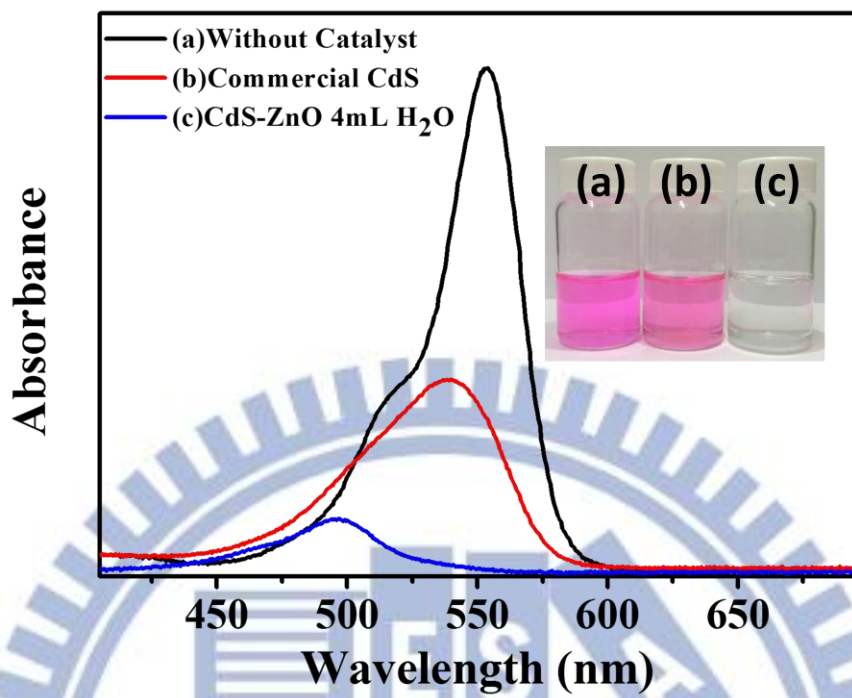


圖 4.10 不同樣品對降解 RhB 之太陽光催化比較圖。(a)無光觸媒(b)商用 CdS(c)CdS-ZnO (4mL H₂O)

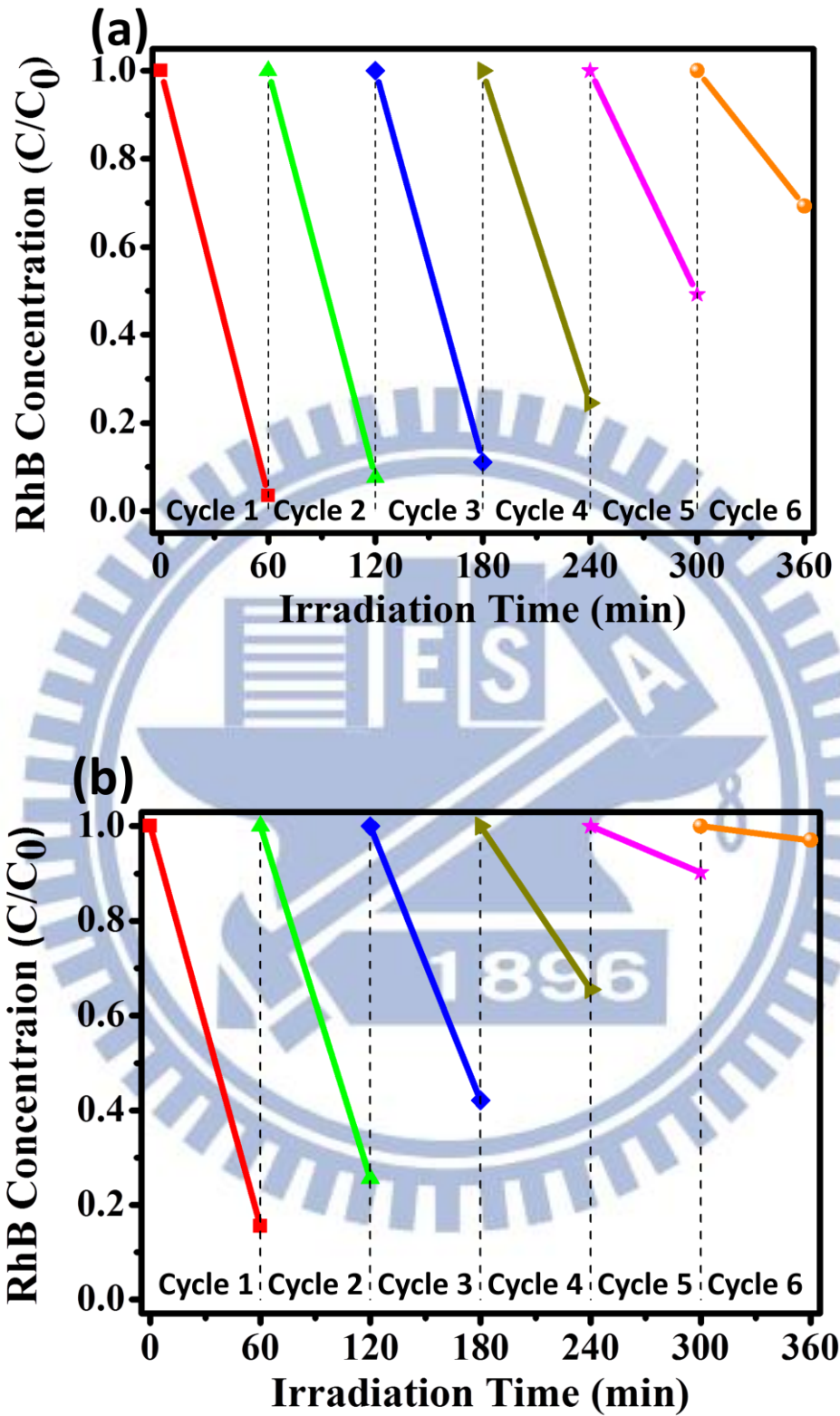


圖 4.11 (a)CdS-ZnO(4mL H₂O) (b)純 CdS 奈米棒之降解 RhB 重覆照光

對照光時間作圖

第五章 總結

本研究利用兩次水熱法，製備出 CdS-ZnO 奈米異質結構，以檸檬酸作為 Zn 前驅物與橋接的分子，將 ZnO 裝飾於 CdS 上，以得到 CdS-ZnO 奈米異質結構，並藉由調整其酒精溶液中之水量可控制 ZnO 於 CdS 奈米棒上的數量，以得到具有良好載子分離效果之 CdS-ZnO 異質奈米結構，可由穩態螢光光譜得到印證。經由光催化活性測試，本實驗製備出 CdS-ZnO 於太陽光及可見光波段中都有良好的 RhB 降解能力，進而可有效利用其 ZnO 高電子流動率及高激子束縛能之優點，而具有比商用品光觸媒具更加優異表現，在連續利用光催化測試中亦可得知其穩定性比純 CdS 佳，可預期未來運用於氣體偵測、光催化或者光電裝置都有不錯的效率。

未來可以在 CdS-ZnO 上利用光沉積的方式將金或鉑修飾於 ZnO 的表面上，因純 CdS 在光沉積的情況下，因光腐蝕而受到損傷，降低其活性，而 CdS-ZnO 其連續利用光催化過程中較為穩定，且具有高光催化活性，可以用較短的光照時間將金或鉑還原至 ZnO 上，使其成為三成分奈米異質結構，以彌補 ZnO 結晶性較差的缺點，進而提高其光催化的活性，或許可以提高光觸媒的穩定度，使其可作用時間更長。

第六章 參考文獻

- [1] H. J. Lee, H. C. Leventis, S. J. Moon, P. Chen, S. Ito, S. A. Haque, T. Torres, F. Nüesch, T. Geiger, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Adv. Funct. Mater.* , 19 , 2735–2742 (2009)
- [2] L. Venkataraman, J. E. Klare, I. W. Tam, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *Nano Lett.* , 6 , 458–462 (2006)
- [3] X. Zong, G. Wu, H. Yan, G. Ma, J. Shi, F. Wen, L. Wang, C. Li, *J. Phys. Chem. C* , 114 , 1963–1968 (2010)
- [4] K. J. Wu, K. C. Chu, C. Y. Chao, Y. F. Chen, C. W. Lai, C. C. Kang, C. Y. Chen, P. T. Chou, *Nano Lett.* , 7 , 1908–1913 (2007)
- [5] S. Kar, S. Chaudhuri, *J. Phys. Chem. B* , 110 , 4542–4547 (2006).
- [6] J. P. Ge, Y. D. Li, *Adv. Funct. Mater.* , 14 , 157–162 (2004)
- [7] D. Xu, Y. Xu, D. Chen, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, *Adv. Mater.* , 12 , 520–522 (2000)
- [8] X. Wang, Z. Feng, D. Fan, F. Fan, Can Li, *Cryst. Growth Des.* , 10 , 5312–5318 (2010)
- [9] Y. Li, Y. Hu, S. Peng, G. Lu, S. Li, *J. Phys. Chem. C* , 113 , 9352–9358 (2009)
- [10] T. Gao, T. Wang, *J. Phys. Chem. B* , 108 , 20045–20049 (2004)
- [11] J. S. Jang, U. A. Joshi, J. S. Lee, *J. Phys. Chem. C* , 111 , 13280–13287 (2007)
- [12] R. Costi, A. E. Saunders, E. Elmaleh, A. Salant, U. Banin, *Nano Lett.* , 8 , 637–641 (2008)
- [13] P. Brown, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* , 130 , 8890–8891 (2008)
- [14] Y. Li, X. Fan, J. Qi, J. Ji, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, *Mater. Res. Bull.* , 45 , 1413–1418 (2010)
- [15] Y. Homma, Y. Kobayashi, T. Oginom, D. Takagi, R. Ito, Y. J. Jung, P. M. Ajayan, *J. Phys. Chem. B* , 107 , 12161–12164 (2003)
- [16] J. S. Jang, H. G. Kim, P. H. Borse, J. S. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy* , 32 , 4786–4791 (2007)

- [17] A. Nemchinov, M. Kirsanova, N. N. H. Kasakarage, M. Zamkov, *J. Phys. Chem. C* , 112 , 9301–9307 (2008)
- [18] W. T. Chen, T. T. Yang, Y. J. Hsu, *Chem. Mater.* , 20 , 7204–7206 (2008)
- [19] T. T. Yang, W. T. Chen, Y. J. Hsu, K. H. Wei, T. Y. Lin, T. W. Lin, *J. Phys. Chem. C* , 114 , 11414–11420 (2010)
- [20] M. Berr, A. Vaneski, A. S. Susha, J. R. Fernández, M. Döblinger, F. Jäckel, A. L. Rogach, J. Feldmann, *Appl. Phys. Lett.* , 97 , 093-108 (2010)
- [21] A. E. Saunders, I. Popov, U. Banin, *J. Phys. Chem. B* , 110 , 25421–25429 (2006)
- [22] G. Dukovic, M. G. Merkle, J. H. Nelson, S. M. Hughes, A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.* , 20 , 4306–4311 (2008).
- [23] A. Wood, M. Giersig, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B* , 105 , 8810–8815 (2001)
- [24] S. Logunov, T. Green, S. Marguet, M. A. E. Sayed, *J. Phys. Chem. A* , 102 , 5652–5658 (1998)
- [25] R. M. Navarro, M. C. S. Sánchez, M. C. A. Galvan, F. d. Valle, J. L. G. Fierrom, *Energy Environ. Sci.* , 2 , 35-54 (2009)
- [26] X. Song, W. Yao, B. Zhang, Y. Wu, *Int. J. Photoenergy* , 2012 , 1-5 (2012)
- [27] N. Bühler, K. Meier, J. F. Reber, *J. Phys. Chem.* , 88 , 3261–3268 (1984)
- [28] X. Zong, H. Yan, G. Wu, G. Ma, F. Wen, L. Wang, C. Li, *J. Am. Chem. Soc.* , 130 , 7176–7177 (2008)
- [29] R. d. Souza, J. Padilha, R. Gonçalves, J. R. Berthelot, *Electrochem.*

- Commun.* , 8 , 211–216 (2006)
- [30]J. F. Reber, K. Meier, *J. Phys. Chem.* , 88 , 5903–5913 (1984)
- [31]J. Zhao, J. A. Bardecker, A. M. Munro, M. S. Liu, Y. Niu, I. K. Ding, J. Luo, B. Chen, A. Y. Jen, D. S. Ginger, *Nano Lett.* , 6 , 463–467 (2006)
- [32]J. C. Yu, L. Wu, J. Lin, P. Li, Q. Li, *Chem. Commun.* , 13 , 1552-1553 (2003)
- [33]K. Das, S. K. De, *J. Phys. Chem. C* , 113 , 3494–3501 (2009)
- [34]K. Das, S. K. Panda, S. Chaudhuri, *J. Cryst. Growth* , 310 , 3792-3799 (2008)
- [35]T. L. Luke, A. Wolcott, L. Xu, S. Chen, Z. Wen, J. Li, E. D. L. Rosa, J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. C* , 112 , 1282–1292 (2008)
- [36]S. A. Ivanov, A. Piryatinski, J. Nanda, S. Tretiak, K. R. Zavadil, W. O. Wallace, D. Werder, V. I. Klimov, *J. Am. Chem. Soc.* , 129 , 11708-11719 (2007).
- [37]T. Gao, Q. Li, T. Wang, *Chem. Mater.* , 17 , 887–892 (2005)
- [38]L. Wu, J. C. Yu, X. Fu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 244, 25-32 (2006)
- [39]Y. F. Ling, Y. J. Hsu, *Appl. Catal. B: Environ.*, 130, 93-98 (2013)
- [40]G. C. Yi, C. Wang, W. I. Park, *Semicond. Sci. Technol.* , 20 , 22–34 (2005)
- [41]A. Hachigo, H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii, S. I. Shikata, *Appl. Phys. Lett.* , 65 , 2556-2558 (1994)
- [42]H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, *J. Appl. Phys.* , 76 , 1363 -1398 (1994)

- [43]D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, T. Yao, *J. Cryst. Growth* , 185 , 605-609 (1998)
- [44]F. Xu, V. Volkov, Y. Zhu, H. Bai, A. Rea, N. V. Valappil, W. Su, X. Gao, I. L. Kuskovsky, H. Matsui, *J. Phys. Chem. C* , 113 , 19419–19423 (2009)
- [45]A. Datta, S. K. Panda, S. Chaudhuri, *J. Phys. Chem. C* , 111 , 17260-17264 (2007)
- [46]X. Ma, H. Zhang, Y. Ji, J. Xu, D. Yang, *Mater. Lett.* , 59 , 3393-3397 (2005)
- [47]M. L. N. Oliveiraa, R. A. Malagonib, M. R. F. Jr, *Fluid Phase Equilib.* , 352 , 110-113 (2013)
- [48]K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.* , 49 , 1-14 (2004)
- [49]D.Meissner, R. Memming, B. Kastening, *J. Phys. Chem.* , 92 , 3476-3483 (1988)

