

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學系

碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



銀金屬在聚(3,4-二氧乙炔基噻吩)-聚苯乙烯磺酸的成
長機制與形態探討

Investigation of Growth Mechanism and Silver
Morphology in the PEDOT-PSSA

劉峻宏

Jyun-Hong Liou

指導教授：廖文彬 博士

Advisor: Wen-Bin Liao, Ph.D.

中華民國 102 年 7 月

July, 2013


致謝

兩年的研究所生活很快的即將結束了，這一路走來需要感謝許多人的幫助。首先，感謝指導教授廖文彬老師一直以來的耐心教導，老師對於研究的嚴謹及熱忱，以及不厭其煩地建立我面對問題的態度及正確的邏輯思考能力，皆是使我成長良多之處。另外，感謝童世煌老師及曾勝茂博士在口試時提供的寶貴意見，讓我反覆審視自己的論文並補充研究不足之處。

在這認識了實驗室的各位，感謝強仁學長默默地為實驗室盡心盡力的付出，處理好一切的事務；幽默風趣的宏瑋學長讓我初略的學到有效率的數據處理及解析；搞笑且有個性的秉澤，跟你聊天總是充滿歡笑；美食及電影達人宛婷，謝謝你總是適時的給我鼓勵；總是樂於和我討論研究上難題的柏徵，你對於研究的細膩度與強烈的求知慾皆是我需要學習的；結晶達人祖浩及開創新系統的哲瑋，謝謝你們在研究上的互相交流及彼此激勵；勾信廷你獨特的碩班生活實在是羨煞多少同為研究生的我們；學弟妹恆睿、瀧元、雅鉉以及即將升上研一的學弟們，祝你們能有順利的研究生活。謝謝大學同學寶玉及紫嫻互相分享研究生活的點滴；謝謝伯勳、子揚、明翰、鈞皓的討論及鼓勵；謝謝志忠、紀璋、張羽、彥鐸、丞育、毅晨，與你們相聚時總是放鬆且愉快。感謝材料所高崇源先生、謝坤州先生、曾銘宏學長、蘇東裕學長、劉昆霖學長，高分子所沈聖彥學長、吳家浩學長，以及理學院電顯室在儀器操作的指導及協助。

最後，感謝一路支持我、鼓勵我的家人，爸媽辛苦且細心地提供心靈上及經濟上的支助，姐姐為家裡帶來了新成員也為家中生活提供歡笑，沒有你們就不會有這本論文的完成，在此僅將此論文獻給你們。

摘要



本論文利用聚(3,4-二氧乙基噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT-PSSA)具有氧化還原性質與硝酸銀進行還原反應，將其還原成銀金屬。並且透過反應參數的調控，探討銀金屬的形態變化。首先在還原時將 PEDOT-PSSA 大量稀釋的情況下，將導電度降低而藉由奈米銀顆粒的生成做為 PEDOT 的分布情形及尺寸之標定；接著在不稀釋時進行 PEDOT-PSSA 與硝酸銀的還原反應，比較不同濃度的 PEDOT-PSSA 對導電度的影響，並利用隨時間動態取樣的 TEM 鑑定，以澄清銀金屬的成長機制；最後在 PEDOT-PSSA 中加入過硫酸銨與硝酸銀進行還原反應，過硫酸銨同時破壞 PEDOT 的共軛結構，降低其導電度，也同時幫助銀金屬的成核及成長，且過硫酸銨是決定樹枝狀銀金屬結構生成的主要因素。

關鍵字：聚(3,4-二氧乙基噻吩)-聚苯乙烯磺酸、形態、導電度、樹枝狀銀金屬

Abstract



In this research, we have utilized the redox property of PEDOT-PSSA to conduct the reducing reaction of silver nitrate, and produced metallic silver. Through modifying the experimental parameters, we have investigated different silver morphologies. First, we have confirmed the distribution and size of PEDOT segments with lowering the conductivity in diluted PEDOT-PSSA. In order to compare the effect on the conductivity with different concentration of PEDOT-PSSA, we reduced silver nitrate to silver in the pristine concentration, and clarified the growth mechanism of silver with in-situ TEM observation. In the end, PEDOT-PSSA reacted with silver nitrate in additional ammonium persulfate (APS) solution. APS decomposed the conjugated structure of PEDOT, lowered the conductivity of PEDOT-PSSA and assisted both the nucleation and growth of the silver reduction simultaneously. Furthermore, APS is the major factor of generating the dendritic silver structure.

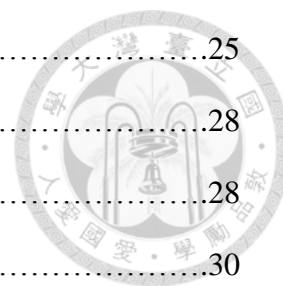
keywords: PEDOT-PSSA, morphology, conductivity, dendritic silver

目錄



致謝.....	i
摘要.....	iii
Abstract.....	iii
目錄.....	iv
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	2
2-1 導電高分子.....	2
2-1-1 簡介.....	2
2-1-2 摻雜與導電原理.....	3
2-1-3 導電高分子之合成方式.....	4
2-1-4 導電高分子之應用.....	5
2-2 導電高分子-PEDOT.....	5
2-2-1 簡介.....	5
2-2-2 PEDOT 聚合與摻雜機制.....	6
2-2-3 PEDOT-PSSA 膠體溶液.....	8
2-3 銀金屬之還原反應.....	10
2-3-1 簡介.....	10
2-3-2 金屬板與銀離子的還原反應.....	11
2-3-3 PEDOT-PSSA 與銀離子的還原反應.....	13
2-3-4 聚苯胺與銀離子的還原反應.....	16
2-4 過硫酸銨與銀離子的催化反應.....	19
第三章 實驗.....	23
3-1 實驗藥品.....	23

3-2 實驗儀器.....	25
3-3 實驗方法.....	28
3-3-1 不同比例 PEDOT-PSSA 之製備與鑑定.....	28
3-3-2 0.25 wt% PEDOT-PSSA 之製備.....	30
3-3-3 PEDOT-PSSA 與稀薄濃度的硝酸銀之還原反應.....	31
3-3-4 PEDOT-PSSA 與硝酸銀之還原反應.....	31
3-3-5 PEDOT-PSSA 在加入過硫酸銨之下與硝酸銀之還原反應.....	31
3-3-6 PEDOT-PSSA 與過硫酸銨在高溫時的反應.....	33
第四章 結果與討論.....	34
4-1 不同比例的 PEDOT-PSSA 之製備與鑑定.....	34
4-2 PEDOT-PSSA 與銀離子的還原反應.....	37
4-2-1 PEDOT-PSSA 與稀薄硝酸銀的還原反應.....	37
4-2-2 合成不同濃度的 PEDOT-PSSA 與銀離子的還原反應.....	43
4-2-3 PEDOT/PSSA 與銀離子的還原反應.....	49
4-2-4 透析後的 PEDOT-PSSA 直接與銀離子的還原反應.....	53
4-3 PEDOT-PSSA 中額外加入過硫酸銨與銀離子的還原反應.....	66
第五章 結論.....	84
參考文獻.....	85



圖目錄



圖 2-1 常見導電高分子的化學結構.....	2
圖 2-2 高分子主鏈上含有(a)兩個偏極子;(b)雙偏極子時的能階圖.....	4
圖 2-3 EDOT 結構.....	6
圖 2-4 EDOT 在酸性環境中,形成二聚體及三聚體之反應機制.....	6
圖 2-5 EDOT 利用 $\text{Fe}(\text{p-Tos})_3$ 做為氧化劑之聚合反應機制.....	7
圖 2-6 利用過硫酸鈉(SPS)合成 PEDOT-PSSA 的示意圖及其化學結構.....	9
圖 2-7 PEDOT-PSSA 之一級、二級、三級結構示意圖.....	9
圖 2-8 鋅板在不同硝酸銀濃度下的銀金屬形態變化.....	12
圖 2-9 鋅板於 30mM 硝酸銀水溶液中反應 5 分鐘取樣的 HRTEM 結果.....	12
圖 2-10 鋅板於 200mM 硝酸銀水溶液反應不同時間形成的樹枝狀銀金屬.....	13
圖 2-11 (a)EDOT;(b)EDOT 在 PSSA 中與硝酸銀反應的 UV-vis 圖譜.....	14
圖 2-12 EDOT 在 PSSA 中與硝酸銀反應的 TEM 影像.....	15
圖 2-13 PEDOT-PSSA 和不同濃度的 HAuCl_4 溶液反應 2 小時的 TEM 結果.....	16
圖 2-14 TEM 觀察 PEDOT-PSSA 與 10mM 硝酸銀反應 6 小時的銀金屬形態.....	16
圖 2-15 聚苯胺不對稱薄膜在不同酸摻雜後還原銀金屬的 SEM 結果.....	17
圖 2-16 聚苯胺熱緻密薄膜在不同酸摻雜後還原銀金屬的 SEM 結果.....	18
圖 2-17 在聚苯胺薄膜中引入導電添加物後還原的 SEM 形態.....	18
圖 2-18 聚苯胺薄膜經聯胺水溶液處理後還原之銀金屬 SEM 影像.....	19
圖 2-19 硝酸銀與過硫酸銨反應形成的黑色沉澱物之 SEM 影像.....	22
圖 3-1 反應器示意圖.....	28
圖 3-2 不同比例之 PEDOT-PSSA 合成流程圖.....	29
圖 3-3 PEDOT-PSSA 與銀離子還原反應之流程圖.....	32
圖 4-1 PEDOT-PSSA 在 80°C 過硫酸銨水溶液反應前後的 UV-Vis 光譜.....	36

圖 4-2 透析 2 天的 PEDOT-PSSA 之 FTIR 圖譜.....	36
圖 4-3 PEDOT-PSSA 稀釋 40 倍時與銀離子反應 18 小時之 TEM 圖.....	40
圖 4-4 PEDOT-PSSA 稀釋 40 倍時與銀離子反應 18 小時之 TEM 圖.....	41
圖 4-5 PEDOT-PSSA 稀釋 40 倍時與銀離子反應 18 小時之 TEM 圖.....	42
圖 4-6 稀釋 4 倍合成的 PEDOT/PSSA 與 AgNO ₃ 反應 1 分鐘的 TEM 圖.....	45
圖 4-7 稀釋 4 倍合成的 PEDOT/PSSA 與 AgNO ₃ 反應 10 分鐘的 TEM 圖.....	46
圖 4-8 稀釋 4 倍合成的 PEDOT/PSSA 與 AgNO ₃ 反應 1 小時的 TEM 圖.....	47
圖 4-9 稀釋 4 倍合成的 PEDOT/PSSA 與 AgNO ₃ 反應 4 小時的 TEM 圖.....	48
圖 4-10 銀顆粒隨反應時間的密度統計圖.....	48
圖 4-11 還原時稀釋 4 倍與硝酸銀反應 4 小時後的 TEM 影像.....	51
圖 4-12 還原時稀釋 4 倍與硝酸銀反應 4 小時後的 TEM 影像.....	52
圖 4-13 還原時稀釋 4 倍與硝酸銀反應 4 小時後的 TEM 影像.....	52
圖 4-14 (上)PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應產物之粉末 XRD 圖譜；(下)JCPDS 資料 庫銀金屬的繞射圖卡(No. 89-3722).....	56
圖 4-15 原濃度 PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應 4 小時的 TEM 圖.....	57
圖 4-16 原濃度 PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應 5 秒的 TEM 圖.....	58
圖 4-17 原濃度 PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應 10 秒的 TEM 圖.....	59
圖 4-18 原濃度 PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應 30 秒的 TEM 圖.....	60
圖 4-19 原濃度 PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應 1 分鐘的 TEM 圖.....	61
圖 4-20 原濃度 PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應 3 分鐘的 TEM 圖.....	62
圖 4-21 銀團聚隨反應時間的尺寸統計圖.....	63
圖 4-22 銀顆粒隨反應時間的密度統計圖.....	63
圖 4-23 銀顆粒尺寸隨反應時間的變化統計圖.....	64
圖 4-24 銀顆粒在不同反應時間下，隨著與銀團聚距離變化的密度統計圖.....	64
圖 4-25 銀離子在 PEDOT-PSSA 中還原成長示意圖.....	65

圖 4-26 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨與硝酸銀還原反應之粉末 XRD 圖譜...	71
圖 4-27 PEDOT-PSSA 加入過硫酸銨前後與硝酸銀還原反應 XRD 圖譜比較.....	71
圖 4-28 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 4 小時的 TEM 圖.....	72
圖 4-29 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 10 秒的 TEM 圖.....	73
圖 4-30 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 30 秒的 TEM 圖.....	74
圖 4-31 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 3 分鐘的 TEM 圖.....	75
圖 4-32 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 5 分鐘的 TEM 圖.....	76
圖 4-33 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 10 分鐘的 TEM 圖.....	77
圖 4-34 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 30 分鐘的 TEM 圖.....	78
圖 4-35 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 2 小時的 TEM 圖.....	79
圖 4-36 PEDOT-PSSA 加入過硫酸銨後與硝酸銀還原的銀顆粒密度統計圖.....	80
圖 4-37 PEDOT-PSSA 加入過硫酸銨後與硝酸銀還原的銀顆粒尺寸統計圖.....	80
圖 4-38 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀還原的銀成長面積統計....	81
圖 4-39 PEDOT-PSSA 加入過硫酸銨後與硝酸銀還原的銀成長面積比例統計....	81
圖 4-40 銀離子在 PEDOT-PSSA 中添加過硫酸銨之還原成長示意圖.....	82
圖 4-41 PEDOT-PSSA 加入較稀薄的過硫酸銨與硝酸銀反應 4 小時的 TEM 圖...	83

表目錄

表 4-1 不同比例的 PEDOT-PSSA 導電度.....	36
---------------------------------	----

第一章 前言



導電高分子聚(3,4-二氧乙炔基噻吩)(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)因為其高導電度、在環境中性質穩定、具有可逆的氧化還原性質及可利用此特性藉由摻雜容易調控導電度等優勢而引起許多團隊的興趣進行研究;但由於 PEDOT 本身不易溶解於常見的有機與無機溶劑中,使得其加工與應用上的困難。因此,導入水溶性高分子聚苯乙烯磺酸)(Poly(styrene sulfonic acid), PSSA)本身在水中解離出的負電荷與 PEDOT 被摻雜後產生的正電荷形成的物理作用力使其能形成均勻的懸浮液,因而提升 PEDOT 在水中的分散性以及其研究與應用價值。

奈米金屬(銀、金、鈷、鈦...等)近年來由於本身特殊的光電及催化性質,讓各研究團隊爭相投入經費與時間探討,而上述提及的性質決定於其形態與尺寸等因素,因此如何藉由實驗參數的調控而製備出預設的目標儼然成為研究的重點。銀金屬因為硝酸銀相較於其他金屬之前驅物成本低廉,且其優異的導電度與抗菌特性而得到研究者們的青睞。

近年來,研究上結合了導電高分子與奈米金屬兩者的特性而使其具有更好的應用性,利用導電高分子具有不同的氧化還原態而可將金屬離子還原成金屬。因此本文主要探討調整導電高分子與銀離子還原反應系統中的實驗參數,例如 PEDOT-PSSA 的濃度、硝酸銀的濃度、外加過硫酸銨(Ammonium persulfate, APS)等,對還原的銀金屬形態產生的影響。



2-1 導電高分子

2-1-1 簡介

本質導電高分子(intrinsically conducting polymer)有別於傳統高分子材料，其同時具有金屬等級的光電性質、磁性以及高分子良好的加工性質[1]。導電高分子是在1977年由Heeger、MacDiarmid 及 Shirakawa 發現聚乙炔(polyacetylene, PA)經過溴或碘蒸氣摻雜(doping)[2]之後，導電度可提升至 10^3 Scm^{-1} ，與金屬導體相近，因此近年來吸引各研究團隊紛紛投入心力研究。隨著研究者們的成果累積，對導電高分子的性質也逐漸了解，由於本身高分子主鏈的化學結構為單鍵與雙鍵交替鍵結的共軛結構，其中雙鍵上的 π 電子為非定域性(delocalized)，且其藉由摻雜程度的不同，容易調整其導電度範圍從絕緣體、半導體或導體等級[3]，圖2-1為常見導電高分子之結構。

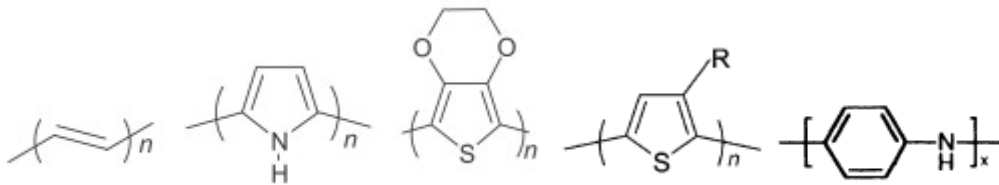



圖 2-1 常見導電高分子的化學結構，由左到右分別為聚乙炔(polyacetylene, PA)、聚吡咯 (polypyrrole, PPY)、聚(3,4-二氧乙炔基噻吩)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)、聚(3-烷基噻吩)(poly(3-alkylthiophene, P3AT))、聚苯胺(polyaniline, PANI)[1][4]

2-1-2 摻雜與導電原理



在上一節中我們提到導電高分子可藉由摻雜調控其導電度至不同範圍，在了解其摻雜原理前我們必須先理解一般材料的導電特性。談到材料之電性在這以能帶理論(band theory)[5]說明，材料依其導電度低到高分為絕緣體(insulator)、半導體(semiconductor)及導體(conductor)，而導電度高低可視為電子從價帶(valence band)躍至導電帶(conduction band)之難易程度，這決定於材料本身在這兩個能帶之間隙，即能帶間隙(energy bandgap)的大小，一般高分子材料大多為絕緣體，能隙皆大於4eV以上，在常溫之下電子幾乎無法從價帶躍至導電帶中；相較之下，金屬等導體材料的能隙非常小，常溫下電子獲得能量後易躍過能隙至導電帶，在材料中容易傳導而有高導電度。

無機半導體材料的摻雜指的是在其主要構成元素(ex.矽)中添加施體(donor)或受體(acceptor)元素，使矽晶格中產生不穩定的半填滿電子軌域而有可移動的電子或相對上移動的電洞(hole)，形成n型(n-type)或p型(p-type)半導體，且其導電度受摻雜物質(dopant)的濃度與種類影響。而導電高分子的摻雜一般指的是外加化學物質或利用電化學方式使其主鏈結構被氧化(p型摻雜)或還原(n型摻雜)，由於其主鏈之共軛結構使得游離電位低，容易進行氧化還原反應。若電子從高分子的價帶上被移除時(即發生氧化)，此時在軌域上產生之空缺(電洞)為非定域化，此空缺與主鏈共同組成在凝態物理上之偏極子(polaron)[6]，在化學上因為其電性則稱為自由基陽離子(radical cation)，利用導電高分子主鏈的共軛結構使其容易移動。

當再提高摻雜時，從已經含偏極子的高分子主鏈上再移去一個電子，可能產生新的偏極子，另外也可能在先前形成的偏極子上再移去電子，而形成雙偏極子

(bipolaron)。隨著摻雜度的提高，偏極子、雙偏極子能階的出現，使得價電帶和導電帶間的能隙變小，如圖 2-2，將有助於電子的傳導。

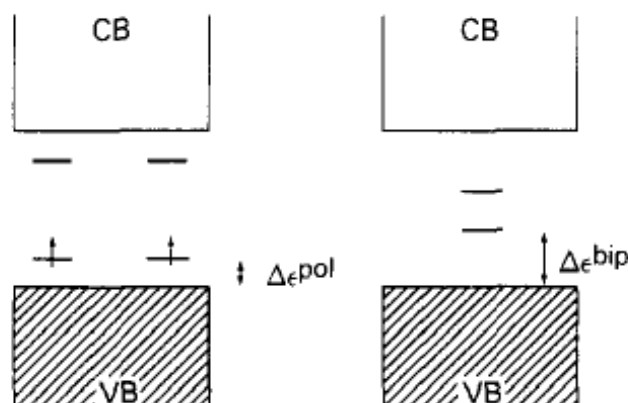


圖 2-2 高分子主鏈上含有(a)兩個偏極子；(b)雙偏極子時的能階圖[6]

2-1-3 導電高分子之合成方式

現今已發展出且最被廣為應用的導電高分子合成方式為：化學聚合(chemical polymerization)[7]及電化學聚合(electrochemical polymerization)[8]。化學聚合通常為在待聚合的單體溶液中加入氧化劑溶液，利用氧化劑分解產生的自由基將單體氧化，而聚合形成高分子；電化學聚合一般是指在含有單體的電解質溶液的溶液槽中，在電極上施予一偏壓分別在陽極及陰極產生氧化及還原反應，在電極上進行聚合反應使高分子沉積在電極上，由於可藉由調控所施予偏壓之大小，可控制聚合出的高分子之形態，且可同時利用正負偏壓將導電高分子做摻雜或去摻雜，因此吸引各團隊之興趣。近幾年則有團隊利用化學氣相沉積(chemical vapor deposition, CVD)[9]製備導電高分子薄膜，及利用模板做為高分子排列之基礎，合成出具有特殊形態的導電高分子，例如奈米柱(nanorod)[10]等。

2-1-4 導電高分子之應用

導電高分子因為具有易氧化還原的性質，調控其摻雜程度而有顏色變化，可應用於顯示器或電致變色裝置[11][12]，且由於其具備輕薄、可撓曲、透明(transparency)等特性，可做為可撓曲顯示器；又其具有易調控導電度的性質，可在不同的導電度下應用在抗靜電塗佈及有機發光二極體[13]，另外還有其他應用如導電塗佈層、電致發光裝置、電容導電層、光伏打電池、氣體感測器及有機薄膜電晶體等。

2-2 導電高分子-PEDOT

2-2-1 簡介

聚噻吩(polythiophene)及其衍生物和其他導電高分子相比，由於其高導電度及良好的光電性質而受到注目。其中，又以聚(3,4-二氧乙烯噻吩)(以PEDOT簡稱之)使研究者們最感興趣，因為其單體EDOT為在噻吩之五員環上的3及4位置各自有一氧原子取代，如圖2-3，這大幅提升了PEDOT在被摻雜後形成的雙偏極子狀態之環境安定性，因此具有穩定之高導電度。EDOT最常見的反應即為氧化反應，且因為其 α 位置的碳原子為部份負電，在酸性中聚合時可先被質子化形成二聚體(dimer)、三聚體(trimer)等寡聚物(oligomer)，如圖2-4。PEDOT常見的聚合方式有化學聚合、電化學聚合、化學氣相沉積(CVD)等，其中化學聚合最常用的氧化劑為氯化鐵(FeCl_3)及對甲苯磺酸鐵($\text{Fe}(\text{p-Tos})_3$)等，以下我們針對以 $\text{Fe}(\text{p-Tos})_3$ 做為氧化劑的聚合機制做探討。

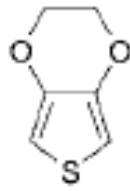


圖 2-3 EDOT 結構[14]

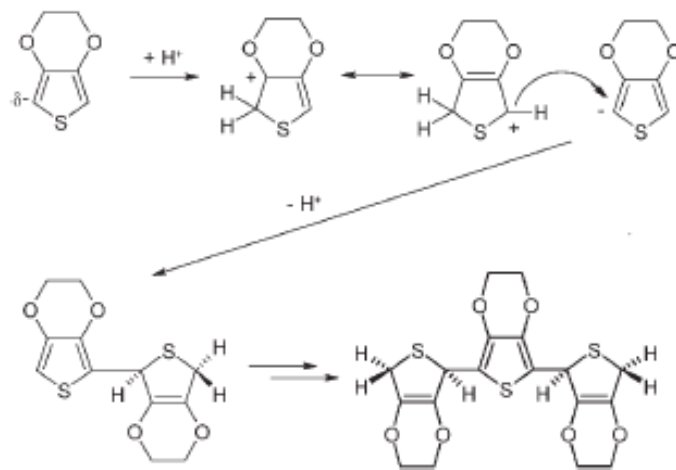


圖 2-4 EDOT 在酸性環境中，形成二聚體及三聚體之反應機制[13]

2-2-2 PEDOT 聚合與摻雜機制

PEDOT 最常見的合成方式為利用氧化劑進行化學氧化聚合，傳統上被用來進行 EDOT 聚合反應的氧化劑為氯化鐵(FeCl_3)，合成出為導電度約在 15 S/cm 的黑色粉末，由於此黑色粉末不溶於一般的有機溶劑中，產率及導電度的提升有其困難性；因此，對甲苯磺酸鐵($\text{Fe}(\text{p-Tos})_3$)後來亦為常見用來氧化 EDOT 進行聚合反應的氧化劑，由於 $\text{Fe}(\text{p-Tos})_3$ 上的磺酸根使其能溶在 EDOT 單體的醇類溶液中，合成過程中不會產生沉澱，可有效提高產率及 PEDOT 成膜後的導電度[15]。下一段為利用 $\text{Fe}(\text{p-Tos})_3$ 氧化 EDOT 的聚合機制簡介。

圖 2-5 為 $\text{Fe}(\text{p-Tos})_3$ 氧化聚合 EDOT 的反應機制，整體來說，此聚合反應可分為兩部份：(1) EDOT 單體被氧化聚合形成呈電中性未摻雜之 PEDOT；(2) PEDOT 藉由氧化摻雜形成具有帶正電之偏極子導電結構。EDOT 聚合反應第一個步驟為 EDOT 被 Fe^{3+} 離子氧化形成自由基陽離子，此步驟為整個聚合反應之速率決定步驟(反應常數 $k_1 = 0.16 \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ h}^{-1}$, 30°C)。接著，兩個 EDOT 之自由基陽離子快速($k_2 = 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)的鍵結形成雙聚體(dimer)。且在此同時反應中的寡聚物(oligomer)上的末端基(end group)亦會被氧化形成自由基($k_5 = 3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)，而寡聚物形成的自由基再和單體自由基一樣彼此鍵結，使鏈段長度繼續成長而聚合；這樣形成的不帶電之 PEDOT 再透過剩餘未反應之 $\text{Fe}(\text{p-Tos})_3$ 氧化摻雜，而在高分子主鏈上產生帶正電且導電度高的偏極子甚至是雙偏極子之結構，並以對甲苯磺酸根(tosylate)做為電荷平衡之對離子(counter ion)。

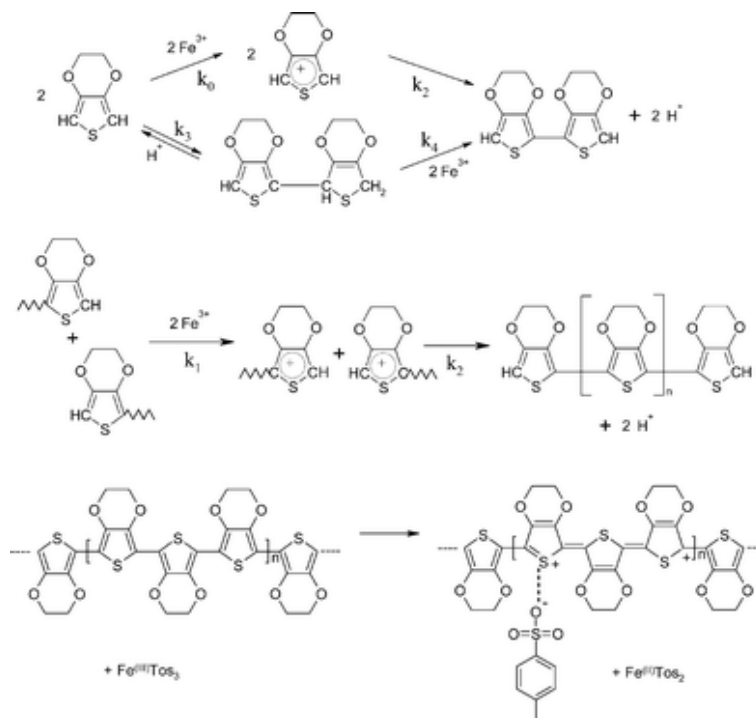



圖 2-5 EDOT 利用 $\text{Fe}(\text{p-Tos})_3$ 做為氧化劑之聚合反應機制[13]

2-2-3 PEDOT-PSSA 膠體溶液



由於上述聚合形成的 PEDOT 無法溶在常見之溶劑中，造成其在研究及加工上的限制，因此如何讓 PEDOT 能夠以簡單之溶液系統進行合成遂成為各研究團隊的課題。在 1990 年代初期由 Bayer 公司的 Jonas 及 Krafft[16][17]藉由在水中引入一種可溶於水中的聚電解質，聚對甲苯磺酸(poly(styrene sulfonic acid), PSSA) 將合成出的 PEDOT 均勻懸浮在水相溶液中，且由於在水相中聚合，常使用的氧化劑為過硫酸鹽類，例如過硫酸鈉(SPS)、過硫酸銨(APS)、過硫酸鉀(KPS)等，在此系統中不使用傳統合成 PEDOT 所用的含鐵離子鹽類之氧化劑是由於 Fe^{3+} 離子或進行氧化反應後的 Fe^{2+} 離子會和 PSSA 產生沉澱而使 PEDOT-PSSA 膠體溶液的穩定性下降[18]。

PEDOT-PSSA 的聚合過程和 PEDOT 聚合機制大致類似，圖 2-6 為用過硫酸鈉(sodium persulfate, SPS)當氧化劑及硫酸鐵($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)當催化劑進行氧化聚合形成 PEDOT-PSSA 的反應示意圖，由於含有 PSSA 使反應為酸性環境，由 2-2-1 節可知 EDOT 會先形成寡聚物，可加速過硫酸根與其反應形成自由基，而自由基之間彼此鍵結逐漸使分子鏈增長形成未摻雜之 PEDOT，剩餘的 SPS 再將 PEDOT 由還原態轉變為氧化態，再同時利用 PSSA 上的氫離子提供 p 型摻雜的質子來源及磺酸根(SO_3^-)上的負電做為對離子與帶正電之 PEDOT 鏈段產生靜電吸引力，而 PSSA 額外磺酸根的負電則彼此有靜電排斥力使 PEDOT-PSSA 均勻分散在水中，這樣合成出的 PEDOT-PSSA 為許多約 6-18 個重覆單元的 PEDOT 寡聚物接在 PSSA 分子鏈旁[19]，因此其對 PEDOT-PSSA 的結構做出示意圖，如圖 2-7[13]，一級結構(primary structure)指的是 PEDOT 平均約 3-4 個重覆單元經氧化摻雜後產生正電和 PSSA 上的磺酸根之負電利用靜電力吸附；二級結構(secondary structure)為每條 PSSA 分子鏈上有許多 PEDOT 短鏈段吸附在分子鏈旁；

三級結構(tertiary structure)則是許多 PSSA 分子鏈彼此糾纏分布在水中，只是 PEDOT-PSSA 合成出的形態至今仍然留下許多讓研究者們持續探討的空間 [20][21][22]。

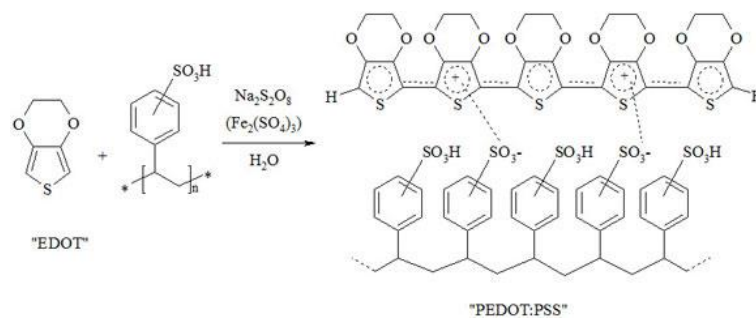


圖 2-6 利用過硫酸鈉(SPS)合成 PEDOT-PSSA 的示意圖及其化學結構[23]

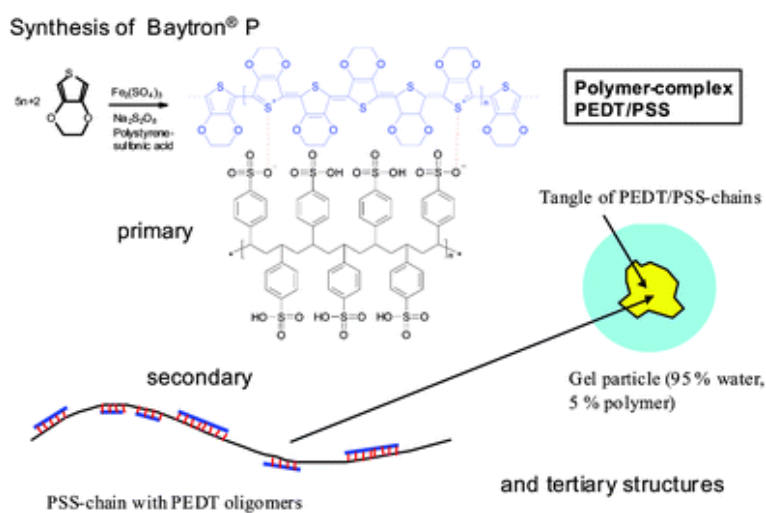


圖 2-7 PEDOT-PSSA 之一級、二級、三級結構示意圖[13]

反應完得到之 PEDOT-PSSA 膠體溶液中會含有許多未反應的物質需要去除，例如 EDOT 單體、氧化劑 SPS 及催化劑 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等，常見可用來純化的方法有沉澱法(precipitation)、離子交換樹脂(ion exchange resin)、透析(dialysis)等。沉澱法在此系統中無法使用，因為將產物沉澱之後形成團聚(agglomeration)後很難再得到一均勻之膠體溶液；離子交換樹脂適合用在工業上去除無機鹽類(鈉鹽及硫酸鹽類等)，我們所合成批次的量不適合以此方法做純化；透析是將合成好的

PEDOT-PSSA 膠體溶液裝入透析袋中，並將透析袋置入去離子水中純化，而透析袋可將小於其截留分子量(Molecular Weight Cutoff, MWCO)的物質利用透析袋內外的濃度差造成之化學位能(chemical potential)的差異做為驅動力，使欲濾除之物質透過透析袋孔洞逐漸擴散至外部去離子水中，留在透析袋內部的即為純化後之 PEDOT-PSSA。

2-3 銀金屬之還原反應

2-3-1 簡介

金屬的氧化還原反應常見於賈凡尼置換反應(Galvanic replacement reaction)的電化學過程，由兩種具有不同的氧化還原電位之金屬置於電解液中，還原電位較低的金屬進行氧化反應，提供電子做為陽極而其離子逐漸溶解至電解液中；還原電位較高的陰極金屬得到電子，同時電解液中的陽極金屬離子在陰極上還原，此反應需在兩電極間通一電源才能形成通路，為一般電鍍反應。其中在電極上沉積之金屬的形態與尺度是研究者們關切的重點，當探討的尺度小至奈米時，奈米金屬的局部表面電漿共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)現象為近幾年密切研究的主題，其波長和金屬本身的形態及尺度皆有關，此現象對於界面環境變化的敏感度高，可應用在表面增強拉曼光譜(Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)感測界面上吸附的化學或生物分子，而訊號增強效率亦由奈米金屬尺度與形態決定[24]。奈米銀金屬獨特的性質及應用，銀本身良好的導電度與環境穩定性，金屬離子前驅物硝酸銀的成本低廉及易取得之特性皆是銀金屬成為熱門研究材料的原因。常見的研究系統為將金屬板浸於硝酸銀溶液中，以硝酸銀溶液做為陽極金屬離子溶液，由於金屬板和銀離子的電位差異使得銀還原在金屬板上，亦可稱為銀金屬之無電電鍍；另外，利用導電高分子容易傳遞電子之特性，以導電高分子進行銀金屬還原的文獻數量也相當多，底下將著墨於相關

的文獻結果探討。



2-3-2 金屬板與銀離子的還原反應

利用還原電位差異將銀金屬還原沉積在金屬基板的表面時，金屬基板和銀離子的還原電位差異、反應進料的銀離子濃度與反應時間皆是控制還原出來的銀金屬形態以及尺寸的變因。Fang 等人團隊將鋅板置於硝酸銀水溶液中，調控銀離子的進料濃度及反應時間以觀察還原出的銀金屬形態變化，還原出的銀金屬形態隨著銀離子濃度從 1mM 增加至 200mM 由奈米顆粒逐漸轉變為不規則碎片狀而至樹枝狀，且樹枝狀結構從碎片狀堆疊組成轉為具有明顯主幹及分支的形態，晶體結構從選區繞射結果由多晶(polycrystalline)轉為單晶(single crystalline)，如圖 2-8 所示[25]。圖 2-9 為 Fang 等人利用 HRTEM 觀察由不規則碎片狀堆疊的樹枝狀銀金屬不同區域的堆疊處之晶格影像，在樹枝狀較內部(圖(b))的區域已透過位向性附著(oriented attachment)使得不同區域的銀之間的晶面發生重整；在外部(圖(c))的區域由於較晚形成而來不及經由旋轉使銀同一晶面的取向一致而讓總能量降低，作者也藉由此套理論解釋不同濃度下樹枝狀銀金屬由多晶轉為單晶結構的現象。

同一濃度下隨反應時間增加時，樹枝狀結構的末端由圓弧形變成六角形，接著從六角形邊緣再以樹枝狀成長至更大尺寸(見圖 2-10)。在金屬成長的形態上，樹枝狀成長的環境相較於熱力學穩定的六角形相對上為非平衡(non-equilibrium)狀態[26]，而在濃度固定隨時間的動態取樣時，銀離子濃度逐漸消耗至接近平衡狀態，因此銀金屬在樹枝狀分支的末端逐漸形成表面能較低，熱力學較穩定之六角形。

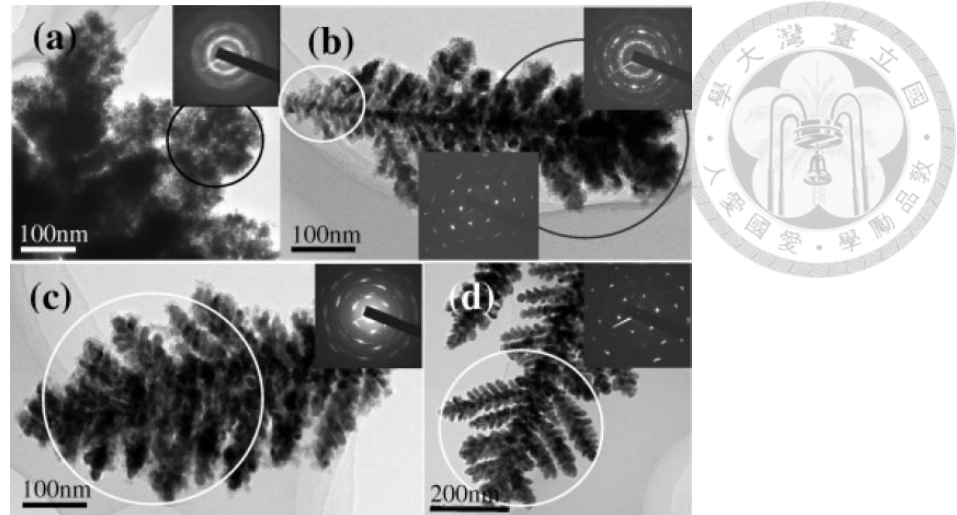


圖 2-8 鋅板在不同硝酸銀濃度下的銀金屬形態變化，(a)5mM 反應 120 秒；(b) 30mM 反應 60 秒；(c)60mM 反應 30 秒；(d)100mM 反應 10 秒[25]

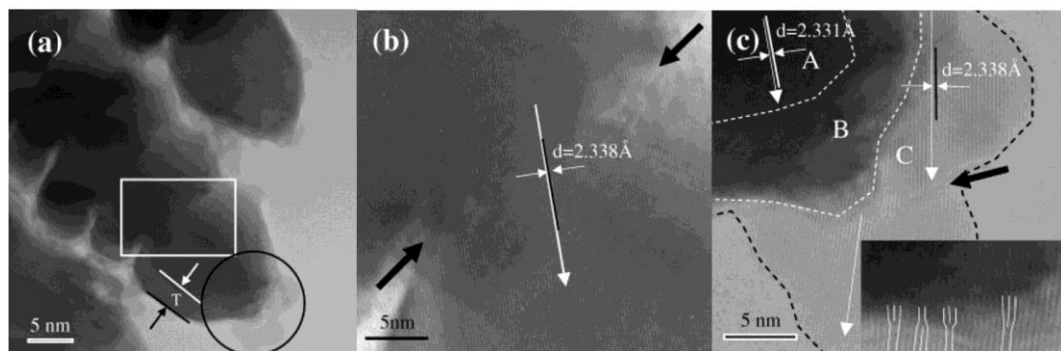


圖 2-9 鋅板於 30mM 硝酸銀水溶液中反應 5 分鐘取樣的 HRTEM 結果，(a)由碎片狀的銀金屬堆疊出的樹枝狀末端；(b)白色方框中的兩個區域堆疊交界，兩個區域間的晶面取向已一致；(c)黑色圈選處以更高倍率觀察樹枝狀末端各個堆疊有各自的晶面取向。(部分修改自[25])

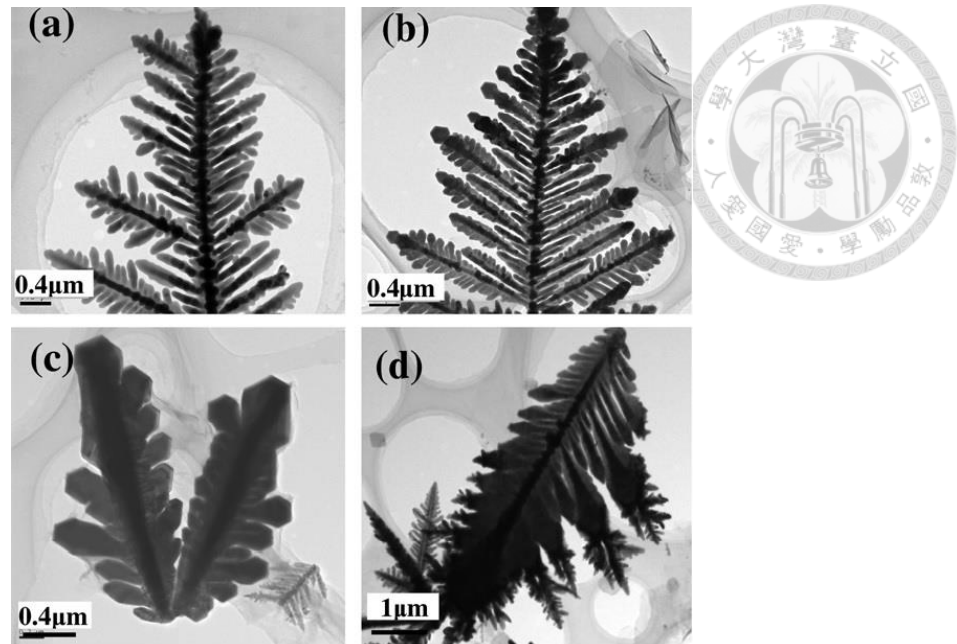


圖 2-10 鋅板於 200mM 硝酸銀水溶液反應(a)10 秒；(b)50 秒；(c)100 秒；(d)200 秒形成的樹枝狀銀金屬[26]

2-3-3 PEDOT-PSSA 與銀離子的還原反應

在此系統中可分為一步驟(one pot)及二步驟(two step)還原硝酸銀的反應，一步驟反應是指利用硝酸銀氧化單體進行聚合反應，在聚合反應進行的同時還原出銀金屬；二步驟反應是先合成出 PEDOT-PSSA 後，加入硝酸銀利用 PEDOT 提供電子做為還原劑使銀金屬沉積在高分子基板上。由於 PEDOT-PSSA 的還原電位為-0.5V(vs. Ag/AgCl)[27]，和還原電位較高的金離子($\text{Au}^{3+}/\text{Au}=1.50\text{V vs. SHE}$)及銀離子($\text{Ag}^+/\text{Ag}=0.799\text{V vs. SHE}$)[28]等反應時，PEDOT 可做為還原劑將電子提供給金屬離子而使其還原成零價金屬。影響還原出的銀金屬之形態的反應參數有銀離子進料濃度[29]以及 PEDOT-PSSA 與金屬離子的還原電位差異[30]等。

Balamurugan 等人利用硝酸銀做為氧化劑和 EDOT 單體進行一步驟反應[29]，藉由紫外線-可見光(UV-vis)光譜儀及 TEM 觀察在有無加入 PSSA 時還原出的銀

金屬的分散情形及形態。他們觀察 EDOT 和硝酸銀反應的 UV-vis 圖譜發現在未加入 PSSA 時，奈米銀金屬在 UV-vis 圖譜中的表面電漿共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)吸收波長位置從 400nm 逐漸紅移至 460nm 左右，而加入 PSSA 之後的吸收位置到反應 6 小時皆約在 375nm 左右，如圖 2-11 所示。由於銀金屬的 SPR 吸收波長隨其尺寸增加而增加[31]，作者依其 UV-vis 結果提出由於 PSSA 分子鏈上具有對離子解離之後形成的負電使得被硝酸銀氧化形成的 PEDOT 分散在水溶液中，因此還原出的銀金屬為均勻分散的奈米顆粒，其 TEM 結果亦顯示還原出的顆粒平均尺寸在 10-15 nm，如圖 2-12 所示，和 UV-vis 結果相符。表示經由硝酸銀氧化形成帶正電的 PEDOT 氧化態結構，圖 2-15 中亦觀察到 PEDOT 偏極子(polaron)結構在 700-800 nm 寬廣的吸收峰，透過 PEDOT 的正電和 PSSA 分子鏈上的負電間的作用力以及 PSSA 鏈上多餘的負電使分子鏈均勻分散，而讓 PEDOT-PSSA 和銀金屬形成穩定度較高的懸浮液。

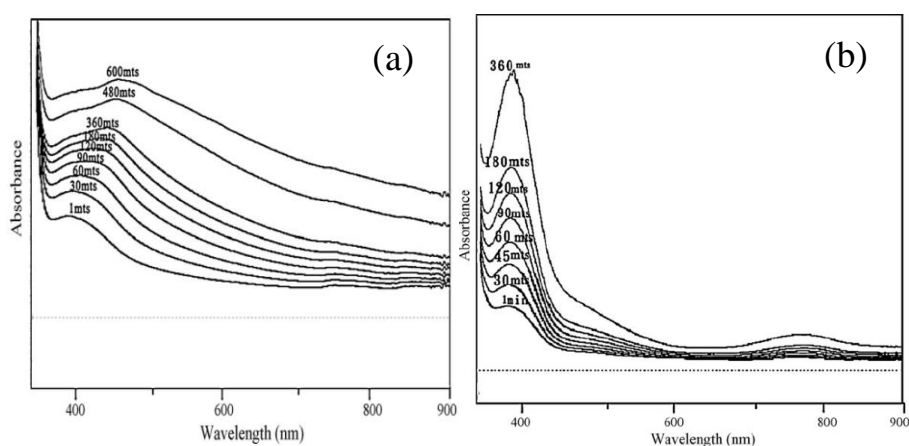


圖 2-11 (a)EDOT 與硝酸銀反應；(b)EDOT 在 PSSA 中與硝酸銀反應隨反應時間增加的 UV-vis 圖譜(部分修改自[29])

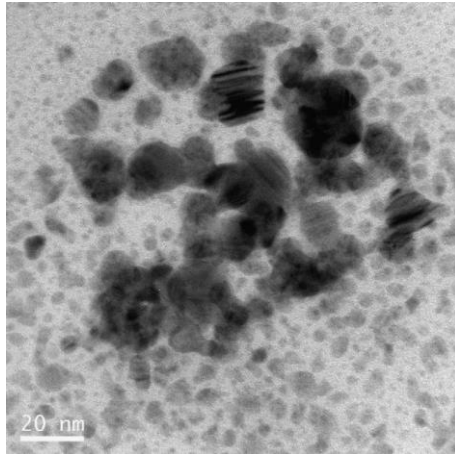


圖 2-12 EDOT 在 PSSA 中與硝酸銀反應的 TEM 影像[29]

Wang 等人進行 PEDOT-PSSA 二步驟還原金以及銀的實驗[30]，他們把含有不同濃度的四氯金酸(HAuCl_4)溶液和 PEDOT-PSSA 混合後靜置反應，當金離子濃度為 10mM 時，形成的金形態為平均尺寸在 20nm 的奈米顆粒；濃度為 20mM 時，還原出的形態為許多寬度 2nm 的奈米柱(nanorod)聚集成約 40nm 的團聚(cluster)；濃度持續增加至 30mM 及 50mM，形成由更多金奈米柱聚集成尺寸在 100nm 的奈米球(nanosphere)，甚至形成更大尺寸的奈米球且難以分辨各個組成的奈米柱之形態，且還原出的金奈米球之尺寸分布也隨金離子濃度增加而增大，如圖 2-13 的 TEM 結果所示。此團隊亦進行 PEDOT-PSSA 與銀離子的還原反應，銀的形態如圖 2-14 的 TEM 影像顯示有尺寸約在 100nm 的奈米顆粒、邊長約 200nm 的奈米板(nanoplate)與長寬分別為 200nm 及 20nm 的奈米柱，目前其未能控制還原出的銀金屬之形態與尺寸分布。

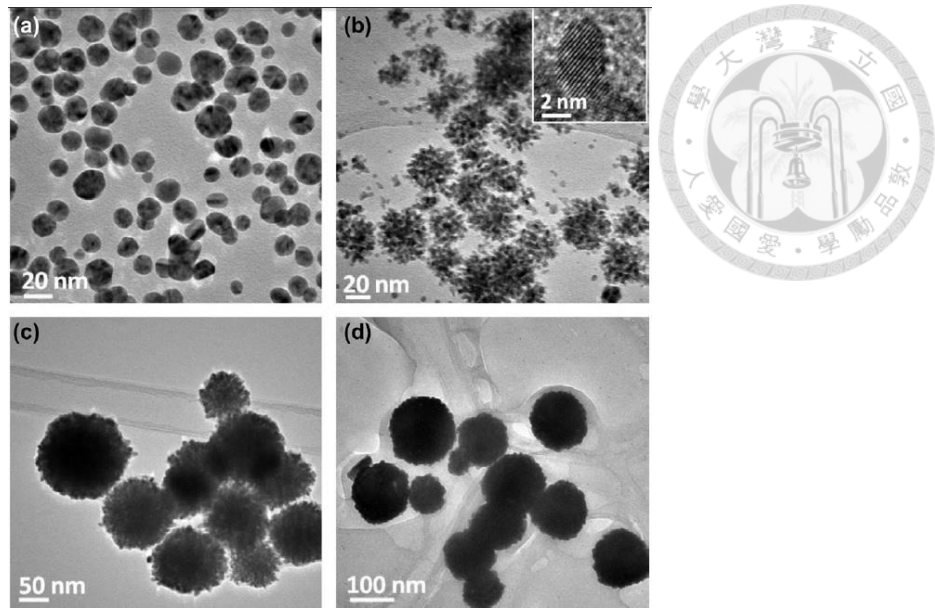


圖 2-13 以 PEDOT-PSSA 做為還原劑和(a)10mM；(b)20mM；(c)30mM；(d)50mM 的 HAuCl₄ 溶液進行還原反應 2 小時的 TEM 結果[30]

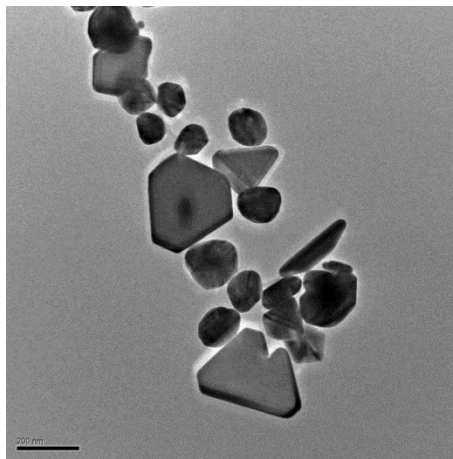


圖 2-14 TEM 觀察 PEDOT-PSSA 與 10mM 硝酸銀反應 6 小時的銀金屬形態[30]

2-3-4 聚苯胺與銀離子的還原反應

由於聚苯胺的還原電位比銀離子略低(中間氧化態時為0.7-0.75V(vs. SHE))，因此聚苯胺亦可將銀離子還原成銀金屬，而本身則氧化至更高的氧化態，製備出導電高分子/銀金屬複合材料。許多研究團隊在進行聚苯胺與奈米銀金屬複合材料的研究，其中 Wang 等人秉持著將聚苯胺/銀金屬之複合材料應用於 SERS 基板

上之訴求，藉由控制各種實驗參數，例如改變摻雜聚苯胺的酸種類[32]、添加物的導入[33][34]及調控聚苯胺的氧化還原態[35]等，以製備出具有最佳 SERS 提升效率的聚苯胺/銀金屬複合材料基板。



在其研究中聚苯胺薄膜的製作方式主要分為兩種：將醞式中間氧化態聚苯胺溶解在 NMP 溶劑中，接著利用相反轉法(phase inversion)製備具有許多孔洞的不對稱薄膜，以及將其置於高溫熱處理形成緻密薄膜。接著將此兩種方式製作的薄膜分別浸入各種有機或無機酸中進行再摻雜後，置入硝酸銀水溶液中反應，圖 2-15 及 2-16 分別為此兩種薄膜在不同酸摻雜後還原銀金屬的形態，造成形態差異的原因可能來自兩點：利用不同的酸再摻雜後改變了聚苯胺薄膜的表面自由能，同時不同的酸在薄膜上引入了不同的對離子；兩種薄膜的製作方式造成本身孔隙度的差異，而影響到氫離子在薄膜內部的擴散速率，即再摻雜的效率[32]。

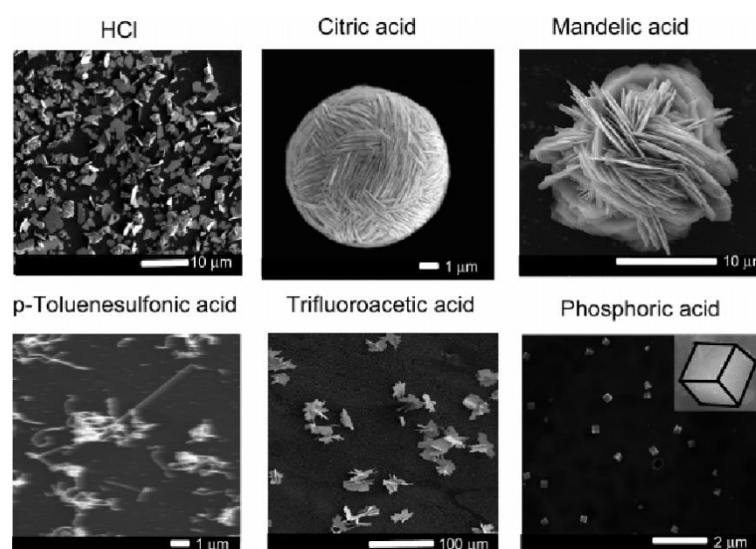


圖 2-15 聚苯胺不對稱薄膜在不同酸摻雜後還原銀金屬的 SEM 結果[32]

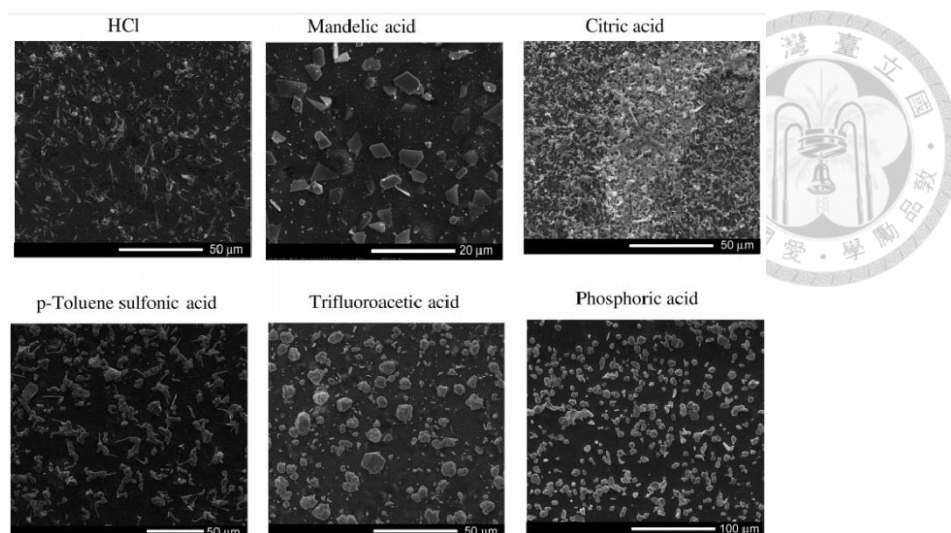


圖 2-16 聚苯胺熱緻密薄膜在不同酸摻雜後還原銀金屬的 SEM 結果[32]

上述的各種銀形態皆有局部聚集的情形，使得基板上的銀金屬能與分析物質接觸的表面積有限，SERS 效率的提升有限，因此得到在聚苯胺薄膜表面還原出均勻分布的銀金屬薄片成為他們首要的目標。他們為了提供銀金屬均勻的成核環境，嘗試了先在聚苯胺基板上還原出金奈米層或是將石墨(graphite)與奈米碳管(carbon nanotube)混摻在鹼式聚苯胺的溶液中成膜，透過這兩種方式改善聚苯胺薄膜表面的導電均勻度，利用 SEM 觀察皆可得到均勻分布的銀金屬薄片，如圖 2-17 所示，金奈米層、石墨或奈米碳管分別在聚苯胺薄膜中扮演導電橋梁的角色，幫助聚苯胺將電子傳遞至銀離子使其能均勻的在聚苯胺上成核及成長。

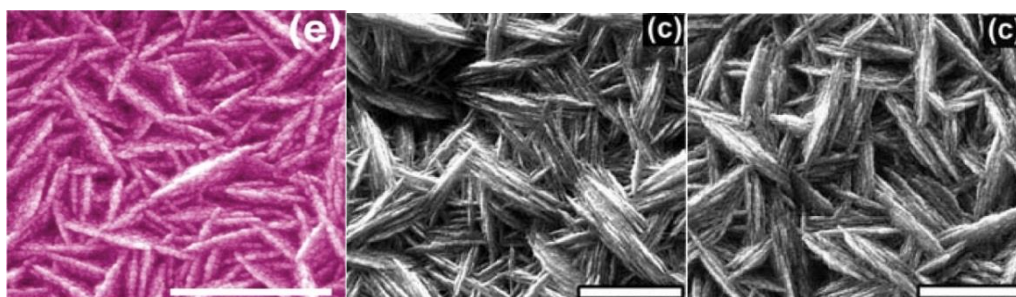


圖 2-17 在聚苯胺薄膜中引入(左)金奈米層，比例尺=500nm；(中)奈米碳管，比例尺=1 μ m；(右)石墨，比例尺=1 μ m，等導電添加物後還原的 SEM 形態[33][34]

由於聚苯胺具有多種氧化態，調整氧化態則同時改變了聚苯胺分子鏈上的氧化還原單位比例，而影響聚苯胺的還原電位高低。Wang 等人將聚苯胺熱緻密薄膜浸泡在聯胺水溶液中，使其氧化態從中間氧化態轉為完全還原態，造成還原電位降低，更有利於進行和銀離子之還原反應，分別在含有琥珀酸及乳酸的硝酸銀水溶液中反應 5 分鐘後(如圖 2-18)，在聚苯胺薄膜上得到均勻分布的銀奈米片。不論是先形成金奈米層，或是均勻混摻石墨或奈米碳管，抑或是先讓聚苯胺轉為完全還原態，皆讓聚苯胺/銀金屬複合薄膜適合應用在 SERS 感測上。

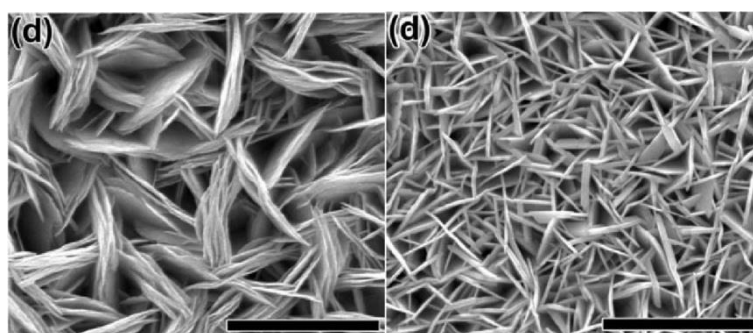


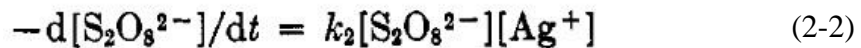
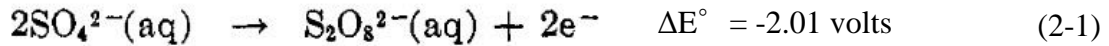
圖 2-18 聚苯胺熱緻密薄膜經聯胺水溶液處理後，分別在硝酸銀水溶液中加入(左)琥珀酸及(右)乳酸還原之銀金屬 SEM 影像。比例尺=3 μ m[35]

2-4 過硫酸銨與銀離子的催化反應

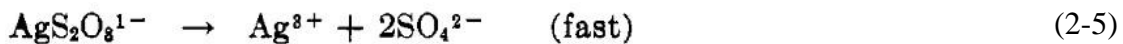
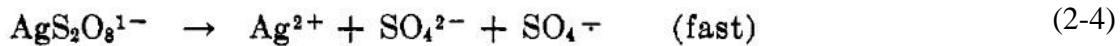
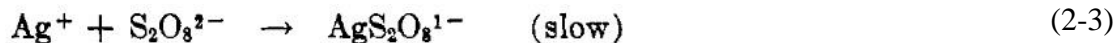
含有過硫酸根(persulfate or peroxydisulfate)的化合物早在 19 世紀末期就被許多團隊做為氧化劑使用[36]，並嘗試了解過硫酸根分解產生自由基的反應途徑。過硫酸根可經由熱裂解法以及氧化還原法產生自由基，儘管此兩種途徑在反應動力學上的差異加上適用溫度範圍的不同，但是兩者皆須在高於室溫下進行，因此室溫反應時就需要加入催化劑加速反應的進行，文獻曾指出銀離子在過硫酸根分解出自由基的反應中扮演催化劑的角色[37][38]。

由於過硫酸根本身的低氧化電位，過硫酸根離子常被應用在工業中做為水相

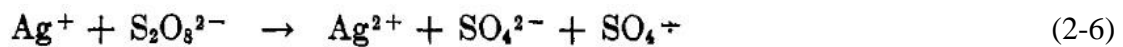
自由基聚合的起始劑，其氧化半反應式如式 2-1 所示[39]。前面提過研究者發現銀離子具有催化過硫酸根在室溫下的分解，並提出此反應的速率式，如式 2-2 所示，



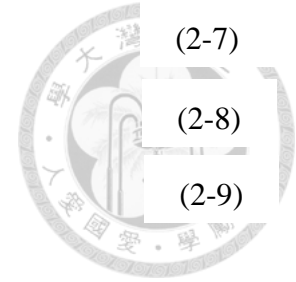
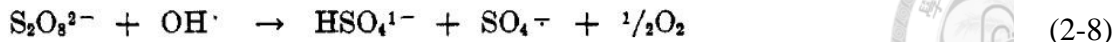
由於銀離子是扮演反應中催化劑的角色，因此其濃度在反應過程中不變。研究者針對銀離子在室溫下催化過硫酸根分解反應，經過整理實驗結果後提出下列反應機制，其中式 2-3 為整個反應的速率決定步驟。



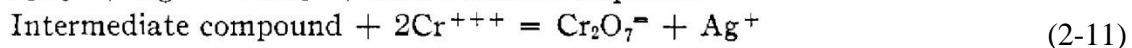
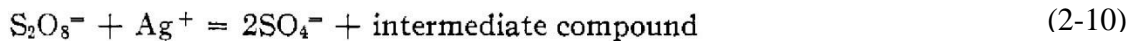
亦有團隊提出銀離子催化的反應機制中，由於三價銀離子(Ag^{3+})生成與否的不確定性，而將反應機制簡化為只涉及過渡金屬離子及非過渡金屬離子間的單一電子轉移反應，如式 2-6 所示。



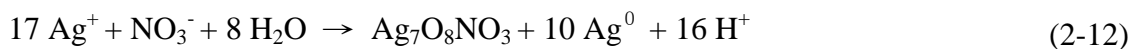
前面所列出的機制中最後產物皆有硫酸根自由基($\text{SO}_4^- \cdot$)，其本身的強氧化能力在水溶液系統中可進行水解(hydrolysis)反應，形成氫氧自由基($\text{OH} \cdot$)及氧氣，如式 2-7 至 2-9 所示。



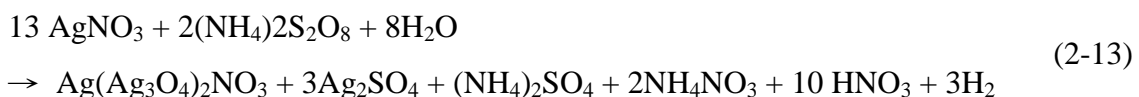
Yost 在 1926 年時提出在銀離子催化下，過硫酸根可在室溫下將三價鉻離子 (Cr^{3+}) 氧化成重鉻酸根 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)，其提出反應式如下[40]。且他們在實驗結果中觀



察到硝酸銀與過硫酸根在大氣下反應會產生黑色沉澱物，當時並未檢測其化學組成。Ritter[41]曾在此系統的電解實驗下發現黑色沉澱物的生成，其與後人的研究[42]判斷此為一種氧化鹽類(silver oxysalt) $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ ，反應式如式 2-12 所示[43]。



Djokic 於 2004 年確認 Yost 當時進行硝酸銀與過硫酸根的反應觀察到的黑色沉澱物為 $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ ，同時其提出將過硫酸銨加入硝酸銀水溶液中，溶液在 30 分鐘內會逐漸從澄清無色轉為黃色、棕色而最後形成黑色沉澱物。其解釋黃色轉為棕色是來自二價銀離子與硝酸根的錯合物 ($\text{Ag}(\text{II})$ -nitrate complexes) 氧化成三價造成的顏色變化，而經由 X 光繞射 (X-ray diffraction, XRD) 鑑定確認為 $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ 與 Ag_2SO_4 的混合物，並且利用 SEM 觀察其形態為尺寸約 $2.5\mu\text{m}$ 的正立方體顆粒，如圖 2-19 所示。作者也在文章中提到此產物常被分析成許多銀化合物及氧化物的組合，例如 $2\text{Ag}_2\text{O}_3 \times 2\text{AgO} \times \text{AgNO}_3$ 或 $\text{AgONO}_3 \times \text{Ag}_2\text{O}_3 \times 4\text{AgO}$ 或 $2\text{Ag}(\text{AgO})_2 \times \text{AgNO}_3$ ，且其提出可能的反應式如下：



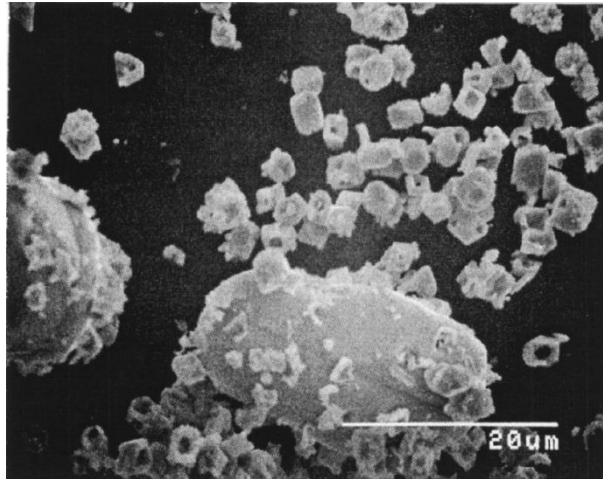


圖 2-19 硝酸銀與過硫酸銨反應形成的黑色沉澱物之 SEM 影像[43]

式 2-13 說明了 $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ 的出現且硝酸的生成也解釋為何在反應長時間後部分黑色沉澱物會被溶解，Djokic 也曾在不同反應溫度和不同起始劑下進行反應，有不同產物形成，表示在不同反應條件下，硝酸銀與過硫酸銨可能生成不同的反應產物，但截至目前為止，僅在本實驗室前人的研究中發現在氮氣氣氛下進行硝酸銀與過硫酸銨的反應會有銀金屬的產生[44]。

由上述可知銀金屬形態的控制是一門相當有趣的研究，本文利用 PEDOT-PSSA 與硝酸銀在水溶液系統中進行還原反應，並且探討調整實驗變數對銀金屬形態的影響：第一部分先在不同濃度的 PEDOT-PSSA 下與銀離子進行氧化還原反應，觀察導電度與 PEDOT 分布情形對金屬形態的影響及成長機制的探討；第二部分則希望澄清過硫酸銨(Ammonium persulfate, APS)在 PEDOT-PSSA 還原銀離子的反應中扮演的角色及銀金屬還原的影響。希望透過上述實驗，能夠對於如何控制銀金屬形態能夠有更進一步的了解與掌握。

第三章 實驗



3-1 實驗藥品

1. 3,4-二氧乙基噻吩(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) : $C_6H_6O_2S$

分子量 : 142.18 g/mol

廠商 : Sigma-Aldrich

等級 : 試藥級

純度 : $\geq 97\%$

2. 聚(4-苯乙烯磺酸)水溶液(Poly(4-styrenesulfonic acid solution) ($C_8H_8O_3S$)_n

分子量 : 75000 g/mol

廠商 : Sigma-Aldrich

純度 : 18 wt%

3. 過硫酸銨(Ammonium persulfate, APS) : $(NH_4)_2S_2O_8$

分子量 : 228.20 g/mol

廠商 : SHOWA

等級 : 試藥級

純度 : $\geq 98\%$

4. 硫酸鐵水合物(Iron sulfate hydrate) : $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$

分子量 : 399.88 g/mol

廠商 : Sigma-Aldrich

等級：試藥級

純度： $\geq 97\%$



5. 硝酸銀 (Silver nitrate) : AgNO_3

分子量：169.87 g/mol

廠商：SHOWA

等級：試藥級

純度： $\geq 99.8\%$

3-2 實驗儀器



1. 數位式電子天平

廠牌：Sartorius

型號：CP224S

單位：台灣大學材料所

2. 玻璃反應器

廠商：鼎好貿易有限公司

形式：50 毫升/100 毫升三頸瓶、50 毫升/100 毫升等液漏斗、通氣玻璃管

3. 電磁加熱攪拌器

廠牌：Fargo

型號：HMS-102

單位：台灣大學材料所

4. 真空烘箱

廠牌：CHANNEL

型號：VO30

單位：台灣大學材料所

5. 真空幫浦

廠牌：新光精機

型號：5402，150 l/min，0.001mmHg

單位：台灣大學材料所



6. 離心機

廠牌：Hermle

型號：Z366

單位：台灣大學材料所

7. 超音波震盪機

廠牌：LEO

型號：803

單位：台灣大學材料所

8. 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR Spectrometer)

廠牌：Perkin-Elmer

型號：Spectrum 100

單位：台灣大學高分子所

9. 紫外—可見—近紅外光光譜儀(UV-Visible-NIR Spectrophotometer)

廠牌：Hitachi

型號：U-4100

單位：台灣大學高分子所

10. X 射線繞射儀(X-Ray Diffractometer, XRD)

型號：Rigaku TTRAX 3

Bruker D2 PHASER

單位：台灣大學材料所、台灣科技大學材料所

11. 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope , TEM)

型號：Hitachi H-7100

JEOL JEM-1230

單位：台灣大學貴重儀器中心、台灣大學高分子所



12. 電荷耦合元件照相機(CCD Camera)

廠牌：Gatan

型號：Dual Vision

單位：台灣大學高分子所

3-3 實驗方法



3-3-1 不同比例 PEDOT-PSSA 之製備與鑑定

(EDOT 單體和 PSSA 的莫耳比分別為[EDOT] : [PSSA]= 1 : 5.5 及 1 : 2.5)。

1. 在三頸瓶中加入 5.223g PSSA 及 69.888g 去離子水，攪拌 3 分鐘。
2. 加入 EDOT 單體至三頸瓶中，接著將三頸瓶至於冰浴中超音波震盪 10 分鐘。
3. 將三頸瓶恢復攪拌並通入氮氣，持續 20 分鐘，反應架設如圖 3-1 所示。
4. 先後加入預先配置好的過硫酸銨水溶液及硫酸鐵水溶液，反應過程持續攪拌及通入氮氣。
5. 反應 7 小時後，再額外加入一些過硫酸銨水溶液至三頸瓶中，持續反應至總反應時間為 24 小時。
6. 將反應 24 小時後的 PEDOT-PSSA 進行透析純化，過濾掉未反應完的單體及多餘離子。

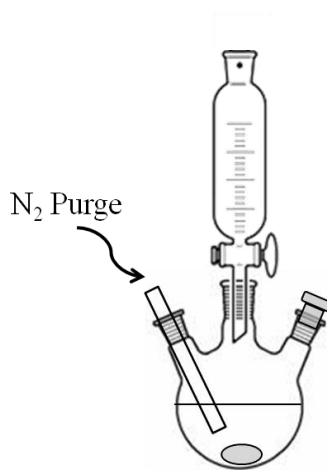


圖 3-1 反應器示意圖

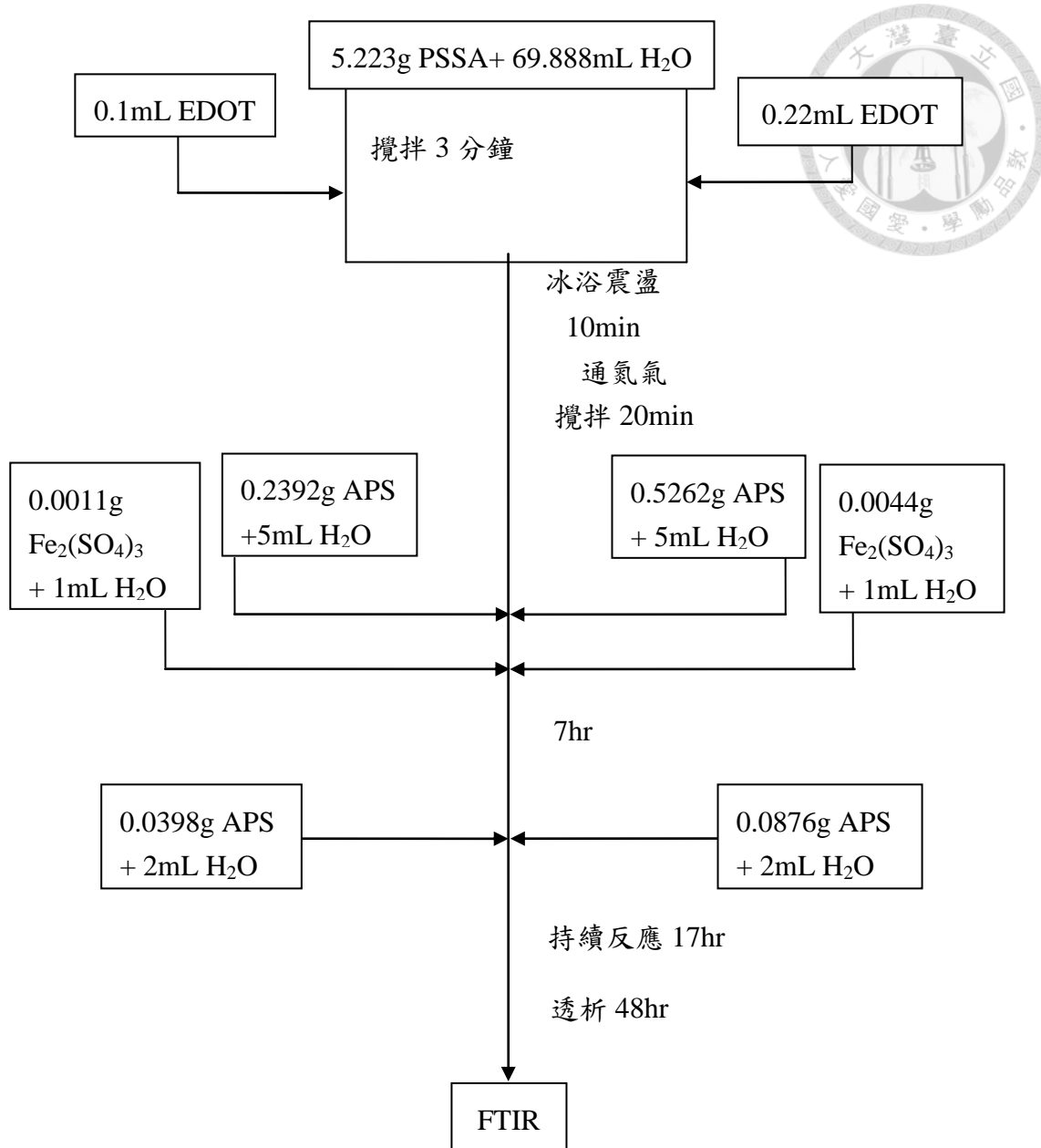


圖 3-2 不同比例之 PEDOT-PSSA 合成流程圖

3-3-2 不同濃度 PEDOT-PSSA 之製備([EDOT] : [PSSA]= 1 : 2.5)



1. 在三頸瓶中加入 1.306g PSSA 及 69.888g 去離子水，攪拌 3 分鐘。
2. 加入 0.055mL EDOT 單體至三頸瓶中，接著將三頸瓶至於冰浴中超音波震盪 10 分鐘。
3. 將三頸瓶恢復攪拌並通入氮氣，持續 20 分鐘。
4. 接著先後加入預先配置好的過硫酸銨水溶液(0.1316g APS+5mL H₂O)及硫酸鐵水溶液(0.0011g Fe₂(SO₄)₃ + 1mL H₂O)，反應過程持續攪拌及通入氮氣。
5. 反應 7 小時後，再額外加入一些過硫酸銨水溶液(0.0219g APS+2mL H₂O)至三頸瓶中，持續反應至 24 小時。
6. 將反應 24 小時後的 PEDOT-PSSA 進行透析純化，過濾掉未反應完的單體及多餘離子。

3-3-3 PEDOT-PSSA 與稀薄濃度的硝酸銀之還原反應([EDOT] : [PSSA]= 1 : 5.5)

1. 於三頸瓶中加入透析後的 PEDOT-PSSA 及去離子水，進行超音波震盪 1 小時。
2. 震盪完後，將三頸瓶進行攪拌並通入氮氣 10 分鐘。
3. 將不同濃度(0.0085M、0.0017M、0.00017M)的硝酸銀分別溶於 2 毫升的去離子水中形成硝酸銀水溶液，加入三頸瓶中，持續攪拌及通氮氣，反應 18 小時。

3-3-4 PEDOT-PSSA 與硝酸銀之還原反應([EDOT] : [PSSA]= 1 : 2.5)

1. 於三頸瓶中加入透析後的 PEDOT-PSSA，通入氮氣及攪拌 10 分鐘。
2. 將預先配置好的硝酸銀水溶液加入三頸瓶中，持續攪拌及通氮氣，反應 4 小時。

3-3-5 PEDOT-PSSA 在加入過硫酸銨之下與硝酸銀之還原反應

([EDOT] : [PSSA]= 1 : 2.5)

1. 於三頸瓶中加入透析後的 PEDOT-PSSA 及去離子水，通氮氣及攪拌 10 分鐘。
2. 將預先配置好的過硫酸銨水溶液及硝酸銀水溶液先後加入三頸瓶中，持續攪拌及通氮氣，反應 4 小時。

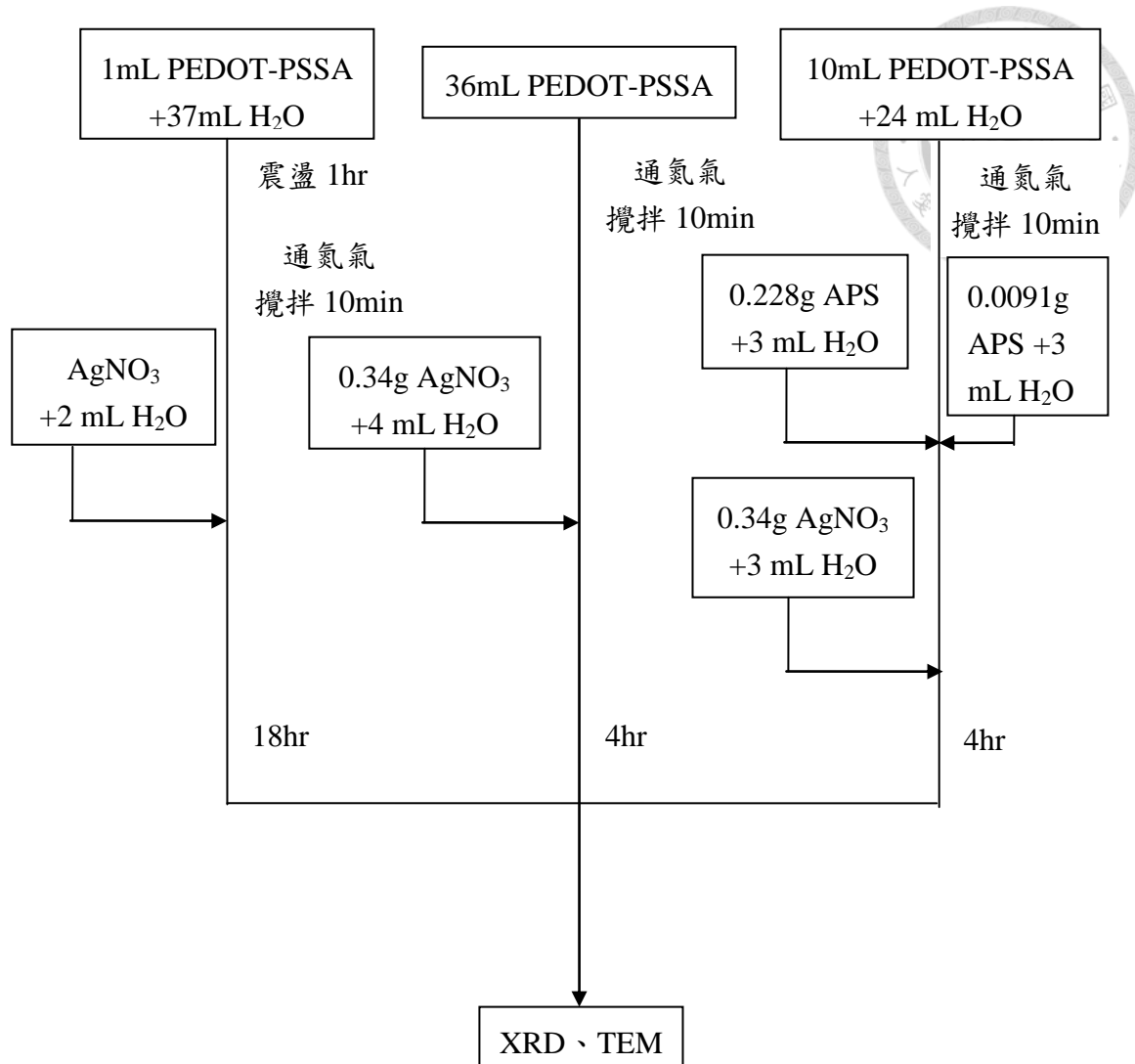
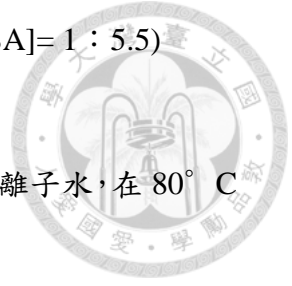


圖 3-3 PEDOT-PSSA 與銀離子還原反應之流程圖

3-3-6 PEDOT-PSSA 與過硫酸銨在高溫時的反應([EDOT] : [PSSA]= 1 : 5.5)

1. 於三頸瓶中加入 10mL 透析後的 PEDOT-PSSA 及 27mL 去離子水，在 80° C 下攪拌及通氮氣 10 分鐘。
2. 將 0.228g 過硫酸銨溶於 3mL 去離子水中，並加入三頸瓶中，於 80° C 恆溫下持續通氮氣及攪拌 4 小時。





4-1 不同比例的 PEDOT-PSSA 之製備與鑑定

PEDOT-PSSA 導電度的控制一直以來是許多研究團隊努力的方向，除了 PEDOT-PSSA 的摻雜程度，即 PEDOT 分子鏈上氧化還原單位的比例是影響導電度的變因之一之外，文獻指出合成時調整 EDOT 單體和 PSSA 之間的比例也是造成導電度變化的因素[13]。由於 PSSA 是利用分子鏈上的氫離子解離後形成的磺酸根(SO_3^-)之負電做為 PEDOT 鏈段的對離子(counterion)，並藉由 PSSA 的負電使分子鏈分散於水中，因此得到均勻的 PEDOT-PSSA 懸浮液。因此，隨著合成時 $[\text{PSSA}]/[\text{EDOT}]$ 的進料比例愈高，產物的導電度愈低，如表 4-1 所示。當 PSSA 比例愈高時，分子鏈上除了用來做為對離子之外的磺酸根負電，有更多的電荷可提供 PEDOT 分散，使得 PEDOT 鏈段間的電子傳遞較不易。

本文實驗的前兩部分主要在比較過硫酸銨加入前後對銀金屬的形態影響，由於過硫酸銨具強氧化力(氧化電位= -2.01 volts)，過硫酸銨和 PEDOT 之間在這樣的氧化電位差下，可能會使得 PEDOT 有過氧化(overoxidation)的現象發生。根據文獻利用電化學方式在聚合 PEDOT 時施予不同的正向偏壓，利用循環伏安法(cyclic voltammetry)觀察在 1.1-1.5V 的偏壓下，製備出的 PEDOT 薄膜會有過氧化(overoxidation)甚至是降解(degradation)的情形發生[45]，PEDOT 產物的導電度因此下降。因此，為了和之後進行的在 PEDOT-PSSA 中加入過硫酸銨與硝酸銀反應比較，且為了容易觀察過硫酸銨對 PEDOT 的影響，我們藉由在高溫下加速過硫酸銨自由基的分解速率，以進行 PEDOT-PSSA($[\text{EDOT}] : [\text{PSSA}] = 1 : 5.5$)與過硫酸銨的反應。且在 80°C 反應可觀察到 PEDOT-PSSA 膠體溶液產生明顯的顏色變化，反應 4 小時後溶液顏色由原本深藍色的 PEDOT-PSSA 漸轉為淡藍色而至透明無色，將反應後的產物進行 UV-Vis 鑑定，在光譜上沒有觀察到 PEDOT

偏極子結構在 700nm 以上的寬廣吸收峰[46]，如圖 4-1 所示，表示 PEDOT 的共軛結構已受到過硫酸銨破壞。因此，為了能比較後續還原銀離子的反應，我們決定在合成時提高 EDOT 單體的比例以合成出導電度較好且 PEDOT 比例較高的 PEDOT-PSSA 膠體溶液。我們將合成出的 PEDOT-PSSA 進行透析移除未反應完的單體及起始劑離子等物質後進行 FTIR 結構鑑定，如圖 4-2 所示，其中 PSSA 的特徵峰分別為 1007cm^{-1} 的苯環平面內折曲(bending)， 1035cm^{-1} 的 $-\text{SO}_3^-$ 對稱伸展(stretching)， 1127cm^{-1} 的苯環平面內振動(vibration)和 1180cm^{-1} 的 $-\text{SO}_3^-$ 非對稱伸展[47]；而 PEDOT 的特徵峰則有 673cm^{-1} 、 833cm^{-1} 及 981cm^{-1} 的 $-\text{C}-\text{S}$ ， 1085cm^{-1} 及 1192cm^{-1} 的 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 伸展， 1327cm^{-1} 的醜型伸展[46]及 1640cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{C}$ 表示 PEDOT 在合成時形成的摻雜結構[48]，而在 1185cm^{-1} 及 895cm^{-1} 的 $=\text{C}-\text{H}$ 的平面內及平面外振動皆未在圖譜上觀察到，說明了經過透析處理後已將大多數未反應的 EDOT 單體濾除掉，以繼續進行後續還原銀離子的反應。

表 4-1 不同比例的 PEDOT-PSSA 導電度[13]

PEDT-PSS	Solids content (%)	Conductivity/S cm ⁻¹	Application
1 : 2.5	1.3	1	Antistatics
1 : 6	1.5	10 ⁻³	OLEDs
1 : 20	3	10 ⁻⁵	Passive matrix displays

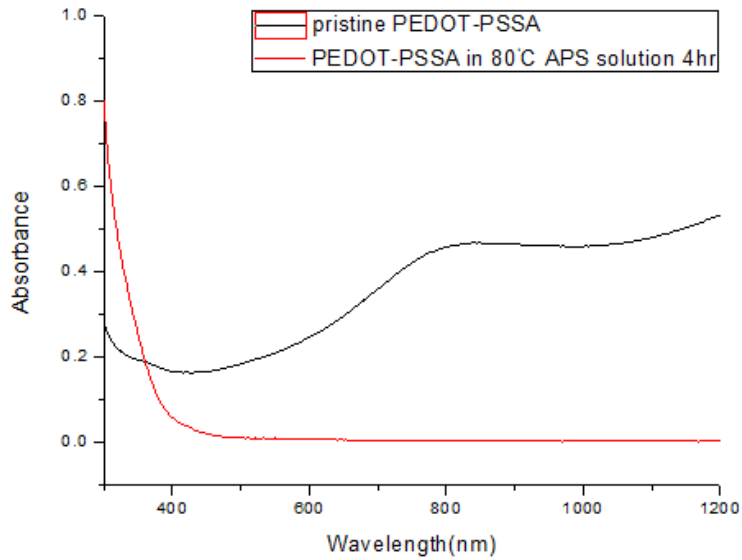
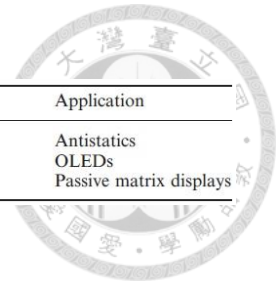


圖 4-1 PEDOT-PSSA 在 80° C 過硫酸銨水溶液反應前後的 UV-Vis 光譜

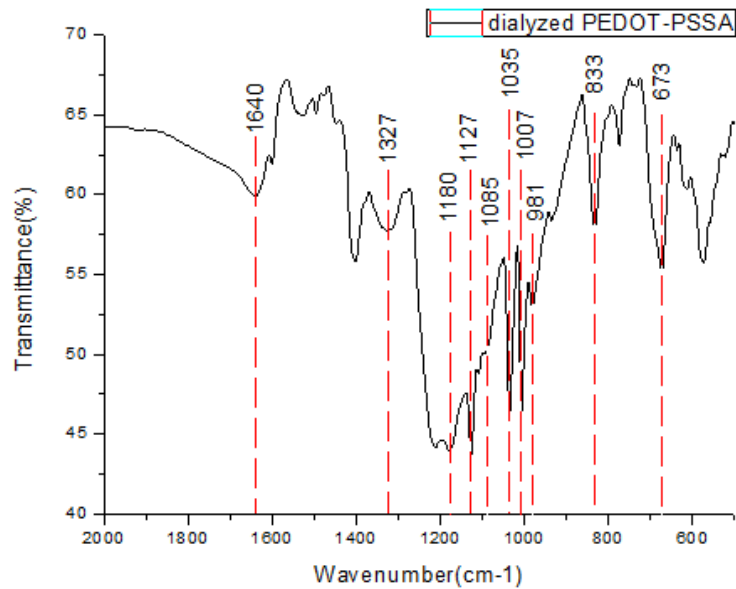


圖 4-2 透析 2 天的 PEDOT-PSSA 之 FTIR 圖譜([EDOT] : [PSSA]=1 : 2.5)

4-2 PEDOT-PSSA 與銀離子的還原反應



此節的實驗分成兩個部份，首先在合成比例為[EDOT]：[PSSA]=1：5.5 的合成比例之 PEDOT-PSSA 加入去離子水大幅減少 PEDOT 含量調控 PEDOT-PSSA 之導電度並持續攪拌，再與稀薄濃度的硝酸銀進行還原反應，觀察 PEDOT 在 PSSA 分子鏈上的尺寸及分布情形；接著分別在不同濃度下合成比例為[EDOT]：[PSSA]=1：2.5 的 PEDOT-PSSA，再進行硝酸銀的還原反應，探討銀金屬在 PEDOT-PSSA 中的形態及成長機制。分別利用 X 光繞射儀(XRD)鑑定金屬成份與晶向，以穿透式電子顯微鏡(TEM)鑑定金屬的形態。

4-2-1 PEDOT-PSSA 與稀薄硝酸銀的還原反應

PEDOT-PSSA 的形態一直是研究者們關切的課題之一，近年來利用原子力顯微鏡(Atomic force microscope, AFM)[49]、掃描穿隧式顯微鏡(Scanning tunneling microscope, STM)[50]及掃描穿透式電子顯微鏡(Scanning transmission electron microscope, STEM)[22]等方式觀察 PEDOT 分布在 PEDOT-PSSA 中的情形，並且提出 PEDOT 是以短鏈段的形態分散在 PSSA 中[22]。而 PEDOT 鏈段的尺寸及分布情形皆是可能影響與銀離子還原反應的因素，因此我們在觀察不同參數對 PEDOT-PSSA 還原出銀金屬形態的影響之前，首先藉由 TEM 的影像對比來自電子密度及厚度而有所差別，且銀金屬的原子序較大，在 TEM 中來自質量與厚度對比(mass-thickness contrast)的貢獻而在影像中有較深的對比，藉此判斷 PEDOT 在 PEDOT-PSSA 中的分布情形及尺寸。

實驗流程先在以下的反應物濃度合成比例為[EDOT]：[PSSA]=1：5.5 之 PEDOT-PSSA：[EDOT]= 1.143×10^{-2} M、[PSSA]= 6.231×10^{-2} M、[APS]= 1.492×10^{-2} M

及 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]=6.1 \times 10^{-5} \text{M}$ 。反應 24 小時後利用透析將未反應完的單體及離子從膠體溶液中濾除，由於透析是藉由透析膜內外液體的濃度差造成的滲透壓差以及液體中溶質的布朗運動擴散至透析膜外部，而外部的去離子水也同時的進入膜內部之 PEDOT-PSSA 中使其濃度降低。將其測定固含量得 PEDOT=0.047%(w/w)，EDOT 聚合之轉化率約為 54%，再將其濃度控制在 PEDOT=0.0012%(w/w)分別與 $1.7 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $1.7 \times 10^{-3} \text{M}$ 及 $8.5 \times 10^{-3} \text{M}$ 的硝酸銀水溶液反應 18 小時，希望將 PEDOT 導電度隨其濃度減少而降低，使得銀金屬在還原過程中不易成長而可觀察各個 PEDOT 鏈段之尺寸及分布情形。

在和不同濃度的硝酸銀反應 18 小時後分別利用 TEM 觀察銀金屬的形態，看到許多對比較深的顆粒分布在底部對比較淺的區域上。在 $[\text{AgNO}_3]=1.7 \times 10^{-4} \text{M}$ 時，這些奈米顆粒的尺寸主要為 6-10 nm 及 20-30 nm，見圖 4-3 所示。圖 4-4 為當硝酸銀濃度提高至 $1.7 \times 10^{-3} \text{M}$ 時的 TEM 影像，顆粒尺寸分布為 6-10nm、20-30nm 及 40-50nm，且 40-50 nm 的顆粒易有聚集的情況，經過選區繞射的結果鑑定確認為銀金屬奈米顆粒，如圖 4-4(d)所示。濃度再提升至 $8.5 \times 10^{-3} \text{M}$ ，圖 4-5 顯示除了上述尺寸的銀顆粒外，在極少區域上可觀察到約 100nm 的銀金屬生成，由其繞射圖譜如圖 4-5(d)呈環狀，表示其內部金屬結構的結晶取向不同，暗示了可能來自許多銀顆粒的聚集堆積而成。隨著硝酸銀濃度增加所還原出的銀顆粒密度亦增加，由於濃度增加時，在反應初期可和 PEDOT 還原單位上的電子產生反應的銀離子較多，反應的機率較高，因此形成更多的銀顆粒。另外，當銀顆粒尺寸長至約 20-30 nm 時，可看到附近 6-10 nm 的銀顆粒密度較低，而在此反應中銀離子還原所需的電子僅來自 PEDOT 上的還原單位提供，表示當銀長到這個尺寸時由於該位置底部的 PEDOT 還原單位上之電子已消耗，需透過其他位置的 PEDOT 將電子傳遞過來，使銀顆粒持續成長。由於 PEDOT-PSSA 具有導電度，且形成晶核必須克服能量障礙，因此銀離子在接收 PEDOT 還原單位提供的電子

形成銀晶核後，電子容易透過 PEDOT 鏈段間的導電通路持續與銀離子反應使銀晶核成長；另外，在形成銀晶核的位置由於具有還原電位較低的特性，使得銀晶核在還原反應過程具有還原上的優勢，當銀離子來到金屬附近即就近還原堆積成長，而不容易形成額外的銀晶核。因此我們在 TEM 影像中觀察到產生群聚的 40-50 nm 銀顆粒或 100nm 的銀附近都會隔較遠才會有 6-10 nm 的銀顆粒形成，這是因為要形成 40-50 nm 群聚的銀顆粒已消耗掉鄰近 PEDOT 部分的還原單位，使得較難額外形成銀晶核。這也表示在還原過程中將 PEDOT 含量大幅降低時，電子仍可透過 PEDOT-PSSA 的導電通路傳遞使銀金屬有成長的現象。

由前面推論可知，當 PEDOT 本身還原單位的電子消耗後，要讓銀金屬持續成長需透過鄰近的 PEDOT 鏈段經過氧化還原單位轉換而傳導電子，因此在群聚的銀顆粒附近(如圖 4-4(c))或成長至 100nm 的銀團聚(如圖 4-5(c))的銀顆粒數量皆較少。因此我們認為在影像中所看到的尺寸約在 6-10 nm 的銀顆粒可做為 PEDOT 尺寸的標定，這是因為當系統中觀察到的奈米銀尺寸長至約 20 -30nm 時，可看到附近 6-10 nm 的銀顆粒數量已減少，表示當銀長到這個尺寸大小時需要鄰近的 PEDOT 鏈段將電子傳遞過去，即此處 PEDOT 上的還原單位電子已消耗而轉為氧化單位，可藉此間接判斷出 PEDOT 鏈段的尺寸。

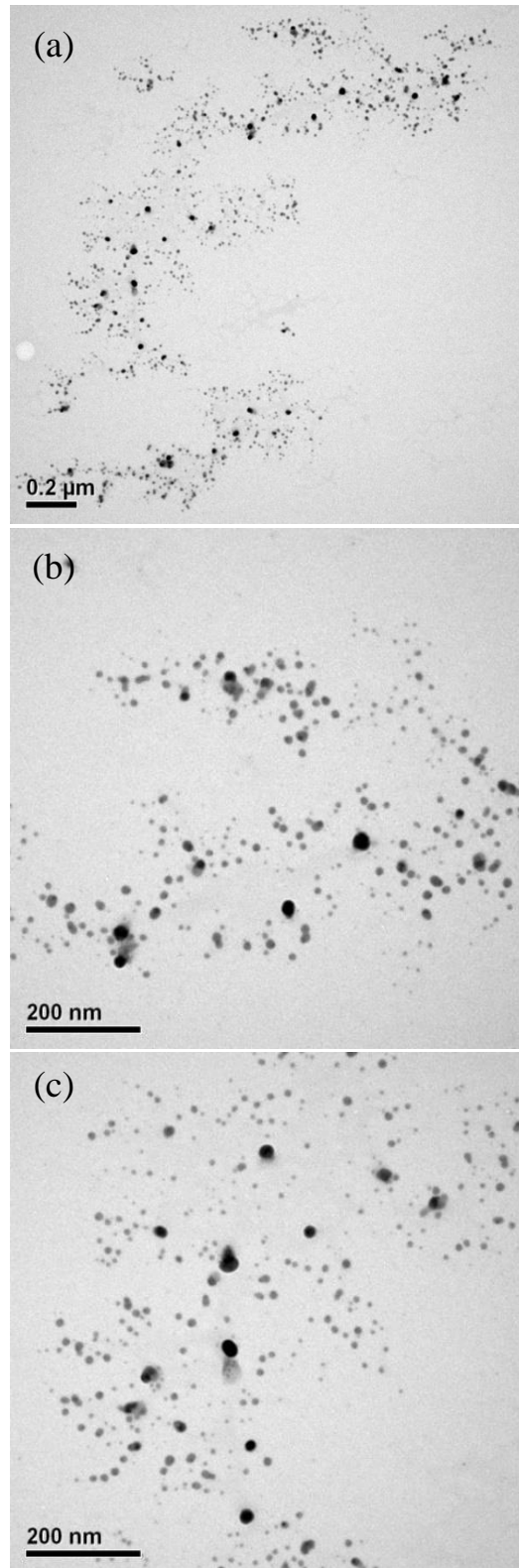


圖 4-3 PEDOT-PSSA 稀釋 40 倍時與銀離子反應 18 小時之 TEM 圖

$$([\text{AgNO}_3]=[\text{PEDOT}]=1.7\times 10^{-4}\text{M})$$

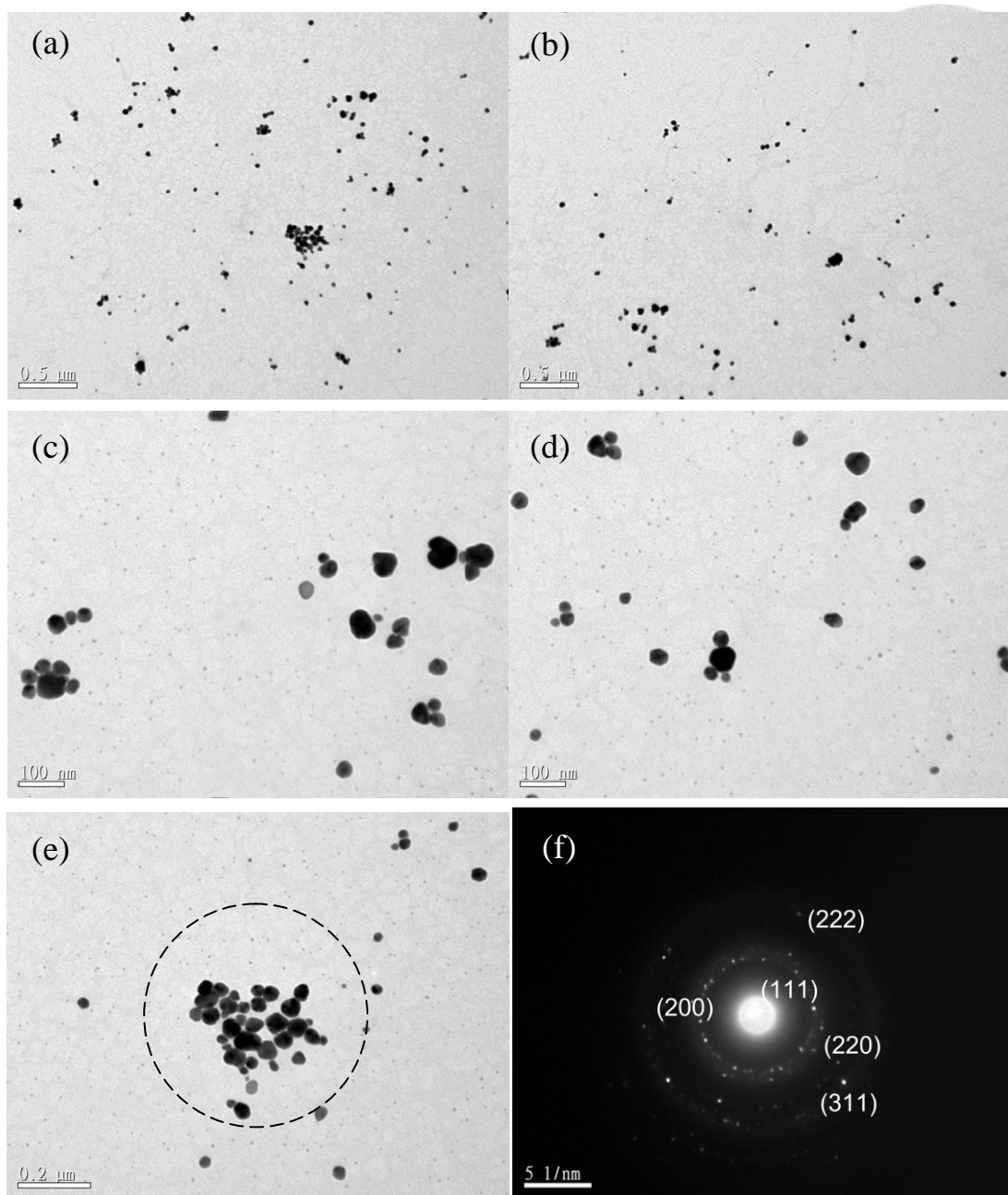


圖 4-4 PEDOT-PSSA 稀釋 40 倍時與銀離子反應 18 小時之 TEM 圖

$$[\text{AgNO}_3]=10[\text{PEDOT}]=1.7\times 10^{-3}\text{M}$$

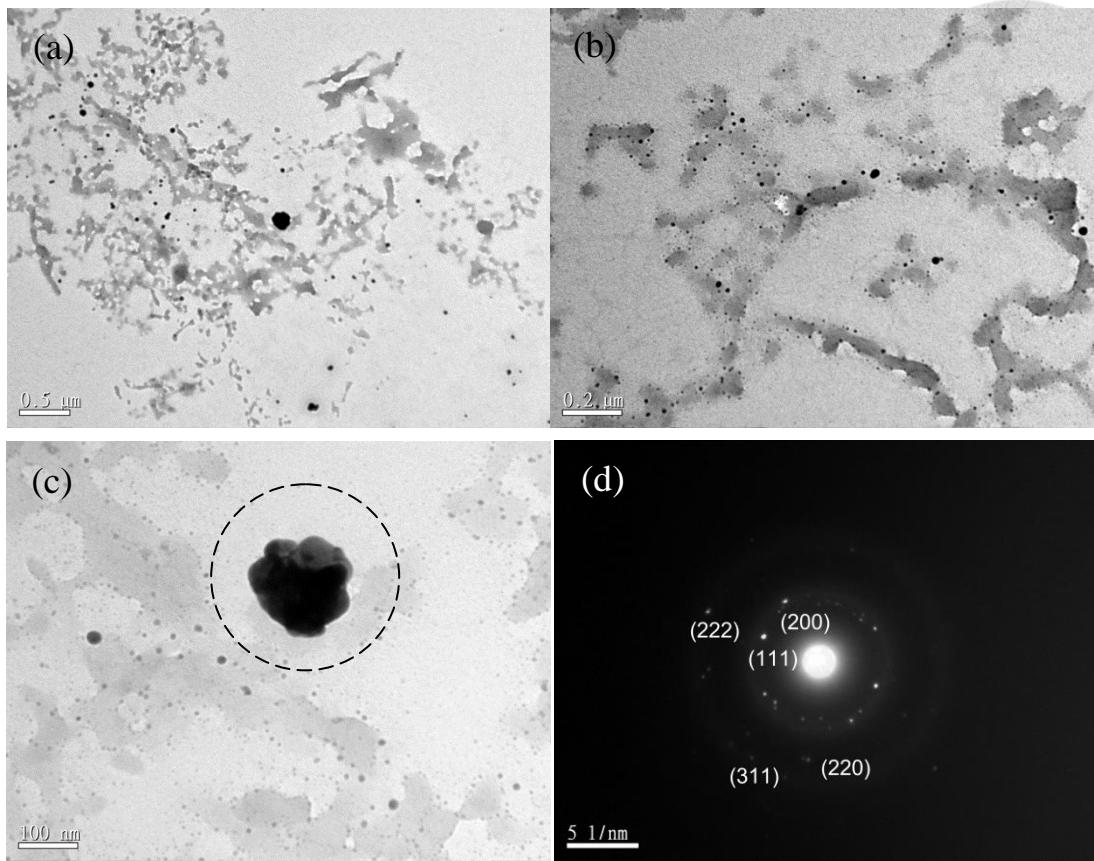


圖 4-5 PEDOT-PSSA 稀釋 40 倍時與銀離子反應 18 小時之 TEM 圖

$([\text{AgNO}_3]=50[\text{PEDOT}]=8.5 \times 10^{-3} \text{M})$

4-2-2 合成不同濃度的 PEDOT-PSSA 與銀離子的還原反應



前一節中我們嘗試在還原時大量減少 PEDOT 用量，希望切斷 PEDOT-PSSA 的導電通路，使得銀金屬在消耗完其底下的 PEDOT 之電子後，鄰近的鏈段無法持續提供電子讓銀成長，因此形成均勻分布的奈米銀顆粒；但隨著前述在硝酸銀濃度增加時，仍可觀察到極少位置銀的尺寸增加至 40-50nm 或是 100nm，表示銀金屬仍可由 PEDOT 傳導電子而成長。因此，為了確認銀金屬成長是來自 PEDOT 的導電通路或是 PEDOT 本身形態的差異，我們嘗試在合成 PEDOT-PSSA 時直接改變整體濃度，藉由合成時調整各反應物的濃度，更進一步確認 PEDOT 在 PSSA 分子鏈上的分布情形。

實驗流程先在以下的反應物濃度合成比例為 [EDOT] : [PSSA] = 1 : 2.5 之 PEDOT-PSSA : [EDOT] = $6.287 \times 10^{-3} \text{M}$ 、[PSSA] = $1.558 \times 10^{-2} \text{M}$ 、[APS] = $8.21 \times 10^{-3} \text{M}$ 及 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 3.355 \times 10^{-5} \text{M}$ 。反應 24 小時後再利用透析濾除未反應完的物質(單體、起始劑等)，並測定透析後固含量為 PEDOT = 0.025% (w/w)，EDOT 聚合之轉化率約為 34%，再將透析後的 PEDOT-PSSA 與 0.05M 的硝酸銀水溶液反應 4 小時。

從隨時間動態取樣的 TEM 結果，觀察到許多對比較深的顆粒點綴在底部對比較淺的基板上，透過選區繞射確認這些對比較深的顆粒為銀金屬。隨著反應進行這些顆粒在尺寸上並無明顯的增加趨勢，由圖 4-6 至 4-9 的 TEM 結果可見。只有部分區域觀察到有 30-40nm 的銀顆粒產生，如圖 4-7、4-8 及 4-9 所示。且可在高分子較密集處觀察到銀顆粒數目較多(見圖 4-6(c)及圖 4-7(c))，表示此處可提供還原所需之電子的 PEDOT 鏈段較多且銀金屬不易成長而是形成大量晶核。

和在還原反應中降低 PEDOT 濃度的結果相比，此組反應到反應 4 小時仍未有尺寸大於 100nm 的銀金屬生成，表示銀成長的環境受 PEDOT/PSSA 合成時的濃度影響較大。還原時再控制濃度由於受到 PEDOT 和 PSSA 之間的鍵結影響，即使透過稀釋及攪拌等過程都難以將此鍵結的作用力完全分開，因此在還原時雖然已經將 PEDOT 濃度降至比不同濃度合成之 PEDOT-PSSA 的 PEDOT 濃度低一個數量級，此僅影響到 PSSA 分子鏈間的距離而未改變 PEDOT 在 PSSA 中的分布情形，因此在導電通路影響程度較小的情況下仍可提供電子使銀晶核成長；在不同濃度下合成則同時改變了 EDOT 單體、PSSA 及起始劑的濃度，直接改變了 PSSA 在合成反應未開始時分子鏈的分散情形，由於 PSSA 與 PEDOT 之間是利用正負電間的作用力而互相吸引，因此在合成時調整反應物種進料濃度對 PEDOT 在 PSSA 中的分布情形影響程度較大，此時並沒有 PEDOT 的作用力干擾 PSSA 濃度改變時分子鏈的運動。因此，反應環境中 PEDOT-PSSA 導電度較差，且在銀晶核形成後 PEDOT 部分的還原單位失去電子轉為氧化單位，導電通路傳導電子的能力逐漸下降，使得銀金屬較難成長至更大尺寸，因此產生的銀金屬大多數皆為尺寸在 6-10nm 且密度更高的奈米顆粒而難以持續成長，僅有少數區域形成尺寸數十 nm 的銀而其附近由於 PEDOT 還原單位的消耗，銀顆粒密度較低，如圖 4-7(c)及圖 4-8(c)所示。由此我們可再次確認 PEDOT 是以短鏈段均勻分布在 PSSA 分子鏈中，尺寸約在 6-10nm。

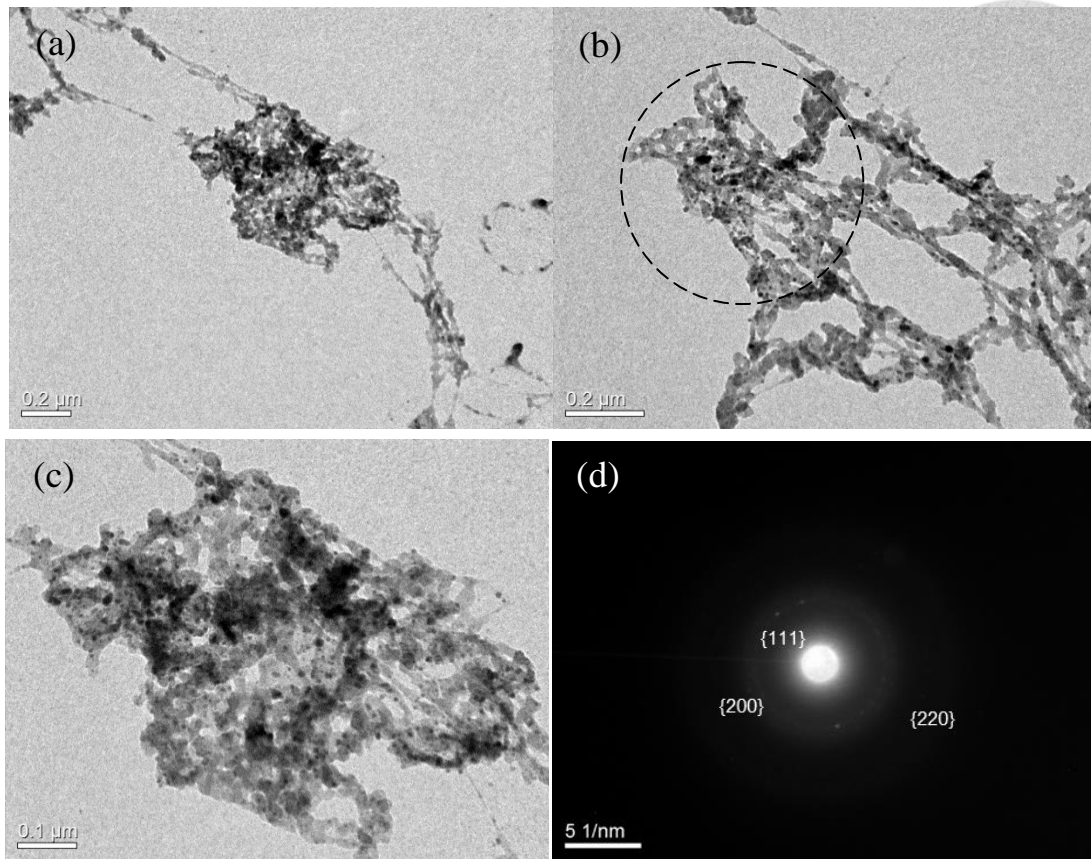


圖 4-6 稀釋 4 倍合成的 PEDOT/PSSA 與 AgNO₃ 反應 1 分鐘的 TEM 圖

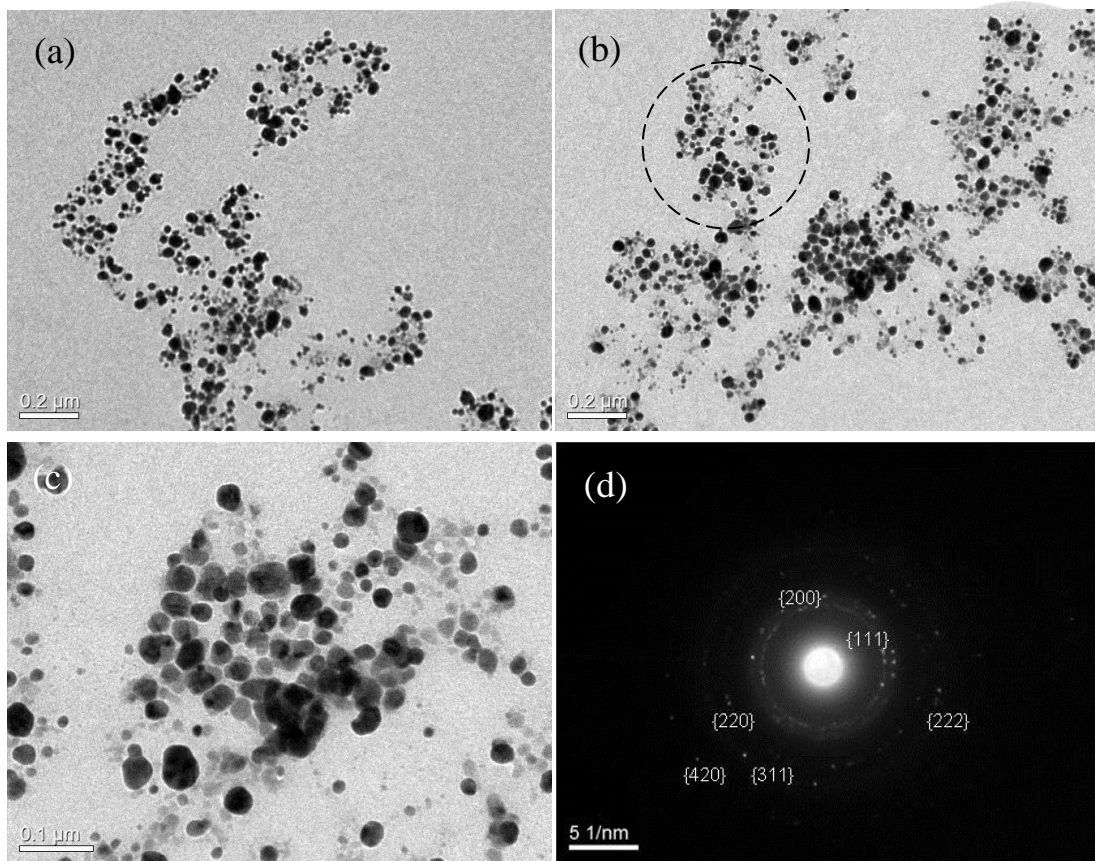


圖 4-7 稀釋 4 倍合成的 PEDOT/PSSA 與 AgNO_3 反應 10 分鐘的 TEM 圖

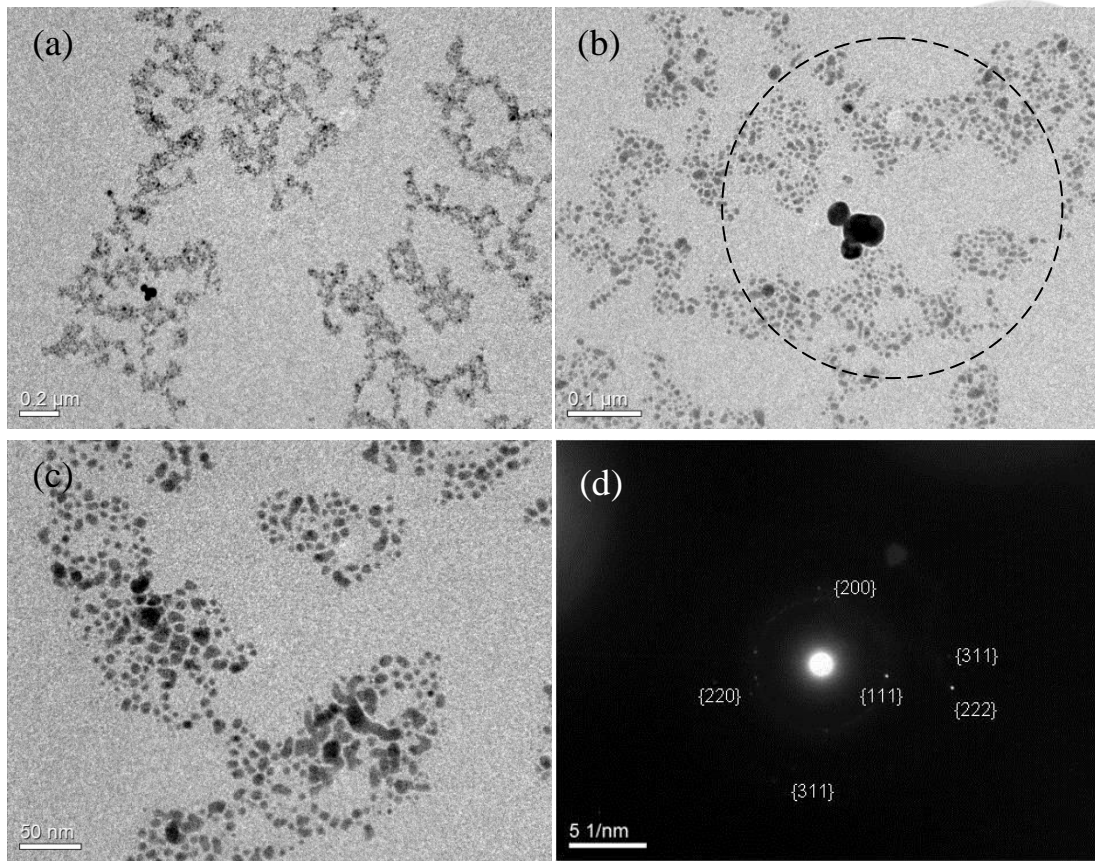


圖 4-8 稀釋 4 倍合成的 PEDOT/PSSA 與 AgNO_3 反應 1 小時的 TEM 圖

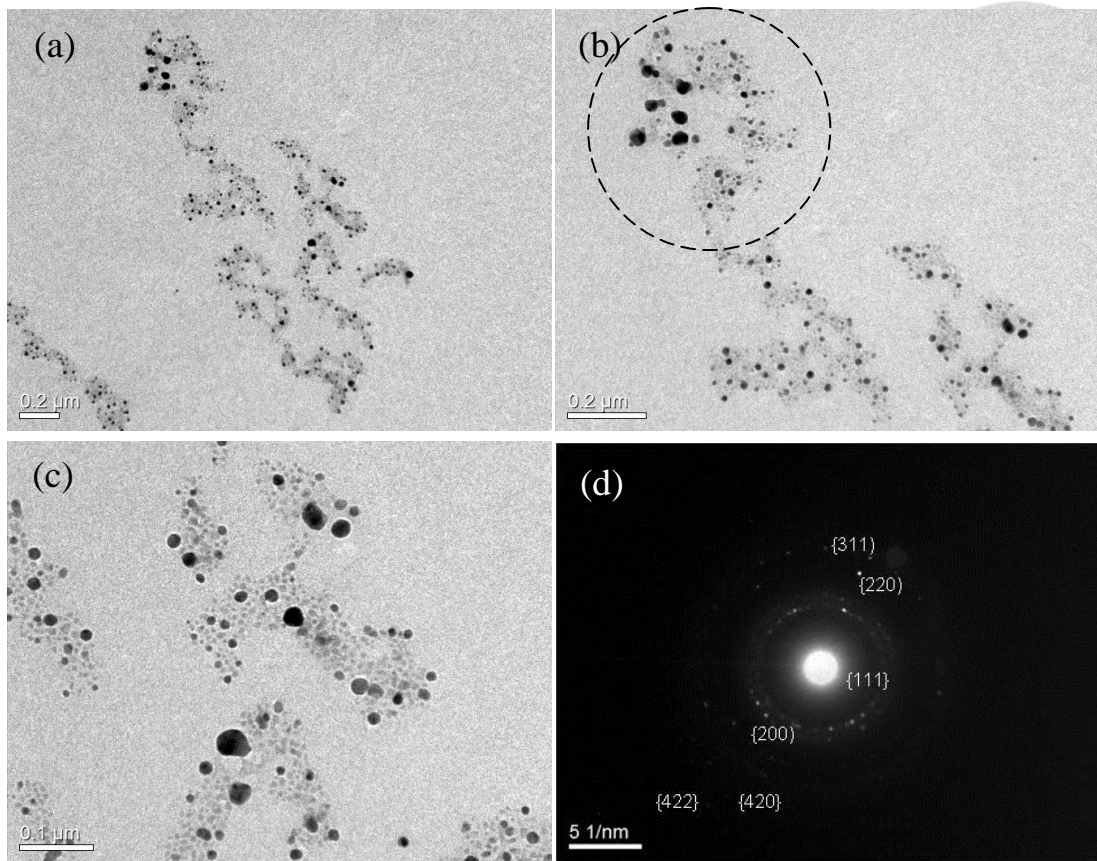


圖 4-9 稀釋 4 倍合成的 PEDOT/PSSA 與 AgNO_3 反應 4 小時的 TEM 圖

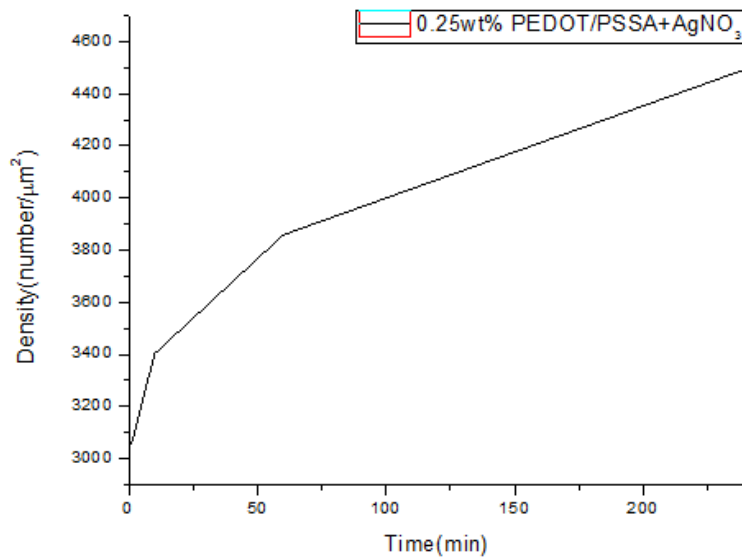


圖 4-10 銀顆粒隨反應時間的密度統計圖

4-2-3 PEDOT/PSSA 與銀離子的還原反應



前面我們將 PEDOT-PSSA 的濃度調控為較稀薄，希望藉此將 PEDOT-PSSA 的導電度降低使得銀在反應過程中較難成長，而達到確認 PEDOT 分布情形與尺寸的目的。接著為了釐清在 PEDOT-PSSA 膠體溶液與銀離子的還原反應中過硫酸銨扮演的角色，我們將兩組還原反應中的 PEDOT 濃度控制為相同的情況下進行反應，在此首先討論未加入過硫酸銨時的結果。

實驗流程先在以下的反應物濃度合成比例為 [EDOT] : [PSSA] = 1 : 2.5 之 PEDOT-PSSA : [EDOT] = $2.515 \times 10^{-3} \text{M}$ 、[PSSA] = $6.231 \times 10^{-2} \text{M}$ 、[APS] = $3.283 \times 10^{-2} \text{M}$ 及 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 1.342 \times 10^{-4} \text{M}$ 。反應 24 小時後再利用透析濾除剩餘的單體等物種，並測定透析後固含量為 PEDOT = 0.116% (w/w)，EDOT 聚合之轉化率約為 64%，再將 PEDOT 濃度調整為 0.0293% (w/w) 與 0.05M 的硝酸銀水溶液反應 4 小時。

反應 4 小時後，TEM 觀察到形態主要分為三種：首先為單個尺寸約 600nm 的銀金屬團聚沉積在數 μm 的高分子區域上，並在其他區域上均勻分布許多 6-10 nm 及 10-20nm 的銀顆粒，如圖 4-11 所示；圖 4-12 則在高分子區域上還原出許多尺寸從 6-10nm 至 30-40nm 的銀顆粒以及約 100nm 的不規則銀團聚；另外，亦有部分 PEDOT-PSSA 上皆為許多奈米顆粒分布的形態，未產生尺寸有明顯差異的銀金屬，見圖 4-13 的 TEM 影像。由於反應中唯一的還原劑來源為 PEDOT，銀金屬成長需藉由 PEDOT 形成的導電通路持續提供電子傳導，因此影響銀金屬尺寸的因素為成核及成長的比例，此決定於 PEDOT-PSSA 的導電度。前面我們也觀察過在 PEDOT 固含量為 0.0012% (w/w) 時還原出的銀金屬形態大部分皆為均勻分布的奈米銀顆粒，在 PEDOT 含量減少之下，電子在 PEDOT 鏈段間較難互相傳遞，限制了銀金屬的成長，因此生成了大量的奈米銀顆粒。而還原出的銀

金屬形態分成三種表示反應中銀有三種不同的成長環境，由於還原時經過稀釋及攪拌可能使得 PEDOT-PSSA 分子鏈在水中分布情形未達到均一，造成銀並非處在均勻的反應環境，難以澄清銀金屬在 PEDOT-PSSA 膠體溶液中的成長機制，因此我們將 PEDOT-PSSA 直接與硝酸銀水溶液反應，以去除稀釋及攪拌等實驗方式對銀金屬還原的影響。

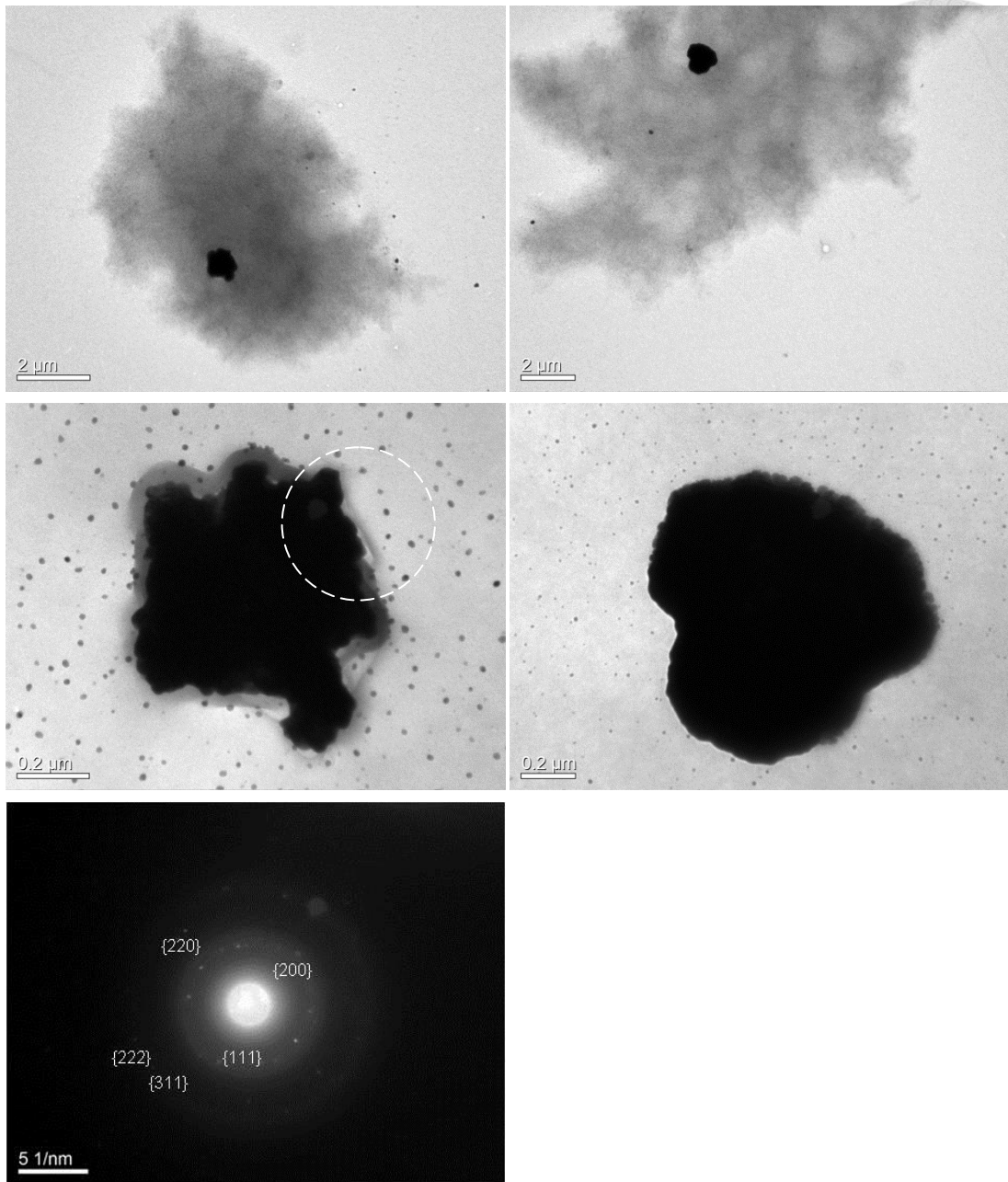


圖 4-11 還原時稀釋 4 倍與硝酸銀反應 4 小時後的 TEM 影像

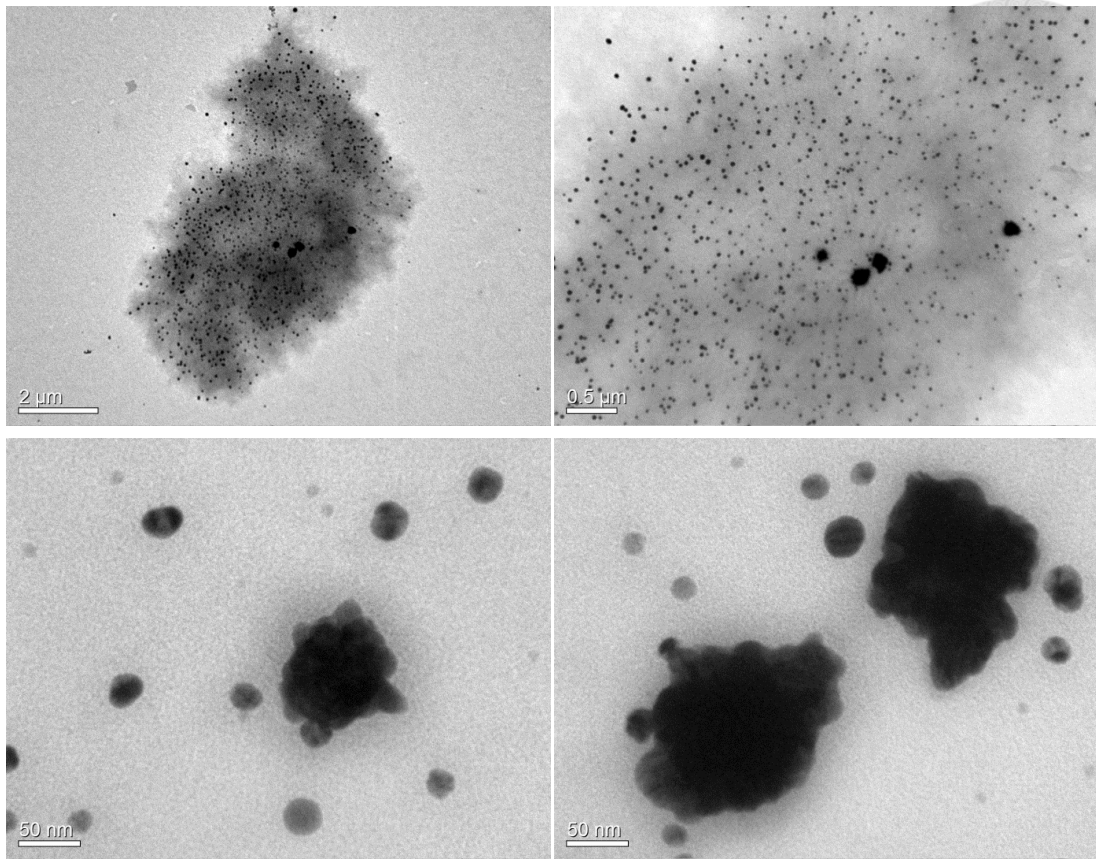


圖 4-12 還原時稀釋 4 倍與硝酸銀反應 4 小時後的 TEM 影像

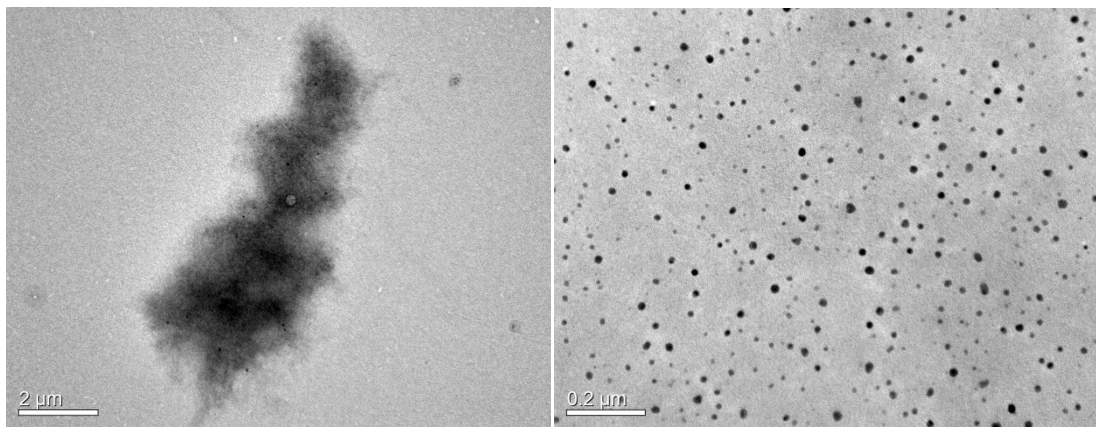


圖 4-13 還原時稀釋 4 倍與硝酸銀反應 4 小時後的 TEM 影像

4-2-4 透析後的 PEDOT-PSSA 直接與銀離子的還原反應



前面我們在確認 PEDOT 是以尺寸在 6-10nm 的短鏈段均勻分布在 PSSA 分子鏈上之後，為了比較加入過硫酸銨前後銀金屬在 PEDOT-PSSA 膠體溶液中的還原情形，我們固定兩個反應中的 PEDOT 濃度以利於比較實驗結果，卻導入稀釋造成 PEDOT-PSSA 形態不均的變因。因此，為了更進一步確認銀金屬在 PEDOT-PSSA 中的成長機制，我們直接將透析後的 PEDOT-PSSA 與硝酸銀進行還原反應。

實驗流程先在以下的反應物濃度合成比例為[EDOT]：[PSSA]=1：2.5 之 PEDOT-PSSA：[EDOT]= $2.515 \times 10^{-3} \text{M}$ 、[PSSA]= $6.231 \times 10^{-2} \text{M}$ 、[APS]= $3.283 \times 10^{-2} \text{M}$ 及 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]=1.342 \times 10^{-4} \text{M}$ 。反應 24 小時後再利用透析濾除剩餘的單體等物種，並測定透析後固含量為 PEDOT=0.116%(w/w)，EDOT 聚合之轉化率約為 64%，再將透析後的 PEDOT-PSSA 直接與 0.05M 的硝酸銀水溶液反應 4 小時。

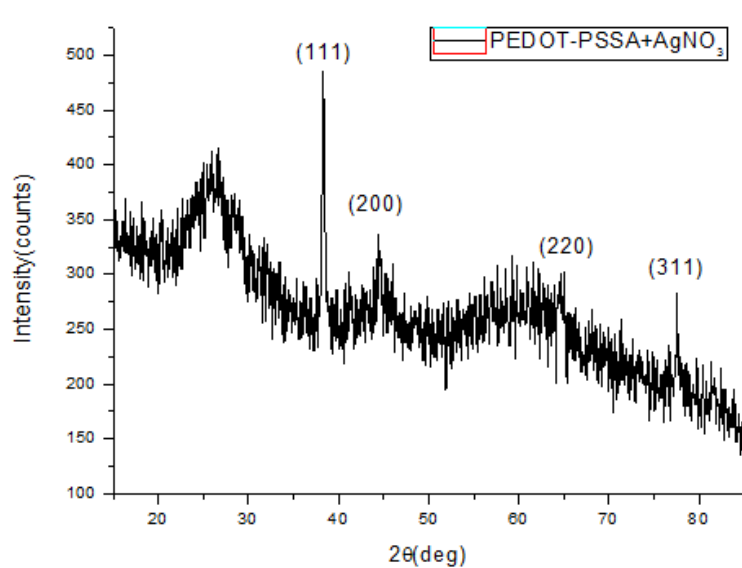
首先我們先將反應 4 小時後的產物進行 XRD 鑑定，如圖 4-14 所示，與 JCPDS 資料庫比對後確認其中的繞射峰皆為銀金屬的貢獻[51]，而在 $2\theta=15^\circ$ 至 35° 之間為 PEDOT-PSSA 非晶質(amorphous)散射峰。接著我們利用 TEM 觀察銀金屬形態，觀察到尺寸在數十 μm 對比較淺的區域中約有 1-2 個平均尺寸約 650nm 對比較深的區域覆蓋在上面，且在此對比較深以外的區域分布著許多對比較深的 10-20nm 之顆粒，利用繞射鑑定確認這些皆為銀顆粒，如圖 4-15(d)所示。而圈選尺寸較大且對比較深的區域在繞射圖譜上僅有直射電子束穿透的結果，若這些區域本身具有晶體結構，表示其具有一定的厚度，為了確認這些區域是否為銀金屬覆蓋在底部的 PEDOT-PSSA 上以及更進一步了解銀金屬的成長機制，我們進行了隨時間取樣的 TEM 鑑定。

反應 5 秒時即可在聚合物基板上觀察到約 50nm 對比較深的區域，其形態是由尺寸約 20nm 的顆粒堆積組成，這些區域在反應初期由於尺寸太小而難以藉由繞射鑑定是否為銀金屬結構。反應 10 秒時這些對比較深的區域尺寸約為 190nm，且由繞射結果鑑定為具多晶結構的銀金屬，如圖 4-17(d)，我們推論反應 5 秒時看到顆粒堆積且對比較深的區域應是銀金屬。由於在 PEDOT 濃度較高之下導電度較高，因此可在反應短時間內將電子傳遞至銀晶核使其快速成長。反應 30 秒時持續成長的銀團聚尺寸約為 300 nm，如圖 4-18 所示，而隨著反應時間增加銀金屬的尺寸逐漸增加且金屬晶體之位向性經由繞射確認也漸轉為一致，如圖 4-19 及 4-20 所示。由於 PEDOT 是以短鏈段分散在三維的 PSSA 分子鏈上，相較於聚苯胺奈米纖維可做為提供銀金屬成長的二維模板，成長出的銀金屬形態受到聚苯胺的影響較接近二維結構；且 PEDOT 還原電位較聚苯胺低，還原速率較快，因此還原出的銀金屬形態呈現厚度較厚的三維結構。銀金屬到反應 4 小時為止的平均尺寸經 TEM 觀察統計如圖 4-21，圖中曲線的斜率即代表銀金屬尺寸的增加速率，我們觀察到斜率明顯的隨時間增加而減小，由於在此反應中還原的電子來源皆為 PEDOT，表示隨著反應進行時 PEDOT 還原單位數量逐漸減少。另外，和 PEDOT 濃度較稀薄時還原的結果相比，銀金屬的尺寸及成長速度皆明顯增加，表示銀金屬的成長受到 PEDOT-PSSA 導電度的影響甚鉅。在這些持續成長的區域之外，底部的高分子範圍內分布著密麻的銀顆粒，這些銀顆粒的密度亦隨反應進行逐漸增加但尺寸則沒有隨時間有明顯的變化，圖 4-22 及 4-23 分別顯示銀顆粒密度及尺寸變化的統計結果。而在反應初期時需要距離這些銀金屬較遠處才有銀顆粒形成，此距離亦隨反應時間增加而縮短，如圖 4-24 橫軸截距的趨勢所示，加上不同時間下曲線斜率漸增表示銀顆粒密度在較短距離內即可達到穩定。此外亦可觀察到反應初期時僅在部分的 PEDOT-PSSA 區域上有銀金屬生成，表示銀的生成並非到處同時，而是先後形成的，因此不論是持續成長的銀金屬尺寸及銀顆粒密度在各個 PEDOT-PSSA 上皆有差異。由於銀金屬成長需依賴 PEDOT 與

銀金屬間的電子傳遞，但隨著反應時間增加 PEDOT 電子逐漸消耗，原本成長區域的導電度下降而使得其他尚未消耗電子的區域能陸續成核成長，還原單位的消耗也導致銀金屬成長速率以及銀顆粒密度增加速率皆逐漸趨緩。



由以上隨時間動態取樣的結果，我們嘗試歸納出銀離子在 PEDOT-PSSA 懸浮液中還原成長的機制，如圖 4-25 所示：反應一開始，銀離子在 PEDOT 上還原形成晶核，隨後這些銀晶核開始成長，由於先產生銀晶核的位置更有利於還原反應進行，且還原所需的電子可透過 PEDOT-PSSA 的導電通路傳遞至銀的表面，讓銀離子較容易在已形成的銀金屬邊緣還原及堆積，因此尺寸上明顯較其他位置的銀顆粒大許多。在這些持續成長的銀金屬區域之外，隨著反應進行也形成了許多的銀顆粒，並且這些顆粒和成長的銀金屬之間的距離隨時間增加而減少。當銀金屬周圍的 PEDOT 鏈段陸續透過導電通路將電子供其成長，還原單位減少，加上額外形成晶核必須克服能量障礙，因此在距離較遠處才可看到銀顆粒的生成。但由於 PEDOT-PSSA 膠體溶液為許多 PEDOT 短鏈段分散在 PSSA 分子鏈中，電子傳遞需透過電子在 PEDOT 鏈段間跳躍(electron hopping)，在 PEDOT-PSSA 膠體溶液中此過程受到水相的阻礙，其導電度不如聚苯胺膠體溶液透過聚苯胺分子鏈內的電子傳導能力，較差的導電通路抑制了銀金屬的成長，當銀離子來到尚未消耗電子的 PEDOT 附近時即可直接還原成核。因此相較於實驗室先前利用聚苯胺膠體溶液做為銀離子之還原劑的研究結果[52][53]，PEDOT-PSSA 中銀金屬成長的尺寸較小，且還原出具有更高密度的奈米銀顆粒。



89-3722 Wavelength= 1.54056 C

Ag	2 θ	Int	h	k	l
Silver	38.120	999*	1	1	1
	44.306	452	2	0	0
	64.454	222	2	2	0
	77.411	220	3	1	1
	81.555	61	2	2	2

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 17.20
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++
 Ref: Spreadborough, J., Christian, J.W., J. Sci. Instrum., 36, 116 (1959)

Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)
 a: 4.0855(1) b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: 4 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 10.507 Dm:

Peak height intensity. PSC: cF4. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 107.67. Volume[CD]: 68.19.

©2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.4

圖 4-14 (上)PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應產物之粉末 XRD 圖譜；(下)JCPDS 資料庫銀金屬的繞射圖卡(No. 89-3722)

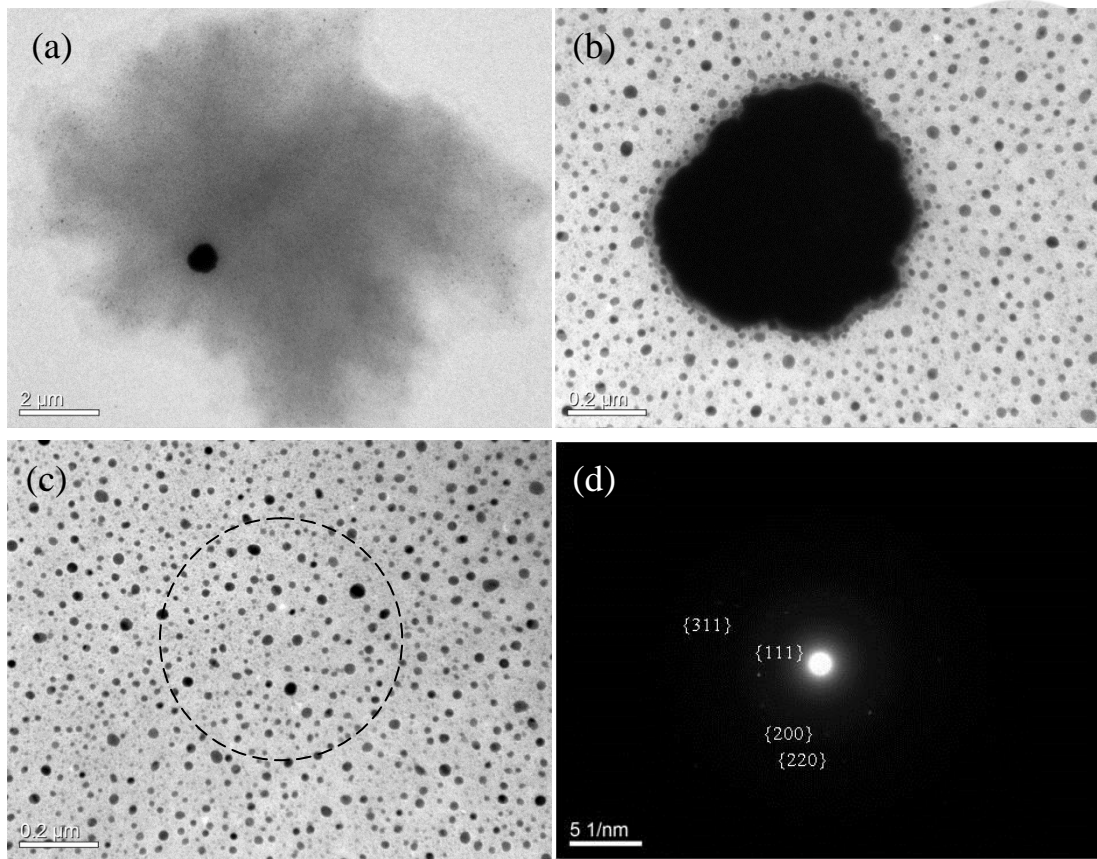


圖 4-15 原濃度 PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應 4 小時的 TEM 圖

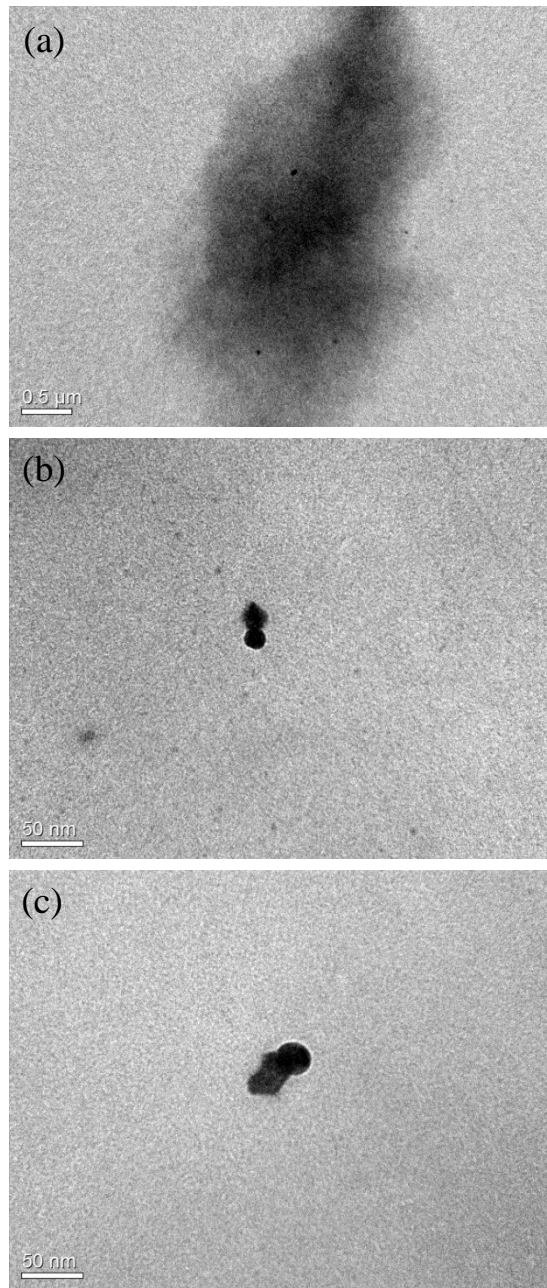


圖 4-16 原濃度 PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應 5 秒的 TEM 圖

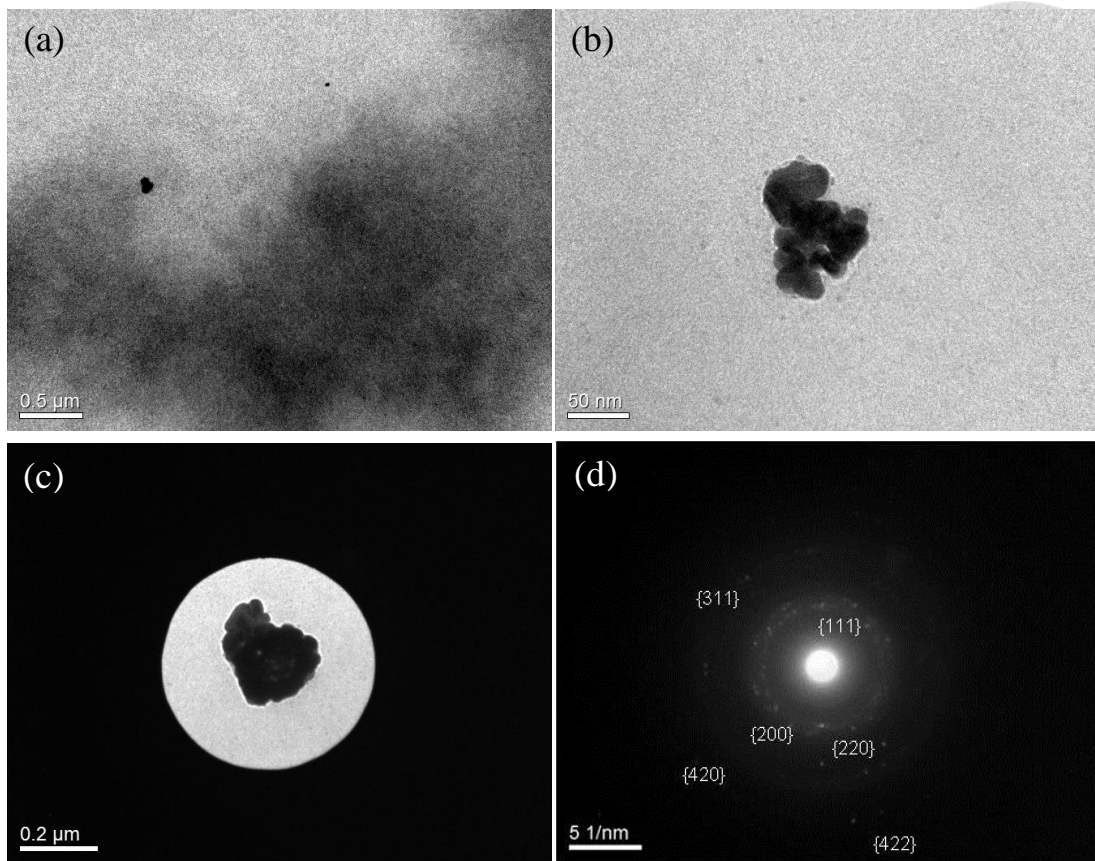


圖 4-17 原濃度 PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應 10 秒的 TEM 圖

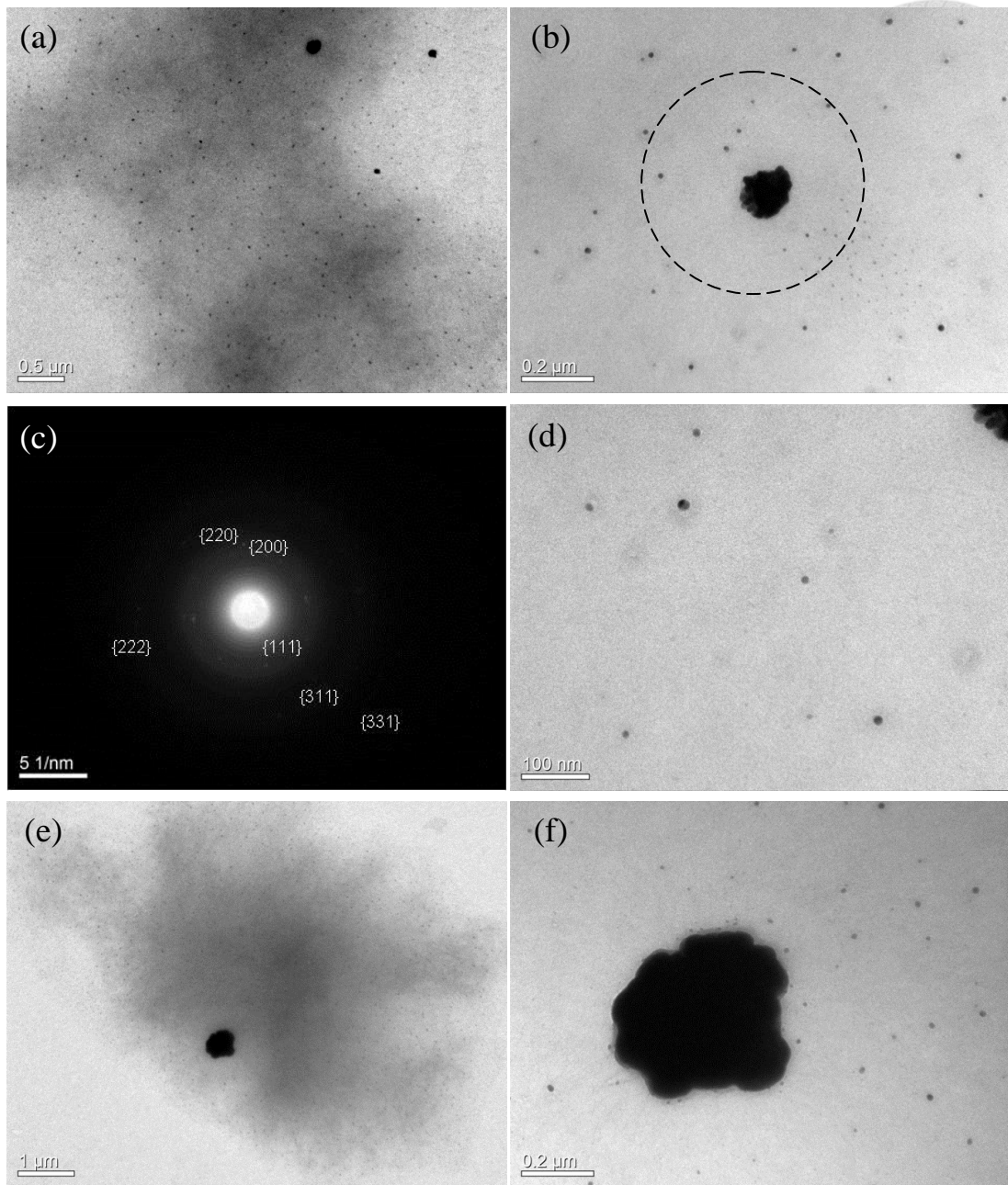


圖 4-18 原濃度 PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應 30 秒的 TEM 圖

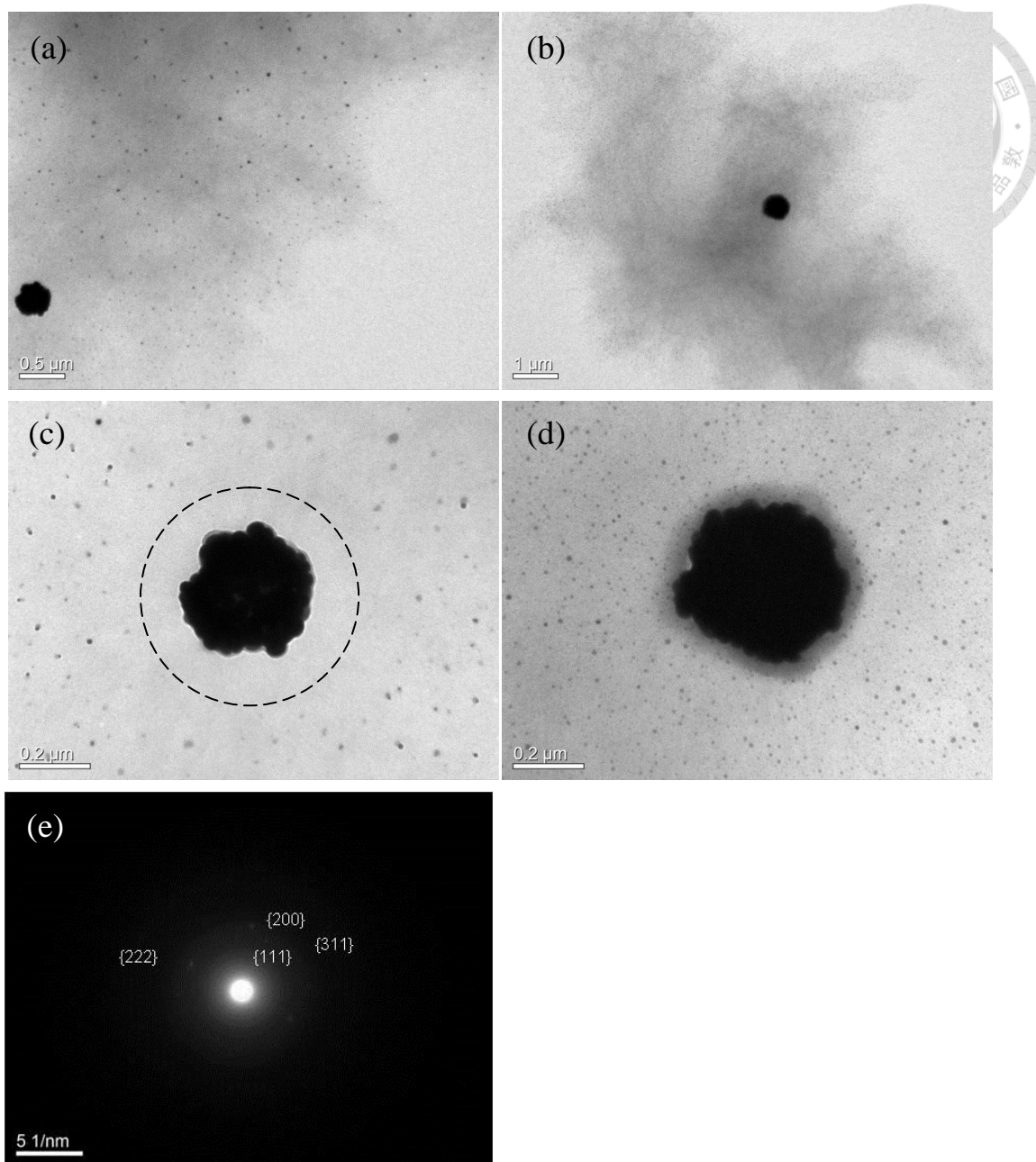


圖 4-19 原濃度 PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應 1 分鐘的 TEM 圖

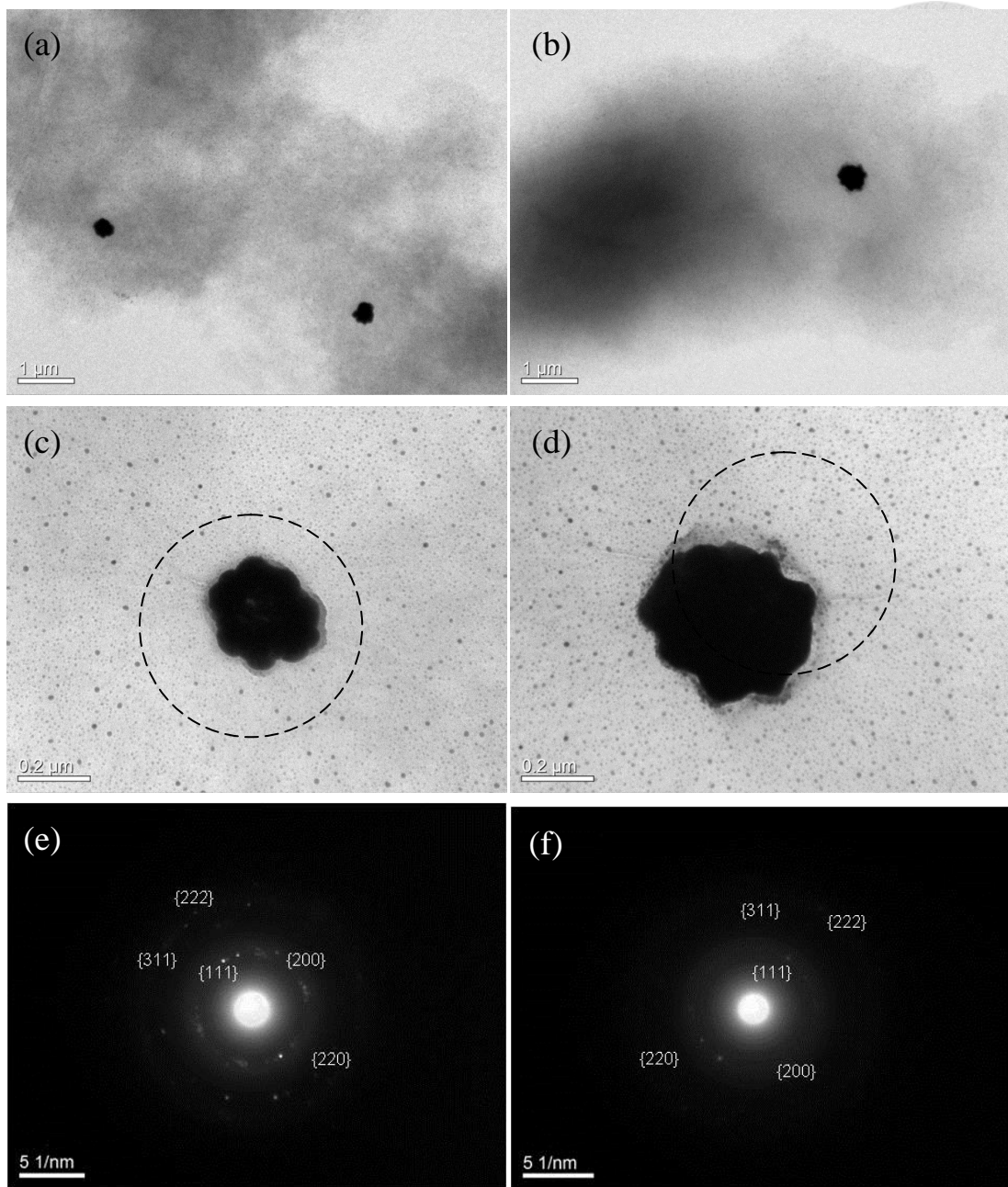


圖 4-20 原濃度 PEDOT-PSSA 與硝酸銀反應 3 分鐘的 TEM 圖

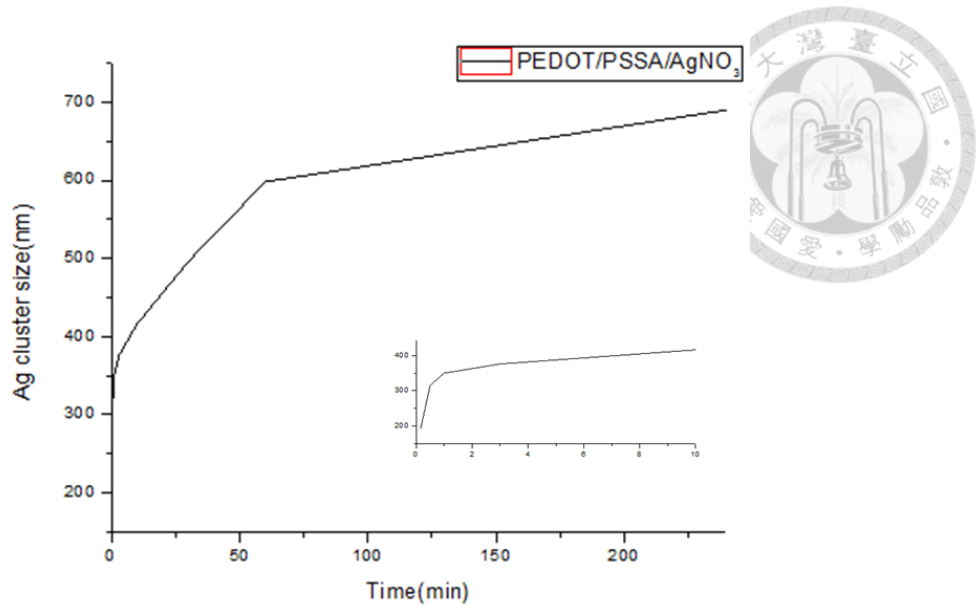


圖 4-21 銀團聚隨反應時間的尺寸統計圖

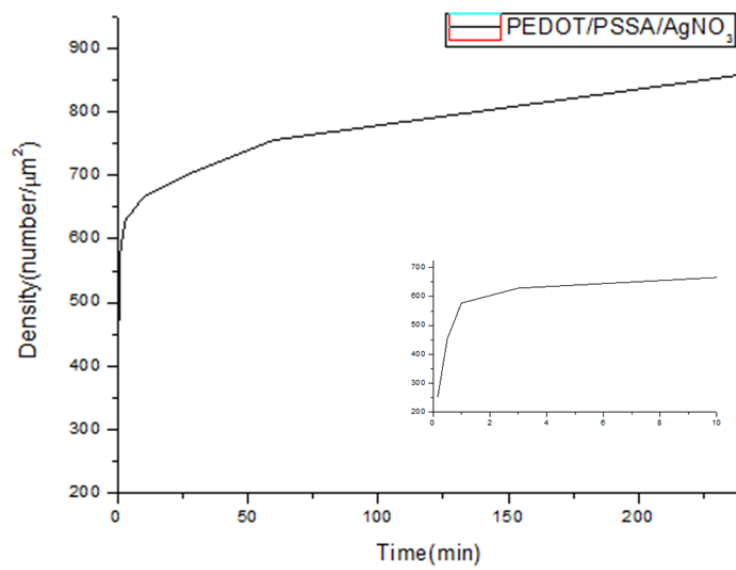


圖 4-22 銀顆粒隨反應時間的密度統計圖

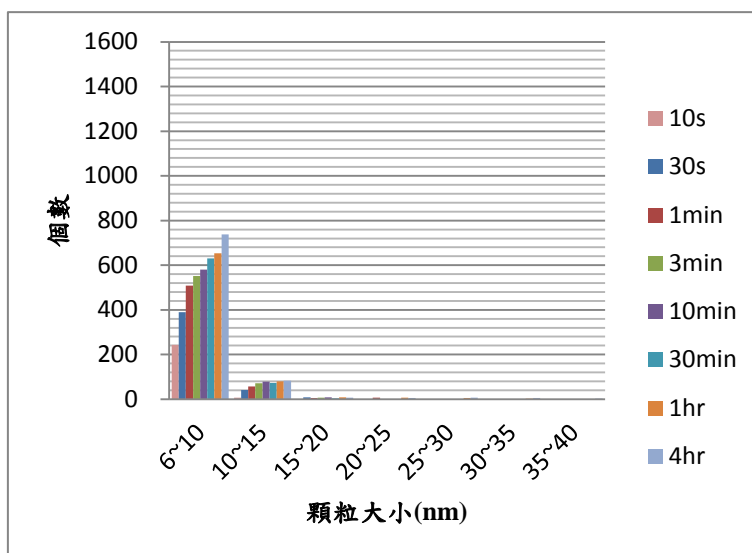


圖 4-23 銀顆粒尺寸隨反應時間的變化統計圖

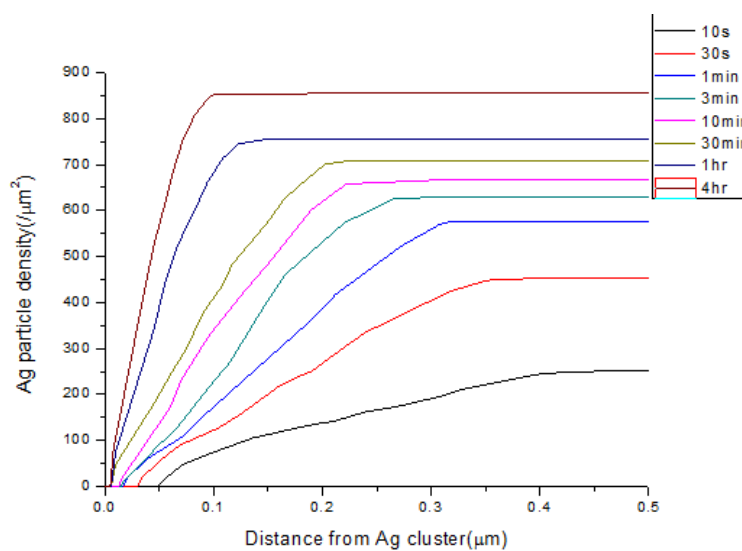
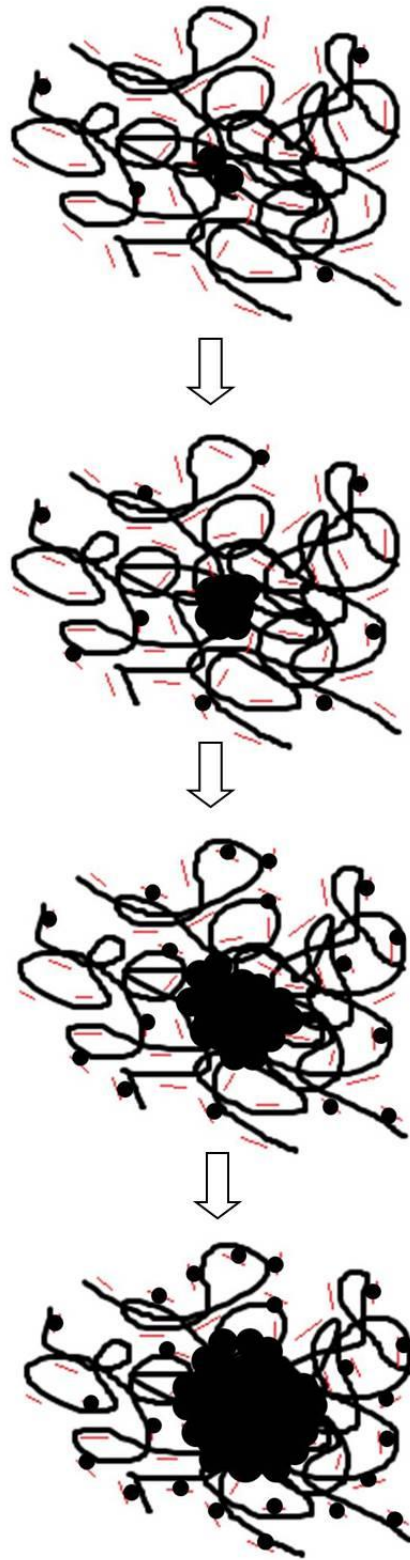


圖 4-24 銀顆粒在不同反應時間下，隨著與銀團聚距離變化的密度統計圖



 : PSSA高分子鏈 - : PEDOT短鏈段 ● : 銀金屬

圖 4-25 銀離子在 PEDOT-PSSA 中還原成長示意圖

4-3 PEDOT-PSSA 中額外加入過硫酸銨與銀離子的還原反應



根據實驗室先前研究指出在室溫且通入氮氣的環境下，過硫酸銨與硝酸銀反應後能還原出銀金屬[44]，迥異於一般將過硫酸銨視為強氧化劑的印象。為了釐清過硫酸銨與銀離子還原的反應機制，本實驗室亦曾利用高分子表面的末端基做為銀金屬的成核點，再與過硫酸銨及銀離子進行還原反應[54]，觀察銀金屬的形態變化。因此，本節主要探討過硫酸銨在 PEDOT-PSSA 與銀離子還原反應中扮演的角色以及銀金屬的成長機制。

實驗流程先在以下的反應物濃度合成比例為[EDOT]：[PSSA]=1：2.5 之 PEDOT-PSSA：[EDOT]= $2.515 \times 10^{-3} \text{M}$ 、[PSSA]= $6.231 \times 10^{-2} \text{M}$ 、[APS]= $3.283 \times 10^{-2} \text{M}$ 及 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]=1.342 \times 10^{-4} \text{M}$ 。反應 24 小時後再利用透析濾除剩餘的單體等物種，並測定透析後固含量為 PEDOT=0.116%(w/w)，EDOT 聚合之轉化率約為 64%，並在 PEDOT 濃度為 0.029%(w/w)的膠體溶液中加入 0.025M 的過硫酸銨水溶液及 0.05M 的硝酸銀水溶液反應 4 小時。

將反應 4 小時後的產物收集進行 XRD 鑑定，如圖 4-26 所示，與 JCPDS 資料庫比對後確認繞射峰皆為銀金屬之訊號，而且圖 4-27 顯示加入過硫酸銨後銀金屬的繞射峰強度相對於高分子的散射峰大幅提升，表示過硫酸銨在此反應中的確參與銀離子的還原反應。以 TEM 觀察反應 4 小時後生成的銀金屬形態，和先前未加入過硫酸銨的結果有相當大的差異，從尺寸約 700nm 的不規則狀團聚轉變為數 μm 具有分支結構的樹枝狀。圖 4-28(c)的繞射結果鑑定此樹枝狀結構為銀金屬，且呈現 $\langle 111 \rangle$ 正晶帶軸之繞射條件，表示 TEM 的直射電子束入射方向和銀晶格中的 $\langle 111 \rangle$ 方向平行，即影像中圈選處銀金屬的 $\{111\}$ 晶面為平行紙面排列[55]。且圖譜中有 $1/3\{422\}$ 禁制繞射點(forbidden diffraction spot)形成，此晶面在

面心立方(face-centered cubic, FCC)的晶格中由於結構因子(structure factor)加總值為零，繞射點強度應為零。文獻中曾在銀或金奈米薄片的繞射圖譜觀察到此繞射點的生成，並提出是由於面心立方結構的金屬在最密堆積平面{111}形成疊差(stacking fault)之缺陷(defect)，晶格中因此部分形成六方最密堆積(hexagonal closest packed, HCP)的結構[56]。而在 PEDOT-PSSA 其他區域上除了密度更高數十 nm 的銀顆粒亦有許多數十至數百 nm 結構較零碎的樹枝狀銀，銀金屬在 PEDOT-PSSA 上覆蓋率增加且分布更均勻。為了釐清加入過硫酸銨後銀金屬的成長機制，我們進行隨時間的動態取樣，以 TEM 觀察其形態變化。

圖 4-29 顯示反應 10 秒時即可在數 μm 的 PEDOT-PSSA 上觀察到由約 20nm 對比較深的顆粒形成數十 nm 的聚集，而此區域經由繞射無法得到清楚的繞射訊號，並在高分子上分布著許多 6-10nm 的顆粒。反應至 30 秒時，在 TEM 影像中觀察到高分子區域上形成更多尺寸在 6-10nm 及 10-20nm 對比較深的顆粒，並在部分區域堆積成約 100nm 的銀團聚，圖 4-30(d)得到微弱的銀金屬繞射點，表示同樣在 30 秒時相較於未加入過硫酸銨時形成的銀顆粒密度更高且有更多持續成長的銀團聚。另外，在這些成長的銀團聚附近亦可看到大量的銀顆粒生成，而 4-2-4 節的短時間取樣結果則顯示需要在距離團聚處一段距離才有銀顆粒形成，表示受到導電通路傳導電子的情況下，先形成銀晶核處具有還原上的優勢，附近的 PEDOT 鏈段將電子提供成長所需的能量遠低於額外形成銀晶核。因此，我們推測在反應初期 PEDOT 的共軛結構已受到過硫酸銨產生過氧化的破壞，文獻上及 4-1 節的 UV-Vis 光譜結果皆觀察到此現象；但我們亦觀察到銀顆粒密度在此組系統中大幅的提升，在受到過硫酸銨的破壞後 PEDOT 難以提供還原所需的電子，卻得到更大量的銀顆粒，表示系統中的電子來源主要為過硫酸銨分解出的還原物質，且根據之前的研究指出過硫酸銨還原銀金屬需克服最大的能量障礙為形成穩定的晶核[44]。在此系統中藉由 PEDOT 做為銀晶核形成的基地，使得反應

初期過硫酸銨同時扮演破壞 PEDOT 結構及幫助銀晶核生成及成長的雙重角色。圖 4-31 為 3 分鐘取樣的結果，PEDOT-PSSA 上生成數量更多的尺寸約 100nm 的銀團聚，在不規則狀的銀邊緣會長出有分支的結構，圖 4-31(c)可觀察到這些銀團聚是由數個約 20-30nm 的銀堆積組成。5 分鐘時可觀察到在尺寸數百 nm 的銀團聚邊緣開始形成由許多數十 nm 排列組成的樹枝狀結構，而這些樹枝狀結構相較於常見的樹枝狀金屬，缺乏明顯的主幹且分支對稱性較差；而從圖 4-32(d)及 4-32(f)的繞射圖譜顯示銀團聚逐漸由多晶結構轉為晶體位向性較一致的單晶結構。反應 10 分鐘時銀金屬的分支結構更加明顯，圖 4-33(c)可看到這些結構是由數十 nm 的銀接觸堆積形成的，由於這些銀金屬厚度較薄，在其底下可看到分散著許多銀顆粒，此暗示過硫酸銨在聚合物基板內部使銀離子還原成長較偏向二維成長，且透過銀互相接觸後經由結構重整，逐漸使銀金屬形成尺寸更大且晶向更一致的結構。而銀金屬的長寬比(aspect ratio)逐漸下降，顯示出銀金屬成長的異向性，這亦可從銀金屬的繞射圖譜由無單一晶帶軸的多晶結構(如圖 4-30(d)、4-31(d)及 4-32(f)等)轉為具有 $\langle 111 \rangle$ 正晶帶軸的結構(如圖 4-28(d)及 4-29(d)等)之結果確認銀具有異向性成長的傾向。圖 4-34 及 4-35 分別為反應 30 分鐘及 2 小時的 TEM 影像，隨著反應時間增加樹枝狀銀金屬的成長不再明顯集中於某一區域，如圖 4-34(a)及 4-35(a)所示。而未加入過硫酸銨時僅能看到某一區域的銀金屬透過 PEDOT 的導電通路持續成長，加入過硫酸銨後由於在反應一開始即已切斷此通路，我們也在反應初期觀察到銀團聚的附近有大量的銀顆粒形成，並無如圖 4-24 的銀顆粒分布趨勢。表示後續銀金屬的成長不再是由 PEDOT 供應電子而是來自過硫酸銨，由於過硫酸銨提供銀成長的方式應是水相中的還原物質及銀離子同時來到 PEDOT-PSSA 上已形成的銀金屬邊緣繼續還原抑或是額外在 PEDOT 上形成銀晶核，因此銀金屬可在 PEDOT-PSSA 各區域上有更均勻的成長環境。銀顆粒密度統計結果如圖 4-36 所示，可觀察到在過硫酸銨做為還原劑的系統中相較於 PEDOT 還原時產生更大量的奈米銀顆粒；圖 4-37 的銀顆粒尺寸統計說明

了過硫酸銨可讓原本無導電通路的銀顆粒持續成長，因此圖 4-38 及 4-39 也顯示銀金屬在高分子上的覆蓋面積比例較未加入過硫酸銨時高許多。



由以上在不同時間的動態取樣結果，我們整理出在 PEDOT-PSSA 中額外加入過硫酸銨後銀金屬的成長機制，以圖 4-40 表示：反應一開始過硫酸銨在銀離子加入後開始分解出大量的磺酸根自由基($\text{SO}_4^- \cdot$)，首先進行破壞 PEDOT 之導電通路並同時提供電子使銀離子在 PEDOT-PSSA 上成核以及成長，而生成密度更高的銀顆粒及數目較多的銀團聚，且銀團聚附近在反應初期即有大量的銀顆粒。接著過硫酸銨持續提供電子使已形成銀金屬處成長至更大尺寸且逐漸形成具有分支的樹枝狀形態，或是讓原本沒有持續成長的銀顆粒獲得電子而成長，加上由於 PEDOT-PSSA 提供銀金屬成核的基板，過硫酸銨持續形成新的銀晶核。隨著反應時間增加，成長的銀金屬之晶向逐漸透過內部重整而趨近一致，且銀金屬成長的晶面也由無特定的方向轉為 $\{111\}$ ，表示銀金屬調整至最密堆積平面以降低整體能量。銀金屬到反應最後逐漸覆蓋整個高分子區域，當其成長超出 PEDOT-PSSA 的區域時，由於沒有高分子做為銀金屬的成核點，因此必須由在水相中的銀離子及過硫酸銨形成的還原物質同時擴散至樹枝狀銀金屬的邊緣時才能繼續還原成長，成長出的樹枝狀銀金屬不受到高分子基板的限制，主幹較明顯且分支較對稱。

和加入低濃度(0.001M)過硫酸銨的結果相比，如圖 4-41 所示，我們發現在加入較高濃度的過硫酸銨時，在同樣反應 4 小時後所還原出的銀金屬尺寸更大，意謂著過硫酸銨加入的多寡影響了銀金屬的還原速率。在較高濃度的過硫酸銨之下，即較快的還原速率下，為較偏離熱力學穩定狀態，是有利於樹枝狀銀金屬的成長環境[26][57]，過硫酸銨加入的多寡決定了其分解出還原物質的濃度高低。我們在前一節觀察過 PEDOT 還原銀離子的結果，在 PEDOT 和銀離子的還原電

位差之下，即使 PEDOT-PSSA 提供電子傳導所需的導電度，產生的過電位 (overpotential) 不足以產生足夠的還原速率而創造出適合樹枝狀銀金屬的還原環境，因此過硫酸銨分解出的還原物質具有較快的還原速率，是此系統銀金屬以樹枝狀形態成長的決定因素。



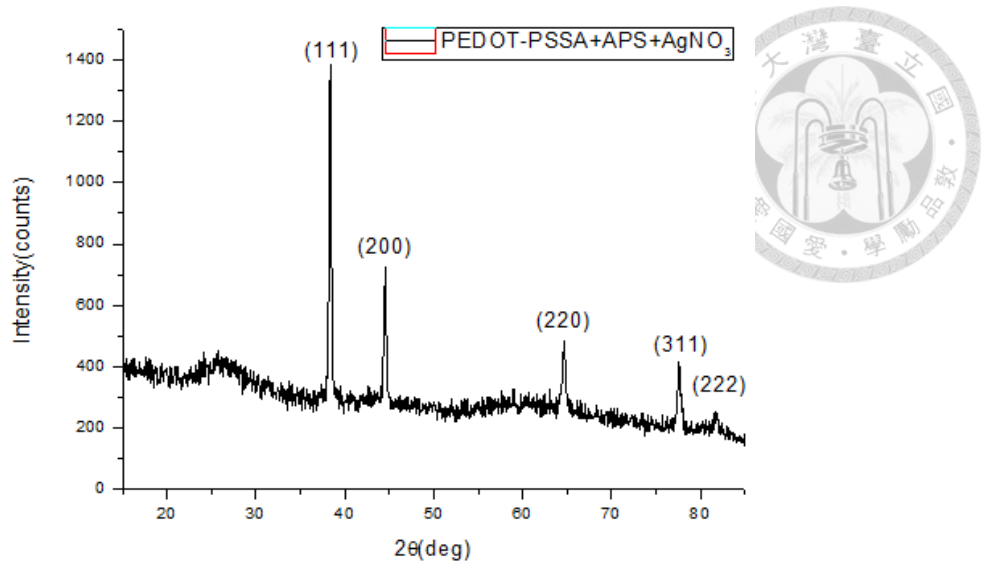


圖 4-26 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨與硝酸銀還原反應之粉末 XRD 圖譜

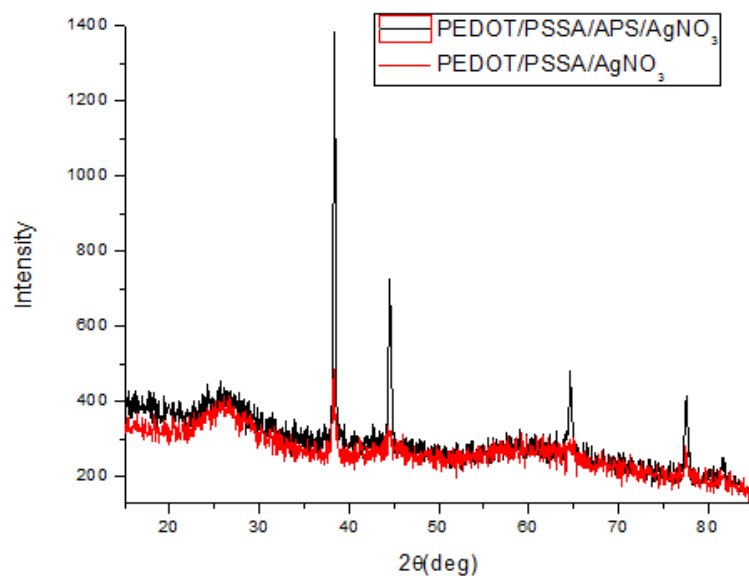


圖 4-27 PEDOT-PSSA 加入過硫酸銨前後與硝酸銀還原反應 XRD 圖譜比較

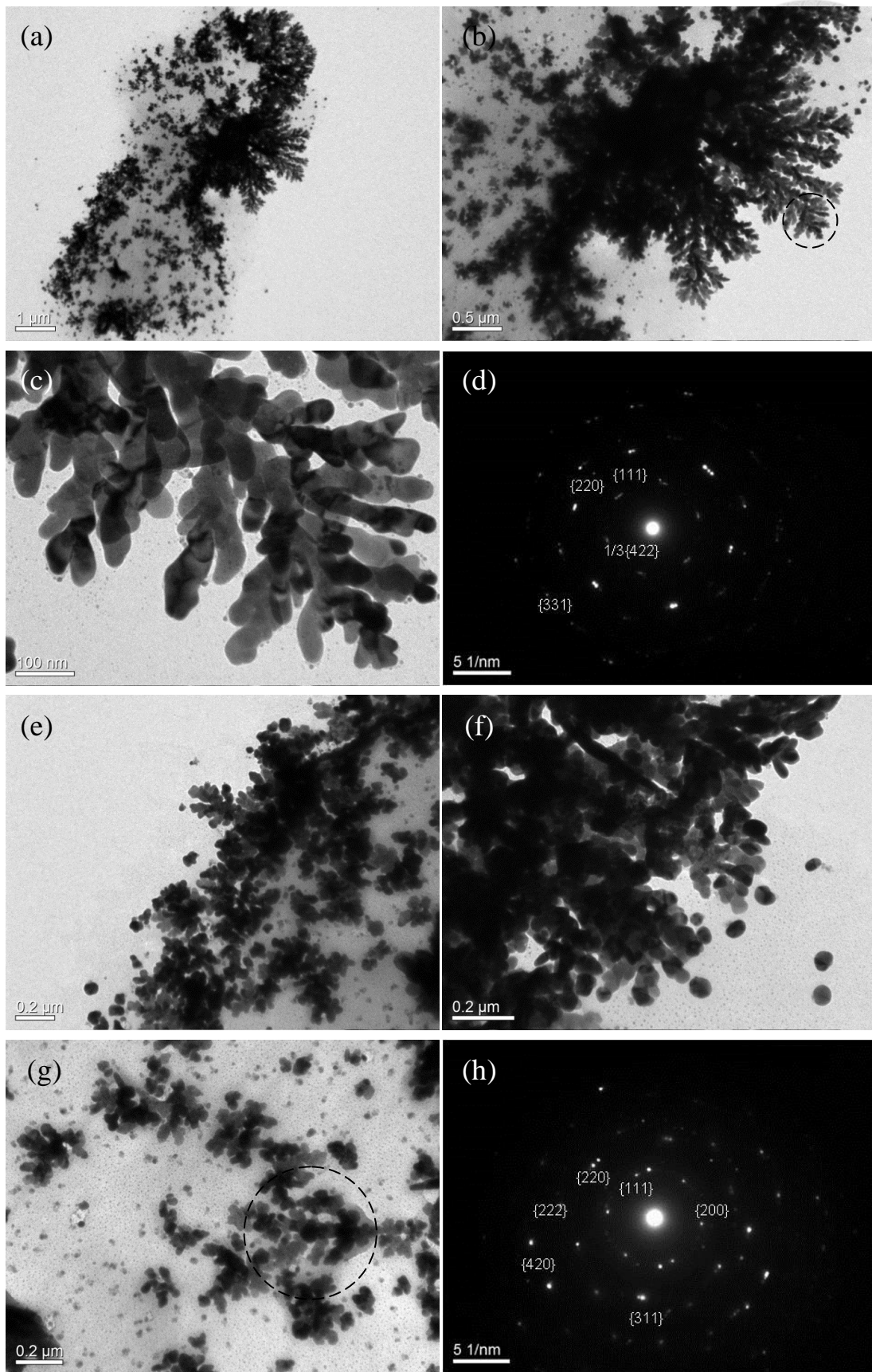


圖 4-28 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 4 小時的 TEM 圖

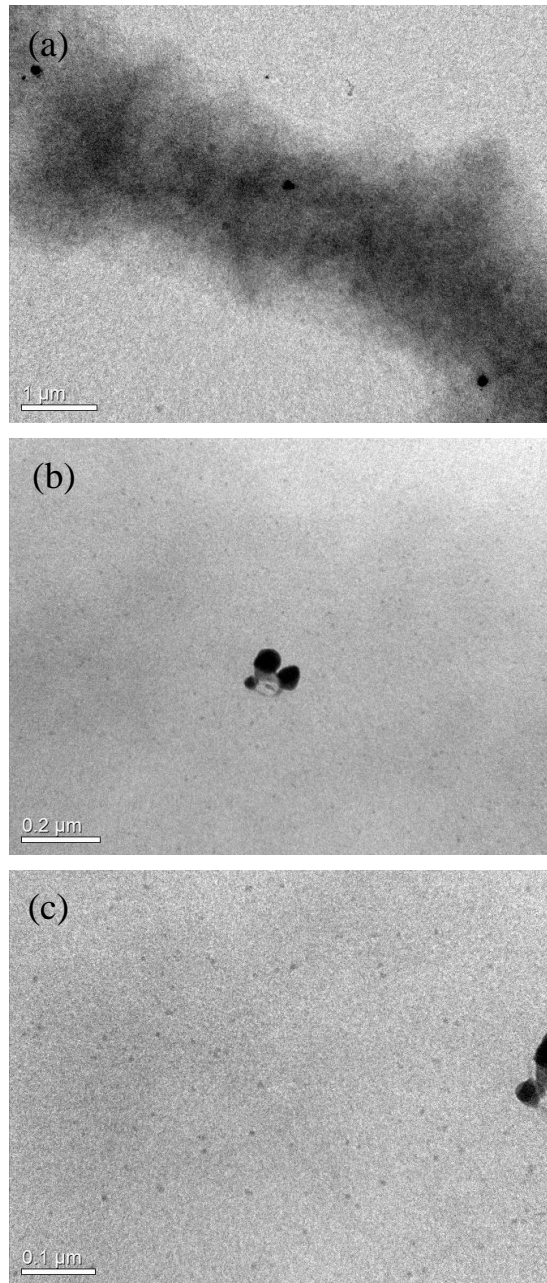


圖 4-29 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 10 秒的 TEM 圖

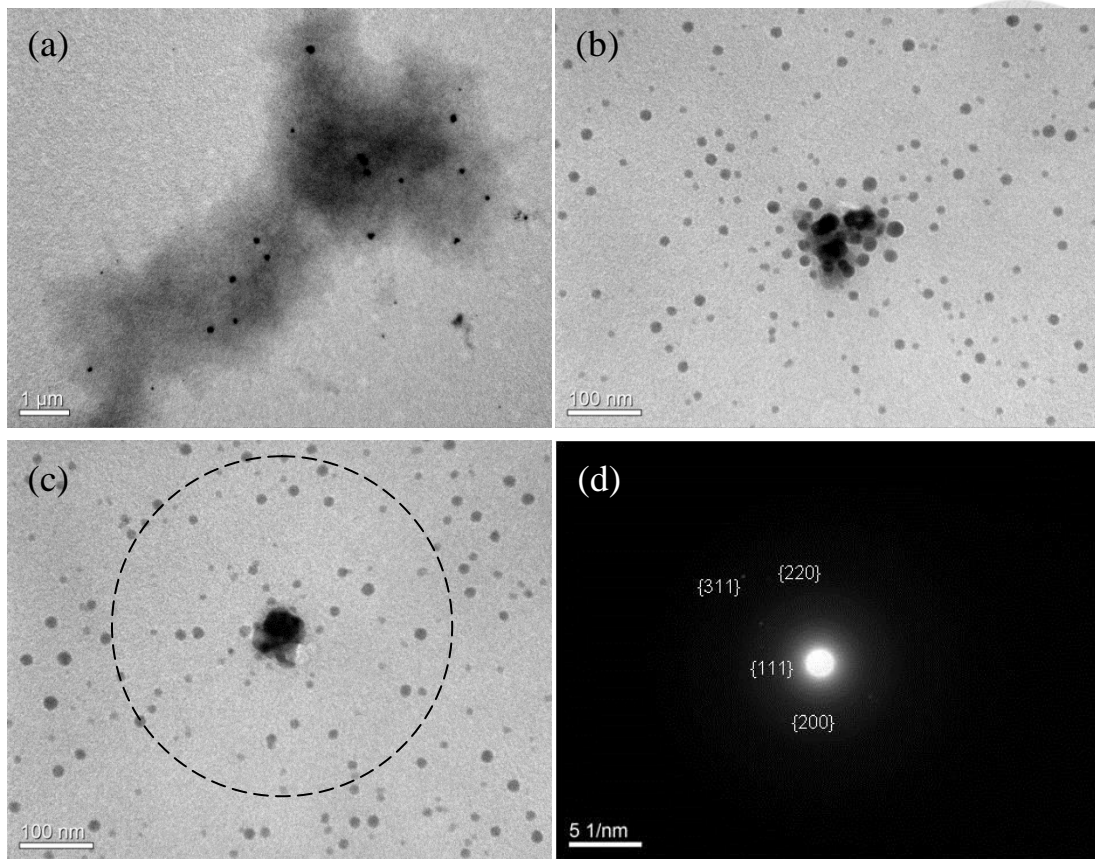


圖 4-30 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 30 秒的 TEM 圖

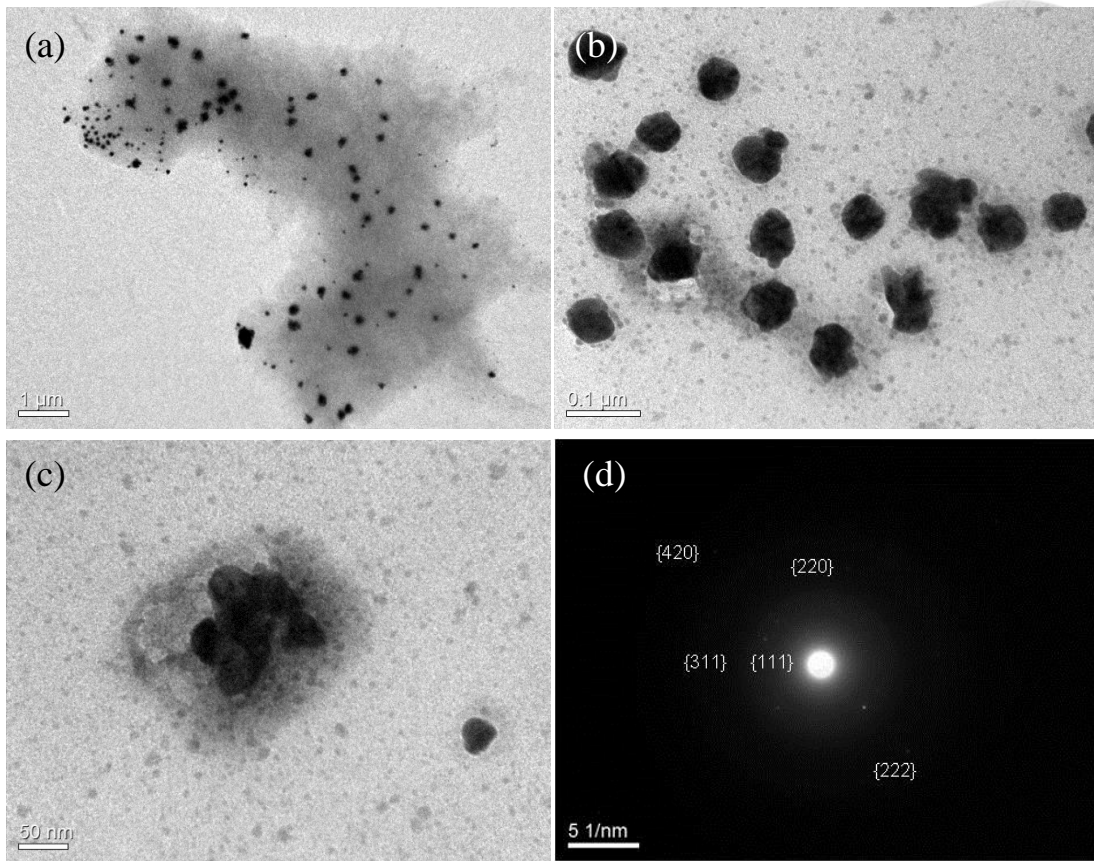


圖 4-31 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 3 分鐘的 TEM 圖

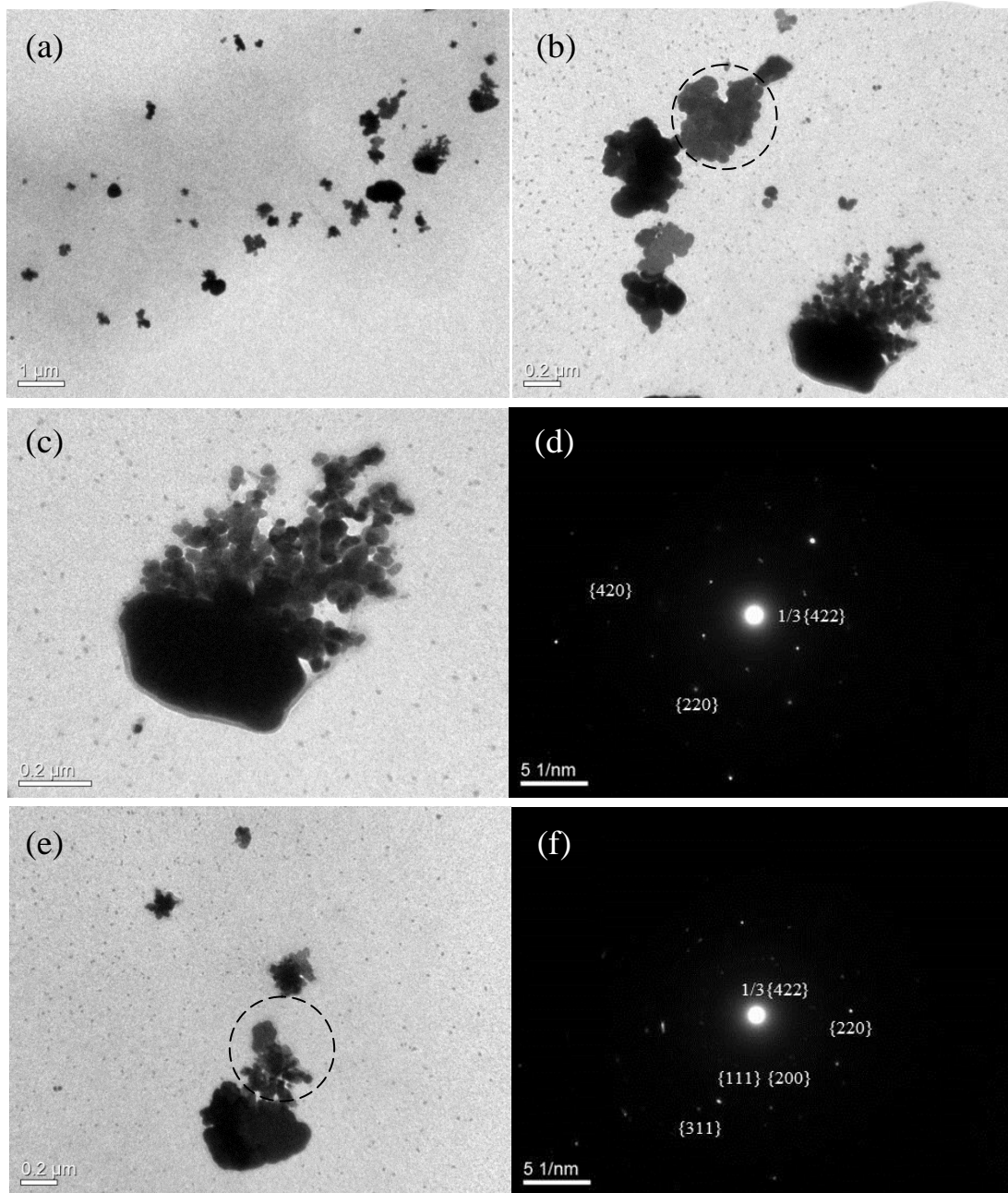


圖 4-32 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 5 分鐘的 TEM 圖

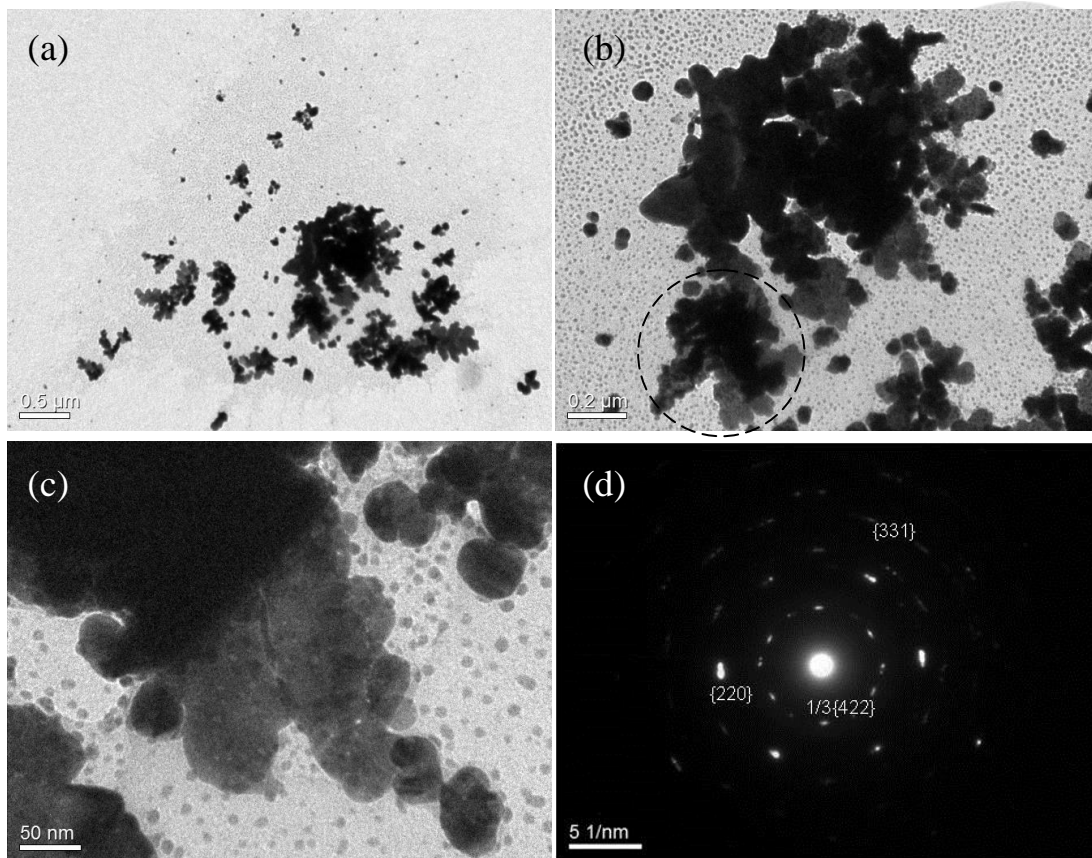


圖 4-33 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 10 分鐘的 TEM 圖

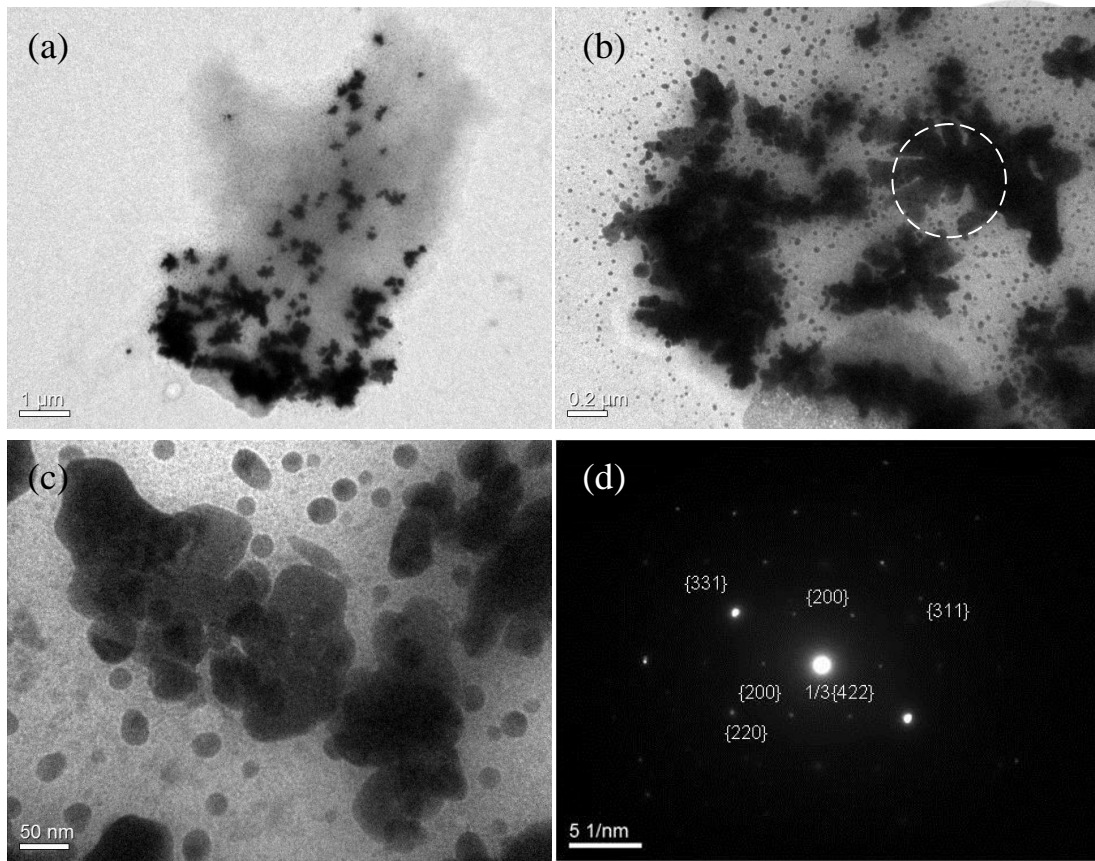


圖 4-34 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 30 分鐘的 TEM 圖

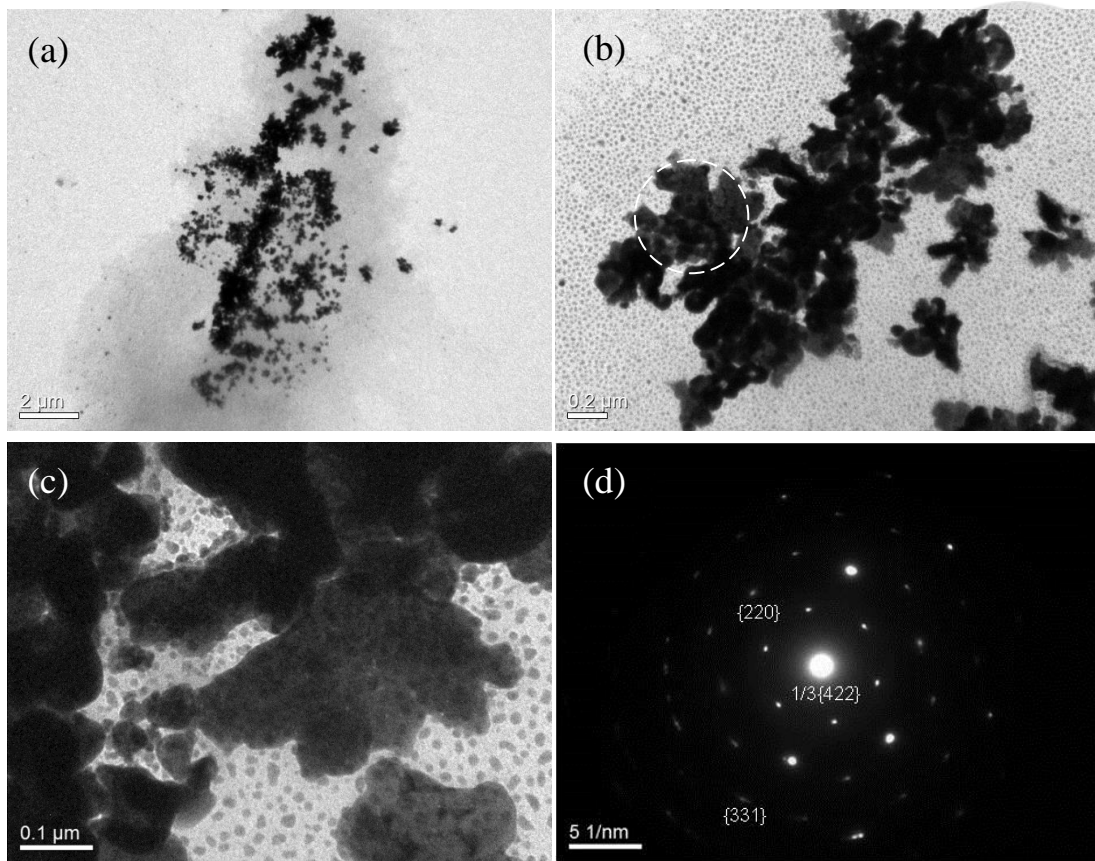


圖 4-35 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀反應 2 小時的 TEM 圖

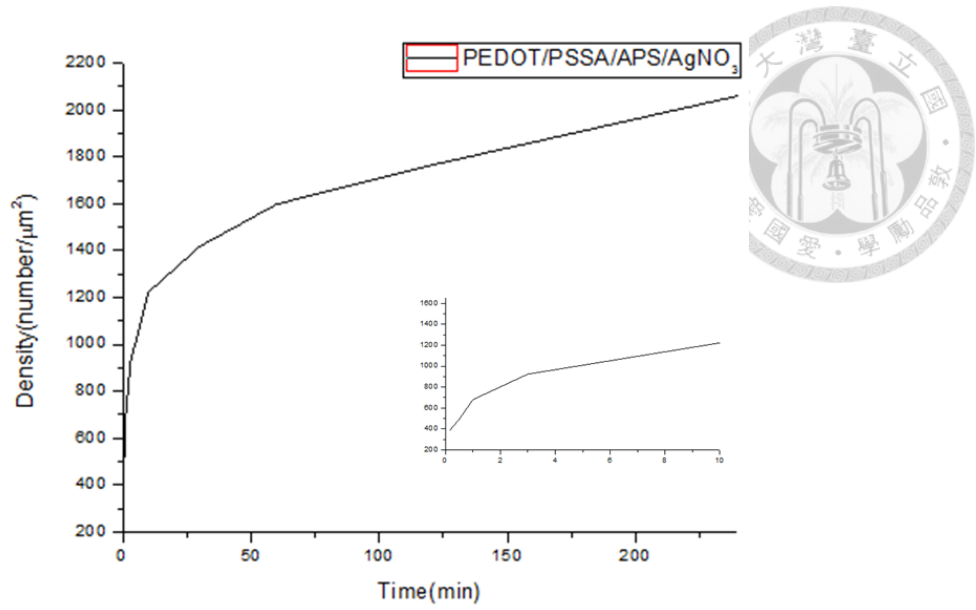


圖 4-36 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀還原的銀顆粒密度統計圖

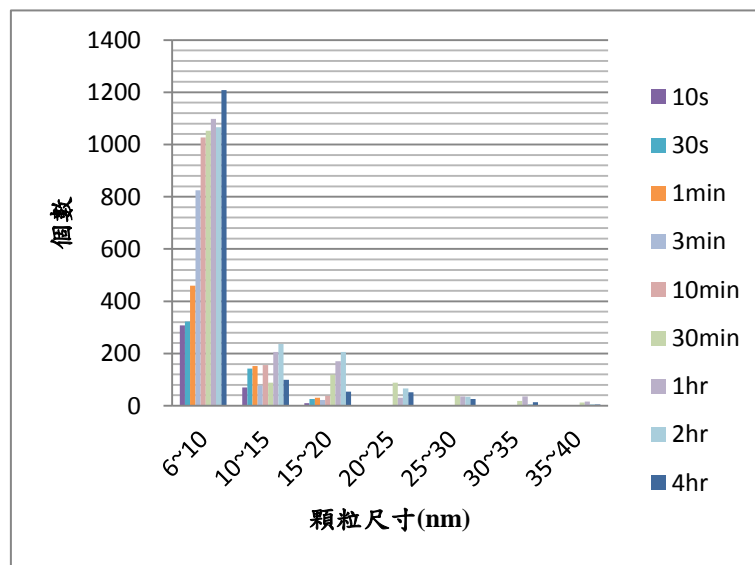


圖 4-37 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀還原的銀顆粒尺寸統計圖

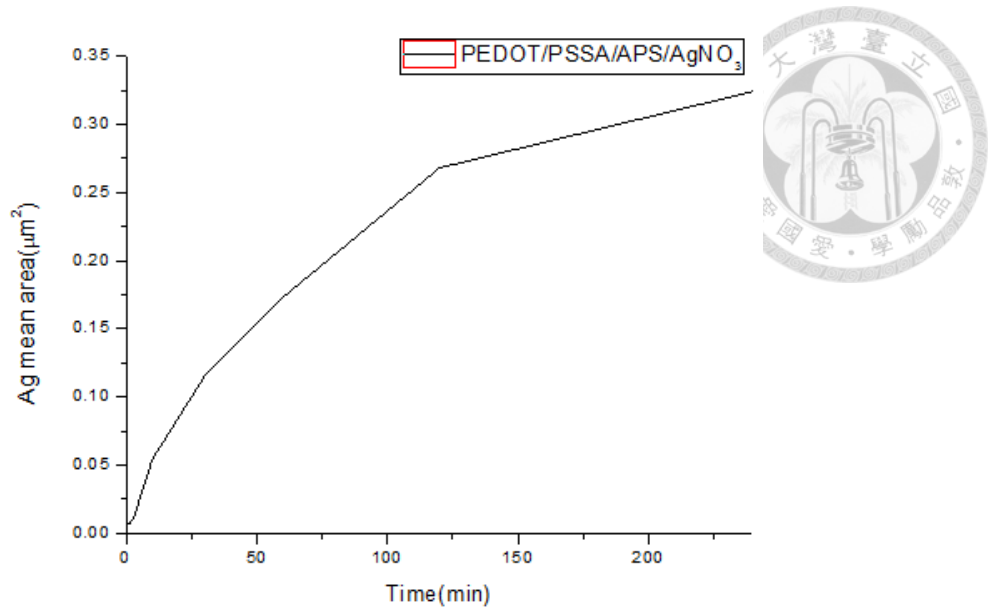


圖 4-38 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀還原的銀成長面積統計

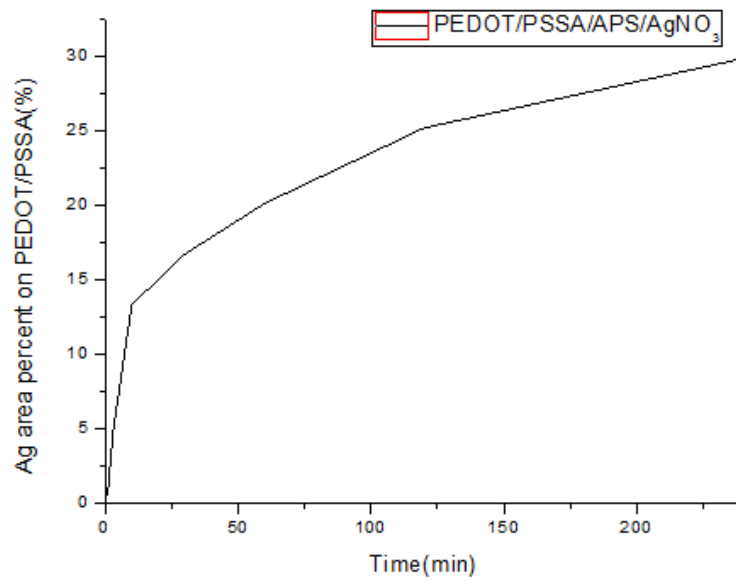
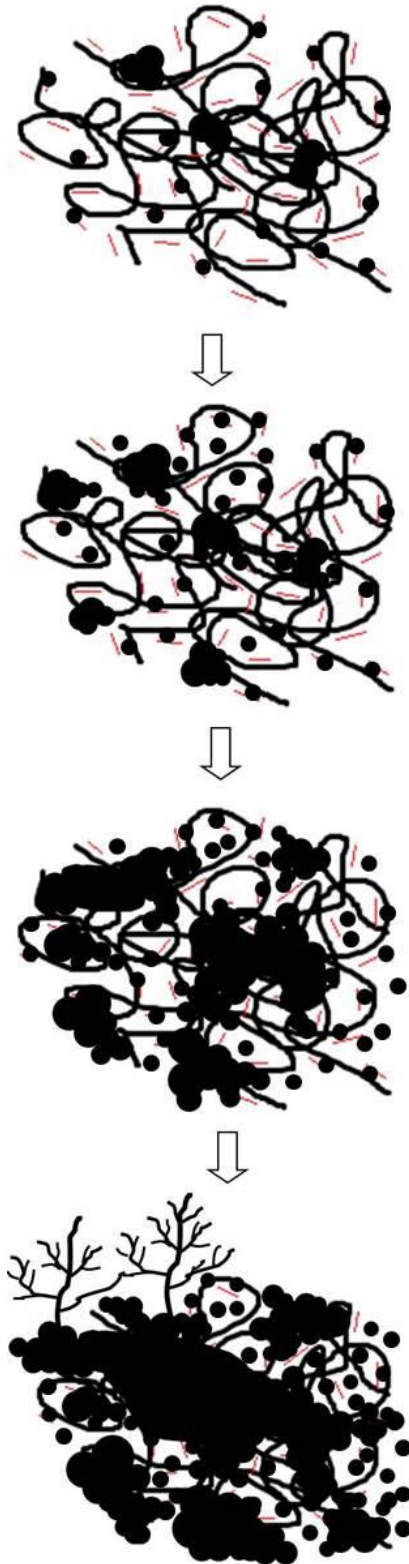


圖 4-39 PEDOT-PSSA 額外加入過硫酸銨後與硝酸銀還原的銀成長面積比例統計



 : PSSA 高分子鏈 — : PEDOT 短鏈段 ● : 銀金屬

圖 4-40 銀離子在 PEDOT-PSSA 中額外添加過硫酸銨之還原成長示意圖

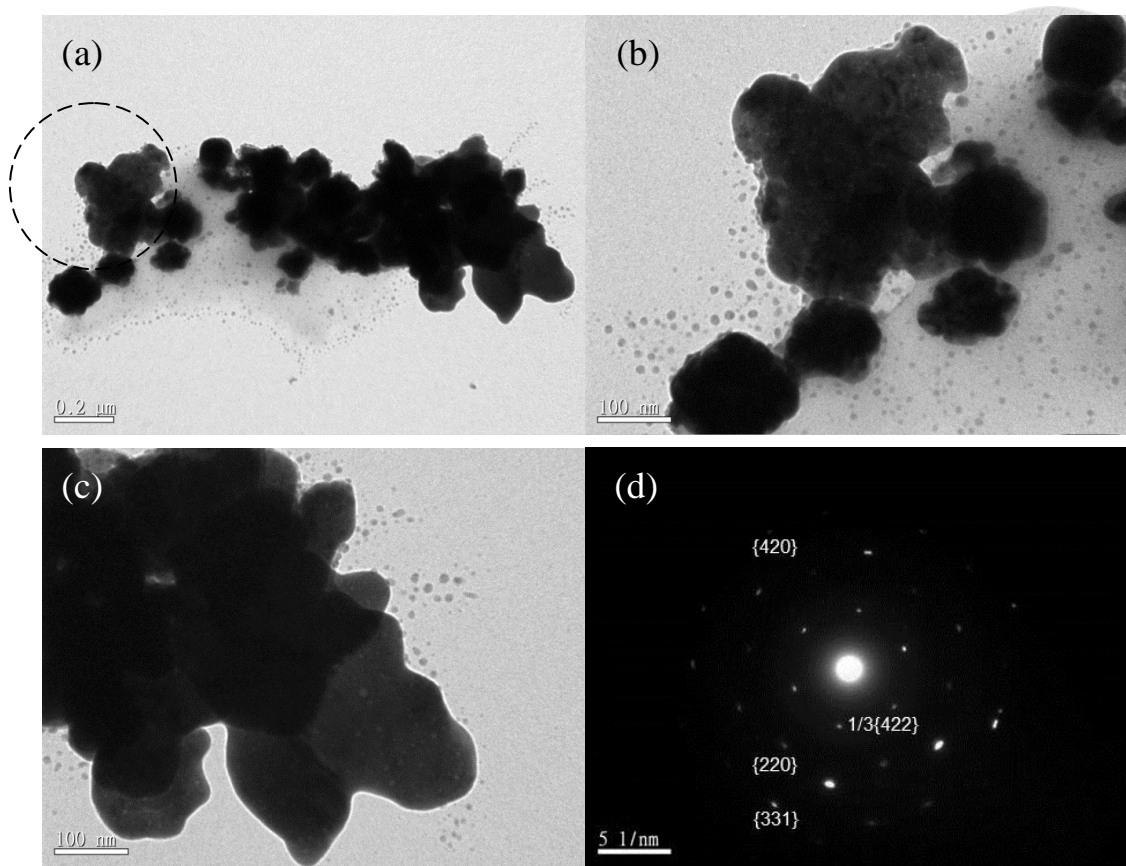


圖 4-41 PEDOT-PSSA 加入較稀薄的過硫酸銨後與硝酸銀反應 4 小時的 TEM 圖

第五章 結論

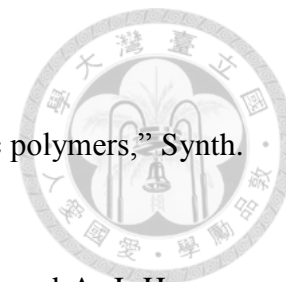


本實驗在水相中以化學氧化還原聚合法製備導電高分子 PEDOT-PSSA，並藉由調整 PEDOT-PSSA 比例及濃度、額外加入過硫酸銨等方式，成功調控還原出的銀金屬形態及觀察銀金屬在 PEDOT-PSSA 懸浮液系統中的還原成長機制。

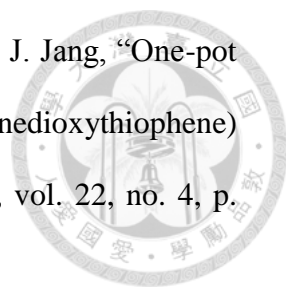
PEDOT-PSSA 具有將銀離子還原成銀金屬的能力，因此我們利用在還原時大量稀釋 PEDOT-PSSA 以降低其導電度，藉由還原出的奈米銀顆粒標定出 PEDOT 在其中的分散情形及尺寸。並在較高濃度下進行 PEDOT-PSSA 與銀離子的還原反應，銀金屬初期形成晶核後，透過 PEDOT 的導電通路及此處還原上的優勢，相較其他區域有明顯尺寸上的差異，且由於 PEDOT 的還原電位及 PSSA 三維的分子鏈結構，在短時間內即生成厚度較厚的三維銀團聚形態；加上 PEDOT-PSSA 導電度的限制，在聚合物區域上分布著許多密麻的奈米銀顆粒。

過硫酸銨的加入扮演著雙重角色，在銀離子催化下分解出大量的自由基在反應初期即破壞 PEDOT 形成導電通路的共軛結構，還原所需的電子來源則由過硫酸銨分解提供，在 PEDOT-PSSA 上形成分布更加均勻且密度更高的奈米銀顆粒，而在高分子基板上形成大量銀晶核後持續提供電子，成長出尺寸更大及數量更多的銀金屬，並且加速銀離子的還原反應，而和加入較低濃度的過硫酸銨結果比較，過硫酸銨濃度愈高時還原速率愈快，系統愈偏離熱力學穩定的狀態，提供一個更趨向還原出樹枝狀銀金屬的反應環境。

參考文獻

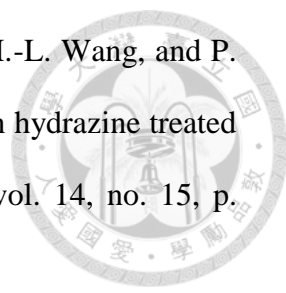


- [1] A. G. MacDiarmid, "Synthetic metals: a novel role for organic polymers," *Synth. Met.*, vol. 125, no. 1, pp. 11–22, Nov. 2001.
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 16, p. 578, 1977.
- [3] A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger, "Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, $(CH)_x$, and its derivatives," *Synth. Met.*, vol. 1, no. 2, pp. 101–118, Mar. 1980.
- [4] A. J. Heeger, "Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, no. 14, pp. 2591–2611, 2001.
- [5] D. R. Askeland and P. P. Phulé, *The Science and Engineering Of Materials*. Cengage Learning, 2006.
- [6] J. L. Bredas and G. B. Street, "Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers," *Accounts Chem. Res.*, vol. 18, no. 10, pp. 309–315, Oct. 1985.
- [7] F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, and L. Leenders, "PEDOT/PSS: synthesis, characterization, properties and applications," *Synth. Met.*, vol. 135–136, pp. 115–117, Apr. 2003.
- [8] D. Han, G. Yang, J. Song, L. Niu, and A. Ivaska, "Morphology of electrodeposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrene sulfonate) films," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 602, no. 1, pp. 24–28, Apr. 2007.
- [9] J. P. Lock, S. G. Im, and K. K. Gleason, "Oxidative Chemical Vapor Deposition of Electrically Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films," *Macromolecules*, vol. 39, no. 16, pp. 5326–5329, Aug. 2006.

- 
- [10] E. Park, O. seok Kwon, S. joo Park, J. seop Lee, S. You, and J. Jang, “One-pot synthesis of silver nanoparticles decorated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotubes for chemical sensor application,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 4, p. 1521, 2012.
- [11] T. P. Nguyen, P. Le Rendu, P. D. Long, and S. A. De Vos, “Chemical and thermal treatment of PEDOT:PSS thin films for use in organic light emitting diodes,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 180–181, pp. 646–649, Mar. 2004.
- [12] P. J. Kulesza, K. Miecznikowski, M. Chojak, M. A. Malik, S. Zamponi, and R. Marassi, “Electrochromic features of hybrid films composed of polyaniline and metal hexacyanoferrate,” *Electrochimica Acta*, vol. 46, no. 28, pp. 4371–4378, Aug. 2001.
- [13] S. Kirchmeyer and K. Reuter, “Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 21, p. 2077, 2005.
- [14] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future,” *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 481–494, 2000.
- [15] F. Jonas, “Bayer AG, European Patent 339 340, 1988,” .
- [16] “Bayer AG, European Patent 440 957, 1991.,” .
- [17] F. Jonas, W. Krafft, and B. Muys, “Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties,” *Macromol. Symp.*, vol. 100, no. 1, pp. 169–173, 1995.
- [18] M. Lefebvre, Z. Qi, D. Rana, and P. G. Pickup, “Chemical Synthesis, Characterization, and Electrochemical Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene-4-sulfonate) Composites,” *Chem.*

- Mater., vol. 11, no. 2, pp. 262–268, Feb. 1999.
- [19] REUTER, K., et al., “Bayer AG, European Patent 1 440 974 A2, 2003.”
- [20] S. K. . Jönsson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A. . Denier van der Gon, W. . Salaneck, and M. Fahlman, “The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–polystyrenesulfonic acid (PEDOT–PSS) films,” *Synth. Met.*, vol. 139, no. 1, pp. 1–10, Aug. 2003.
- [21] M. Kemerink, S. Timpanaro, M. M. de Kok, E. A. Meulenkaamp, and F. J. Touwslager, “Three-Dimensional Inhomogeneities in PEDOT:PSS Films,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 49, pp. 18820–18825, Dec. 2004.
- [22] U. Lang, E. Müller, N. Naujoks, and J. Dual, “Microscopical investigations of PEDOT: PSS thin films,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 8, pp. 1215–1220, 2009.
- [23] “Conducting Polymer Materials for Flexible OPV Applications: Orgacon PEDOT : PSS,” Sigma-Aldrich. [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/organic-electronics/agfa-opv.html>. [Accessed: 02-May-2013].
- [24] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, “Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, no. 1, pp. 267–297, 2007.
- [25] J. Fang, H. You, P. Kong, Y. Yi, X. Song, and B. Ding, “Dendritic Silver Nanostructure Growth and Evolution in Replacement Reaction,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 7, no. 5, pp. 864–867, May 2007.
- [26] J. Fang, H. You, C. Zhu, P. Kong, M. Shi, X. Song, and B. Ding, “Thermodynamic and kinetic competition in silver dendrite growth,” *Chem.*

- Phys. Lett., vol. 439, no. 1–3, pp. 204–208, May 2007.
- [27] S. Nagarajan, J. Kumar, F. F. Bruno, L. A. Samuelson, and R. Nagarajan, “Biocatalytically Synthesized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *Macromolecules*, vol. 41, no. 9, pp. 3049–3052, May 2008.
- [28] Vanýsek, P., *Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed. Chemical Rubber Company, 2007.
- [29] A. Balamurugan, K.-C. Ho, and S.-M. Chen, “One-pot synthesis of highly stable silver nanoparticles-conducting polymer nanocomposite and its catalytic application,” *Synth. Met.*, vol. 159, no. 23–24, pp. 2544–2549, Dec. 2009.
- [30] P. Xu, K. Chang, Y. I. Park, B. Zhang, L. Kang, Y. Du, R. S. Iyer, and H.-L. Wang, “Conjugated polymer mediated synthesis of nanoparticle clusters and core/shell nanoparticles,” *Polymer*, vol. 54, no. 2, pp. 485–489, Jan. 2013.
- [31] N. Nath and A. Chilkoti, “Label-Free Biosensing by Surface Plasmon Resonance of Nanoparticles on Glass: Optimization of Nanoparticle Size,” *Anal. Chem.*, vol. 76, no. 18, pp. 5370–5378, Sep. 2004.
- [32] H.-L. Wang, W. Li, Q. X. Jia, and E. Akhadov, “Tailoring Conducting Polymer Chemistry for the Chemical Deposition of Metal Particles and Clusters,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 520–525, Feb. 2007.
- [33] P. Xu, N. H. Mack, S.-H. Jeon, S. K. Doorn, X. Han, and H.-L. Wang, “Facile Fabrication of Homogeneous 3D Silver Nanostructures on Gold-Supported Polyaniline Membranes as Promising SERS Substrates,” *Langmuir*, vol. 26, no. 11, pp. 8882–8886, Jun. 2010.
- [34] P. Xu, B. Zhang, N. H. Mack, S. K. Doorn, X. Han, and H.-L. Wang, “Synthesis of homogeneous silver nanosheet assemblies for surface enhanced Raman scattering applications,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 34, p. 7222, 2010.

- 
- [35] J. He, X. Han, J. Yan, L. Kang, B. Zhang, Y. Du, C. Dong, H.-L. Wang, and P. Xu, “Fast fabrication of homogeneous silver nanostructures on hydrazine treated polyaniline films for SERS applications,” *CrystEngComm*, vol. 14, no. 15, p. 4952, 2012.
- [36] H. Marshall, “The persulfates,” *J Chem Soc*, vol. 59, no. 771, 1891.
- [37] Y. K. Gupta and S. J. Ghosh, *J Inorg Nucl. Chem*, vol. 11, no. 62, 1959.
- [38] Y. K. Gupta and S. J. Ghosh, *J Inorg Nucl. Chem*, vol. 9, no. 178, 1959.
- [39] D. A. House, “Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate.,” *Chem. Rev.*, vol. 62, no. 3, pp. 185–203, 1962.
- [40] D. M. Yost, “CATALYSIS BY SILVER ION OF THE OXIDATION OF CHROMIC SALTS BY PEROXYSULFURIC ACID. THE EXISTENCE OF TRIVALENT SILVER COMPOUNDS,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 48, no. 1, pp. 152–164, 1926.
- [41] J. W. Ritter, *Gehleus Neus J*, vol. 3, no. 561, 1804.
- [42] M. J. Brown, “A New Method for the Study of Silver Peroxynitrate,” *J. Phys. Chem.*, vol. 20, no. 8, pp. 680–700, 1916.
- [43] S. S. Djokić, “Deposition of Silver Oxysalts and Their Antimicrobial Properties,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 6, p. C359, 2004.
- [44] 蕭強仁, “personal communication.”
- [45] X. Du and Z. Wang, “Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films,” *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 12, pp. 1713–1717, May 2003.
- [46] S. S. Kumar, C. S. Kumar, J. Mathiyarasu, and K. L. Phani, “Stabilized Gold Nanoparticles by Reduction Using 3,4-Ethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate in Aqueous Solutions:

- Nanocomposite Formation, Stability, and Application in Catalysis,” *Langmuir*, vol. 23, no. 6, pp. 3401–3408, Mar. 2007.
- [47] J. Jang, J. Ha, and J. Cho, “Fabrication of Water-Dispersible Polyaniline-Poly(4-styrenesulfonate) Nanoparticles For Inkjet-Printed Chemical-Sensor Applications,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 13, pp. 1772–1775, 2007.
- [48] J. Jang, M. Chang, and H. Yoon, “Chemical Sensors Based on Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanorods,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 13, pp. 1616–1620, Jul. 2005.
- [49] C. S. Suchand Sangeeth, M. Jaiswal, and R. Menon, “Correlation of morphology and charge transport in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–polystyrenesulfonic acid (PEDOT–PSS) films,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 7, p. 072101, Feb. 2009.
- [50] S. Timpanaro, M. Kemerink, F. J. Touwslager, M. M. De Kok, and S. Schrader, “Morphology and conductivity of PEDOT/PSS films studied by scanning–tunneling microscopy,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 394, no. 4–6, pp. 339–343, Aug. 2004.
- [51] ICDD, “JCPDS No. 89-3722, 2.4 ed.”
- [52] 吳柏徵, “聚苯胺-聚苯乙烯磺酸與銀金屬複合材料之製備與銀金屬形態探討,” 國立台灣大學碩士論文, 2013.
- [53] 王宛婷, “聚苯胺奈米纖維與銀金屬複合材料之製備,” 國立台灣大學碩士論文, 2012.
- [54] 張智堯, “聚苯乙烯/銀之複合材料之製備,” 國立台灣大學碩士論文, 2010.
- [55] Williams, D. B. and Carter, C. B., *Transmission Electron Microscopy*, 1st ed. Plenum Press, 1996.

[56] V. Germain, J. Li, D. Ingert, Z. L. Wang, and M. P. Pileni, "Stacking Faults in Formation of Silver Nanodisks," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 34, pp. 8717–8720, Aug. 2003.

[57] G. A. Martínez-Castañón, N. Niño-Martínez, J. P. Loyola-Rodríguez, N. Patiño-Marín, J. R. Martínez-Mendoza, and F. Ruiz, "Synthesis of silver particles with different sizes and morphologies," *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 15, pp. 1266–1268, Jun. 2009.