

國家原子能科技研究院
委託研究計畫研究報告

低維度碳材合成技術研究

Low-dimensional carbon material synthesis and analysis

計畫編號：NL1120660

受委託機關(構)：中原大學

計畫主持人：院繼祖

參與人員：張嘉哲、張妍嫻

報告日期：113 年 04 月 02 日

目 錄

目錄.....	1
中文摘要.....	2
英文摘要.....	3
壹、計畫緣起與目的.....	4
貳、研究方法與過程.....	5
一、實驗材料.....	5
二、材料製備方法.....	5
三、實驗原理與量測儀器.....	8
參、主要發現與結論.....	11
一、低維度碳材料量子點基本鑑定與光學特性量測.....	11
二、低維度碳材料量子點@WO ₃ 複合材料基本鑑定與光學特性量測....	20
三、碳量子點 CQDs@WO ₃ 複合物之螢光光譜研究.....	21
四、碳量子點@WO ₃ 複合物之電致變色元件分析.....	22
伍、結語及未來展望.....	22
肆、參考文獻.....	24
柒、已發表及完成投稿之 paper.....	26

中文摘要：

低維度碳基奈米材料可利用地表含量豐富且永續之前驅物，藉由低成本及環保之方法簡單合成。此外，這些奈米材料具有多種優越的材料特性，如可調控的電子能態、優異穩定性及可操控的電化學特性。在碳基奈米材料中，碳量子點（或稱為石墨烯量子點）是由奈米尺度 sp^2 鍵結的石墨烯主體及邊緣/表面官能基團所組成。因此，碳量子點能夠兼具二維石墨烯及零維量子點的優點，在光電子和能源相關應用中將是非常有前景的奈米材料。

在這一年計畫中，我們成功地以硝化後的芘(pyrene)，利用下而上分子融合(bottom-up molecular fusion)方法製備了親水性的碳量子點，並且控制其石墨烯結構及邊緣官能基。由於具有多種獨特的材料特性，如大表面積、高導電性、高效率電荷傳輸及界面鍵結位點；因此在三氧化鎢(WO_3)為基底的電致變色元件中，預期將是非常有前景之添加劑，可提高電致變色之性能，如上色效率、切換時間和循環穩定性。我們使用不同的光譜技術研究了碳量子點/三氧化鎢複合物的材料、光學及電化學性質。此外，我們也以碳量子點/三氧化鎢複合薄膜製備了無機-有機混合電致變色元件。透過調節碳量子點之含量，我們成功地增強電致變色之性能。

Abstract :

Low-dimensional carbon-based nanomaterials can be simply synthesized using low-cost and eco-friendly methods based on earth-abundant and sustainable precursors. In addition, such nanomaterials possess several superior materials properties, such as tunable electronic states, excellent stability, and engineerable electrochemical properties. Among carbon-based nanomaterials, carbon quantum dots (CQDs or referred to as graphene QDs) compose of nanoscale sp^2 graphitic framework and edge/surface functionalization. As a result, the CQDs can hold both advantages arising from two-dimensional graphene and zero-dimensional QDs, thus would be promising nanomaterials in optoelectronic and energy-related applications.

In this one-year project, we have successfully prepared hydrophilic CQDs with well-controlled graphitic structures and edge functionalization using bottom-up molecular fusion method based on the nitrated pyrene. Due to several unique materials properties, such as large surface areas, high conductivity, efficient charge transfer, and interfacial bonding sites, they would be promising additives for WO_3 -based electrochromic devices, which could enhance the electrochromic properties, such as coloration efficiency, switching time, and cyclic stability. We have investigated their materials, optical, and electrochemical properties for the CQDs/ WO_3 composites using different spectroscopic techniques. Moreover, hybrid inorganic-organic electrochromic devices were also fabricated based on the CQDs/ WO_3 composite films. Indeed, the enhanced electrochromic properties were observed by tuning the loading contents of CQDs.

壹、計畫緣起與目的

依據 2022 年 3 月正式公布之「臺灣 2050 淨零排放路徑及策略總說明」中，明定 2050 年 100% 新建築與 85% 建築需達到近零碳排，業界需全面導入低碳製程。在降低建物碳排方面，減少室內白天日曬量以降低空調需求為重要的目標。目前市面上許多調光產品，可降低室內日曬量，而其中電致變色產品因具有可任意調整光穿透量、低功耗與可儲電等優勢，普遍被市場所看好。

本計畫主要為開發低維度碳材料將其導入電致變色材料中，以製作軟性電致變色元件提供更佳之應用。已知碳是地球上一種用途廣泛且豐富的元素，它已被廣泛用於開發具有不同結構的各種奈米材料，每種材料都具有獨特的性能和應用。這些碳基奈米材料可以分為不同的結構或同素異形體，包括富勒烯、碳量子點(CNDs、GQDs)等 0D 結構，以及 1D 奈米碳管、2D 石墨烯片和 3D 石墨¹⁻⁴。其中零維度碳量子點奈米材料⁵⁻⁷。與傳統的半導體量子點相比，具有如下獨特的性質：

- 不含高毒性的金屬元素如鎘、鉛等，為環保型量子點材料
- 結構非常穩定，耐強酸、強鹼，耐光腐蝕（傳統半導體量子點應用於光電化學器件易發生光氧化，導致性能下降和較低的器件壽命）

碳量子點合成方法基本可以分為自上而下法(top-down)和自下而上法(bottom-up)兩大⁸。自上而下法主要是通過物理、化學或電化學方法將碳材料切割成小尺寸的碳量子點。如：Li⁹等利用雷射燒蝕法製備量子點，即通過雷射照射碳材料製備碳量子點，先將奈米材料分散在溶劑中，用超聲波震盪後將懸浮液滴到玻璃池中進行雷射照射，同時強力攪拌防止碳奈米顆粒沉降；並可透過雷射的脈衝寬度調節粒徑大小，進而影響量子效率。其優點是可以大規模生產且前驅物簡單，但生產的碳量子點可能會因為生產過程中的破壞而造成表面缺陷，較不易控制碳量子點的尺寸與表面特

性。自下而上法主要是以小分子含碳化合物作為碳源，通過控制反應的條件逐步合成碳量子點。這類方法主要包括微波加熱法、溶液化學法、分子融合法等。如：Kong¹⁰等在 180°C 高壓釜中熱解檸檬酸、苯丙氨酸的混合物，得到平均粒徑 3.1nm 的碳量子點，並將其應用於鋰電池。而 Umrao¹¹等人則是將乙醯丙酮溶液置於 800W 的微波爐中反應 5 分鐘，得到 5nm 的碳量子點再將該碳量子點在 900W 的微波爐中反應 5 分鐘以獲得 2.3nm 的碳量子點。在 2022 年，本研究室也提出⁵，利用四個苯環的前驅物，以由下而上分子融合法的製備方式，利用硼酸將硼元素參雜在量子點邊緣，藉此達到想要的特性。並成功地合成出可以簡單的以溶劑調控光致發光波長之 0D 碳量子點材料，並同時結合高分子做成太陽能聚光器，其量子效率達到 90%。

依計畫需求本研究主要是採用以下而上之分子融合法合成碳量子點並透過分子篩、離心分離等方式純化碳量子點，找到材料性質最佳化的量子點並修飾軟性電致變色元件界面以提升電致變色特性，以利後續計畫研發量子元件之時程。

貳、研究方法與過程

一、實驗材料

所使用之化學試劑均為分析純度等級，無需進一步純化即可直接使用。實驗中所需之藥品試劑如下：芘(pyrene)、硝酸(nitric acid (HNO₃))、鹽酸(hydrochloric acid (HCl))、二甲基甲醯胺(dimethyl fumarate (DMF))、氨水(ammonium hydroxide solution)、乙二胺(ethylenediamine)、甲苯(toluene)、氫氧化鈉(NaOH)、三氧化鎢(WO₃, tungsten(VI) oxide)等。

二、材料製備方法

(一)、前驅物 1,3,6-三硝基芘(1,3,6-trinitropyrene)合成

為利用下而上之分子融合法合成低維度碳材料量子點，需先製備其前驅物 1,3,6-三硝基芘。製備方法為秤取 0.5 g 的芘加入 40 ml 的濃硝酸(HNO_3)中，在 80°C 下回流(reflux)並攪拌 20 小時，目的為將芘硝化成 1,3,6-三硝基芘 (TNP)，如圖 2-1。反應完成後將溶液冷卻至室溫，並將反應後樣品倒入大量去離子水中稀釋，進行過濾，重複此動作多次，水洗固態產物，目的為去除多餘的硝酸，最後將所獲得之固體產物置於烘箱中(50°C)烘乾備用。

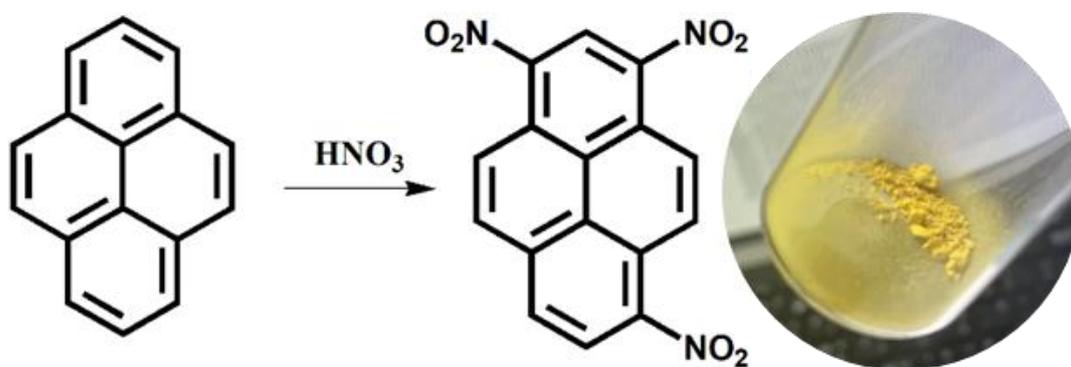


圖 2-1：1,3,6-三硝基芘製備示意圖

(二)、有機相分子融合法合成低維度碳材料量子點

秤取 0.01g 1,3,6-三硝基芘於 2.5 ml 的二甲基甲醯胺溶劑中與 20 ul 的鹽酸，混和攪拌均勻後將溶劑放置於微波加熱器專用之試管中，並設定反應時間 20 分鐘 200°C 進行反應。反應完成後冷卻至室溫備用(如圖 2-2)。

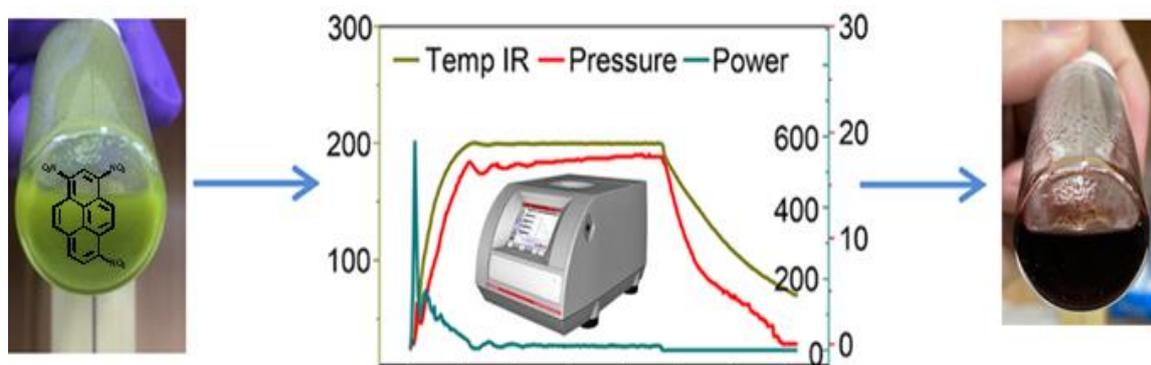


圖 2-2：分子融合法合成低維度碳材料量子點示意圖

(三)、胺化低維度碳材料量子點(有機相)

將透過分子融合法合成之低維度碳量子點進行表面胺化，取 0.5ml 氨水和 20ul 乙二胺加入上述所得量子點溶液中，然後在 200°C 下加熱合成 1 小時。反應結束後，將黑色產物分散於去離子水中。然後將所得沉澱物以 10000rpm 離心 5 分鐘並用去離子水洗滌數次。除去上清液後，收集沉澱，然後在 50°C 下乾燥數小時，即可獲得胺化後的量子點深色產物。將乾燥後樣品溶解在甲苯中(如圖 2-3)，以進行後續反應量測。



圖 2-3：胺化之低維度碳材料量子點

(四)、水相分子融合法合成-OH 基官能化低維度碳材料量子點

秤取 0.01g 1,3,6-三硝基芘於 2.5 ml 的純水中並加入 20 ul 的 1N NaOH，混和攪拌均勻後將溶劑放置於微波加熱器專用之試管中，並設定反應時間 20 分鐘 220°C 進行反應。反應完成後冷卻至室溫備用。接著將樣品加水稀釋(如圖 2-4)，以進行後續反應量測。



圖 2-4：-OH 基官能化之低維度碳材料量子點

(五)、低維度碳材料量子點與 WO₃ 複合材料的製備

本研究是以三氧化鎢(Tungsten oxide, WO₃)作為軟性電致變色元件，該材料來源有使用現成購入之 WO₃ 粉末與低維度碳材料量子點攪拌混和後進行一些量測確保所合成之低維度碳材料量子點符合計畫實驗需求。

此外，亦使用國原院所提供已經塗佈在導電玻璃上之 WO₃，接著經由浸泡在製備好的低維度碳材料量子點溶液中，再經由烘箱烘乾，製備成所需之軟性電致變色元件。

三、實驗原理與量測儀器

(一)、微波合成原理

微波 (Microwave) 是介於紅外線與無線電波之間的電磁波，其波長約為 1 mm 至 1 m 之間。微波具有波粒二象性，當遇到玻璃、瓷器或塑料時，大部分為穿透而不被吸收。若微波遇水或含水的物質，部分微波會被吸收，使含水的物質發熱升溫。微波合成屬於由內至外的加熱法，相較於其他加熱合成的方法，微波合成透過物體本身的分子振動產生熱，不但可以使物體受熱均勻，也可以有效地縮短反應時間，減少副反應發生機率。過熱效應 (Superheating Effect)¹² 為微波合成的主要基本理論，微波合成使用封閉試管，當加熱封閉試管時，管內壓力升高，使得溶劑沸點提高，故可以提供較高的反應溫度並且加快物體反應速率，相較於以加熱平台或烘箱當作熱源的合成方法，微波合成為目前合成時間最短且加熱均勻的方法。本實驗使用之微波反應器型號為 (Monowave 300, Anton Paar)，如圖 2-5。



圖 2-5：微波反應器

(二)、穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)

穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron microscopy, TEM)主要是一種使用高能量電子束讓樣品成像，利用電子與樣品中的原子產生相互作用形成明暗不同的影像，進而看見樣品的表面樣貌，其影像解析度可達 0.1 奈米的原子等級，作為觀察材料微結構或晶格缺陷的分析儀器，如圖 2-6。



圖 2-6：TEM 儀器示意圖

(三)、FluoTime 300

螢光量測系統是一種非破壞性之檢測工具，具有高靈敏度，利用變換量測參數，得到多種圖譜進行分析，探討材料的電子態結構與載子躍遷行為。本研究所使用 FluoTime 300 螢光及螢光生命期多功能光譜系統(如圖 2-7)，激發光採用脈衝寬度較窄、波長為 375 nm 的脈衝雷射以及寬頻氙燈 (Xe Lamp)，搭配時間相關的單光子計數模組。寬頻氙燈 (Xe Lamp) 光源可涵蓋紫外光至近紅外，其激發波長可從 250 nm 至 900 nm，量測材料時可依照特定激發光波長，得到材料之 PL(螢光光譜) 以及 TRPL(時間解析螢光光譜)。

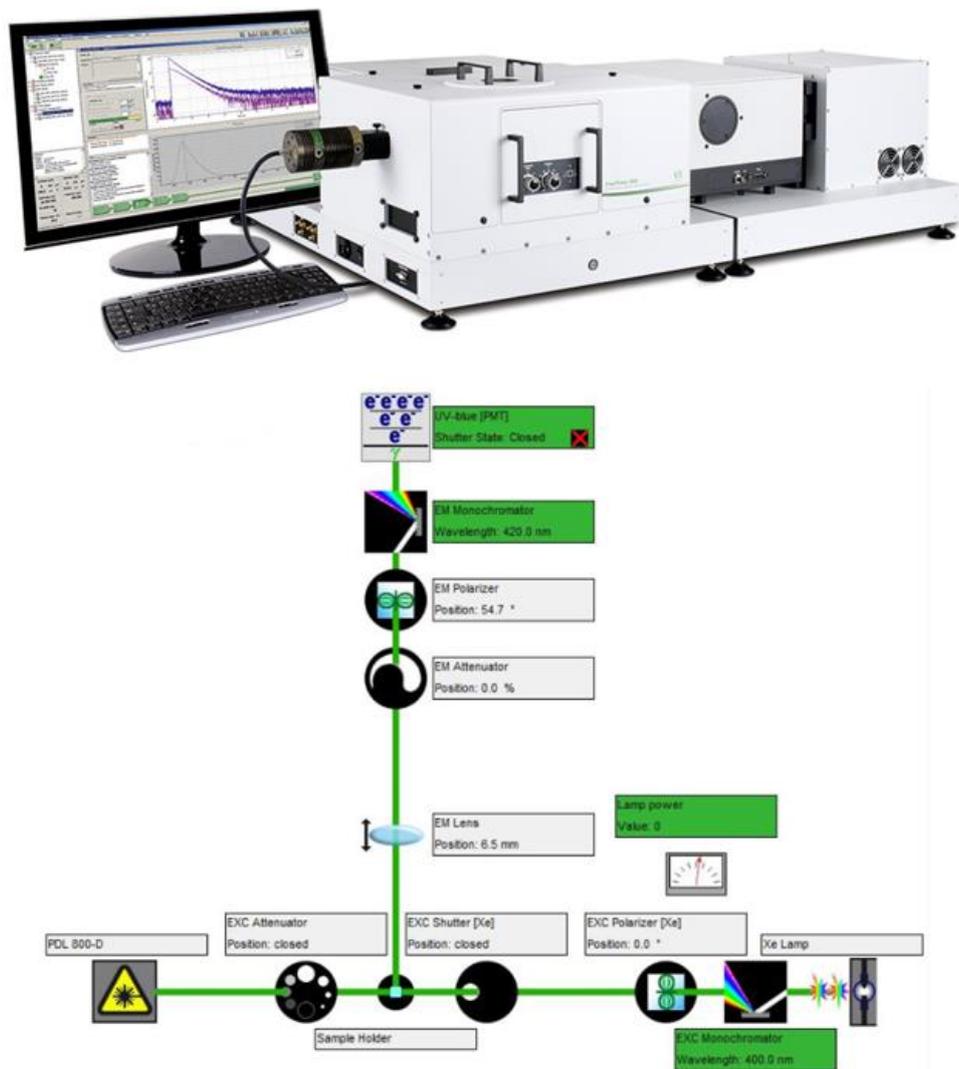


圖 2-7：FluoTime 300 光譜系統

參、主要發現與結論

一、低維度碳材料量子點基本鑑定與光學特性量測

本實驗利用由下而上之分子融合法(bottom-up molecular fusion method)先合成出低維度碳量子點，再以化學合成方式用胺基改質該量子點表面，目的為引進可控制的表面態。同時也採用水相合成方式製備帶有-OH 官能基的低維度碳量子點。目的為比較不同表面態對後續軟性電致變色元件界面以提升電致變色特性何者較為合適，更有利於後續的研究開發。

圖 3-1 為透過 FTIR 光譜驗證胺化後低維度碳量子點的官能化結果(圖 3-1)，在 3400 cm^{-1} 處可以看到 N-H 的伸縮振動， 1603 和 826 cm^{-1} 分別為 C=C、C-N 伸縮峰， $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 則是屬於 C-H 振動峰，由此可證明該量子點表面帶有胺基，可得知該量子點已被成功胺化¹³，水相的-OH 官能化低維度碳材料量子點因不適合進行 FTIR 光譜驗證，因此相關官能化結果可以由 XPS 獲得驗證。圖 3-2(a-b)為胺化後低維度碳量子點的結果，在 C1s 的光譜中， 283.6 eV 、 284.2 eV 、 286.8 eV 處的擬合峰，可分別歸於 C=C、C-N 和 C=N 等鍵結(3-2a)。而石墨稀量子點的 N 1s 光譜顯示出 398.5 eV 處的 NH_2 訊號(圖 3-2b)，綜合 N 1s 和 C 1s 光譜中的結果，可初步證明胺基官能基已成功與低維度碳量子點結合。圖 3-2(c-d)為水相的-OH 官能化低維度碳量子點的結果，在 C1s 的光譜中， 283.4 eV 、 287.2 eV 處的峰值，可分別歸於 C=C、和 C-OH 的共價鍵(3-2c)。在水相的低維度碳材料量子點 O1s 光譜中，同樣可以看到對應於 O-H(534.2 eV)和 O-C(530.1 eV)的兩個 O 元素訊號¹⁴。藉由此結果，可以驗證-OH 官能基的低維度碳量子點已被成功合成。

透過穿透式電子顯微鏡(TEM)，可以觀察胺化之低維度碳量子點與-OH 官能化的低維度碳量子點其尺寸及型態是否與一般低維度材料相同。結果顯示胺化之碳量子點型態如同一般量子點，其尺寸約為 $2\sim 5\text{ nm}$ 間(如圖

3-3(a))，從圖 3-3(b)可以發現所合成之胺化之碳量子點具有明顯的晶格條紋 (lattice fringe) 其間距約為 0.22 nm，而-OH 官能化的低維度碳量子點其尺寸約為 2~3 nm 間(如圖 3-3(c))，從圖 3-3(d)亦可以發現所合成之-OH 官能化碳量子點也具有明顯的晶格條紋(lattice fringe) 其間距約為 0.23nm，對應於石墨稀(001)平面，證明我們所合成之量子點具有高結晶品質。 HRTEM 影像(圖 3-3 b、d)為低維度碳量子點的單晶結構提供了證據。表面官能化後的晶面分別為 0.23 和 0.22 nm，與石墨烯(100)晶面(0.21 nm)相比略大。這可能是因為我們的低維度碳量子點具有有 NH_2 基團或 OH 基團，因此它們的晶格間距略大。

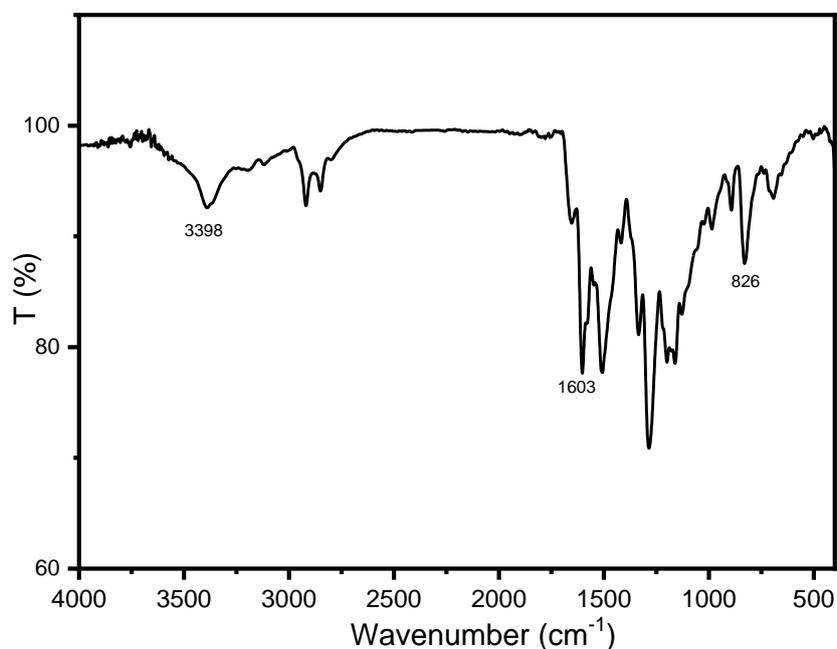


圖 3-1：胺化之低維度碳量子點 FTIR

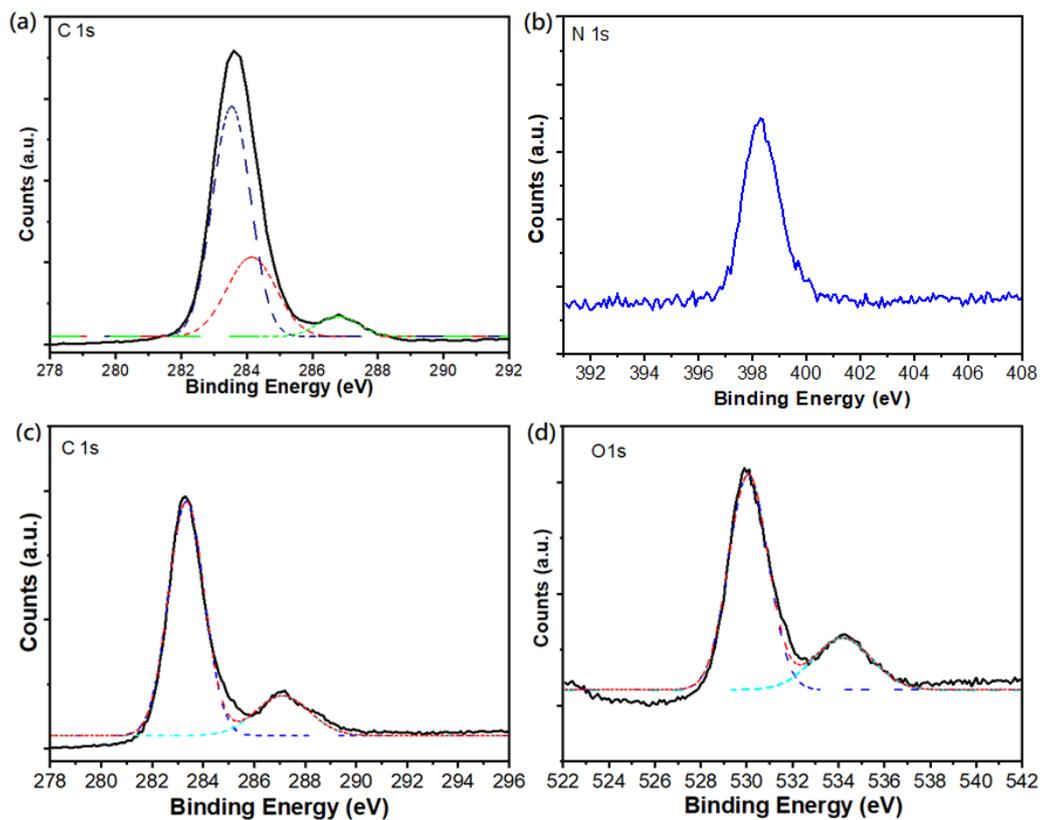


圖 3-2：胺化之低維度碳量子點(a-b)與-OH 官能化低維度碳材料量子點(c-d)之 XPS

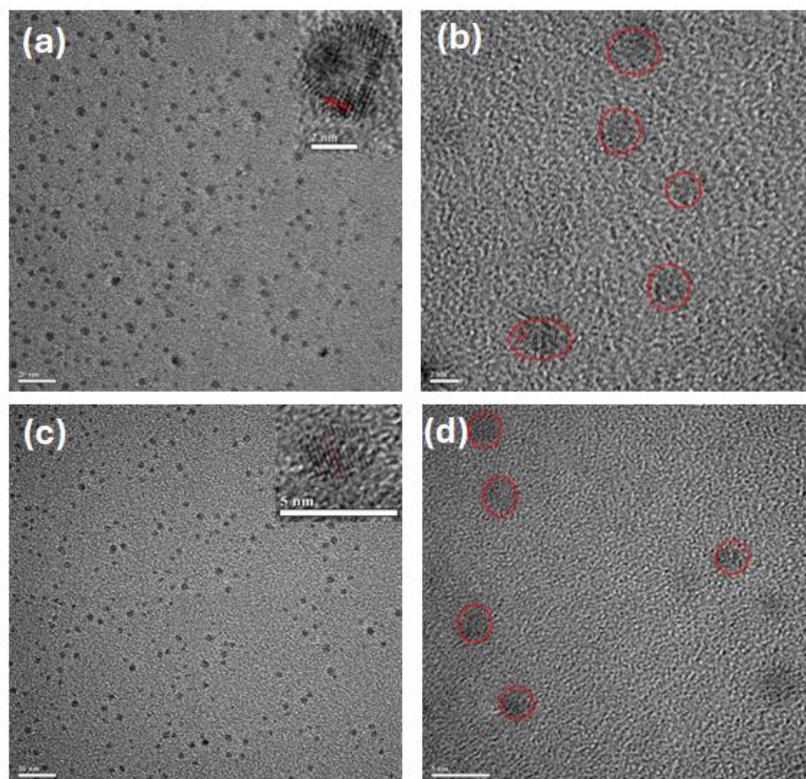


圖 3-3：穿透式電子顯微鏡影像：(a-b) 胺化之低維度碳量子點；(c-d) -OH 官能化的低維度碳量子點

圖 3-4 為胺化之低維度碳量子點溶於甲苯吸收光譜 (1mg/1ml)，跟傳統由上而下氧化分割法所製備之碳量子點相比(主要吸收波段侷限於 UV 波段)，由吸收光譜量測結果可知：利用分子融合法合成之胺化之低維度碳量子點具有非常寬的吸收帶，主要吸收峰位置在 450nm，整體含蓋了大部分可見光區域從 400~700 nm 都具備吸收，此一特性將有利於後續之應用。

此外該樣品也可產生螢光訊號，將合成好的胺化低維度碳量子點溶解在甲苯中，當用 570 nm 激發波段對樣品進行激發時(PLE，如圖 3-5)，樣品會顯示出明亮的橙色發光，其螢光發光光譜位置約在 590 nm(PL，如圖 3-6)，而為更了解所製備之量子點，更多光學特性，這邊透過螢光時間解析光譜量測(TRPL)，結果發現其螢光衰減行為可用單一指數衰減來做擬合(fitting by single exponential decay functions)， $Y = y_0 + Ae^{-t/\tau}$ ，得到 7.01 ns 輻射複合之生命期(radiative lifetime)(如圖 3-7)。其中 Y 是時間 t 時的強度， y_0 是初始值強度，A 是常數， τ 是壽命衰減。如圖 3-6 所示，衰減胺化低維度碳量子點的曲線顯示壽命為奈秒。從衰減擬合胺化低維度碳量子點的壽命為 7.01 ns。而在甲苯中之 QY 量測結果(如圖 3-8)，經過 QY 的公式(如公式(1))計算為 31 %。

$$\eta_{\text{PL-QY}} = \frac{\text{Number of photons emitted}}{\text{Number of photons absorbed}} \quad (1)$$

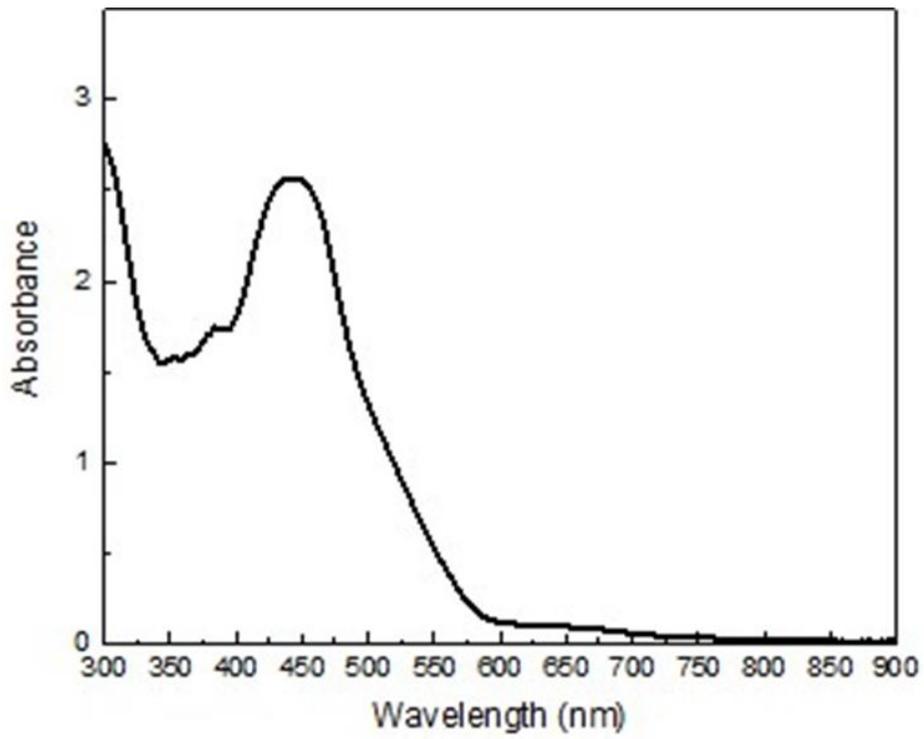


圖 3-4：胺化之低維度碳量子點吸收光譜圖

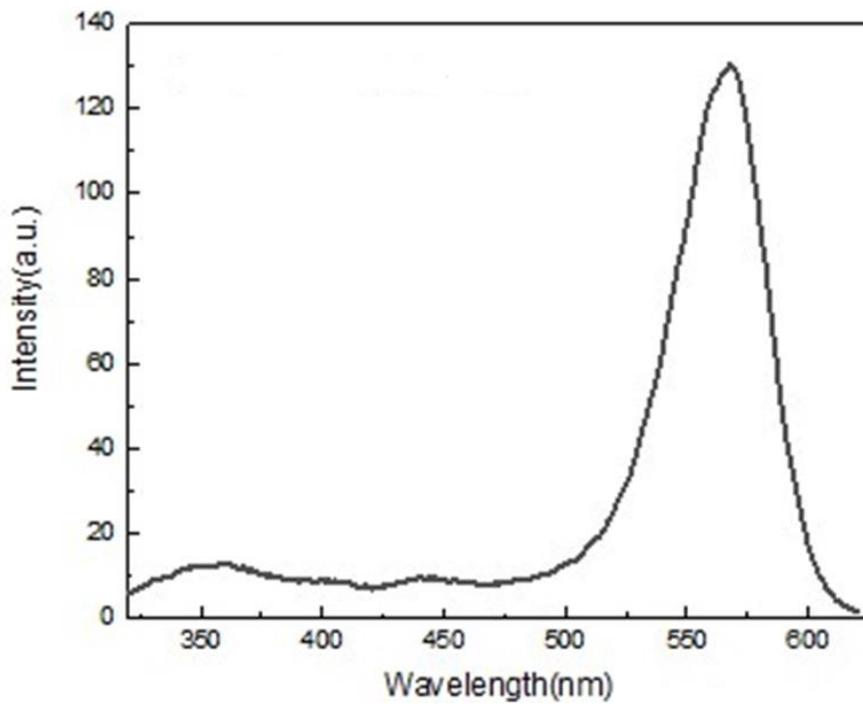


圖 3-5：胺化之低維度碳量子點激發光譜圖(PLE)

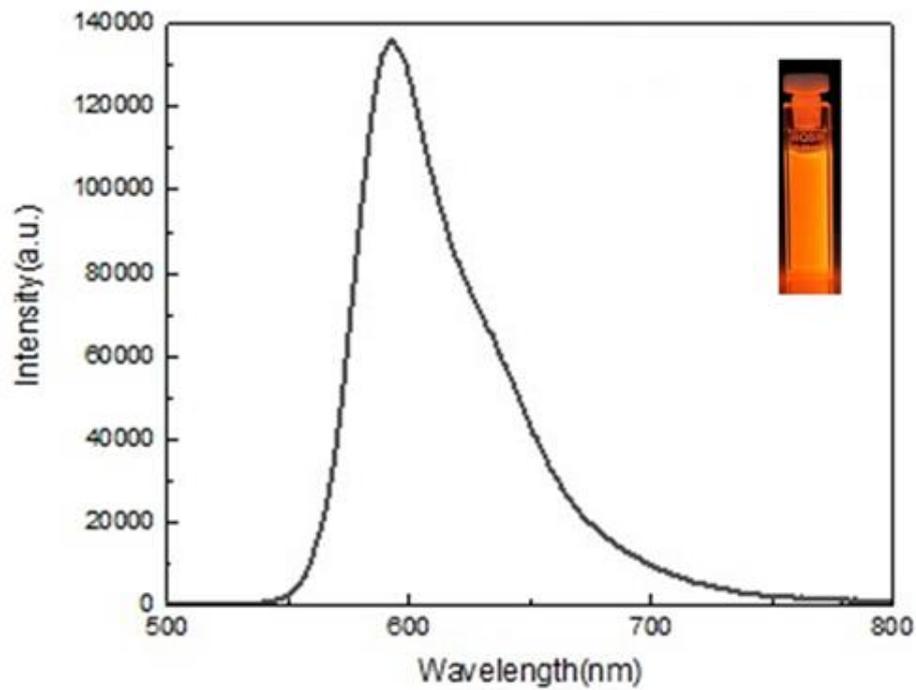


圖 3-6：胺化之低維度碳量子點發光光譜圖(PL)

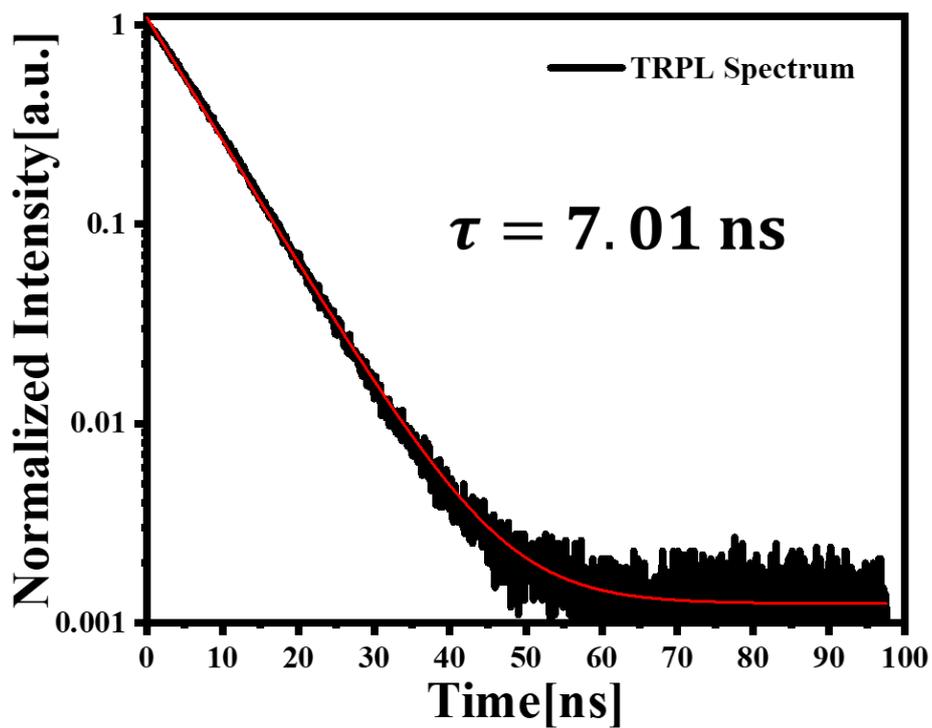


圖 3-7：胺化之低維度碳量子點螢光時間解析光譜 (TRPL)

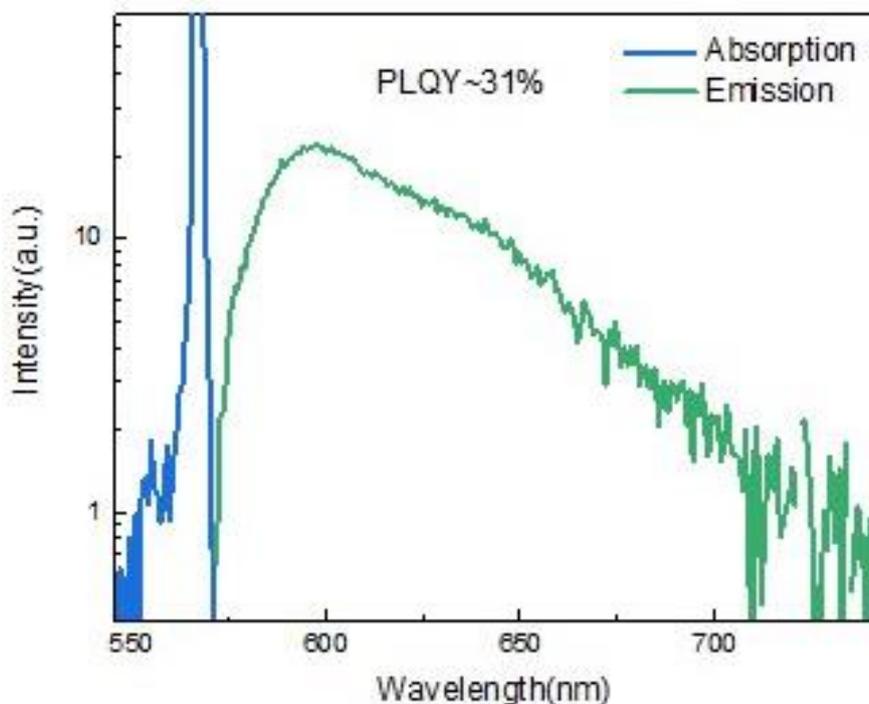


圖 3-8：胺化之低維度碳量子點量子效率(QY)

圖 3-9 為水相-OH 官能化的低維度碳量子點吸收光譜，與有機相胺化之低維度碳量子點相同，從吸收光譜量測結果可知：利用分子融合法合成之低維度碳量子點皆可具有非常寬的吸收帶，同樣含蓋了大部分可見光區域從 400~700 nm 都具備吸收，此一特性將有利於後續之應用。

此外該樣品也可產生螢光訊號，當用 485 nm 激發波段對樣品進行激發時(PL，如圖 3-10)，樣品會顯示出黃綠色螢光，其螢光發光光譜位置約在 536 nm(PL，如圖 3-10)，而為更了解所製備之量子點，更多光學特性，這邊透過螢光時間解析光譜量測(TRPL)，結果發現其螢光衰減行為可用單一指數衰減來做擬合(fitting by single exponential decay functions)， $Y = y_0 + Ae^{-t/\tau}$ ，得到 4.2 ns 輻射複合之生命期(radiative lifetime) (如圖 3-11)。其中 Y 是時間 t 時的強度， y_0 是初始值強度，A 是常數， τ 是壽命衰減。如圖 3-11 所示，衰減水相-OH 的低維度碳量子點的曲線顯示壽命為奈秒。從衰減擬合水相-OH 的低維度碳量子點的壽命為 4.2 ns。而在水相中之 QY 量

測結果(如圖 3-12)，一樣經過 QY 的公式(如公式(1))計算為 4%。

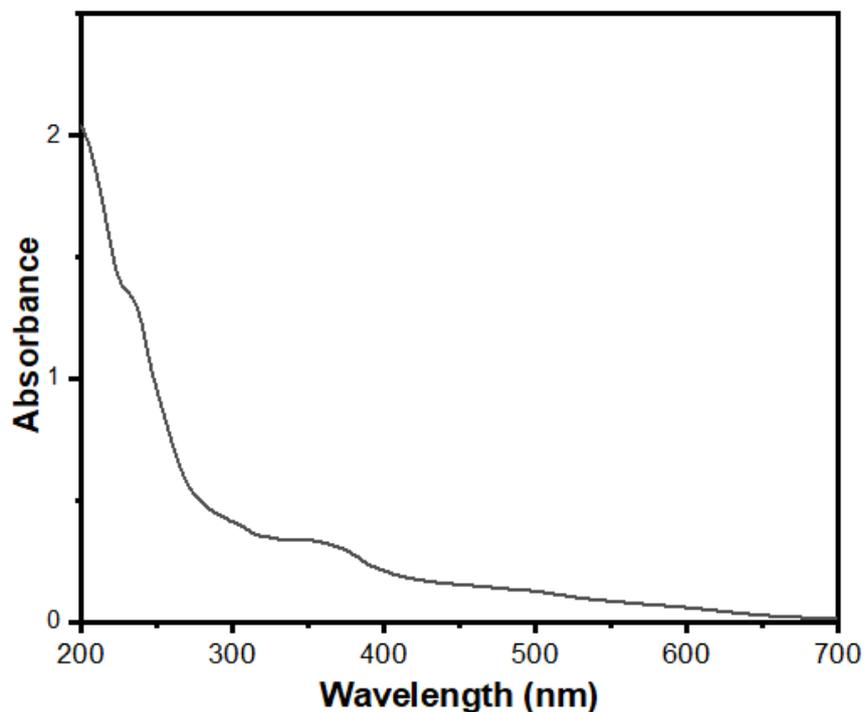


圖 3-9：水相-OH 官能化之低維度碳量子點吸收光譜圖

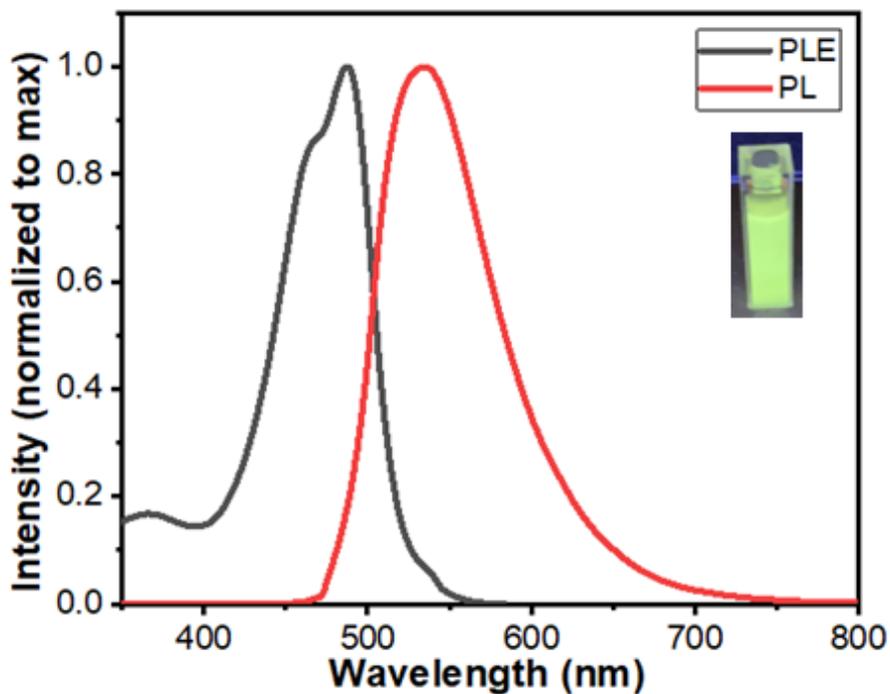


圖 3-10：水相-OH 官能化之低維度碳量子點激發光譜圖(PLE)與發光光譜圖(PL)

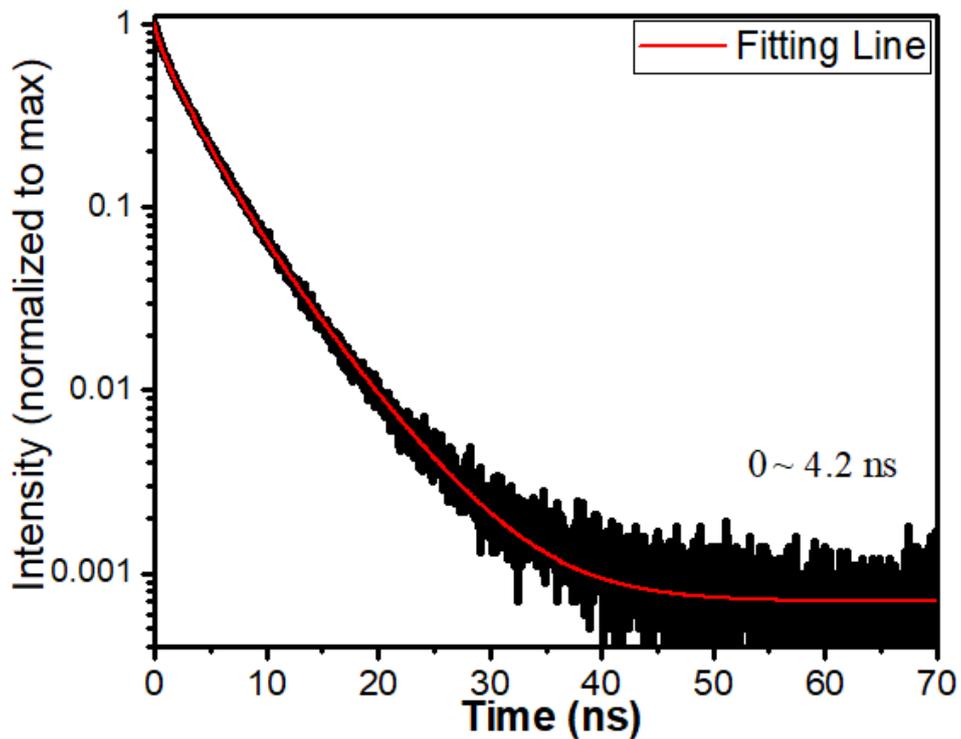


圖 3-11：水相-OH 官能化之低維度碳量子點螢光時間解析光譜 (TRPL)

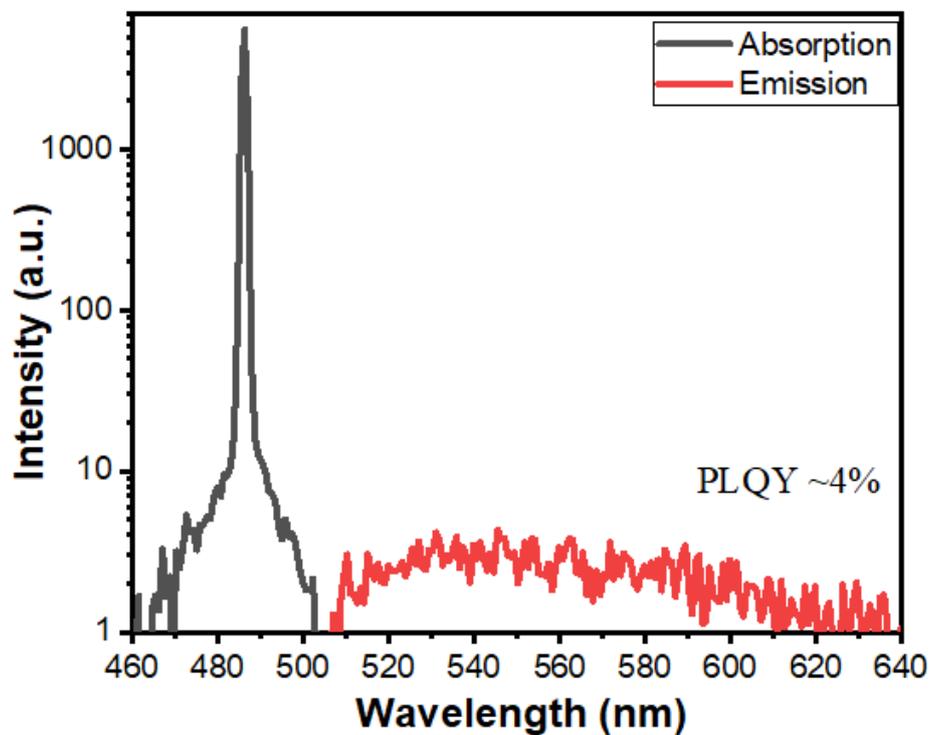


圖 3-12：水相-OH 官能化之低維度碳量子點量子效率(QY)

二、低維度碳材料量子點@WO₃ 複合材料基本鑑定與光學特性量測

我們把 WO₃ 溶解在鹼性的 NaOH 中，並且選用水相-OH 官能化的低維度碳量子點與其混和後製備成複合材料。並利用 XPS 探討 WO₃ 的價數及低維度碳材料量子點@WO₃ 的元素組成和結合狀態。從 WO₃ 其 W 4f XPS 光譜(圖 3-13(a))中可以看到兩個峰值 33.45(4f_{7/2})和 35.62(4f_{5/2}) eV 的兩個峰值，與文獻相對比發現是屬於 W⁵⁺氧化態¹⁵。而 O 1s XPS 光譜中可以看到 529.8 和 534.2 eV 處的兩個峰值(圖 3-13(b))，則是分別對應於 WO₃ 中晶格氧的結合能¹⁵。而做成複合材料後 W⁵⁺的結合能轉向更高的值移動(如圖 3-13(c))，證明複合材料內 WO₃ 與低維度碳量子點之間存在著交互作用。而複合材料中 O 1s 如圖 3-13(d)光譜中的峰值位於 530.1 和 534.2 eV，則歸因於晶格氧或低維度碳量子點中的 O-H 和 O-C 鍵結，也證明 GQDs 與 WO₃ 之間存在著鍵結。在 C 1s 的光譜中(圖 3-13(e)) 283.5 eV、287.9 eV 處的峰值，則是低維度碳量子點本身 C=C、和 C-OH 的共價鍵結能。

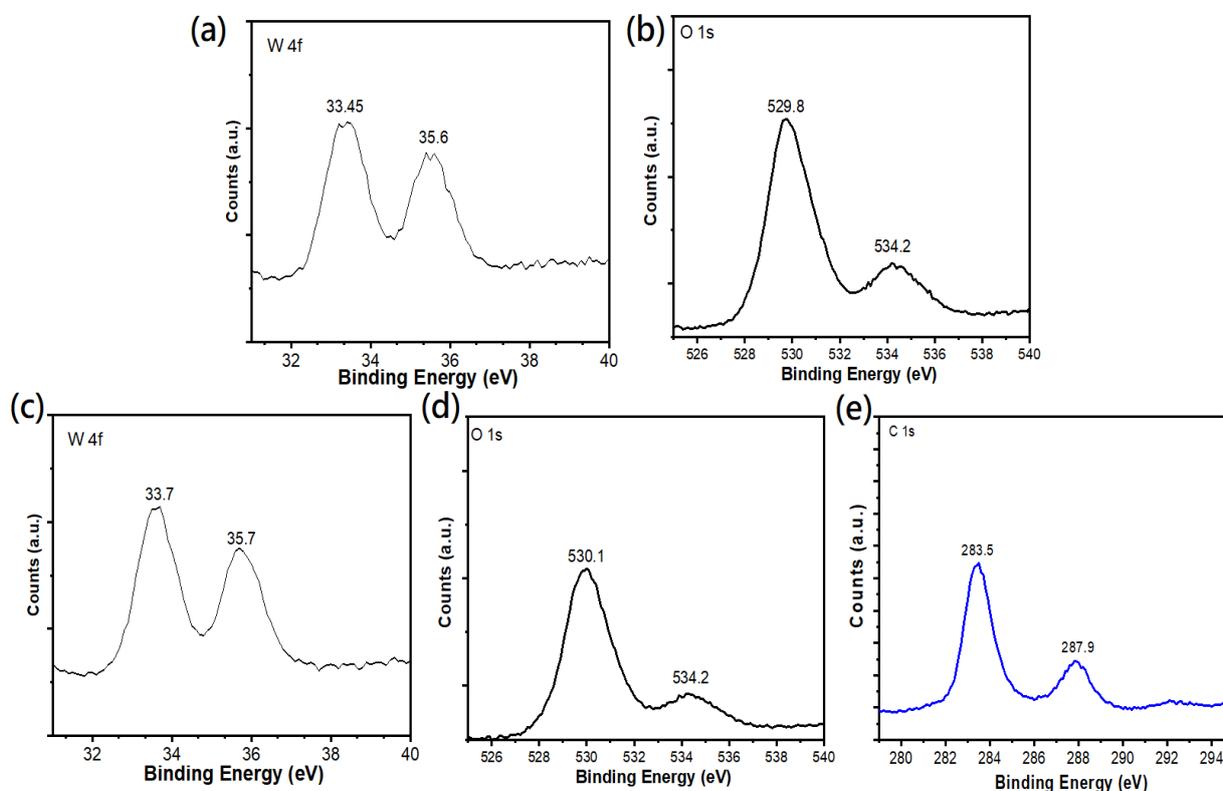


圖 3-13：WO₃(a-b)與 WO₃/OH 官能化低維度碳材料量子點複合材料(c-d)之 XPS

三、碳量子點 CQDs@WO₃ 複合物之螢光光譜研究

為了進一步研究 CQDs/WO₃ 複合物之間之交互作用，我們利用共焦螢光光譜顯微術(confocal PL spectro-microscopy)來量測螢光光譜及螢光複合之生命期。如圖 3-14 (a)所示，利用 dip-coating 方法，我們可以藉由氫鍵協助將 CQDs 附著於 WO₃ 表面；然而 CQDs 與 CQDs 間表面官能基(-OH, NH₂)也可形成氫鍵，因此引起不同程度的量子點聚集，這是我們未來要再進一步優化的課題。圖 3-14(b)為碳量子點在 WO₃ 之螢光光譜，接著我們利用時間解析螢光光譜(time-resolved PL spectroscopy)來量測量子點螢光之衰減曲線，如圖 3-14(c)，我們可以測由此方程式， $I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + I_0$ 之擬合(τ, I_0 代表生命期及背景值)得到量子點之螢光生命期。其中量子點螢光生命期可以這個式子描述， $\tau_{PL}^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1} + \tau_c^{-1}$ ， $\tau_r^{-1}, \tau_{nr}^{-1}, \tau_c^{-1}$ 代表輻射複合生命期、非輻射複合生命期、電荷轉移生命期(charge transfer lifetime)，當我們比較 CQDs(4~7 ns)及 CQDs/WO₃(~1 ns)複合物之衰減曲線及生命期，我們可以明確的推斷電荷轉移(從 GQDs 到 WO₃)。

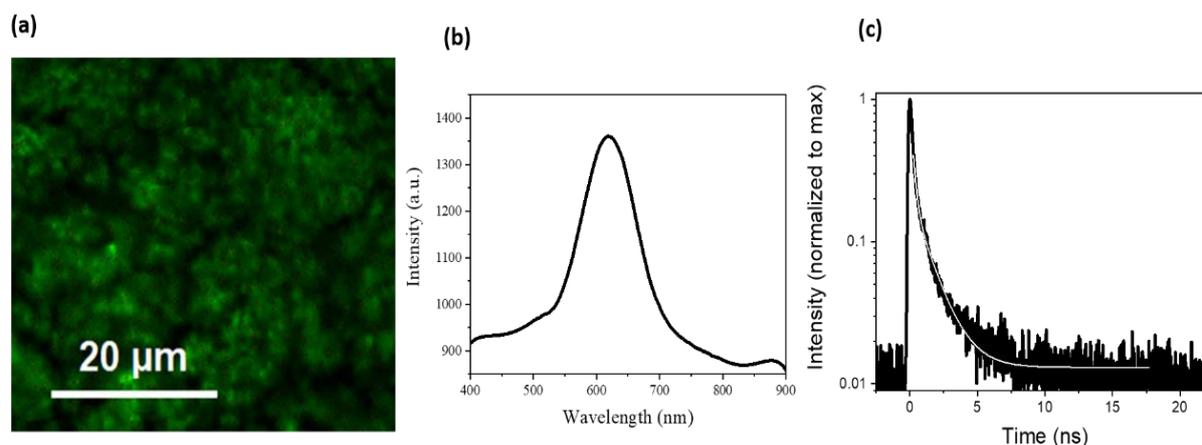


圖 3-14：(a)共焦螢光顯微術之螢光影像；(b)碳量子點在 WO₃ 之螢光光譜，及(c)時間解析螢光光譜。

四、碳量子點@WO₃ 複合物之電致變色元件分析

我們更進一步將碳量子點@WO₃ 複合物用於電致變色層製作電致變色元件，並且研究電致變色元件之特性；為了解量子點之添加量對電致變色元件特性之影響，我們同時製作四個不同碳量子點含量之電致變色元件，其含量分別為 0%、1%、5%、10%。如圖 3-15(a)，我們發現碳量子點之添加對上色態(colored states)及退色態(bleached states)之穿透率皆有影響，隨著量子點含量增加，穿透率變化率也隨之增加；在量子點含量為 10%，可得到最大的變化率 46.2% ($\lambda = 650 \text{ nm}$)。圖 3-15(b)顯示四個電致變色元件之上色速率及退色速率，我們發現四個樣品皆有快速的上色及退色時間(1~2 秒)；此外我們也量測電致變色元件之反應時間，如圖 3-15(c)為計時電流法量測之電流-時間關係圖，我們發現 10% 碳量子點添加之樣品有較好的上色及退色的反應時間。

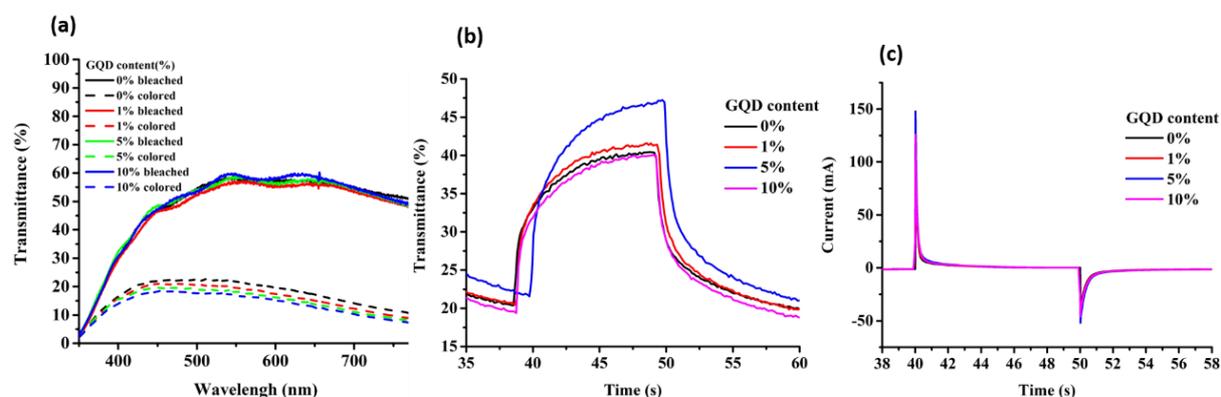


圖 3-15. (a)四個電致變色元件之穿透率光譜，(b)四個電致變色元件之上色速率及退色速率，(c)計時電流法量測之電流-時間關係圖。

伍、結語及未來展望

目前 WO₃ 為基底的電致變色元件仍存在著一些挑戰需要克服，如循環穩定度(cyclic stability)、轉換時間(switching time)、上色效率(coloration efficiency)及導電度(electrical conductivity)等。除了改變 WO₃ 材料本身的結構(structure)或形貌(morphology)外，適當的摻雜異質原子或添加奈米材料也

是提升電致變色性質(electrochromic properties)的重要方法。在這一年計畫中，我們已經利用 bottom-up molecular fusion 方法，成功合成出高結晶(high crystallinity)碳量子點，並且調控其邊緣之官能基(edge functionalization)，因此有助於添加進 WO_3 材料內；並透過官能基與 WO_3 所形成之氫鍵來穩定其結構。此外，我們也結合螢光共焦顯微術及時間解析光譜，證實在 CQDs/ WO_3 間具有高效率之電子轉移(electron transfer)效率。我們也以有機/無機 CQDs/ WO_3 複合物為基底，製作電致變色元件並且成功提升元件效能；未來在元件優化上，我們需減少量子點間之聚集，並能將碳量子點均勻分散在 WO_3 材料內，增強量子點及 WO_3 之鍵結，以利離子及電子之傳輸。

陸、參考文獻

- (1) Ahmad, K.; Song, G.; Kim, H. Fabrication of Tungsten Oxide/Graphene Quantum Dot (WO₃@GQD) Thin Films on Indium Tin Oxide-Based Glass and Flexible Substrates for the Construction of Electrochromic Devices for Smart Window Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2022**, 10 (36), 11948-11957.
- (2) Hwang, E.; Seo, S.; Bak, S.; Lee, H.; Min, M.; Lee, H. An Electrolyte-Free Flexible Electrochromic Device Using Electrostatically Strong Graphene Quantum Dot–Viologen Nanocomposites. *Advanced Materials* **2014**, 26 (30), 5129-5136.
- (3) Jo, M.-H.; Kim, K.-H.; Ahn, H.-J. P-doped carbon quantum dot graft-functionalized amorphous WO₃ for stable and flexible electrochromic energy-storage devices. *Chemical Engineering Journal* **2022**, 445, 136826.
- (4) Ghosh, D.; Sarkar, K.; Devi, P.; Kim, K.-H.; Kumar, P. Current and future perspectives of carbon and graphene quantum dots: From synthesis to strategy for building optoelectronic and energy devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, 135, 110391.
- (5) Cai, K.-B.; Huang, H.-Y.; Hsieh, M.-L.; Chen, P.-W.; Chiang, S.-E.; Chang, S. H.; Shen, J.-L.; Liu, W.-R.; Yuan, C.-T. Two-Dimensional Self-Assembly of Boric Acid-Functionalized Graphene Quantum Dots: Tunable and Superior Optical Properties for Efficient Eco-Friendly Luminescent Solar Concentrators. *ACS Nano* **2022**, 16 (3), 3994-4003.
- (6) Ozyurt, D.; Shafqat, S.; Pakkanen, T. T.; Hocking, R. K.; Mouritz, A.; Fox, B. Aggregation induced emission transformation of liquid and solid-state N-doped graphene quantum dots. *Carbon* **2021**, 175, 576-584.
- (7) Wang, L.; Wang, Y.; Xu, T.; Liao, H.; Yao, C.; Liu, Y.; Li, Z.; Chen, Z.; Pan, D.; Sun, L. et al. Gram-scale synthesis of single-crystalline graphene quantum dots with superior optical properties. *Nature Communications*

- 2014**, 5 (1), 5357.
- (8) Yan, Y.; Gong, J.; Chen, J.; Zeng, Z.; Huang, W.; Pu, K.; Liu, J.; Chen, P. Recent Advances on Graphene Quantum Dots: From Chemistry and Physics to Applications. *Advanced Materials* **2019**, 31 (21), 1808283.
- (9) Li, X.; Wang, H.; Shimizu, Y.; Pyatenko, A.; Kawaguchi, K.; Koshizaki, N. Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents. *Chemical Communications* **2010**, 47 (3), 932-934.
- (10) Lijuan, K.; Yongqiang, Y.; Ruiyi, L.; Zaijun, L. Phenylalanine-functionalized graphene quantum dot-silicon nanoparticle composite as an anode material for lithium ion batteries with largely enhanced electrochemical performance. *Electrochimica Acta* **2016**, 198, 144-155.
- (11) Umrao, S.; Jang, M.-H.; Oh, J.-H.; Kim, G.; Sahoo, S.; Cho, Y.-H.; Srivastva, A.; Oh, I.-K. Microwave bottom-up route for size-tunable and switchable photoluminescent graphene quantum dots using acetylacetone: New platform for enzyme-free detection of hydrogen peroxide. *Carbon* **2015**, 81, 514-524.
- (12) de la Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews* **2005**, 34 (2), 164-178.
- (13) Wang, L.; Li, W.; Wu, B.; Li, Z.; Pan, D.; Wu, M. Room-temperature synthesis of graphene quantum dots via electron-beam irradiation and their application in cell imaging. *Chemical Engineering Journal* **2017**, 309, 374-380.
- (14) Li, W.; Li, M.; Liu, Y.; Pan, D.; Li, Z.; Wang, L.; Wu, M. Three Minute Ultrarapid Microwave-Assisted Synthesis of Bright Fluorescent Graphene Quantum Dots for Live Cell Staining and White LEDs. *ACS Applied Nano Materials* **2018**, 1 (4), 1623-1630.

- (15) Hu, J.; Lei, Y.; Yuan, M.; Lin, Y.; Jiang, Z.; Ouyang, Z.; Du, P.; Wu, Y. Enhanced photoelectric performance of GQDs anchored WO₃ with a 'dot-on-nanoparticle' structure. *Materials Research Express* **2020**, 7 (7), 075602.