

臺灣二〇〇八年國際科學展覽會

科 別：化學

作 品 名 稱：防鏽小尖兵(分子自組薄膜的探索)

學校 / 作者：國立嘉義高級中學 林哲安

作者簡介



自幼，我即生長於一個溫暖的家庭。雖然父母離異，但父親極力的栽培我成爲一個能對社會有所貢獻的人。家裡從事養豬業，而父親從事修車業，從小的耳濡目染下，對於一些物理、化學、生物的現象雖然並不是十分清楚其中道理，但也對其有著極大興趣。也因為家裡的關係，也讓我接觸到許多關於科學方面的書籍，因此我不僅養成了閱讀的習慣與興趣，也開啓了對於科學研究的興趣之門。

目錄

摘要.....	P.3
壹、研究動機.....	P.4
貳、研究目的.....	P.4
參、研究設備及器材.....	P.4
肆、研究原理與文獻探討.....	P.5
伍、研究過程或方法.....	P.6
陸、研究結果與討論.....	P.9
柒、結論與應用.....	P.32
捌、參考資料.....	P.32

作品名稱：防鏽小尖兵(分子自組薄膜的探索)

The Rust-resistant Molecule (An Exploration of Self-assembled monolayers)

中文摘要

自組薄膜(SAMs, self-assembled monolayers)乃是具有特定官能基的化合物在不需外力作用下自動吸附到基質表面上而自行排列成有自序規則之結構。SAMs技術因製備容易且穩定，在應用上深具潛力。目前此方法中，以硫醇接在Au上的研究最為廣泛。本作品希望藉著SAMs方法將硫醇分子吸附於鐵片或其他金屬表面上，以達成防鏽與抗酸目的。我們分別透過接觸角量測研究正十二硫醇在鐵片上形成分子薄膜的可能性；利用酸與金屬產生氣體的速率研究分子薄膜抗酸蝕的情況；測試分子薄膜的耐熱性；根據鐵片生鏽時pH值變化、重量變化與 $[Fe^{2+}]$ 含量差異來探究分子薄膜能否防鏽；最後找出適合形成分子薄膜的濃度與溫度效應。由實驗結果我們發現SAMs薄膜確實能吸附於鐵(及鎳、銅、鋅等金屬)的表面上並增加抗酸與防鏽蝕能力，薄膜對熱的穩定性極佳，35°C時結合效果較佳，而濃度的提高有助於SAMs的效用。

英文摘要

Self-assembled monolayers(SAMs) are elements which have specific functions.SAMs,ordered molecular aggregates can automatically adhere to the surface of substrate without any force.The application of SAMs' technique has high potential not only because they are easy to make but also because they are stable.Exposing molecules such as alkyl thiols to an Au(0) surface is now in widespread use.

In this work,we apply the thiols chemisorb onto the Fe or other metal surface to make it rust-resistant and acid-resistant.We study the following issues to find the appropriate conditions of forming monolayers in varying concentration and temperature:

- I. The possibility of forming n-dodecanthiol molecular monolayers on Fe surface by measuring the contact angles.
- II. The ability of antiacid corrodibility by comparing the rates of producing gas from acid and metal.
- III. The heat-resistant of molecular monolayers.
- IV. Whether it's antirust by detecting the changes of pH,weight,and the concentrations of Fe^{2+} during the iron rust.

According to the results,we conclude SAMs do adhere to the surface of Fe(and other metal like Ni,Cu,Zn), which increases the ability of antiacid and antirust.Besides they are stable to heat, have good combining effect at 35°C, and it is beneficial to the effect of SAMs through raising their concentration.

壹、研究動機

人類利用鐵製器具的歷史比鋁製來的久遠甚多，但為何現今少見鐵器古文物？鐵生鏽是一極大的問題。英國為產鐵的大國，每年產的鋼(二千萬噸)，約有八分之一因鐵生鏽的損失。而台灣亦是一個工業有長足發展的海島型氣候國家，若能找到一能保護鐵的方法，豈不是增強國力的一途嗎？

心頭抱持著如此想法，我在網路上尋找有關鐵防鏽的資訊，於其中最令我感興趣的是關於自組分子薄膜(SAMs, self-assembled monolayers)。而恰好本校化學教師亦對自組分子薄膜有研究。因此，我想研究此分子薄膜在金屬上所形成的修飾來改變鐵表面的性質，使之有防鏽的功效。那麼，保護好了鐵製船身，台灣這艘大船，何愁不能乘風破浪，快樂出航呢。

貳、研究目的

- 一、透過接觸角的量測研究正十二硫醇是否能與鐵片（含其他金屬片如鎳、銅、鋅片）形成自組分子薄膜而附於表面上，進而改變金屬表面的各項性質，達到防鏽的目的
- 二、根據酸與金屬產生的氣體速率的改變與其變化量來研究分子薄膜的形成是否能達到減低酸蝕的目的
- 三、為探討自組分子薄膜的實用性，測試自組分子薄膜的耐熱性
- 四、進行測量生鏽時pH值變化、生鏽前後重量變化、與 $[Fe^{2+}]$ 含量差異來測試此分子薄膜的形成是否能降低鐵片生鏽的速率
- 五、找出適合形成自組分子薄膜的各種因素
 - 1.研究適合形成自組分子薄膜的正十二硫醇濃度
 - 2.找出適合形成自組分子薄膜的操作溫度及震盪效果

參、研究設備及器材

- 一、藥品：
鐵片(10cm×1cm)、銅片(10cm×1cm)、鋅片(10cm×1cm)、鎳片(10cm×1cm)、絕對酒精、正十二硫醇($C_{12}H_{25}SH$)、濃硫酸(18M)、濃硝酸(15M)、濃鹽酸(12M)、氫氧化鈉、丙酮、蒸餾水、雙氧水、飽和食鹽水
- 二、器材：
燒杯、試管(附軟木塞)、安全吸球、吸量管、滴管，滴定裝置(由針筒與滴定架組合而成，如圖)
- 三、設備：
pH計、烘箱、吹風機、碼錶、電子天平、真空蒸餾器、超音波洗淨儀、數位相機、腳架



圖：接觸角測定的滴定裝置

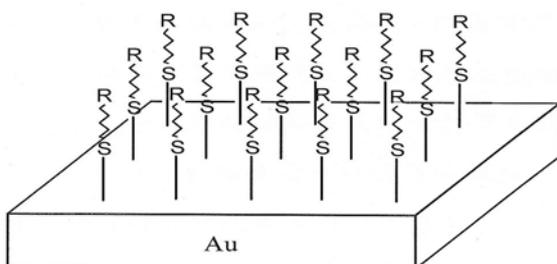
肆、研究原理與文獻探討

一、自組分子薄膜吸附系統的簡介

自我組合單層膜於1946年由Zisman等人發現。當有特定官能基的化合物和基質(substrate)存在於溶液中，則此化合物即可自動吸附到基質的表面上。於最初發現時因礙於表面分析技術的限制，而無法了解表面的吸附機構，但是自我組合單層膜的技術目前已被廣泛的運用到其他用途上，例如：混成相觸媒的製備，其中載體表面與自我組合分子間的鍵結方式即是利用自我組合薄層的概念。到了近十幾年來，由於表面分析儀器的進步，使得自我組合薄膜整齊排列吸附於載體上的結構才得到了證實。

SAMs技術因其製備較容易且較穩定，故其在應用上較具潛力，近年來受到科學家們廣泛的討論。而目前SAMs的技術大致可分為三個系統

- 1.有機矽烷類分子(Alkylsilane)接在Hydroxylated表面，例如：氧化鋁(Al_2O_3)、矽晶片(Silicone wafer)、玻璃(glass)、導電玻璃(ITO glass)和雲母(mica)。
- 2.羧基(-COOH)分子和Hydroxamic acid(-CONH₂)分子接在金屬氧化物表面，例如：氧化鋁、氧化銀。
- 3.硫醇(Alkanethiol)接在金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)表面



在SAMs方法中，以硫醇接在Au上的研究最為廣泛，因金為較安定的金屬，硫醇較易於製備，且金(Au)和硫醇(Alkanethiol)之間有非常強的作用力(185KJ/mole)，使硫醇(Alkanethiol)接在金表面上所形成之monolayer具有相當程度的穩定性，在未來應用較具有潛力。

二、SAMs之製備

因硫醇和金有著非常強的作用力(約185KJ/mole)，所以利用硫醇以化學吸附在金膜表面上，可以形成非常穩定的自身排列組合薄膜(Self-Assembly Monolayers)。以絕對乙醇為溶液，硫醇為溶質，在室溫下反應時間為一天，而形成二維結構的單層。

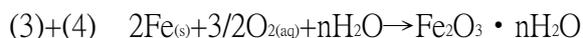
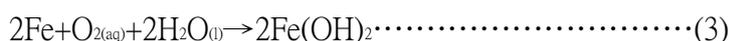
三、鐵生鏽與防鏽法

1.鐵鏽是水合氧化鐵(III) $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ，發生鐵鏽需要(a)水(b)氧氣 兩個條件。鐵生鏽是電化學過程，鐵不可能是純鐵，表面會有雜質或活性較小的金屬會吸引電子。鐵表面一處電子移至另一處成為陽性，得到電子處為陰性，就如同一小型的賈法尼電池(galvanic cell)。

反應機制如下：



將(1)×2+(2)則得：



$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ 是紅褐色鐵鏽的主要成分，由鐵生鏽反應機制可以得知酸和鹽增加水的導電性，因而加速鐵鏽蝕過程。

2.防止鐵生鏽的方法

(1)可用保護膜來隔絕氧氣和水。

(2)大件之物件可塗油漆或油脂。

(3)鍍鋅或錫，有些汽車零件鍍上錫，合金化也是防止鐵生鏽的方法。

(4)若以一塊氧化電位高於鐵的金屬與鐵連接在一起，使鐵成為陰極就不會被氧化，就能保持完整。此一技術稱為犧牲性保護法。鐵船在海中或鐵管在地下會腐蝕，如果利用氧化電位比鐵高的金屬如鋁、鎂、鋅，再以導線將它們相連接，則可以達到防蝕的目的，此乃因鎂等金屬在環境中構成新腐蝕電池的陽極而被腐蝕，相對的鐵則構成陰極而被保護。

伍、研究過程及方法

一、清洗金屬片

1.鐵片(鋅片、鎳片)→砂紙磨光→ $HCl_{(aq)}$ 清洗→以 $NaOH_{(aq)}$ 清洗→清水洗淨→以丙酮除去水分→晾乾

2.銅片→砂紙磨光→ $HNO_{3(aq)}$ 清洗→以 $NaOH_{(aq)}$ 清洗→清水洗淨→以丙酮除去水分→晾乾

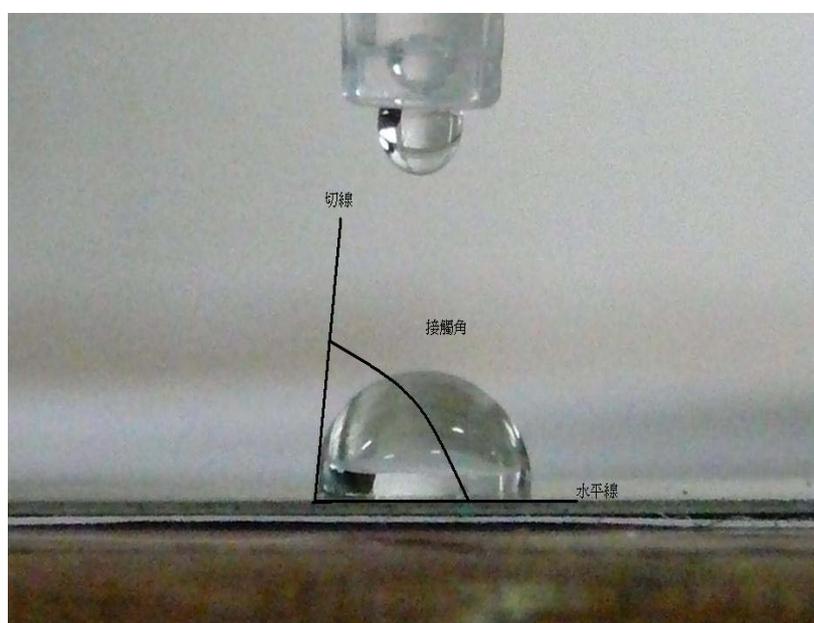
二、製作具自組分子薄膜(SAMs, self-assembled monolayers)的金屬片

- 1.以吸量管取13cc的絕對酒精及2cc的正十二硫醇置入試管內，蓋上軟木塞並加以混合均勻，製造出正十二硫醇($C_{21}H_{43}SOH$)
- 2.將各金屬片(Fe、Ni、Cu、Zn)置入試管中，蓋上軟木塞並放置於室溫中一天
- 3.一天後，取出金屬片以大量絕對酒精清洗去多餘的正十二硫醇，並以吹風機吹乾備用
- 4.對照組：如上述步驟，將各金屬片浸泡15cc絕對酒精備用

三、接觸角的測定

由於附上SAMs可增加金屬表面的疏水性，所以測量了水滴在試片上的接觸角

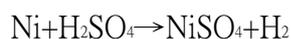
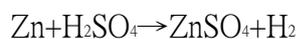
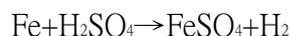
- 1.將純金屬片與已經SAMs處理的金屬片分別置於滴定裝置下
- 2.滴下一水滴，並以相機照攝水滴在金屬片上的照片
- 3.算出其接觸角(如下圖)



圖：接觸角的測定法

四、金屬抗酸蝕能力的測試

根據下列四個方程式：



可知金屬被侵蝕時所產生的氣體是金屬被侵蝕程度的指標，故測量氣體產生的速率

- 1.以吸量管取50cc的蒸餾水與6cc的濃硫酸混合，再取出10cc的硫酸水溶液置於燒杯中，並放置在電子天平上
- 2.剪下1cm×1cm的鐵片(鋅片、鎳片)置入硫酸水溶液中，記錄重量的變化
- 3.另以吸量管取50cc的蒸餾水與6cc的濃硝酸混合，再取出10cc的硝酸水溶液置於燒杯中，並放置在電子天平上
- 4.剪下1cm×1cm的銅片置入硝酸水溶液中，記錄重量的變化

五、自組分子薄膜對熱穩定性的測試

1. 將純鐵片與已經SAMs處理的鐵片置入烘箱以80°C烘烤一小時，一小時後拿出並測定接觸角
2. 再將烘烤至80°C的純鐵片與已經SAMs處理的鐵片置入烘箱以160°C再烘烤一小時，一小時後拿出並測定接觸角

六、鐵片抗鏽蝕能力的測試

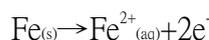
1. 測量生鏽時食鹽水pH值的變化

根據方程式： $O_{2(aq)} + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$

當鐵生鏽時，有鹼性的生成。故測量pH值的變化可了解鐵生鏽的程度

- (1) 以吸量管取20cc的飽和食鹽水各置於二試管中，並量取其pH值
 - (2) 將鐵片與已經SAMs處理的鐵片分別置入二試管，另取一含20cc飽和食鹽水的試管做對照組，將三試管置於空氣中7天，並逐天紀錄三支試管的pH值
2. 測量生鏽前後重量變化
 - (1) 測量鐵片與濾紙總重
 - (2) 七天後，分別將二試管過濾並將濾紙與鐵片置入烘箱烘乾，量取兩者總重
 3. 測量食鹽水中 $[Fe^{2+}]$ 含量

根據方程式



$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2$ (以 Fe^{2+} 為催化劑)，可測量 O_2 來得知 $[Fe^{2+}]$

- (1) 以吸量管取50cc的蒸餾水與6cc的雙氧水混合備用
- (2) 將濾液以吸量管取10cc倒入10cc的雙氧水並紀錄其重量變化

七、找出適合形成自組分子薄膜的各種因素

1. 研究適合形成自組分子薄膜的正十二硫醇濃度

(1) 製造不同濃度的正十二硫醇($C_{25}H_{50}S$)：硫醇對酒精毫升數比(硫醇cc/酒精cc)為0/15 (即只有酒精)； 2/13 ； 3/12 ； 4/11 ； 5/10

(2) 將鐵片分別置入五隻試管中，蓋上軟木塞並放置於室溫中一天

(3) 一天後，取出金屬片以絕對酒精清洗去多餘的正十二硫醇，並以吹風機吹乾備用

(4) 測定五鐵片及純鐵片之接觸角與抗酸蝕能力

2. 找出適合形成自組分子薄膜的操作溫度及震盪效果

(1) 將鐵片置入含正十二硫醇($C_{25}H_{50}S$)的試管中，蓋上軟木塞並放置於35°C、45°C與超音波洗淨儀中一天

(2) 一天後，取出金屬片以絕對酒精清洗去多餘的正十二硫醇，並以吹風機吹乾備用

(3) 測量其接觸角及抗酸蝕能力

陸、研究結果與討論

一、接觸角的測定

實驗結果

1. 純鐵片與經SAMs處理的鐵片的接觸角

表1-1、純鐵片與經SAMs處理的鐵片之接觸角

	純鐵片	經SAMs處理的鐵片	只泡酒精之鐵片
接觸角	47°	75°	23°
照片	圖1-1-A	圖1-1-B	圖1-1-C



圖1-1-A、鐵片之接觸角



圖1-1-B、經SAMs處理的鐵片之接觸角



圖1-1-C、只泡酒精的鐵片之接觸角

2. 純鎳片與經SAMs處理的鎳片之接觸角

表1-2、純鎳片與經SAMs處理的鎳片之接觸角

	純鎳片	經SAMs處理的鎳片	只泡酒精之鎳片
接觸角	75°	88°	22°
照片	圖1-2-A	圖1-2-B	圖1-2-C



圖1-2-A、純鎳片之接觸角



圖1-2-B、經SAMs處理的鎳片之接觸角



圖1-2-C、只泡酒精的鎳片之接觸角

3. 純鋅片與經SAMs處理的鋅片之接觸角

表1-3、純鋅片與經SAMs處理的鋅片之接觸角

	純鋅片	經SAMs處理的鋅片	只泡酒精之鋅片
接觸角	23°	93°	22°
照片	圖1-3-A	圖1-3-B	圖1-3-C



圖1-3-A、純鋅片之接觸角



圖1-3-B、經SAMs處理的鋅片之接觸角



圖1-3-C、只泡酒精的鋅片之接觸角

4.純銅片與經SAMs處理的銅片之接觸角

表1-4、純鎳片與經SAMs處理的鎳片之接觸角

	純銅片	經SAMs處理的銅片	只泡酒精之銅片
接觸角	94°	149°	20°
照片	圖1-4-A	圖1-4-B	圖1-4-C



圖1-4-A、銅片之接觸角



圖1-4-B、經SAMs處理的銅片之接觸角



圖1-4-C、只泡酒精的銅片之接觸角

實驗討論

- 1.接觸角越小表示濕潤性越好，即防水性越差；接觸角越大表示疏水性越大。所以我們研究接觸角以判斷正十二硫醇是否能與金屬片形成自組分子薄膜而改變表面性質
- 2.由研究結果得知，當附上SAMs後，接觸角均有明顯增大，顯見SAMs的確有疏水性的效果。
 - (1)正十二硫醇可與鐵片形成自組分子薄膜，接觸角由47°增加到75°
 - (2)正十二硫醇可與鎳片形成自組分子薄膜，接觸角由75°增加到88°
 - (3)正十二硫醇可與鋅片形成自組分子薄膜，接觸角由23°增加到93°
 - (4)正十二硫醇可與銅片形成自組分子薄膜，接觸角由94°增加到149°
- 3.金屬片若只泡酒精，接觸角皆會下降，即疏水性下降。此項結果正可作為正十二硫醇吸附於金屬表面的有利證據，而非酒精所導致。
- 4.至於為何水滴在各金屬片上之接觸角會有不同？此與固體表面性質有關，根據文獻得知，通常固體表面硬度大，熔點高之物質，自由能大，容易濕潤，故其接觸角不同。

二、金屬抗酸蝕能力的測試

實驗結果

1. 純鐵片與經SAMs處理的鐵片+H₂SO₄反應

表2-1、純鐵片與經SAMs處理的鐵片+H₂SO₄反應紀錄 (註：紀錄數據=觀察數據×100)

		減少重量(g)		
		鐵片	經SAMs處理的鐵片	只泡酒精之鐵片
時 間 (s)	0	0	0	0
	100	1	1	2
	200	1	1	4
	300	2	2	5
	400	3	2	6
	500	4	3	7
	600	5	4	8
	700	6	5	10
	800	6	5	10
	900	7	5	11
	1000	7	6	11
	1100	8	6	1020s時 12
	1200	1180s時 9	1160s時 7	
氣體消失速率(mg/s)		0.076	0.060	0.117
照片		圖2-1-A	圖2-1-B	圖2-1-C

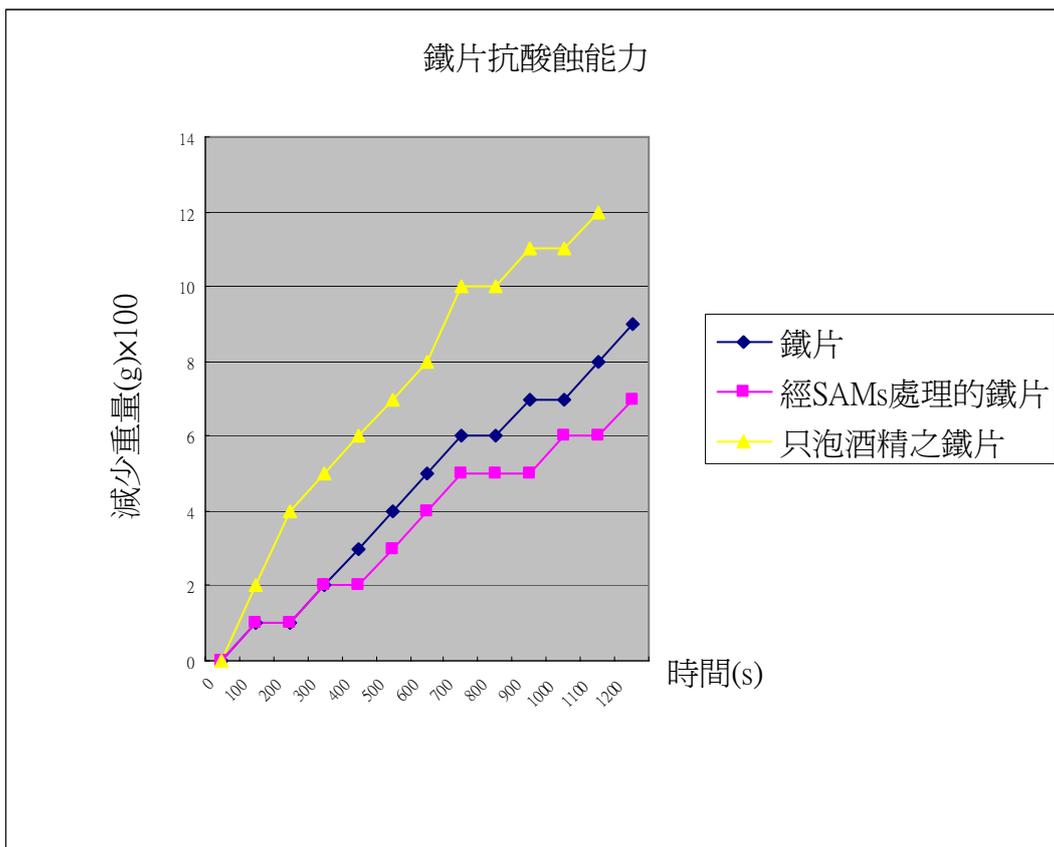


圖2-1-A、鐵片+H₂SO₄反應後的情形



圖2-1-B、經SAMs處理的鐵片
+H₂SO₄反應後的情形



圖2-1-C、只泡酒精之鐵片
+H₂SO₄反應後的情形

2.純鋅片與經SAMs處理的鋅片+H₂SO₄反應

表2-2、純鋅片與經SAMs處理的鋅片+H₂SO₄反應紀錄 (註：紀錄數據=觀察數據×100)

		減少重量(g)	
		純鋅片	經SAMs處理的鋅片
時 間 (s)	0	0	0
	100	1	0
	200	2	0
	300	6	0
	400	11	0
	500	12	0
	600	540s時 14	1
	700		1
	800		1
	900		1
	1000		1
	1100		1040s時 2
	1200		
氣體消失速率(mg/s)		0.259	0.019
照片		圖2-2-A	圖2-2-B

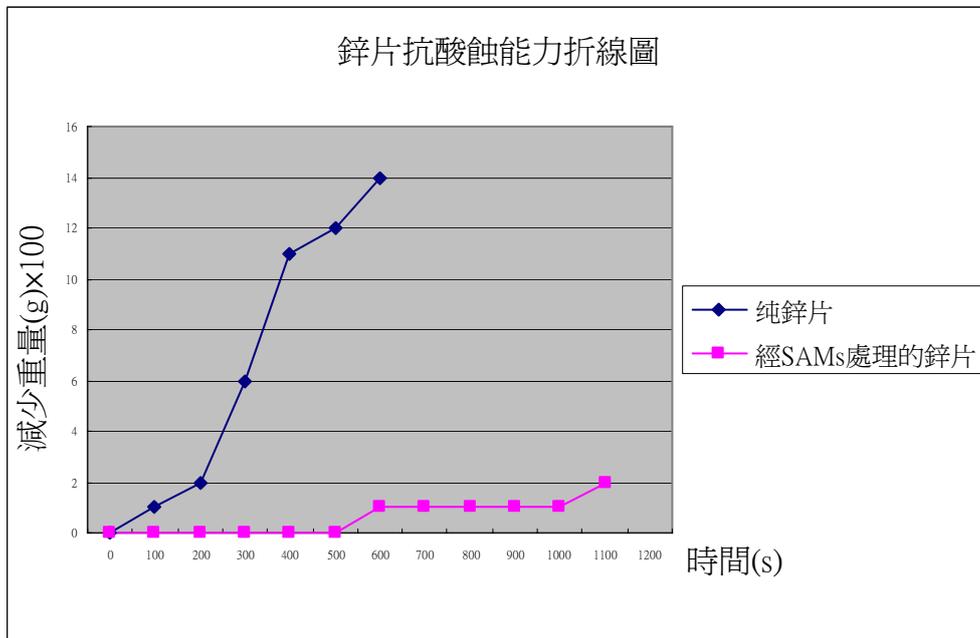




圖2-2-A、純鋅片+H₂SO₄反應後的情形

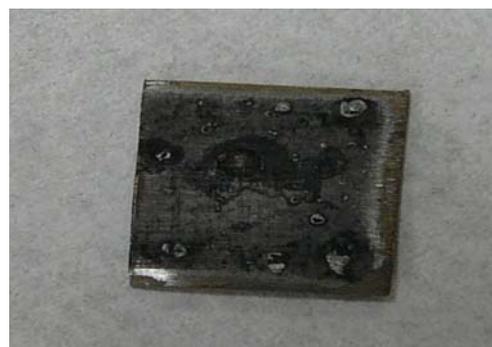


圖2-2-B、經SAMs處理的鋅片
+H₂SO₄反應後的情形

3.純鎳片與經SAMs處理的鎳片+H₂SO₄反應

表2-3、純鎳片與經SAMs處理的鎳片+H₂SO₄反應紀錄 (註：紀錄數據=觀察數據×100)

		減輕重量(g)	
		純鎳片	經SAMs處理的鎳片
時 間 (s)	0	0	0
	100	0	0
	200	0	0
	300	1	0
	400	1	0
	500	1	420s時 1
	600	1	
	700	2	
	800	2	
	900	840s時 3	
	1000		
	1100		
	1200		
氣體消失速率(mg/s)		0.038	0.024
照片		圖2-3-A	圖2-3-B

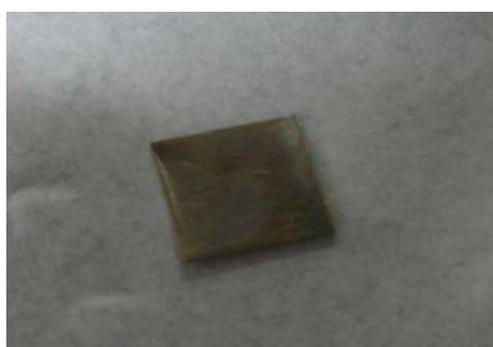
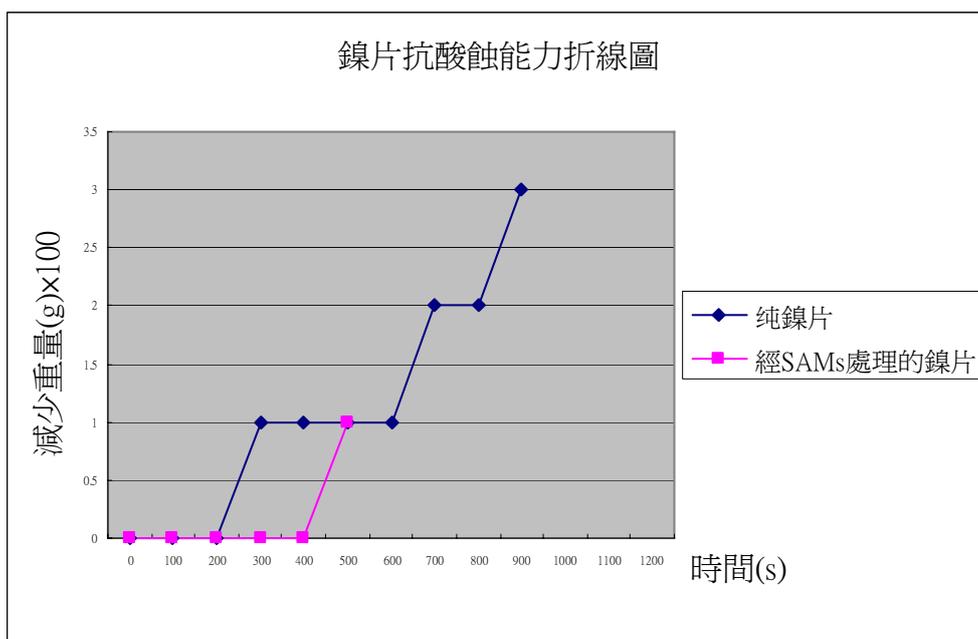


圖2-3-A、純鎳片+H₂SO₄反應後的情形



圖2-3-B、經SAMs處理的鎳片
+H₂SO₄反應後的情形

4. 純銅片與經SAMs處理的銅片+HNO₃反應

表2-4、純銅片與經SAMs處理的銅片+HNO₃反應紀錄 (註：紀錄數據 = 觀察數據×100)

		減輕重量(g)	
		純銅片	經SAMs處理的銅片
時 間 (s)	0	0	0
	100	1	0
	200	1	0
	300	2	1
	400	2	1
	500	2	2
	600	2	2
	700	2	2
	800	740s時 3	2
	900	3	2
1000	3	2	

	1100	3	1020s時 3
	1200	3	3
氣體消失速率(mg/s)		0.041	0.029
照片		圖2-4-A	圖2-4-B

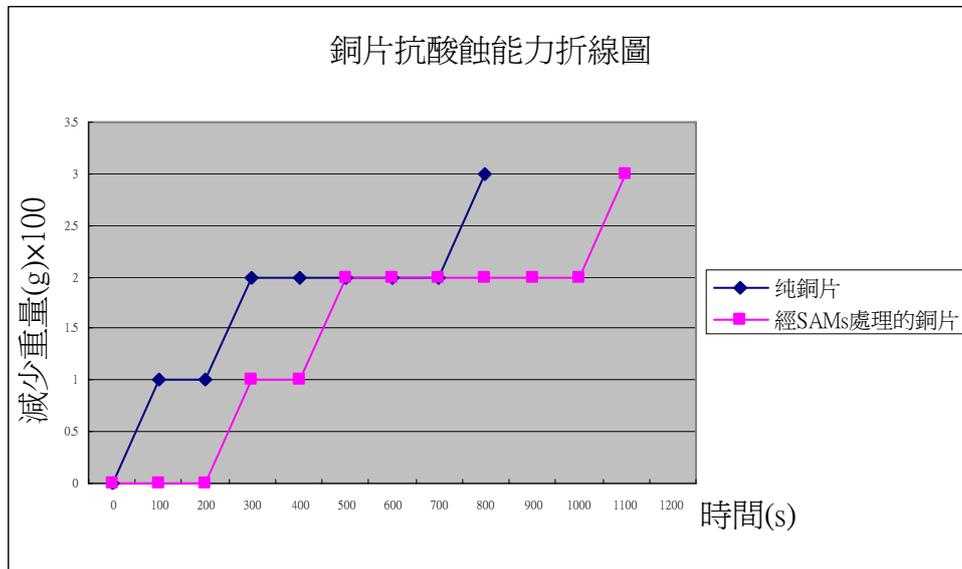


圖2-4-A、純銅片+HNO₃反應後的情形



圖2-4-B、經SAMs處理的銅片+HNO₃反應後之情形

實驗討論

1. 金屬與酸反應產生氣體的消失速率(- mg/秒)來表示金屬的抗酸蝕能力，若消失速率大表示金屬的抗酸蝕能力差；若消失速率小表示金屬的抗酸蝕能力佳

(1) 鐵片與經SAMs處理的鐵片+ H₂SO₄反應

(a) 純鐵片+ H₂SO₄反應：鐵片快速反應，同時產生大量且細小的氣泡。而反應後鐵片表面完全變黑且凹凸不平

(b) 經SAMs處理的鐵片+ H₂SO₄反應：反應較慢，由邊緣開始反應，至整個表面都佈滿氣泡，而當一個氣泡往上跑時，才產生另一個氣泡，所以氣體消失速率比純鐵片慢(純鐵片：0.076mg/s，經SAMs處理的鐵片：0.060mg/s)，反應後之經SAMs處理的鐵片尚有部份的鐵片光澤，且，相對於反應後之鐵片，並未完全變黑，而是有白、褐色污漬。

(c)最後探討的是只泡酒精的鐵片，本來預測效果與純鐵片並無巨幅差異。但根據實驗結果，發現氣體產生速率極快，即抗鏽能力差。我們認為可能是酒精增加了鐵表面的濕潤性，易被酸侵蝕。

(2)鋅片與經SAMs處理的鋅片+ H_2SO_4 反應

(a)純鋅片+ H_2SO_4 反應：鋅片極速反應，鋅片至500~540秒時完全與 H_2SO_4 反應。氣泡產生極快，快到鋅片會在 H_2SO_4 中翻滾。反應完，整片鋅片完全轉黑，凹凸不平。

(b)經SAMs處理的鋅片+ H_2SO_4 反應：鋅片反應仍快，但與純鋅片+ H_2SO_4 反應比較，顯得慢了許多，反應後未完全變黑，而是保有金屬光澤並帶著黑色污漬。

(3)鎳片與經SAMs處理的鎳片+ H_2SO_4 反應

(a)純鎳片+ H_2SO_4 反應：反應慢，無明顯氣泡產生。反應後，鎳片表面顯的黯淡

(b)經SAMs處理的鎳片+ H_2SO_4 反應：反應仍慢，但比純鎳片更慢(純鎳片之氣體消失速率/0.038mg/s，經SAMs處理的鎳片之氣體消失速率0.024mg/s)，反應後鎳片表面無顯著改變

(4)銅片與經SAMs處理的銅片+ HNO_3 反應

(a)純銅片+ HNO_3 反應：反應不快，但有顯著氣泡產生。反應後，銅片全轉為紅色，且有深色污漬

(b)經SAMs處理的銅片+ HNO_3 反應：相較之下經SAMs處理的銅片的反應慢了許多，並無明顯之氣泡產生。反應後銅片表面仍有部分區塊保有金屬光澤，其餘部分則為灰綠色，並無像純銅片反應後之紅色

三、自組分子薄膜對熱穩定性的測試

實驗結果

1. 純鐵片與經SAMs處理的鐵片加熱

表3-1、純鐵片與經SAMs處理的鐵片在溫度變化下的接觸角

溫度	純鐵片		經SAMs處理的鐵片	
	接觸角	圖	接觸角	圖
25°C	47°	圖3-1-A	75°	圖3-1-B
80°C	51°	圖3-1-C	75°	圖3-1-D
160°C	46°	圖3-1-E	73°	圖3-1-F

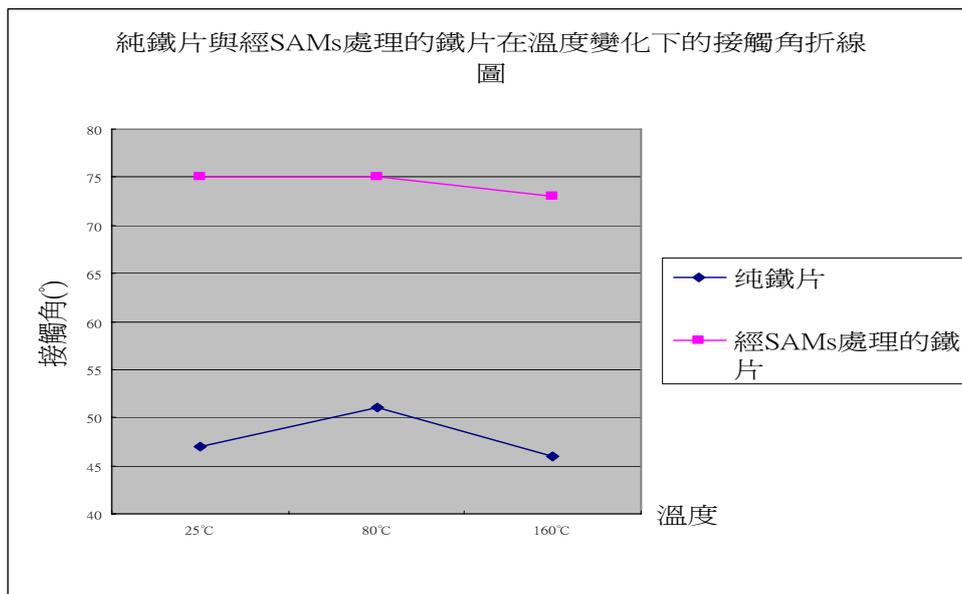


圖3-1-A、25°C下的純鐵片之接觸角

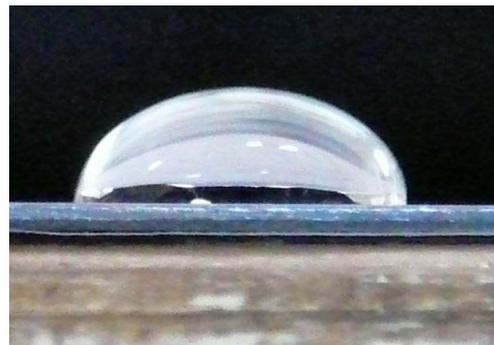


圖3-1-B、25°C下的經SAMs處理的鐵片之接觸角



圖3-1-C、80°C下的純鐵片之接觸角



圖3-1-D、80°C下的經SAMs處理的鐵片之接觸角



圖3-1-E、160°C下的純鐵片之接觸角



圖3-1-F、160°C下的經SAMs處理的鐵片之接觸角

實驗討論

將鐵片及經SAMs處理的鐵片加熱至80°C及160°C後，測量接觸角時可發現

- (1)鐵片之接觸角無固定之改變趨向。可能是加熱時，稍改變了鐵的表面性質，致使接觸角的改變無一致性
- (2)經SAMs處理的鐵片之接觸角幾乎沒有減少，可見SAM對熱的穩定性極佳

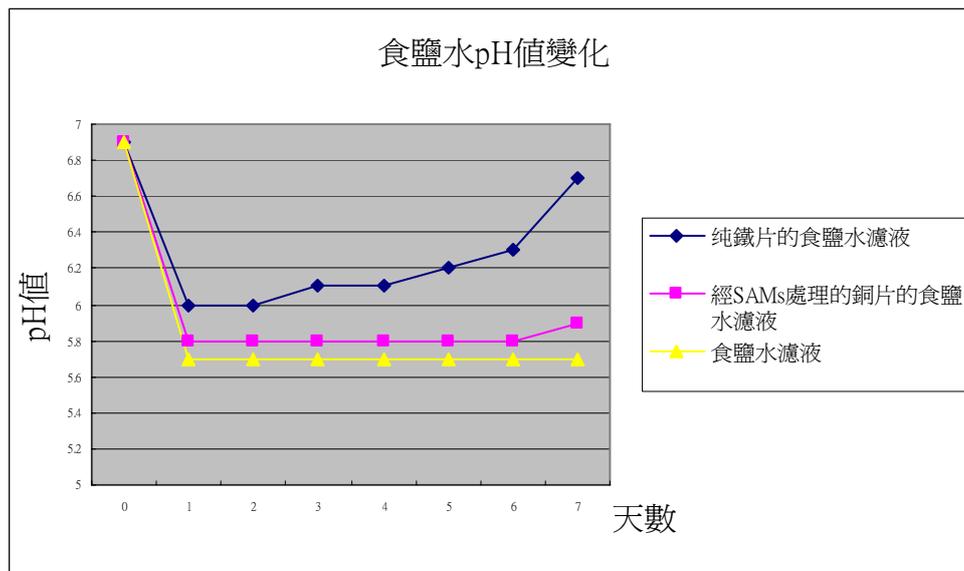
四、鐵片抗鏽蝕能力的測試

實驗結果

1. 食鹽水pH值變化

表4-1、純鐵片與經SAMs處理的鐵片之食鹽水pH變化

		pH值變化		
		純鐵片的食鹽水濾液	經SAMs處理的銅片的食鹽水濾液	食鹽水濾液
天數	原	6.9	6.9	6.9
	第一天	6.0	5.8	5.7
	第二天	6.0	5.8	5.7
	第三天	6.1	5.8	5.7
	第四天	6.1	5.8	5.7
	第五天	6.2	5.8	5.7
	第六天	6.3	5.8	5.7
	第七天	6.7	5.9	5.7



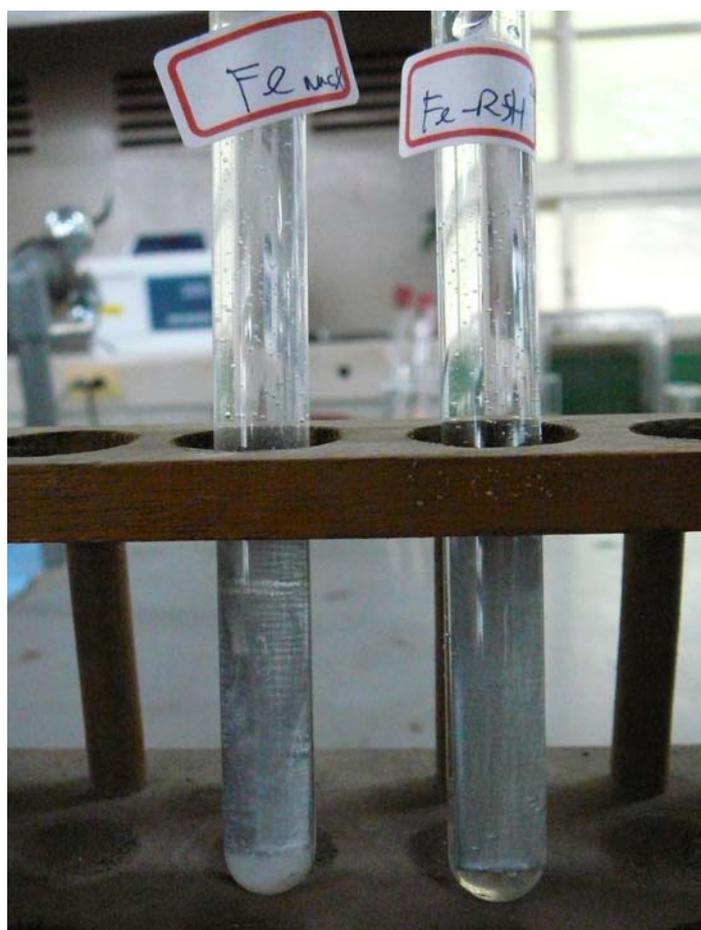


圖4-1-A、純鐵片與經SAMs處理的鐵片在食鹽水一天後之情形
(左為純鐵片，右為經SAMs處理的鐵片)

2. 濾紙與鐵片重量變化

表4-2、濾紙與鐵片重量變化

	過濾純鐵片的食鹽水濾液之濾紙和鐵片	過濾經SAMs處理的鐵片的食鹽水濾液之濾紙和鐵片
原重	4.03	4.03
後來重量	4.18	4.10
照片	圖4-2-A及圖4-2-C	圖4-2-B及圖4-2-D



圖4-2-A、浸泡食鹽水七天後之純鐵片



圖4-2-B、浸泡食鹽水七天後之經SAMs處理之鐵片

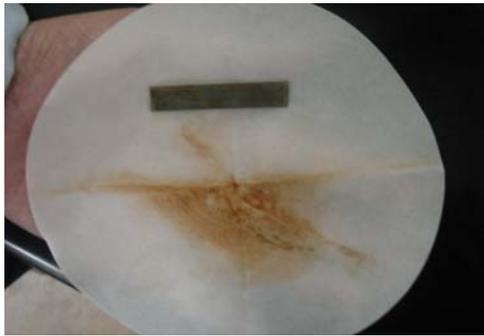


圖4-2-C、過濾純鐵片的食鹽水濾液之濾紙

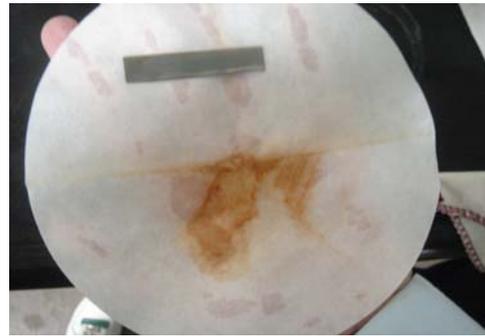


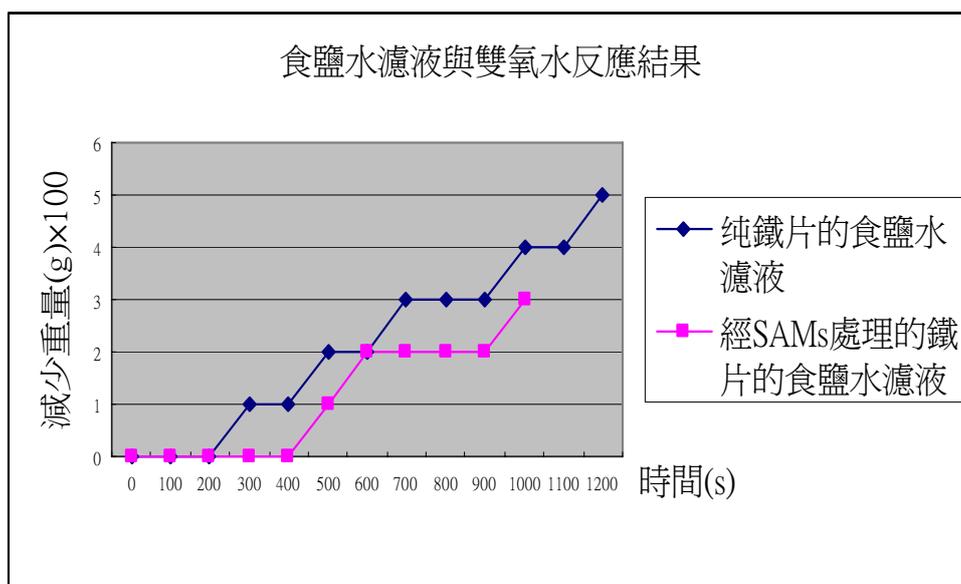
圖4-2-D、過濾經SAMs處理的鐵片的食鹽水濾液之濾紙

3. 食鹽水濾液與 H_2O_2 反應結果

表4-3、純鐵片與經SAMs處理的鐵片的食鹽水濾液 H_2O_2 反應結果

(註：紀錄數據 = 觀察數據 × 100)

		減輕重量(g)	
		純鐵片的食鹽水濾液	經SAMs處理的鐵片的食鹽水濾液
時 間 (s)	0	0	0
	100	0	0
	200	0	0
	300	1	0
	400	1	0
	500	2	1
	600	2	2
	700	3	2
	800	3	2
	900	3	2
	1000	4	1000s時 3
	1100	4	
1200	1140s時 5		
消失速率(mg/s)		0.044	0.030



實驗討論

1. 根據 $O_{2(aq)} + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH_{(aq)}$ ，當鐵生鏽時，有鹼性的生成。故測量pH值的變化可了解鐵生鏽的程度。
2. 三試管第一天之pH值皆為6.9，第二天時則驟降，推測是CO₂的影響極大，超過了鐵生鏽所產生的鹼性。但在第三天後，浸有純鐵片的食鹽水pH值一直上升，對純食鹽水pH值的差明顯大於浸有經SAMs處理的鐵片之食鹽水。可見SAMs有其防鏽的功效
3. 將浸有純鐵片的食鹽水濾液與浸有經SAMs處理的鐵片之食鹽水濾液過濾。比較兩者濾紙和鐵片的增重發現浸有純鐵片的食鹽水增重較多，說明了SAMs的防鏽效能。而浸了食鹽水之鐵片，其表面有大量的褐色污漬，另一方面浸了食鹽水之經SAMs處理的鐵片表面只有部分污漬
4. 根據 $Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^-$



知可加入雙氧水，測定O₂的消失速率來檢測食鹽水中由於鐵生鏽所產生之[Fe²⁺]

(1) 浸泡純鐵片之食鹽水濾液 + H₂O₂

反應一加入雙氧水時，即開始冒泡。說明了食鹽水中確實有[Fe²⁺]，產生了O₂。

(2) 浸泡經SAMs處理的鐵片之食鹽水濾液 + H₂O₂

加入雙氧水時，並未馬上冒泡，可以猜測濾液中的[Fe²⁺] 不如浸泡純鐵片之食鹽水濾液的多。反應速率也較浸泡純鐵片之食鹽水濾液 + H₂O₂來的慢。

由上兩點可知SAMs有保護鐵片，降低生鏽速率的功用。

五、操作溫度及震盪效果，自組分子薄膜與鐵片結合的程度測定

實驗結果

1.操作溫度及震盪效果，經SAMs處理的鐵片之接觸角測量

表5-1、操作溫度及震盪效果，經SAMs處理的鐵片之接觸角

	溫度及震盪效果			
	25°C	35°C	45°C	震盪效果
接觸角	75°	72°	64°	59°
照片	圖5-1-A	圖5-1-B	圖5-1-C	圖5-1-D



圖5-1-A、25°C下結合之SAMs鐵片之接觸角



圖5-1-B、35°C下結合之SAMs鐵片之接觸角

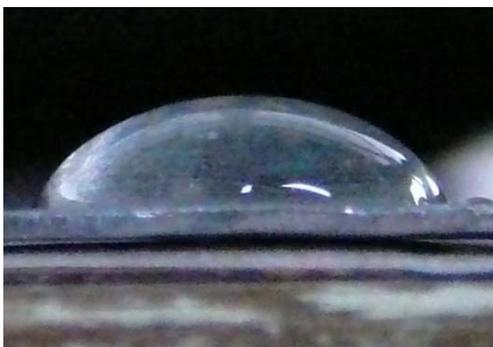


圖5-1-C、45°C下結合之SAMs鐵片之接觸角



圖5-1-D、操作震盪之SAMs鐵片之接觸角

2.操作溫度及震盪效果下，經SAMs處理的鐵片+ H₂SO₄反應

表5-2、操作溫度及震盪效果下，經SAMs處理的鐵片+ H₂SO₄反應紀錄

(註：紀錄數據 = 觀察數據×100)

		鐵片操作溫度及震盪效果			
		25°C	35°C	45°C	震盪
	0	0	0	0	0
	100	1	0	1	1
	200	1	0	1	3
	300	2	1	2	5

時間 (s)	400	2	1	3	5
	500	3	1	4	6
	600	4	1	5	7
	700	5	2	5	7
	800	5	2	6	8
	900	5	3	7	8
	1000	6	3	7	8
	1100	6	1020s時 4	1100s時 8	1080s時 9
	1200	1160s時 7			
氣體消失速率 (mg/s)	0.060	0.039	0.073	0.086	
照片	圖5-2-A	圖5-2-B	圖5-2-C	圖5-2-D	

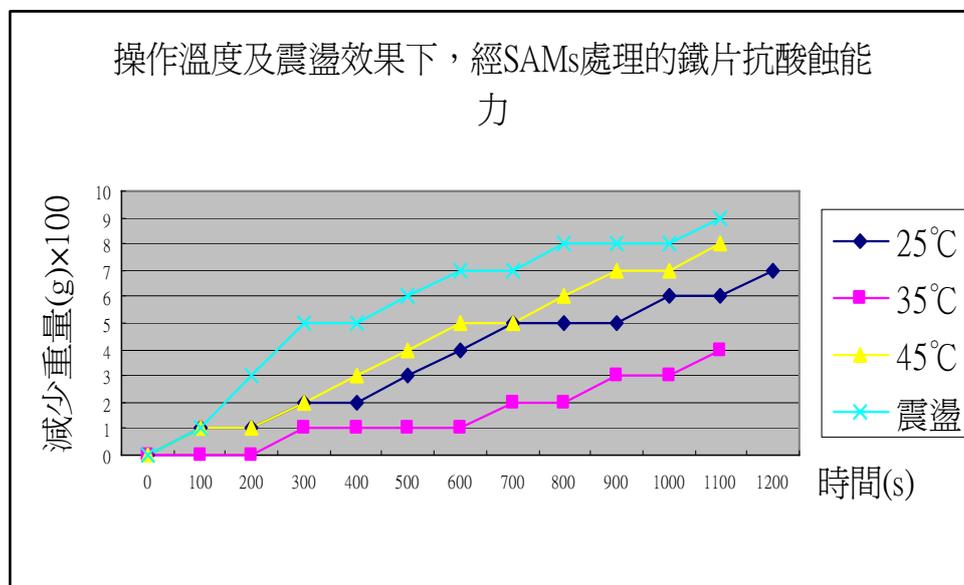


圖5-2-A、在25°C下結合之SAMs的鐵片
+H₂SO₄反應後的情形



圖5-2-B、在35°C下結合之SAMs的鐵片
+H₂SO₄反應後的情形



圖5-2-C、在45°C下結合之SAMs的鐵片
+H₂SO₄反應後的情形



圖5-2-D、在震盪效果下結合之SAMs的鐵片
+H₂SO₄反應後的情形

實驗討論

- 1.在35°C下處理的SAMs鐵片+H₂SO₄反應比在25°C下結合之SAMs鐵片慢，反應後成暗灰黑色（類似本來鐵片表面），表面與在25°C下結合之SAMs鐵片+H₂SO₄比較，顯得平整許多
- 2.在45°C下處理的SAMs鐵片，其氣體消失速率比在25°C、35°C結合之SAMs鐵片+H₂SO₄快，反應後表面污漬變多，此結果顯示了溫度的提高雖有助於化學吸附，但此溫度下可能分子運動速度增快，反而降低了SAMs的效果。
- 3.在製作SAMs之鐵片時，放入超音波洗淨儀震盪，所得SAMs與鐵片結合的程度更差，雖仍比純鐵片好，但不如25°C結合之SAMs鐵片好。接觸角下降明顯，氣體消失速率增大。原因可能為震盪時SAMs無法與鐵片形成良好的鍵結，所以SAMs的效果下降。

六、不同濃度的正十二硫醇($C_{25}H_{50}OH$)所形成之自組分子薄膜效果測試

實驗結果

1.不同濃度的正十二硫醇($C_{25}H_{50}OH$)所形成之SAMs之接觸角測量

表6-1、不同濃度之SAMs鐵片之接觸角

	SAMs濃度 (硫醇對酒精毫升數比 硫醇cc/酒精cc)					
	純鐵片	0/15	2/13	3/12	4/11	5/10
鐵片接觸角	47°	23°	75°	85°	88°	95°
照片	圖6-1-A	圖6-1-B	圖6-1-C	圖6-1-D	圖6-1-E	圖6-1-F

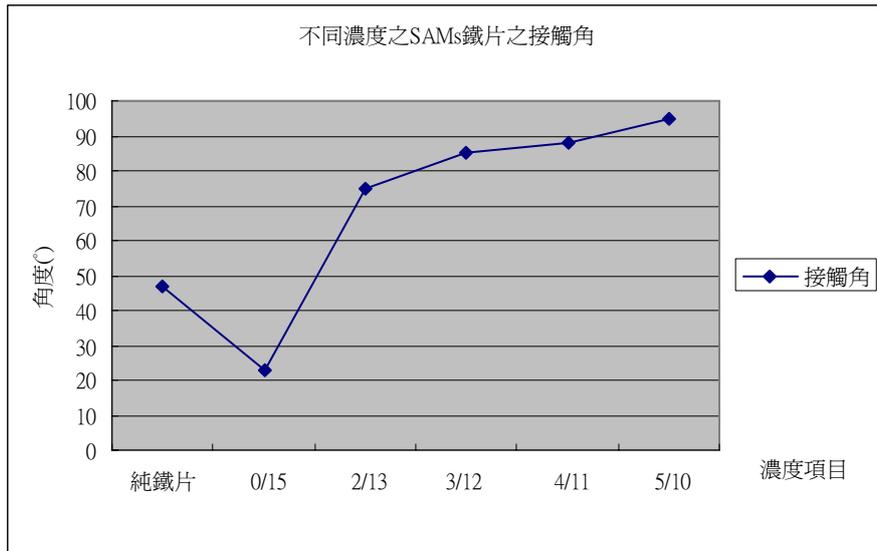


圖6-1-A、純鐵片之接觸角



圖6-1-B、SAMs濃度0/15的鐵片之接觸角



圖6-1-C、SAMs濃度2/13的鐵片之接觸角



圖6-1-D、SAMs濃度3/12的鐵片之接觸角

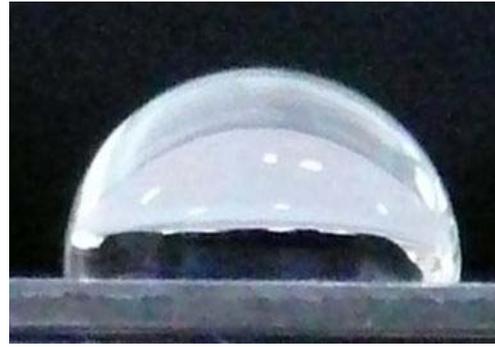
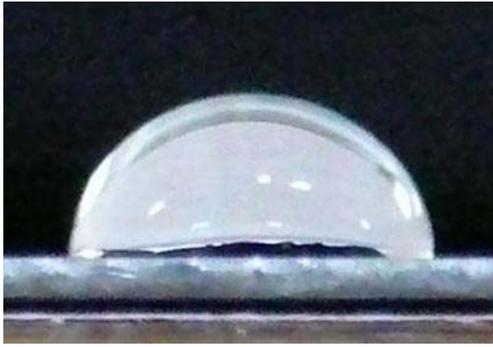


圖6-1-E、SAMs濃度4/11的鐵片之接觸角 圖6-1-F、SAMs濃度5/10的鐵片之接觸角

表6-2、不同濃度之正十二硫醇下，經SAMs處理的鐵片+ H₂SO₄反應紀錄

(註：紀錄數據 = 觀察數據 × 100)

		減少重量 (g)					
		SAMs濃度 (硫醇對酒精毫升數比 硫醇cc/酒精cc)					
		純鐵片	0/15	2/13	3/12	4/11	5/10
時 間 (s)	0	0	0	0	0	0	0
	100	1	2	1	1	0	0
	200	1	4	1	1	0	0
	300	2	5	2	2	0	0
	400	3	6	2	2	0	0
	500	4	7	3	3	1	0
	600	5	8	4	3	1	1
	700	5	10	5	3	1	1
	800	6	10	5	4	1	1
	900	6	11	5	4	1	1
	1000	7	11	6	4	980s時 2	1
	1100	8	1020s時 12	6	4		1
1200	1180s時 9		1160s時 7	1180s時 5		1180s時 2	
氣體消失速率(mg/s)		0.076	0.117	0.060	0.042	0.020	0.017
照片		圖6-2-A	圖6-2-B	圖6-2-C	圖6-2-D	圖6-2-E	圖6-2-F

不同濃度之正十二硫醇下，經SAMs處理的鐵片抗酸蝕能力

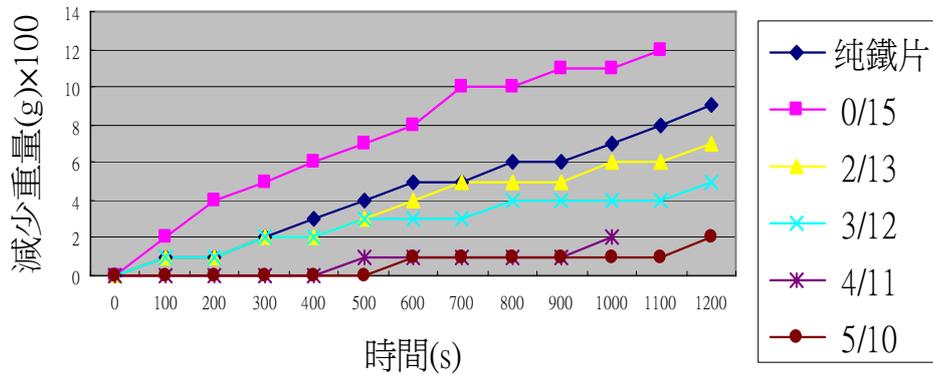


圖6-2-A、純鐵片+H₂SO₄反應後的情形



圖6-2-C、SAMs濃度0/15的鐵片+H₂SO₄反應後的情形



圖6-2-C、SAMs濃度2/13的鐵片+H₂SO₄反應後的情形



圖6-2-D、SAMs濃度3/12的鐵片+H₂SO₄反應後的情形



圖6-2-D、SAMs濃度4/11的鐵片
+H₂SO₄反應後的情形



圖6-2-E、SAMs濃度5/10的鐵片
+H₂SO₄反應後的情形

實驗討論

- 1.接觸角隨著正十二硫醇濃度的增加而增大，可是漸漸趨於一定值。說明了一定表面積上，正十二硫醇分子數會達到飽和，所以接觸角無法無限制的增加。
- 2.氣體消失速率隨著正十二硫醇濃度的增加而減小，但減少的幅度漸漸減小。可見SAMs的效果有其限度。而反應後之鐵片上的污漬、不平整度也亦趨向減少，但能無法完全的無污痕，亦說明了SAMs的效果有其限度的現象。
- 3.最後探討的是只泡酒精的鐵片，本來預測效果與純鐵片並無巨幅差異。但根據實驗結果，發現接觸角與抗酸蝕能力皆有明顯下降，我們認為可能是酒精增加了鐵表面的濕潤性，致使接觸角下降、易被酸侵蝕。

柒、結論與應用

- 一、測量了接觸角(為疏水性的指標)及金屬抗酸蝕能力可得知SAMs確實能接在鐵片(及鋅片、鎳片、銅片)的表面上，而不單是文獻上所用金之基材
- 二、SAMs可有效保護鐵片不被鏽蝕
- 三、SAMs對熱的穩定性極佳，接觸角並不因加熱而有明顯的改變
- 四、在35°C下結合之SAMs有較佳的效果，但溫度的再升高及震盪不利於SAMs的形成
- 五、正十二硫醇的濃度增加，有效地增加SAMs的結合效果，但有其限度
- 六、將以上實驗所作之各種情形下的SAMs薄膜所成之效果列成下表參考

(註：☆表半顆星，★表整顆星)

	純鐵片	只泡酒精之鐵片	浸泡溫度25°C下的SAMs之鐵片	浸泡溫度35°C下的SAMs之鐵片	浸泡溫度45°C下的SAMs之鐵片
抗鏽蝕的效果	★	☆	★★☆	★★★★	★★

	震盪效果下的SAMs之鐵片	濃度比為2/13的SAMs之鐵片	濃度比為3/12的SAMs之鐵片	濃度比為4/11的SAMs之鐵片	濃度比為5/10的SAMs之鐵片
抗鏽蝕的效果	★☆	★★☆	★★★★☆	★★★★★	★★★★★☆

七、本實驗僅是小部分的成果，未來還有很多可供發展的空間及方向仍需努力，茲列於下：

1. 研究浸泡正十二硫醇的時間是否對SAMs的效果有影響：
將浸泡正十二硫醇的時間從一天換成一小時、二小時、四小時、八小時、十二小時、二天等時間，研究浸泡正十二硫醇的時間是否對SAMs的效果有影響
2. 將硫醇的碳數改變，並研究碳數對SAM效果的影响：
將正十二硫醇換成正丁硫醇(C₄H₉SH)、正辛基硫醇(C₈H₁₇SH)、正十八硫醇(C₁₈H₃₇SH)等碳數的硫醇，並研究碳數對SAM效果的影响
3. 嘗試將R-SH(硫醇類)換成R-OH(醇類)、R-NH₂(胺類)等不同的官能基：
將正十二硫醇換成正十二醇(C₁₂H₂₅OH)、辛基胺(C₈H₁₇NH₂)，再測量接觸角來研究是否能形成自組分子薄膜

捌、參考資料

- 一、張玲韶(民92)。烷硫分子與雙二茂鐵烷硫化合物自組吸附於Au(III)表面與金簇上之研究。國立中山大學化學研究所博士論文，高雄市。
- 二、李中捷(民88)。含有Iptycene的烷類雙硫醇分子的構形與金屬表面自我組合的結構。國立中央大學化學研究所碩士論文，桃園縣。

- 三、李志聰(民86)。聚苯胺及其共聚合物薄膜之製備與研究。國立清華大學化學系碩士論文，新竹縣。
- 四、林瑋隆、張易揚、李頂立、羅珮寧(民94)。奈ㄟ安呢…蓮葉上的奈米科技。中華民國第四十五屆中小學科學展覽會作品說明書。
- 五、賴泓吉、陳奕廷、尤虹叡、毛士軒(民92)。明礬抑制鐵生鏽原因之探討。中華民國第四十三屆中小學科學展覽會作品說明書。
- 六、張育雯、李翌翠(民91)。防鏽專家—聚苯胺。中華民國第四十二屆中小學科學展覽會作品說明書。
- 七、ARTHUR W. ADAMSON原著，陶雨台譯著，表面物理化學，國立編譯館主編。
- 八、趙承琛(民85)。界面科學基礎(原名：界面化學)。台南市。

評語

- 1) 題目有趣且具創意。
- 2) 硫醇和鐵的化學吸附需更明確的學理依據。是否確為自組分子薄膜宜有更有力的證據。