# 2014 年臺灣國際科學展覽會
# 優勝作品專輯

作品編號　030003

參展科別　化學

作品名稱　自組裝紅色螢光有機分子之合成與其奈米微結構之操控

得獎獎項　大會獎：三等獎


就讀學校　臺北市立第一女子高級中學

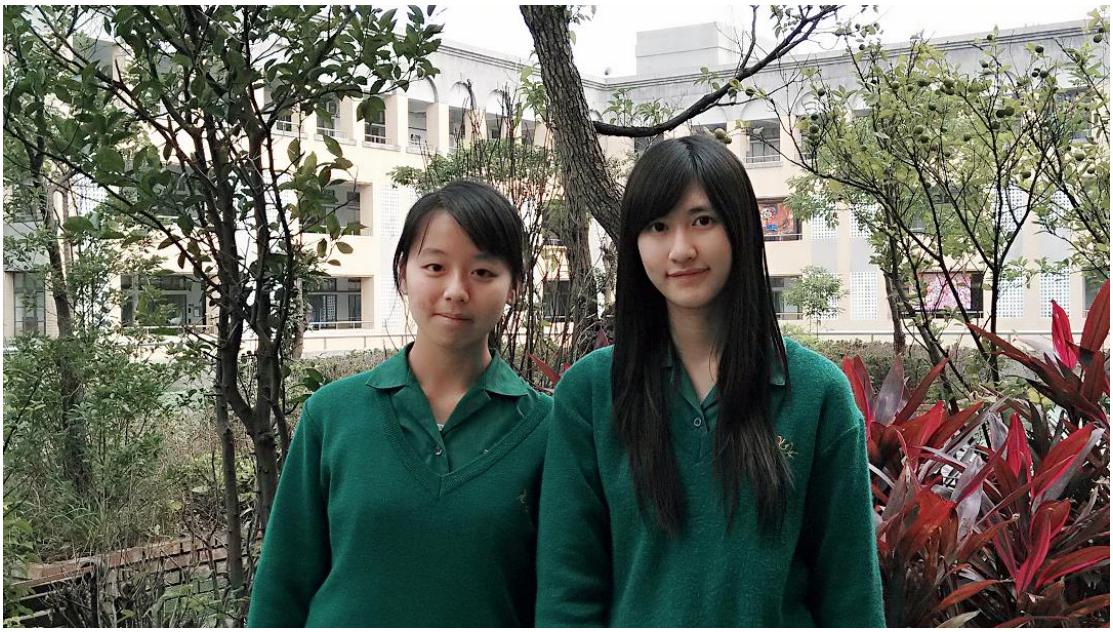
指導教師　張永佶、汪根叢

作者姓名　陳星凝、林佩萱



關鍵字　自組裝、多孔性陽極氧化鋁、維度轉換

# 作者簡介



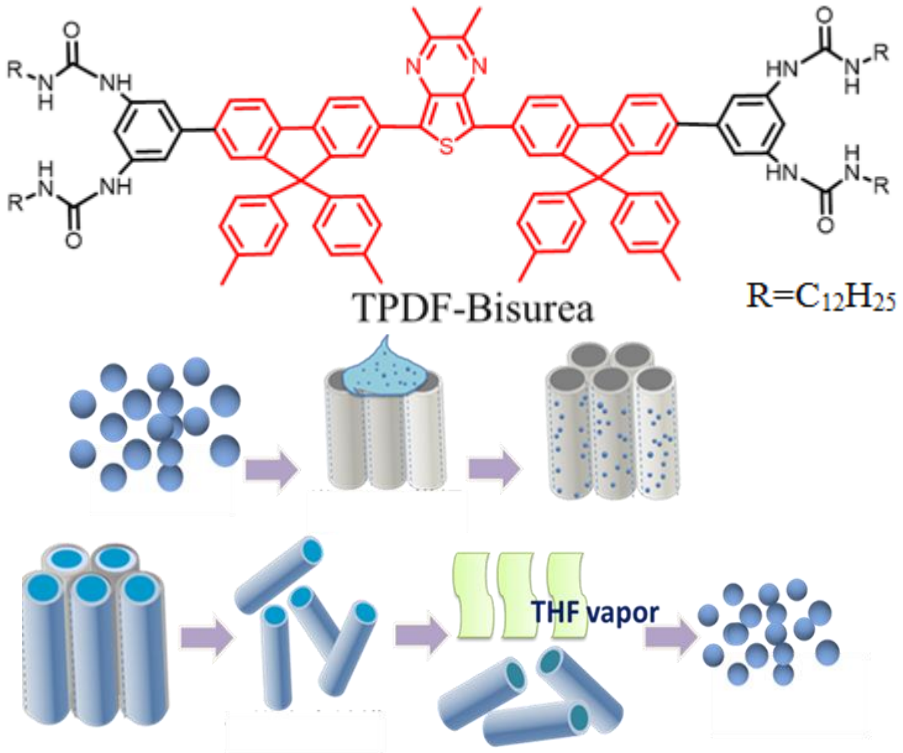
我們是林佩萱和陳星凝，目前就讀台北市立第一女子高級中學二年級。高一時化學老師推薦我們台大舉辦的「漫遊分子奇境講座」，其中談到的自組裝概念引起我們很大的興趣，而決定朝自組裝的方向做研究。很幸運能夠到相關實驗室做學習，從基本實驗技巧到獨立思考以克服實驗中的困難。一路上，感謝指導我們的教授、老師、學長姐以及互相砥礪的同學們，謝謝你們。

# 摘要


高科技產業的發展日新月異，創造不同特性的功能材料常扮演推進科技的關鍵角色，若單一材料能以簡易的方式進行奈米尺度下的結構轉換，便可能增加該材料的應用彈性。

本研究設計並合成具放紅色螢光性質的雙尿素共軛分子 TPDF-Bisurea，並將其引進多孔性陽極氧化鋁(AAO)模板，透過分子兩側雙尿素基團交互辨識，在模板內自組裝形成奈米管。再將奈米管置入充滿 THF 蒸汽的密閉環境，藉蒸汽微擾分子間作用力，使其由一維管狀轉為零維球狀結構，達到以自組裝行為在分子不同維度間轉換之目的。

分析實驗所得的一維與零維奈米材料之基本及光物理性質，期望將兩者應用在光電元件中。其中空結構之特點亦可作為輸送藥物或基因的載體，並藉由螢光性質追蹤其進入目標體後的所在位置。




實驗步驟示意圖

# Abstract

Upon the high-speed evolution of technology on the cutting edge in these recent decades, developments of novel materials with multi-functionalities as well as expanding the diversity of those in existence are becoming highly demanding. Therefore, expanding the manipulation of one material through a simple physical technique to alter either the dimension or morphology in return could lead to a grand reduction of the cost and expand the applications into several aspects.

In this project, we successfully designed and synthesized an organic molecule **TPDF-Bisurea**, which comprised by a red fluorescent-emitting conjugated-core and a recognizing group of bisurea on both ends. Through incorporating bisurea moiety, the intermolecular force such as hydrogen bonding leads **TPDF-Bisurea** to self-assemble into nanotubes in a confined space after infiltrating into AAO(anodic aluminum oxide) template. Furthermore, after template-removing and post-treatment, the sample was perturbed by saturated THF(tetrahydrofuran) vapor in a closed system to obtain a morphology transformation. The capability of perturbing the intermolecular interaction makes our 1-D tubular nanostructure capable of transforming into 0-D spherical configuration so as to reach the goal of dimensional turning motivated by self-assembly.

To verify our above-mentioned target, the structural and photophysical properties of those 1-D and 0-D nanostructures were carried out and analyzed. We believe the material will be suitable for optoelectronic devices according to the successful transformation in our present project. For 0-D sphere nanostructure, it can be used as single pixel to improve the resolution of current display while 1-D nanotube can serve as nanowire in bioelectronics. Moreover, their hollow structures make them good

mediators to deliver drugs or genome. With the intrinsic red-fluorescent property, the location of the dye can be easily traced by CLSM to broaden the functionality.

# 一、 研究動機

自組裝(self-assembly)的概念源於自然界中透過非共價作用力將小分子建構出有序巨分子結構的行為，譬如:在去氧核醣核酸(DNA)中，鹼基間(A,T 與 C,G)利用有效的氫鍵配對方式，使兩條單股的分子鏈能自組裝成雙螺旋的巨分子結構。近年來科學家運用這種「仿生」的策略，設計具辨識能力的基團引入分子結構中，使分子間能相互辨識而「由下至上」組裝成最安定的狀態。

而奈米材料因其尺寸和規則有序的排列方式，擁有量子機制下不同於巨觀材料的特殊現象與性質。其中，奈米結構在不同的維度下具有不同的物理、化學和生物特性，而可應用於不同的領域：零維奈米結構可作為量子點，可應用於小體積、高效率的光電元件中；一維的奈米結構則可應用於太陽能電池、奈米線 LED 等用途上。

本計畫希望利用上述自組裝的概念，設計並合成出帶有雙尿素辨識基團之分子，透過辨識基團間的交互作用力產生自組裝行為，形成奈米結構；再運用相同原理，微擾其奈米結構之分子作用力，發生維度轉換，將實驗製得的奈米結構進一步轉換為另一種維度之結構，如此可減少形成不同維度材料所需的成本，也可以拓展單一物質在應用方面的廣度。我們將會藉由 SEM、TEM 和 CLSM 來觀測實驗中分子不同奈米維度之微結構和光物理性質，以探究此具螢光性質的奈米材料在應用上的可能性。

## 二、 研究目的及研究問題

(一) 學習分子合成，將具有辨識功能的雙尿素基團引入具放射紅色螢光功能的核心共軛分子，使分子自組裝形成最初的奈米微結構。

(二) 檢測並了解 TPDF-Bisurea 的基本物理和光物理性質。

(三) 製作相異孔徑大小的 AAO 模板，以利用其產生特定尺寸之奈米管。

(四) 尋找形成奈米微結構以及轉換奈米結構維度的實驗條件。

(五) 以電子顯微鏡(SEM 和 TEM)觀察 TPDF-Bisurea 於 AAO 中自組裝形成之奈米管，以及經四氫呋喃(THF)蒸氣微擾後轉換維度的奈米結構，並以此探討其相異維度的物理特性及轉換過程。

## 三、 研究設備及器材

(一) 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

(二) 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

(三) 共聚焦雷射掃描式螢光顯微鏡 (CLSM)

(四) 電壓電流源(Keithley 2400 Source Meter)

(五) 核磁共振光譜儀(NMR)

(六) 離心機

(七) 吸收光譜儀

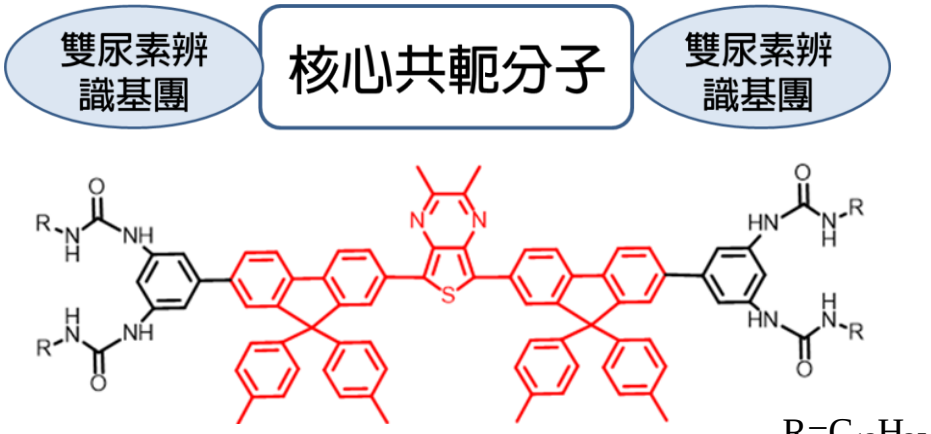
(八) 放射光譜儀

(九) 紅外線光譜儀

(十) 能譜儀(EDAX)

# 四、 研究過程或方法

(一) 製備化合物 TPDF-Bisurea 及其構造特性




R=$C_{12}H_{25}$

圖 1 TPDF-Bisurea

核心部份具有放出**紅色螢光**的能力，其左右為**具辨識功能的雙尿素基團**(如圖 1)，藉由分子間交互作用力使 TPDF-Bisurea 具有自組裝能力。同時，由於 THF 具有增強分子間氫鍵辨識的效果，預期分子於該溶液中具有產生奈米微結構的可能。[1,3]

1. 螢光產生原理:

2. 當分子中的電子吸收特定頻率的光子後，會使原先位於基態(ground state)的電子獲得能量，躍遷至激發態(excited state)。為求穩定，電子會退激發回到低能量的基態，並以光的形式釋放出能量，稱之為螢光。

3. 化合物之自組裝行為原理:[2]

透過分子設計，我們於化合物 TPDF-Bisurea 兩側引入具辨識功能的雙尿素基團，預期將經由以下三種分子間作用力使其進行自組裝:

(1) **氫鍵**：引入到化合物兩側之雙尿素辨識基團，其氨基上的氫原子會和碳氧雙鍵上之氧原子形成分子間的氫鍵，有助於分子的自組裝行為。(圖 2)

(2) **凡德瓦力**：在分子兩側之修飾長碳鏈基團，可與其他分子之長碳鏈交互作用稱之。(圖 2)

(3) **π-π 作用力**：此化合物具有平面性之芳香環結構，其電子雲間的交互作用，使分子間具有良好的 π-π 作用力。

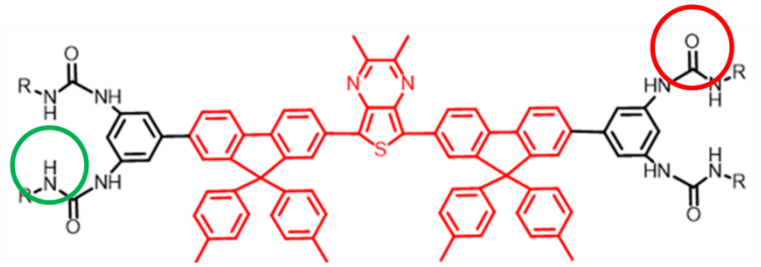
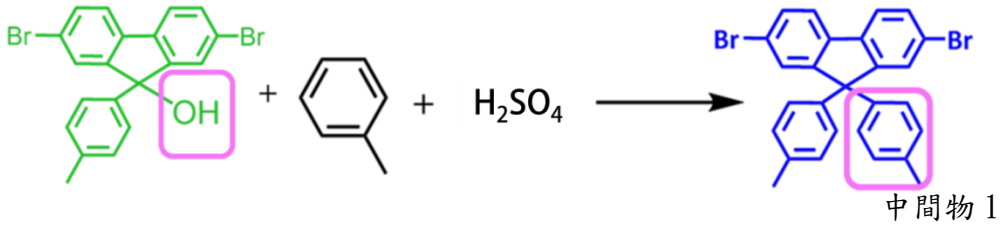


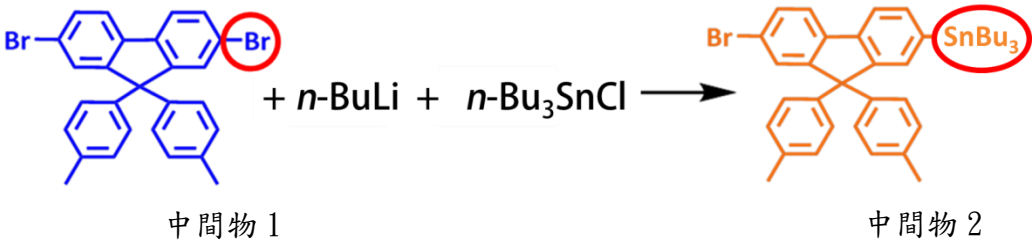
圖 2 紅圈為碳氧雙鍵上之氧原子，綠圈為氨基上之氫原子

4. 製備化合物 [3]

(1) 合成帶有雙溴的 fluorene




(2) 將經溴化的中間物 1 與氯化三正丁基錫反應置換單邊 Br 為正三丁基錫，以形成不對稱的中間物 2(ditolylfluorene 之中間體)。



(3) 將含有雙溴的 thienopyrazine 與上述中間物 2，經 Pd(II)催化的 Stille coupling 產生 C-C 鍵的耦合，進而形成帶有雙溴的中間物 3。接著再將具有雙尿素辨識基團的硼酯中間體，在鹼性環境中經由 Pd(0)催化之 Suzuki coupling，耦合成目標雙尿素紅色螢光有機分子 TPDF-Bisurea。(圖 3,4)

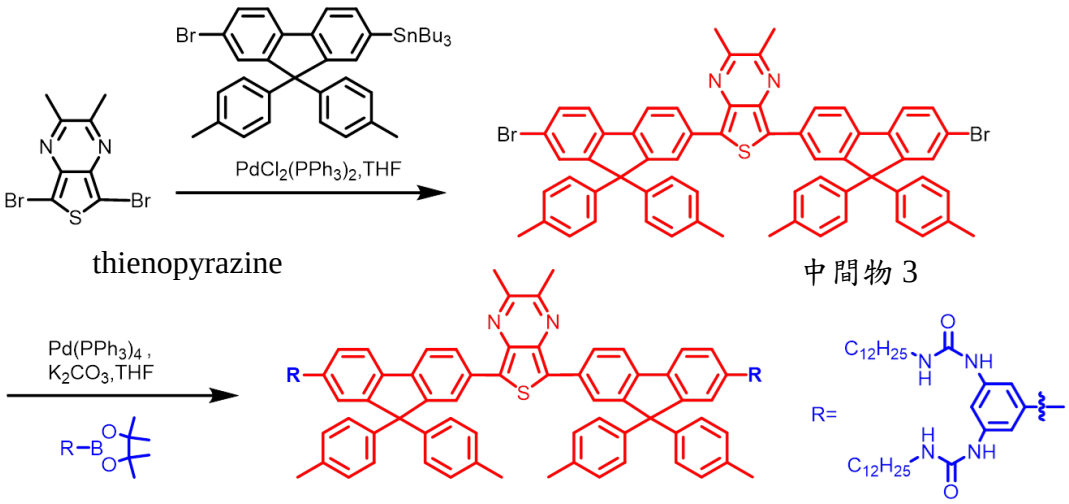


圖 3 Suzuki coupling

圖 4 純化後之紅色螢光分子 TPDF-Bisurea

(4) 以核磁共振光譜儀鑑定中間與最終產物。

(二) 一維奈米結構之塑成

1. 轉換機制:

由於分子本身帶有辨識基團，我們預期將分子滴入 AAO 模板之後，在模板中的溶劑逐漸揮發的同時，會誘導分子彼此辨識而形成管狀結構。

2. 製作 AAO 模板

(1) 目的

本實驗中利用 AAO 作為模板以導引具有辨識基團的有機分子能於有限空間中形成奈米管，自行製作的 AAO 除了可以確保孔洞排列的整齊度與孔徑一致性，排除實驗變因外，一方面亦可透過參數的控制形成特定孔徑大小之 AAO 模板，以期能利用不同孔徑的模板產生特定尺寸的奈米管。

(2) AAO 孔洞形成原理 [4,5,6]

a. 在特定電壓下，接在陽極的鋁片氧化生成$Al^{3+}$，並與經$H_2O$分解後所產生的 $O^{2-}$反應，於鋁片表面產生一層氧化鋁薄膜(圖 5)。

$$H_2O_{(l)} \rightarrow 2H^+{}_{(aq)} + O^{2-}{}_{(aq)}$$

$$Al_{(S)} \rightarrow Al^{3+}{}_{(aq)} + 3e^-$$

$$2Al^{3+}{}_{(aq)} + 3O^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow Al_2O_{3(s)}$$

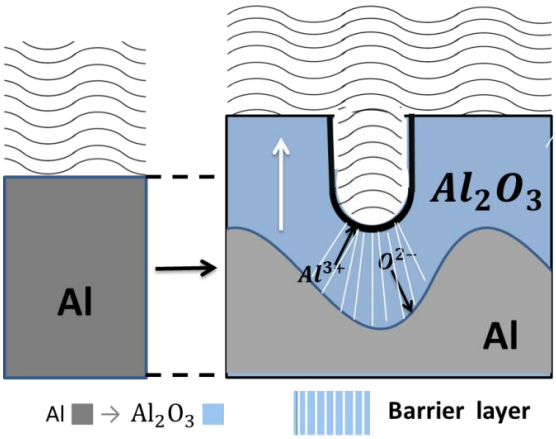



圖 5　AAO 孔洞形成示意圖

b. 生成的氧化鋁逐漸增厚使鋁片表面逐漸變得不再均勻平整，導致電場分布不均，電力線分布將集中於表面低陷處。而電力線集中的高電場區除了使鋁片加速氧化之外，其反應過程中所釋出的熱能也將在電場及環境中的 H+輔助下伸長及斷裂氧化鋁中的鋁氧鍵結，使得$Al^{3+}$釋出到電解質溶液中。在以上兩種作用的平衡下，造成電場集中區氧化鋁膜面產生最初的孔洞。

$$1/2\ Al_2O_3 + 3\ H^+{}_{(aq)} \rightarrow Al^{3+}{}_{(aq)} + 3/2\ H_2O_{(l)}$$

c. 孔洞凹陷處，電場越來越密集，使微小孔洞在凹陷處聚集。經過一段時間，孔洞底部之氧化鋁-電解液交界面的氧化鋁溶解與形成速率逐漸達成動態平衡，使得在阻障層(Barrier Layer)維持一定厚度的情況下，持續的向下加深孔洞深度，達到穩定成長。[6]

(3) 孔徑的大小 [7,8]

a. 根據相關文獻，AAO 孔徑大小取決於所使用的電解液及其所對應的最大電壓值。因此，透過改變電解液的種類，預期能得到不同孔徑大小的 AAO 以製作出相異管徑的奈米管。

b. 根據近期發表於各大科學期刊上的研究成果，以不同電解液所製作出的孔徑大小順序為:

**磷酸>草酸>硫酸**

(4) 製作 AAO 模板

a. 使用經過退火消除內部應力、純度 99.998%的鋁片，並以電解拋光的過程使鋁片表面平滑(圖 6)。

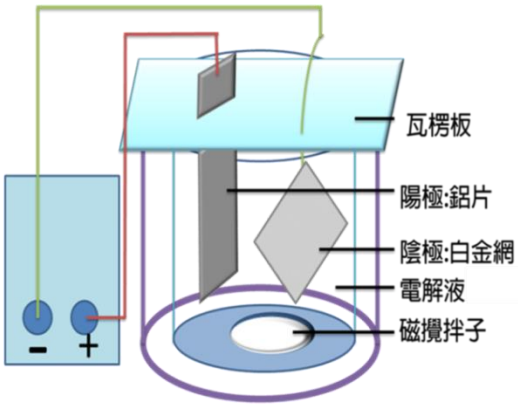



圖 6 製作 AAO 之裝置示意圖

b. 進行首次的陽極氧化，以鋁片為陽極，白金網為陰極，置於恆溫於 3℃之 10 wt%磷酸電解質水溶液中，通以固定電壓 2 小時。

c. 取出氧化後的鋁片，先經去離子水的清洗後，將其浸泡於 2 wt%之$H_2CrO_4$與 6 wt%之$H_3PO_4$的混合水溶液中 6 小時，以去除部分排列不規則的氧化鋁。(圖 7)

圖 7

d. 重複步驟(2)，通以固定電壓 5 小時，得到規則排列之 AAO (圖 8)。

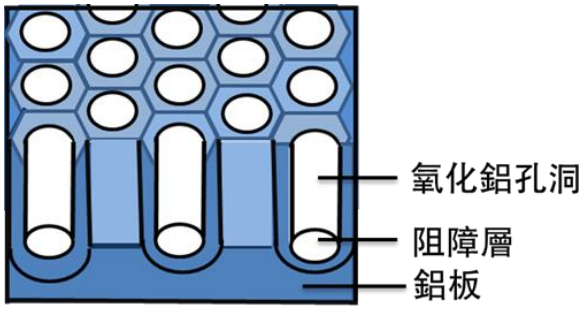



圖 8

e. 浸於飽和Hg$Cl_2$ 水溶液中以除去多餘鋁板(圖 9)，再以 5 wt%之 $H_3PO_{4(aq)}$ 溶解阻障層(Barrier Layer)，以形成上下相通之長管狀模板 (圖 10)。

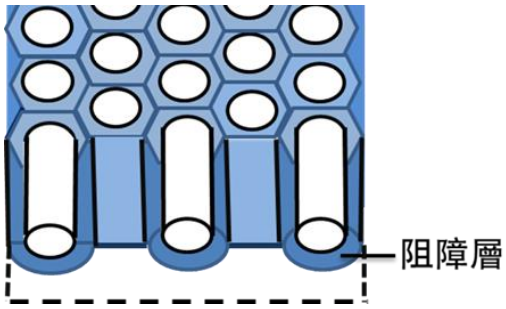



圖 9

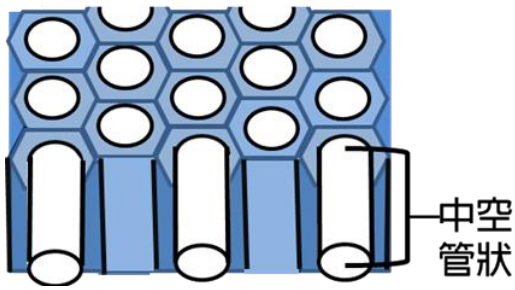
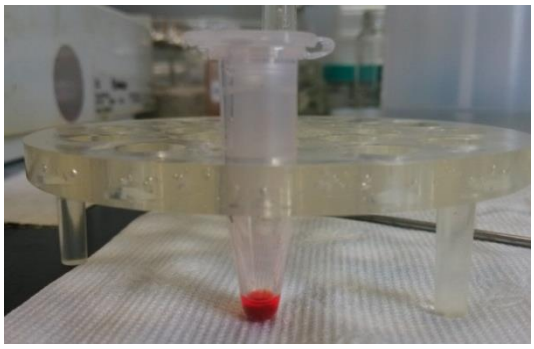



圖 10

3. 轉換方法:

(1) 秤取 0.5 mg 之分子溶於 75 $\mu$l 濃度$10^{-4}$ M 之四氫呋喃(THF) 有機溶劑中[9]，待其完全溶解後塗佈於放置在載玻片上的 AAO 模板 。(圖 11, 12, 13)



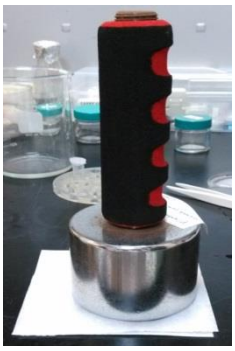
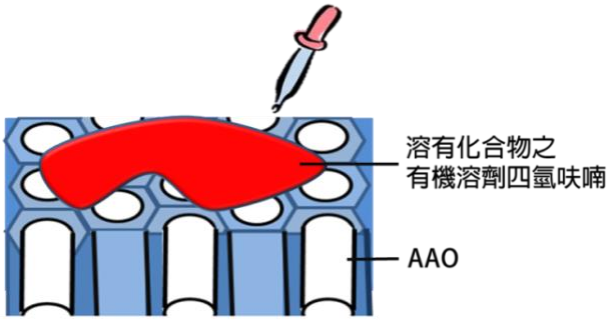


圖 11 溶於 THF 中的 TPDF-Bisurea(左上)
圖 12 將單體溶液塗佈於 AAO 表面(中上)
圖 13 將單體溶液塗佈於 AAO 表面示意圖(右)
圖 14 將溶液滴在 AAO 正面後，以重物(2kg)壓住模板(右上)




(2) 快速在模板蓋上另一片載玻片，以重物施壓於其上，並靜置一天。藉由外力施壓與毛細現象，使溶液由表層滲入模板中 ，待溶劑蒸發後，預期分子會在模板內固化成管(圖 14, 15)。

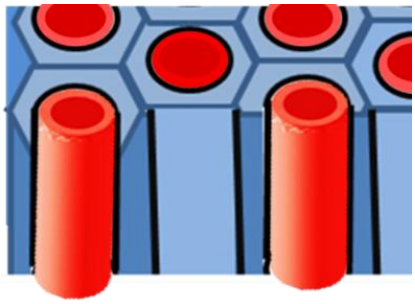


圖 15 分子於 AAO 模板內塑形為管狀示意圖

(3) 在室溫下將 AAO 模板浸入 2 M KOH 水溶液中使其溶解，釋出其內的奈米管。 (圖 16, 17)。

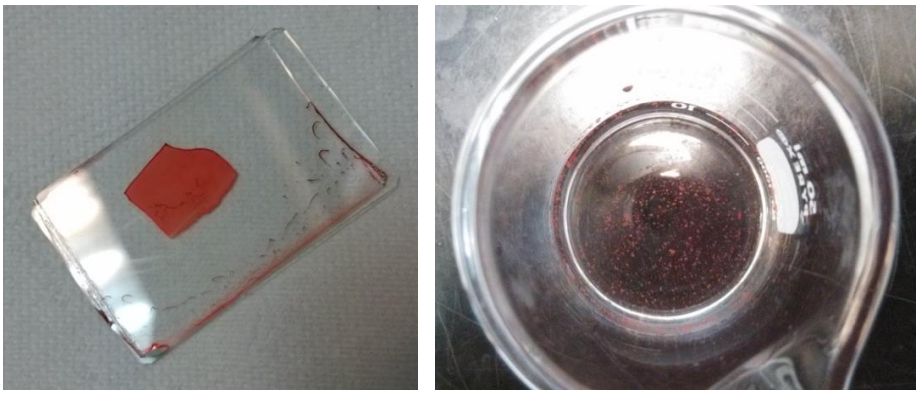


圖 16 包夾於兩片載玻片內的 AAO(左)
可見模板逐漸溶解於 KOH 中，釋出分子結構(紅色)(右)

圖 17 奈米管示意圖

(4) 使用濾膜進行抽氣過濾，將溶液中的分子從 KOH 中分離出。之後，將濾膜上的分子以去離子水沖入燒杯，獲得含奈米結構之濾液。

(5) 在 20 ml 之 sample 瓶中倒入 10 ml 之 DI water，將濾膜放入瓶中，以超音波震盪到膜上分子震入水(約 30 秒)。

(6) 在離心管內各裝取 1 ml 的濾液進行離心。每次離心(10000 rpm/2 min)後抽取含有副產物的上層液，保留沉降於底部的分子，添入新的濾液後，再進行一次離心，重複步驟至濾液用罄。(圖 18)

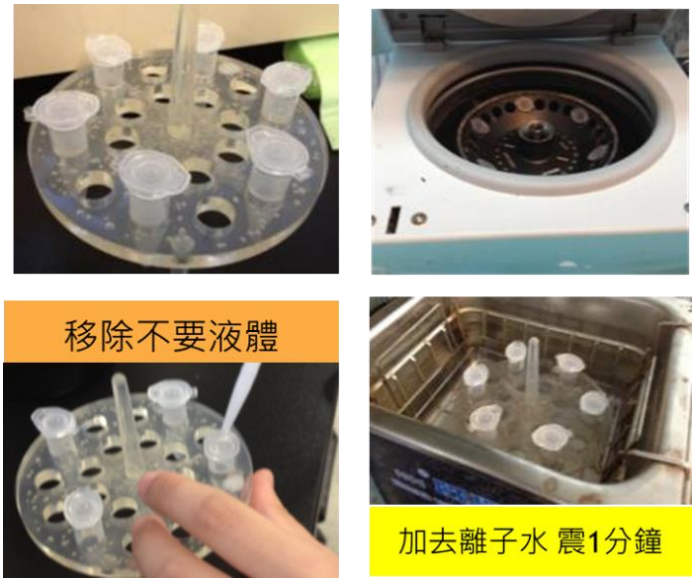



圖 18　利用離心機進行純化

(三) 模擬塑成一維奈米結構

1. 目的

為了模擬之後以 AAO 模板塑成 TPDF-Biurea 之奈米管的實驗操作，在此我們藉熱聚型分子材料(4VB-T3)及具自組裝能力之離子性分子(TP-4IM)作為示範，以實現之後在 AAO 內形成一維奈米結構之可行性。

2. 熱聚型分子

(1) 秤取 2 mg 的分子溶於 60 μl 之 THF 中。亦同於上述之實驗操作方式，但由於這邊我們選用的是熱聚型分子，因此將分子滴在 AAO 模板上後，要對 AAO 模板進行加熱，使分子在模板內聚合固化。將模板置於熱電偶上，並通以流動氮氣，採分段升溫進行加熱以完成聚合效果。(圖 19)

| 流程 | 溫度 | 時間 | 目的 |
|---|---|---|---|
| 一 | 120 ℃ | 30 分鐘 | 除水 |
| 二 | 180 ℃ | 10 分鐘 | 使其慢慢聚合 |
| 三 | 220 ℃ | 40 分鐘 | 使其完全聚合 |

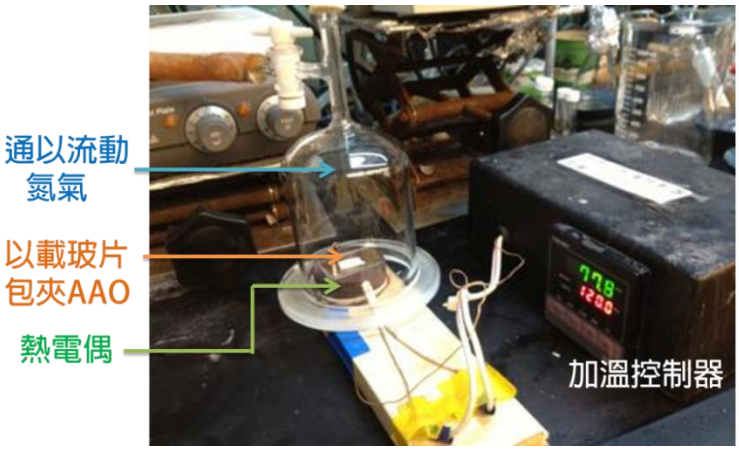



圖 19 以熱電偶配合流動氮氣進行熱聚合

(2) 靜置模板，待其緩緩降至室溫後，其餘操作步驟同(二)-3 的過程(3)-(6)

3. 離子性自組裝分子(TP-4IM)

(1) 秤取 2 mg 的 TP-4IM(圖 20)溶於 60μl 除水的 Acetone 內。實驗步驟同(二)-3 的過程(3)-(6)(圖 21)

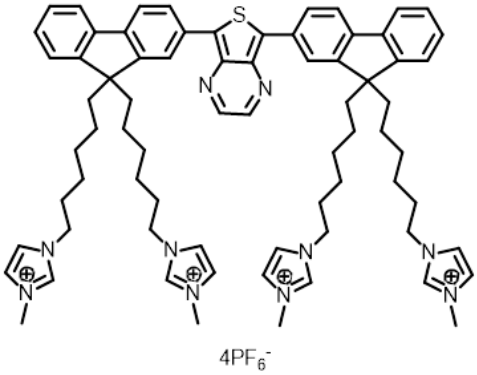



圖 20 透過離子間與π-π作用力而具自組裝能力的 TP-4IM 分子結構

圖 21 以 KOH 溶解 AAO 模板(左)抽濾後留在濾膜上的分子(中)
將濾液分裝入離心管，利用離心機進行純化(右)

(四) 奈米結構之觀測

1. 熱聚型與離子性分子

分別於含有奈米結構之水溶液(水已近乎抽乾)之不同離心管中加入THF、Acetonitrile、去離子水，以液滴塗佈(drop-casting)方式，將樣品塗佈在矽基板(silicon wafer)上(圖 22)。利用流動氮氣將樣品溶劑蒸乾後，以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀測其外部結構。

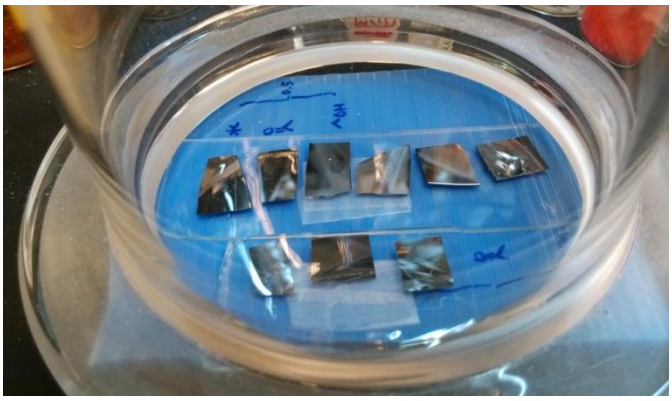


圖 22

2. TPDF-Bisurea

(1) 將 silicon wafer 放在熱電偶上，控溫於 90 ℃，每次以 micropipette 吸取 10 μl 含有奈米結構之 DI water 滴於 wafer 上，反覆多滴幾次，待液滴蒸乾後，以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀測其外部結構。

(2) 將 10 μl 含有奈米結構之 DI water 滴於含碳銅網上(copper grid)，利用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其內部構造，以驗證一維奈米結構為奈米柱(nanorod)或奈米管。

(五) 奈米結構維度之轉換

1. 轉換機制:

(1) 利用 THF 本身具有的特性，增強化合物其雙尿素辨識基團間氫鍵作用力之效果，進而改變辨識基團分子間作用力的平衡，使分子自發形成的奈米管崩解、重組成零維奈米微結構。

(2) 參考汪根欉教授實驗室曾國弼學長的研究論文[3]，帶有雙縮脲辨識基團之分子可在 THF 溶劑中形成零維奈米結構。因此我們預期 TPDF-Bisurea 亦可藉由辨識基團受到外界微擾的影響發生奈米結構轉換，形成零維奈米結構。

(3) 根據熱力學原理，分子會傾向恢復其表面能最低之結構型態，因此是為 TPDF-Bisurea 形成零維球狀結構的要素。

2. 轉換方法:

(1) 將含有 TPDF-Bisurea 奈米管之溶液同第(五)點之步驟配於 silicon wafer，置於一載玻片上，利用塑膠瓶蓋、小燒杯與培養皿組裝成如下圖 23 所示之裝置。

圖 23

(2) 在小燒杯中加入除氣之 THF 溶劑至瓶蓋一半高度，將整組裝置放入砂鍋中，置於加熱盤上，恆溫 60 ℃。

(3) 每隔三十分鐘於 SEM 下觀測 wafer 後再持續加熱，累積至 120 分鐘，以觀察奈米結構維度轉變的情形。 (圖 24)

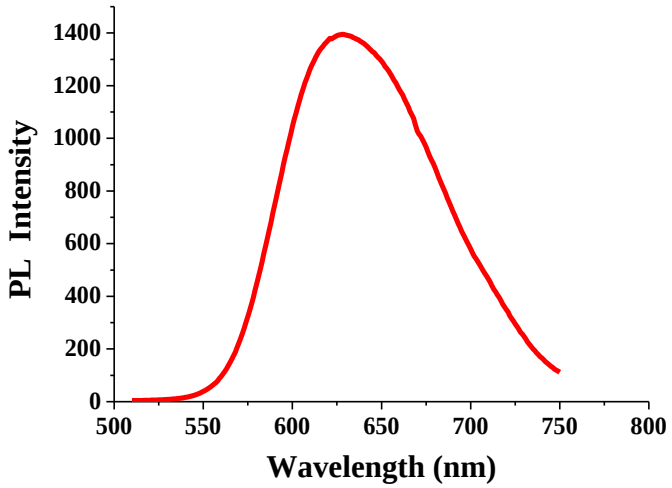
圖 24

(4) 透過以上裝置形成之封閉系統，使 THF 蒸氣充滿其中。THF 會干擾分子間作用力，進而發生結構轉換，由一維奈米管轉換為零維奈米結構。

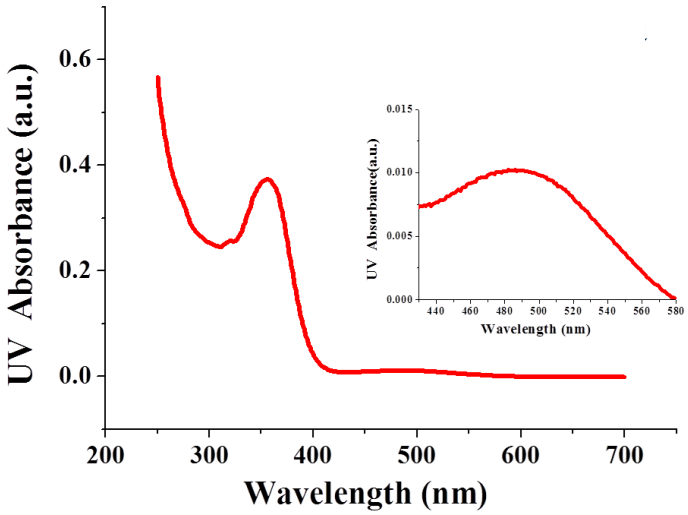
# 五、 研究結果與討論

(一) 合成 TPDF-Bisurea

1. TPDF-Bisurea 的放射光譜




2. TPDF-Bisurea 的吸收光譜




(二) 製作 AAO 模板 (以磷酸作為電解液)

1. 電拋光實驗

(1) **溫度的選擇:** 比較於不同溫度下進行電拋光實驗的效果，以決定進行電拋光時的溫度。

**第一片實驗 (編號:PS1) : 恆溫 20 ℃**

a. 條件:

| 電解液 | 固定電流 | 溫度 | Stir | 時間 |
|---|---|---|---|---|
| 酒精(99.9%) : 過氯酸= 8 : 1 | 0.2 A | 20 ℃ | 700 rpm | 10 分鐘 |

b. 結果:

| 最後電壓值 | 外觀 |
|---|---|
| 2.9 V | 表面有點粗糙，無法完全光亮 |

**第二片實驗 (編號:PS2) : 恆溫 5 ℃**

a. 條件:

| 電解液 | 固定電流 | 溫度 | Stir | 時間 |
|---|---|---|---|---|
| 酒精(99.9%) : 過氯酸= 8 : 1 | 0.2 A | 5 ℃ | 700 rpm | 10 分鐘 |

b. 結果:

| 最後電壓值 | 外觀 |
|---|---|
| 2.9 V | 表面有點粗糙，無法完全光亮，**但較 PS1 結果佳** |

**討論:** 根據以上結果推測**於低溫下進行電拋光效果較佳**，故之後的電拋光實驗固定於 5 ℃下進行。

**(2) 陰極白金網受 stir 干擾與否與電拋光效果的關聯性 :** 將原本薄片狀的白金網外型改為圓筒狀，期望解決進行電拋光時受 stir 攪拌影響而飄動。

**對照組 PS2:白金網成薄片狀**

a. 結果: 白金網易受 stir 攪拌而飄動

**實驗組　第三片實驗 (編號:PS3) :白金網成斜圓筒狀**

a. 條件: 同 PS2

b. 改變: 白金網的外型 (如圖 25)

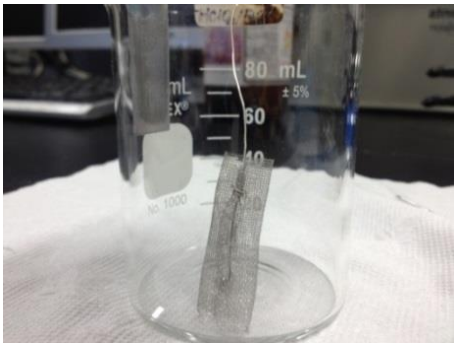



圖 25 圓筒狀白金網外觀

c. 結果: 有效解決白金網受 stir 干擾的影響

| 最後電壓值 | 外觀 |
|---|---|
| 3.2 V | 表面還是有點粗糙，無法完全光亮 |

**討論:** 圓筒狀的白金網的確能有效防止本身受 stir 攪拌之干擾。但對於拋光的效果並沒有太顯著的提升。

(3) **電解液比例:** 改變酒精及過氯酸的比例，嘗試改善電拋光問題

**對照組　PS2:電解液為 酒精(99.9%) : 過氯酸= 8: 1**

**實驗組　第四片實驗 (編號:PS4) :電解液為 酒精(99.9%) : 過氯酸= 4 : 1**

a. 條件:

改變電解液為酒精(99.9%) : 過氯酸= 4 : 1，其餘同 PS2

b. 結果:

| 最後電壓值 | 外觀 |
| --- | --- |
| 2.0 V | **更加粗糙，無改善之效果** |

**討論:** 改變酒精及過氯酸的比例並未順利提升其電拋光之效果。由於「酒精(99.9%) : 過氯酸= 4 : 1」的電拋光效果更差，因此維持原比例進行接下來的實驗。

**(4) 酒精純度的選擇:** 比較使用 99.9% 與 95% 酒精進行電拋光後效果的差異

**對照組　PS2:酒精純度 99.9%**

**實驗組　第五片實驗 (編號:PS5): 酒精純度 95%**

a. 條件:

維持電解液為酒精(99.9%) : 過氯酸= 8 : 1，但將酒精純度由 99.9%改為 95%，其餘同 PS2。

b. 結果:

| 最後電壓值 | 外觀 |
| --- | --- |
| 6.4 V | **表面光亮，順利得到亮鋁表面(圖 26)** |

圖 26

**<u>討論:</u>** 改變酒精的純度一方面提高電拋光的電壓，另一方面也順利達成電拋光之目的性。因此後續實驗**電解液的條件將維持PS5的模式**。之後**實驗效果卻不穩定**，因此希望再尋找提升拋光效果的條件。

**(5) 提升電拋光效果之探討**

a. 文獻參考: 根據文獻[8]，電拋光的過程中，若陰陽極過於靠近可能會造成離子間互相干擾，進而影響拋光效果。因此我們調整陰陽極的間距，由 2 cm 延伸為 4 cm，結果更有助於電拋光的效果及穩定性。(圖 27)

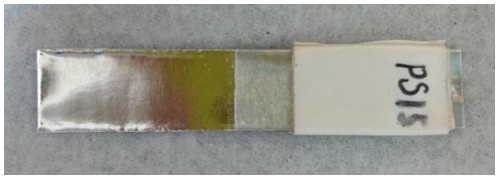



圖 27 調整陰陽極的間距後電拋光效果

b. 觀察電拋光鋁片表面: 在進行電拋光的過程中，原本是以固定 10 分鐘來進行。經過多次實驗，我們發現可以透過觀察電解液中鋁片表面雜質的脫落情形來決定實際所需的拋光時間(如圖 28)。因為拋光超時反而會破壞鋁片表面的平整。

圖 28

c. 觀察電拋光電壓值變化: 此外電壓值的變化也和鋁片拋光的進度有關。在進行拋光時，電壓值會逐漸上升(約從 4~5 v 上升至 7~8 v)

當電壓值上升至最高值，觀察鋁片表面，雜質大部分皆脫落而露出亮鋁的部分，之後電壓值又會逐漸下降，電拋光的過程結束。

d. 結論: 透過**觀察鋁片表面及電壓值的變化**，除了提升成功拋光的機率，更能有效率的操作電拋光實驗。

2. 第一次陽極氧化

**(1) 探討電拋光好壞及陽極氧化效果之關聯性**

**PS3 一次陽極氧化實驗: 電拋光效果不理想**

a. 條件

| 電解液 | **固定電壓** | 溫度 | Stir | 時間 |
|---|---|---|---|---|
| 10 wt% 磷酸 | **160 V** | 5 ℃ | 700 rpm | 2 小時 |

b. 結果:

| 電流值之觀察 | 外觀 |
|---|---|
| 一開始上下不定，後來維持 **0.7~0.8 mA** 之過低電流值 | **目測並無明顯白色氧化鋁產生** |

c. 推測原因:

可能源自電拋光實驗中 PS3 電拋光效果的不理想，導致本實驗所產生相對應的電流值遠低於的文獻值。由以上結果顯示，陽極氧化實驗的成功與否可能受電拋光好壞程度影響。

**PS4 一次陽極氧化實驗: 電拋光效果不理想**

a. 條件: 同 PS3

b. 結果:

| 電流值之觀察 | 外觀 |
| --- | --- |
| 一開始上下不定，後來維持 **0.8~0.9 mA** 之過低電流值 | **目測並無明顯氧化鋁產生** |

c. 推測原因:

由電拋光實驗，得知 PS4 電拋光之效果不理想，因此過低的電流可能是電拋光效果不彰所導致。

**PS5 第一次陽極氧化: 電拋光效果佳**

a. 條件: 同 PS3

b. 結果:

| 電流值之觀察 | 外觀 |
| --- | --- |
| 電流值不穩定，曾有多次電流值由 0.4~0.9 mA 的狀態跳升到 4 mA 左右，但平均電流值仍只有 **1 mA** 左右 | **有氧化鋁但不明顯** |

**討論:**

由以上三組實驗，發現 PS3 及 PS4 不理想電拋光效果所對應的陽極氧化結果以不理想，透過肉眼觀察，並沒有明顯氧化鋁生成。但儘管 PS5 電拋光之效果已經成功改善，其陽極氧化的電流值仍相當低甚至不太穩定，因此判斷造成電流值過低的現象應該另有其他因素。

**(2) 比較替換生鏽鱷魚夾後的陽極氧化效果**

**對照組 PS5 第一次陽極氧化: 使用原本鱷魚夾**

**實驗組 PS6 第一次陽極氧化: 替換生鏽鱷魚夾**

a. 其餘條件: 同 PS5 (PS6 電拋光效果亦佳)

b. **改變: 更換已生鏽之鱷魚夾**

c. 結果:

| 電流值之觀察 | 外觀 |
| --- | --- |
| 電流值從一開始的 20 mA 下降至 0.8 mA 左右，接著爬升到 **4 mA** 左右，並穩定下來。 | **有明顯白色氧化鋁生成** |

d. **<u>討論:</u>**

順利改善原本不正常的低電流，且電流值及其變化的趨勢都滿符合論文上的結果。在之後實驗會確保鱷魚夾沒生鏽。

e. 電流值曲線:

PS6 進行陽極氧化時，電流隨著時間而變動的狀況與文獻資料相符。一開始因為氧化鋁於平整的鋁表面生成，電阻逐漸增大，使得電流急遽下降；接著鋁片和氧化鋁的平整接面逐漸出現孔狀結構，提昇工作電極的表面積，使電流再次上升。最後氧化鋁孔洞的生成達到穩定狀態，使電流達到並維持在穩定值。(如圖 29)

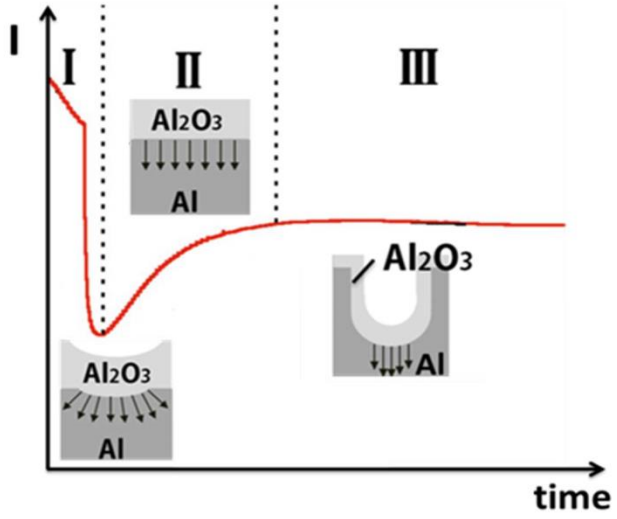



圖 29 陽極氧化時電流隨時間變化的曲線圖

3. 去除第一次生成之氧化鋁

(1) 以 PS5 去除一次陽極氧化鋁為例

a. 條件:

將二次陽極氧化後的氧化鋁浸泡至 2 wt%之$\mathbf{H_2CrO_4}$與 6 wt%之$\mathbf{H_3PO_4}$中，浸泡約六小時，並以砂鍋加熱以維持 60 ℃~70 ℃。(圖 30)

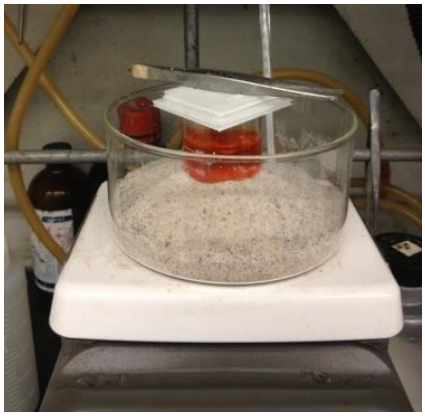


圖 30　去除陽極氧化鋁裝置

b. 結果:

由下圖 31，可以發現藉由這樣的過程，原本鋁片上的第一次陽極氧化所產生的氧化鋁被去除，鋁片再度露出生鋁而反光。

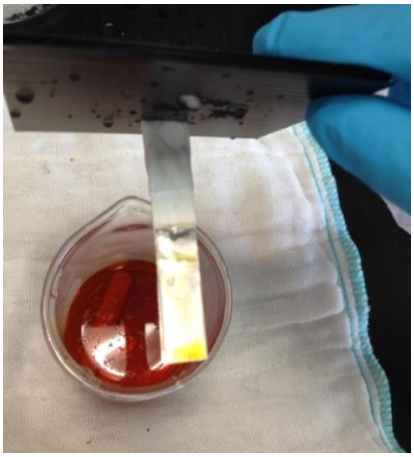


圖 31　完成去除第一次陽極氧化鋁之步驟

- 比較去除氧化鋁前後的不同:

| 去除第一次陽極氧化氧化鋁之前 | 去除第一次陽極氧化鋁之後 |
|---|---|
| | |
| 鋁片表面明顯有一層灰白色氧化鋁 | 氧化鋁被去除，露出內部亮鋁 |

4. 第二次陽極氧化

(1) PS4 第二次陽極氧化

a. 條件:

| 電解液 | **固定電壓** | 溫度 | Stir | **時間** |
|---|---|---|---|---|
| 10 wt% 磷酸 | **160 V** | 5 ℃ | 700 rpm | **5 小時** |

- 為了產生足夠厚度的 AAO，而將二次陽極氧化的時間拉長為 5 小時，不同於一次陽極氧化的 1 小時

b. 結果:

| 電流值之觀察 | 外觀 |
|---|---|
| 電流值上下不定，且最後僅剩 0.1 mA 的電流值**(未改善生鏽鱷魚夾之前)** | 氧化鋁生成不明顯 (如圖 32) |

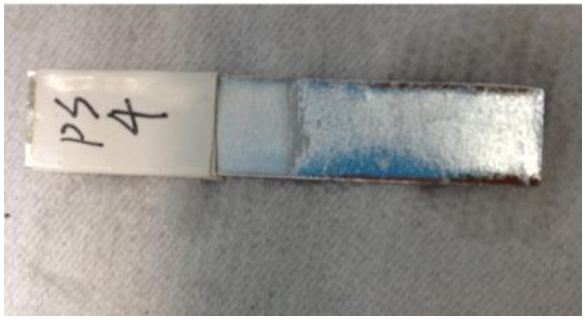


圖 32 PS4 經過五小時二次陽極氧化後

(2) PS5 第二次陽極氧化

a. 條件: 同 PS4

b. 結果:

| 電流值之觀察 | 外觀 |
| --- | --- |
| 電流值在 0.5 mA~0.6 mA 之間穩定。最後電流值 0.56 mA **(未改善生鏽鱷魚夾之前)** | 有氧化鋁生成(圖 33) |

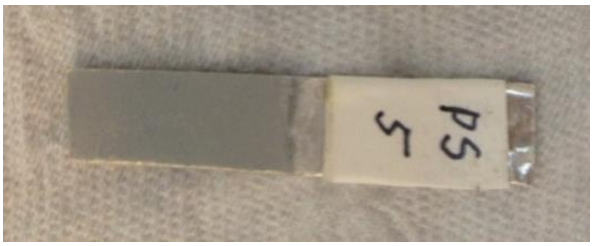



圖 33 PS5 經過五小時二次陽極氧化後

c. 討論:

- 可以明顯發現 PS5 的表面還是有灰白色氧化鋁生成。儘管在改善鱷魚夾前的電流值極低，但在提高時間的條件下，還是會有明顯氧化鋁生成，但其厚度不一定符合我們塞管的需求，因此改善不正常電流值有其必要性。(由製作 AAO 第七點，以 SEM 觀測 AAO 結果可知)

- 由上面結果可以發現 PS4 和 PS5 比較之下，表面幾乎無氧化鋁生成。而 PS4 電流值也較 PS5 還低。因此我們推測，**在固定時間的條件之下，電流值越高，其表面氧化鋁的厚度也會隨之增加**。

(3) 成功之二次陽極氧化

a. 條件: 同 PS4 (**改善生鏽之鱷魚夾後**)

b. 結果:

| 電流值之觀察 | 外觀 |
| --- | --- |
| 電流值由 24 mA 下降至 1 mA 左右再回升至 4 mA，維持穩定 **(改善生鏽鱷魚夾之後)** | **有明顯氧化鋁生成** (圖 34) |

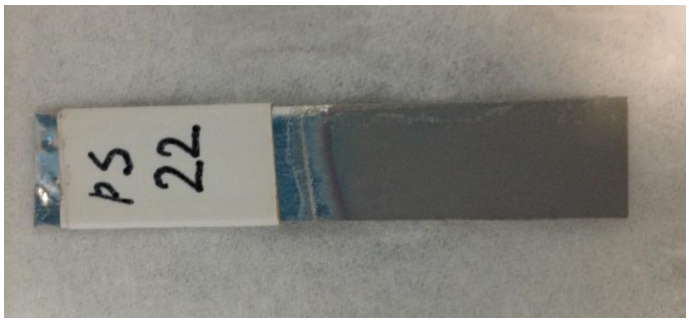



圖 34 經過五小時成功二次陽極氧化後的鋁片

c. 討論:

改善鱷魚夾生鏽問題後，除了提升電流值(約在 4 mA 左右)在二次陽極氧化電流值變化的狀況也符合文獻上所提及的:先降後升然後維持穩定。

5. 去除多餘鋁板

(1) PS3 去除多餘鋁板

a. 採取方式:

將 AAO 浸泡至飽和氯化汞水溶液中。並**以載玻片托住**，使完成此步驟後能夠較安全及方便取出。**浸泡時間為 6 小時。**(圖 35)

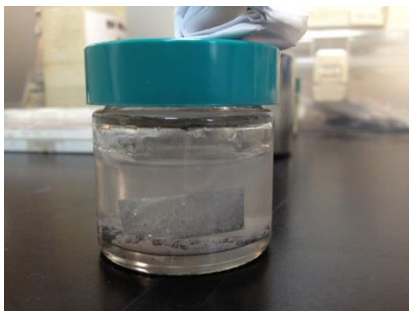


圖 35 浸泡氯化汞去除生鋁之裝置

b. 觀察:

將鋁片放入氯化汞水溶液後，表面開始劇烈冒泡，表示氯化汞水

溶液和 PS3 中餘鋁的部分開始反應。經過一段時間後，我們觀察到薄如蟬翼的 AAO 脫離餘鋁飄至溶液中。

c. 結果:

**PS3 的 AAO 完全消失**

過程中我們確實觀察到有薄膜狀的物體(應為二次陽極氧化生成的氧化鋁，也就是 AAO 的部分) 飄入水溶液中，可是直到餘鋁完全和氯化汞水溶液反應後，卻發現原本的 AAO 亦消失在水溶液中。

d. 討論:

二次陽極氧化的結果中 PS3 的電流值僅 **0.3 mA ~ 0.4 mA**，在低電流之下生成的氧化鋁厚度不足，導致過於脆弱而在氯化汞水溶液中支離破碎，無法獲得完整 AAO。

(2) PS5 去除多餘鋁板

a. 採取方式: 同 PS3

b. 結果: **成功取得 PS5 AAO 的部分** (圖 36)

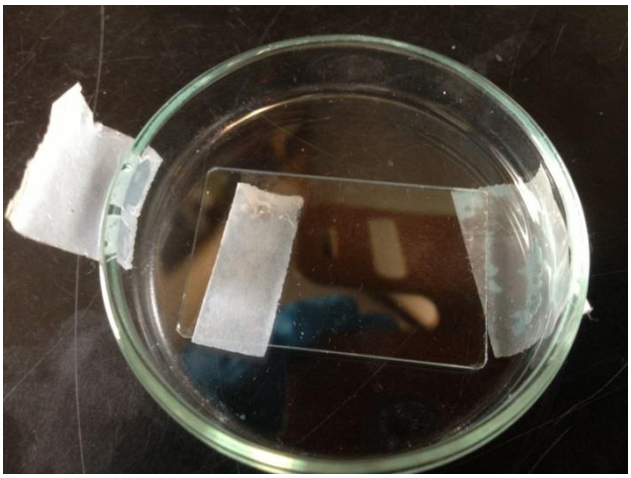


圖 36　去除阻障層剛打撈出來的 AAO

c. 說明:

在進行陽極氧化的過程中，**鋁片正對電極面及背對電極面皆會有氧化鋁生成**，因此生鋁是位於兩面氧化鋁之間(圖 37)當氯化汞水溶液滲入孔洞將內部餘鋁去除，會得到兩片 AAO (圖 38)通常**正對電極的 AAO 孔洞排列會比較整齊，構造也會比較完整**。因此在之後進行分子塞管我們一律使用正對電極的 AAO 作為模板。

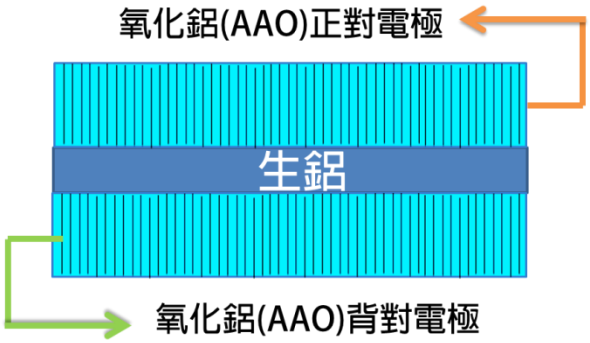



圖 37 二次陽極氧化後鋁片示意圖

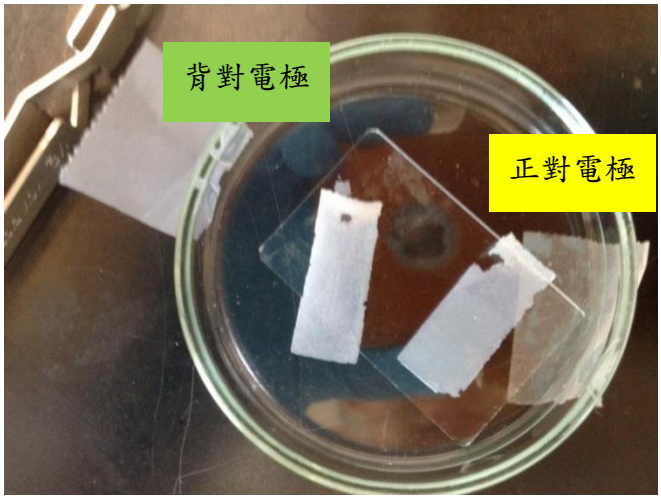



圖 38 烘乾後分離出兩片 AAO

(3) PS6 去除多餘鋁板

d. 採取方式:

同樣浸泡至飽和鋁化汞水溶液。但利用新模具來進行此步驟。將

鋁片夾入可活動的雙層多孔平台內，然後將整組模具連同鋁片浸入飽合氯化汞水溶液，可使移除鋁板的動作更為順利。(圖 39, 40)

圖 39 以模板輔助去除生鋁

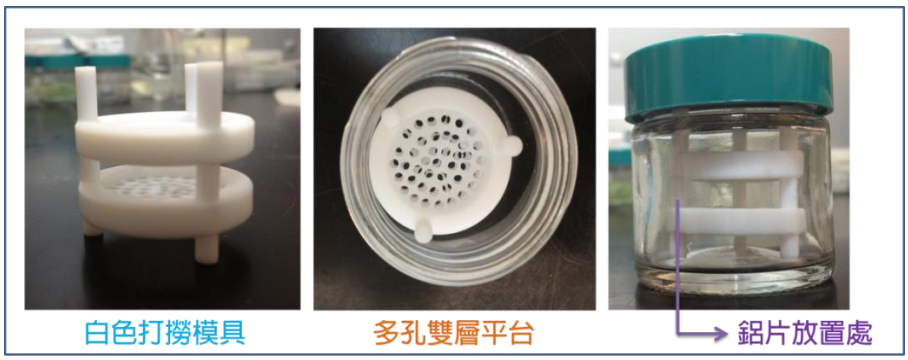



圖 40 輔助去除生鋁的模具

6. 去除阻障層(Barrier layer)

此步驟的目的在於**去除 AAO 底部封閉的阻障層以期得到上下相通的長管狀模板**。由於磷酸具有溶解氧化鋁的效果，所以選擇以**磷酸**作為去除阻障層的溶液。在這個步驟中我們採用兩種方法進行來做效果比較。

(1) 方法(一)

a. 條件:

| 採用溶液 | **溫度** | 時間 | 備註 |
|---|---|---|---|
| 5 wt%磷酸 | **室溫** | 1 小時 | 將 AAO 以載玻片托住，使其保持靜置並完全浸泡在磷酸之內。(圖 41) |

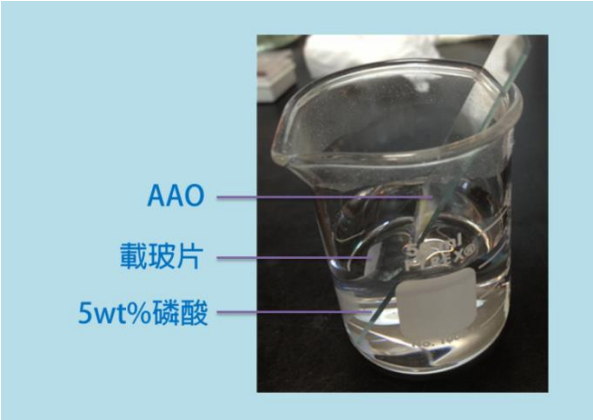



圖 41 方法(一):在室溫下浸泡磷酸

b. 觀察:

**經由 SEM 觀察是否成功除去阻障層**

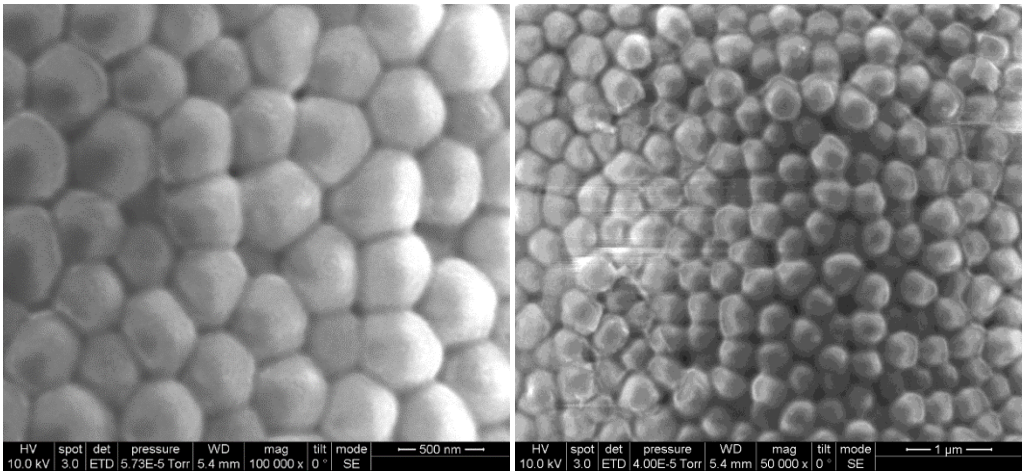



圖 42 經由方法(一)去除阻障層後拍攝的 SEM 圖片

c. 結果: **失敗**

由 SEM 觀察的結果發現方法(一)並無去除 AAO 底部的阻障層。

(2) 方法(二)

a. 條件:

| 採用溶液 | **溫度** | 時間 | 備註 |
|---|---|---|---|
| 5 wt%磷酸 | **45 ℃~50 ℃** | 30 分鐘 | 將 AAO 夾入模具內，浸泡至磷酸水溶液中，並以砂鍋加熱至 45 ℃~50 ℃(圖 43) |

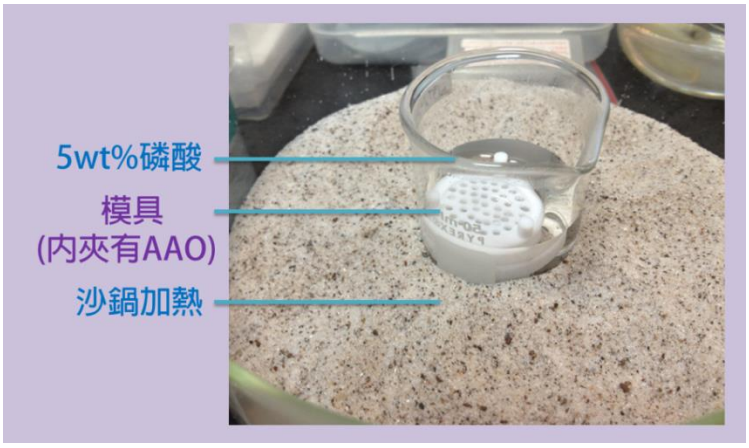



圖 43 方法(二):以砂鍋加熱之下浸泡磷酸

b. 觀察:

**經由 SEM 觀察是否去除阻障層**

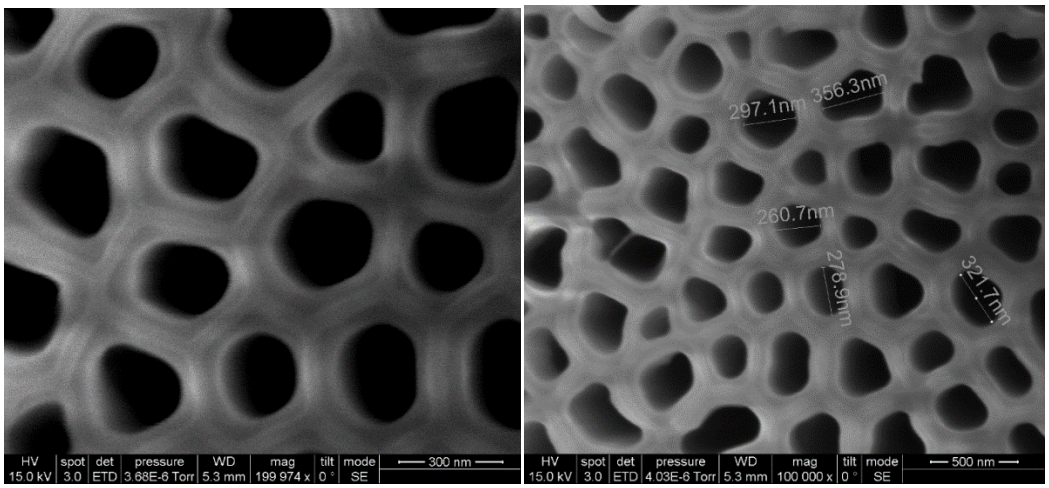



圖 44 經由方法(二)去除阻障層後拍攝的 SEM 圖片

c. 結果:

**成功去除阻障層**

由 SEM 觀察的結果得知方法(二)能夠順利去除阻障層，因此之後去除阻障層的步驟，我們都會採用方法(二)配合砂鍋加熱的條件來進行。

d. 外型:

由 SEM 的影像，我們可以發現**孔洞外圍可隱約看見六邊形的幾**

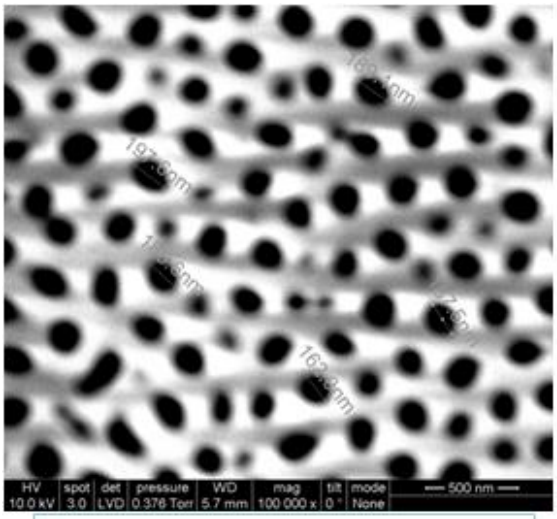
**何形狀**。此現象可由文獻[4,8]得知是在氧化鋁生成的過程中，因為體積膨脹致使晶格發生相互擠壓的情形，最後會傾向於**最穩定的六邊形型態來呈現**。

7. 以 SEM 觀察 AAO(磷酸)

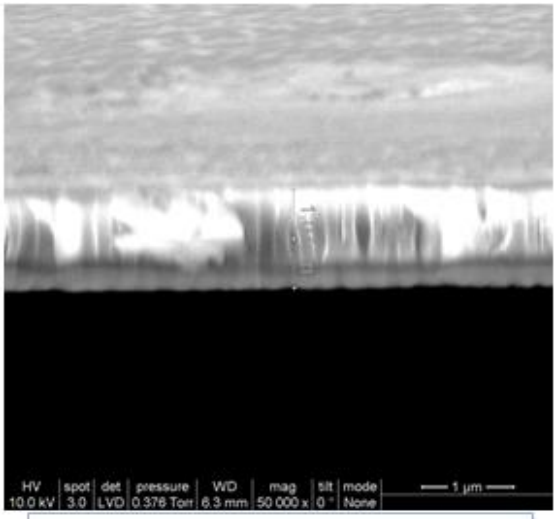
(1) AAO 正面及側面圖

a. AAO(Ⅰ)-未改善不正常低電流之前

| 電解液 | 固定電壓 | 溫度 | 時間 | 陽極氧化時測量到的電流值 | 孔徑 | 管長 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 wt%磷酸 | 160 V | 5 ℃ | 5 小時 | **0.5mA~0.6mA** | **約 200 奈米** | **1 微米左右** |



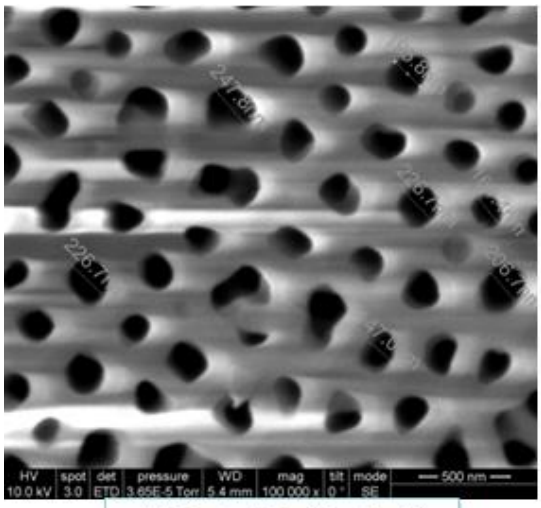

AAO 正面圖 (I = 0.56 mA)
平均孔徑: 200 nm



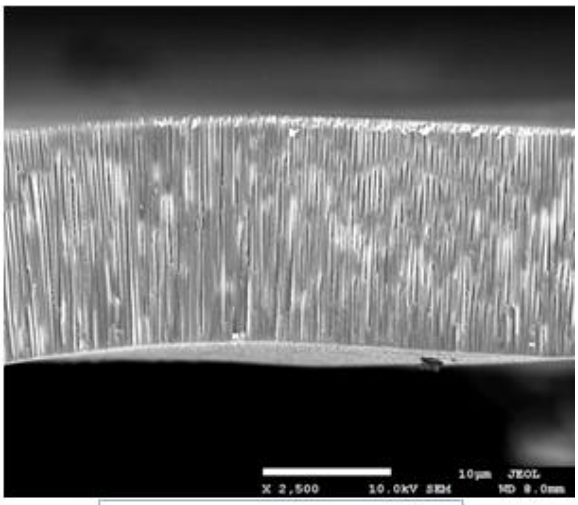

AAO 側面圖 (I = 0.56 mA)
管長(深度):1.07 um

b. AAO(Ⅱ)-改善不正常電流之後

| 電解液 | 固定電壓 | 溫度 | 時間 | 陽極氧化時測量到的電流值 | 孔徑 | 管長 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 wt%磷酸 | 160 V | 5 ℃ | 5 小時 | **4 mA 左右** | **約 220 奈米** | **6.5 微米左右** |



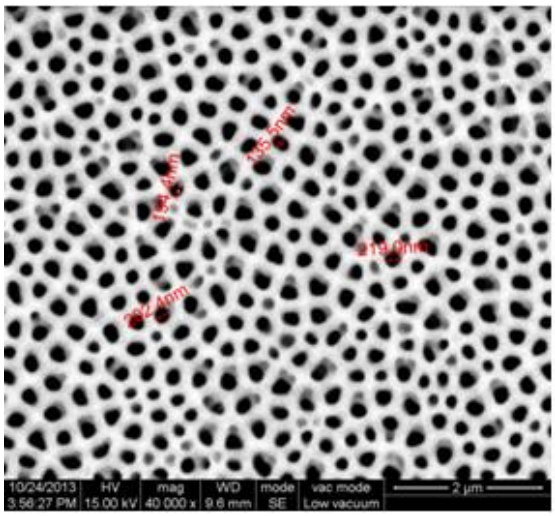
AAO 正面圖 (I = 4mA)
平均孔徑: 220 nm

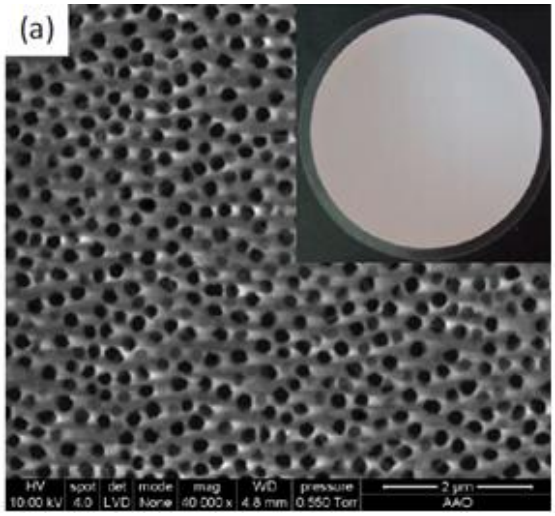


AAO 側面圖 (I = 4mA)
管長: 6.59 um

c. 比較自製 AAO(左)及市售 AAO(右):

自製 AAO 較排列整齊規則，孔徑均一性也較高，因此我們選擇自製 AAO 以提升孔洞的品質，以塑成尺寸均一的奈米管。






(2) 討論

a. 孔徑: AAO(Ⅰ)的電流值雖然僅 0.5 mA~0.6 mA，但其平均孔徑大小和 AAO(Ⅱ)並沒有太大差別，**因此我們推測影響 AAO 孔徑大小的主因為所使用的電解液及其所對應的電壓值。**

b. 管長: AAO(Ⅰ)的管長(1 μm)明顯小於 AAO(Ⅱ)的管長(6.5 μm)，因此我們推測 **AAO 孔洞的深度取決於陽極氧化時的電流值的大小。**

(三) 製作 AAO 模板 (以**草酸**做為電解液)

過程和以磷酸做為電解液的 AAO 相似，但草酸所能承受的最大電壓值和磷酸不同，因此主要差異在於陽極氧化過程中所造成的結果。

1. 以草酸作為電解液的陽極氧化條件:

| 電解液 | **固定電壓** | 溫度 | Stir | 時間 |
|---|---|---|---|---|
| 0.3 M 草酸 | **40 V** | 5 ℃ | 700 rpm | (Ⅰ)2 小時<br>(Ⅱ)5 小時 |

2. 結果:

| 電流值之觀察 | 外觀 |
|---|---|
| 電流值由 30 mA 左右開始下降，直到 3 mA 左右又開始回升，**最後在 8 mA~9 mA 穩定** | **氧化鋁不明顯**(圖 45) |

圖 45

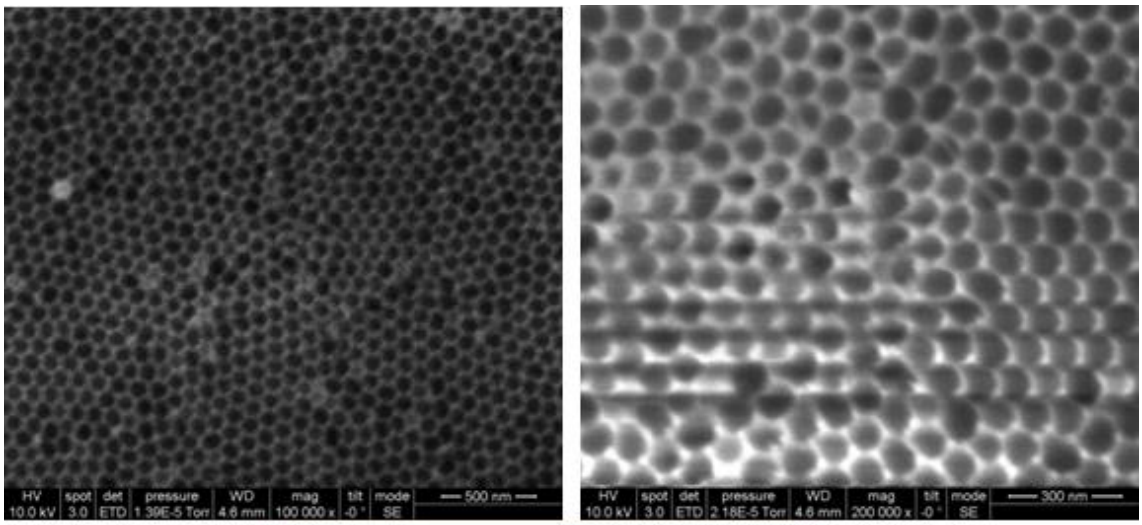
3. 討論:

根據論文，以草酸作為電解液的 AAO，其孔徑較以磷酸做為電解液的小。陽極氧化中的穩定電流值在 8 mA ~9 mA 亦符合論文上的結果。經過二次陽極氧化後鋁片表面並沒有明顯灰白色的氧化鋁存在，推測的原因為:以草酸作為氧化鋁模板孔洞較小，因此陽極氧化後的外觀和磷酸水溶液所得到的結果有所差別。

4. SEM 鑑定

成功製得以草酸作為電解液之 AAO 模板

| 電解液 | 固定電壓 | 溫度 | 陽極氧化時測量到的電流值 | 孔徑 | 管長 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.3 M 草酸 | 40 V | 5 ℃ | **8 mA 左右** | **約 90 奈米** | **7.5 微米左右** |

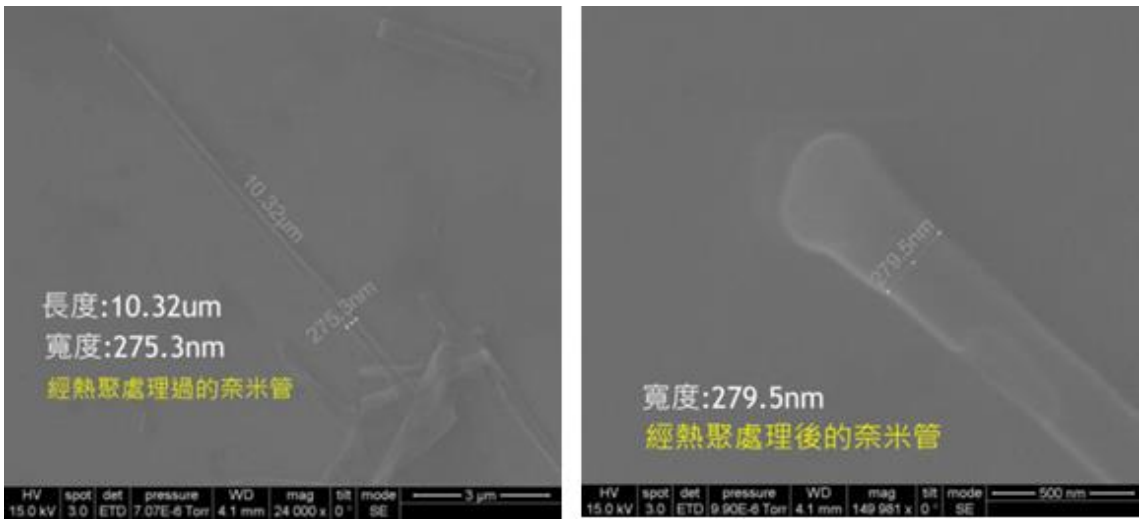


AAO 正面圖(草酸)　平均孔徑: 90 nm

(四) 模擬以 AAO 塑形一維奈米結構

1. 熱聚型分子

(1) 觀察: 以 SEM 鑑定塞管的成果




(2) 討論:

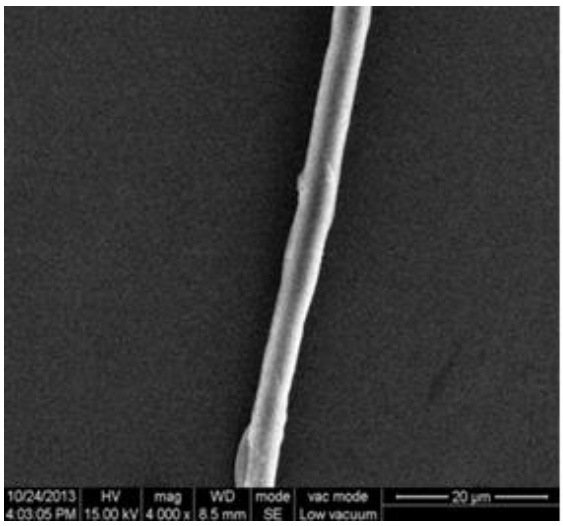
a. 本實驗實現了於模板中形成一維奈米結構的可行性，且奈米結構的長寬和使用的 AAO 大致吻合。

b. 本次實驗採取的是熱聚型分子，塑形後無法再改變形狀。之後我們要引入模板的對象為 TPDF-Bisurea，是藉由其自組裝能力來於侷限空間裡形成一維奈米結構，故我們預期可透過微擾其分子作用力後，進而再改變其結構。

c. 之後操作此步驟要注意所使用之 AAO 孔洞深度，以加入適量分子，以免分子溢出模板。

2. 離子性自組裝分子

(1) 觀察: 以 SEM 鑑定塞管的成果



(2) 結果:成功透過 AAO 將具自組裝能力之分子 TP-4IM 塑形為一維奈米結構，完成模擬 TPDF-Bisurea 成管實驗。

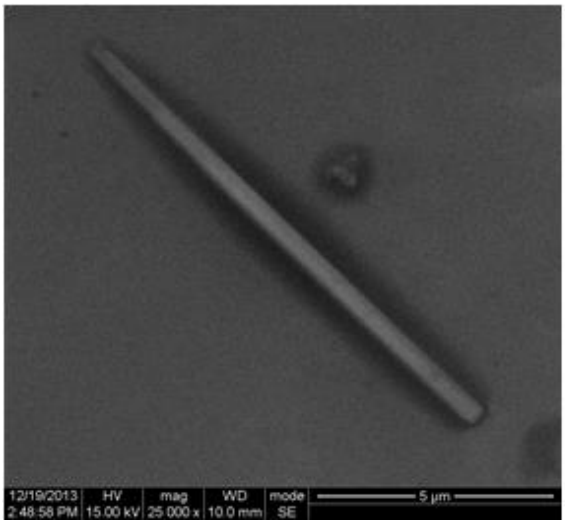
(3) 討論: TP-4IM 是透過自組裝的行為塑形成奈米結構，不同於熱聚型分子需藉由加熱的步驟而在 AAO 模板內固化，更貼近將 TPDF-Bisurea 塑形為奈米管的實驗過程。

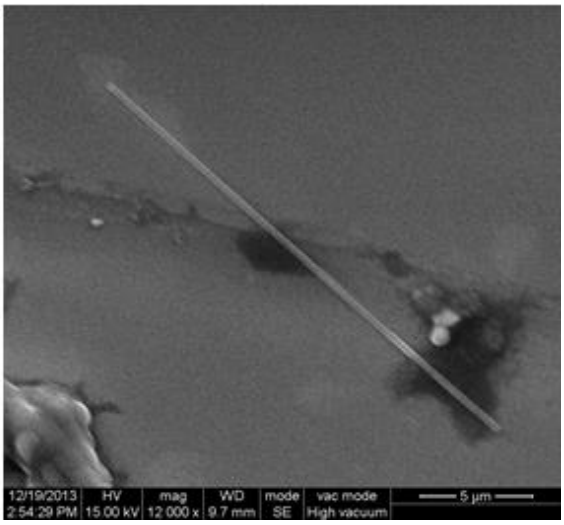
(五) TPDF-Bisurea 維度轉換

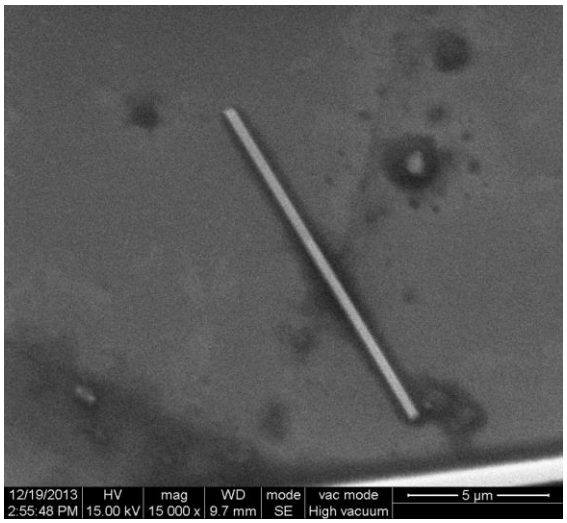
1. 由零維轉一維奈米管

(1) 以 SEM 觀測

成功藉由 AAO 塑形使 TPDF-Bisurea 形成的一維奈米管




觀測結果:

平均長度: 5~30 µm

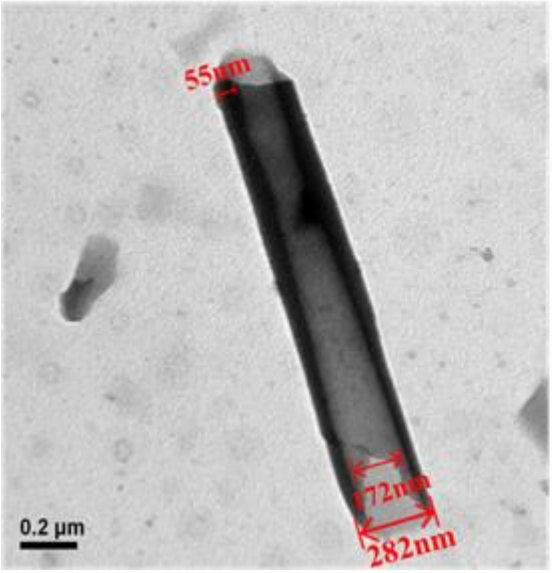
平均寬度: 200~250 nm

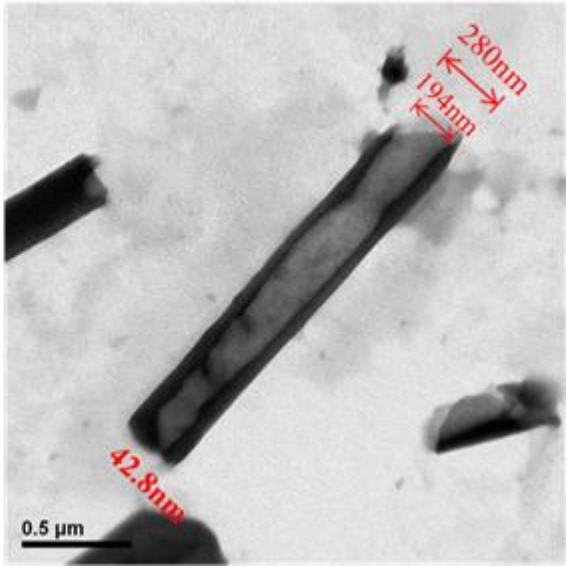
- 符合所使用之 AAO 模板之深度與孔徑

(2) 以 TEM 觀測

圖片顯示一維奈米結構外壁顏色較深(電子無法穿透)而開口處與內部顏色較淺(電子可穿透)，證實實驗塑成之一維結構為上下開口之中空奈米管。

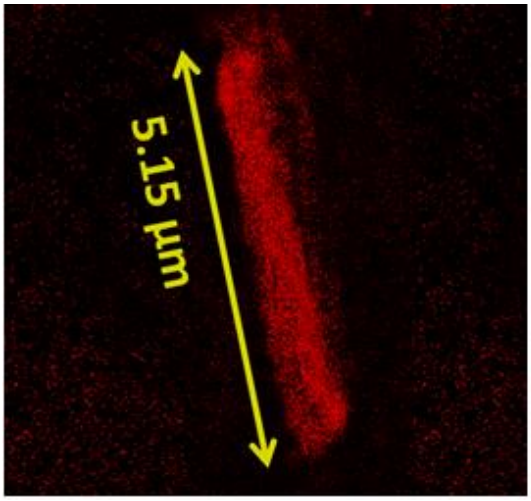
觀測結果:管壁約 40~50 nm 厚(如下圖所示)

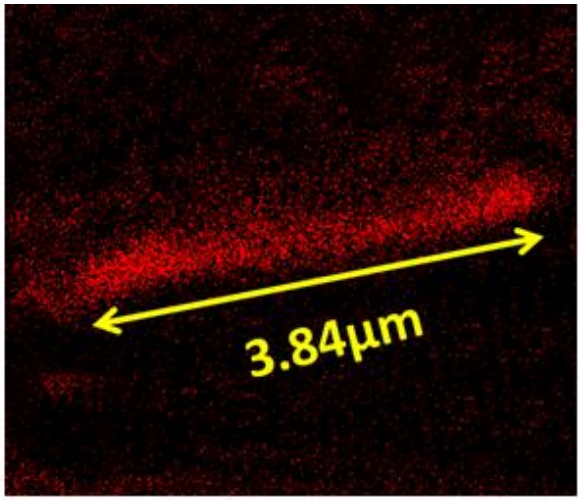



(3) 以 CLSM 觀測

TPDF-Bisurea 在結構轉換後依然具有放紅色螢光的特性

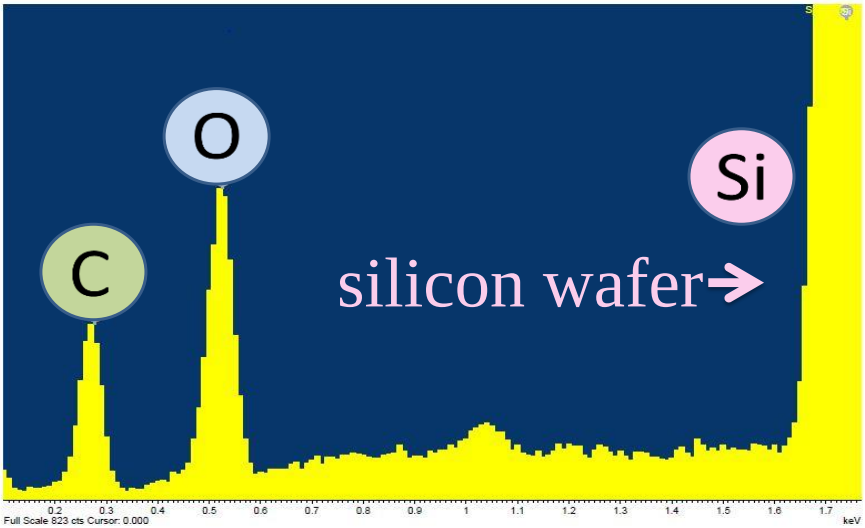



(4) EDAX 檢測奈米管之組成

檢測奈米管之元素組成:主要為 C、O 元素，證實觀察到之結構非由 TPDF-Bisurea 以外之化合物形成。

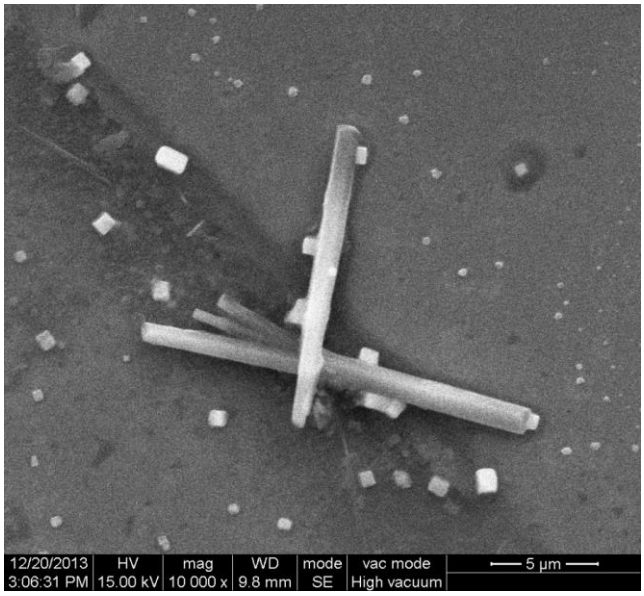
- TPDF-Bisurea 亦含有氮元素，但氮元素含量較於碳、氧並不多，因此訊號較微弱。

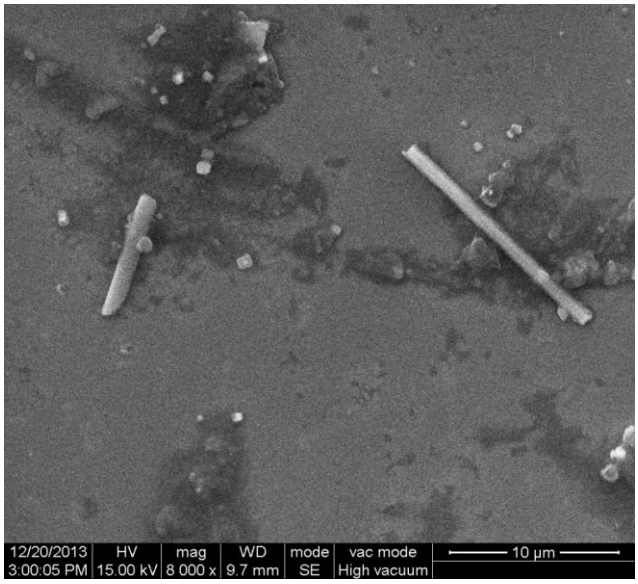



2. 將奈米管還原為零維奈米結構

(1) 轉換 30 分鐘

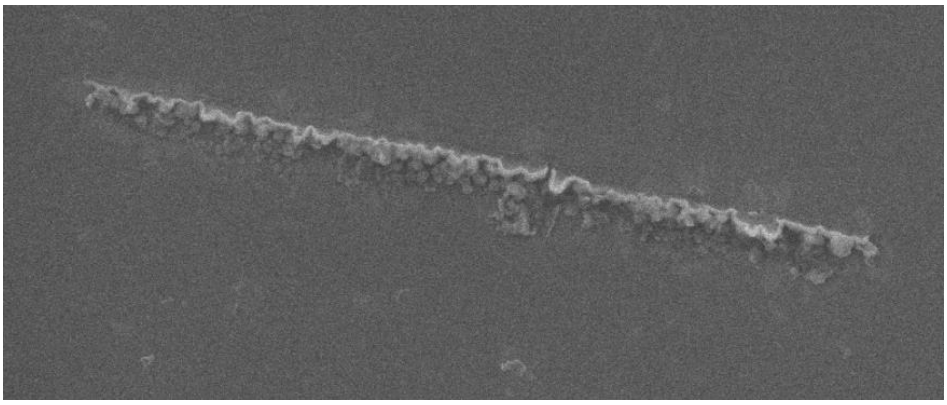
可發現奈米管開始斷裂，但仍能維持管狀外形。





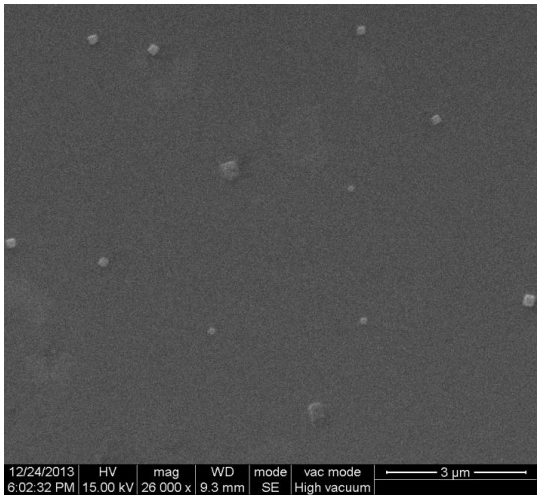

(2) 轉換 60 分鐘

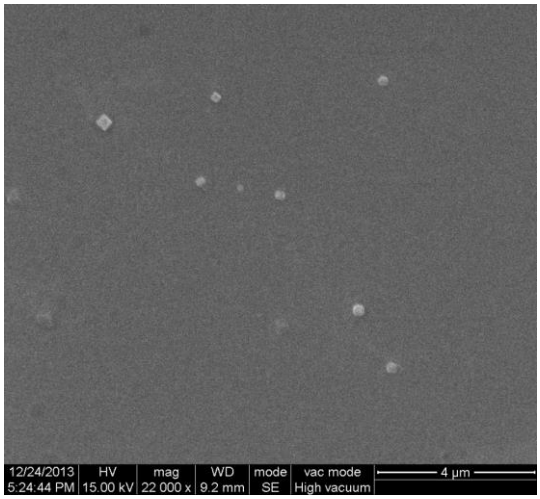
管狀結構開始瓦解，崩解為更小的片段，彼此間逐漸分離形成不相連個體，斷裂出的片段逐漸趨向球狀結構。

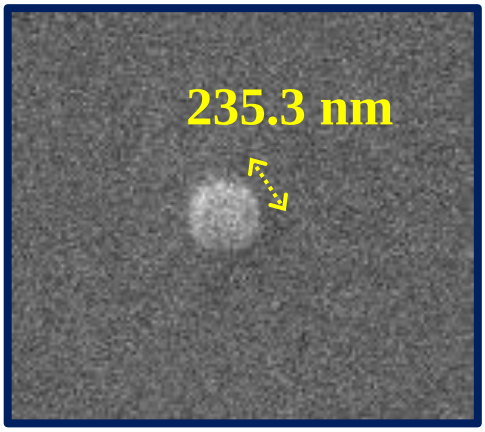


(3) 轉換 120 分鐘

管狀結構完全崩解並轉換為球狀




(4) 討論:由 30 分鐘到 120 分鐘的 SEM 照片可證明由一維奈米管還原為零維奈米結構之可行性，且球之直徑與進行轉換之奈米管管徑大致相符，證實零維球狀結構由一維奈米管轉換而成。

(5) 結論: 通過以上結果我們可以歸結出 TPDF-Bisurea 的維度轉換機制，步驟如圖所示(圖 45)，首先透過 TPDF-Bisurea 間的 π-π 作用力、氫鍵作用力、凡德瓦力，在 AAO 模板內自組裝形成奈米管，接著引入 THF 蒸氣微擾奈米管，利用 THF 能增強雙尿素基團間氫鍵作用力的特性，提升分子間辨識作用力，使奈米管結構斷裂並崩解，隨著 THF 蒸氣薰擾的時間越長，奈米管逐步內聚、重組為其表面能最低之安定結構，也就是最初的零維球狀結構。

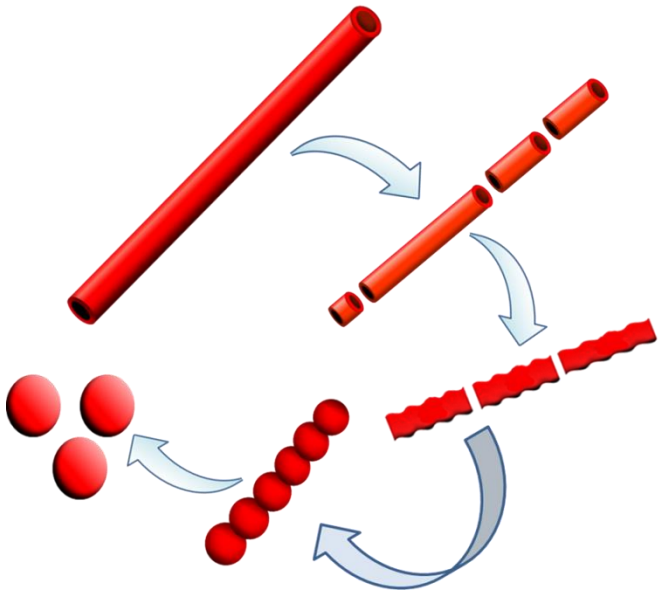


圖 45 TPDF-Bisurea 一維與零維間結構轉換示意圖

# 六、 結論

(一) 分子合成:

1. 成功合成 TPDF-Bisurea，具有放出紅色螢光的能力及雙尿素辨識基團，有利於自組裝而實現維度轉換的可能性

2. 已檢測其基本性質和光物理特性

(二) AAO 模板:

1. 找出電拋光及陽極氧化的有效條件，成功製作出孔洞大小均一且排列規則之 AAO 模板，其孔徑、厚度和陽極氧化時的電流值皆達文獻資料上的平均數值 [6,8]，且符合塑成奈米管實驗條件的 AAO。

2. 找出去除阻障層的方法，得到上下相通的長管狀模板。

3. AAO 孔徑的大小取決於所使用的電解液及其相對應的電壓值，藉由改變電解液確實能塑造出不同孔徑的 AAO，進而得到不同尺寸的奈米管。

磷酸

- 孔徑約 200~250 nm
- 厚度約 10 μm
- 電流值約 4~10 mA

草酸

- 孔徑約 80 nm
- 厚度約 7.5 μm
- 電流值約 8 mA

(三) 模擬塑成一維奈米結構:

1. 以熱聚型分子模擬實驗，順利塑成並於 SEM 下觀察到其一維奈米結構。

2. 以 TP-4IM 具自組裝功能之分子進行模擬，同樣順利塑成並於 SEM 下觀察到其一維奈米結構。

3. 在 SEM 下量測奈米管之長度、寬度，皆吻合使用之模板管長。

(四) TPDF-Bisurea 維度轉換:

1. 成功透過 AAO 將 TPDF-Bisurea 由零維奈米結構轉為一維奈米管。

- 在 SEM 下量測奈米管之長度、寬度，皆吻合使用之模板之深度與孔徑

- 於 TEM 下觀測確定為中空奈米管，而非奈米柱

2. 透過 THF 蒸氣微擾，成功將奈米管還原為零維奈米球狀結構。

- 在 SEM 下觀測奈米管進行轉換 30,60,120 分鐘之情形，證實球狀結構是由奈米管轉換而來

- 於 SEM 下量測球之直徑大略符合 AAO 孔徑寬度，經 TEM 觀測確定為中空球狀結構

# 七、 未來應用

由於本計畫的奈米材料具有在不同維度間轉換的特性，可以拓展單一分子在應用方面的廣度，並降低其生產成本。

(一) 在零維結構方面

1. 由於奈米材料具放出紅色螢光之功能，期望將零維奈米結構作為單一像素，以提高螢幕解析度。此外亦可應用於小體積、高效率的光電材料，或製成啟動電流低、溫度穩定性高的量子點雷射。

2. 利用其放射螢光性質與中空結構，期望能將之運用為輸送藥物或基因之載體，並藉由其螢光性質追蹤其進入目標體後的所在位置。

(二) 在一維結構方面

一維的奈米管可以做作為奈米導線。此外藉由測定其運送電子和電洞的效能，期待可應用於有機場效電晶體或其他光電元件。

(三) 放螢光特性之應用

紅光是可見光中波長最長的，具有較易穿透皮膚組織的特性，利用放紅光之特性可以協助腫瘤的診斷及定位。

# 八、 參考資料


1. Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science* **2002**, *295*, 2418.

2. Lei, T.; Pei, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 785.

3. Tseng, K.-P.; Fang, F.-C.; Shyue, J.-J.; Wong, K.-T.; Raffy, G.; Guerzo, A. D.; Bassani, D. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7032.

4. 謝明倫,李正中, 薄膜式規則性多孔陽極氧化鋁膜製作, **2006.**

5. 黃柏諭,李正中,陳昇暉, 以奈米壓印改善陽極氧化鋁週期性, **2007.**

6. Thompson, G. E. *Thin Solid Films*, **1997**, *297* , 192-201.

7. 陳炤彰,何光朗,詹景翔,次微米陽極氧化鋁孔洞製作光學元件之研究, **2008.**

8. Li, A. P.; Muller, F.; Birner, A.; Nielscnh, K.; Gosele, U. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6023.

## 評語

研究成功的合成了具紅色螢光之自組裝分子並成功的展示了零維奈米結構與一維奈米管之間的轉換。研究有相當的創意，未來若能加強零維及一維轉換之應用性，將更能彰顯研究之價值。