

2025年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號	200013
參展科別	環境工程
作品名稱	奈米 MPC 材料應用於電阻式有機氣體感測器
得獎獎項	二等獎 美國國際科技展覽會 ISEF

就讀學校	臺北市立第一女子高級中學
指導教師	呂家榮 姚月雲
作者姓名	田欣禾 吳子庭

關鍵詞	<u>MPC材料、氣體感測器、奈米粒子</u>
-----	-------------------------

作者簡介



大家好，我們是北一女中高二數理資優班的田欣禾與吳子庭。很幸運能在大學實驗室學習新知識，使用精密儀器，並參加國際科展，拓展視野。一年多的專題研究過程中，我們克服了许多挑戰，逐漸成長，更加投入研究。感謝教授、專研老師和學長學姊們的指導與支持，讓我們在研究中收穫滿滿。這段專題研究的經歷將成為我們高中生活中最寶貴的回憶。

2025 年臺灣國際科學展覽會

研究報告

區別：北區

科別：環境工程科

作品名稱：奈米 MPC 材料應用於電阻式有機氣體感測器

關鍵詞：MPC 材料、氣體感測器、奈米粒子

編號：

摘要

工業環境中揮發性有機化合物(VOCs)的洩漏不僅危害人體健康，更可能導致工安事故。現有氣體感測器常存在選擇性低、反應時間長等限制。本研究開發高選擇性與快速反應的奈米材料導電式氣體感測器，以實現即時監測。研究中合成並測試六種銀奈米 (Ag-MPC)材料：Ag@C₆、Ag@C₁₂、Ag@C₁₆、Ag@MCP、Ag@C₁₂/MCP 及 Ag@C₁₂/MBT 複合材料。在 500-5000 ppm 濃度範圍內偵測 1-丁醇、正辛烷及間二甲苯等目標氣體的電阻變化。實驗結果顯示，Ag@C₁₂ 經官能基修飾後，對 1-丁醇具有明顯的選擇性。我們開發基於 Arduino 微控制器的即時監測系統，透過運算放大器電路實現高精度的電阻變化檢測。可以在工業環境中持續監測 VOCs 濃度並即時示警。未來將著重於優化訊號放大電路、開發新型官能基修飾材料、實現複雜氣體混合物的組分分析。開發成本低、反應快、選擇性好的感測系統，為工業安全監測領域提供實際應用價值。

Abstract

Volatile Organic Compounds (VOCs) leakage in industrial environments not only poses risks to human health but also leads to industrial safety accidents. Current gas sensors often have limitations such as low selectivity and long response time. This study develops a highly selective and rapid-response conductive gas sensor based on nanomaterials for real-time monitoring.

Six types of silver nanoparticle (Ag-MPC) materials were synthesized and tested: Ag@C₆, Ag@C₁₂, Ag@C₁₆, Ag@MCP, Ag@C₁₂/MCP and Ag@C₁₂/MBT composites. Under controlled conditions, resistance changes were measured for target gases including 1-butanol, n-octane, and m-xylene in concentration ranges of 500-5000 ppm. Experimental results showed that Ag@C₁₂, after functional group modification, exhibited significant selectivity toward 1-butanol.

We developed a real-time monitoring system based on Arduino microcontroller, achieving high-precision resistance change detection through operational amplifier circuits. The system enables continuous monitoring of VOCs concentrations in industrial environments with real-time alerts. Future research will focus on optimizing signal amplification circuits, developing new functional group modification materials, and achieving component analysis of complex gas mixtures. The developed sensing system, featuring low cost, fast response, and good selectivity, provides practical application value for industrial safety monitoring.

壹、前言

一、研究動機

隨著現代工業的快速發展，我們的生活變得更加便利，但同時也面臨著嚴重的環境污染問題，尤其是空氣品質的惡化。大氣中充滿了各種有害氣體，如揮發性有機化合物（VOCs）、臭氧（O₃）、氮氧化物（NO_x）和碳氫化合物等，這些物質都可能危害人體健康。

為了保護環境和人類健康，科學家們開發了多種氣體感測器來監測這些有害物質。其中，化學感測器因其多樣性和廣泛應用而備受關注。這些感測器可以測量濕度、酸鹼度（pH 值）、各種氣體濃度等，在防災、環境監控和醫療保健等領域發揮重要作用。

我們的研究重點是開發一種環保、高效的氣體感測器。我們計劃探索使用可持續的導電材料，將其與氣體偵測技術結合。這種創新的方法不僅可以提高感測器的性能，還可以減少對環境的負面影響。

我們的目標是設計一種既能準確檢測有害氣體，又符合綠色化學原則的感測器。這種感測器將使用環保材料，消耗更少的能源，並且可以安全回收利用。通過這項研究，我們希望為空氣品質監測和人體健康監測提供一個更加環保、高效的解決方案。

二、研究目的

- (一) 尋找及合成適用於健康感測的 MPC 材料
- (二) 比較不同碳數大小對於不同氣體的反應大小
- (三) 探討 MPC 對於氣體的選擇性與再現性
- (四) 將 MPC 材料連接不同官能基，增加選擇性
- (五) 利用自組裝 Arduino 完成 MPC 材料應用於氣體感測的模組

三、文獻回顧

(一) 奈米材料的基本性質

1. 奈米材料

奈米尺寸通常被界定為 1 nm 到 100 nm 之間。從廣義上看，奈米材料指的是在三維空間中，至少有一個維度在奈米範圍內，或是其基本結構由奈米尺度的單元所組成。根據不同的維度，奈米材料可分為四類，如圖 1 所示：零維的包括石墨烯量子點和富勒烯；一維的有奈米管和奈米線；二維的則是石墨烯和

奈米薄膜；三維的則是奈米塊體。

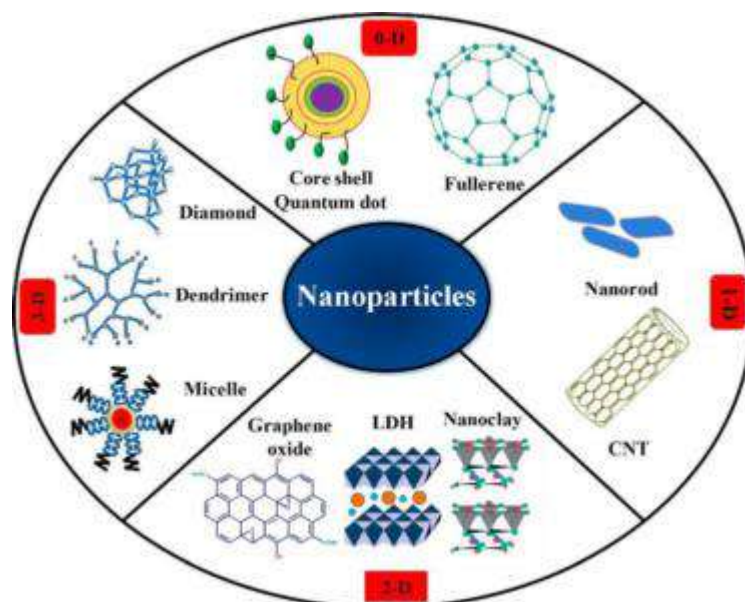


圖 1. 不同類型的奈米材料其形狀及尺寸(葉育慈，2024)

奈米材料因其極小的尺寸而展現出與傳統材料截然不同的物理和化學特性。這些特性包括導電性、磁性、熔點和表面積的顯著變化，同時在化學性質方面也涉及到表面效應和量子尺寸效應等現象。正因為這些獨特的特性，奈米材料在多個研究領域中佔據了重要的位置。

2. 表面效應

表面效應是指奈米材料顆粒尺寸減小時，表面原子的數量相對於總原子數量急劇增加。每個表面原子都會帶來額外的表面能量，導致整體的表面能量上升。這使得金屬顆粒表面出現配位數不足和不飽和鍵增多，從而造成材料的不穩定性。然而，這種不穩定性也使得材料的活性提高，能更迅速地對環境變化作出反應，因此非常適合用來製作高靈敏度的氣體感測器。

3. 量子尺寸效應

我們可以從物質波的角度來理解「量子尺寸效應」。在奈米尺度的物質中，可以將其視為被限制在位能井中的物質波。這些物質波以駐波的形式存在於位能井中，形成不連續的能階。符合條件的駐波波長與奈米物質的尺寸相關，這影響了其能階分布。當奈米粒子的尺寸縮小時，能階之間的距離會增大，使得這種離散現象更加明顯。這種變化導致奈米粒子的聲音、光學、熱學、電學、磁學和超導性質發生變化，這就是「量子尺寸效應」所引起的影響。

日本科學家久保（Kubo）提出了金屬奈米顆粒中費米面相鄰單電子能階之間

的間距 σ 與導電 電子數 N 的關係式：

$$\delta = \frac{4E_F}{3N}$$

根據這個公式，我們可以得出結論：奈米粒子的 N 值越小，能階間距 σ 就會越大，從而導致能階分布變得更加離散。

(二) 有機相奈米材料的製備與感測

1. 兩相合成法簡介

在 1994 年，英國的 Brust 教授首次提出了兩相合成法，這一方法可以用來製備單層分子膜包覆的奈米金屬團簇（Monolayer Protected Nano-Cluster，簡稱 MPC）。該合成過程中，使用四氯化金酸（ HAuCl_4 ）和四正辛基溴化銨

（ $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$ ，簡稱 TOAB）在甲苯中形成一個兩相系統。TOAB 作為轉相試劑，其陽離子能夠與四氯化金的根離子（ AuCl_4^- ）相互吸引，進而形成微胞結構。接下來，加入長碳鏈硫醇和硼氫化鈉（ NaBH_4 ）將金離子還原為水相中的奈米金粒子。由於長碳鏈硫醇可以與金形成穩定的鍵結，並且能夠溶於甲苯，這樣奈米金粒子就能從水相轉移到有機相中。

相關的反應式如下：



這種方法合成的 MPC 因為外層被硫醇包覆，使得粒子之間僅透過微弱的凡德瓦力互相吸引，從而降低了聚集的可能性，如圖 2 所示。與傳統水相奈米粒子相比，MPC 的粒徑顯著縮小，通常在 1 到 3 nm 之間，最常見的尺寸範圍為 2.0 到 2.5 nm。

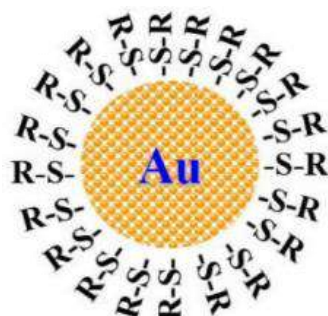
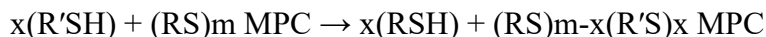


圖 2. MPC 外圍以硫醇包覆(Brust, 1994)

2. 奈米團簇表面置換簡介

在 Brust 教授於 1994 年提出相轉移合成法之後，Murray 教授及其團隊在 1996 年進一步研究發現 MPC 外層的硫醇可以被置換，並進行了相應的動力學分析。置換反應可以表示為：



透過不同官能基的表面置換，MPC 的分子特性隨之變化，包括折射率、分子間距和介電常數等。研究還發現，有機氣體如正丙醇和丙酮對不同 MPC 分子的選擇性也會有所改變。這一現象在 2005 年得到了 Kim 等人的進一步驗證，如圖 3 所示。

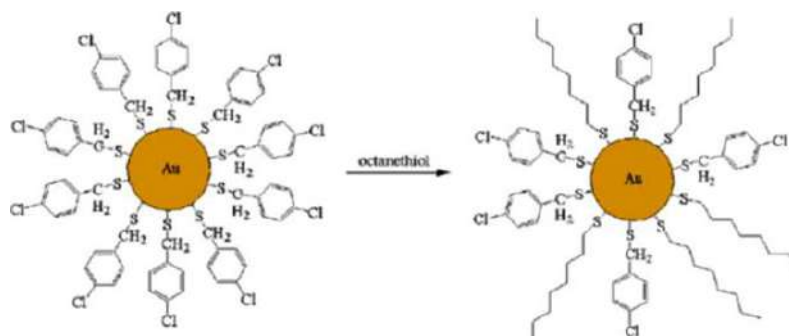


圖 3. MPC 表面置換法(林周廷，2021)

3. MPC 於氣體感測的應用

在 2002 年，Edward T. Zellers 等人開發了一種雙感測阻抗式感測器，用於檢測有機氣體，裝置詳情見圖 4。他們通過設計各種有機相的奈米金團簇分子陣列，來研究這些團簇對有機氣體的選擇性，並成功將其應用於氣相層析感測器中。到 2011 年，Chia-Jung Lu 等人則推出了一種微流道氣相層析（GC）偵測器，這個裝置使用四種不同的奈米金團簇來檢測八種有機氣體，裝置設計如圖 5 所示。這一設計在靈敏度和檢測極限上表現優異。舉例來說，修飾了 n-octanethiol 和 4-pyridinethiol (Au-C8Py) 的有機相奈米金對於 anisole 的檢測極限可達 3 ng。

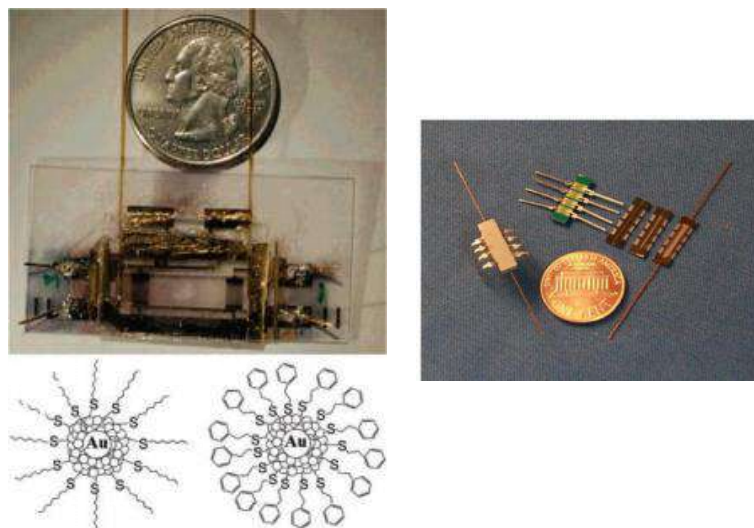


圖 4. 阻抗式感測陣列(林周廷，2021)

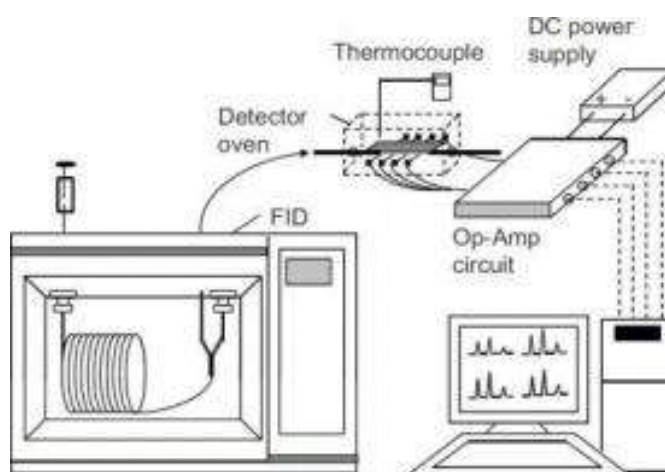


圖 5. GC 微感測器及實驗裝置圖(林周廷，2021)

貳、研究方法或過程

一、實驗流程圖



二、研究原理

(一) 阻抗式化學感測器 (Chemiresistor) 感測原理

在量子力學的最新進展中，科學家發現當粒子的尺寸縮小到一定程度時，其波動性會顯著增加。只要位能障礙不是無限大或無限寬，電子就有機會通過量子穿隧效應 (Quantum Tunneling Effect) 越過能量障礙，實現能量的傳遞 (如圖 6 所示)。

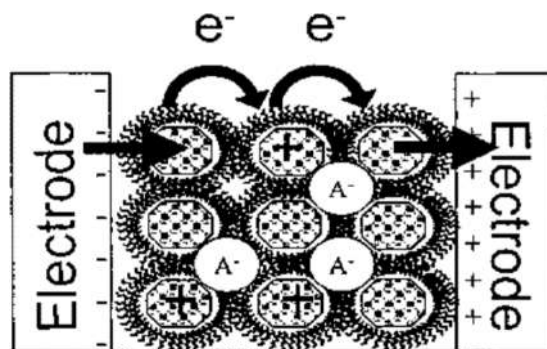


圖 6. 電子於 MPC 固態薄膜間傳遞示意圖(林周廷，2021)

MPC 常見的應用是做成電阻式感測器進行氣體的感測，2003 年 Vossmeier

在文章中提及式子：

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\delta\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

σ 代表導電度； δ 為奈米粒子之間的距離； β 是電子耦合常數； E_a 則是電子轉移的活化能； R 為理想氣體常數； T 是絕對溫度。式子中的 $e^{(-\delta\beta)}$ 表示 MPC 之間電子穿隧的行為，而 $e^{(-E_a/RT)}$ 則反映了電子轉移的活化能。

從這些關係可以看出，在電阻式感測中，當粒子之間的距離 δ 增加時，導電度 σ 會降低，導致電阻上升。因此，在進行有機氣體感測時，當有機氣體進入 MPC 薄膜，它將推開奈米粒子，增加粒子之間的間隙，即 δ 增大。由於電子穿隧的路徑變長，這會使電子的傳遞變得更困難。這一現象可以通過有機氣體通入前後的示意圖來清楚地觀察，如圖 7 所示。

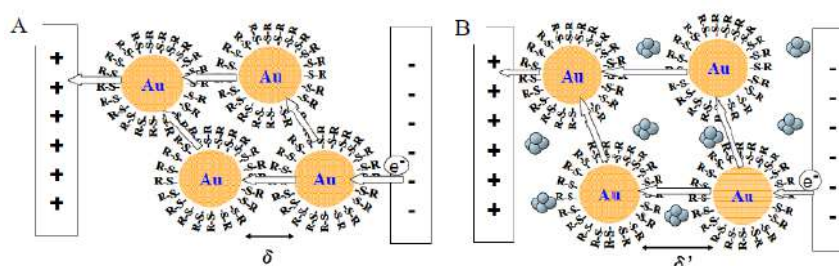


圖 7. (A)通入有機氣體前電子穿隧路徑 (B) 通入有機氣體後電子穿隧路徑
(林周廷，2021)

三、研究設備與藥品

(一) 實驗設備及儀器

編號	設備名稱	用途或說明
1	Arduino	微控制器，用於自組裝感測模組
2	量筒	用於精確測量液體體積
3	可調式微量滴管	用於精確添加小體積液體
4	燒杯	用於盛裝和混合溶液
5	滴管	用於轉移小量液體
6	烙鐵	用於電子元件焊接
7	秤量紙	用於稱量固體試劑
8	電子秤	用於精確稱量試劑
9	LCR 測試儀	用於測量電感、電容和電阻
10	DLS (Dynamic Light Scattering)	動態光散射儀，用於測量粒子大小
11	UV-Vis 分光光度計	用於測量紫外-可見光吸收光譜

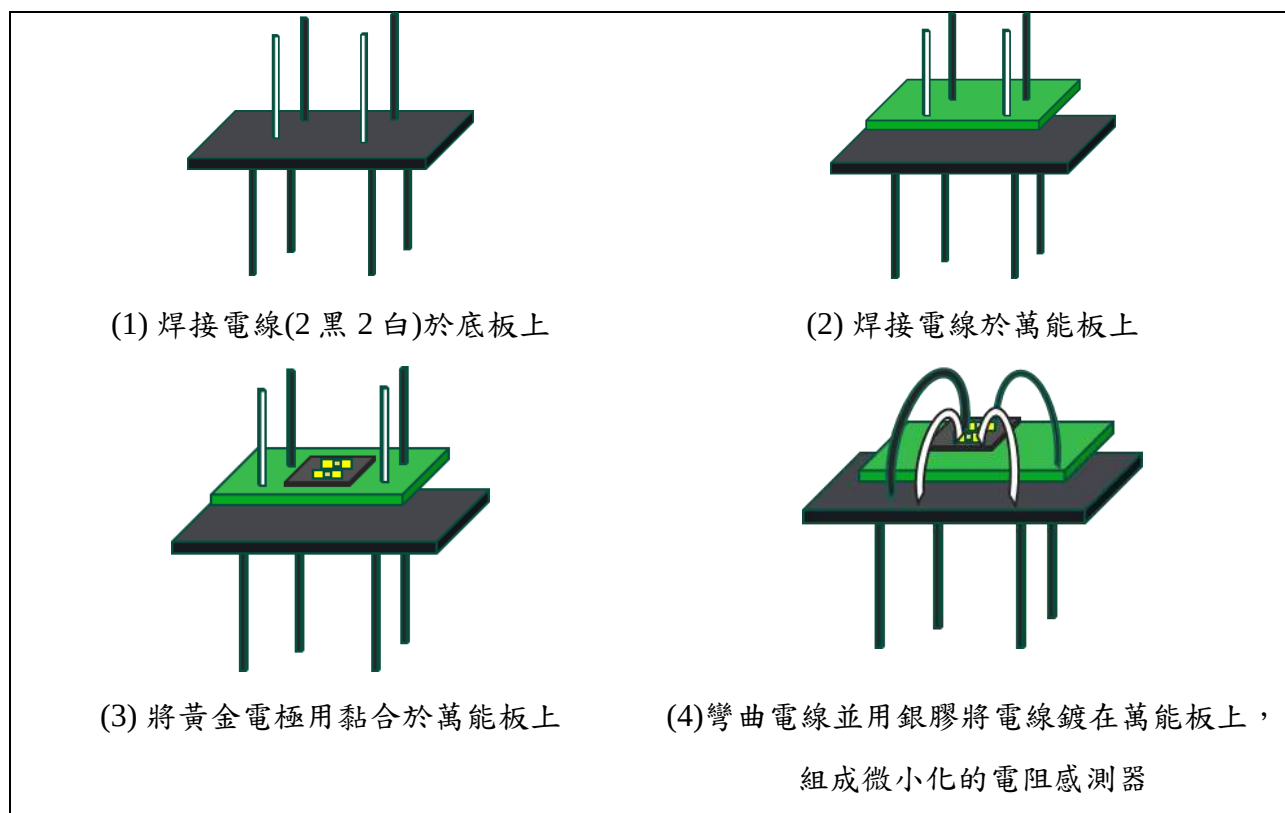
(二) 藥品

編號	藥品名稱	化學式或縮寫
1	硝酸銀	AgNO ₃
2	四丁基氟化銨	TOAB (Tetraoctylammonium Bromide)
3	己硫醇	Hexanethiol (C ₆ H ₁₄ S)
4	十二烷硫醇	Dodecanethiol (C ₁₂ H ₂₆ S)
5	硼氫化鈉	NaBH ₄
6	3-巰基丙酸	3-Mercaptopropionic acid (C ₃ H ₆ O ₂ S)
7	甲苯	Toluene (C ₇ H ₈)
8	乙醇	Ethanol (C ₂ H ₅ OH)
9	正辛烷	n-Octane (C ₈ H ₁₈)
10	1-丁醇	1-Butanol (C ₄ H ₉ OH)
11	間二甲苯	m-Xylene (C ₈ H ₁₀)

四、研究方法與步驟

(一)自製感測器製作過程

1. 電極製作(第一作者繪製)



2. 將合成好的 $\text{Ag}@C_{16}$ 溶於甲苯，以微量滴管滴在電極上

3. 通入不同種及不同濃度的有機氣體測電阻

4. 將自製感測器放入 LCR 中,進行有機氣體之偵測

(二) 有機相奈米銀粒子 $\text{Ag}@C_6$ 、 $\text{Ag}@C_{12}$ 、 $\text{Ag}@C_{16}$ 的合成：

以長碳鏈硫醇 1-hexadecanethiol 作為 MPC 外圍修飾劑，合成 MPC 材料

1. 溶液配製：

(1) 30.0 mM $\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}$:取 0.051 g AgNO_3 溶於 10 mL 的 H_2O 。

(2) 5.23 mM TOAB/toluene :取 0.1 g TOAB 溶於 35 mL 的 toluene。

(3) 84.5 mM $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}$:取 0.032 g NaBH_4 溶於 100 mL 的 H_2O 。

2. 合成步驟：

(1) 加入 30.0 mM 硝酸銀水溶液與 TOAB 的甲苯溶液。

(2) 使用微量滴管加入 24 μL 長碳鏈硫醇，攪拌 45 分鐘。

(3) 溶液分層，顏色由透明轉為灰藍色。

(4) 緩慢滴加硼氫化鈉水溶液以還原 AgNO_3 。

(5) 溶液顏色由灰藍色逐漸轉為咖啡色，表示還原後的銀已被界面活性劑及長碳鏈硫醇帶到上層的甲苯相中（從水相變為有機相）。

3. 純化步驟：

- (1) 加入去離子水進行至少三次萃取，清洗掉多餘的 TOAB。
- (2) 用迴旋濃縮機去除所有的溶劑。
- (3) 使用微量甲苯將產物回溶至並以 95% 乙醇在 6000 rpm 的速度進行離心，去除多餘的長碳鏈硫醇，至少重複三次。
- (4) 純化後的奈米粒子溶回甲苯，密封並冷藏。

(三) 有機相奈米銀粒子 ($\text{Ag@C}_{12}/\text{MCP}$) 的製備

1. 合成步驟：

- (1) 將純化後的 Ag@C_{12} (此材料之長碳鏈硫醇僅加入 12 μL) 加入 4.37 μL MCP 溶液
- (2) 加入攪拌子攪拌 1 天進行表面置換反應。

2. 純化步驟：

用迴旋濃縮機至溶液乾燥。使用微量甲苯將產物回溶於離心管並以 95% 乙醇在 6000 rpm 速度離心洗去多餘之硫醇，至少重複三次。

(四) 有機相奈米銀粒子 ($\text{Ag@C}_{12}/\text{MBT}$) 的製備

1. 合成步驟：

- (1) 將純化過後的 Ag@C_{12} 以甲苯稀釋 5 倍 (10 mL Ag@C_{12} + 40 mL 甲苯)
- (2) 加入 60 μL 0.1 M MBT 溶液 (0.3 g MBT + 20 mL 95% 乙醇)
- (3) 加入攪拌子攪拌 1 天進行表面置換反應。

2. 純化步驟：

用迴旋濃縮機至溶液乾燥。以 95% 乙醇在 6000 rpm 速度離心洗去多餘之硫醇，至少重複三次。

(五) 測量氣體通過電極的電阻值：

以乾淨空氣分別流入 3 個質量流量控制器，用以控制氣體的流速。第 1 道乾淨空氣當作背景，作為對照組，第 2 道空氣會通往裝有有機溶劑的衝擊瓶，形成飽和的有機氣體，第 3 道空氣會與有機氣體一起進入混和槽，將比例調整成所需的有機氣體濃度。再以電磁閥每隔 60 秒切換空氣與有機氣體交互通入，最後通入裝有

電擊的樣品瓶中，以 LCR 感測電阻值。

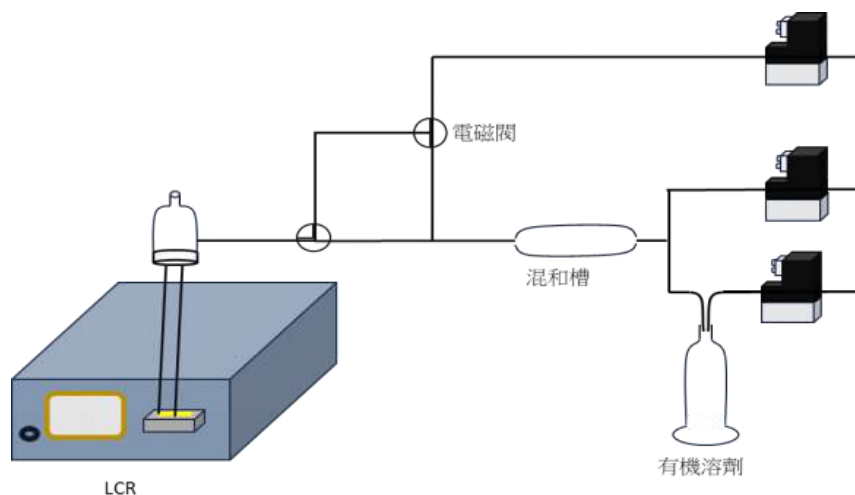


圖 8. 氣體感測裝置系統示意圖(第一作者繪製)

(五)裝置模擬及電路圖

1.交流電和直流電輸入

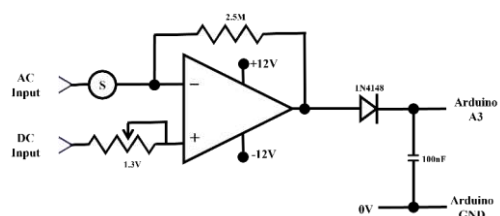
電路接收兩個輸入，第一個是來自「NE555 脈衝頻率占空比可調模組」，將 2.6 V 電池的直流電轉為交流電後輸出訊號。另一個是由直流電池通過可變電阻調成 1.3 V 的直流電訊號。將輸入的交流電通過我們合成出的感測器材料，並將電壓經由運算放大器分別接正負 12 V 電源輸出放大後的信號。將輸入的電流通過 $2.5\text{M}\Omega$ 的電阻，置於反饋路徑中，用以調節運算放大器的增益與偏置，並提供高阻抗以減少對輸入信號的影響。

2.交流轉直流

接著將電路通入 1N4148 二極體，利用其單向導通功能，允許電流從正極流向負極，阻止反向電流。使其能在整流電路中將交流電轉換為直流電流。接著再經過 100 nF 電容，接在輸出端到接地之間，用於濾波，以消除高頻雜訊，確保進入 Arduino 的信號較為平穩。

3.Arduino 及面板輸出當前電壓值

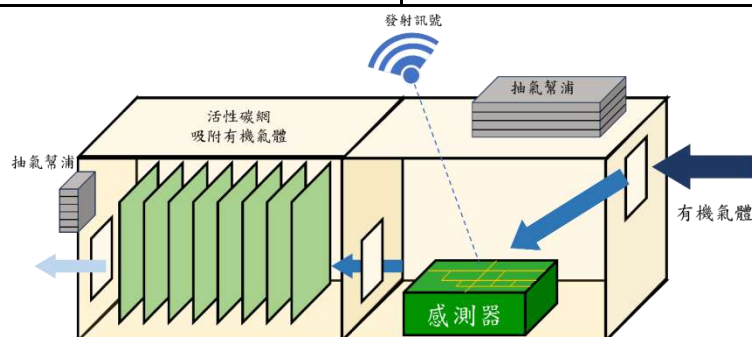
運算放大器的輸出經過二極體和濾波後，連接到 Arduino 的 A3 引腳，進行模擬數字轉換（ADC），從而測量經過處理的信號，並在 LCD 面板上即時顯示出當前電壓值，並將 Arduino 連接電腦，使電壓訊號數據輸入電腦作圖。



裝置電路圖(第二作者繪製)



實際電路裝置圖(第一作者拍攝)



裝置模擬圖(第一作者繪製)

參、研究結果與討論

一、MPC 材料相關分析

本實驗之有機相奈米銀粒子經由甲苯與水的兩相合成法製作而成，水溶液中的銀離子被硼氫化鈉還原成奈米銀粒子後，透過介面活性劑 TOAB 的輔助，將其帶入有機相，並在外圍包覆一層長碳鏈硫醇。合成出的有機相奈米銀粒子 Ag@C_6 、 Ag@C_{12} 、 Ag@C_{16} 經由光譜鑑定，其波峰值約在 430 nm，且從圖中可觀察到有機相奈米銀粒子外圍所包覆硫醇的碳鏈越短，紅位移的現象越明顯。

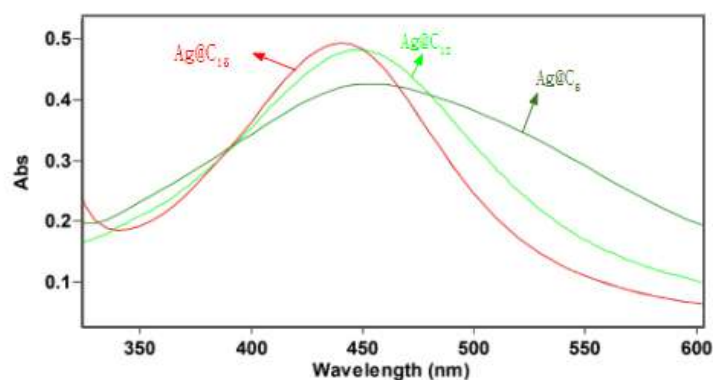


圖 9. 本研究合成的有機相奈米銀粒子的吸收光譜圖(第一作者繪製)

我們測得 Ag@C_{16} 粒徑約在 5000 nm 左右(如圖 10-2 所示)，而由文獻得知，正常的材料粒徑大小應是在 20 nm 左右，由此可知，我們所合成出來的 Ag@C_{16} 的粒徑太大。我們推測這可能是由於 16 個碳的碳鏈長度太長，導致團簇與團簇間的長碳鏈彼此相吸引並結合在一起，使材料產生聚集的現象。

我們將 Ag@C_6 通入有機氣體，發現因為 6 碳鏈的長度太短，因此碳鏈之間無法有效吸附氣體分子，使 Ag@C_6 的電容較小，使其通氣體後的電阻變化量較小，反應較不明顯。因此，我們在後來在長碳鏈硫醇中加入官能基以提高材料選擇性時，選擇使用碳鏈長度適中的 Ag@C_{12} 作為合成的材料。

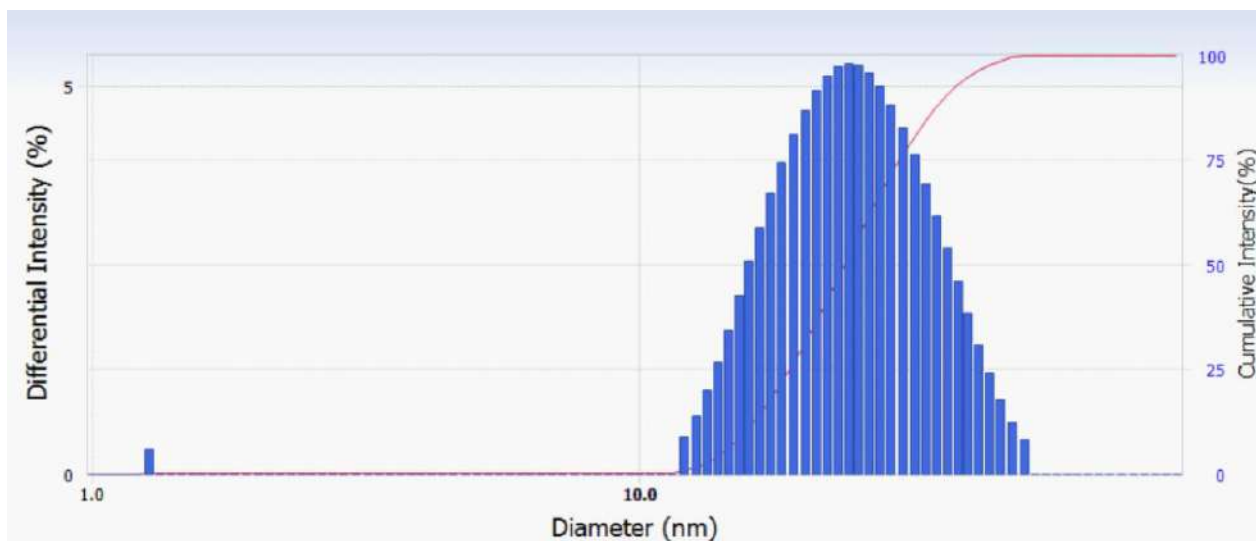


圖 10-1. Ag@C₁₂ 測得的粒徑 DLS(第一作者繪製)

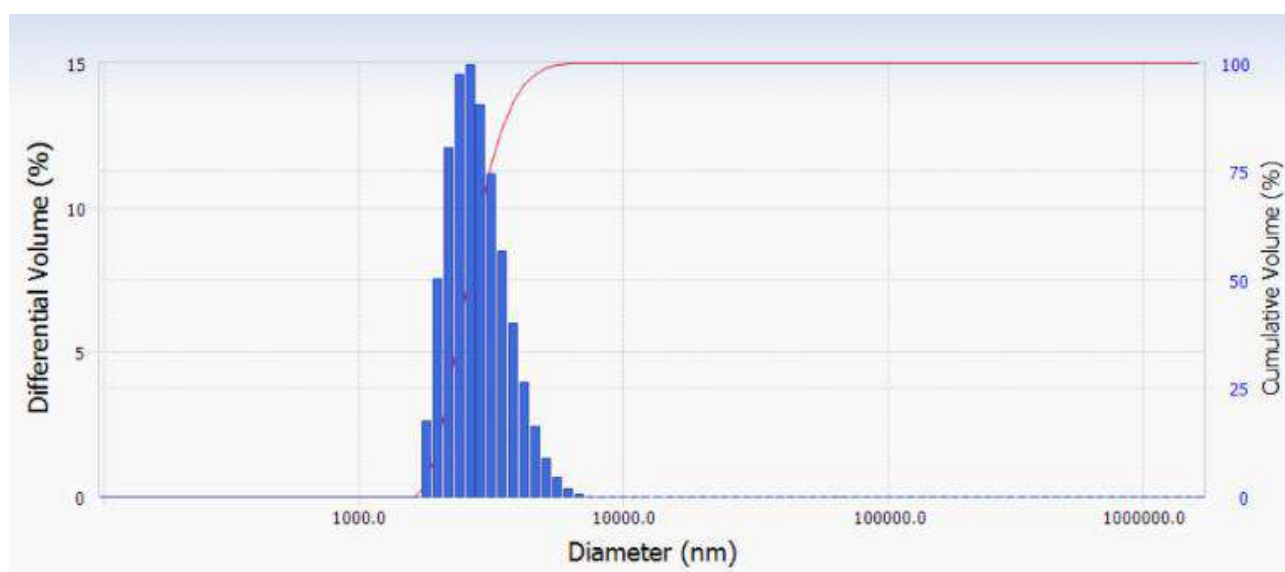
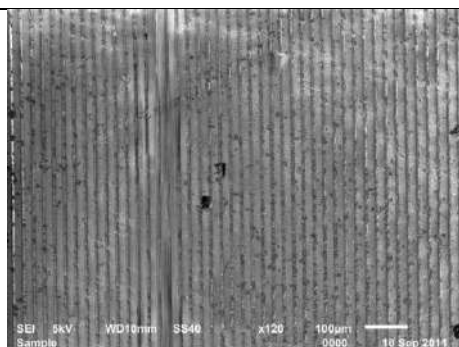
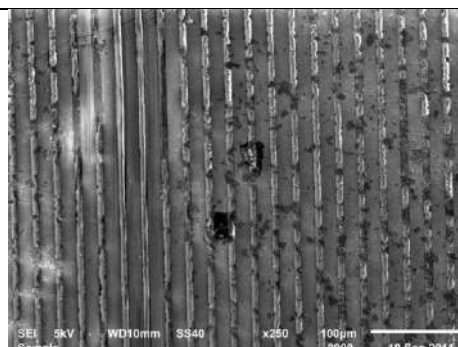


圖 10-2. Ag@C₁₆ 測得的粒徑 DLS(第一作者繪製)

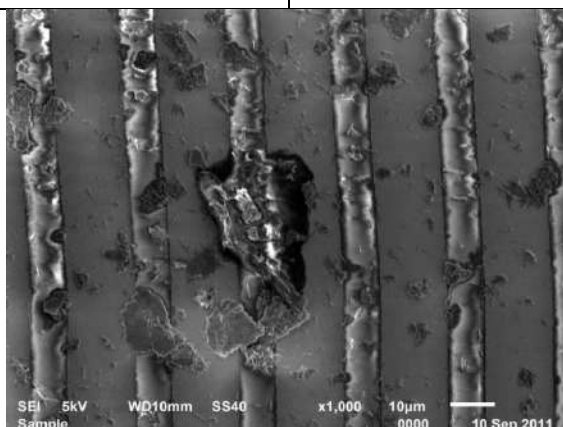
我們將加入了官能基的材料 Ag@C₁₂/MBT 經由掃描式電子顯微鏡 (SEM) 掃描後，可以發現在黃金電極上有吸附的材料，放大後也可以看到材料表面的結構。驗證初步的電極製作，可成功將奈米銀材料塗布至指狀電極上。未來將進一步透過元素分析進行材料組成的鑑定。



11-1 120 放大倍率的 SEM 圖



11-2 250 放大倍率的 SEM 圖



11-3 1000 放大倍率的 SEM 圖

圖 11-1-3. Ag@C₁₂/MBT 測得 120、250、1000 倍的掃描式電子顯微鏡 (SEM) 圖(實驗室協助拍攝)

二、氣體感測之結果分析

我們最初 60 秒通入乾淨空氣，下一個 60 秒通入有機氣體，以 120 秒為一循環，來測電阻值。當通入有機氣體時，觀測到電阻值上升，直到上升到一定值，電阻趨於穩定，通入乾淨空氣，此時有機氣體會從感測器的另一通道排出，我們觀察到電阻會下降至原本的數值，以此循環重複 5 次，得到此實驗是有再現性的。

電阻值上升的原因為當有機氣體進入 MPC 薄膜時，它將推開奈米粒子，使 MPC 粒子間間隙增加，由於電子穿隧的路徑增加，使電子傳遞變得更加困難，因而導致其電阻值上升。

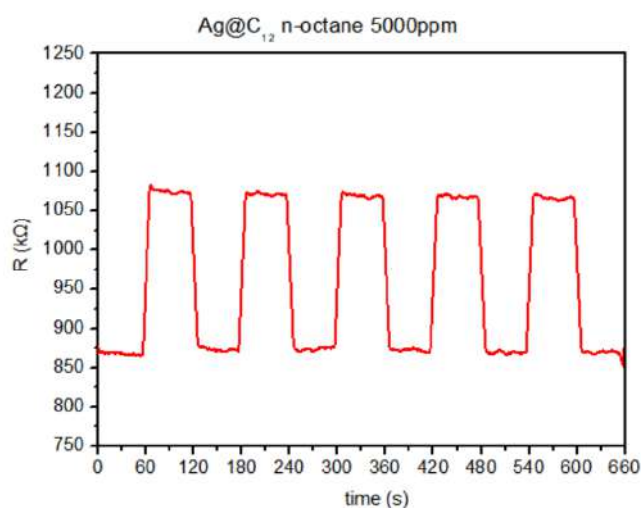


圖 12. 以 Ag@C₁₂ 測得 5000 ppm 正辛烷電阻值(第二作者繪製)

三、不同碳鏈對電阻變化量的檢測

實驗結果發現有機相奈米銀粒子外圍所包覆的碳鏈個數越多，電阻變化量越大。此原因是在測量交流阻抗時其中會包含電容，而長碳鏈對有機相的容納量較大，可吸附較多分子，並且電容改變與進入的分子數量有關，所以變化量較大。

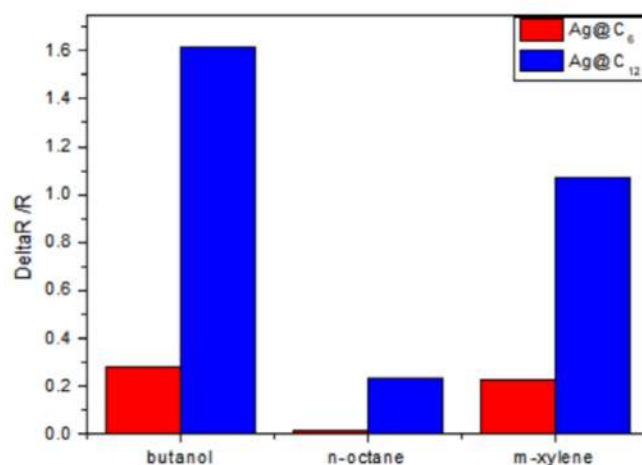
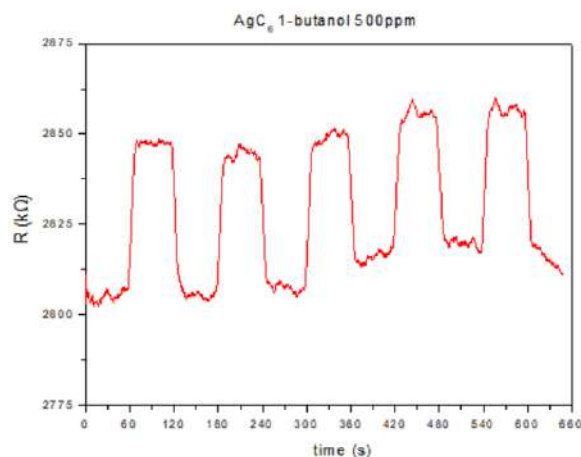
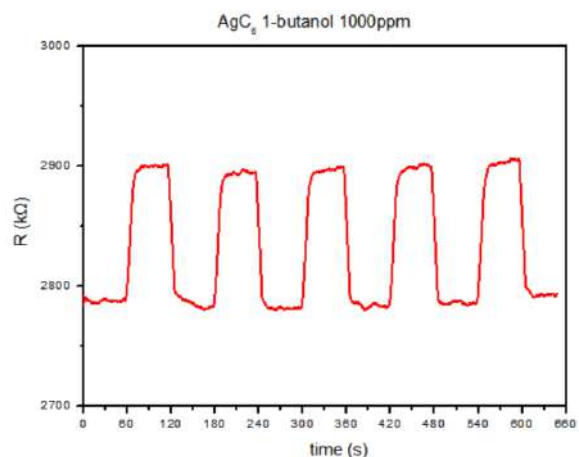


圖 13. 以 Ag@C₆ 及 Ag@C₁₂ 測得的 1-丁醇、正辛烷、間二甲苯電阻變化量
(第二作者繪製)

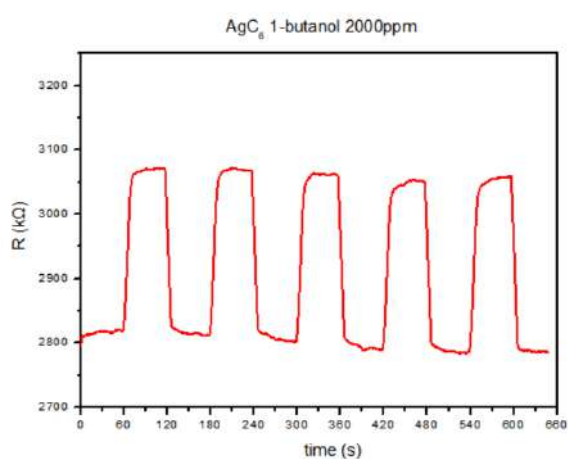
四、不同氣體濃度對電阻變化量的檢測



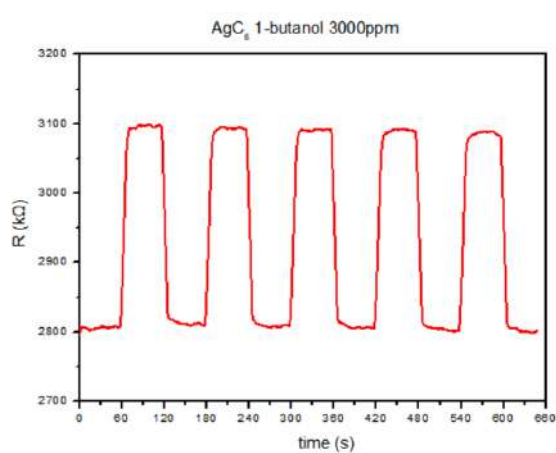
14-1 1-丁醇 500 ppm 之電阻變化量



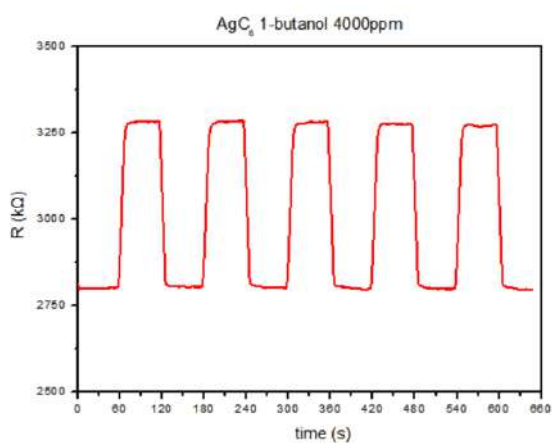
14-2 1-丁醇 500 ppm 之電阻變化量



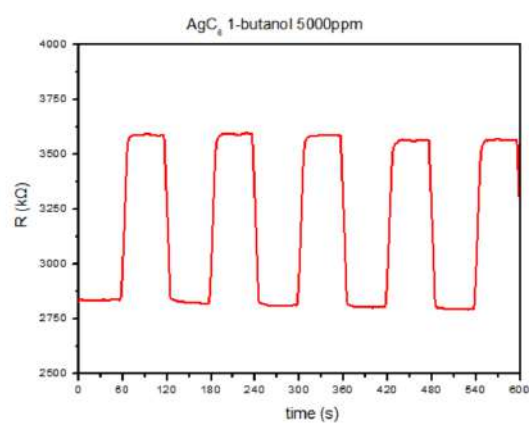
14-3 1-丁醇 2000 ppm 之電阻變化量



14-4 1-丁醇 3000 ppm 之電阻變化量



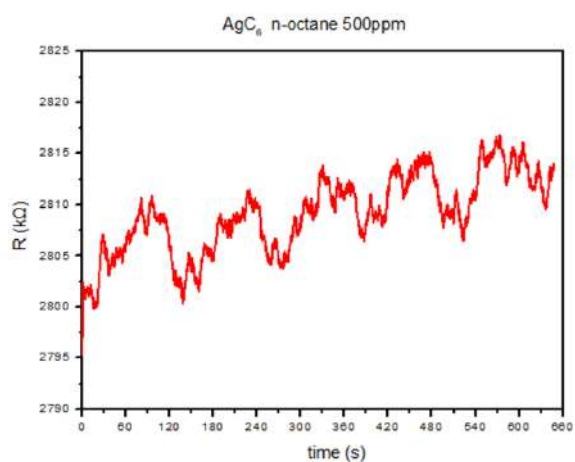
14-5 1-丁醇 4000 ppm 之電阻變化量



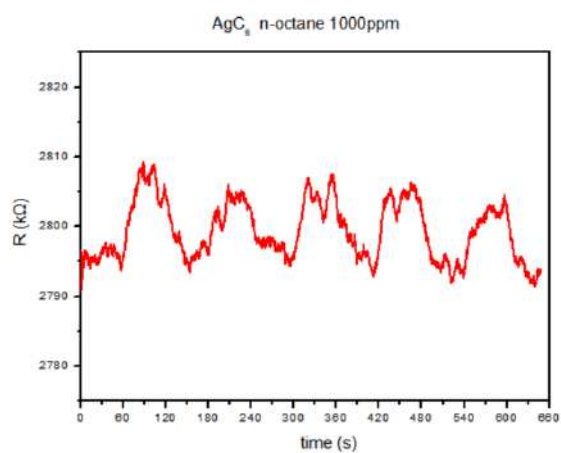
14-6 1-丁醇 5000 ppm 之電阻變化量

圖 14-1-6 以 Ag@C₆ 測得 500ppm - 5000ppm 1-丁醇電阻值

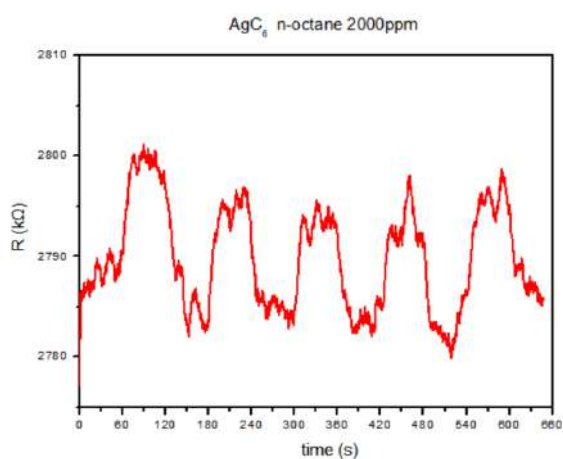
(第二作者繪製)



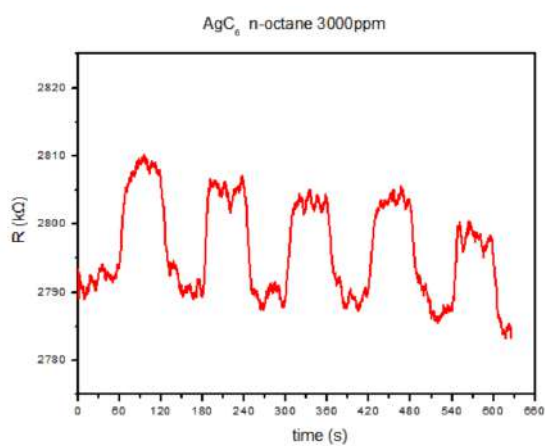
15-1 正辛烷 500 ppm 之電阻變化量



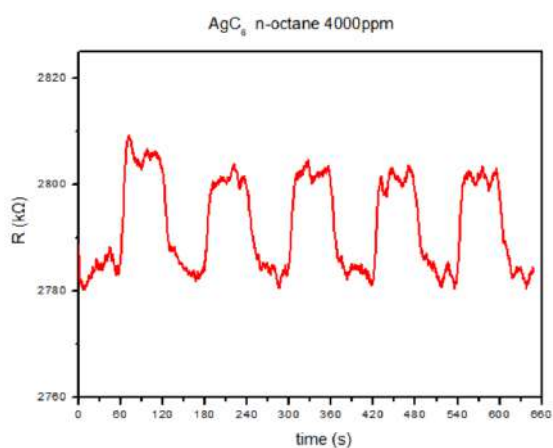
15-2 正辛烷 1000 ppm 之電阻變化量



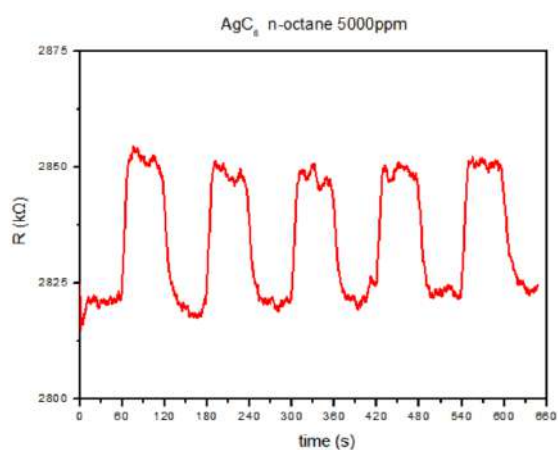
15-3 正辛烷 2000 ppm 之電阻變化量



15-4 正辛烷 3000 ppm 之電阻變化量



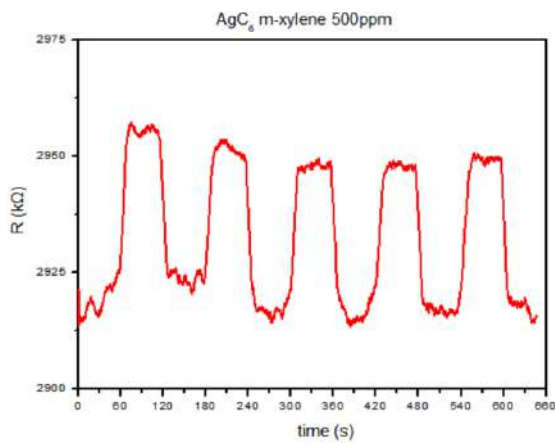
15-5 正辛烷 4000 ppm 之電阻變化量



15-6 正辛烷 5000 ppm 之電阻變化量

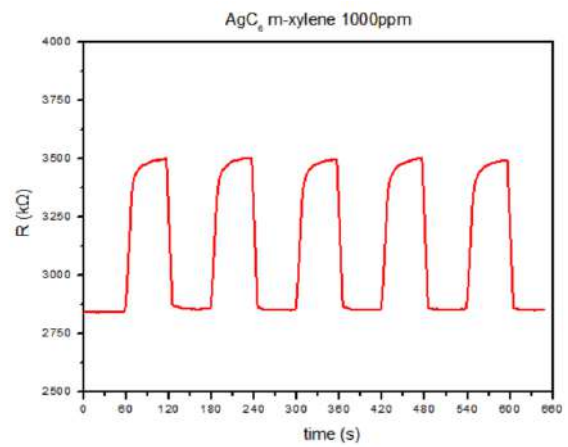
圖 15-1-6 以 Ag@C₆ 測得 500ppm - 5000ppm 正辛烷電阻值

(第二作者繪製)

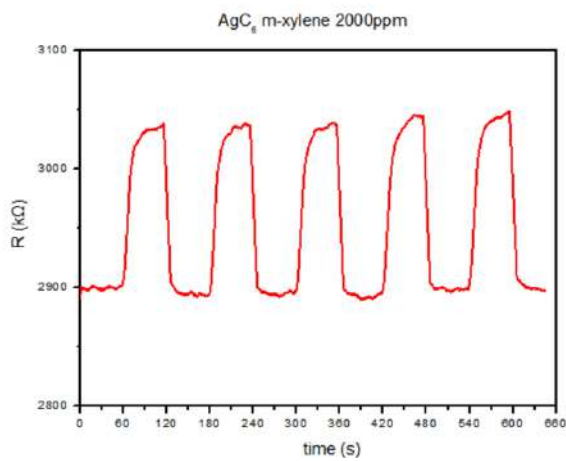


14-

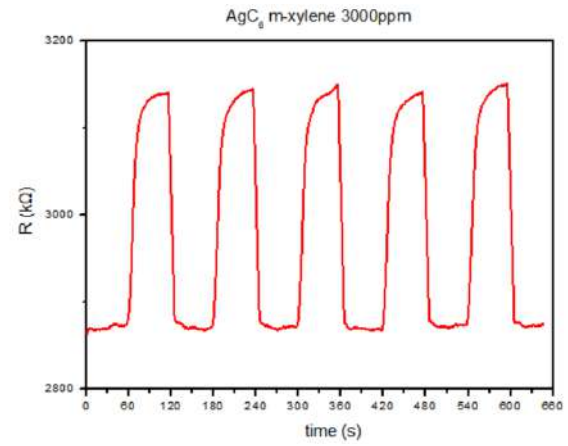
16-1 間二甲苯 500 ppm 之電阻變化量



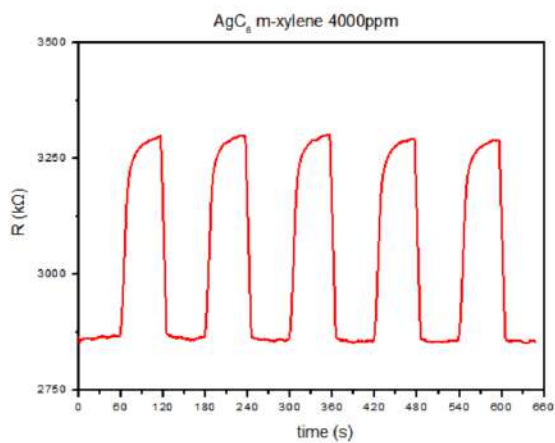
16-2 間二甲苯 1000 ppm 之電阻變化量



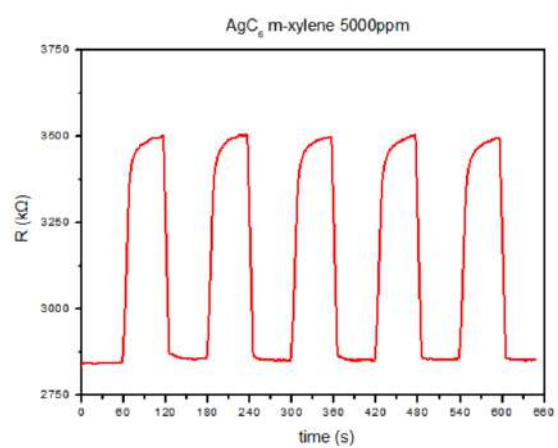
16-3 間二甲苯 2000 ppm 之電阻變化量



16-4 間二甲苯 3000 ppm 之電阻變化量



16-5 間二甲苯 4000 ppm 之電阻變化量



16-6 間二甲苯 5000 ppm 之電阻變化量

圖 16-1-6 以 Ag@C₆ 測得 500ppm - 5000ppm 間二甲苯電阻值

(第二作者繪製)

將實驗數據進行後續的分析後，可發現有機相奈米銀粒子的濃度越高，電阻變化量增加越大，且兩者成正相關。其原因可能是當越高濃度的有機氣體進入 MPC 薄膜時，會佔據奈米粒子之間更多的空間，使 MPC 粒子間的間隙增加，使電子傳遞變得更加困難，導致其電阻值上升的變化量加大。如圖 17-1 及 圖 17-2 所示。

其中丁醇因為具有有極性的羥基與不具有極性的長碳鏈不互容，通入氣體時，造成 MPC 材料分子間體積增加程度大，使電阻變化量較大。反之，正辛烷則因為完全不具有極性，且結構對稱，故能與 MPC 材料表面的長碳鏈良好的結合，使正辛烷氣體通入時，電阻變化量較不明顯。間二甲苯則因為極性界在丁醇與正辛烷中間，故其電阻變化量位在中間。

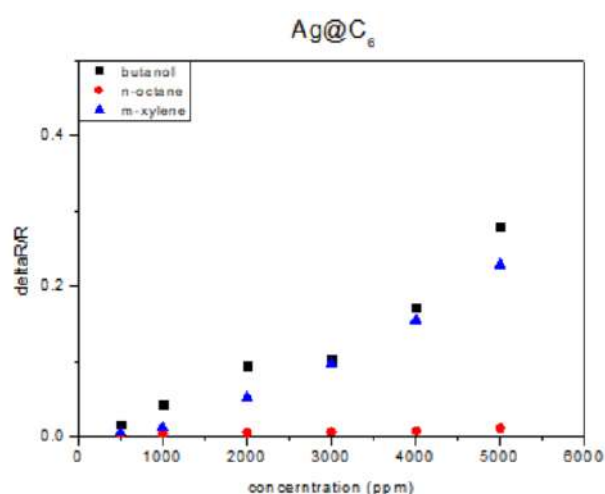


圖 17-1 以 Ag@C₆ 測得 500 ppm - 5000 ppm 之 1-丁醇、正辛烷、
間二甲苯電阻值(第二作者繪製)

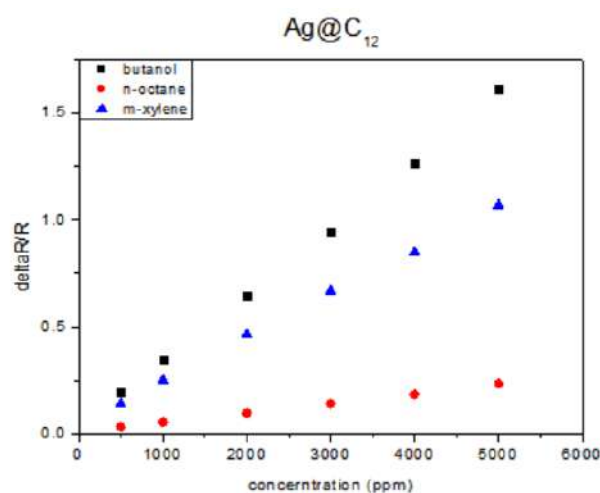


圖 17-2 以 Ag@C₁₂ 測得 500 ppm - 5000 ppm 之 1-丁醇、正辛烷、
間二甲苯電阻值(第二作者繪製)

五、不同氣體濃度 Ag@MCP 電阻變化量的檢測

我們使用 3-巰基丙酸包覆奈米銀粒子得到 Ag@MCP，利用此去進行不同濃度的 1-丁醇、正辛烷、間二甲苯偵測，如圖 16 所示。實驗結果發現 1-丁醇的反應特別不一樣，因為我們使用 3-巰基丙酸包覆奈米粒子得到的 Ag@MCP，並且 3-巰基丙酸會和合成時所使用的 TOAB 產生反應，而 TOAB 本身通入 1-丁醇時電阻會下降，所以當 1-丁醇濃度較大，如圖 16 中通入 5000ppm 濃度的 1-丁醇時，因電阻下降幅度大，使電阻下降的變化量較大。但當 1-丁醇濃度較小時，TOAB 的影響將減弱，電阻會在氣體通入時上升。而在 3000ppm 及 4000ppm 的中間濃度時，因 MPC 材料同時受到 1-丁醇通入時造成的電阻上升以及界面活性劑 TOAB 通入時造成反向的電阻下降的影響，使得在此濃度下的電阻上升的變化量較不明顯。

在圖 20-1-6 中可以看到有些電阻值的週期會逐漸平移上升，原因是有機氣體會有一些殘留在薄膜裡，要通入乾淨空氣將其吹去，而實驗中，由於實驗間隔時間不夠長，使每一個週期中在有機氣體尚未排放乾淨之前，便又通入有機氣體，使得每個氣體通入的電阻峰值逐漸平移上升。圖中些電阻值的週期會逐漸平移下降，原因則可能是由於有機氣體在通入過程中把薄膜毒化掉了，所以反應變越來越小，量測到的電阻值漸小。

由實驗結果發現，在 Ag@MCP 材料中通入丁醇的反應最好，我們結合丁醇的結構與所使用的 Ag@MCP 材料，推論出兩個可能的原因，第一個是因為 Ag@MCP 的官能基 3-巰基丙酸中具有羧基，極性佳，使得當通入的有機氣體為丁醇時，丁醇的羥基會與 3-巰基丙酸的羧基形成氫鍵，使丁醇的氣體分子多數能良好的進入 3-巰基丙酸的鍵與鍵之間，到故丁醇通入時電阻變化量最大。另一個原因當奈米銀表面只有接 MCP 官能基時，溶液中兩奈米銀粒子相遇時，3-巰基丙酸的 2 羧基很容易便會相互結合，形成氫鍵，使材料發生聚集的現象，而此時若在 MPC 材料中通大量丁醇，會使丁醇本身變成溶劑，使羧基在溶劑中解離，使導電性變好，電阻下降量較多，因此電阻變化量較大。

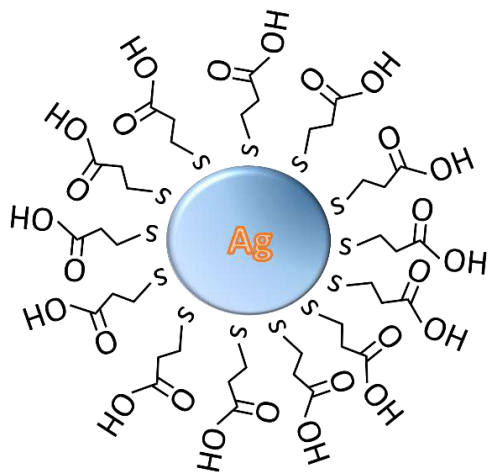


圖 18. Ag@MCP 結構示意圖(第一作者繪製)

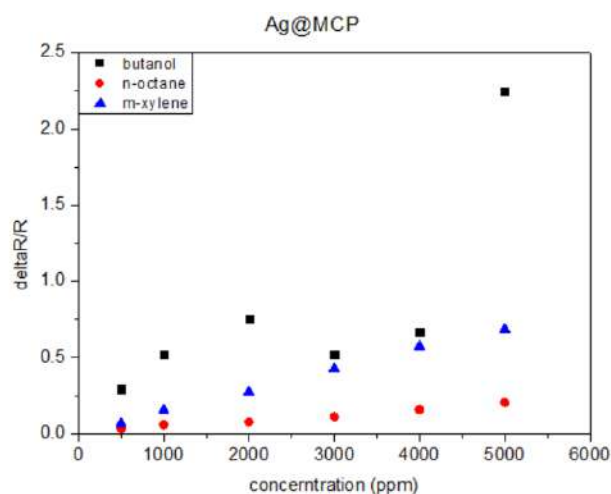


圖 19. 利用 Ag@MCP 測得 500 ppm - 5000 ppm 之 1-丁醇、正辛烷、

間二甲苯電阻值(第二作者繪製)

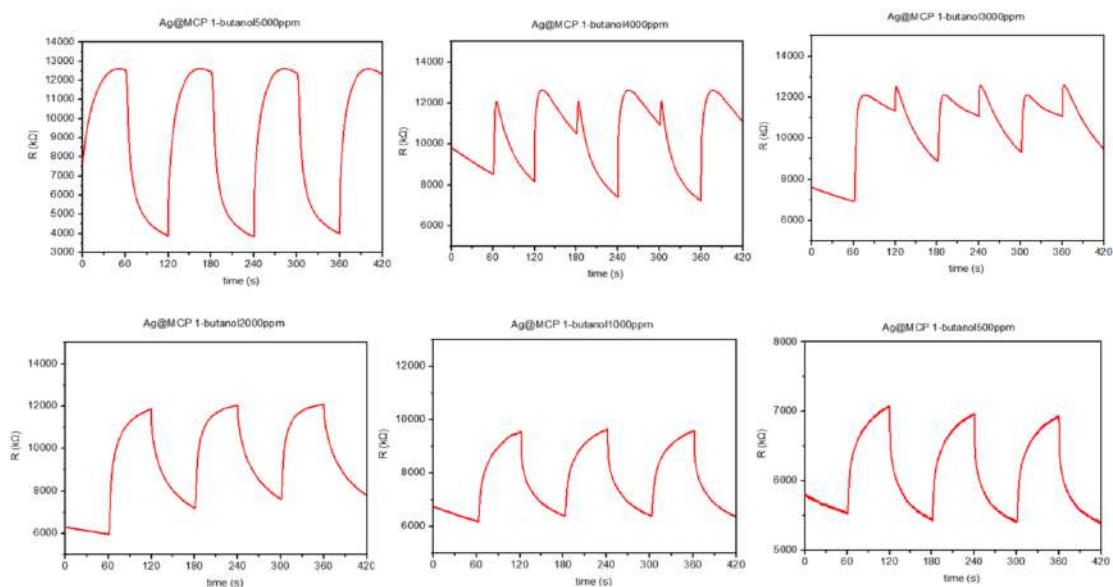


圖 20-1-6 以 Ag@MCP 測得 500ppm - 5000ppm 1-丁醇電阻值(第二作者繪製)

六、不同氣體 Ag@C₁₂/MCP 電阻變化量的檢測

我們使用 3-巰基丙酸和 12 碳鏈以莫爾數比 1 比 1 製成 MCP 材料包覆奈米銀粒子，得到 Ag@C₁₂/MCP，並將其與三種不同的氣體反應，實驗結果發現 Ag@C₁₂/MCP 和間二甲苯產生些微反應，並且與其它的氣體幾乎沒有反應。

相比於 Ag@MCP，我們在 Ag@MCP 中加入 12 碳的長碳鏈，又因為 12 碳鏈的長度比 3-巰基丙酸長，故此長碳鏈能隔開 MCP，使 MCP 材料不會彼此觸碰到而發生聚集。

但我們合成出來之後，發現在合成過程中加入 MCP 材料時，MCP 取代掉太多長碳鏈，造成此 Ag@C₁₂/MCP 的奈米材料中 MCP 官能基所佔的比例太高，而 Ag 周圍的長碳鏈太少，較短的 3-巰基丙酸就會彼此接觸，形成氫鍵結合、聚集，變一個一個團塊，但又因為團塊間仍有長碳鏈能隔開 MCP，所以通氣體時僅會有一點點反應。

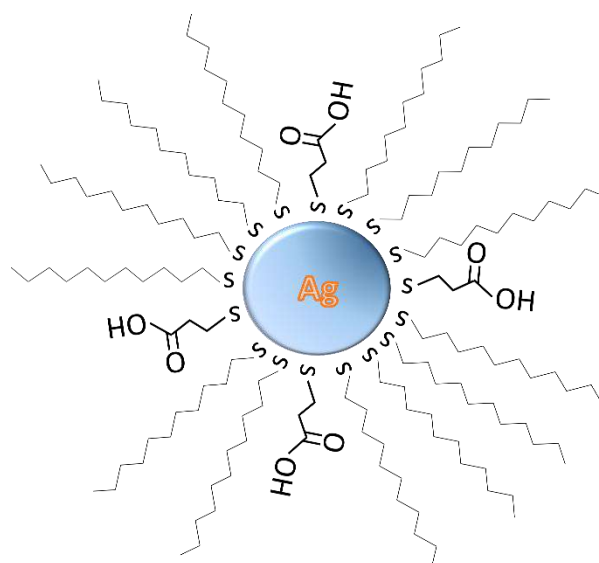


圖 21 以 Ag@C₁₂/MCP 結構示意圖(第一作者繪製)

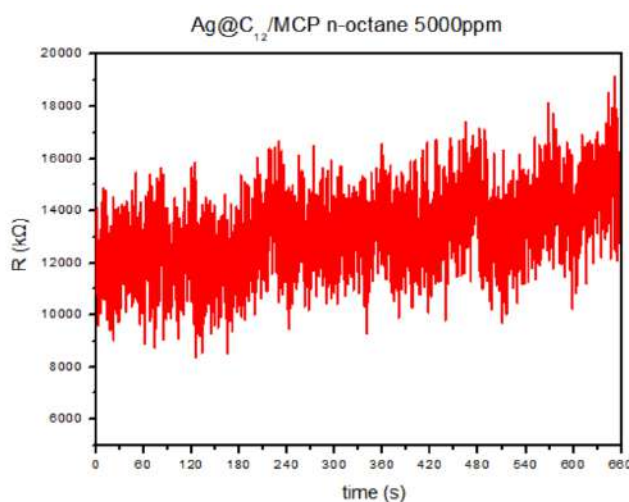


圖 22-1 以 Ag@C₁₂/MCP 測 5000ppm 正辛烷電阻值(第二作者繪製)

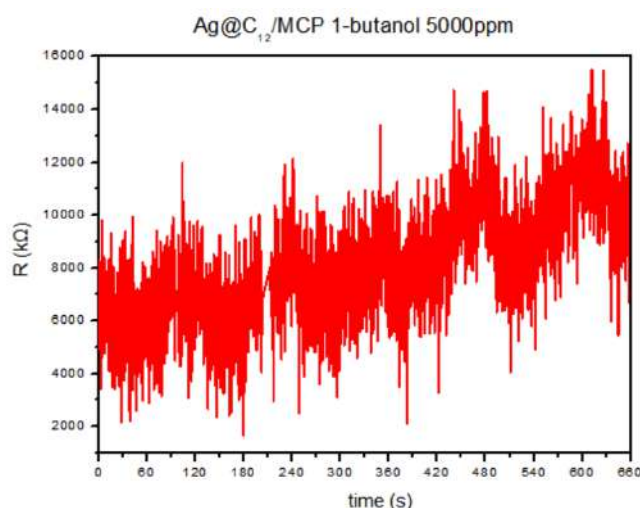


圖 22-2 以 Ag@C₁₂/MCP 測 5000ppm 1-丁醇電阻值(第二作者繪製)

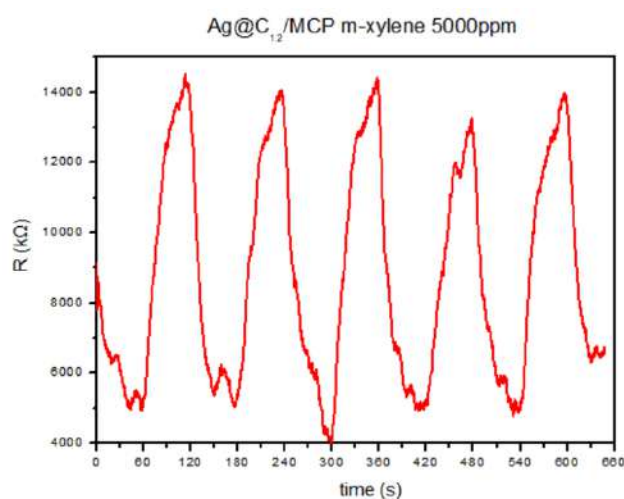


圖 22-3 以 Ag@C₁₂/MCP 測 5000ppm 間二甲苯電阻值(第二作者繪製)

七、不同氣體 Ag@C₁₂/MBT 電阻變化量的檢測

我們使用二硫代氨基苯并噻唑和 12 碳鏈以莫爾數比 1 比 1 製成 MBT 材料包覆奈米銀粒子，得到 Ag@C₁₂/MBT，並將其與三種不同的氣體反應，實驗結果發現 Ag@C₁₂/MBT 只和 1-丁醇產生反應，並且與其它的氣體幾乎沒有反應。可得知 Ag@C₁₂/MBT 對間二甲苯具有選擇性。

由於苯環對苯環間 π 電子的作用力強，會讓環與環之間形成堆疊效應，使兩本環間吸引力強、穩定性好，因此在通入有機氣體時，便需要更強的極性物質如丁醇插入環與環間，而丁醇的有兩個插入處，一是氮的極性處，二是苯環上鬆散的共振電子可被丁醇以瞬間的偶極-誘導偶極力分開，使丁醇的氣體分子能進入奈米 MPC 材料之間，使奈米材料彼此間的距離增大，導電性降低，電阻上升。但若是通間二甲苯氣體進入 MPC 材料，則間二甲苯

對苯環會是一樣強的吸引力，此力不足以將苯環與苯環分開，因此通氣時電阻值不變，可知此 Ag@C₁₂/MBT 材料對間二甲苯不具有選擇性。在通入正辛烷時，則是因為正辛烷為非極性物質，因此不會與 Ag@C₁₂/MBT 材料產生反應。

由此可以得知，我在 Ag@C₁₂ 上加入官能基後，能有效增加奈米 MPC 材料對於極性氣體的選擇性，並希望藉由此特性將其應用於氣體模組的材料選擇上。

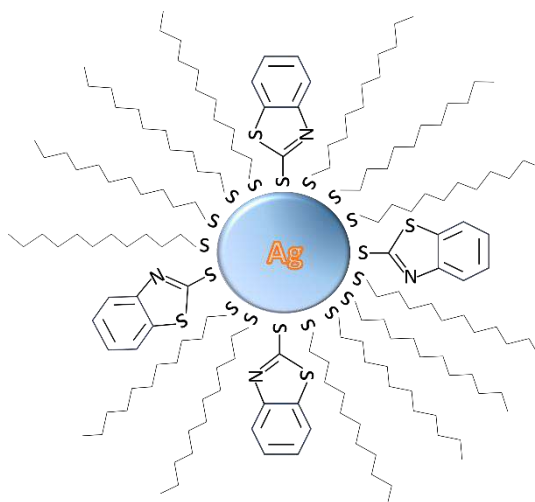


圖 23. 以 Ag@C₁₂/MBT 結構示意圖(第一作者繪製)

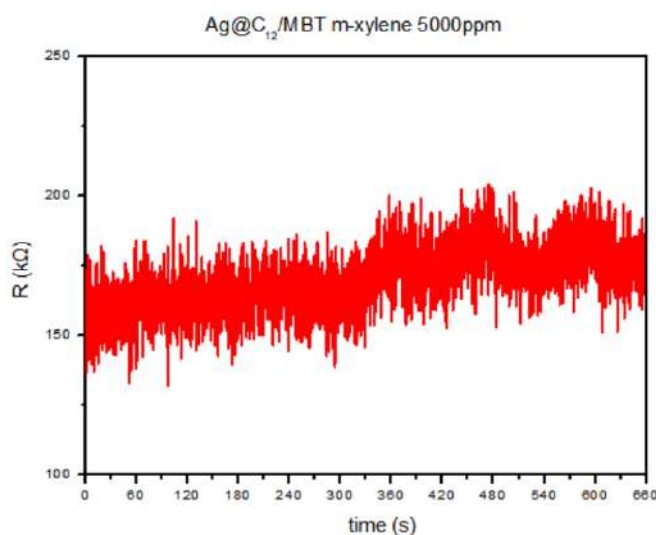


圖 24-1. 以 Ag@C₁₂/MBT 測 5000ppm 正辛烷電阻值(第二作者繪製)

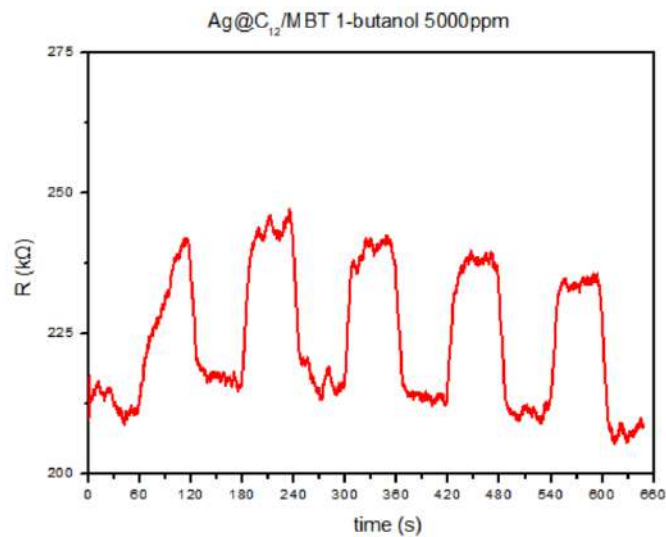


圖 24-2. 以 Ag@C₁₂/MBT 測 5000ppm 1-丁醇電阻值(第二作者繪製)

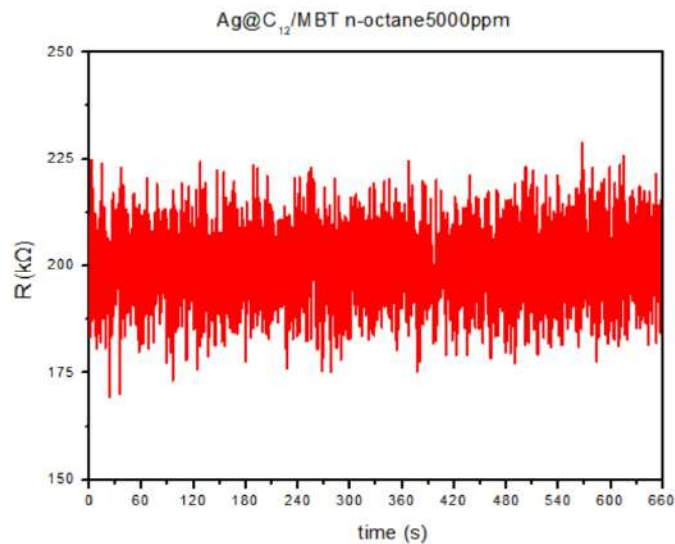


圖 24-3. 以 Ag@C₁₂/MBT 測 5000ppm 間二甲苯電阻值(第二作者繪製)

八、自行組裝 Arduino 吹氣後電壓之檢測:

我們將組裝好的 Arduino 連接電腦後，電腦與 LCD 面板皆能輸出並顯示電壓值，經由簡單的向電極吹氣，使環境中的空氣組成改變，會造成電阻的上升，經由訊號放大器 (LF444) 的運算方程式：

$$V_{out} = - V_{in} * (R_2/R_1)。$$

V_{out} 為輸出電壓值； V_{in} 為輸入電壓值；

R₁ 為電路圖中所畫的感測器； R₂ 為電路圖中所畫 2.5MΩ 之電阻。

所以當吹氣時， $R1$ 上升使輸出值 V_{out} 下降，吹氣後幾秒電壓值又會回到最初值。顯現出我們所畫的電路圖是可以測得電極的交流電壓值，並且測得的電壓值由上述公式轉換成電阻值後，與我們使用 LCR 所測得的電阻變化趨勢為一樣的，可以得出此電路圖為可行的，並且顯現材料的再現性。

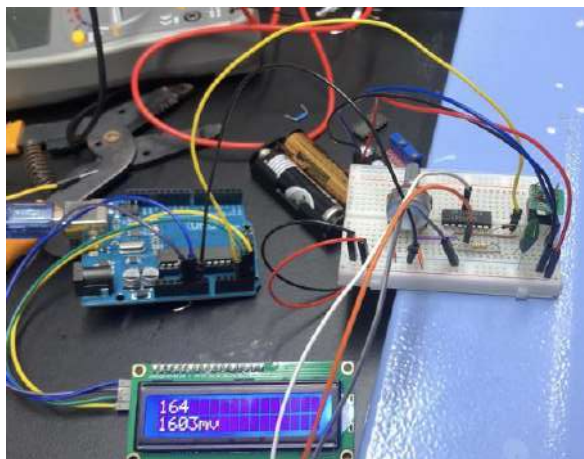


圖 25-1 吹氣前電壓顯示值(第一作者拍攝)

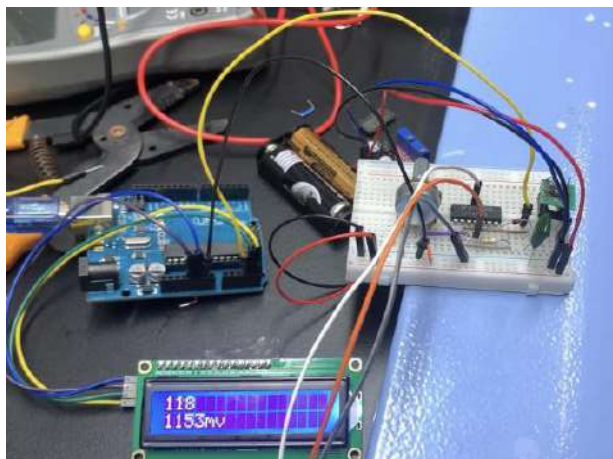


圖 25-2 吹氣時電壓顯示值(第一作者拍攝)

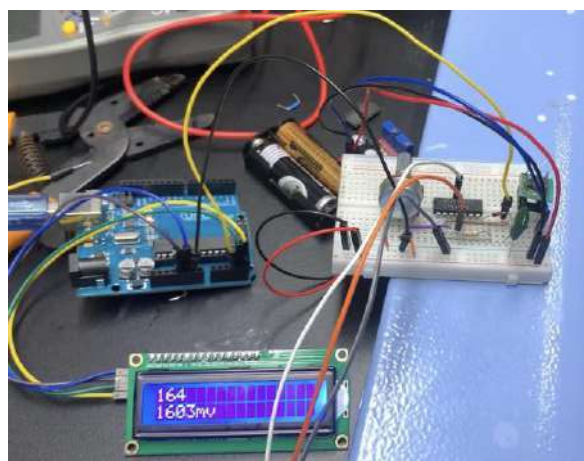


圖 25-3 吹氣後電壓顯示值(第一作者拍攝)

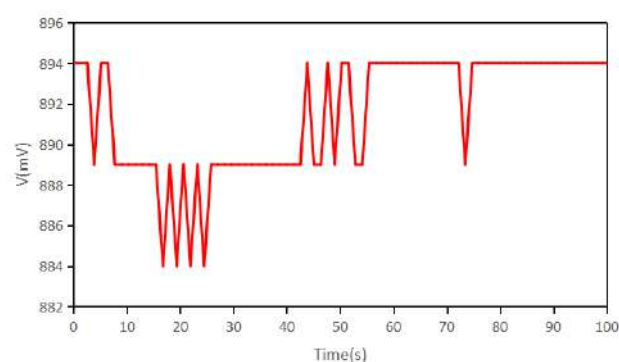


圖 25-4 在第 10 秒時吹氣 30 秒電壓變化值
(第二作者繪製)

現階段我們已完成材料與 Arduino 的結合，未來將持續優化裝置的設計，朝向微小化、無線化的裝置前進。

肆、結論與應用

- 一、我們利用奈米 MPC 材料通入有機揮發性氣體後電阻上升的阻抗式化學感測器 (Chemiresistor) 感測原理，使用 LCR 感測器測三種氣體:n-octane、1- butanol、m-xylene 對 Ag@C₆、Ag@C₁₂、Ag@MCP、Ag@C₁₂/MCP、Ag@C₁₂/MBT 的電阻值。當通入有機氣體時，電阻值上升。通入乾淨空氣時，電阻會下降至原本的數值，並且得到此實驗有再現性。
- 二、在數據分析後，我們發現在 AgC₆ 和 AgC₁₂ 中反應大到小分別為: 1- butanol、m-xylene、n-octane。並且 Ag@MCP 在對於 1-butanol 的反應情況比較特殊複雜。以及 Ag@C₁₂/MCP 因極性官能基間彼此形成氫鍵結合而聚集，使此材料對於通入的氣體沒有明顯反應。而 Ag@C₁₂/MBT 則是對於 1-butanol 有明顯的選擇性。
- 三、我們透過通入氣體，電阻上升之特性，使用自組裝 Arduino 連接電腦經由電阻的變化，從而測量經過處理的信號，並在 LCD 面板上即時顯示出當前電壓值，並使電壓訊號數據輸入電腦作圖。讓此感測器可用於監測工廠是否有高濃度有機氣體之滲漏，形成一個簡易、及時可用於人體健康偵測的電阻式有機氣體感測器。

伍、參考文獻

- 一、 Chou-Ting Lin (June 2021) · Single Material Hybrid Sensors Array Employing Monolayer Protected Silver nano-Cluster for Organic Vapor Sensing · Department of Chemistry College of Science National Taiwan Normal University Master's Thesis
- 二、 Shu-Yun Lin (June 2023) · Optical and Electrical Properties of Coordination Complexes Applied to Chemical Sensors · Department of Chemistry College of Science National Taiwan Normal University Master's Thesis
- 三、 Yu-Tzu Yeh (January 2024) · Research and Fabrication of Gas Sensors Employing Fluorescent Quantum Dots · Department of Chemistry College of Science National Taiwan Normal University Master's Thesis
- 四、 SSu-Chia Chen , Kuan-Ting Chen, Amily Fang-Ju Jo.(2021). Polydopamine gold Composite – based electrochemical biosensor using dual-amplification strategy for detecting pancreatic cancer-associated microRNA. *Biosensors and Bioelectronics*,173, 1-4
- 五、 Zhe Yang, Yichao Wu, Jianqiang Wang, Bin Cao, and Chuyang Y. Tang(2016). In Situ Reduction of Silver by Polydopamine: A Novel Antimicrobial Modification of a Thin-Film Composite Polyamide Membrane. *Environmental Science & Technology Article*,50, 9543–9550.
- 六、 Ju-Won Jeon, Se Ra Kwon and Jodie L.Lutkenhaus. (2015). Polyaniline nanofiber/ electrochemically reduced graphene oxide layer-by-layer electrodes for electrochemical energy. *Journal of Materials Chemistry A*,3,3757-3767.
- 七、 Bernhard Wessling.(2010). New Insight into Organic Metal Polyaniline Morphology and Structure. *Polymers*, 2, 786-798.
- 八、 Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R., Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid– liquid system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, (7), 801-802.

【評語】 200013

本作品開發高選擇性與快速反應的奈米材料導電式氣體感測器，測試六種奈米複合材料，在 500~5000ppm 濃度範圍內偵測 1-丁腈，正辛烷及間二甲苯等氣體。研究目標明確，實驗設計合理，但應再降低氣體的濃度範圍，以達實際應用性。