

中華民國第 61 屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

高級中等學校組 化學科

第三名

050213

奈米銀螢光增強機構之氣體感測

學校名稱：臺北市立建國高級中學

作者： 高二 吳翊銓 高二 蔡承恩	指導老師： 廖家榮
-------------------------	--------------

關鍵詞：奈米銀團簇、螢光增強、氣體感測

## 摘要

本研究的主要目標是利用奈米金屬團簇的特殊性質，以及與螢光分子的交互作用，來製作小巧的氣體感測裝置，以解決大型儀器太難攜帶的問題。研究內容分為三個部分，首先為「有機相螢光複合材料之合成」，我們藉一系列實驗探討最佳的合成方法與材料配製，以最佳化其感測性能；其次為「微小化自組感測裝置之製作」，我們設計製作並改良感測裝置以及輔助感測的電路，並用 3D 列印技術印製標準化感測器；最後一個部分為「氣體感測數據分析」，以自組感測裝置進行九種有機氣體的感測。我們通入有機氣體使螢光訊號增強，重複數次，以要求感測的再現性，並改變感測濃度，以建立各種有機氣體的感測檢量線。最後，我們分析數據，以深入了解此種材料的感測性質。

## 壹、研究動機

自工業革命以來，空氣汙染一直是難以解決的問題，因此偵測空氣中的有害成分就成了非常重要的一門技術。但是每次要偵測各種不同的氣體時，又必須大費周章地使用難以攜帶的大型貴重儀器，令研究者們十分困擾。於是，我們便聯想到可以利用高中實驗「銀鏡反應」中常用到的硝酸銀製作小巧的感測器。在參考論文<sup>6</sup>之後，我們發覺需要使用奈米金屬才能達成感測的目的。而我們也查詢到一篇有關金屬螢光增強效應的論文<sup>11</sup>，便決定使用奈米銀團簇以及螢光分子之間的交互作用，來研製小巧但精確度高的有機氣體感測器。如此，我們就再也不用攜帶許多複雜的儀器來感測氣體。於是我們決定著手進行這項研究。

## 貳、研究目的

- 一、有機相螢光複合材料之合成
- 二、微小化自組感測裝置及電路輔助感測之研發製造
- 三、分析不同螢光複合材料的氣體感測結果
- 四、分析螢光分子在加入奈米銀團簇後的氣體感測結果
- 五、利用自組感測裝置感測不同的有機氣體
- 六、利用 3D 列印技術製作標準化自組感測裝置

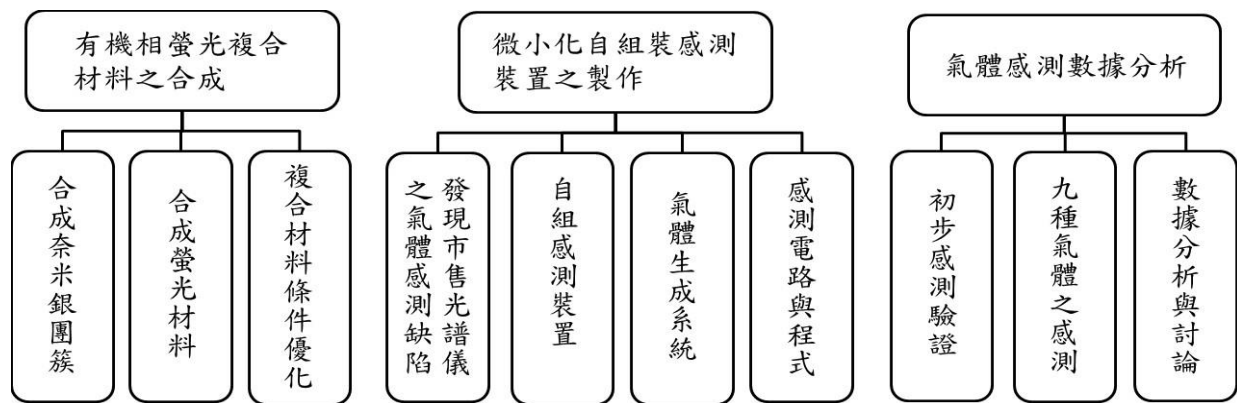


圖 1 研究架構圖

## 參、研究設備及器材

### 一、實驗器材

燒杯 (100、250、500、1000、2000 mL)	分液漏斗 (125、500 mL) ;
樣本瓶 (20、50 mL)	樣本瓶 (20、50 mL)
量筒 (10、50 mL)	圓底瓶 (100、250 mL)
錐形瓶 (500 mL)	容量瓶 (1 L)
塑膠滴管 (3 mL)	微量吸量管 (1-10、100-1000 $\mu$ L)
玻璃試管	及相輔的微量吸量管頭
藍光雷射頭及支架 (歐司朗, 450 nm)	水浴盆
無油式空氣壓縮機 (艾瑪特有限公司)	紫外光濾光片 (庭田光學)
	運算放大器 (LF444CN)

### 二、儀器

螢光光譜儀 (HITACHI F-7000)	迴旋濃縮機 (EYELA - N1000)
SEM (oxford instruments)	光譜分析儀 (ocean optics)
陶瓷離心機	資料擷取卡
質量流量顯示器	(DAQ-PAD 6212, National Instruments)
(MFC readout power supply, PC-540, 宸昶公司代理)	紫外光/可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer, Maya, Ocean Optics, 宏惠光電代理)

### 三、藥品

silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ )(Sigma-Aldrich)	chlorobenzene (Acros)
tetraoctyl ammonium bromide (TOAB)(Acros)	butyl acetate (J.T.Baker)
toluene (Acros)	butanol (J.T.Baker)
dichloromethane (DCM)(J.T.Baker)	anisole (Acros)
m-Xylene (Acros)	2-heptanone (Alfa Aesar)
乙醇 (鼎好貿易代理)	isopropanol (Acros)
丙酮 (鼎好貿易代理)	octane (Acros)
sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ )(Acros)	dodecanethiol (DDT)(Sigma-Aldrich)
hydrochloric acid (HCl)(J.T.Baker)	nitric acid ( $\text{HNO}_3$ )(J.T.Baker)

1-hexadecanethiol ( Alfa Aesar )	1-tetradecanethiol ( Alfa Aesar )
1-octylamine ( Alfa Aesar )	1-hexanethiol ( Alfa Aesar )
fluorencin isothiocynate isomer I ( FITC )( AK Scientific )	

## 肆、研究過程或方法

### 一、實驗原理

#### (一) 表面效應

表面效應 ( surface effect ) 與奈米粒子的尺寸大小相關。奈米粒子的粒徑越小，同體積的某物質，表面積就會越大，因此比表面積 ( 表面積與體積之比值 ) 就會越大。原本鍵結在一起的金屬若被分成奈米粒子，奈米粒子表面之金屬原子因金屬鍵數量少，穩定性大幅降低，具有高活性，可以吸附氣體粒子，可用於開發高靈敏度之感測器。( 高麗婷，民 108 )<sup>1</sup>

#### (二) 量子尺寸效應

我們可用物質波的觀點去解釋「量子尺寸效應」，奈米尺度的物質，可視為侷限物質波的位能井，物質波須以駐波的方式儲存於其中，形成不連續的能階，而滿足條件的駐波波長則與奈米物質的尺寸有關，連帶影響此種物質的能階分布，奈米粒子的尺寸愈小，能階間距愈大，離散的現象愈明顯，因此導致奈米粒子的聲、光、熱、電、磁、超導性質發生變化，這就是「量子尺寸效應」帶來之影響。( 楊仲準，民 99 )<sup>4</sup>而日本科學家久保 ( Kubo ) 提出金屬奈米顆粒費米面間之相鄰單電子能階間距  $\delta$  與導電電子數  $N$  的關係為 ( Kubo,1962 )<sup>10</sup>：

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

由此式可知，奈米粒子的  $N$  值愈小，能階間距  $\delta$  愈大，形成愈離散的能階分布。

#### (三) 局部表面電漿共振 ( localized surface plasmon resonance,LSPR )

奈米金屬粒子內非定域電子受到電磁波擾動引發瞬間極化，使得電子分布不均，而有電子雲密度高低的差異，在庫倫力作用下，局部電子密度差異會形成整體電子雲的縱向集體振盪 ( 張瑋真，民 102 )<sup>3</sup>。這種固定頻率的震盪，因波的建設性疊加，在奈米金屬粒子表面產生類似駐波的能量儲存模式，這種現象稱作「局部表面電漿共振 ( LSPR )」，成為一種能量吸收的媒介，進而具有特殊的光學性質，如圖 2-1。( 張家瑜，民 108 )<sup>2</sup>

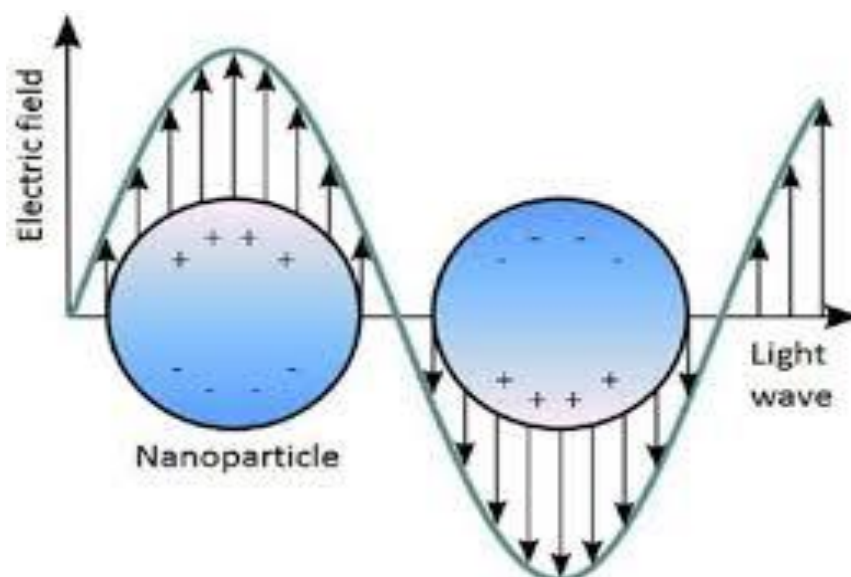


圖 2-1 奈米金屬粒子受到電場影響產生電漿震盪示意圖

(四) 金屬增強螢光效應 ( metal enhanced fluorescence,MEF )

銀金屬奈米粒子可改變螢光分子的光學特性，使螢光增強或淬滅，其中螢光訊號是否會增強，與螢光分子、金屬奈米粒子之間的距離有關，如圖 2-2。

當金屬奈米粒子與螢光分子的距離太過於接近時，可以產生電子轉移的現象，如圖 2-3，也就是金屬奈米粒子作為催化劑，在其表面催化分子間的氧化還原，因此螢光將會淬滅 ( 如圖 2-2 左圖 )。( [Hua Deng, 2019](#) )<sup>9</sup>

假使金屬奈米粒子與螢光分子的距離太遠，則螢光分子所發射的螢光將不會引發奈米金屬的 LSPR 效應 ( 如圖 2-2 中圖 )，因此也不會增強螢光。但當奈米金屬與螢光分子距離適當時，金屬表面發生電漿共振，此時螢光分子所發射的螢光會因奈米金屬的 LSPR 效應，進而造成整體螢光增強，如圖 2-2 右圖。( [YoonJeong, 2018](#) )<sup>12</sup>

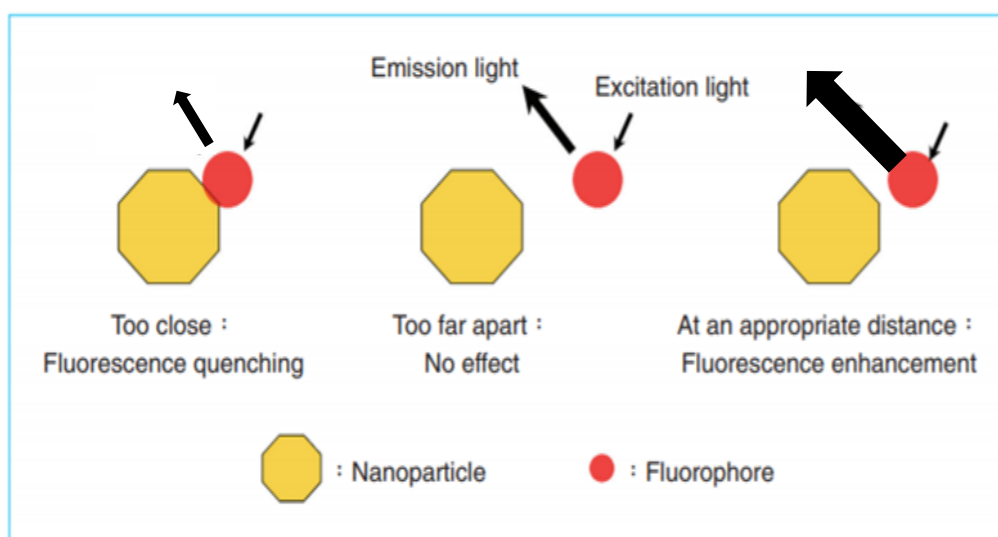


圖 2-2 金屬增強螢光效應 MEF 示意圖

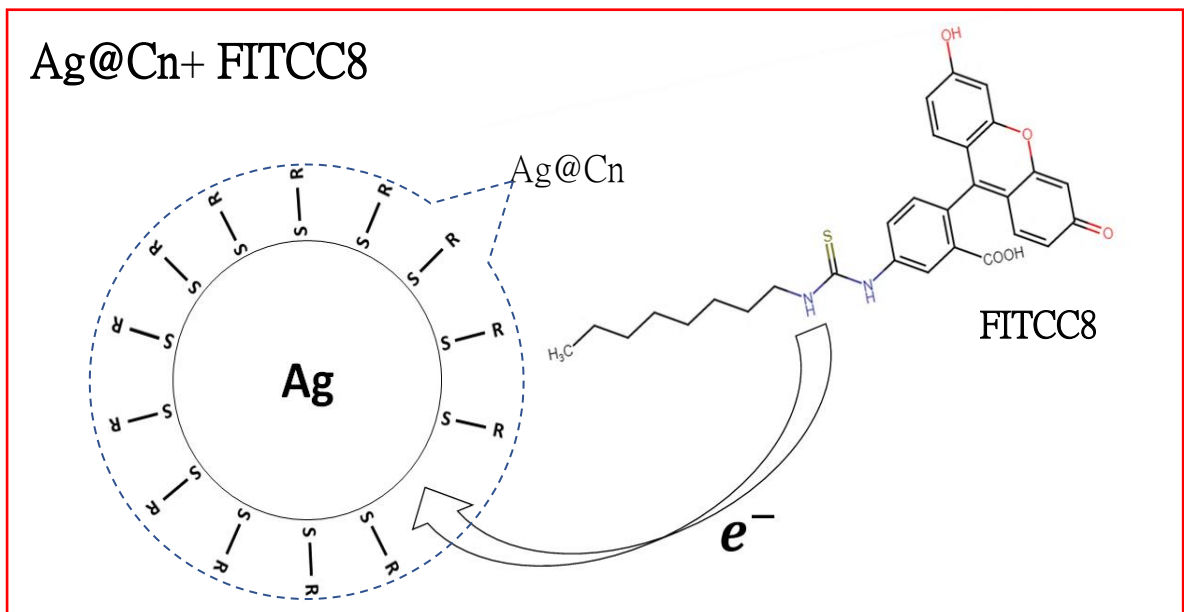


圖 2-3 螢光分子 FITCC8、奈米銀團簇（奈米銀粒子包覆硫醇）

自本處以下，奈米銀團簇簡稱 **Ag@Cn**（@代表附著硫醇，n 代表的是附著硫醇的碳數），螢光分子 **FITCC8** 簡稱 **FITCC8**，螢光複合材料簡稱 **Ag@Cn+ FITCC8**。

另外，MEF 除了受到電子轉移、LSPR 的影響，還有輻射衰減作用（radiative decay engineering, RDE）與螢光能量共振轉移（Förster resonance energy transfer, FRET）的參與。RDE 作用機制是 **Ag@Cn** 會使螢光分子輻射壽命減短，同時也增加螢光的量子產率（輸入每單位的能量後所引出的量子數目）以及螢光亮度（Sarah M. Peak, 2020）<sup>10</sup>。FRET 的作用機制則是因為螢光的放射光譜和 **Ag@Cn** 的吸收光譜互相重疊，所以當螢光放射出來之後，只要螢光分子和 **Ag@Cn** 距離太近時，**Ag@Cn** 就能吸收螢光，造成螢光淬滅（Ailette Aguila, 2000）<sup>5</sup>。以上這些效應皆和距離有關，因此我們必須找出 **Ag@Cn** 和螢光分子之最佳距離。

## 二、合成 Ag@Cn

### (一) 甲溶液之配製混合

依序加入 0.051 g 的硝酸銀及約 10 mL 的水於 10 mL 的樣本瓶中，利用超音波震盪機使硝酸銀完全溶解成甲溶液。依序加入 0.100 g 的四辛烷基銨溴（tetraoctyl ammonium bromide, TOAB）、35 mL 甲苯在 250 mL 的樣本瓶 A 中，利用超音波震盪機使 TOAB 完全溶解。置入乾淨的磁石，再加入配製好的甲溶液，持續攪拌 30 分鐘。

### (二) 加入硫醇

將 24  $\mu$ L 的十六烷基硫醇（1-hexadecanethiol, HDT），滴入樣本瓶 A 中，持續攪

拌 15 分鐘。(HDT 可以改成碳數不同的其他硫醇)

### (三) 還原銀離子

精秤 0.02 g 的硼氫化鈉 ( $\text{NaBH}_4$ )，配製成 150 mL B 溶液。置於分液漏斗中，並以 10 秒鐘一滴的速率緩緩將 B 溶液滴入樣本瓶 A，滴完即可。

### (四) 萃取與濃縮

靜置樣本瓶 A 中的溶液，吸取上層的甲苯溶液，將之加入洗淨的分液漏斗中，再於分液漏斗中加入一些水進行萃取，利用分液漏斗分離水溶性雜質 (TOAB) 與  $\text{Ag@C16}$  (奈米銀粒子附著 16 碳之硫醇)，重複此純化步驟至少三次以上，以確保水溶性雜質 (TOAB) 完全被去除。接下來將萃取後的甲苯溶液加入 100 mL 的圓底瓶中，進行減壓迴旋濃縮，抽乾溶液，留下  $\text{Ag@C16}$ 。

### (五) 離心

加入適量乙醇於上述圓底瓶中，經超音波震盪使  $\text{Ag@C16}$  震入乙醇中，形成懸浮液。將懸浮液均分於兩離心管中，離心五分鐘，倒掉上層的乙醇，再加入新的乙醇。充分混合再離心，重複此離心步驟至少三次，以去除多餘的硫醇。

### (六) 封存

用二氯甲烷 (dichloromethane, DCM) 作為  $\text{Ag@C16}$  的溶劑，充氮氣 ( $\text{N}_2$ ) 保存後，用石蠟膜 (parafilm) 封存之，將其放入冰箱保存備用。

## 三、合成 FITCC8

### (一) 文獻探討

為了在有機相中發生「金屬增強螢光效應 MEF」，我們除了合成有機相的  $\text{Ag@Cn}$  之外，還必須合成出脂溶性的螢光分子，在參考論文<sup>8</sup>後，我們得知，在二甲基甲醯胺 (dimethylformamide, DMF) 溶劑中螢光分子 FITC 可與長碳鏈上的胺基結合，形成具長碳鏈的螢光分子 (如圖 3-1)。(Dokyoung Kim, 2016)<sup>8</sup>

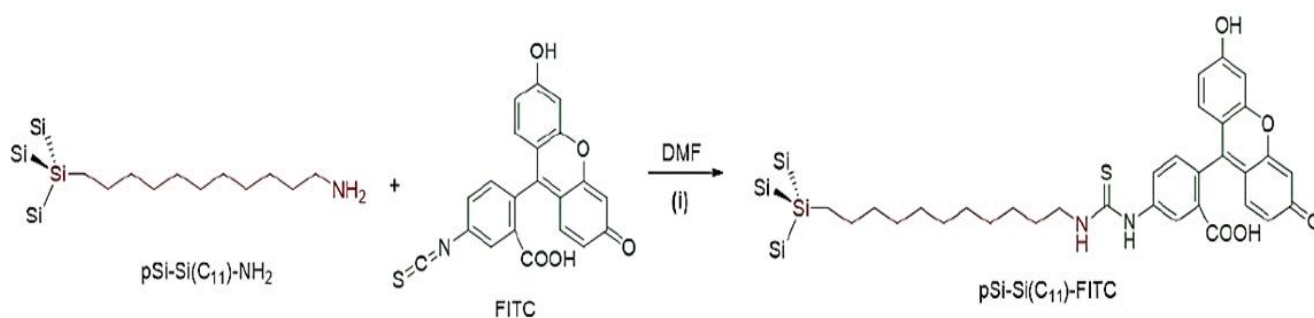


圖 3-1 Dokyoung Kim 論文中的反應:胺基結合 FITC

因此，我們想利用類似的反應機構，以 1-正辛胺（1-octylamine，如圖 3-2）與 FITC 合成出有機相 FITCC8，如圖 3-2。

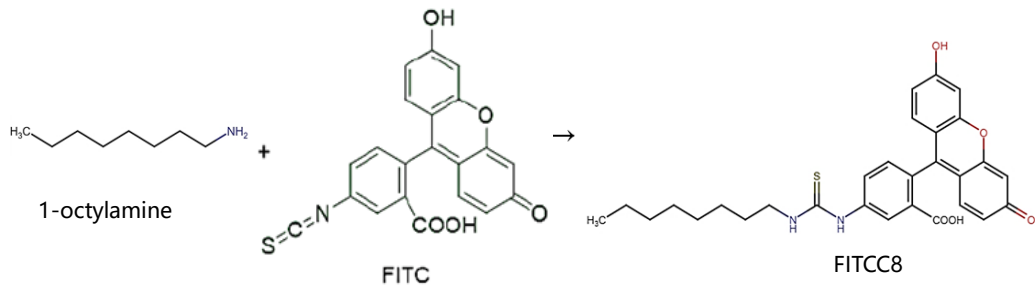


圖 3-2 FITC+1-octylamine 反應示意圖

## (二) FITCC8 之合成

### 1. 混合

準備一 500 mL 的樣本瓶，加入 300 mL 的水，再置入 0.01 g FITC，形成乙溶液；準備 200 mL 的燒杯，加入 120 mL 的 DCM，再加入 22 mL 的 1-octylamine，形成丙溶液。最後將丙溶液倒入乙溶液中反應，持續攪拌 4 小時，形成丁溶液。

### 2. 萃取

經靜置後，丁溶液會分層，再用水萃取，取有機層。重複至少五次以上，以確保水溶性雜質完全被去除。收集萃取液，即為 FITCC8 溶於 DCM 之溶液。

## 四、FITCC8 三維掃描螢光光譜（3D scan）分析

我們將 FITCC8 進行 3D scan 螢光光譜分析，測得如圖 4 之光譜圖。

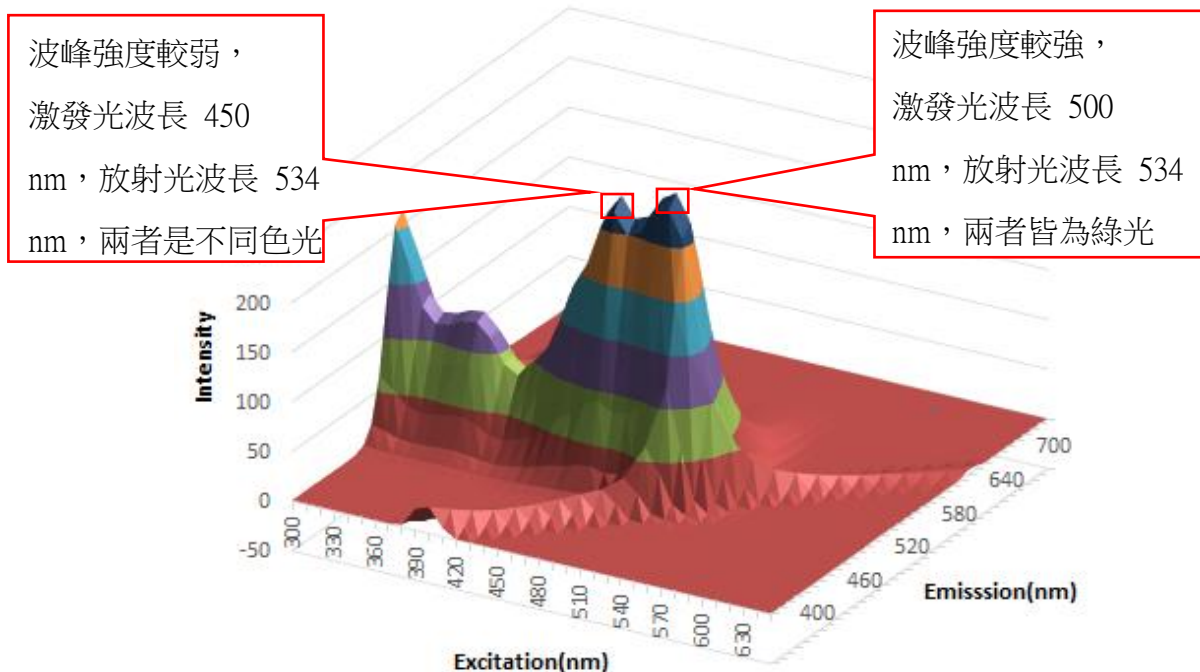


圖 4 FITCC8 進行 3D scan 螢光光譜分析結果



如圖 4 所示，FITCC8 有兩個螢光強度的波峰，其中強度較弱的波峰，激發光波長 450 nm ( 藍光 )、放射光波長為 534 nm ( 綠光 )；而較強的波峰，激發光波長 500 nm ( 綠光 )、放射光波長為 534 nm ( 綠光 )。因較強波峰的激發光與放射光的波長皆為綠光過於相近，在感測上難以區分，我們決定感測相對弱一點點的波峰，以藍光雷射作為激發光，並以綠光感測器搭配濾光片進行感測。

## 五、螢光光譜圖之比較

將不同碳鏈長度的 Ag@Cn 與 FITCC8 混合後的放射光波長、放射光強度，與 FITCC8 的原始螢光一同進行比較如圖 5，Ag@Cn 與 FITCC8 混合後的螢光較 FITCC8 的原始螢光增強，印證了「金屬增強螢光效應 MEF」，且螢光強度隨碳鏈長度 ( n ) 的增長呈遞增的趨勢，可知螢光強度與 FITCC8、Ag@Cn 的距離呈正相關。附著之硫醇之所以只到 16 個碳，是因為碳數太大硫醇將在常溫下呈固態，不方便進行合成。

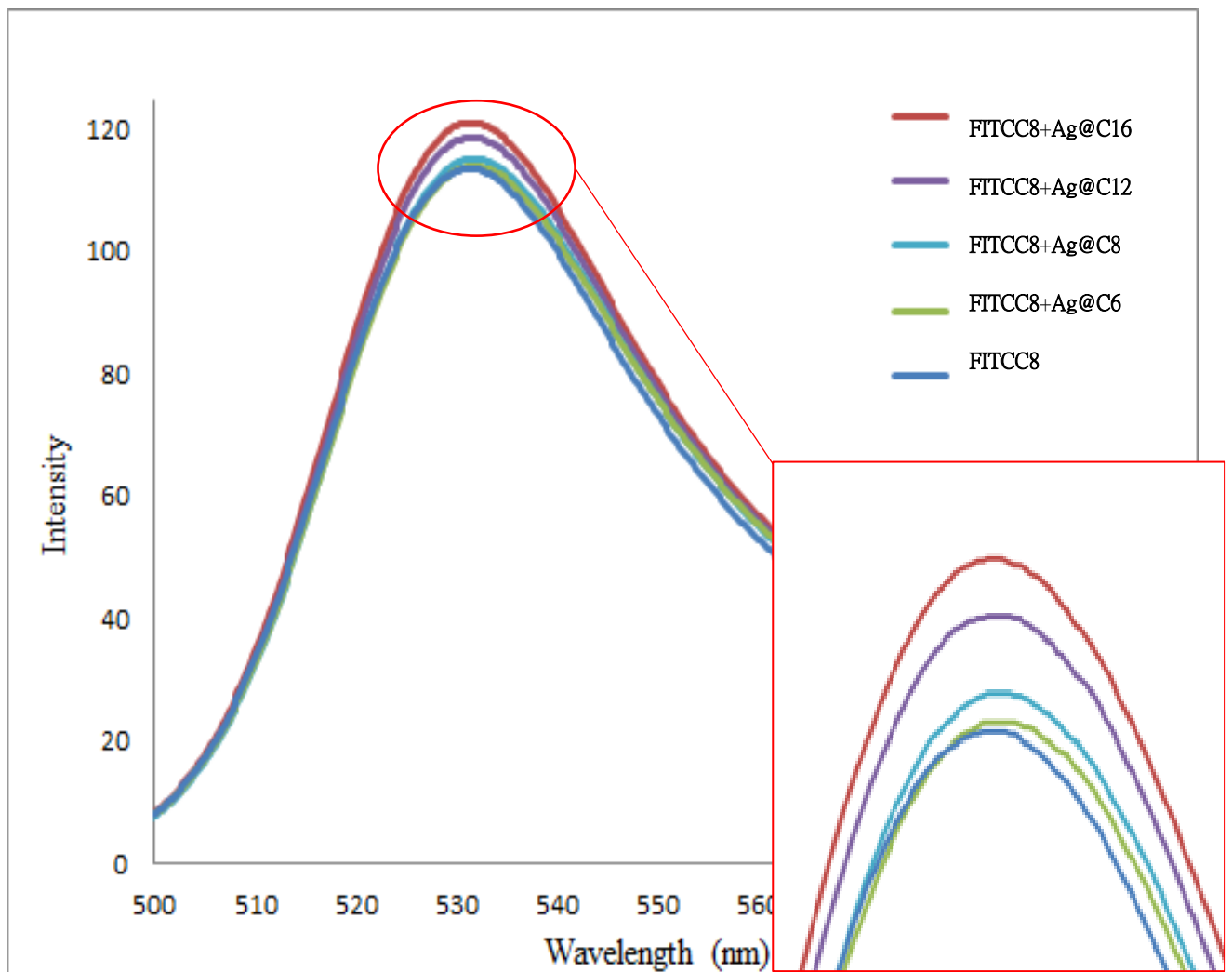


圖 5 螢光光譜疊圖

利用疊圖的方式，將 Ag@C16+FITCC8 的放射光波長、放射光強度，與原始的螢光一同進行比較後，Ag@C16+FITCC8 之放射光強度高於 FITCC8、Ag@C16 單獨存在之放射光強度，顯示出明顯的 MEF 效應，如圖 6。

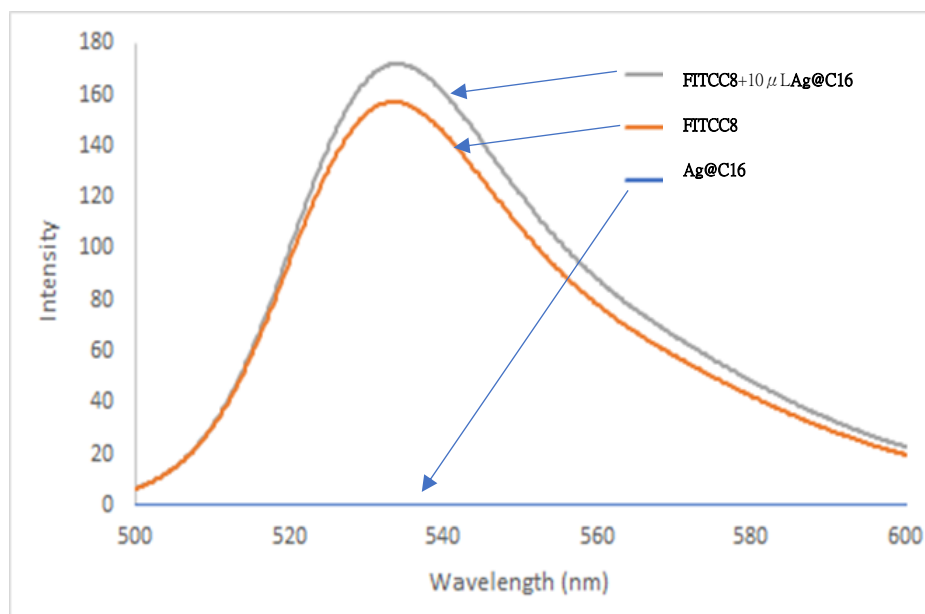


圖 6 FITCC8+Ag@C16 MEF 效應

#### 六、Ag@C16 的 UV-Vis 吸收光譜

Ag@C16 的 DCM 溶液呈黃褐色，可見光光譜之吸收峰值在 440 nm，如圖 7。

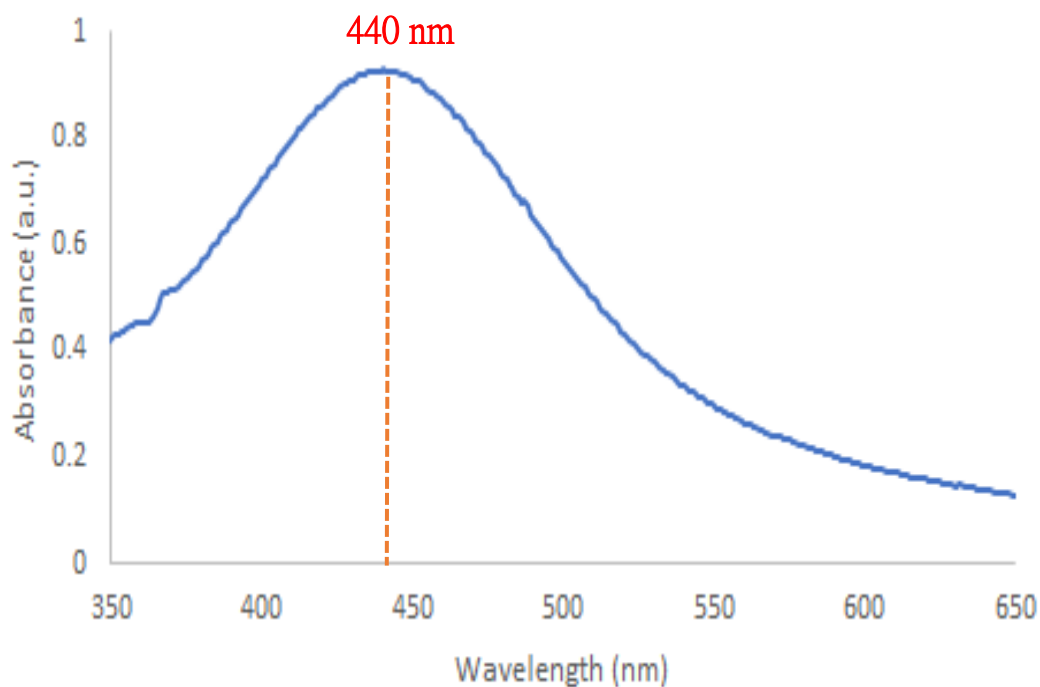


圖 7 DCM 中 Ag@C16 的吸收光譜圖

### 七、濾光片（Y1002）濾光波段

因為不希望在感測時感測到激發光，所以我們必須用濾光片濾光。又激發光的強度遠高於放射光，我們必須讓放射光幾乎 100% 通透並使激發光完全被濾掉。激發光的波長為 450 nm，我們選用濾光片（Y1002）在此波長的穿透率（T）為零，如圖 8。

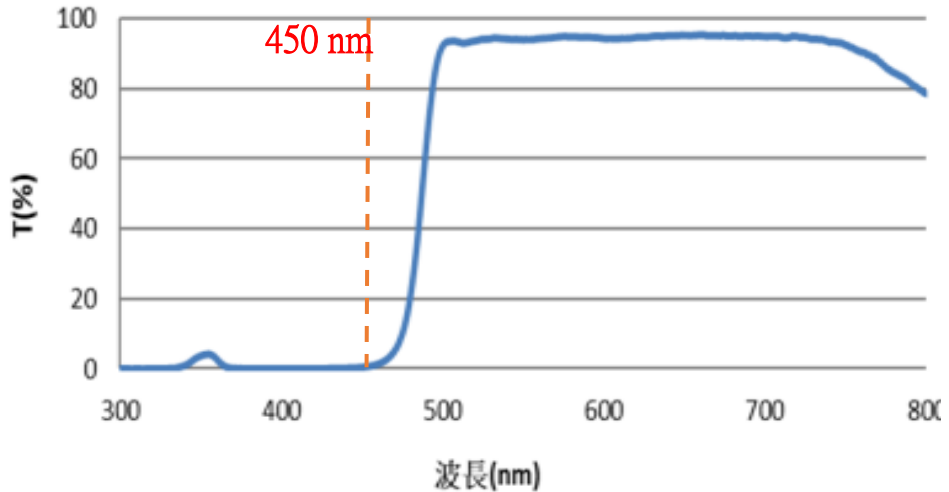


圖 8 濾光片(Y1002)吸收效果

### 八、綠光感測器 S6429-01

我們可以選擇的可見光感測器有三種，如圖 9，而我們要感測的放射光波長為 534 nm，其中綠光感測器 S6429-01 最敏感的波長是 540 nm，最符合我們的需要，因此我們選擇了 S6429-01。

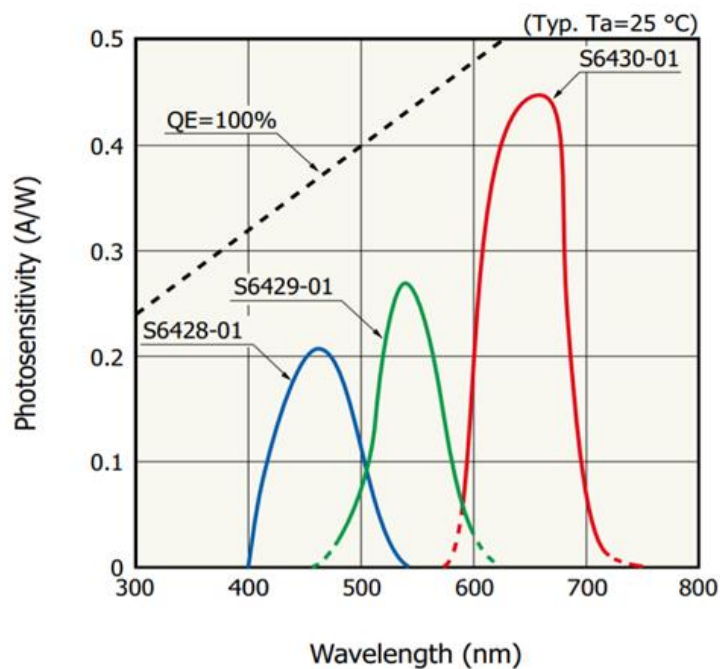


圖 9 綠光感測器 S6429-01 最敏感感測波長為 540 奈米

## 九、感測底板選擇及組裝

### (一) 感測底板的選擇

我們有三種感測底板的材料可選擇：

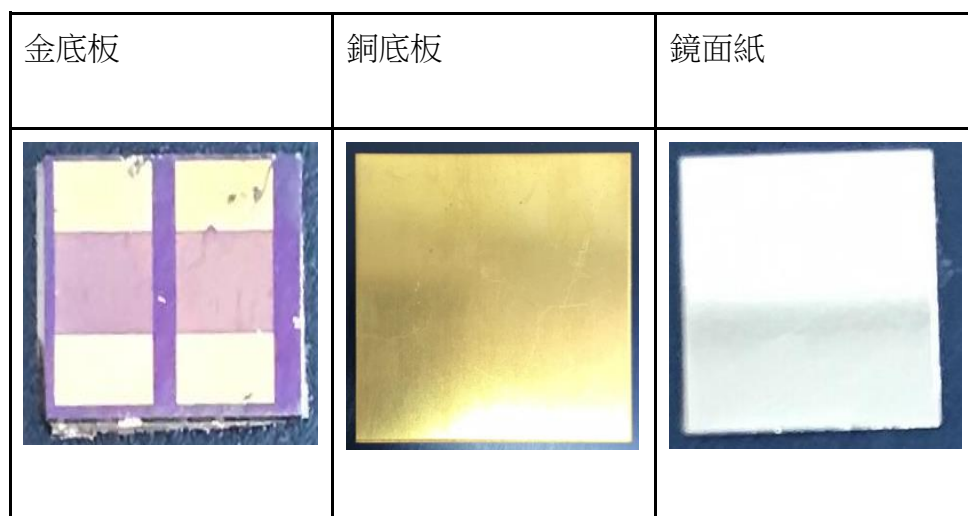


圖 10 底板示意圖

如下考量後，我們選擇了鏡面紙作為螢光感測裝置的感測底板。

#### 1. 金底板：

- (1) 金額太貴，且須訂製，耗時長。
- (2) 金底板中間有空隙，會使光部分透過，反射效果不佳。

#### 2. 銅底板：

- (1) 銅對硫醇的吸引力較弱，若使用銅底板，必須先包覆一層硫醇於其表面。
- (2) 銀對硫醇的吸引力比較強，所以會把銅上的硫醇搶走，造成底板失效。

#### 3. 鏡面紙：

- (1) 價格便宜，容易取得。
- (2) 性能近似於金底板，且中間沒有空隙，可以說是物美價廉。

### (二) 底板的掃描式電子顯微鏡影像 ( Scanning Electron Microscope,SEM )

#### 1. 純底板的 SEM

純鏡面紙分層共有三層。上層厚度  $32.000\ \mu\text{m}$ ，為 PET 塑膠表層。中層厚度  $94.048\ \mu\text{m}$ ，為鏡面紙的鏡面材料。下層厚度  $124.004\ \mu\text{m}$ ，為離型紙（雙面膠之功能）。

## 2. 修飾後底板的 SEM

修飾後底板分四層。最上面  $\text{Ag@Cn+FITCC8}$ ，厚  $59.034 \mu\text{m}$ ，次上層  $72.002 \mu\text{m}$ ，中層  $83.034 \mu\text{m}$ ，下層  $132.025 \mu\text{m}$ ，材料順序和純鏡面紙順序一致，如圖 11-2。

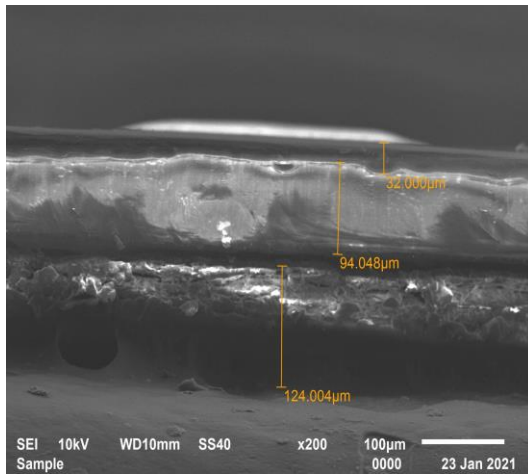


圖 11-1 純底板的 SEM

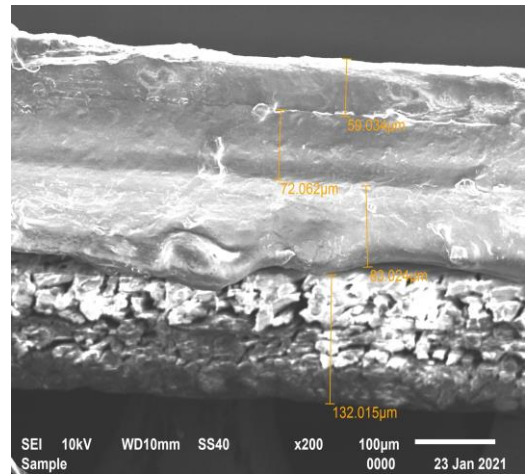


圖 11-2 純底板加上材料的 SEM

### (三) 調配螢光感測溶液

以微量吸量管 (micropipette) 吸取 FITCC8 溶液 1 mL，與定量  $\text{Ag@Cn}_{(\text{DCM})}$  混合，並加入 1 mL DCM。

### (四) 修飾後底板的製作

以 micropipette 吸取  $5 \mu\text{L Ag@Cn+FITCC8}$  溶液，滴至底板上，使其附著於底板中央。

## 十、氣體生成系統

### (一) 氣體生成系統

本實驗使用之氣體生成系統如圖 12 所示。

首先利用無油式空氣壓縮機 (compressor) 打出空氣，被打出的空氣經硫酸鈣變色除水器、矽膠 (乾管, drying column) 及活性碳管 (active charcoal column) 濾除濕氣及有機雜質，並以高效濾網 (High-Efficiency Particulate Air filter) 去除粒徑  $0.3 \mu\text{m}$  以上之粉塵，再利用三個通道，使這些乾淨空氣經過三個質量流量控制器 (mass flow controller)。第一道打入衝擊瓶 (impinger) 中打出有機飽和氣體並和第二道空氣於混合腔 (mixing chamber) 混合，進入感測器 (sensor) 內感測。最後一道乾淨空氣用來吹除底板上之有機氣體，管線的開關則由電磁閥 (magnetic valve) 調控。

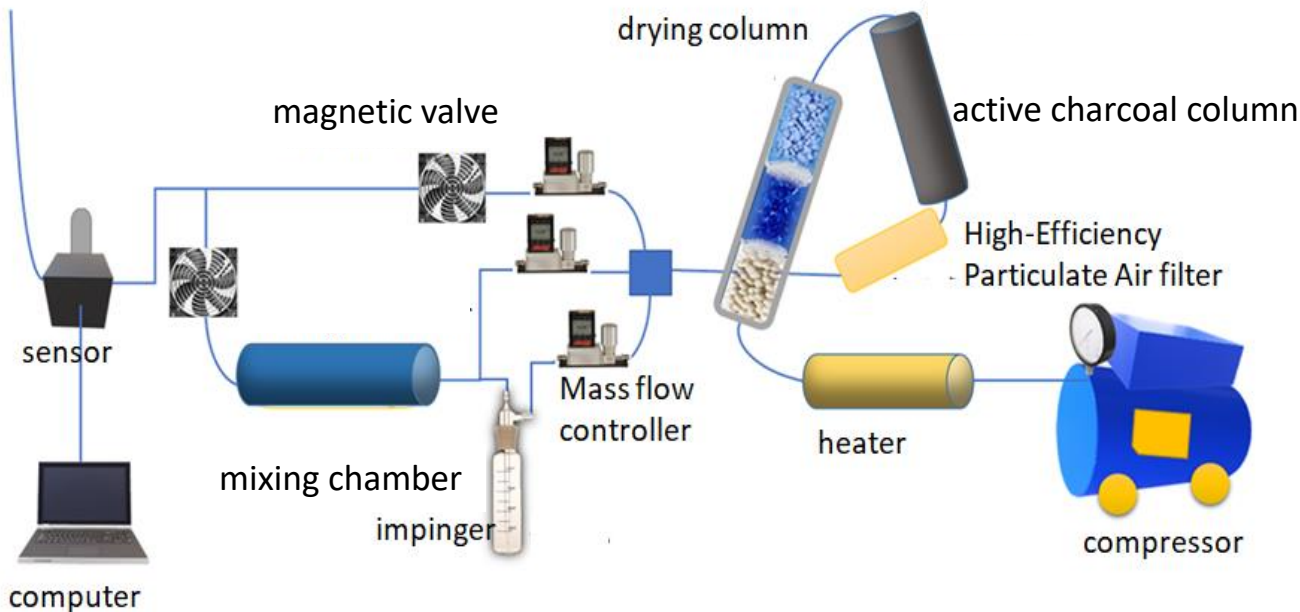


圖 12 氣體生成系統簡圖

## (二) 電磁閥控制程式

操作介面包含了「電磁閥控制鍵（VOC in（手動）」、「有機氣體顯示鍵（VOC（此時此刻）」、「計時歸零鍵（歸零）」以及「時間顯示欄（Time）」如圖 13-2。因此我們可以藉由按鈕元件控制電磁閥的開關，並監控每次通入有機氣體的時間。程式介面主要結構是一個 while 迴圈，如圖 13-1，其內包含了控制與計時的元件，因此我們可以持續、重複地進行電磁閥控制與時間監控。

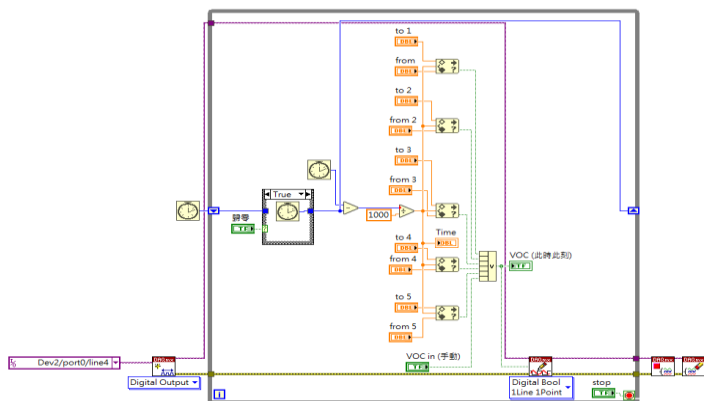


圖 13-1 電磁閥控制程式介面



圖 13-2 電磁閥控制操作介面

## (三) 感測訊號接收程式

操作介面如圖 14-2，包含了「存取資料夾」的選取鍵、程式開啟與停止（STOP）的控制鍵、以及兩個數據顯示圖表，左為「即時顯示圖表」，顯示感測進行時的即時數據，會隨時間自動更新；右為「實際存取圖表」，顯示到目前為止已存取的所有數

據，時間尺度較大。程式介面較為複雜，主要結構也是一個 while 迴圈，如圖 14-1，其外連接「存取資料夾」以及「訊號輸入端」的設定，其內包含數據顯示形式的設定與運作。

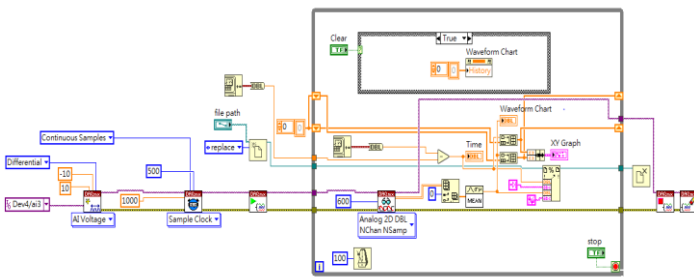


圖 14-1 感測訊號接收程式介面

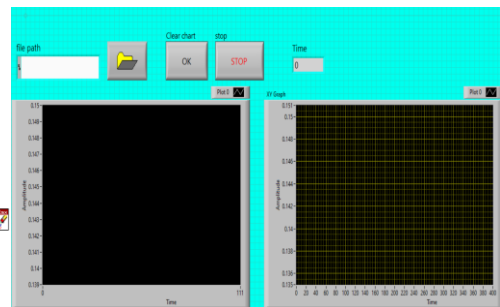


圖 14-2 感測訊號接收操作介面

#### (四) 質量流量總控制器 (Mass Flow Controller Control)

我們有三個質量流量控制器需要由質量流量總控制器（如圖 15）來控制，控制器 1 用以控制揮發性有機氣體的質量流量。控制器 2 用以控制和揮發性有機氣體混合的乾淨空氣的質量流量。控制器 3 用以控制單純的乾淨空氣閥，如此我們便可控制通入感測裝置的氣體濃度。



圖 15 質量流量總控制器 (Mass Flow Controller Control)

### 十一、 螢光感測裝置

#### (一) 450 nm 藍光雷射激發式自組螢光感測裝置 (自組螢光感測裝置)

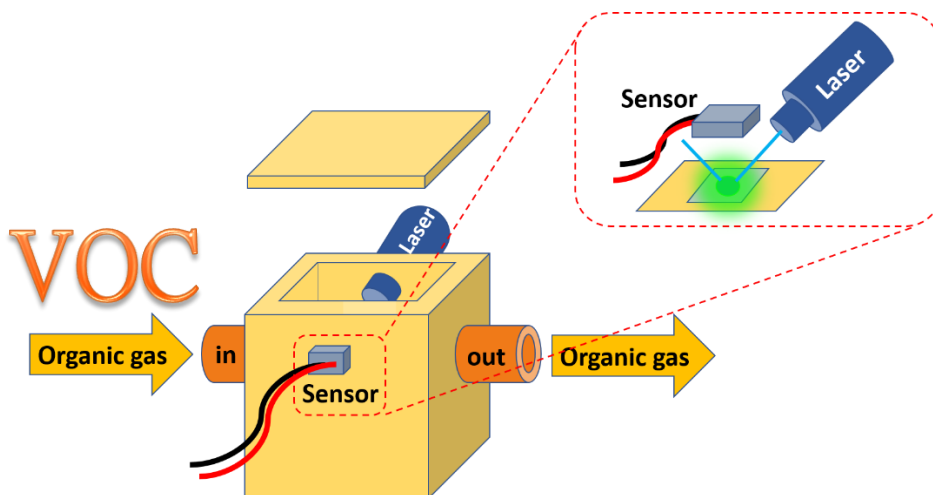


圖 16 自組螢光感測裝置簡圖

如圖 16，左邊是整個感測器的結構，揮發性有機氣體（ Volatile Organic Compounds,VOC ）由左邊通入，進入自組螢光感測裝置的腔室後，就能使鏡面紙上的  $\text{Ag@Cn+FITCC8}$  產生金屬增強螢光效應，如此一般我們的綠光感測器（ Sensor ）就能感測到綠光螢光的增強，因此放射螢光的訊號就會增強。右上角的放大圖則是自組螢光感測裝置內部的感測裝置。波長為 450 nm 之雷射（ Laser ）以光纖傳輸從右上方射入，射到  $\text{Ag@Cn+FITCC8}$  上面，再由左上方的感測器（ sensor ）感測螢光訊號。而圖 17 則是我們自組螢光感測裝置的實體圖。



圖 17 自組螢光感測裝置實體圖

(二) 雙低通濾波電路

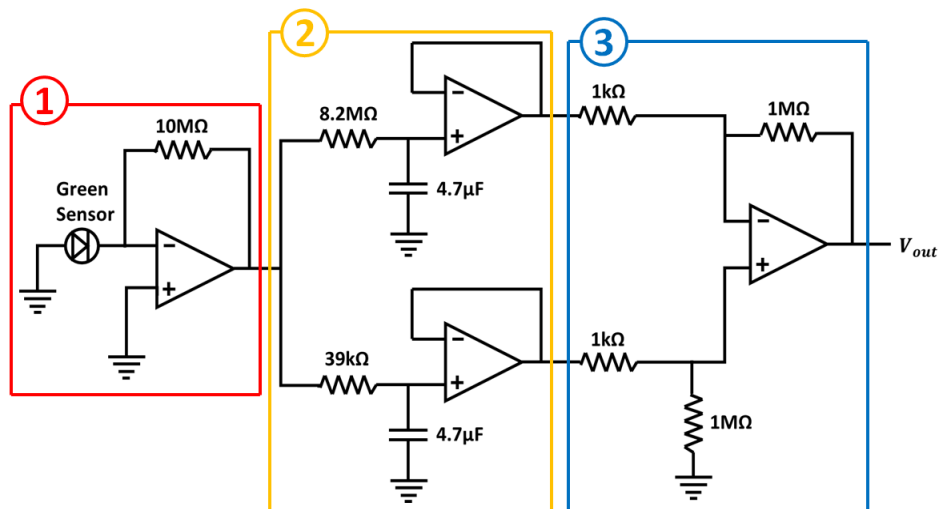


圖 18 雙低通濾波電路圖



1. 初步放大：利用運算放大器將感測器的微小訊號（光電流）進行初步放大。
2. 電容濾波：利用兩個低通濾波器進行濾波。因連接的電阻不同，兩者具有充放電時間差異，此即為差值放大的前置作業，如圖 18 之②區。
3. 差值放大：利用差值放大器將兩個來自不同濾波器的訊號差值放大。因兩者的充放電時間不同，導致兩者對於訊號的反應速度不同，如圖 18 之③區。
  - (1) 在啟動電路後，需等待一定時間使電容完成充電，使訊號達到平衡（讀數大約在 0 附近）。
  - (2) 而在螢光增強時，兩者出現相位差，在短期間內形成波峰（達峰值後會隨時間逐漸下降，終至 0），因此可在短期間內測得訊號增強。
  - (3) 因兩者為相同的訊號源，具相似雜訊、背景，因此取其差值可達到濾除雜訊背景、穩定感測的效果，對於感測背景不穩定（如雷射導致底板增溫）的實驗助益很大，這也就是我們選用此電路的原因。

### (三) 數據分析方法

首先我們取得有機氣體通入前的平均電壓值（基準線，baseline），為 a 值，如圖 19。接下來我們取得通入有機氣體後所達大之最大電壓值（若最大值為一線段則取其平均），為 b 值。將 b 減去 a 即可得到電壓變化  $\Delta V$ 。將五個方形波重複上述動作之後，即可得到五個電壓變化之平均值。此值為該濃度之氣體所造成的反應電壓差。改變有機氣體之濃度，即可得到不同有機氣體濃度下之平均反應電壓差，即可製作出一條檢量線。

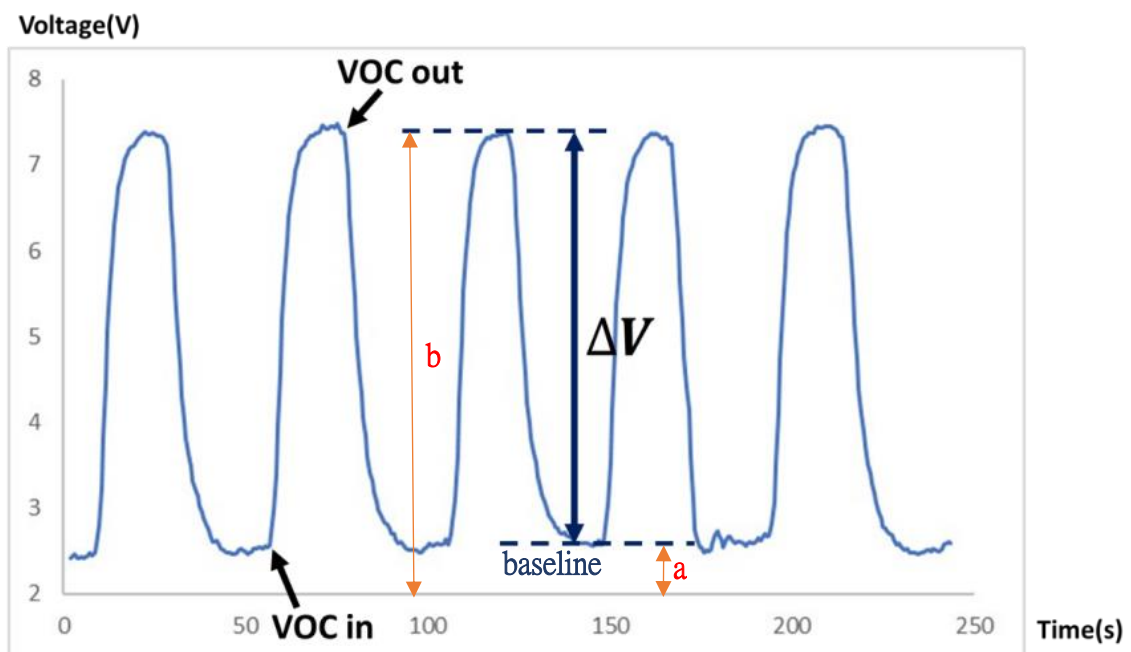


圖 19 方形波示意圖

## 伍、研究結果

### 一、FITCC8 混合 Ag@Cn 前後螢光強度之變化

#### (一) FITCC8 (無 Ag@Cn) 通飽和正辛烷 (octane)

在持續通入有機氣體 octane 與乾淨空氣共 275 秒內，感測器並沒有感測到任何螢光刺激，因此呈現平穩的 baseline，如圖 20 藍線所示。

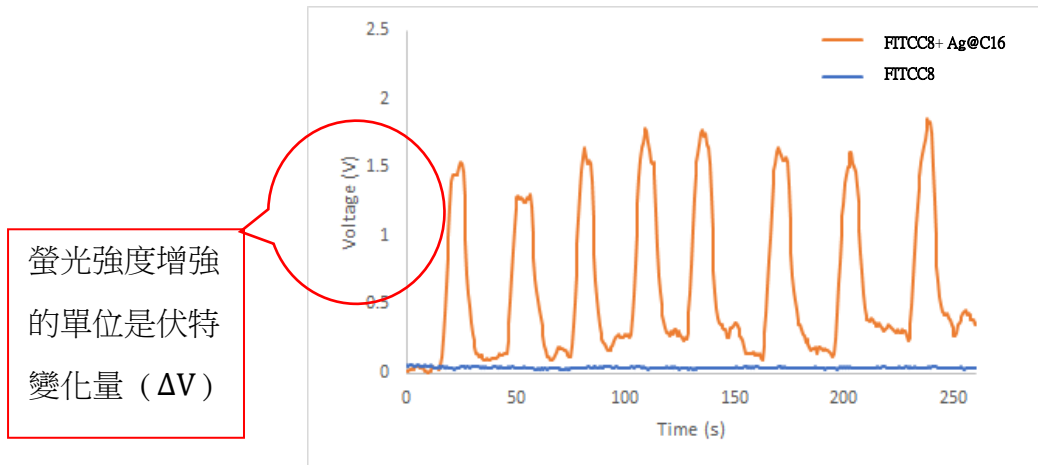


圖 20 FITCC8 (無 Ag@Cn) 與 Ag@C16+FITCC8 通 4000 ppm octane 比較圖

#### (二) Ag@C16+FITCC8 通 octane

在原本的 FITCC8 (無 Ag@Cn) 加入  $5 \mu\text{L}$  的 Ag@C16 之 DCM 溶液，綠光感測器所感測的螢光訊號在電磁閥反覆切換有機混合氣體與乾淨空氣的狀況下，和原本的 FITCC8 (無 Ag@Cn) 所感測之結果有著明顯的差異，如圖 20 之橘線。我們使用五種濃度的 octane 進行感測，並製作成檢量線，如圖 21。而我們改變濃度的方式就是利用我們氣體生成系統中的質量流量控制器調整有機飽和氣體與乾淨空氣的比例。我們把利用不同底板材料感測 4000 ppm octane 之響應方形波進行疊圖比較，疊圖結果如圖 20。

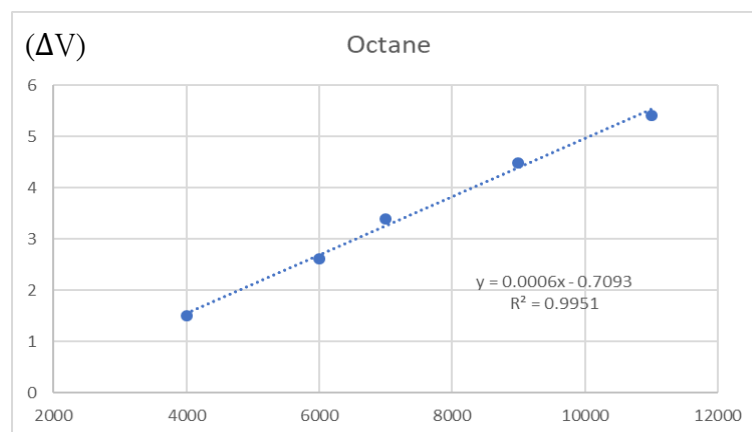


圖 21 自組螢光感測裝置對 4000、6000、7000、9000、11000 ppm octane 所做出之檢量線

### (三) FITCC8 (無 Ag@Cn) 通正丁醇 (butanol)

利用 FITCC8 (無 Ag@Cn) 進行感測，如圖 22 之藍線，butanol 的通入可使綠光感測器所感測的螢光訊號產生一定程度的改變。

### (四) Ag@C16+FITCC8 通 butanol

在原本的 FITCC8 (無 Ag@Cn) 加入  $5\ \mu\text{L}$  的 Ag@C16<sub>ODCM</sub> 後，綠光感測器所感測的螢光訊號，在電磁閥反覆切換有機混合氣體與乾淨空氣的狀況下，對比原本的 FITCC8 (無 Ag@Cn) 所感測之結果，有著明顯的信號提升，如圖 22 之橘線。以下我們針對五種濃度的 butanol，用自組螢光感測裝置進行感測，並製作成檢量線，如圖 22。而我們改變濃度的方式同樣是利用我們氣體生成系統中的質量流量控制器，來調整有機飽和氣體與乾淨空氣的比例所達成的。

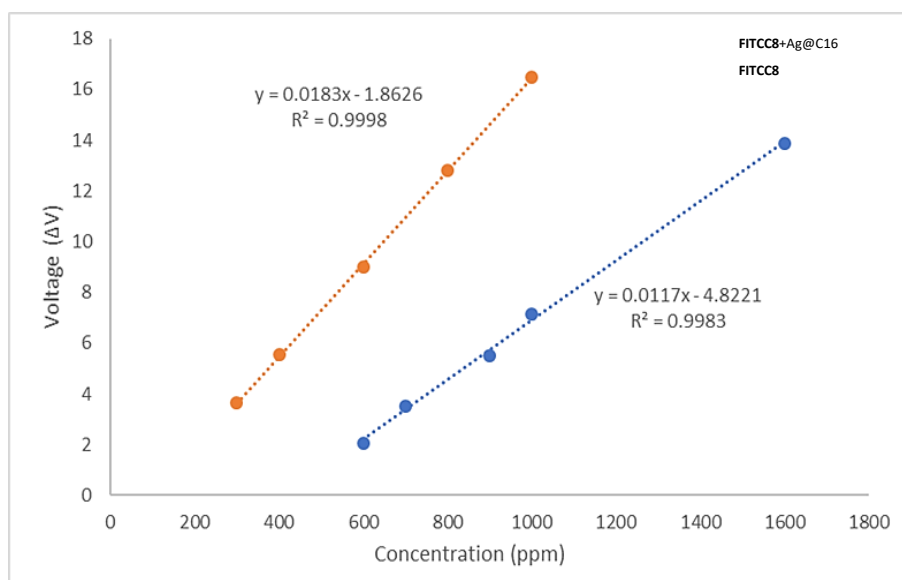


圖 22 FITCC8 (無 Ag@Cn) 通 butanol 的結果 (藍線) 和 Ag@C16+FITCC8 通 butanol 的結果 (橘線) 之檢量線比較

## 二、不同長度碳鏈修飾對螢光強度之影響

### (一) 感測條件

首先我們通入同樣的氣體並操縱其條件如下：

1. 通入氣體為 octane 並控制其濃度在 15000 ppm
2. 固定 Ag@Cn 濃度為原液的 1/50 倍
3. 固定有機氣體的通入時間為 30 秒
4. 固定乾淨空氣的通入時間為 20 秒
5. 固定電路放大倍率為 1000 倍

如此一來我們就能比較不同長度碳鏈修飾對螢光強度之影響。

## (二) 實驗結果

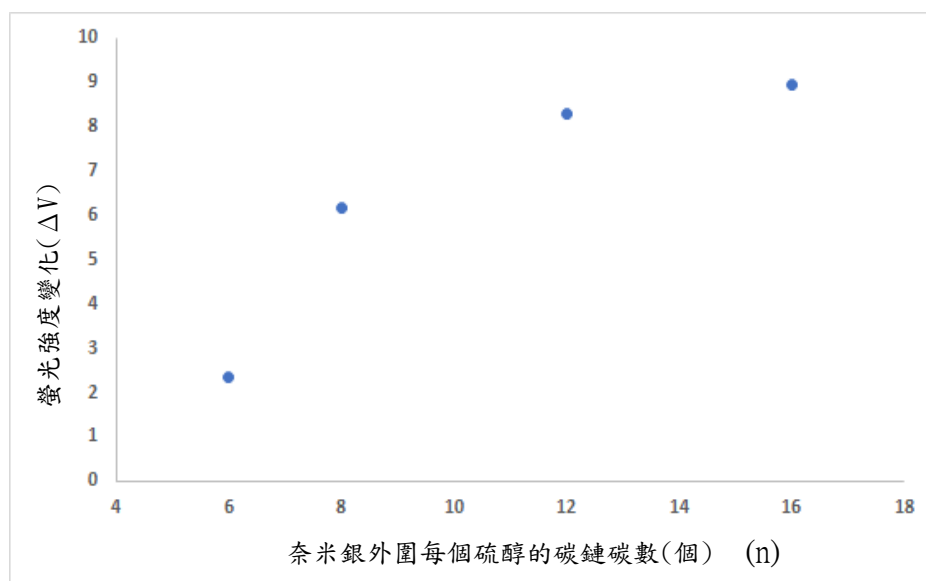


圖 23 不同長度碳鏈修飾對螢光強度之影響

由圖 23 可知，利用  $\text{Ag@C16}$  合成的  $\text{Ag@C16+FITCC8}$  之訊號響應最佳，而隨著碳鏈長度 (n) 的減少，訊號響應漸減。透過此一比較，我們確定了  $\text{Ag@C16}$  為進行此實驗之最佳  $\text{Ag@Cn}$  材料。

### 三、不同濃度 $\text{Ag@Cn}$ 對螢光強度之影響

#### (一) 感測條件

進行此測驗當天之氣溫為攝氏  $23^{\circ}\text{C}$ ，因此飽和 octane 的濃度只能為 14513 ppm。固定有機氣體的通入時間為 40 秒、乾淨空氣約 30 秒。此電路在測量當時只放大 100 倍。

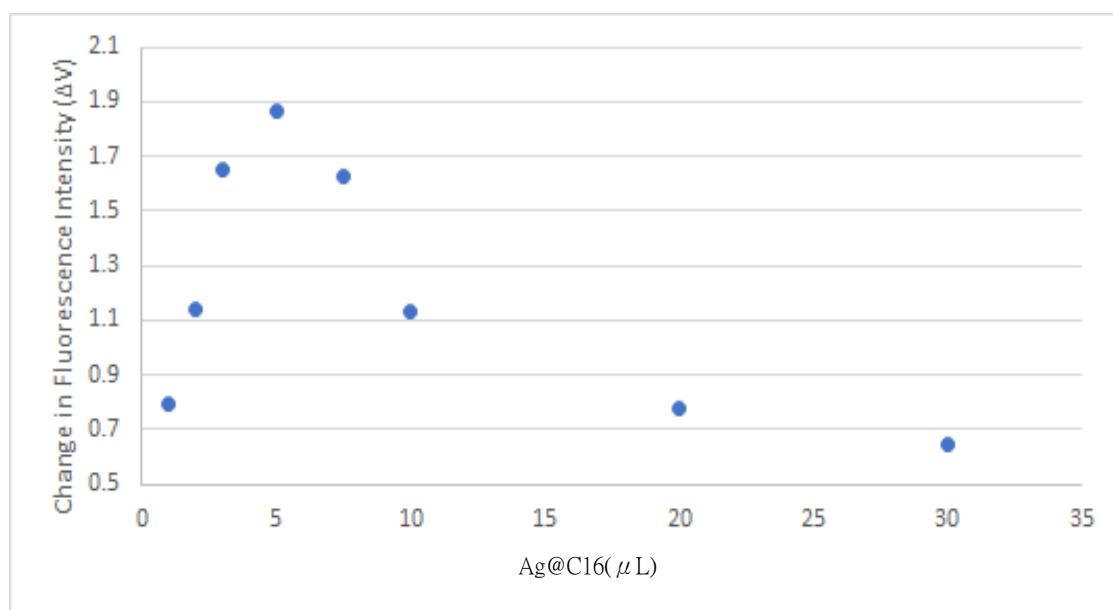


圖 24 不同濃度奈米銀團簇對螢光強度之影響

## (二) 實驗結果

當我們在配製  $\text{Ag@Cn+FITCC8}$  時，會將定量  $\text{Ag@C16}_{(\text{DCM})}$  與  $1\text{mLDCM}$ 、 $1\text{mLFITCC8}$  混和，其中加入  $\text{Ag@C16}_{(\text{DCM})}$  之體積量便是圖 24 的橫軸。我們發現，當加入  $\text{Ag@C16}$  的體積是  $5\mu\text{L}$  時，其訊號響應性最佳，因此認定其為感測器感測氣體時之最佳濃度。因此我們也將此濃度應用於接下來的檢量線製作。

## 四、光譜儀感測效果

### (一) 實驗結果

圖 25-1 是利用光譜儀測量螢光訊號的增強，通入的是訊號響應極強之 butanol，經由右邊的放大圖可知，未通入有機氣體的訊號強度（藍線），與通入有機氣體的訊號強度（橘線），幾乎完全重合。圖 25-2 則是通入了飽和的 butanol，也無法輕易地判斷其變化量（ $\Delta V$ ）、強度。

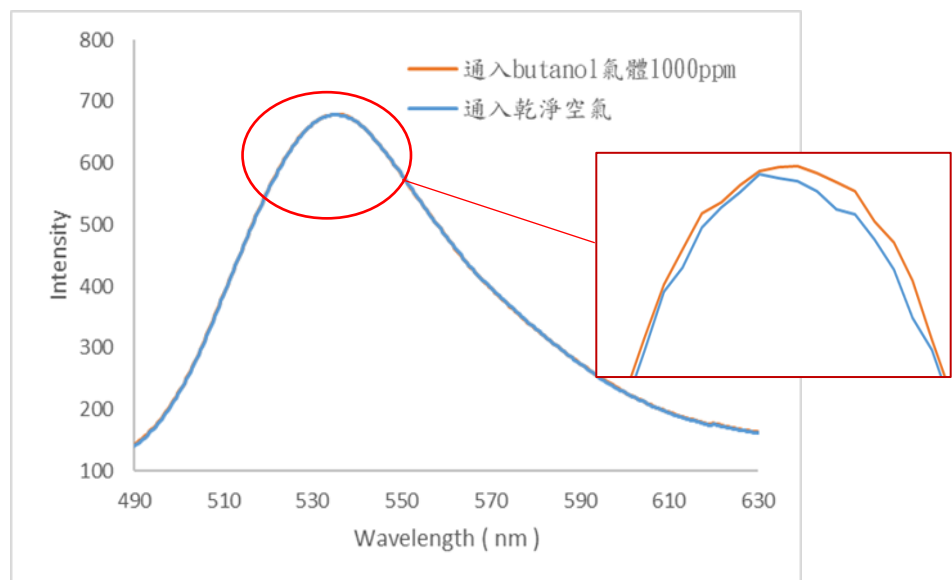


圖 25-1 通入 1000ppm butanol 的光譜儀感測

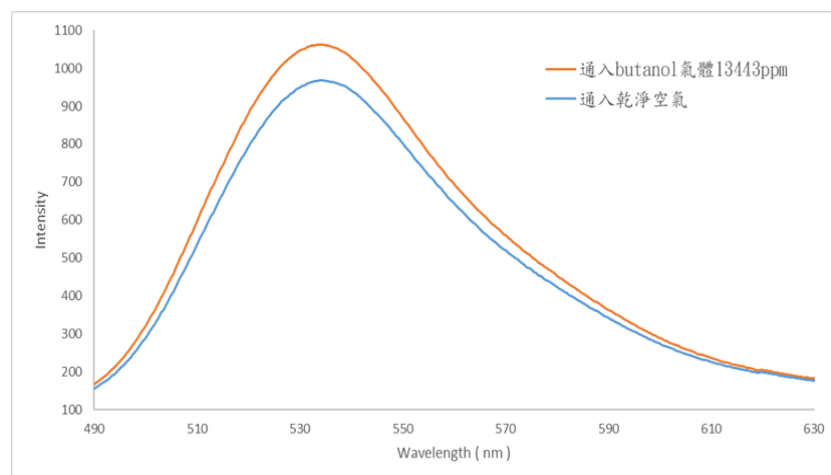


圖 25-2 通入 13443ppm 飽和 butanol 的光譜儀感測

## 五、氣體感測 ( 檢量線 )

### (一) 各氣體之飽和蒸氣壓

表 1 各氣體之飽和蒸氣壓

氣體名稱	飽和蒸氣壓
1.正丁醇, butanol ( 293.15K )	9311ppm
2.2-庚酮, 2-heptanone ( 296.15K )	2526ppm
3.氯苯, chlorobenzene ( 295.15K )	13091ppm
4.間二甲苯 m-xylene ( 295.15K )	3947ppm
5.乙酸丁酯, butyl acetate ( 292.15K )	10316ppm
6.苯甲醚, anisole ( 293.15K )	6014ppm
7.異丙醇, isopropanol ( 304.15K )	88837ppm
8.甲苯, toluene ( 291.15K )	31185ppm
9.正辛烷, octane ( 294.15K )	15901ppm

### (二) 實驗結果

我們用自組氣體感測裝置感測下列九種氣體，檢量線如圖 26，結構式如圖 27。

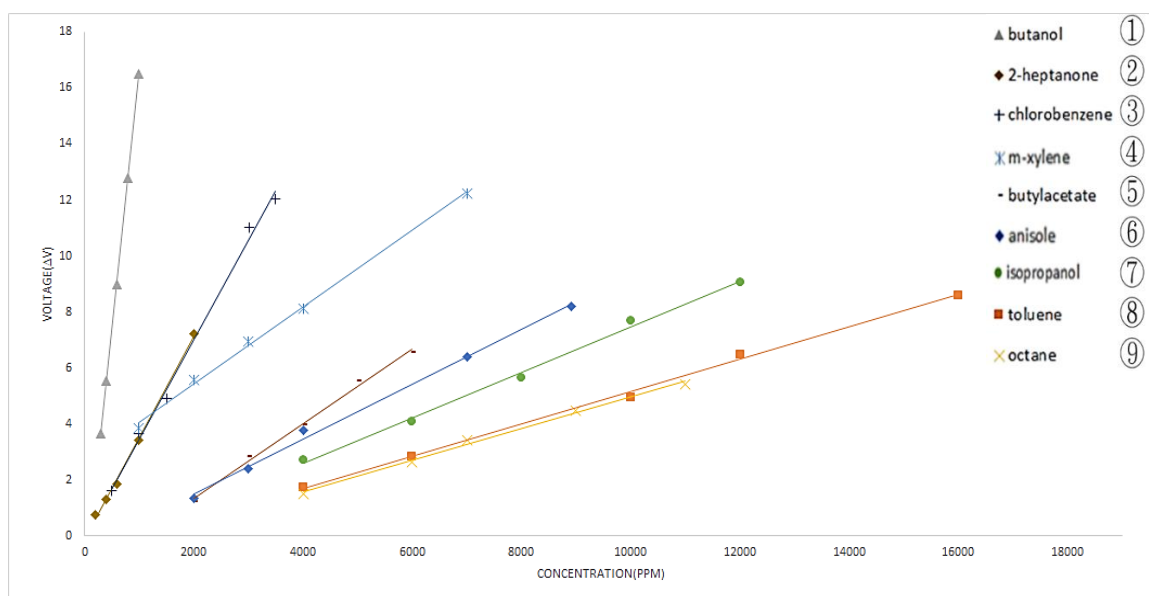


圖 26 九種氣體之檢量線

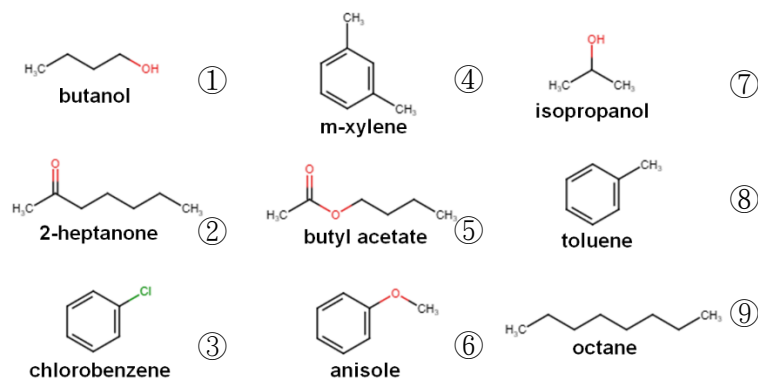


圖 27 九種氣體分子之結構式

## 六、開發標準化氣體感測器

為了將感測器的大小固定，已達成標準化的目的，我們利用線上軟體 Tinkercad 繪製 3D 模型，並使用 3D 印表機印出，並結合電路、雷射激發頭等設備組成微小化的氣體感測裝置。我們嘗試了兩種版型，原先設計的第一代如圖 28-1、圖 28-2 所示，最後決定使用第二代，如圖 29-1，並組裝成如圖 29-2 之可攜式裝置。

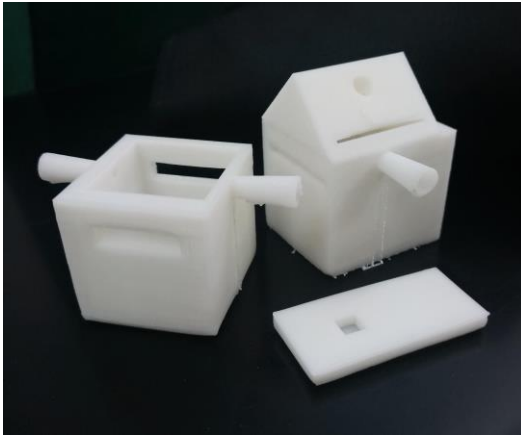


圖 28-1 第一代氣體感測器

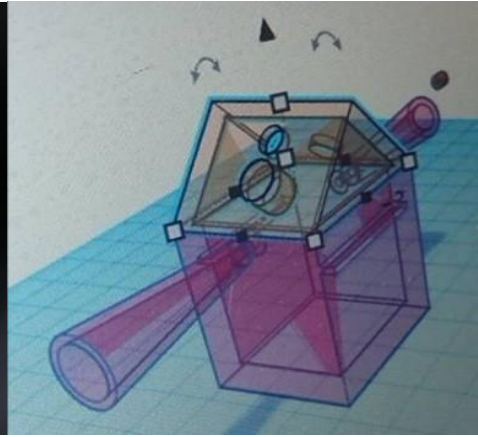


圖 28-2 第一代氣體感測器 3D 繪圖

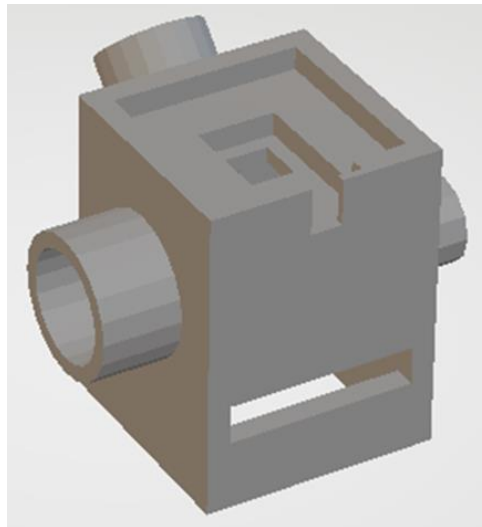


圖 29-1 第二代氣體感測器 3D 繪圖



圖 29-2 可攜式裝置及感測方式示意圖

## 陸、討論

### 一、氣體影響 Ag@Cn+FITCC8 增強螢光強度的機構推測

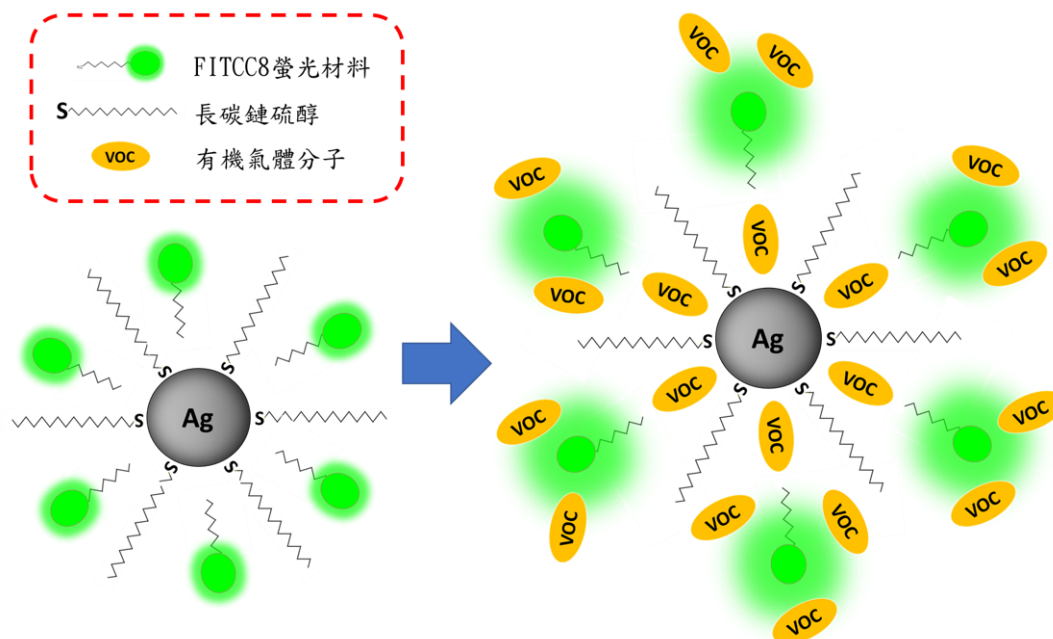


圖 30 通入 VOC 產生 MEF 效應之機制

#### (一) 針對 FITCC8 混合 Ag@Cn 前後螢光強度變化之討論

##### 1. 感測 octane 時，加入 Ag@Cn 後的響應結果差異

octane 屬於非極性分子，對 FITCC8 (無 Ag@Cn) 的吸引力極弱，無法產生螢光光強的改變，由圖 20 可知，在持續通入有機氣體 octane 與乾淨空氣共 275 秒內，感測器並沒有感測到任何螢光刺激，因此呈現平穩的 baseline，如圖 20 藍線所示。在加入了 Ag@Cn 之後，則有了一定的反應。推測 octane 會介入 FITCC8 與 Ag@Cn 之間，使兩者間距改變，因此 FITCC8 與 Ag@Cn 在適當的間距下產生了 MEF 效應，繼而導致螢光訊號增強，機構如圖 30。

##### 2. 感測 butanol 時，加入 Ag@Cn 後的響應結果差異

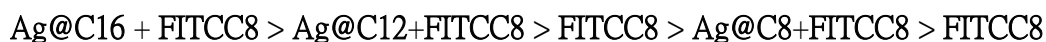
butanol 屬於極性分子，對 FITCC8 (無 Ag@Cn) 吸引力較大，會產生螢光光強的改變。在持續通入有機氣體與乾淨空氣共 275 秒內，感測器感受到了一定的訊號，我們將其數據製作成檢量線，如圖 22 藍線所示。我們在同一張圖內將藍線和加了 Ag@Cn 進行感測之檢量線 (橘線) 做比較，發現加了 Ag@Cn 之後，訊號有了顯著的響應增強。推測 butanol 除了會流入 FITCC8 與 Ag@Cn 間，使兩者間距改變之外，還能透過本身之吸引力吸引 FITCC8，因此 FITCC8 與 Ag@Cn 在適當的間距下產生了 MEF 效應，繼而導致螢光訊號較未加入 Ag@Cn 的訊號有顯著的響應增強。



## 二、針對不同長度 (n) 碳鏈修飾對螢光強度之影響之討論

### (一) 不同長度 (n) 碳鏈修飾所造成的反應強度差異

在同樣的條件下 ( 通入氣體為 octane 並控制其濃度在 15000ppm, **Ag@Cn** 濃度為原液的 1/50 倍, 固定有機氣體的通入時間為 30 秒, 固定乾淨空氣的通入時間為 20 秒, 電路放大倍率為 1000 倍 ), 如圖 23 所示, 我們測的訊號大小為:



因此我們推論, 當加入的 **Ag@Cn** 碳鏈長度 (n) 越長, 金屬增強螢光效應 (MEF) 的效果就會越好。可能的原因是碳鏈越長, **Ag@Cn** 和 **FITCC8** 之距離就越接近所謂的最佳距離, 進而產生更強的金屬增強螢光效應, 也因此我們選用的最佳碳數, 恰是碳數最多的 **Ag@C16+FITCC8**。

## 三、針對不同濃度 **Ag@Cn** 對螢光強度之影響之討論

### (一) 最佳濃度的原理

我們發現, 當 **Ag@C16** 的體積加入  $5\mu\text{L}$  時, 其反應性最佳, 如圖 24, 因此我們認定其為感測器感測氣體時之最佳濃度。推測太多的 **Ag@Cn** 會造成 **Ag@Cn** 和 **FITCC8** 的平均距離變短, 產生電子轉移效應, 致使螢光淬滅, 因此不能加入太多 **Ag@Cn**。另外, FRET 作用也會造成螢光淬滅, 這也是為什麼不能加入太多 **Ag@Cn** 的原因。而若加入太少 **Ag@Cn** 則會因為 **Ag@Cn** 和 **FITCC8** 的吸附量不夠, 所以無法使 MEF 效應作用到全部的 **FITCC8**, 因此也不能加過少。

## 四、針對光譜儀感測效果之討論

### (一) 光譜儀的缺點

由圖 25-1 可以發現, 我們通入的是反應極為強之 butanol, 濃度則是 1000ppm。但即使將光譜儀感測之結果放大, 我們依然可以看到, 未通入有機氣體的訊號強度 ( 藍線 ) 和通入有機氣體的訊號強度 ( 橘線 ) 幾乎完全重合, 如圖 25-1。這是我們所不樂見的, 因為 butanol 訊號若是如此難分辨, 其他有機氣體的偵測肯定更加艱難及不準確。我們決定用飽和 butanol 再進行一次實驗, 但反應仍舊很差, 如圖 25-2。因此, 我們決定使用訊號容易處理且反應良好之 450nm 藍光雷射激發式自組螢光感測裝置。

## 五、針對氣體感測(檢量線)之討論

### (一) 靈敏度順序

根據檢量線 (圖 26) 的斜率大小得知我們選用的九種氣體響應之靈敏度順序如下:

butanol > 2-heptanone  $\approx$  chlorobenzene > m-xylene > butyl acetate > anisole > isopropanol > toluene  $\approx$  octane

### (二) 以極性、氫鍵、碳鏈長度、 $\pi$ - $\pi$ interaction 推測並討論響應大小關係

#### 1. 偶極矩

除了 FITCC8 與 Ag@Cn 之間的有機氣體分子外, FITCC8 外側也有為數龐大的氣體分子影響著 FITCC8 與 Ag@Cn 之間的距離, 這些具極性的氣體分子具偶極矩, 在會拉扯 FITCC8 的電子雲, 使 FITCC8 和 Ag@Cn 之間的問題拉大, 造成螢光增強。

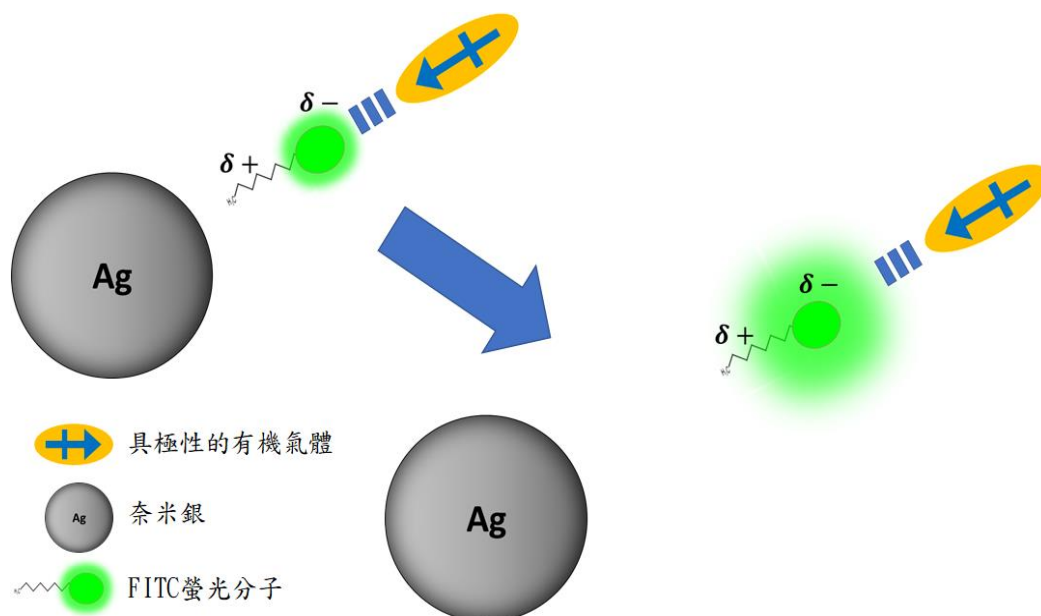


圖 31 偶極吸引 FITCC8 產生 MEF 效應

我們從文獻中找到了下列物質的偶極矩。大小順序如下:

butyl acetate ( 1.86 D ) > butanol ( 1.75 D ) > isopropanol ( 1.71 D ) > 2-heptanone ( 1.69 D ) > chlorobenzene ( 1.55 D ) > anisole ( 1.36 D ) > m-xylene ( 0.35 D ) > toluene ( 0.31 D ) > octane ( 0 D )

可以發現和氣體響應之靈敏度順序極為不符合, 極性最高的 butyl acetate 的反應性居然輸給了 butanol、2-heptanone、chlorobenzene、m-xylene, 由此可見, 極性並非影響訊號的唯一因素。

## 2. 氫鍵

由上述的資料可以發現，具有氫鍵的 butanol 響應性獲得了提升，因此我們可以推論氫鍵是有助於提升訊號強度的。原因有可能是因為 butanol 會與 FITCC8 分子上的醯胺基、羥基、羧基形成氫鍵，進而使 FITCC8 的性質被改變，螢光增強。但同樣擁有氫鍵的 isopropanol，就算極性很高，仍沒有很好的反應性，因此除了氫鍵、極性之外仍有其他因素會影響響應之訊號大小。

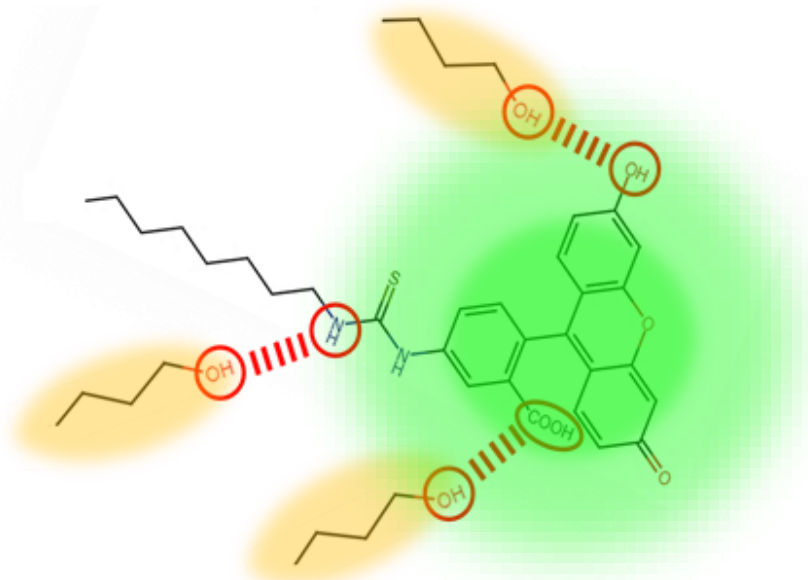


圖 32 氫鍵作用示意圖

## 3. 有機氣體碳鏈長度

我們所測的非芳香族有機氣體主碳鏈長度如括號內數字所示，排列如下：

octane ( 8 ) > 2-heptanone ( 7 ) ~ = butyl acetate ( 6 ) > butanol ( 4 ) > isopropanol ( 3 )

芳香族有機氣體苯環上的取代基數目如下：

m-xylene ( 2 ) > chlorobenzene ( 1 ) = anisole ( 1 ) = toluene ( 1 )

我們可以假設碳鏈長度越長，則分子體積就越大，則能使 FITCC8 及 Ag@Cn 分開的距離就越大，就越接近最佳距離，也就有更強的響應性。

雖然 2-heptanone 和 butyl acetate 的主碳鏈長度相近，但 butyl acetate 的酯基的氧原子半徑較小，且孤對電子的壓迫會使碳鏈往回折返的程度更大，所以體積就稍微比 2-heptanone 還要來得小，因此 2-heptanone 響應性會大於 butyl acetate 也就獲得了合理解釋。因為我們選用的芳香性有機氣體苯環上的取代基大小都相近，所以我們改以取代基的數目來判斷該分子能使 FITCC8 及 Ag@Cn 分開多大的距離。可以發現有兩個取代基的 m-xylene 在四個分子中，響應性是較佳的，優於只有一個取代基且極性偏低之 toluene、anisole。

#### 4. $\pi - \pi$ interaction

我們可以發現擁有苯環的化合物如 m-xylene、chlorobenzene 都有異常高的響應性，比長碳鏈且高極性之 butyl acetate 還要來得高。原因可能是因為擁有苯環的化合物可能會利用苯環上的  $\pi$  電子和擁有共軛系統的 FITCC8 產生  $\pi - \pi$  interaction，進而改變 FITCC8 性質，使螢光增強，如圖 33。

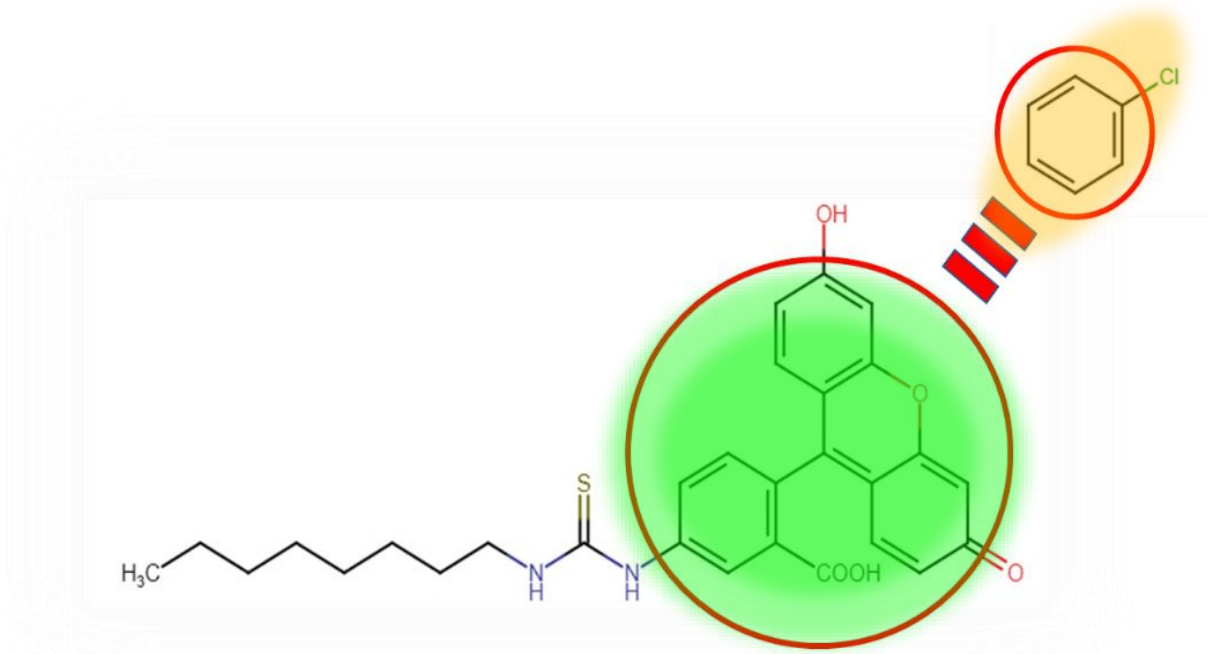


圖 33  $\pi - \pi$  interaction 示意圖

### 柒、結論

- 一、本實驗製作的 450 nm 藍光雷射激發式自組螢光感測裝置可以感測 100-16000 ppm 的有機物揮發氣體，而不同氣體會有不同的偵測範圍。若氣體濃度太高或太低皆不易感測。處理數據之後發現，氣體感測之檢量線斜率、訊號強度即可分辨該氣體為九種氣體中的何種氣體。
- 二、本實驗的自組螢光感測裝置方便攜帶且構造簡單，可感測氣體種類多，靈敏度高且具有再現性，相較於難處理數據且攜帶較為困難的光譜儀為一改良成功的感測裝置。不過本裝置無法分辨混合氣體，因為我們分辨氣體的方式是透過螢光增強來判斷。但我們依然可以推測其主要氣體成分為何。未來可以透過尋找新的螢光複合材料來達到一次偵測兩種以上氣體之目標，也可以考慮多放幾個感測元件，或先分離氣體再感測。亦可以使用具有特殊官能基的分子來附著奈米銀粒子，以合成具有特殊選擇性的 **Ag@Cn**。
- 三、附著 **Ag@Cn** 的碳鏈 (n) 越長則訊號越佳，同時濃度必須在最佳值 (**Ag@Cn** 與螢光溶液體積比為 1:200，即加入 5  $\mu$ L **Ag@Cn**) 才可以是最靈敏的感測結果。

- 四、鏡面紙用以附著我們的  $\text{Ag@Cn+FITCC8}$  並進行感測。相較於金屬底板，鏡面紙底板更容易取得且價格便宜許多，實作之後感測效果甚至比金屬底板還更好，可以應用於 450 nm 藍光雷射激發式自組螢光感測裝置之中。
- 五、未來可以使用現今的 3D 列印技術，印製相同的模型，即可做出低成本的輕便氣體感測器，不失準確性，又能大量製造。
- 六、近年來，用感測氣體來檢測疾病的例子愈來愈多，從鼻竇炎到癌症都是可偵測的對象。由論文<sup>7</sup>可知，在病症的早期感染階段，常常會有有機揮發性氣體的徵兆出現，更指出 SARS-CoV-2 也能用此方式感測，主要的感測對象為 methylpent-2-enal、2,4-octadiene 1-chloroheptane、nonanal，四種有機氣體，正是我們的裝置容易感測的對象。因此，自組裝氣體感測裝置除了可以用來感測環境中的有機氣體，也有潛力成為可攜式的 SARS-CoV-2 快篩裝置。

## 捌、參考文獻資料

- 1.高麗婷(民 108)·表面修飾不同形貌奈米銀團簇應用於表面電漿共振有機氣體感測器之研究·台北:國立臺灣師範大學化學系
- 2.張家瑜(民 108)·表面電漿現象及其應用·台中:東海大學化學系
- 3.張瑋真(民 102)·表面電漿共振原理應用於氣液相化學偵測器之研製·台北:國立臺灣師範大學化學系
- 4.楊仲準(民 99)·量子尺寸效應於奈米超導金屬之研究·桃園:中原大學物理系
- 5.Ailette Aguila and Royce W. Murray(2000), Monolayer-Protected Clusters with Fluorescent Dansyl Ligands, Kenan Laboratories of Chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill, North Carolina 27599-3290
- 6.Chang-Yong Yang, Chi-Lin Li, Chia-Jung Lu (2006), A vapor selectivity study of microsensor arrays employing various functionalized ligand protected gold nanoclusters
7. Giorgia Giovannini, Hossam Haick\*, and Denis Garoli\*, Detecting COVID-19 from Breath: A Game Changer for a Big Challenge. *ACS Sensors*.2021, 6, 4, 1408-1417
8. Dokyoung Kim (2016), Thermally Induced Silane Dehydrocoupling on Silicon Nanostructures -Supplementary\_
9. Hua Deng(2019). Distance-dependent Fluorescence Quenching on a Silver Nanoparticle Surface. Department of Chemistry, Morgan State University, Baltimore, MD, USA\_
10. Ryogo Kubo(1962), J. Phys. So. Japan 17, 975

11. Sarah M. Peak and A. Neal Watkins(2020).Addition of Silica-Coated Ag Nanoparticles to Enhance Luminescence Intensity of Pressure-Sensitive Paints .*ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 9813–9821
12. YoonJeong, Yun-MinKook, KangwonLee, Won-GunKoh(2018).Metal Enhanced Fluorescence (MEF) for Biosensors: General Approaches and A Review of Recent Developments, Seoul National University, Seoul, Republic of Korea

## 【評語】 050213

本研究的主要目標是利用奈米金屬團簇的特殊性質，以及與螢光分子的交互作用，來製作小巧的氣體感測裝置，使用簡單裝置來偵測空氣中的有害成分，兼具巧思及應用性，值得鼓勵嘉許。提供下列幾點建議做完後續研究參考：

1. 偵測氣體的進氣流量，混合氣體是否有選擇性。
2. FITCC8 混合 Ag@Cn 的狀態與氣體混合機制。
3. 自組裝感測裝置是否有再現性?使用次數或螢光強度差異。

## 作品簡報



# 奈米銀螢光增強機構 之氣體感測

高級中等學校組  
化學科

# 壹、前言：研究問題

## 動機：空氣汙染

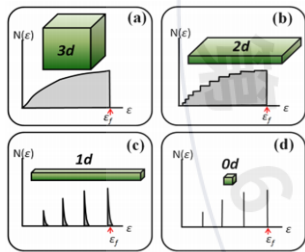
- 希望偵測空氣中的有害物質
- 多數感測儀器太大難攜帶

## 聯想：高中實驗「銀鏡反應」

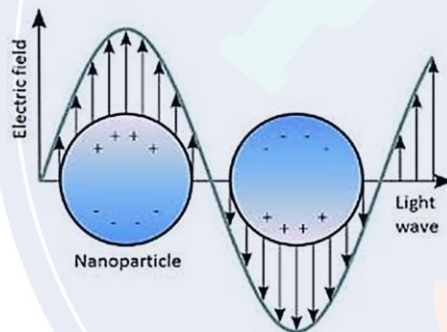
- 發現可利用硝酸銀合成銀金屬
- 聯想到銀金屬於化學感測領域的應用

## 一、奈米金屬

- 在參閱相關論文後，發現以奈米金屬方能應用於氣體感測
- 在小尺度下，奈米金屬具有**吸附氣體**、**LSPR**等特殊性質



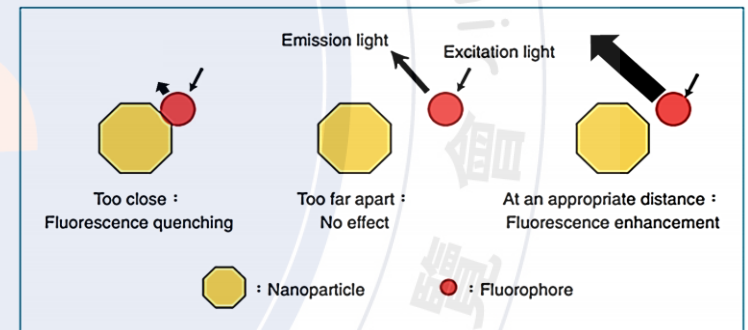
圖一、小尺度效應 ( 楊仲準, 2010 )



圖二、LSPR示意圖 ( Hammond, 2014 )

## 二、金屬螢光增強效應(MEF)

- 參閱相關論文後，發現奈米金屬與螢光分子的距離可改變**螢光增益**效果，可藉此感測氣體



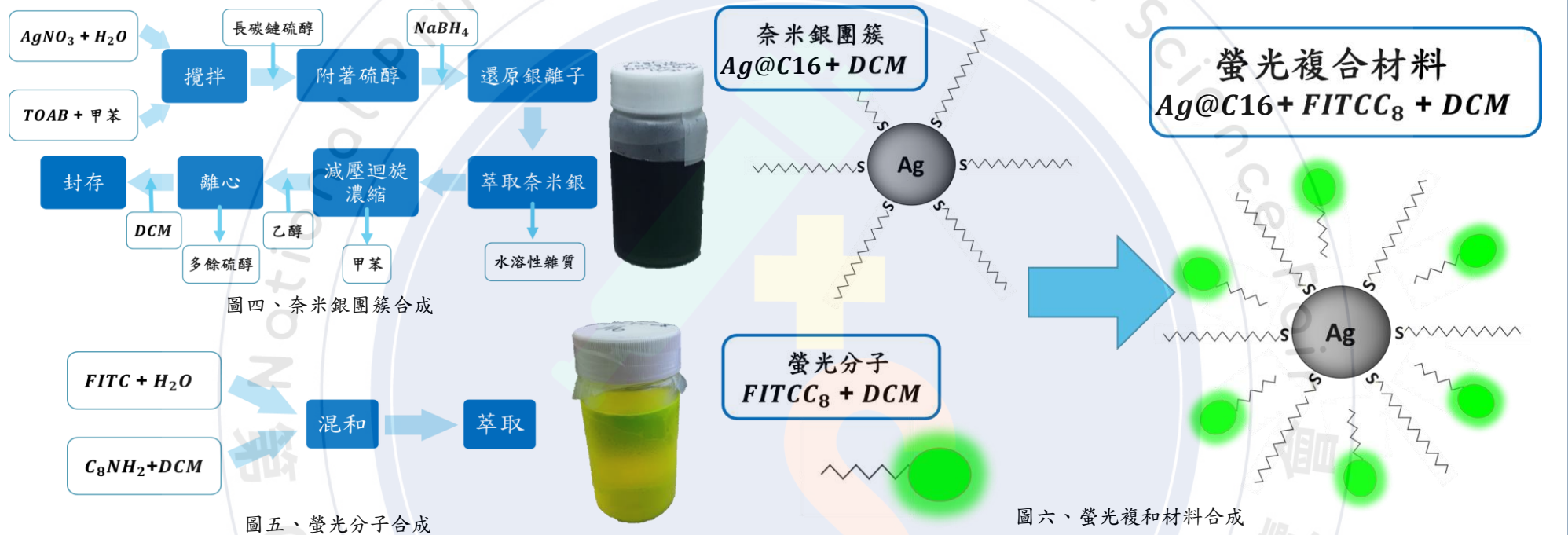
圖三、MEF示意圖

## 研究目的

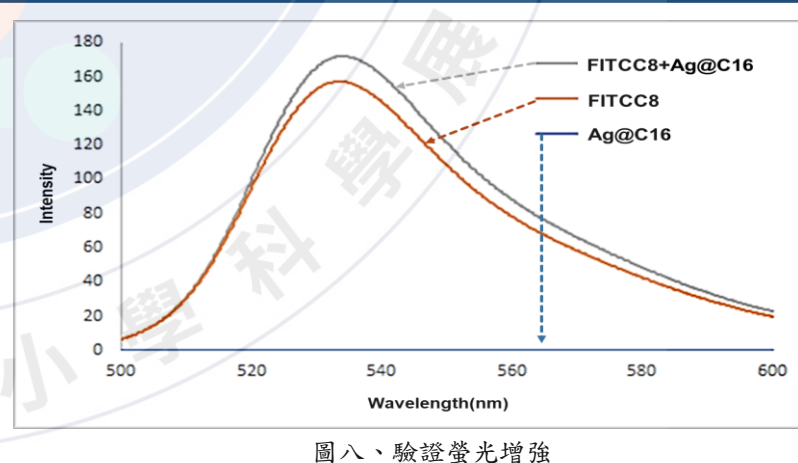
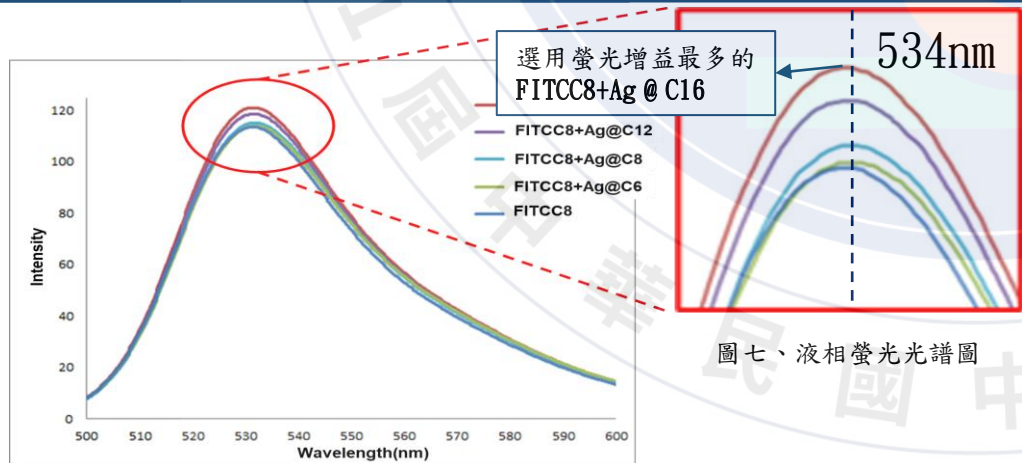
- 合成有機相螢光複合材料
- 微小化自組裝感測裝置與電路之研製
- 應用於氣體感測、分析結果
- 3D 列印製作標準化感測裝置

# 貳、研究方法

## 一、螢光複合材料之合成

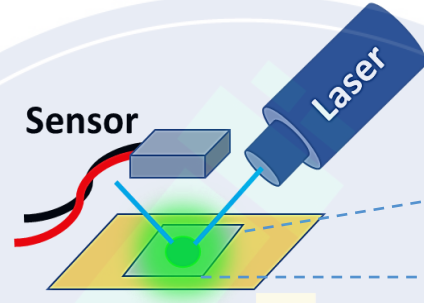
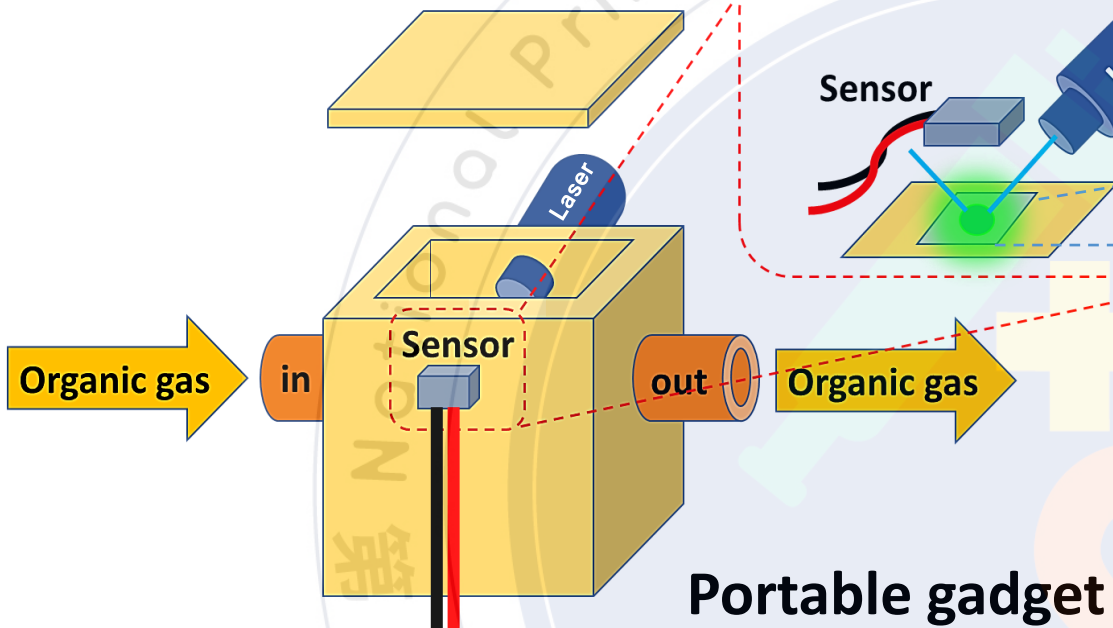


## 二、複合材料螢光分析

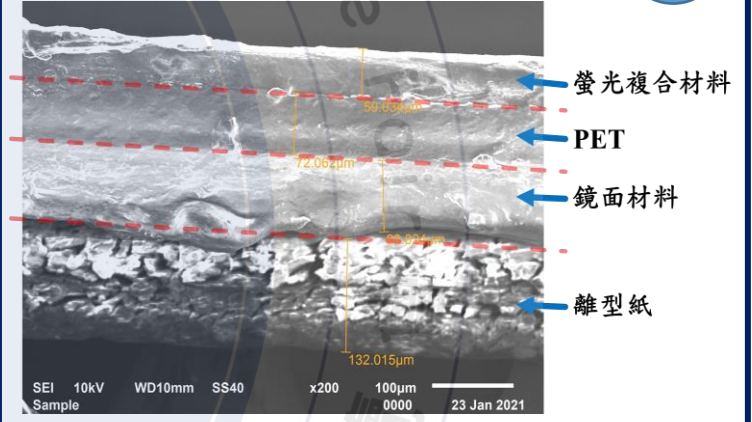
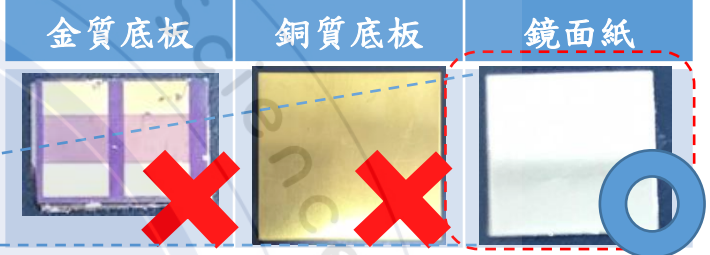


# 貳、研究方法

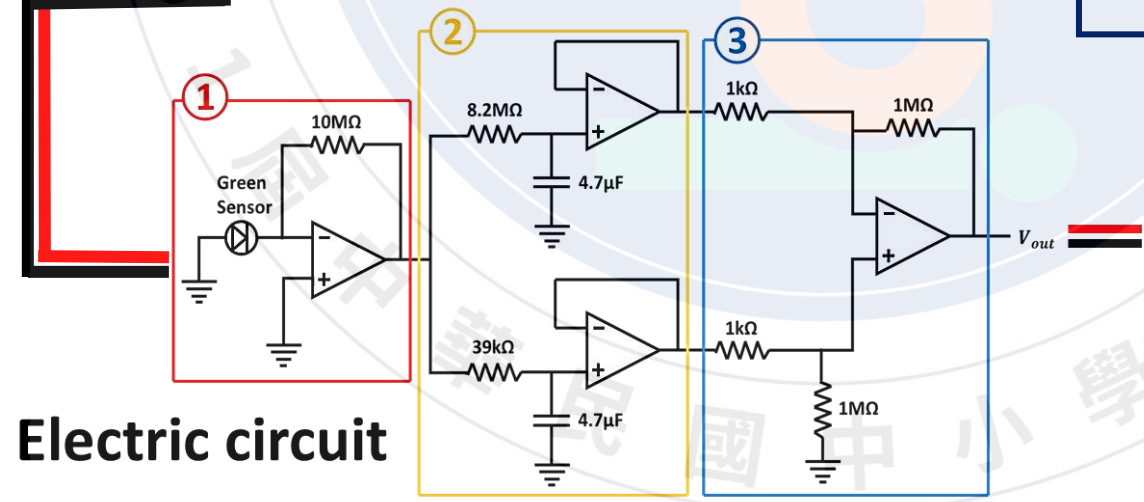
## 三、自組裝氣體感測裝置



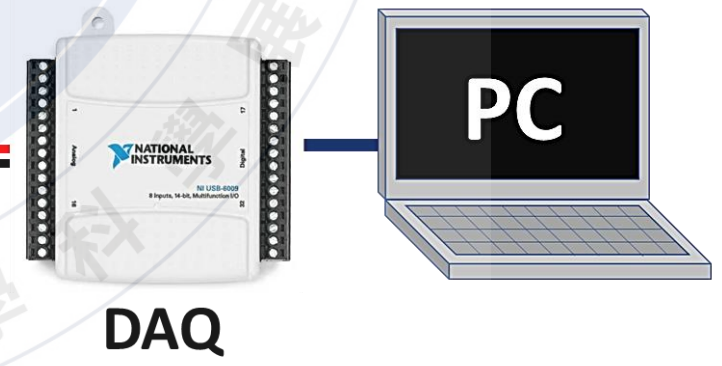
## 四、底板選擇



圖九、底板實體、SEM照片

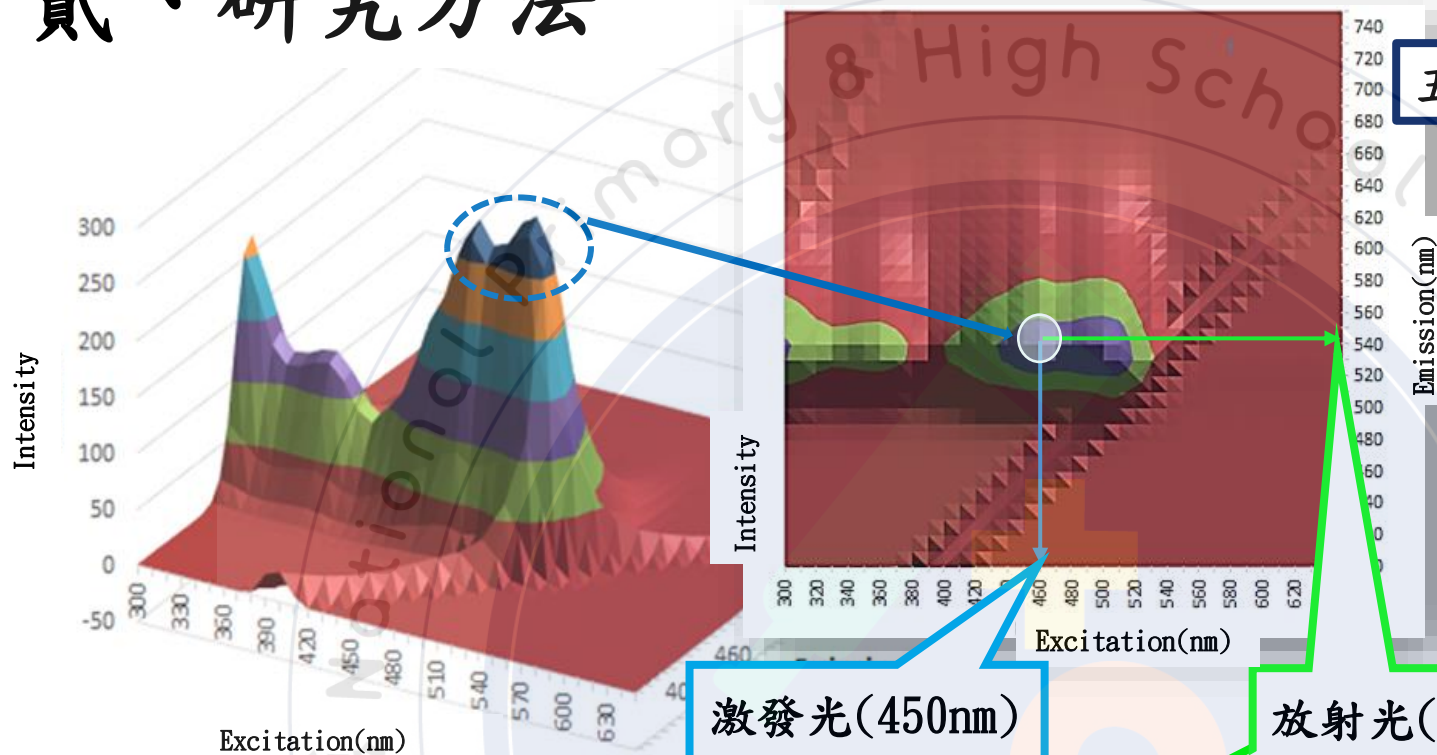


Electric circuit



DAQ

# 貳、研究方法



**五、螢光分子 3Dscan 分析**  
分析螢光分子性質，  
決定採用：  
激發光波長(450nm)、  
放射光波長(534nm)。

**七、感測器選擇**  
由於螢光複合材料的放射光波長(534nm)，因此我們選用S6429-01

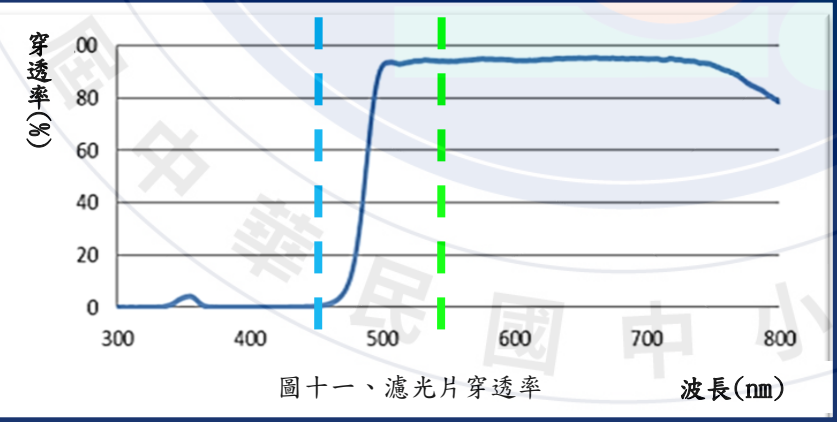
激發光(450nm)

放射光(534nm)

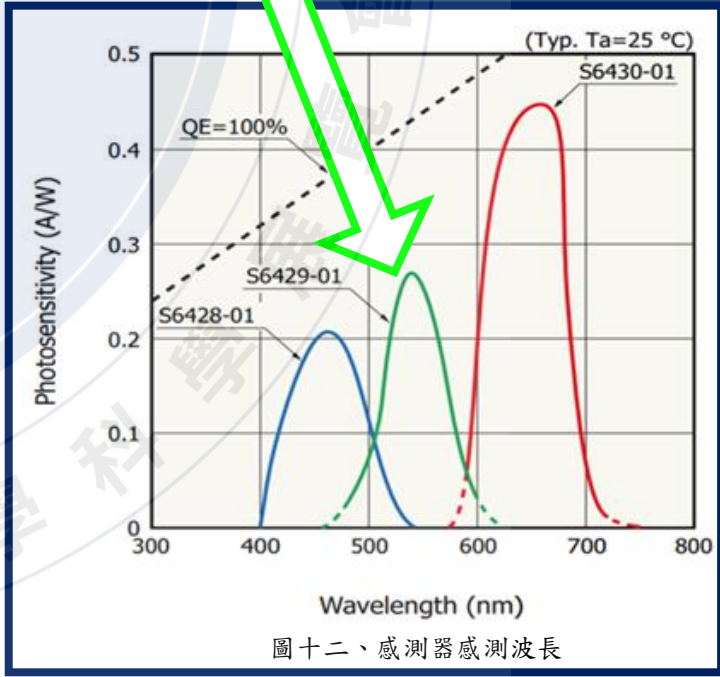
圖十、螢光光譜3D SCAN

## 六、濾光片選擇

因為：  
激發光強度  $\gg$  放射光強度，  
激發光須完全濾除。本濾光片可濾除波長500nm以下的光



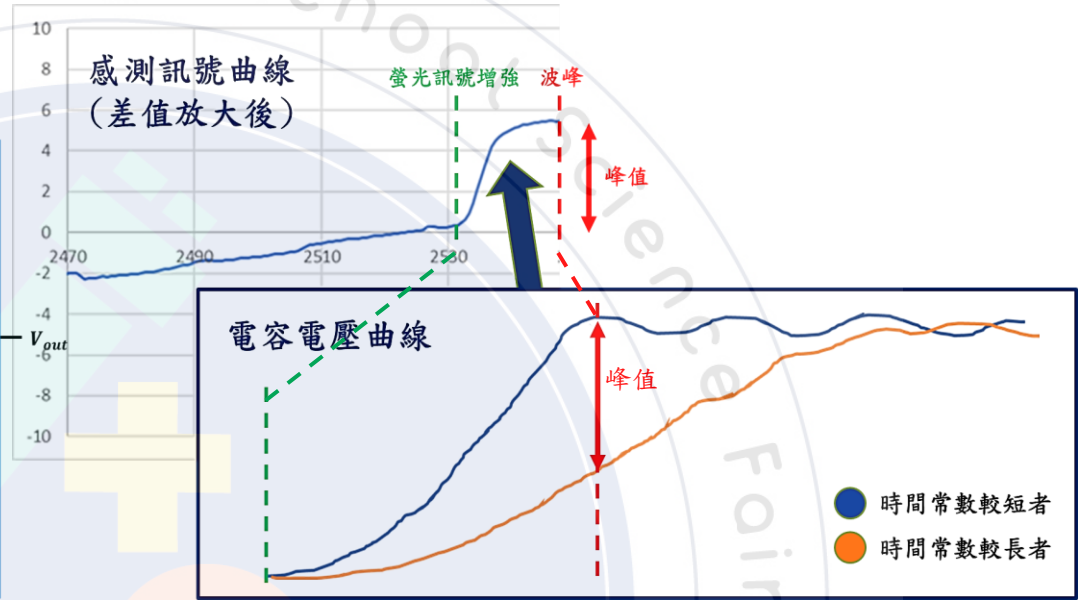
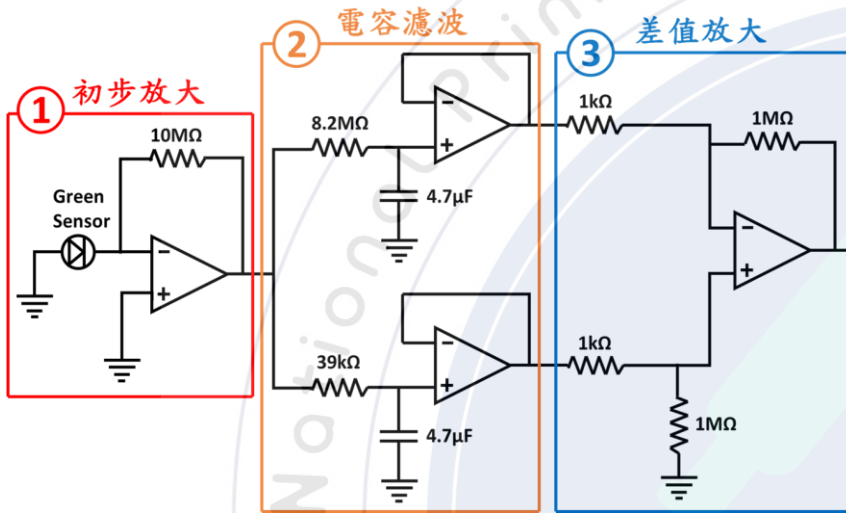
圖十一、濾光片穿透率



圖十二、感測器感測波長

# 貳、研究方法

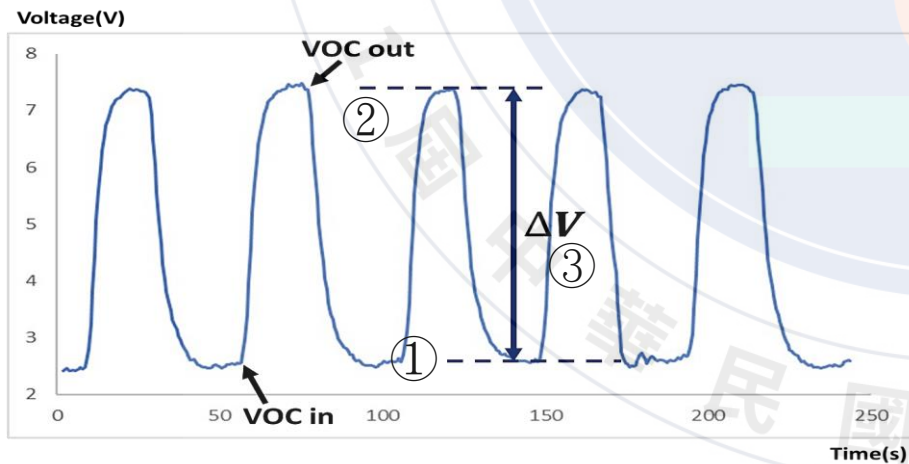
## 八、雙低通濾波電路



圖十三、雙低通濾波電路

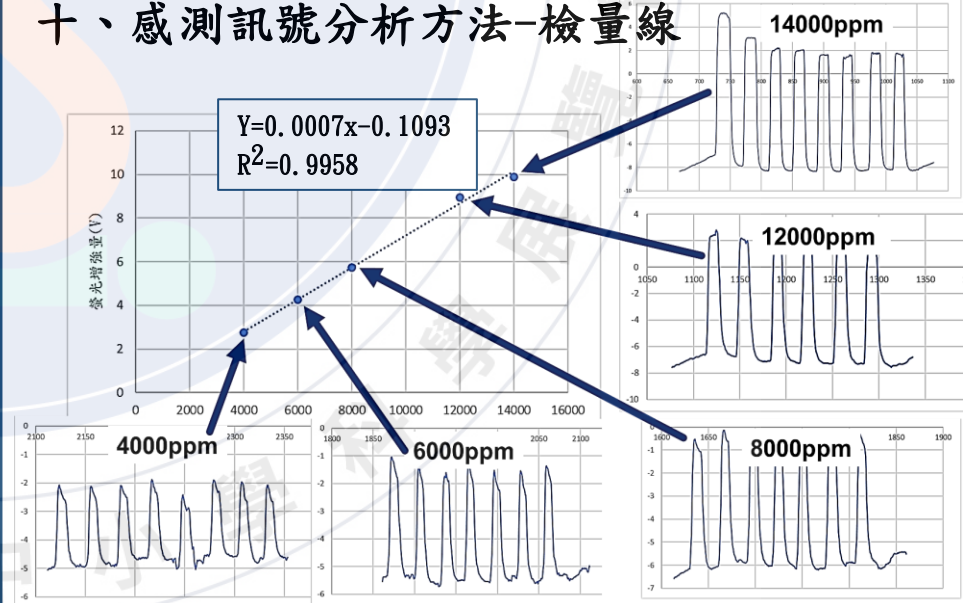
## 九、感測訊號分析方法-方形波

1. 波谷平均
2. 波峰平均
3.  $\Delta V$  (螢光增強量)



圖十四、感測訊號分析

## 十、感測訊號分析方法-檢量線

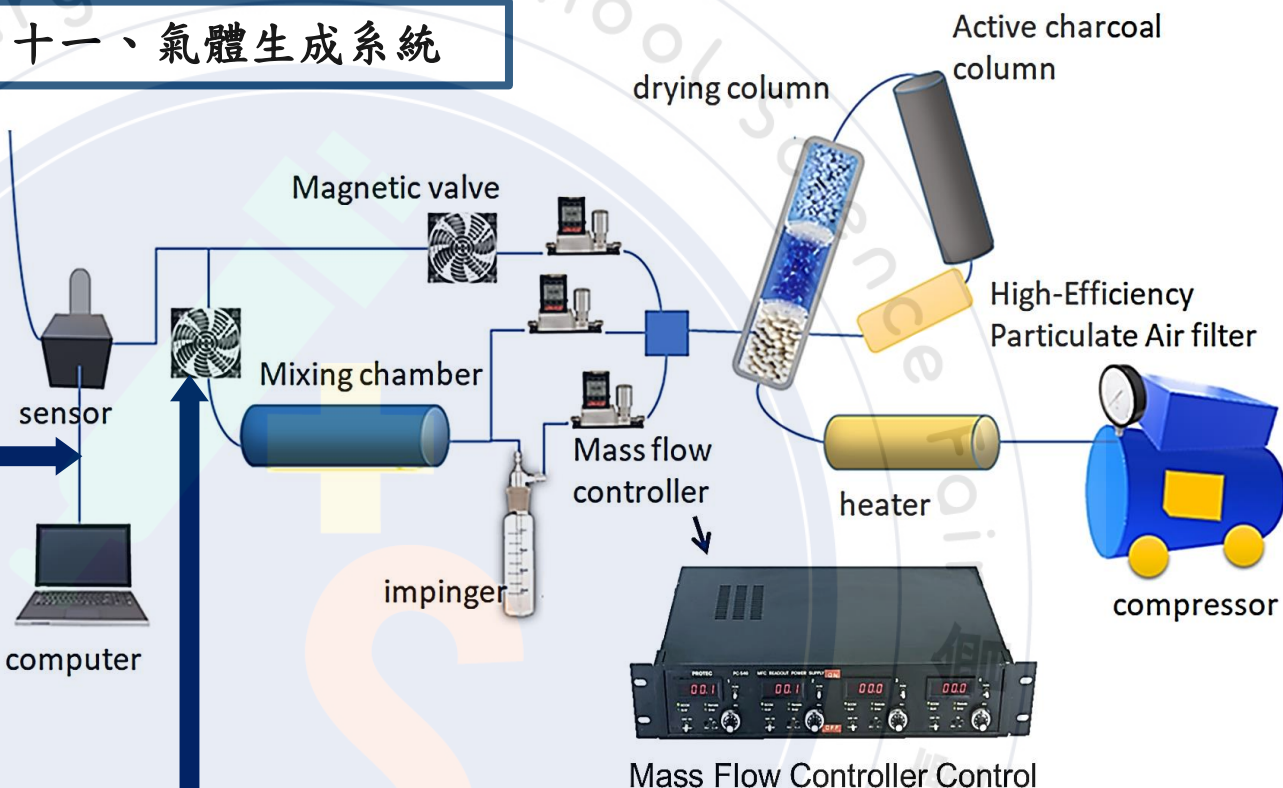


圖十五、檢量線分析

# 貳、研究方法

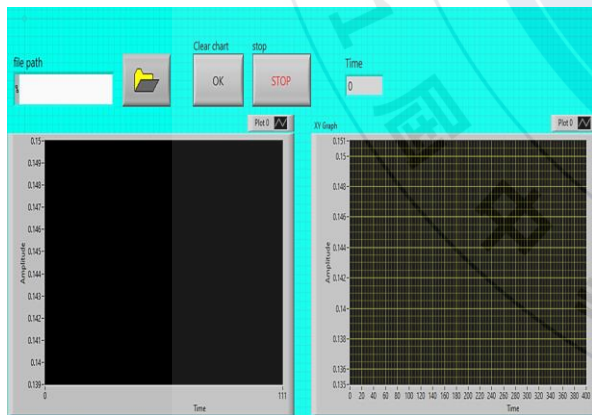
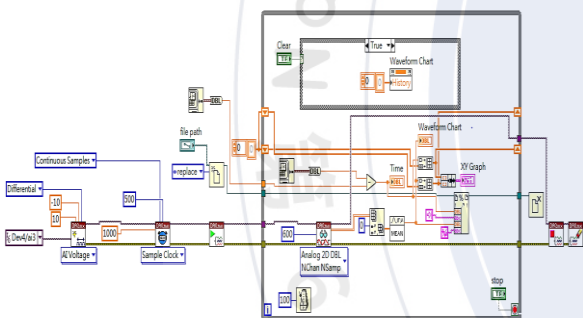
我們利用氣體生成系統生成感測用的氣體，並利用感測訊號接收程式接收螢光訊號。而電磁閥控制程式則可以用來操縱電磁閥的開關，以利製作出漂亮的方形波。

## 十一、氣體生成系統



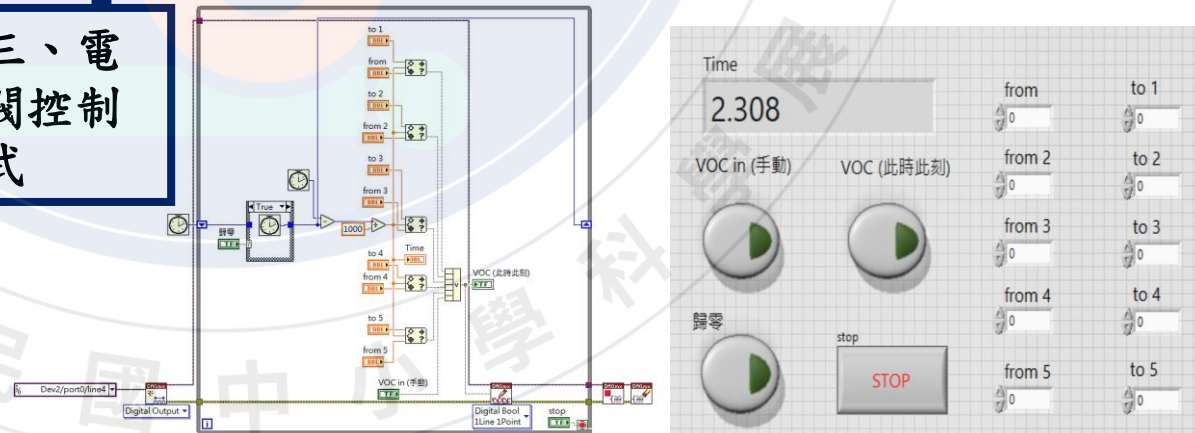
圖十六、氣體生成系統

## 十二、感測訊號接收程式



圖十七、感測訊號接收程式

## 十三、電磁閥控制程式



圖十八、電磁閥控制程式

# 參、研究結果

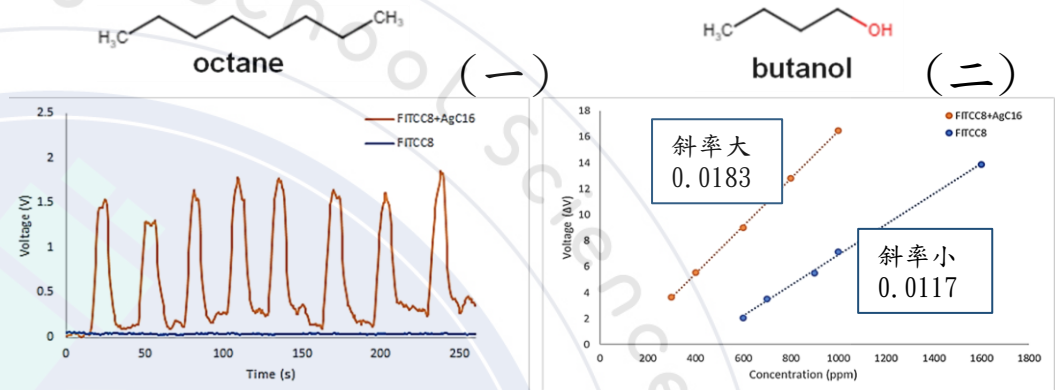
## 一、FITCC8 混合 Ag@Cn 前後螢光強度變化

### (一)、通入非極性氣體 octane

僅FITCC8 (無訊號)  $\xrightarrow[\text{加入 Ag@C16}]{}$  螢光訊號增強 (明顯方形波)

### (二)、通入極性氣體 butanol

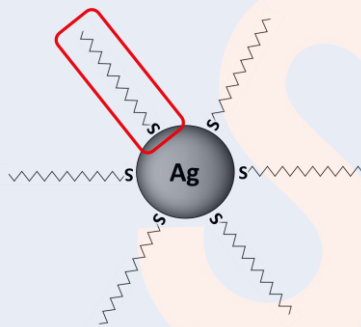
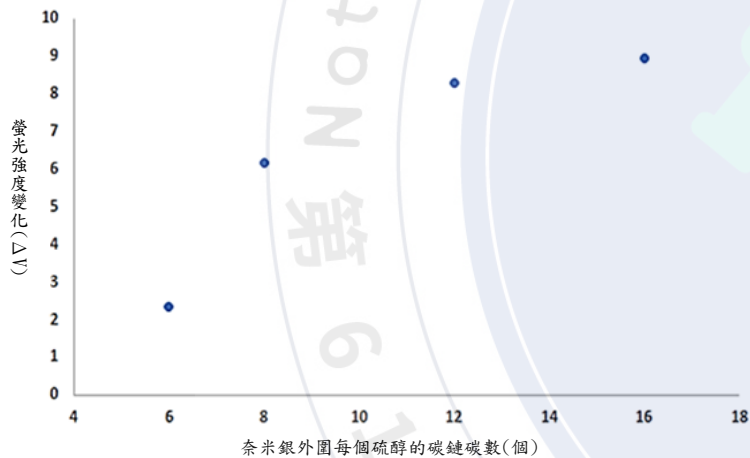
僅FITCC8 (訊號小)  $\xrightarrow[\text{加入 Ag@C16}]{}$  螢光訊號增強 (斜率增大)



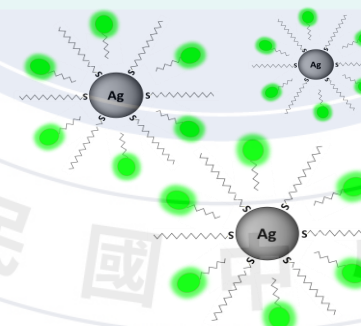
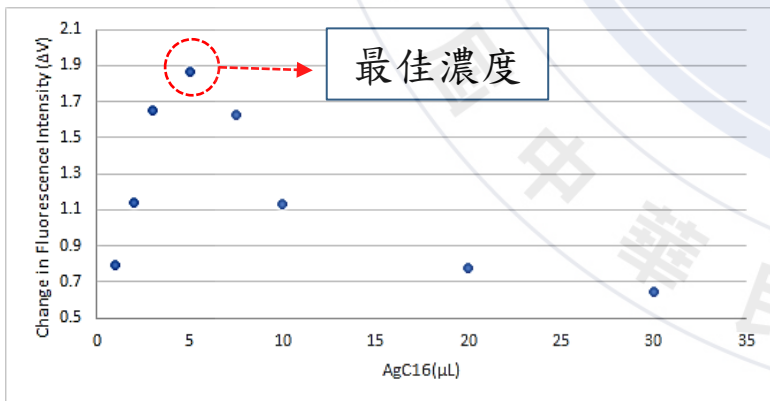
圖十九、螢光增益效果

## 二、優化效果驗證

### (一)、碳鏈長度

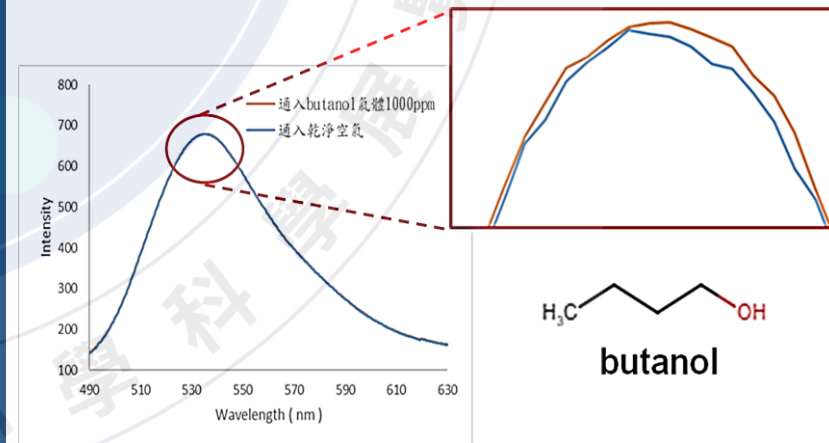


### (二)、奈米銀濃度



## 三、光譜儀感測效果(上圖)

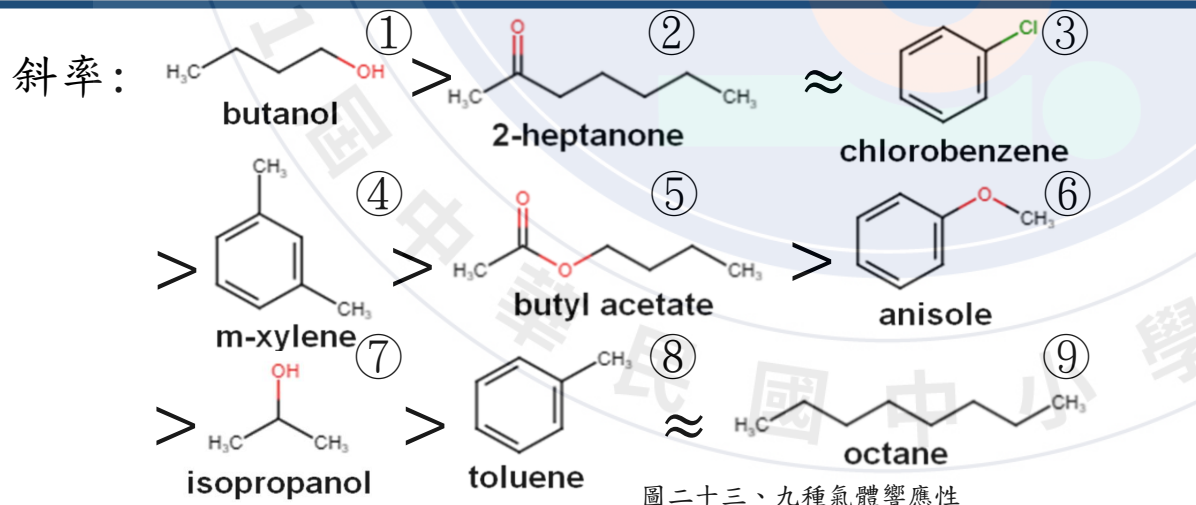
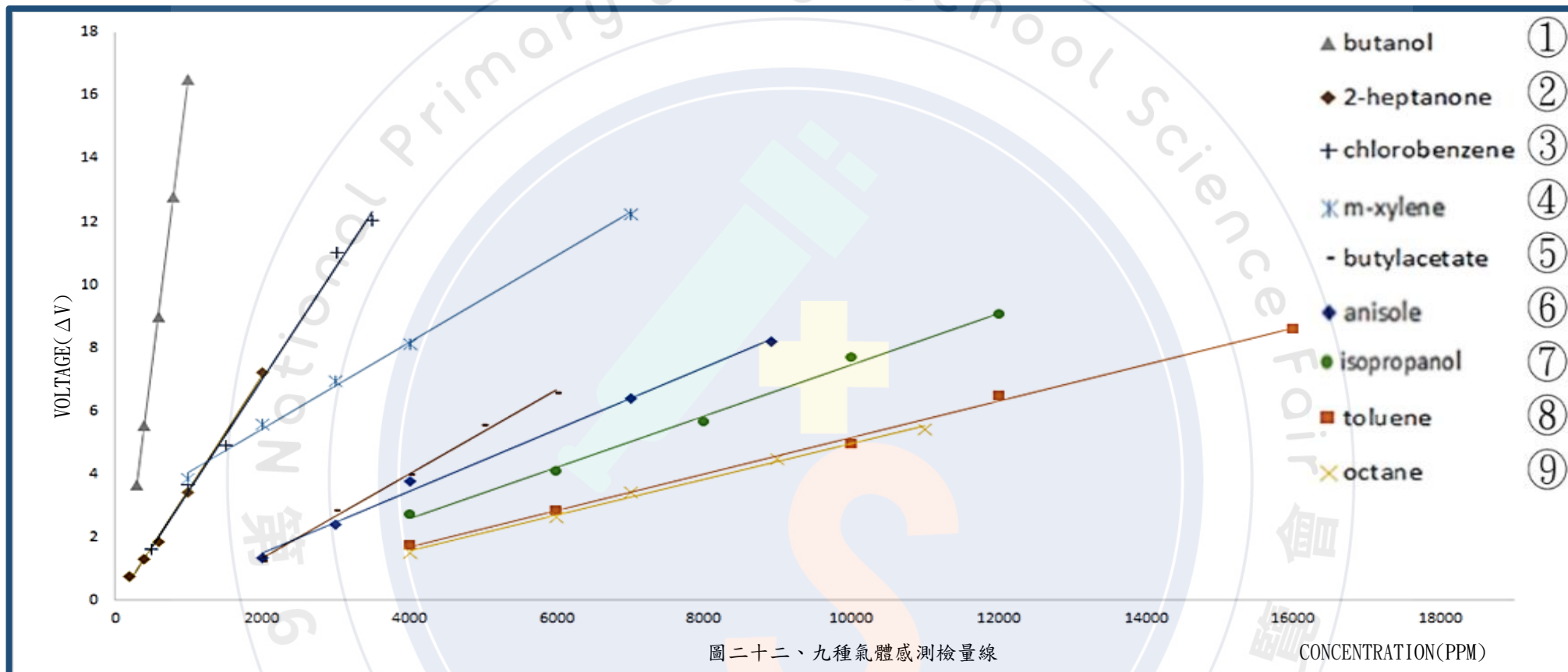
我們亦嘗試利用光譜儀測量螢光訊號的增強。通入的是訊號響應性最大之 butanol，由圖可知，藍線與橘線幾乎完全重合。因此光譜儀不適合進行此類感測。



圖二十一、光譜儀感測效果

圖二十、優化感測材料效果

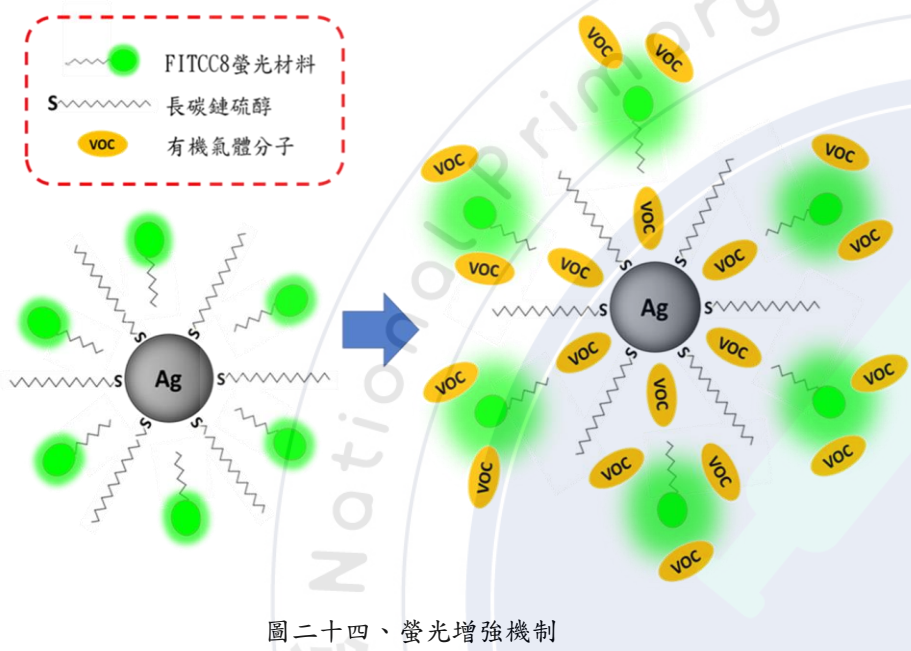




## 四、氣體感測（檢量線）

我們用自組氣體感測裝置感測左列九種不同的有機氣體，檢量線如上圖。

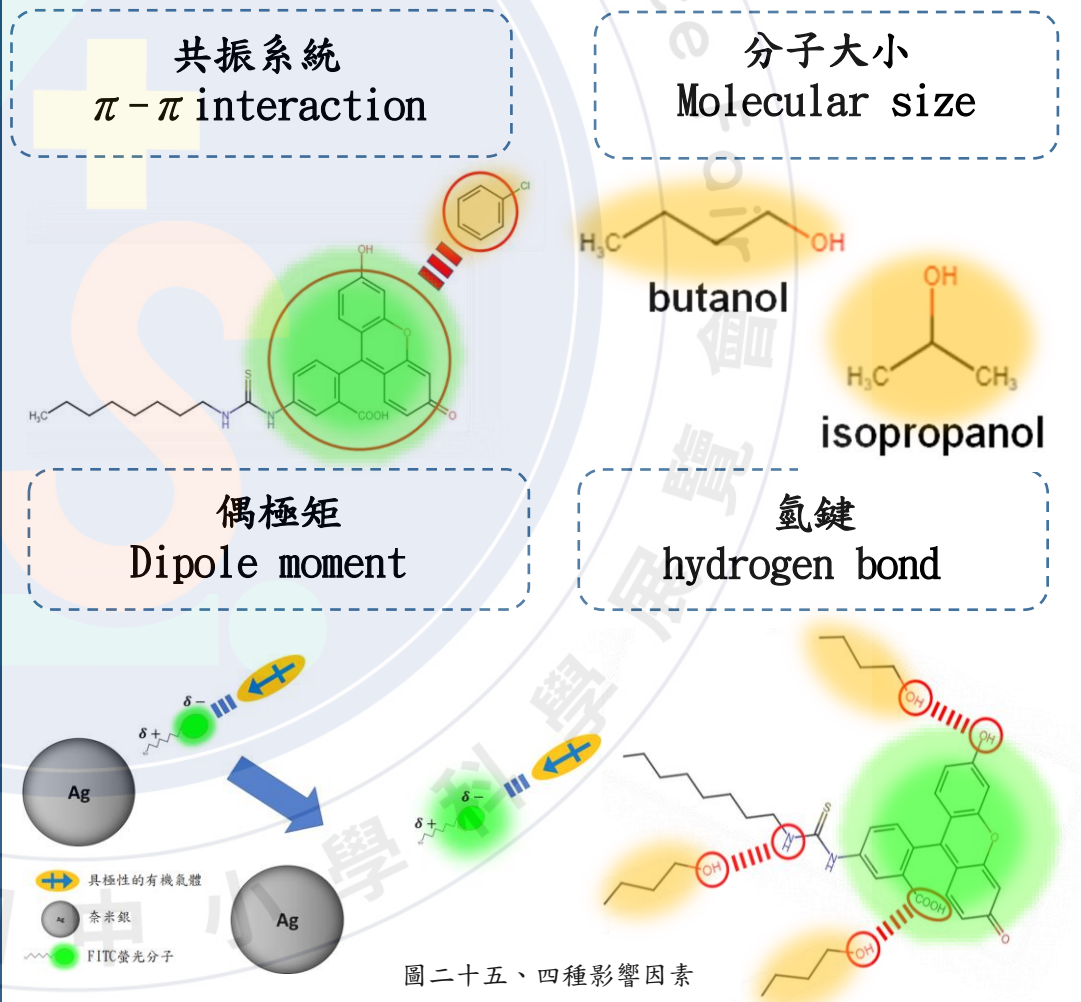
我們也根據上圖每個氣體檢量線之個別斜率，排出氣體的響應性大小。斜率越大，響應性越大，具氣體辨識性。



圖二十四、螢光增強機制

一、氣體影響複合材料的 MEF 效應: 機制推測有一部分之氣體會在外側藉由分子間作用力拉扯螢光分子; 另一部份則是從內側擠開奈米銀團簇與螢光分子, 皆會造成螢光增強。

### 三、推測並討論影響響應性大小之因素



圖二十五、四種影響因素

## 二、螢光增益之效果討論

### (一)、碳鏈長度

附著的硫醇碳鏈愈長，奈米銀團簇與螢光分子平均距離愈長，愈接近 MEF 最佳距離，因此螢光增強。

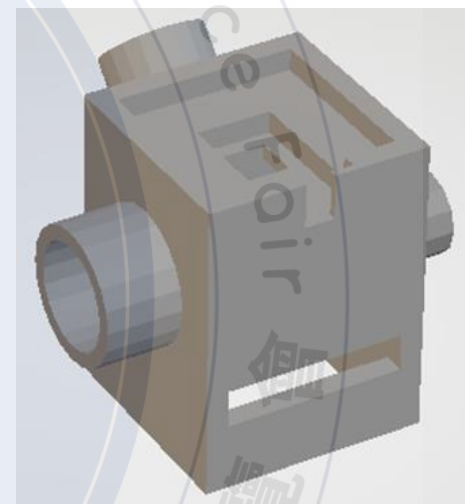
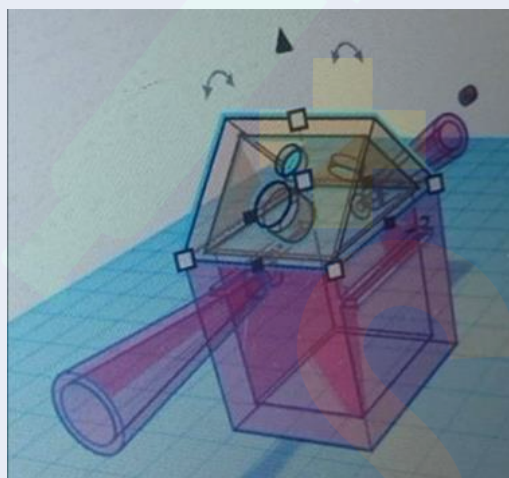
### (二)、奈米銀濃度

1. 濃度太高：奈米銀和螢光分子平均距離短，螢光淬滅
2. 濃度太低：導致 LSPR 無法充分作用
3. 最佳濃度：具最佳的螢光增益效果

# 伍、結論

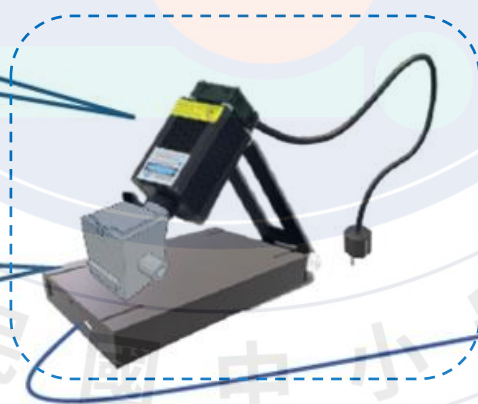
- 一、本研究的感測對於不同氣體有辨識性與反應再現性
- 二、自組裝感測裝置構造小巧簡單
- 三、目前已使用 3D 列印技術印製可攜式模型，並進行相關硬體的簡化與組裝

TINKER  
CAD



450nm雷射模組

盒內藏有DAQ+  
感測電路



電腦

圖二十六、可攜式感測器發展圖

## 伍、結論

12

- 四、複合材料合成條件優化可提升感測效果
- 五、本研究的缺點是尚無法分辨混合氣體，未來可透過合成其他種類之複合材料來搭配感測，來達到偵測混合氣體之目標
- 六、氣體來檢測鼻竇炎、癌症等疾病，因在病症的早期感染階段，人體常釋放出有機揮發性氣體。以最近爆發大流行的 SARS-CoV-2 為例，可將 methylpent-2-enal、2,4-octadiene、1-chloroheptane、nonanal 做為感測標的，而這四種有機物正是我們容易感測的有機氣體。因此，自組裝氣體感測裝置除了可以用來感測環境中的有機氣體，也有潛力成為可攜式的 SARS-CoV-2 快篩裝置(Giorgia, 2021)。

## 陸、參考資料

1. 高麗婷(民108)·表面修飾不同形貌奈米銀團簇應用於表面電漿共振有機氣體感測器之研究·台北:國立臺灣師範大學化學系
2. Giorgia Giovannini, Hossam Haick\*, and Denis Garoli\*, Detecting COVID-19 from Breath: A Game Changer for a Big Challenge. *ACS Sensors*. 2021, 6, 4, 1408-1417
3. Sarah M. Peak and A. Neal Watkins(2020). Addition of Silica-Coated Ag Nanoparticles to Enhance Luminescence Intensity of Pressure-Sensitive Paints . *ACS Appl. Nano Mater.* 2020, 3, 9813-9821