

第二章 實驗部分

2-1 實驗藥品與儀器

2-1-1 藥品

- (1) 二氧化鈦奈米粒子(Titanium(IV) oxide, TiO_2)：白色粉末，anatase 比表面積 $310 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均粒徑 7 nm ，ISK-ST01。
- (2) 二氧化鈦塊材(Titanium(IV) oxide, TiO_2)：白色粉末。
- (3) 聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)：M.W. ≈ 8000 ，Acros。
- (4) 乙醇(Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)：99.5%，島久藥品株式會社。
- (5) 乙醛(Acetaldehyde, CH_3COH)： $\geq 99\%$ ，Merck。
- (6) 丙酮(Acetone, CH_3COCH_3)： $\geq 99.5\%$ ，Riedel-deHaën。
- (7) 乙酸(Acetic acid, CH_3COOH)：99.8%，Riedel-deHaën。
- (8) 苯(Benzene, C_6H_6)：TEDIA(USA)。
- (9) 正丁醚(Di-*n*-butyl ether, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$)：林純藥工業株式會社。
- (10) 正丙胺(*n*-Propylamine, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$)：Merck。
- (11) 己烷 (Hexane, C_6H_{14})： $\geq 99\%$ ，Acros。
- (12) 1-己烯 (1-Hexene, C_6H_{12})：97%，Acros。
- (13) 1-己炔 (1-Hexyne, C_6H_{10})：97%，Riedel-deHaën。
- (14) 甲醇 (Methanol, CH_3OH)：anhydrous，Mallinckrode。
- (15) 正丙醇 (1-Propanol, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)：99+%，Janssen Chimica(Belgium)。
- (16) 異丙醇 (2-Propanol, $\text{CH}_3\text{COHCH}_3$)： $\geq 99.5\%$ ，Acros。
- (17) 正丁醇 (1-Butanol, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)： $\geq 99.7\%$ ，Riedel-deHaën。
- (18) 第二丁醇(sec-Butanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COHCH}_3$)：半井化學藥品株式會社。
- (19) 異丁醇(iso-Butanol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$)：99%，Acros。
- (20) 第三丁醇(tert-Butanol, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$)：林純藥工業株式會社。
- (21) 氮氣(Nitrogen, N_2)：99.99%，豐明公司。
- (22) 超純水：為 Milli-Q® reagent water system 所純化的超純水。

2-1-2 器材

- (1) 石英晶片(QCM): 10 MHz, AT-cut, HC-49/U, 加高電子(H.ELE.)。
- (2) 超音波洗淨器(ultrasonic cleaner): 42 kHz, 3510R-DTH, Branson。
- (3) 旋轉塗佈機(spinner): synrex 欣賢企業股份有限公司。

2-1-3 儀器

- (1) 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emmission Scanning Electron Microscope): Hitachi S-800, 可觀察 nano-TiO₂ 的粒徑大小。
- (2) 紫外光 - 可見光光譜儀 (Ultraviolet/Visible Absorption Spectrophotometer): Hewlett Packard 8453, $\lambda=190\sim1100$ nm, 可鑑定 nano-TiO₂ 和 bulk-TiO₂ 對吸收光譜的差別。
- (3) X 光粉末繞射儀(X-ray powder diffractometer): SIEMENS D5000, X-ray 波長為 0.15405 nm(CuK α), 可鑑定 nano-TiO₂ 之晶相及求出粒徑大小。

2-2 石英晶片表面修飾

2-2-1 石英晶體

實驗所用之石英震盪器為加高電子(H.ELE.)所生產規格是 10 MHz，石英晶片直徑 8.68 mm，銀電極直徑 4.46 mm，厚度 0.17 mm 的圓形 AT-cut 石英晶片，外面以金屬殼密封。須用鋸子把金屬殼鋸開才可使用。實驗所使用之石英晶片示意圖如圖 2-1 所示。

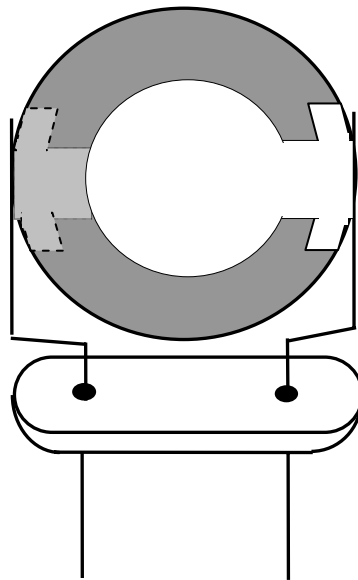


圖 2-1 石英晶片示意圖

Fig. 2-1 Quartz crystal

2-2-2 表面塗佈液配製

配製表面塗佈液時，溶劑的選擇非常重要，適當的溶劑須具備以下幾項條件：

- (1)能溶解想要塗佈的物質，且會不使此物質變質。
- (2)易揮發，能完全乾燥無殘留。
- (3)易取得及保存之常見溶劑。

本實驗所使用的塗佈液配製過程如下

(1)nano-TiO₂/PEG 塗佈液

取 3 毫克的 nano-TiO₂ 和 10 毫克的 polyethylene glycol(PEG)，均勻混合於乙醇和水之混合液中，乙醇和水的體積比為 7：3，再以超音波震盪均勻即可。加入 PEG 有二種功能：其一是在溶液中做為分散劑，使 nano-TiO₂ 能均勻分散，不易形成大顆粒沉澱；另一功能是可形成薄膜，使 nano-TiO₂ 成膜而易於附著於石英晶片的電極上。

(2)bulk-TiO₂/PEG 塗佈液

取 3 毫克的 bulk-TiO₂ 和 10 毫克的 PEG，均勻混合於乙醇和水之混合液中，乙醇和水的體積比為 7：3，再以超音波震盪均勻。

2-2-3 表面塗佈法

石英壓電晶體的塗佈方式分為浸漬塗佈(dip coating)、噴灑塗佈(spray coating)、旋轉塗佈(spin coating)等方式。本實驗是選用機械式的旋轉塗佈法來覆膜，旋轉塗佈機如圖 2-2 所示。這是由於塗佈物能均勻地附著在石英微量天平表面，可減少其工作時的系統誤差，增加其量測時的穩定性，所以為了要獲得一厚度和表面皆均勻的薄膜，以旋轉塗佈法來覆膜是最佳考量。

旋轉塗佈法的操作過程是先把石英晶片用丙酮、乙醇、超純水依序重覆兩次洗淨，乾燥後，啟動旋轉塗佈儀且按下真空按鈕，將石英晶片穩固地水平放在旋轉塗佈機的吸盤式垂直轉軸上，調整面板上的旋轉時間和旋轉速度，第一階段時間 8 秒鐘、轉速約 7 cycle/sec，第二階段 10 秒鐘、轉速約 10 cycle/sec，以微量注射針抽取適量的塗佈液(約 1~2 μL)，垂直滴入轉軸上石英晶片的電極表面，並啟動旋轉開關，經兩階段轉速旋轉，等溶劑完全揮發後，再用以上步驟塗佈石英晶片的另一面。記錄塗佈前後石英晶片的震盪頻率，將其頻率差值帶入 Sauerbrey equation(式 1-16)，即可計算出石英晶片的塗佈量。

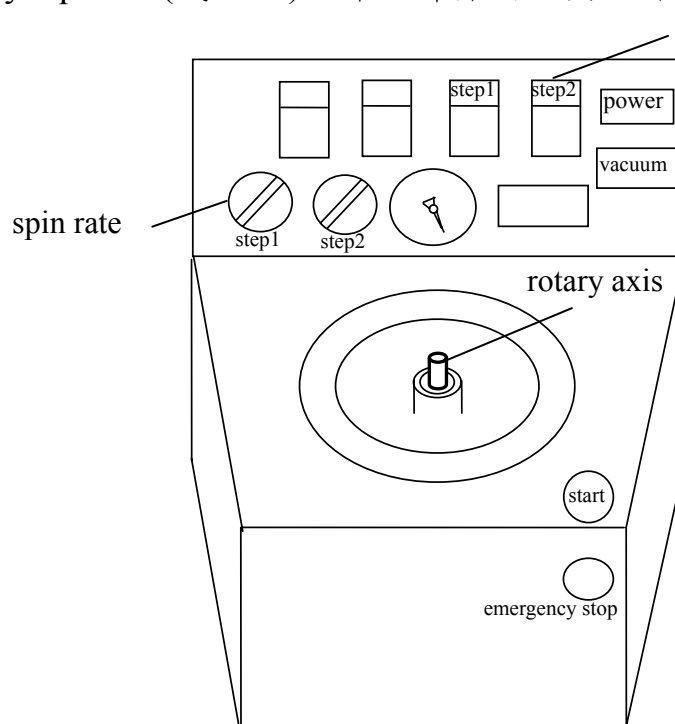


圖 2-2 旋轉塗佈儀裝置

Fig. 2-2 Spin coating system

2-3 壓電感測系統

2-3-1 石英壓電晶體起振線路

石英壓電晶體震盪線路如圖 2-3 所示，是利用 IC74LS04 的兩組反向閘(NOT GATE)並聯 680 歐姆的電阻，即分別在第一、二接腳和第三、四接腳並聯 680 歐姆，在第四、五接腳並聯 100 歐姆的電阻，且在第二、三接腳間串聯 $10\ \mu\text{H}$ 的電感和 $25\ \text{pF}$ 的電容，而第一、四接腳接上石英壓電晶體，第六接腳接上頻率計數器讀取頻率值，再由張宏維先生所撰寫的電腦程式，如附錄 A，控制電腦記錄由 RS232 傳送過來的頻率值，同時也把頻率變化量顯示到螢幕上。

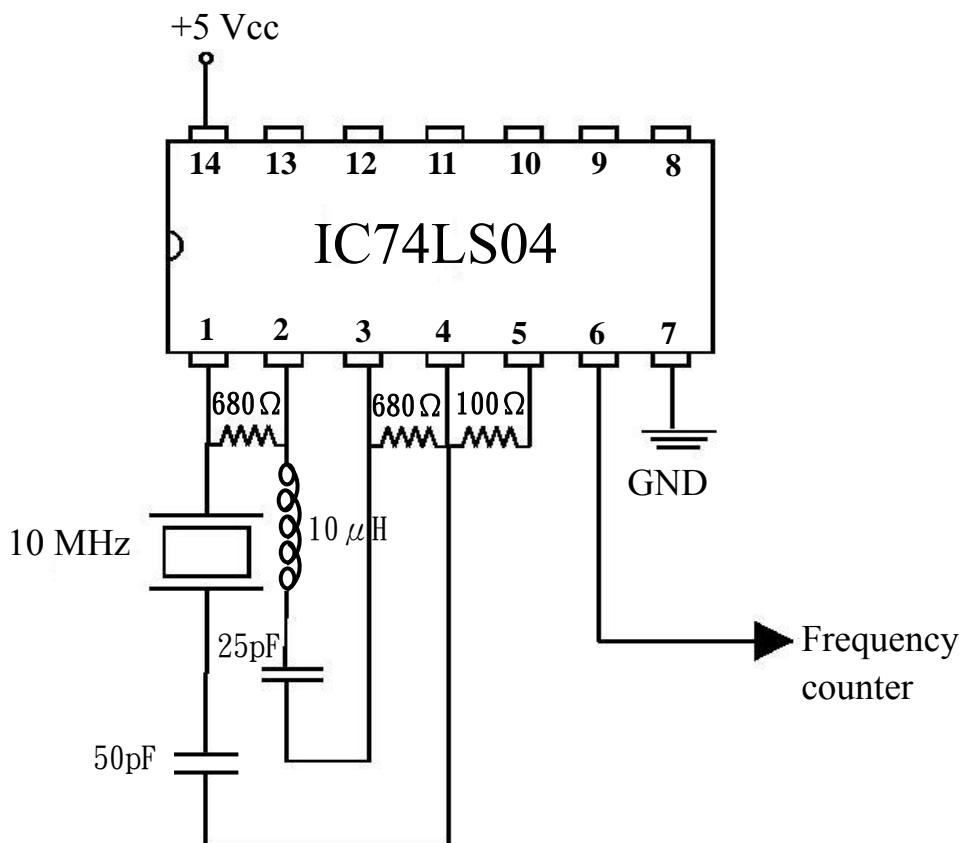


圖 2-3 石英壓電晶體起振線路

Fig. 2-3 Circuit diagram of quartz crystal oscillator

2-3-2 靜相氣體壓電感測系統

本實驗所使用的工作槽是一個 283 mL 的特製圓底玻璃瓶，瓶壁兩側接有玻璃管，上面有以鐵氟龍為旋轉閥的開關，用來控制背景氣體的流進和流出，系統中所使用的背景氣體為高純度氮氣。瓶子上方有一個磨砂瓶口，可外接橡皮塞(內接有石英壓電晶片)，側邊開有一小孔接上血清栓(septa)，以供微量注射針注射樣品之用。而石英晶片由電線外接至起振線路，晶片所產生的震盪頻率值，由計頻器讀取，RS232 再把訊號傳送至電腦儲存和顯示於螢幕。本系統之裝置圖如圖所示。

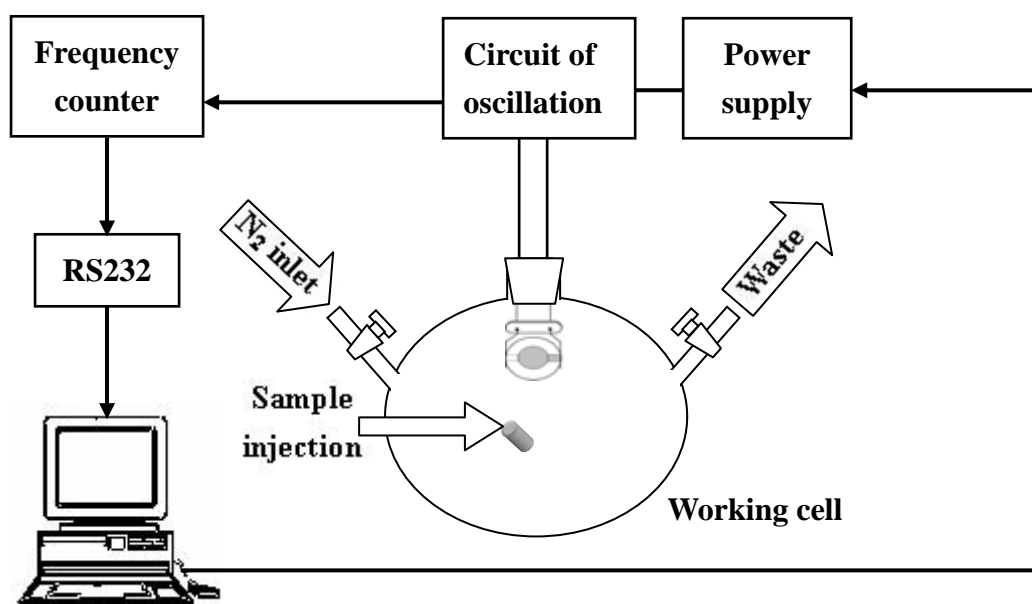


圖 2-4 實驗系統示意圖

Fig. 2-4 Experimental setup of QCM detection system

實驗操作步驟如下

- (1) 切開石英晶片金屬外殼，用丙酮、乙醇、超純水洗淨，乾燥後記錄其震盪頻率值。
- (2) 利用旋轉塗佈的方式把塗佈液均勻塗佈在晶片電極表面，並把晶片和起振線路相連，安置於工作槽內，記錄其震盪頻率值。
- (3) 打開電腦，執行系統程式。
- (4) 打開鐵氟龍開關，通入背景氣體。
- (5) 直到背景頻率值(base line)維持一定值，關閉氣體及鐵氟龍開關。
- (6) 重新執行系統程式。
- (7) 等數分鐘之後，用微量注射針從血清塞注入樣品至工作槽。
- (8) 靜待樣品揮發，由螢幕觀察吸附現象。
- (9) 當吸附平衡後(即晶片頻率值不再變化)，打開鐵氟龍開關，通入背景氣體進行脫附。
- (10) 等頻率值回升至背景頻率，關掉背景氣體及鐵氟龍開關，結束系統程式。