

東海大學化學研究所

碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

銅修飾樹狀金應用於亞硝酸離子電化學量測

Application of Cu-modified Dendritic Gold in Nitrite
Detection by Electrochemical Method

研究生：陳玉美 撰

中華民國 107 年 8 月

摘要

在玻璃碳電極上利用電化學沉積法使得奈米金粒子沿著(111)面成長為具有許多尖端及稜角的樹狀結構。此樹狀金電極具有三重對稱性，提供了極大的電化學活性表面積(Electrochemical Active Surface Area, EASA)以及良好的電化學穩定性，於電化學實驗上有極佳的表現，

利用循環伏安法計算樹狀金電極的 EASA 後，利用差式脈衝伏安法(Differential Pulse Voltammetry, DPV)在酸性條件中進行亞硝酸離子的偵測。並且利用低電位沉積法(Under Potential Deposition, UPD)將 Cu 原子沉積在樹狀金電極上，藉此增加樹狀金電極在 DPV 中測量亞硝酸離子的電流密度表現。透過濃度和 DPV 偵測之電流值的線性回歸方程式得到亞硝酸離子之線性範圍。

以樹狀奈米金電極(Au-Ds)作為基材，其線性範圍為 9.09×10^{-6} M 到 1.64×10^{-3} M， $R^2=0.974$ ，具結構穩定及重複使用優點；銅修飾樹狀奈米金電極(Au@Cu-Ds)作為基材時在相同亞硝酸離子濃度下其 DPV 電流表現優於 Au-Ds，偵測極限可達 3.23×10^{-8} M， $R^2=0.995$ 。

結果表明，Au-Ds 與 Au-Ds@Cu 在亞硝酸離子電化學偵測中具有不同的優勢，並與其他文獻結果相近，甚至具更好的偵測極限。

Abstract

The deposited Au dendrites on the GC electrode shows a three-fold symmetric structure and is composed of trunks, branches and nanorod leaves. And the Au structure grows all along the $\langle 111 \rangle$ direction. This kind of composition contains a large number of tips and edges in nanoscale, not only provides a large electrochemical active surface (EASA) but also has excellent structure stability.

Calculation of EASA through Cyclic Voltammetry (CV), then modify Cu atom on Au dendrites by under potential deposition (UPD). Use these substrates in Differential Pulse Voltammetry (DPV) for nitrite ion detection to get a linear relationship between current density and nitrite concentration in order to quantify nitrite ion.

The linear range of nitrite ion to current density by Au dendrites from 9.09×10^{-6} M to 1.64×10^{-3} M, $R^2 = 0.974$.

Cu-modified Au dendrites have larger current density in nitrite measurement than Au dendrites and its limit of detection achieve 3.23×10^{-8} M, $R^2 = 0.995$. Although Cu-modified Au dendrites has prior current density in DPV, Au dendrites can be used for several times in DPV measurement.

Both of these substrates are successful for nitrite ion detection and have different advantages. Our work consist to reported articles, even has lower detect limit.

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
圖目錄.....	VI
表目錄.....	IX
一. 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 電化學沉積法.....	5
1-2-1 脈衝式電化學沉積法.....	6
1-2-2 三維樹狀奈米金電極.....	7
1-2-3 低電位沉積法.....	10
1-3 電化學方法.....	13
1-3-1 安培法(Amperometry, i-t curve).....	13
1-3-2 循環伏安法(Cyclic Voltammetry).....	13
1-3-3 微分脈衝伏安法(Differential Pulse Voltammetry, DPV).....	15
1-4 研究動機及目的.....	17
二. 實驗方法與儀器.....	18
2-1 實驗藥品.....	18
2-2 實驗樣品製備.....	19

2-2-1	玻璃碳電極前處理.....	19
2-2-2	樹狀奈米金電極製備.....	19
2-2-3	銅修飾樹狀奈米金電極製備.....	20
2-2-4	亞硝酸離子偵測.....	21
2-3	實驗流程.....	22
2-4	儀器與原理.....	23
2-4-1	掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM) ...	23
2-4-2	X 光繞射光譜儀(X-ray diffraction spectroscopy, XRD).....	25
2-4-3	X 射線光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	27
三.	結果與討論.....	29
3-1	樹狀電極之結構鑑定.....	29
3-1-1	樹狀電極之 SEM 分析.....	29
3-1-2	樹狀電極之 EDS 分析	30
3-1-3	樹狀電極之 XPS 分析.....	31
3-1-4	樹狀電極之 XRD 分析	32
3-2	Au-Ds 與 Au@Cu-Ds 性質鑑定.....	34
3-2-1	電化學活性表面積(Electrochemical Active Surface Area, EASA) 34	
3-2-2	低電位沉積 Cu 原子定量	36

3-3	亞硝酸離子定性.....	37
3-4	亞硝酸離子偵測.....	38
3-4-1	Au-Ds 偵測亞硝酸離子	38
	40
3-4-2	Au-Ds@Cu 偵測亞硝酸離子.....	41
3-4-3	Au-Ds 與 Au-Ds@Cu 偵測能力比較	43
3-5	亞硝酸偵測後樹狀電極分析.....	44
3-5-1	樹狀電極之 SEM 分析.....	44
3-5-2	樹狀電極之 XRD 分析	44
3-5-3	Au-Ds@Cu 定性分析.....	45
四.	結論.....	47
五.	未來展望.....	48
六.	參考文獻.....	50

圖目錄

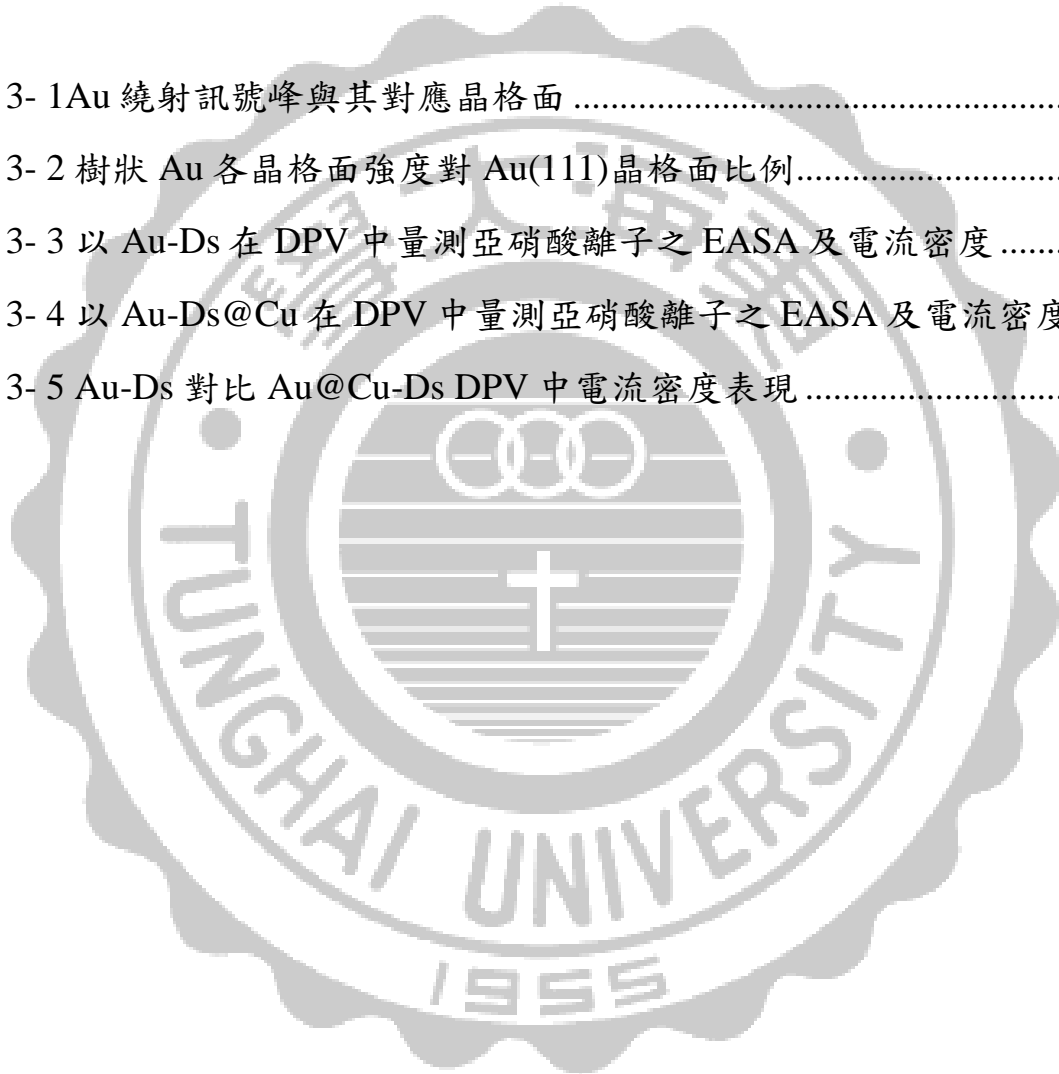
圖 1- 1 亞硝基化血紅素致癌機制示意圖	2
圖 1- 2 以不同基材測量亞硝酸離子循環伏安圖。電極為 Ag/AgCl，(a) 玻璃碳電極 (b) 氯化膽鹼/玻璃碳電極 (c) 奈米金/玻璃碳電極 (d) 奈米金/氯化膽鹼/玻璃碳電極	5
圖 1- 3(a)直流式 (b)脈衝式 電流—時間圖	7
圖 1- 4 1.0 mM H _{AuCl} ₄ 在 0.50 M H ₂ SO ₄ 循環伏安圖，掃描速率 50 mVs ⁻¹	8
圖 1- 5 半胱胺酸脫附 CV 圖	9
圖 1- 6 三維樹狀金電極的成長機制示意圖	9
圖 1- 7 低電位沉積與塊材還原相平衡圖	11
圖 1- 8 透過低電位沉積可能產生之金屬層(a)基材表面缺陷(b)0 維金屬層(c)1 為金屬層(d)二維金屬層	12
圖 1- 9 不同維度低電位沉積相平衡圖	12
圖 1- 10 安培法(a)控制電位進行電解時電流(i)—時間(t)關係圖(b)logi 對 t (c)電量 Q 對 t 關係圖	13
圖 1- 11 電位與時間對應循環伏安 (CV)圖	14
圖 1- 12 LSV 結合 Staircase Sweep Voltammetry 成為 DPV 方法示意圖	15
圖 1- 13 DPV 訊號峰	16
圖 2- 1 Cu 修飾奈米樹狀金電極製備示意圖	21
圖 2- 2 實驗流程圖	22

圖 2- 3 各晶格面之米勒指數 ^[18]	25
圖 2- 4 晶體繞射入射光示意圖 ^[19]	26
圖 2- 5 光電子發射概略圖.....	27
圖 3- 1 (a)(b)Au-Ds 與(c)(d)Au-Ds@Cu SEM 圖.....	29
圖 3- 2 Au-Ds@Cu 之 EDS 分析 (a)SEM 圖 (b) Au 分布圖 (c) Cu 分布圖 (d)紅色為 Au 分布區域，綠色為 Cu 分布區域.....	30
圖 3- 3 Au-Ds@Cu 之 XPS 分析全普圖.....	31
圖 3- 4 (a) Au 4f (b) Cu 2p 之 XPS 分析圖.....	32
圖 3- 5 Au-Ds 與 Au-Ds@Cu XRD 繞射圖.....	32
圖 3- 6 Au-Ds 於 0.5M 硫酸水溶液中掃描速率為 0.05 V/s 之 CV 圖.....	34
圖 3- 7 Au-Ds 與 Au-Ds@Cu 於 0.5M 硫酸水溶液中掃描速率為 0.05 V/s 之 CV 圖.....	35
圖 3- 8 以直流電 0 V 低電位沉積 Cu 原子之(a) i-t curve (b) 累積電量對 時間關係圖.....	36
圖 3- 9 以 Au-Ds 與 Au@Cu-Ds 作為工作電極偵測 6.25 mM 亞硝酸離子 之循環伏安圖.....	37
圖 3- 10 以 Au-Ds 偵測亞硝酸離子之 DPV 訊號圖.....	38
圖 3- 11 Au-Ds 於 DPV 測量中電流密度對亞硝酸濃度線性圖，黑色實 心點為亞硝酸離子濃度.....	39
圖 3- 12 多次實驗後 Au-Ds EASA 變化圖.....	40
圖 3- 13 以 Au-Ds 偵測亞硝酸離子之 DPV 訊號圖.....	41

圖 3- 14 Au-Ds@Cu 於 DPV 測量中電流密度對亞硝酸濃度線性圖，黑色實心點為亞硝酸離子濃度，綠色星號為 Au-Ds 亞硝酸偵測極限.....	42
圖 3- 15 Au-Ds 與 Au@Cu-Ds 偵測 0.323 mM 亞硝酸離子之微分脈衝伏安法圖.....	43
圖 3- 16 亞硝酸 DPV 量測後 SEM 圖(a)Au-Ds (b)Au-Ds@Cu	44
圖 3- 17 亞硝酸 DPV 量測 XRD 繞射圖.....	44
圖 3- 18 實驗後 Au-Ds@Cu 之 XPS 全譜圖.....	45
圖 3- 19 實驗後 Au-Ds@Cu (a) Au 4f (b) Cu 2p 之 XPS 細掃分析圖.....	46
圖 3- 20 以陽極剝除法分析亞硝酸 DPV 量測後之 Au-Ds@Cu 性質	46
圖 5- 1 具高度選擇性之奈米 Au 電極.....	48
圖 5- 2 奈米碳電極同時量測多種酸根.....	49

表目錄

表 1-1 各國對於食品及自來水中亞硝酸根離子濃度規範.....	2
表 1-2 現行實驗方法對亞硝酸鹽偵測比較.....	4
表 3-1 Au 繞射訊號峰與其對應晶格面.....	33
表 3-2 樹狀 Au 各晶格面強度對 Au(111)晶格面比例.....	33
表 3-3 以 Au-Ds 在 DPV 中量測亞硝酸離子之 EASA 及電流密度.....	39
表 3-4 以 Au-Ds@Cu 在 DPV 中量測亞硝酸離子之 EASA 及電流密度.....	42
表 3-5 Au-Ds 對比 Au@Cu-Ds DPV 中電流密度表現.....	43



一. 緒論

1-1 前言

近年來，食品安全事件層出不窮，如何吃得安心，一直是我國國人近來高度關注的議題之一。在我國法規中，亞硝酸鹽類為合法的食品添加物，多半用於醃製肉品中，不但可以防止在肉品醃製過程中肉毒桿菌的產生，還可以做為保色劑，使醃製肉品仍可保有色澤，讓食物看起來更為美觀可口。

雖然亞硝酸鹽為安全的食品添加物，然而亞硝酸鹽類容易在高溫或酸性條件下釋出亞硝酸離子與胺類形成亞硝胺^[1]。眾多醫學研究中指出，亞硝胺毒性強烈，並且和癌症有關連性，食物中的亞硝胺可能引起腸胃道以及肝臟等消化器官的癌症。因此當含有亞硝酸鹽的食物經過高溫烹煮後食用，進到人體胃部時可能與人體中的胺類產生化學反應生成亞硝胺，反應機制如下：



除了前述亞硝胺有致癌風險，研究結腸癌成因之醫學報導同樣指出加工肉品中的亞硝酸鹽使肉品的血紅素亞硝基化，當這類亞硝基化血紅素經過人體生物酶催化後，產生具細胞毒性亞硝基化物質造成DNA受損而提高罹患結腸癌風險^[2]。

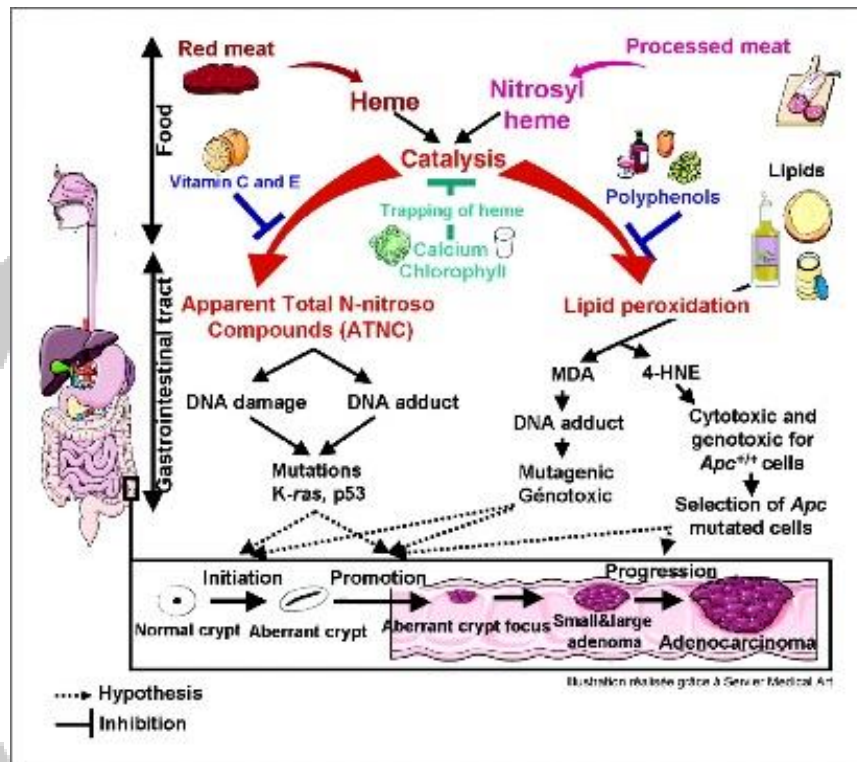
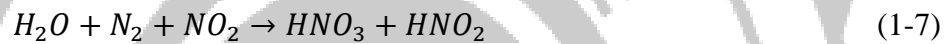
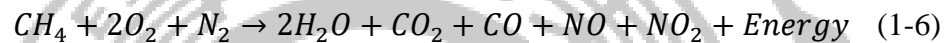


圖 1-1 亞硝基化血紅素致癌機制示意圖

表 1-1 各國對於食品及自來水中亞硝酸根離子濃度規範

Country	Meat	Fish	Tap Water
US	200 ppm	10 ppm	
Taiwan	70 ppm	5 ppm	0 ppm
EU	150 ppm	10 ppm	

除了在食品中可以見到亞硝酸鹽，在工廠林立的地區，高溫鍋爐將空氣中的氮氣氧化為亞硝酸根或硝酸根。下雨時，空氣中的含氮酸根與雨水結合，形成 pH 值小於 4 的酸雨。這些酸雨降落在海洋及陸地上的湖泊或水庫，不僅改變了淡水區域的生態，人類日常飲用水也可能含有亞硝酸根，甚至降落在土壤的雨水導致土壤酸化，使得作物種植不易。高溫鍋爐易轉化空氣為酸雨成分(1-6)，其中由 N_2 轉換的 NO_2 與 NO 都是酸雨成分中 NO_3^- 的來源(1-7)



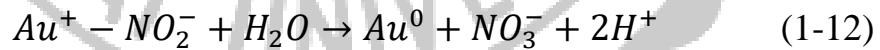
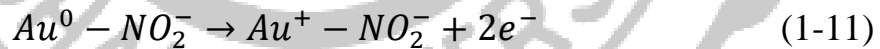
根據我國衛生福利部食品藥物管理署所頒布食品中亞硝酸鹽之檢驗方法^[3]，是透過分光光度計(spectrometer)量測加工肉品中亞硝酸鹽的吸收度，檢測食品中亞硝酸鹽是否過量，市面上也可購得商業化的比色法試紙來檢查亞硝酸鹽過量與否。

前述兩種方法的優點在於操作簡單、快速，缺點為透過間接偵測亞硝酸根，不能精準將亞硝酸根定量，且不容易偵測低濃度的亞硝酸根。近來有不少研究團隊透過電化學方法或是拉曼光譜技術進行亞硝酸鹽的量測，透過直接偵測亞硝酸根，將亞硝酸根定量。

表 1-2 現行實驗方法對亞硝酸鹽偵測比較

Method	Pros	Cons
Spectrophotometry	Simple and Quickly	Cannot Quantitative
Colorimetric Analysis	Simple and Quickly	Cannot Quantitative
Electrochemical Method	Quickly Detect directly Quantitation	
Raman	Detect directly Quantitation	

基於可準確定量亞硝酸離子且偵測時間短的優點，現今多以電化學方式進行亞硝酸離子量測。在電化學方法中獲得極佳的訊號，電極的選擇乃一大因素，根據 Haruta^[4]的文章指出，奈米金具有高表面積、高催化活性的優點。在酸性條件下，以奈米金進行亞硝酸離子的氧化反應如下^[5, 6]：



由上述反應式可得知亞硝酸離子吸附在奈米金上並進行電子轉移。亞硝酸離子之循環伏安圖中，與單純玻璃碳電極催化亞硝酸離子相比，當奈米金作為工作電極時，亞硝酸氧化電位大幅提前，證明奈米金對於亞硝酸氧化反應有著良好的電催化活性，如圖 1-2 所示。

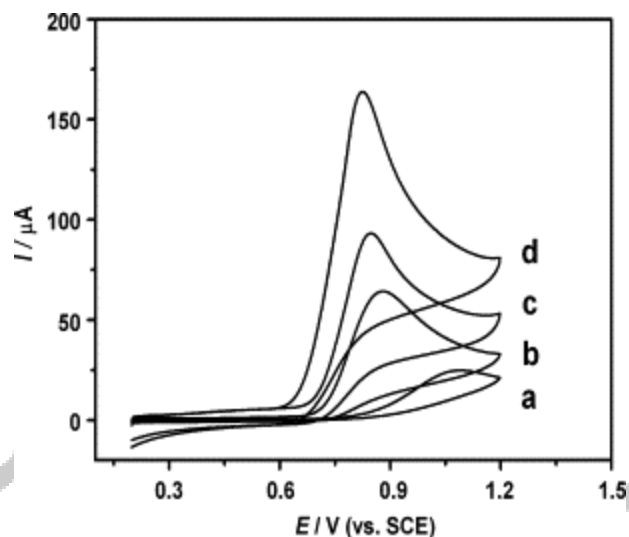


圖 1-2 以不同基材測量亞硝酸離子循環伏安圖。參考電極為 Ag/AgCl，(a)玻璃碳電極 (b) 氯化膽鹼/玻璃碳電極 (c) 奈米金/玻璃碳電極 (d) 奈米金/氯化膽鹼/玻璃碳電極

奈米金對亞硝酸離子具有很好的電催化表現，增幅奈米金催化效果的方法可略分為兩種：

- (1) 奈米金修飾於有機聚合物自組單層上。
- (2) 控制金原子成長行為得到高表面積奈米結構於一無機基材。

1-2 電化學沉積法

前述可以透過控制金原子的成長行為來製備各種奈米結構，其中最常見方法為建置一電化學系統進行電化學沉積法。一般電化學系統可分為二極式和三極式。在二極式電化學系統中，陽極進行氧化反應，電子流出至外部電路；陰極進行還原反應，電子流至電解液。三極式電化學系統則是最常使用的，電極主要分為：參考電極(Reference

electrode)、輔助電極(Counter electrode)、工作電極(Working electrode)。參考電極主要為準確設定工作電極上的電位；輔助電極則是相對於工作電極，當工作電極進行氧化反應時，輔助電極則為還原反應，使電化學系統為一個完整的迴路。一般輔助電極不參與電化學反應，多使用白金等惰性金屬；工作電極為主要進行氧化還原反應的位置。

電化學沉積指的是反應離子自電解液擴散至電極表面，經過放電作用形成吸附原子，並開始經由表面擴散至利於成長的位置或形成原子簇團(Cluster)後，成為成長中心(Growth center)，兩種可能的沉積路徑進行電沉積，而形成連續沉積薄膜。

1-2-1 脈衝式電化學沉積法

現今通過電化學沉積製造金奈米結構^[7]的方法可分為兩種：(1)直流(Direct current, DC)電化學沉積，使用單一電流進行沉積，且只有電流密度一種控制參數(圖 1-3a)；(2)脈衝式電鍍(Pulse plating)，其金屬通過電流或電壓的週期性變化進行沉積，且脈衝式有脈衝電流密度(Pulsed current density) i_p ，脈衝時間(Pulsed length) T_{on} ，斷電時間 T_{off} ，三個控制參數可以使金屬沉積的更精細。在 T_{on} 時有電流通過進行沉積反應； T_{off} 時沒有電流通過則進行擴散反應， $T_{on} + T_{off}$ 為一脈衝週期(Pulsed period)，即有通過電流和沒有通過電流的時間相加為一週期(圖 1-3b)。由於脈衝式電流密度明顯的比直流式電流密度高，同時在高反應速率下，能沉積出精細的晶粒，此外，脈衝式其優點有較強的附着力、均勻分散、穩定性高。

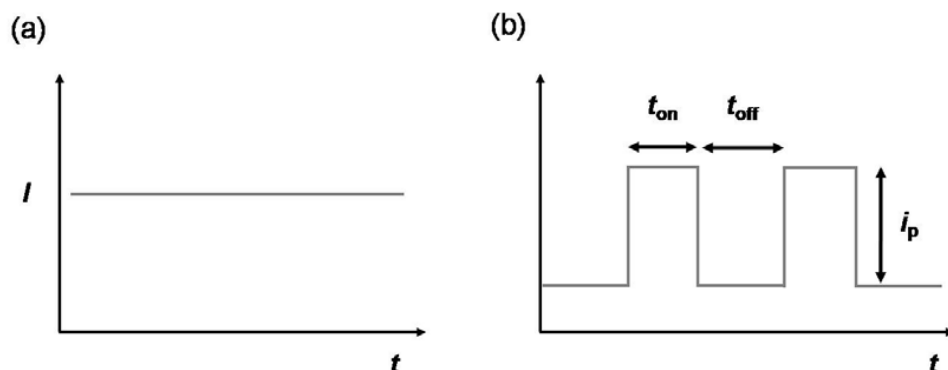


圖 1-3(a)直流式 (b)脈衝式 電流—時間圖

1-2-2 三維樹狀奈米金電極

金的電化學沉積^[8]一般是藉由四氯金酸水溶液進行還原所得^[9]，其反應機制如下(V vs. SCE)：



在第一圈 CV 有一對主要的氧化還原峰在 0.590 V 和 1.077 V，還原峰主要是由 Au(III)還原成 Au(0)，部分是由 Au(III)還原成 Au(I)，而在第二圈和第三圈 CV 有兩個還原峰在 0.90 V 和 0.65 V，分別的反應為上圖式子(1-2)和(1-3)。主要還原電位為 0.7 V 且當氧化電流為零時，還原反應開始的電位為 0.8 V，因此將 Au 沉積在玻璃碳電極上只需施予比 0.7 V 更負的電位。

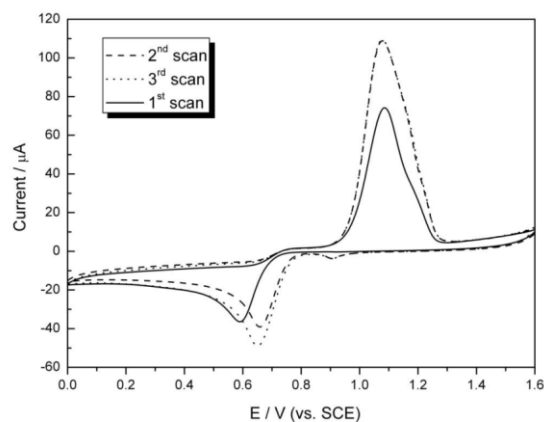


圖 1-4 1.0 mM H₂AuCl₄ 在 0.50 M H₂SO₄ 循環伏安圖，掃描速率 50 mVs⁻¹

為了使 Au 原子沉積為形成一個三維樹狀結構奈米金屬材，因此利用了脈衝式電流電化學沉積法。藉由加入半胱胺酸 (Cysteine, HO₂CCH(NH₂)CH₂SH) 之硫醇官能基 (-SH) 吸附在 Au 表面形成硫 Au 鍵 (Au-S)。為了保持 Au 屬表面性質單純，在文獻中 Ohsaka 等人^[10] 藉由電位的控制使吸附在 Au(111) 表面的半胱胺酸剔除，並保留吸附在 Au(100) 及 (110) 面的半胱胺酸。因此，在施加電壓 -0.8 V 下，原本吸附在 Au(111) 面上的半胱胺酸會進行還原脫附，而在此電壓下並不會影響半胱胺酸吸附在 Au(110) 及 (100) 面，且有保護的作用，使得奈米金沿著 Au(111) 面生長而阻絕往 Au(110) 和 Au(100) 面生長(如圖 1-5)。由循環伏安法的脫附電位可知半胱胺酸主要吸附在 Au 的 (100)、(110)、(111) 面上，其中 Au(111) 面的脫附電位比 Au(100) 和 (110) 低(如圖 1-5)。

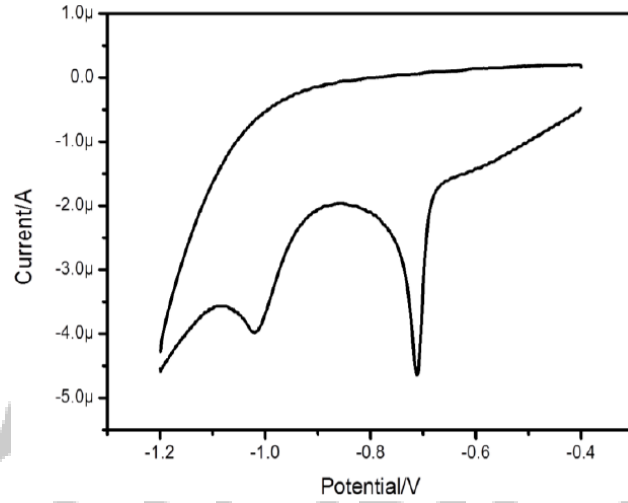


圖 1-5 半胱氨酸脫附 CV 圖

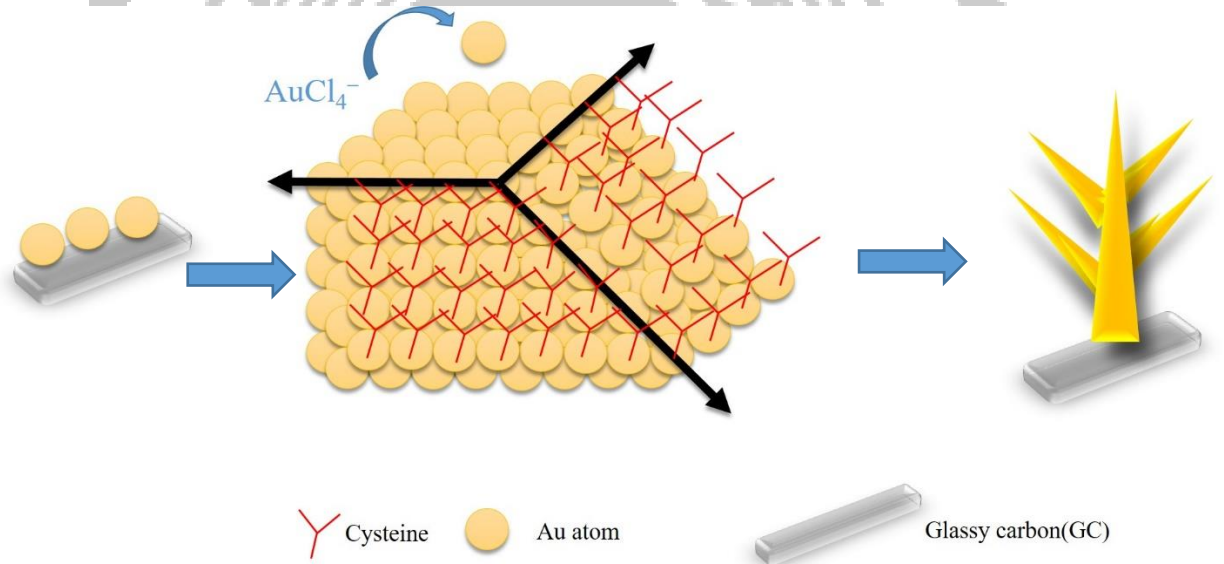


圖 1-6 三維樹狀金電極的成長機制示意圖

1-2-3 低電位沉積法

要將金屬離子還原成金屬型態的塊材，通常選擇的電位是熱力學能司特電位(Nernst potential)或更負的電位，此種方法稱為過電位沉積(Over potential desorption, OPD)。而當金屬離子($M_{(aq)}^{z+}$)還原成金屬(M)而吸附在另一種金屬基材(S)時，金屬還原電位比能司特電位較正，稱為低電位沉積^[11, 12] (Under potential desorption, UPD)，可視為金屬離子於金屬基材上之吸附行為。(式 1-13)



當金屬離子於水溶液中欲還原為金屬原子時，其能司特方程式如式 1-14 所示。 $E_{M(bulk)/M_{(aq)}^{z+}}^{\circ}$ 為金屬離子還原為金屬塊材標準平衡電位， $a_{(aq)}^{M^{z+}}$ 與 $a_{(bulk)}$ 個別代表金屬離子與金屬塊材之活化度，一般而言 $a_{(bulk)} = 1$ ， R 為理想氣體常數， F 為法拉第常數。

圖 1-7 為金屬還原電位與 $\ln(a_{M^{z+}})$ 關係圖，黑色直線代表相平衡，紅色虛線為低電位沉積時相平衡。低電位沉積發生時，式 1-14 可被改寫成式 1-15， θ 為當 $M_{(aq)}^{z+}$ 還原為 M 平衡時， M 在 S 上的覆蓋率。當基材上出現單層或次單層金屬時， $a_{(M\theta/S)}$ 為基材上吸附原子之函數且 $a_{(M\theta/S)} < 1$ ，故 $E_{(M\theta/S)/M_{(aq)}^{z+}} > E_{M(bulk)/M_{(aq)}^{z+}}$ ，相平衡向上位移。

$$E_{M(bulk)/M_{(aq)}^{z+}} = E_{M(bulk)/M_{(aq)}^{z+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{(aq)}^{M^{z+}}}{a_{(bulk)}}\right) \quad (1-14)$$

$$E_{(M\theta/S)/M_{(aq)}^{z+}} = E_{M(bulk)/M_{(aq)}^{z+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{(aq)}^{M^{z+}}}{a_{(M\theta/S)}}\right) \quad (1-15)$$

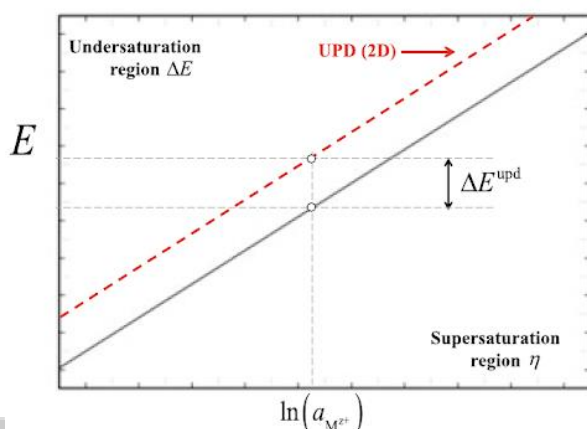


圖 1-7 低電位沉積與塊材還原相平衡圖

值得注意的是，UPD 相平衡正好落在塊材還原之不飽和區，因此 UPD 可在比金屬離子還原能斯特電位更正的穩定電位還原金屬離子，且金屬離子無法持續還原為金屬塊材，UPD 電位與塊材還原電位的差值可以 ΔE_{UPD} 表示(式 1-16)。

$$\Delta E_{UPD} = E_{(M_{\theta}/S)/M_{(aq)}^{z+}} - E_{M_{(bulk)}/M_{(aq)}^{z+}} \quad (1-15)$$

UPD 常發生在基材的表面缺陷，如台階(Step)、扭結(Kink)與空缺(Vacancies)，這些缺陷的表面多為基材的活性位點(Active Site)，具有高表面能使得 $M_{(aq)}^{z+}$ 可吸附並沉積。根據 Lipkowski^[13]之著作，低電位沉積會在基材表面形成低維度的金屬層(圖 1-8)，以能斯特方程式計算金屬的沉積量(式 1-16)， iD 代表維度，不同維度產生的 ΔE_{UPD} 可以式 1-17 表示。

$$E_{(M_{iD}/S)/M_{(aq)}^{z+}} = E_{M_{(bulk)}/M_{(aq)}^{z+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\alpha_{(aq)}^{M_{(aq)}^{z+}}}{a_{(iD)}}\right) \text{ with } i=0,1 \text{ and } 2 \quad (1-16)$$

$$\Delta E_{UPD}(iD) = E_{(M_{iD}/S)/M_{(aq)}^{z+}} - E_{M_{(bulk)}/M_{(aq)}^{z+}} \quad (1-17)$$

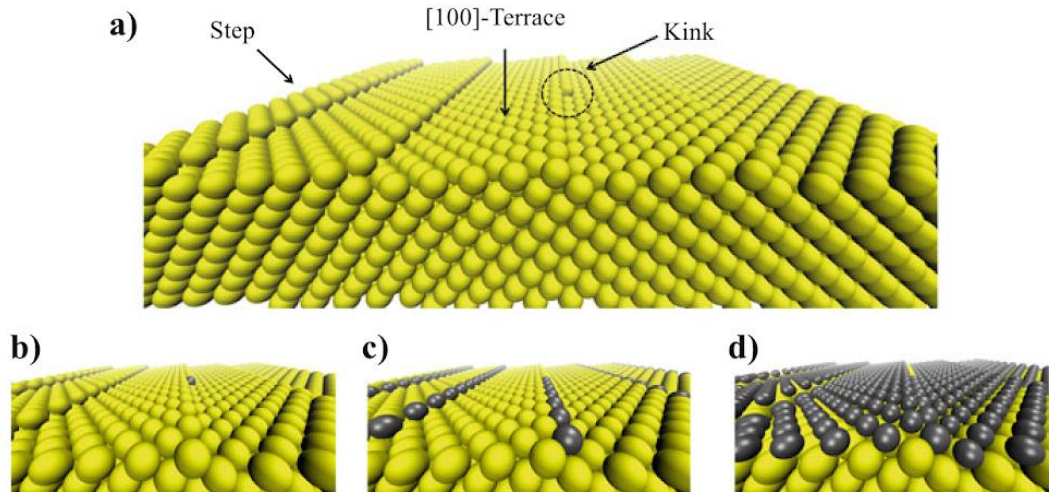


圖 1-8 透過低電位沉積可能產生之金屬層(a)基材表面缺陷(b)0 維金屬層(c)1 為金屬層(d)二維金屬層

透過計算得到 $\Delta E_{UPD(0D)} > \Delta E_{UPD(1D)} > \Delta E_{UPD(2D)}$ ，說明 0 維金屬層雖比金屬塊材還原能斯特電位更正，比起其他維度金屬層更容易發生沉積，但在基材表面上擁有最少量的金屬原子。不同維度之低電位沉積相平衡圖如圖 1-9 所示，藍色虛線代表 0 維或 1 維低電位沉積發生時相平衡。

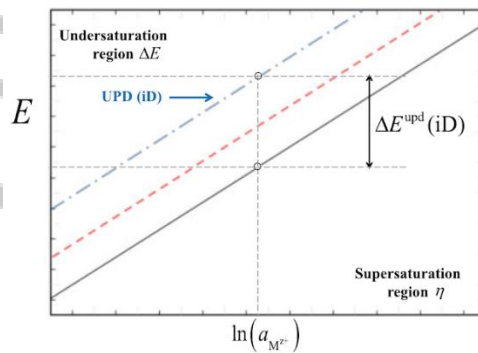


圖 1-9 不同維度低電位沉積相平衡圖

1-3 電化學方法

1-3-1 安培法(Amperometry, i-t curve)

安培法^[14, 15]為在三極式系統中，相對於參考電極，施加一個定電位於工作電極上並記錄在工作電極上產生氧化或還原反應時所產生的電流。電位的選擇通常是分析物氧化或還原電位，在此電位下分析物與工作電極之間進行電子傳遞，因此可以得到電流對時間的關係圖(圖 1-10)。

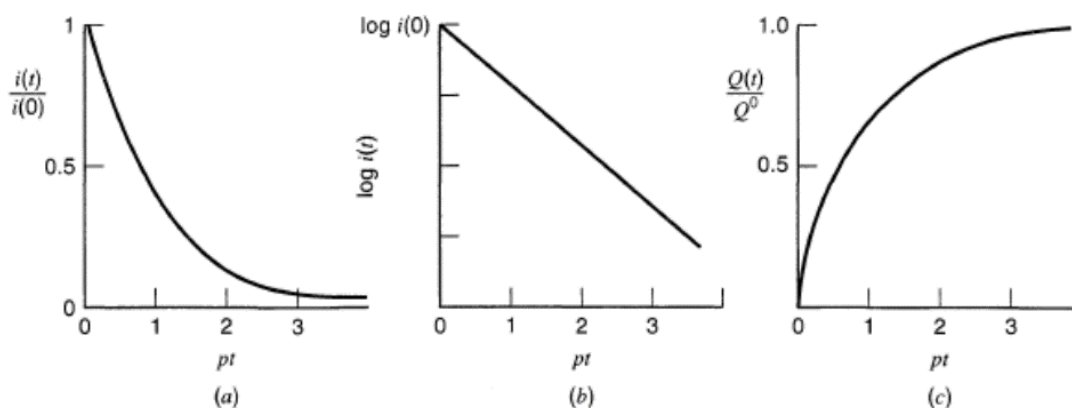


圖 1-10 安培法(a)控制電位進行電解時電流(i)-時間(t)關係圖(b) $\log i$ 對 t (c)電量 Q 對 t 關係圖

1-3-2 循環伏安法(Cyclic Voltammetry)

循環伏安法^[14]是一種常用的電化學研究方法，藉由控制電極的電位速率隨時間以三角形波形進行多次的反覆掃描，並記錄電流-電位曲線，如果初始電位向陰極方向掃描，在陰極方向掃描時所發生的反應為還原反應，而量測的電位值即為還原電位；當電位向陽極方向掃描時，所發生的反應為氧化反應，而量測的電位值即為氧化電

位。因此一次三角波掃描，即得一次還原及氧化過程的循環，故稱為循環伏安法(圖 1-11)。

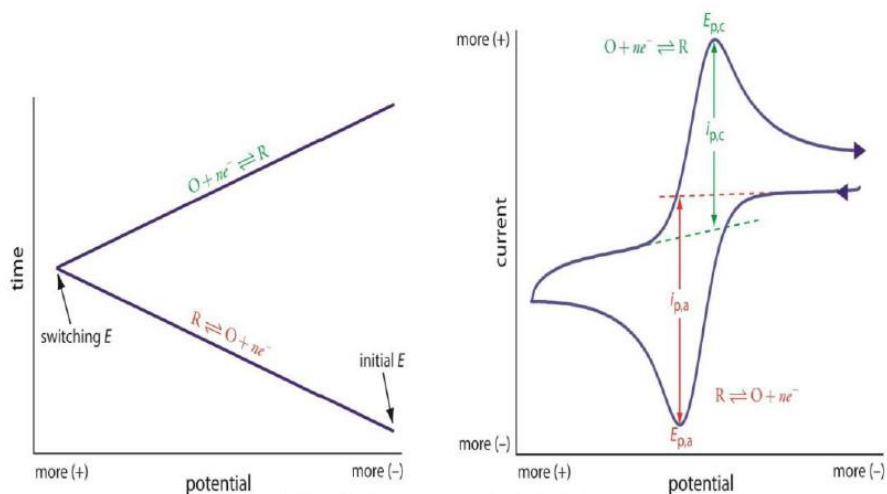


圖 1-11 電位與時間對應循環伏安 (CV)圖

循環伏安法可用於電極反應性質、機理和電極過程動力學等研究。

(1)電極可逆性的判斷：循環伏安法中電壓的掃描過程包括陰極及陽極兩個方向，因此從所得的循環伏安法圖的氧化波和還原波的峰高與對稱性中可判斷電活性物質在電極表面反應的可逆程度。如果反應為可逆，則曲線上下對稱；如果不可逆，則曲線上下不對稱。

(2)電極反應機理的判斷：循環伏安法還可研究電極吸附現象、化學耦聯反應、電化學反應產物等。

1-3-3 微分脈衝伏安法(Differential Pulse Voltammetry, DPV)

微分脈衝伏安法^[16]為線性掃描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)與階梯掃描伏安法(Staircase Sweep Voltammetry)所衍生而成的新方法。過去偵測低濃度分析物氧化還原反應時，採用了以汞滴做為工作電極的極譜法(Tast polarography)，但因無法避免介質中電容電流(充電電流)的影響，造成靈敏度下降。

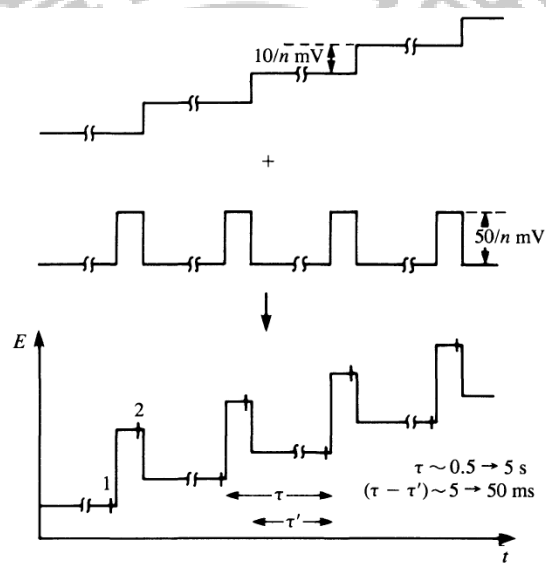


圖 1-12 LSV 結合 Staircase Sweep Voltammetry 成為 DPV 方法示意圖

微分脈衝伏安法是以靜態固體電極作為工作電極，量測原理如圖 1-12 所示，在線性電位掃描的同時施加一脈衝，在施加脈衝前(圖 1-12 位置 1)量測一次電流，於脈衝消失前在量測一次電流(圖 1-12 位置 2)，即可得到電流差 $\Delta I = I_2 - I_1$ 。 τ 為一次脈衝施加的週期(Pulse Period)， τ' 為量測樣品之電位差所經過的時間(Sample Width)。在線性增加電位的過程中紀錄多個週期的電流

差，所得電流差對電位之關係圖是為微分脈衝伏安法訊號。一般 τ 會設定在 0.5 秒到 5 秒之間，而 Pulse Period 與 Sample Width 時間差約為 5 毫秒到 50 毫秒。脈衝通常為 $(50/n)$ 毫伏， n 為樣品進行氧化還原反應所轉移之電子數。

DPV 剛開始量測時，分析物尚未擴散至電極表面，此時所量測到的電流為電雙層電流。而隨著電位改變，分析物開始在電極表面進行氧化或還原反應，在電極表面的分析物濃度受到施加脈衝的影響，在短時間內從高濃度變為濃度幾乎為零，來自分析物的法拉第電流也呈現極大的差值；在 DPV 量測的最後，因分析物幾乎消耗殆盡，電位達到極限擴散去，因此施加脈衝前後，電流已無明顯變化，電流差值減少，故 DPV 訊號峰為曲線(圖 1-13)。

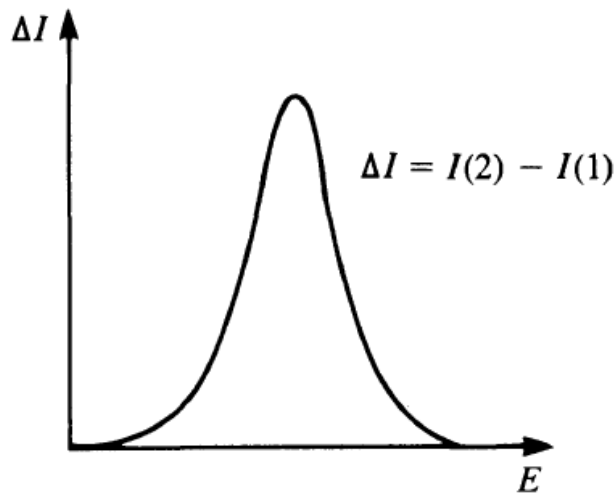


圖 1-13 DPV 訊號峰

1-4 研究動機及目的

為了改善現行對於亞硝酸離子偵測方法的缺點準確度低、不易定量等缺點，本文透過高靈敏度的電化學方法進行亞硝酸離子的量測。

本實驗室近年來發展獨特的樹狀奈米金電極作為電化學基材，其偌大的電化學表面積在電化學量測上可做為高靈敏度、高訊號強度基材，當樹狀奈米金電極修飾其他金屬如銅、鉑等，還能大幅提升電化學實驗中的訊號表現。本文將探討銅修飾樹狀奈米金電極用於亞硝酸鹽離子檢測之表現。

樹狀奈米金電極其偌大的電化學表面積與穩定的結構，應用於分析低濃度物質且具有高靈敏度的微分脈衝伏安法可以提升待測物質的訊號表現，得到濃度對電流密度的線性關係，即可將真實樣品中的亞硝酸離子定量，作為一個快速且簡單的偵測方式。

透過低電位沉積修飾第二金屬銅可以增幅訊號強度並下降偵測極限，對於法規要求亞硝酸離子濃度極低的物質，能夠提供一個更準確的偵測方式。

二. 實驗方法與儀器

2-1 實驗藥品

1. 四氯金酸(Hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate) :
 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 99.9% ; Alfa Aesar
2. 半胱氨酸(L-cysteine) : $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$; $\geq 98\%$, Sigma
3. 無水硫酸鈉(Sodium sulfate, Anhydrous) : Na_2SO_4 ; 99% ,
COTA Chemical
4. 亞硝酸鈉(Sodium nitrite) : NaNO_2 ; $\geq 99\%$, Fluka
5. 硫酸 Cu(Kupfer(II) sulfat pentahydrate) : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Merck
6. 硫酸(Sulfuric acid)
7. 氫氧化鉀(Potassium hydroxide) : KOH , $\geq 85\%$, Merck
8. 去離子水(Deionized water) : H_2O , 阻抗值 : $18.2 \Omega \cdot \text{cm}$;

Millpore Milli-Q

2-2 實驗樣品製備

2-2-1 玻璃碳電極前處理

玻璃碳電極表面處理：

1. 玻璃碳電極分別以 $0.3\mu\text{m}$ 以及 $0.05\mu\text{m}$ 之氧化鋁粉拋光
2. 將玻璃碳電極分別以去離子水及乙醇超音波震盪 15 分鐘
3. 將清潔後的玻璃碳電極取出，放入去離子水和乙醇 1:1 的保存液中存放

2-2-2 樹狀奈米金電極製備

1. 配置 0.1 mM 四氯金酸，0.1 mM 半胱胺酸及 0.5M 硫酸水溶液，總體積約為 30 mL
2. 架設三電極系統
參考電極：飽和甘汞電極(Hg/Hg₂Cl₂/KCl)
對電極：白金絲(Pt)
工作電極：玻璃碳電極
3. 於電化學儀器 CHI 6111E 選擇 Step function 功能進行 3000 秒電沉積，參數設定如下：

Step E1(V)/i1(A)	0
Step Time 1(s)	0.1
Step E2(V)/i2(A)	-0.8
Step Time 2(s)	0.1
Step Segment	30000

4. 樹狀奈米金電極沉積完成，取出後再以去離子水泡洗

2-2-3 銅修飾樹狀奈米金電極製備

樹狀奈米金電極前處理：

前述奈米樹狀金電極製備流程中，半胱胺酸上含硫官能基與 Au 表層形成了硫金鍵結，控制奈米金沉積的方向，進而形成樹狀結構。為了將樹狀奈米金電極的表面純化，避免其他因素影響實驗結果，參考郭珊綺論文^[17]，在鹼性條件下進行半胱胺酸脫附。步驟如下：

1. 配置 0.5M KOH 溶液

2. 架設三電極系統

參考電極：飽和甘汞電極(Hg/Hg₂Cl/KCl) / 對電極：白金絲(Pt)

工作電極：樹狀奈米金電極

3. 利用循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)，設定參數如下：

Init(E)	-0.4
Hight(E)	-0.4
Low(E)	-1.3
Final(E)	-1.3
Initial Scan Polarity	Negative
Scan Rate(V/s)	0.05
Sweep Segments	12
Sample Interval(V)	0.001
Quiet Time(sec)	2
Sensitivity(A/s)	1×10^{-3}

銅修飾樹狀奈米金電極：

1. 配置 0.1 mM 硫酸銅溶液

2. 架設三電極系統

參考電極：飽和甘汞電極(Hg/Hg₂Cl/KCl) / 對電極：白金絲(Pt)

工作電極：已脫附樹狀奈米金電極

3. 以直流電 0 V 電沉積 200 秒

4. 將沉積完成之樹狀電極取出後以去離子水泡洗

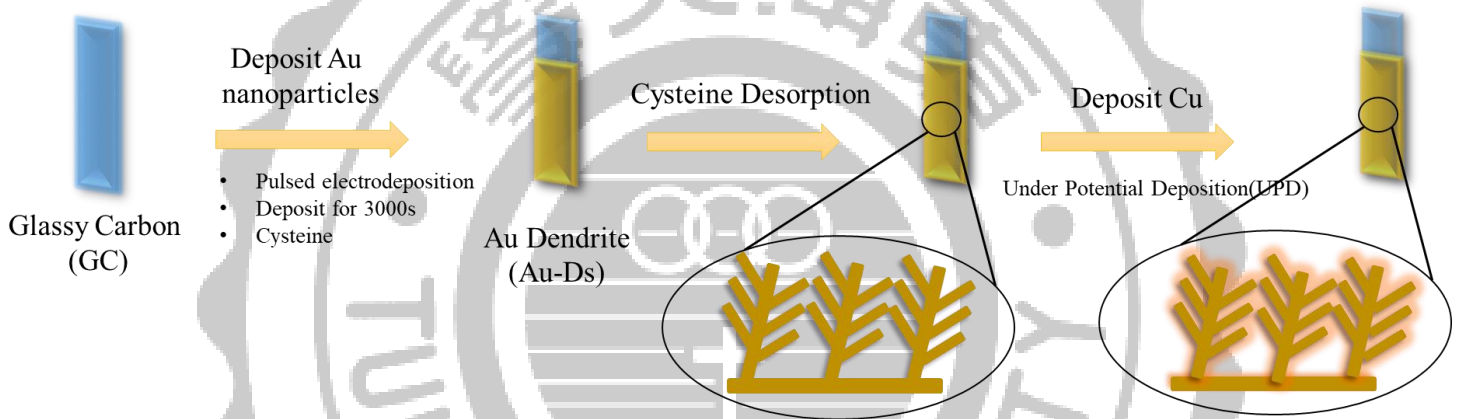


圖 2-1 Cu 修飾奈米樹狀金電極製備示意圖

2-2-4 亞硝酸離子偵測

1. 以 0.5 M 稀硫酸配置 0.1 M 硫酸鈉水溶液，並以氮氣脫氣 10 分鐘

2. 架設三電極系統

參考電極：飽和甘汞電極(Hg/Hg₂Cl/KCl) / 對電極：白金絲(Pt)

工作電極：已脫附樹狀奈米金電極、Cu 修飾樹狀奈米金電極

3. 以微分脈衝伏安法(differential pulse voltammetry, DPV)量測，參數

如下：

Init(E)	0.7
Hight(E)	1.0
Incr(V)	0.001
Amplitude(E)	0.05
Pulse Width(sec)	0.02
Sampling Width(sec)	0.5
Quiet Time(sec)	2
Sensitivity(A/s)	1×10^{-1}

2-3 實驗流程

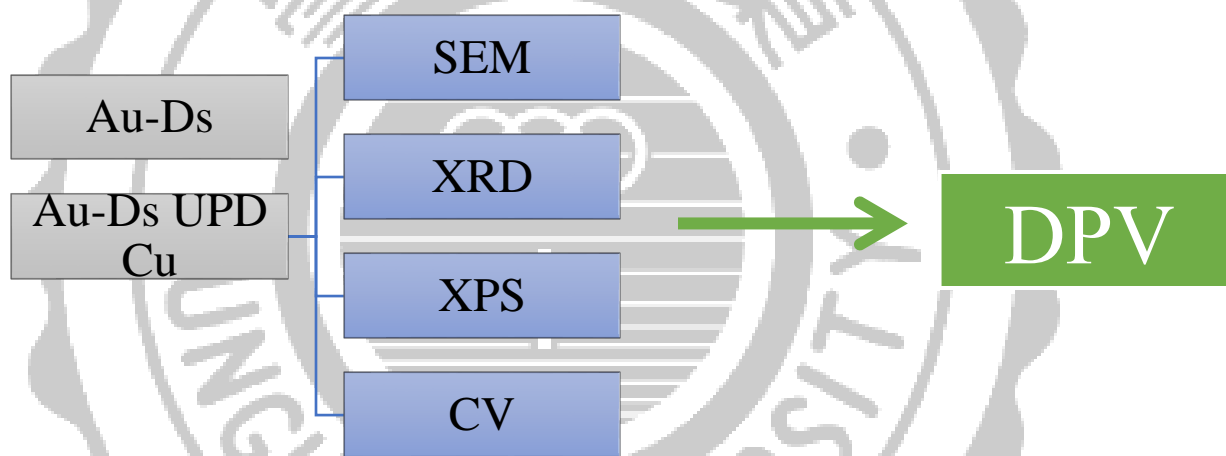


圖 2-2 實驗流程圖

在實驗流程中，以樹狀奈米金電極作為實驗基材之一，並同時以定電位沉積同於樹狀金電極上，完成實驗基材。首先以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)觀察基材表面結構，探究實驗前後基材結構穩定性。X光繞射光譜儀(Powder X-ray Diffraction spectroscopy)用來確認其晶格成長方向以及樹狀結構是否形成，並再度確認實驗前後基材結構穩定性。安培法(Amperometry, i-t curve)將 Cu 元素沉積樹狀金電極上並估算 Cu 元素沉積量。利用循環伏安法推算基材上 Cu 元素沉積量與電化學活性表面積(Electrochemical Active Surface Area, EASA)。

本文中將樹狀奈米金電極命名為 Au-Ds，Cu 修飾樹狀奈米 Au 電極之基材命名為 Au@Cu-Ds。將 Au-Ds 以及 Au@Cu-Ds 應用於亞硝酸離子的偵測，建立濃度的線性量測範圍以及真實樣品的檢驗

2-4 儀器與原理

2-4-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡主要是用來觀察樣品表面形態(Morphology)，其試片製備簡單，有較高的放大倍率 20 至 20 萬倍，影像解析度極高，可直接觀察各種試樣凹凸不平的細微結構。

利用電子束轟擊試片時會產生不同的訊號，如二次電子、背向散射電子、吸收電子、歐傑電子、特徵 X 射線等等。一般掃描式電子顯微鏡偵測系統上，主要是偵測二次電子(Secondary electrons)與背向散射電子(Backscattered electrons)成像。

二次電子產生的數量，會受到試片表面的起伏的影響，而偵測出試片表面的形貌特徵。背向散射電子則是顯示試片表面的原子序差異。特徵 X 射線是原子的內層電子受到激發後，在能階躍遷過程中直接釋放的射線，此射線具有特徵能量與波長的一種電磁波輻射，經由偵測器，能量散射光譜儀(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)系統，可作材料元素成分分析，通常與 SEM 結合。

掃描顯微鏡是利用電子槍透過熱游離或場發射原理產生高能量電子束，經由 0.2–40 kV 電壓加速，再經過電磁透鏡組(Condenser lens)，使電子束聚焦在試片上。電子束與試片作用激發出二次電子和背向散射電子，由於電子束能量低於 50 eV，因此只有試片表面下約 5~50 nm 的二次電子，才有機會脫離試片表面被偵測，這些電子脫離試片表面後，被靜電電場加速至高能量再由電子偵測器接收，經過訊號處理再送至顯像管成像。

圖像對比及亮度是根據電子訊號的強度而改變，當電子束能量低時，產生訊號深度較淺，訊號強度也較弱；當電子束能量高時，產生的訊號深度較深，訊號強度也較強，但圖像易受到深訊號干擾。因此，樣品表面的形貌、特徵等，可藉由對比亮度同步成像的方式而表現出來

2-4-2 X 光繞射光譜儀(X-ray diffraction spectroscopy, XRD)

X 光繞射光譜儀主要用來鑑定物質的結晶晶態、結構鑑定、成分分析與粒徑大小分析。物質依照內部原子排列的情形分為晶體(Crystalline)與非晶體(Amorphous)，晶體內部組成具有規則排列亦具有週期性，而非晶體則是散亂聚合。由於晶體中原子的規則排列，形成了所謂的原子面或晶面，可用米勒指數(Miller indices)(hkl)來表示，其方法是將晶面在晶軸之截距取其倒數之有理數。

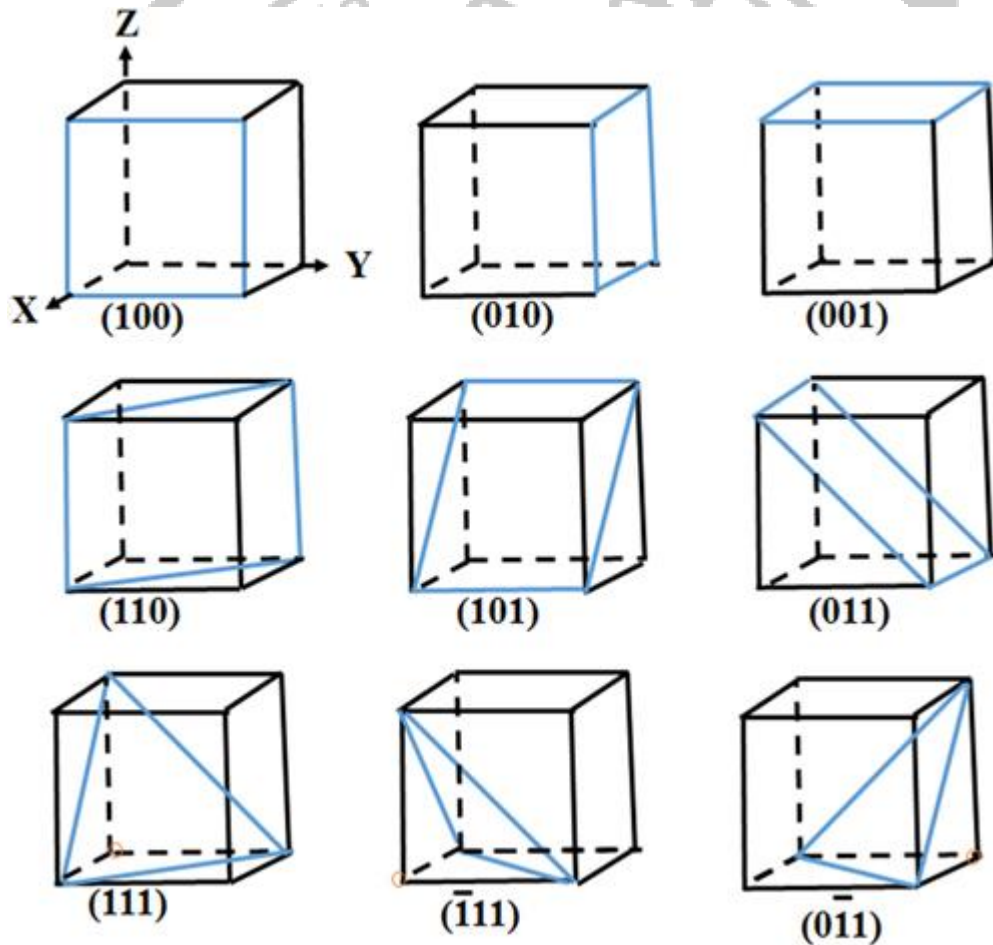


圖 2-3 各晶格面之米勒指數^[18]

從散射 X 光的分布情形，可以將繞射現象視為入射光被晶格反射，如同鏡面反射即入射角等於反射角。當樣品的相鄰結晶面(Lattice Plane)散射波彼此相位相同，光程差為波長的整數倍，產生建設性干涉，此繞射現象稱為布拉格定律(Bragg's Law)：

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

入射光波長 λ 會被此晶格平面所繞射， d 即為鄰近兩晶格面的光程差；繞射線會與晶格面夾角 θ 度，而與原入射線夾 2θ 角，如圖 2-4。

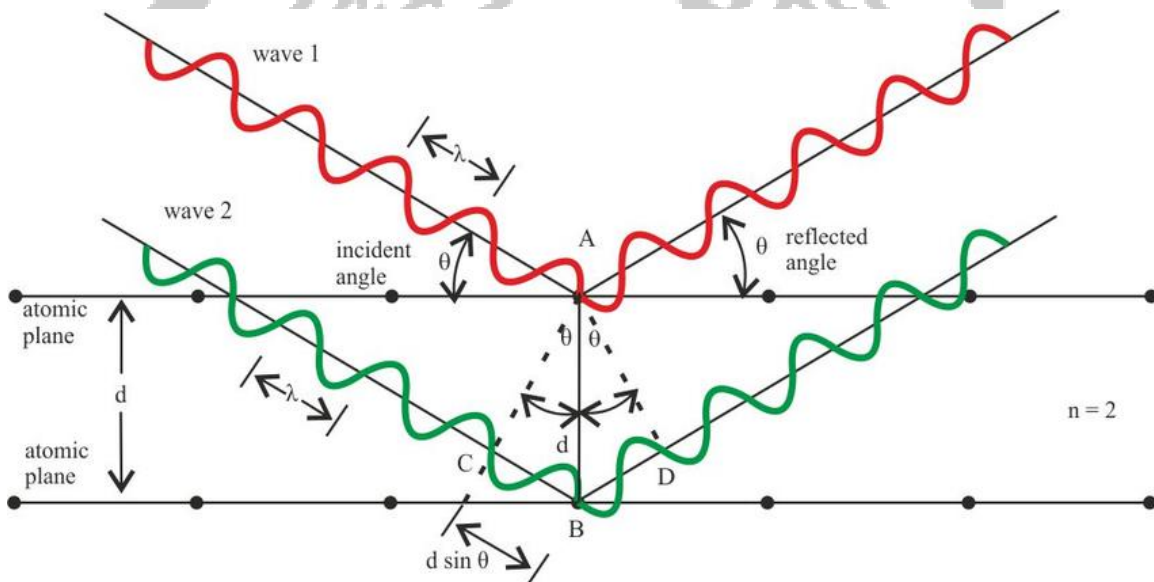


圖 2-4 晶體繞射入射光示意圖^[19]

2-4-3 X 射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

X 光射線電子能譜儀是利用單一波長 X 射線照射樣品，測量激發出光電子動能，而得到關於元素及化學狀態資訊。當單一波長的 X 光照射在材料上時，若光子能量($h\nu$)大於元素內層軌域束縛能(Binding Energy, E_b)，則可將原子的內層電子激發成光電子，根據能量守恆定律，光電子會具有一動能(E_k): $E_k = h\nu - E_b - \omega$ 。 ω : 功函數(Work function)，為材料表面對電子的束縛位能。

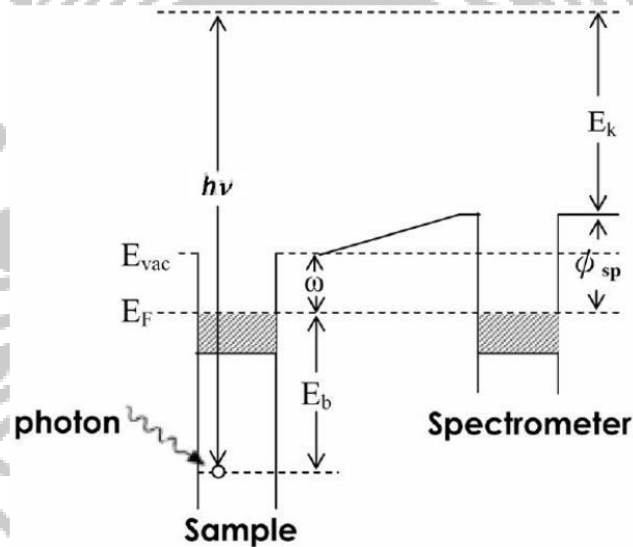


圖 2-5 光電子發射概略圖

但在光譜儀所量測到的動能 $E_k' = h\nu - E_b - \psi_{sp}$ 。 ψ_{sp} 為電子能量分析儀的功函數，一般利用 Au 來校正。

XPS 主要由六個部分組成，X 光源、樣品電離室、光能量分析器、電子檢測器、真空系統和數據處理系統。X 光源是由鈾絲發射出熱電子經電場加速轟擊金屬靶材，一般金屬靶材為鋁靶或鎂靶。

另外，能量較軟的同步輻射 X 光也經常做為 XPS 的光源之一，其 X 光光電子發射之截面隨著 X 光能量升高而降低，並且提供良好的能量解析度。

真空系統包括有三個真空室，第一個用於進出樣品，第二個為真空緩衝，樣品會在第三個真空室被 X 光射線照射，在真空環境的目的是使電子不被殘餘氣體分子散射，避免殘餘氣體分子吸附在樣品表面引起汙染。



三. 結果與討論

3-1 樹狀電極之結構鑑定

3-1-1 樹狀電極之 SEM 分析

本實驗利用脈衝式電化學沉積法製備出 Au-Ds，圖 3-1(a)、(b)為參考文獻中，藉由加入 L-cysteine 且利用 Au 與硫之間極強的 Au-S 鍵結，在電沉積電位控制過程中保護 Au(110)與 Au(100)晶格面，使奈米金往 Au(111)晶格面成長，圖 3-1(b)呈現出此基材為三維對稱之樹狀結構。圖 3-1(c)、(d)為 Au-Ds@Cu，同樣具有往 Au(111)晶格面成長之三為樹狀結構，但此尺度下無法在 Au-Ds 上觀察到 Cu 原子。

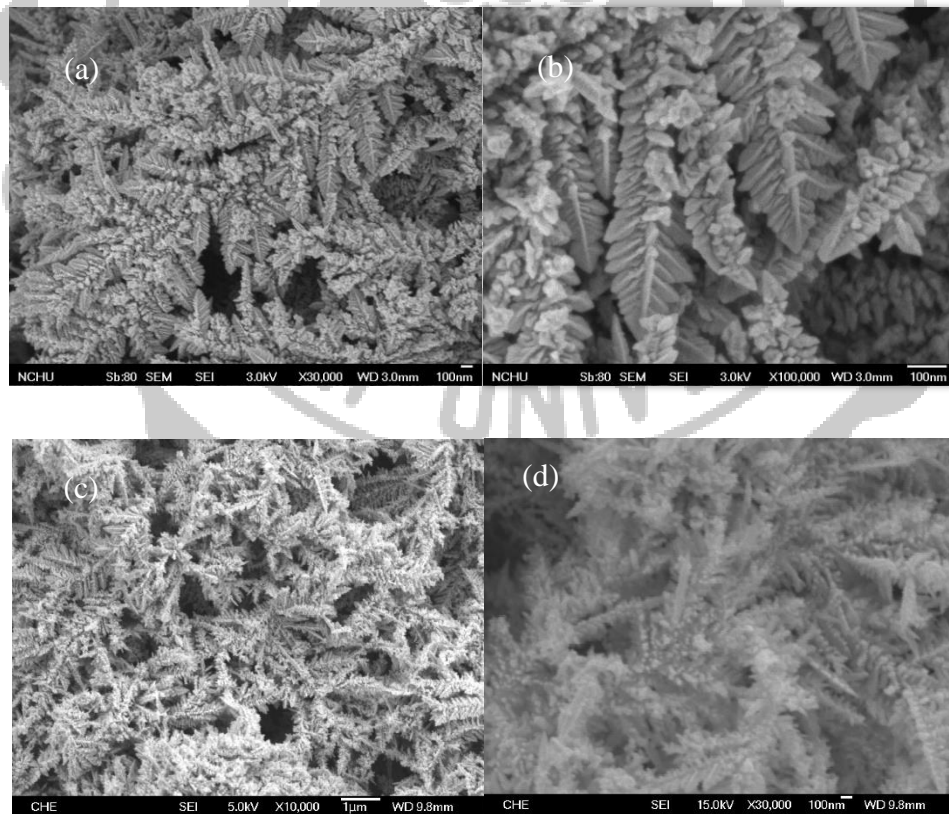


圖 3- 1 (a)(b)Au-Ds 與(c)(d)Au-Ds@Cu SEM 圖

3-1-2 樹狀電極之 EDS 分析

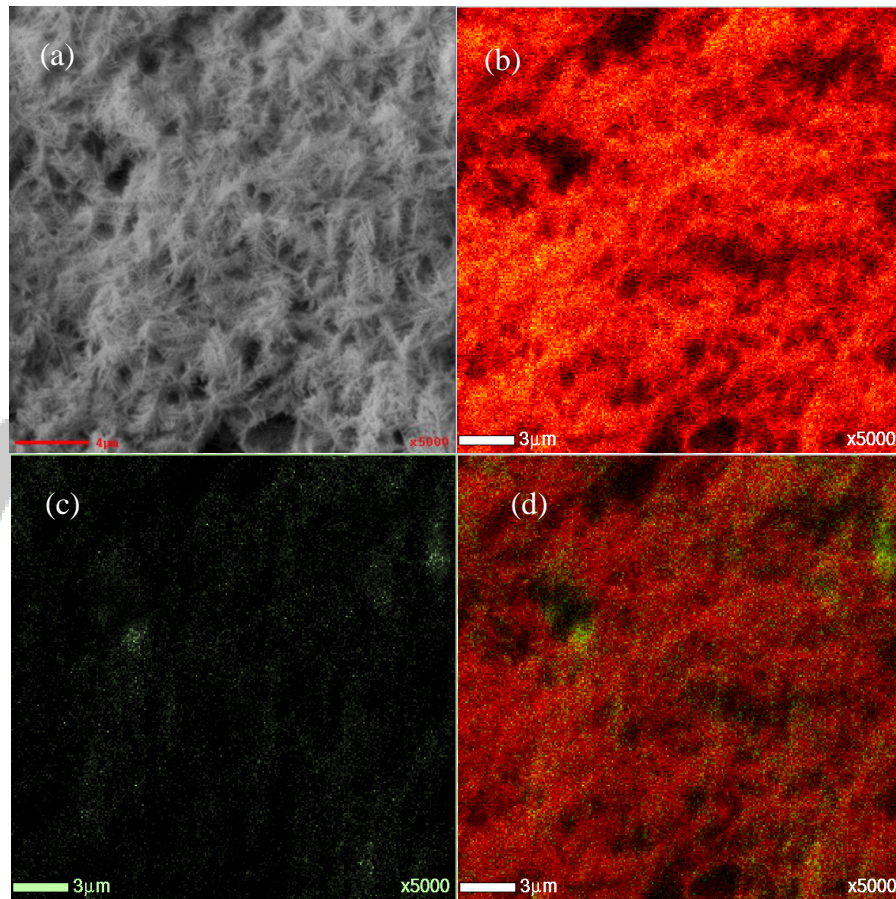


圖 3-2 Au-Ds@Cu 之 EDS 分析 (a)SEM 圖 (b) Au 分布圖 (c) Cu 分布圖 (d)紅色為 Au 分布區域，綠色為 Cu 分布區域

對圖 3-2(a)之 SEM 區域進行 EDS 分析，比較圖 3-2(b)、(c)可得知 Cu 成功修飾於 Au-Ds 且 Cu 含量遠小於 Au 含量。圖 3-2(d)中可觀察到 Cu 均勻分布在 Au 上。

3-1-3 樹狀電極之 XPS 分析

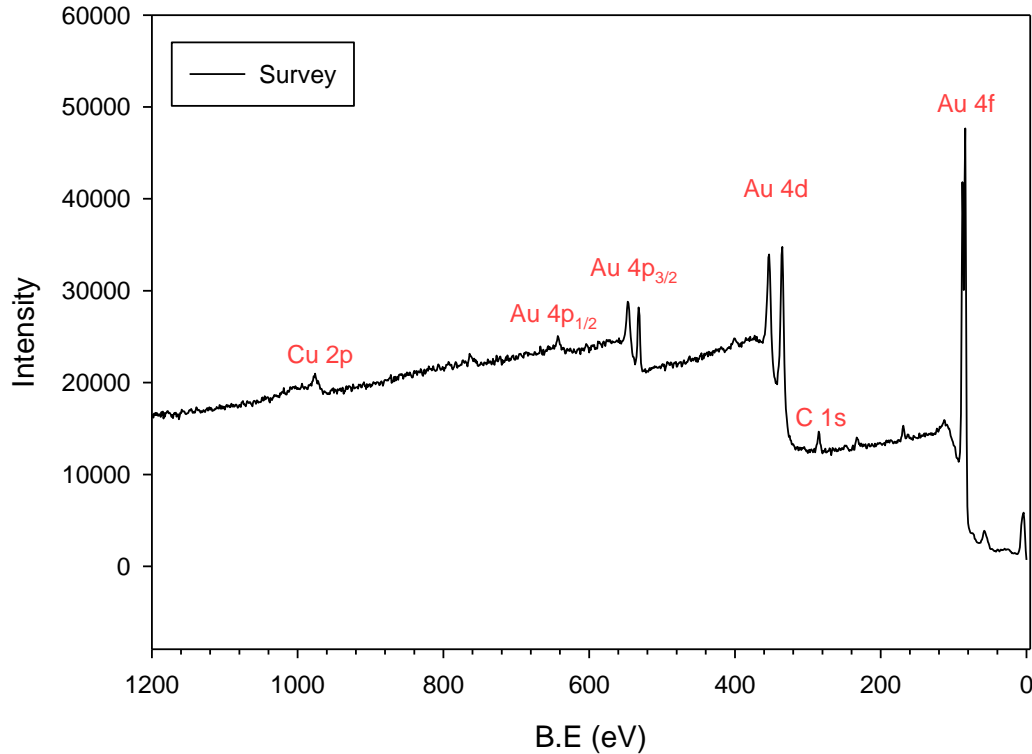


圖 3-3 Au-Ds@Cu 之 XPS 分析全普圖

本篇 XPS 分析皆使用國立中興大學貴重儀器中心之光電子能譜儀進行量測，激發光能量為 1253.6 eV ($Mg\ k_{\alpha}$)，pass energy 為 58.7 eV。由圖 3-3 束縛能約 933eV 的位置可觀察到 Cu 訊號，證實 Cu 原子成功被修飾在 Au-Ds。進一步分析 Au、Cu 元素結果如圖 3-4 所示，Au 4f_{7/2} 束縛能位於 84.1 eV(圖 3-4a)，Cu 2p_{3/2} 位於 932.0 eV(圖 3-4b)，與 Au、Cu 標準品之束縛能相近。

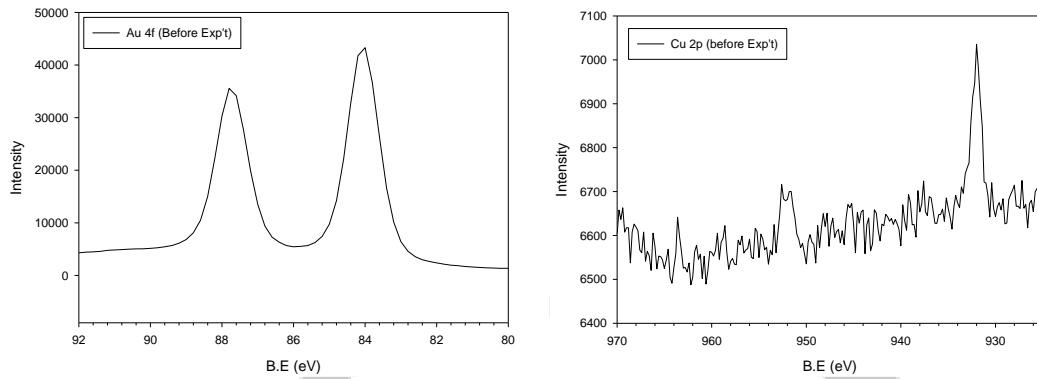


圖 3-4 (a) Au 4f (b) Cu 2p 之 XPS 分析圖

3-1-4 樹狀電極之 XRD 分析

Au-Ds 及 Au@Cu-Ds 透過 XRD 進行結構的研究。圖 3-5 中，黑色為 Au-Ds，紅色為 Au-Ds@Cu。Au 的繞射訊號峰分別為 38.18° 、 44.39° 、 64.57° 、 77.55° 、 81.72° ，相對應晶格面為 (111)、(200)、(220)、(311)、(200)，如表 3-1 所示。

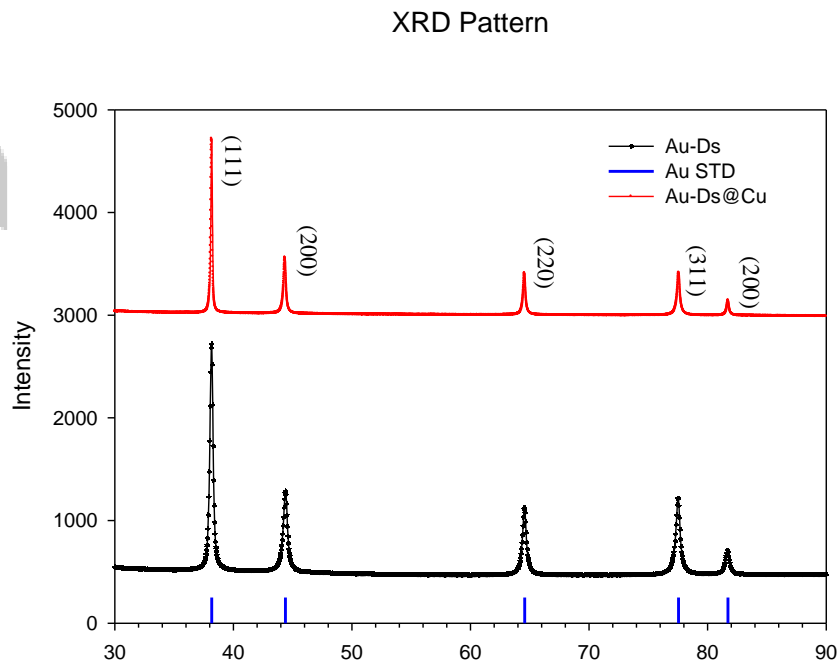


圖 3-5 Au-Ds 與 Au-Ds@Cu XRD 繞射圖

從 XRD 分析結果可得知，Au-Ds 具有高度結晶性，為面心立方堆積結構(fcc)。參考謝云靜論文^[20]，樹狀奈米金電極之(200)、(220)、(311)、(222) 晶格面與 Au(111)具特定比例，表 3-2 比較 Au-Ds、Au-Ds@Cu 與論文中各晶格面對 Au(111)晶格面之比例幾乎相同，說明這兩種基材與文獻中樹狀奈米金之結構相同。此外，利用低電位沉積修飾 Cu 原子之 Au-Ds@Cu，其 Cu 原子在樹狀金表面上為單層修飾^[21]，在 XRD 繞射圖中不會出現 Cu 的繞射峰。

表 3-1 Au 繞射訊號峰與其對應晶格面

Index facets	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
2θ	38.18	44.39	64.57	77.55	81.72

表 3-2 樹狀 Au 各晶格面強度對 Au(111)晶格面比例

Index facets	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Reference	1.00	0.35	0.26	0.25	0.11
Au-Ds	1.00	0.34	0.30	0.33	0.10
Au-Ds@Cu	1.00	0.34	0.26	0.26	0.11

3-2 Au-Ds 與 Au@Cu-Ds 性質鑑定

3-2-1 電化學活性表面積(Electrochemical Active Surface Area, EASA)

$$EASA = \frac{\int IdU}{a \times v} \quad (3-1)$$

Gold Dendrite CV

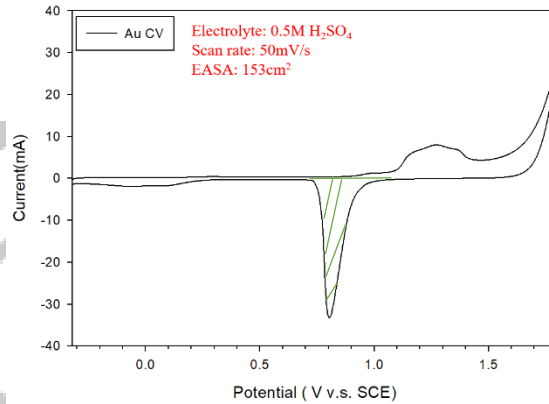


圖 3-6 Au-Ds 於 0.5M 硫酸水溶液中掃描速率為 0.05 V/s 之 CV 圖

公式(3-1)中， I 與 U 分別為 CV 圖中電流與電壓， a 為單位面積氧化還原電量， v 為 CV 之掃速。以圖 3-6 為例，將 Au 之 α 值 $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、CV 圖中 Au 還原峰面積(綠色斜線部分) $3.075 \text{ mA} \cdot \text{V}$ 與掃速 0.05 V/s 代入 EASA 公式 $\frac{3.075 \text{ mA} \cdot \text{V}}{0.4 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2} \times 0.05 \text{ V/s}} = 153.7 \text{ cm}^2$ ，得到 Au-Ds 電化學活性表面積為 153.7 cm^2 。

Au-Ds@Cu CV

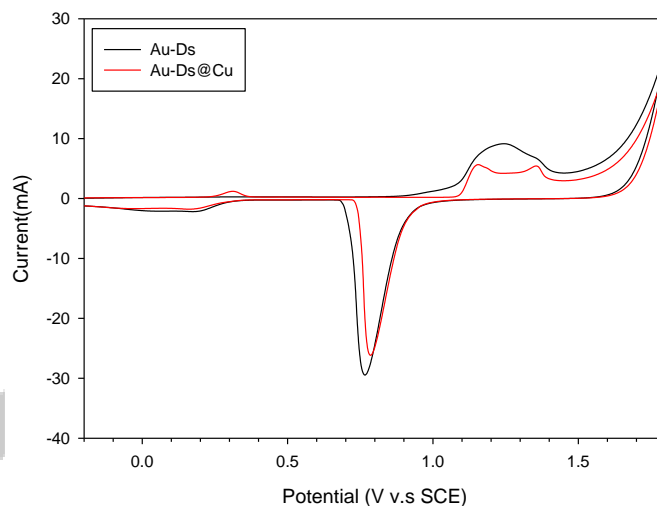


圖 3-7 Au-Ds 與 Au-Ds@Cu 於 0.5M 硫酸水溶液中掃描速率為 0.05 V/s 之 CV 圖

圖 3-7 中，修飾 Cu 原子前 Au-Ds 之 Au 還原峰面積大於 Au-Ds@Cu。Au-Ds@Cu 在 +0.32 V 處有著明顯的 Cu 氧化峰，證明 Cu 原子確實成功沉積在原先 Au-Ds 上。電催化亞硝酸離子之反應中心於 Au 原子上，計

算 Au-Ds@Cu 之 Au 還原峰
$$\frac{2.61 \text{ mA}\cdot\text{V}}{0.4 \text{ mQ}\cdot\text{cm}^{-2}\times 0.05 \text{ V/s}} = 130.5 \text{ cm}^2$$

3-2-2 低電位沉積 Cu 原子定量

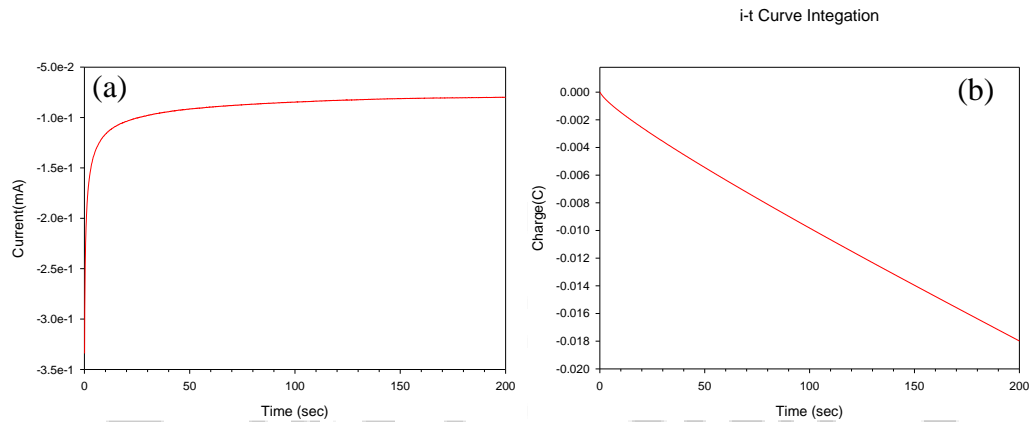


圖 3-8 以直流電 0 V 低電位沉積 Cu 原子之(a) i-t curve (b) 累積電量對時間關係圖

Au@Cu-Ds 是透過安培法在定電位下沉積，圖 3-8(a)為 Cu 沉積於 Au-Ds 之 i-t curve。如式 3-3 所示，可以利用沉積 Cu 使用之總電量計算 Cu 原子沉積量，根據式 3-2 將 i-t curve 積分後可得累積電量對時間關係圖，如圖 3-8(b)所示。當 Cu 離子還原為 Cu 原子時會得到 2 個電子(式 3-4)，以第 200 秒累積電量 0.0180 C 帶入公式 3-3，其中 n 為電子轉移數， F 為法拉第常數。計算得 $\frac{3.56 \text{ mC}}{2 \times 96500 \text{ C}} \times 63.549 \text{ g/mol} \times 10^6 = 1.17 \mu\text{g}$ ，得到 Cu 的沉積量為 1.17 μg 。

$$Q_{total} = I \times t \quad (3-2)$$

$$mass = \frac{Q_{total}}{n \times F} \times atomic \text{ mass } (g \text{ mol}^{-1}) \quad (3-3)$$



3-3 亞硝酸離子定性

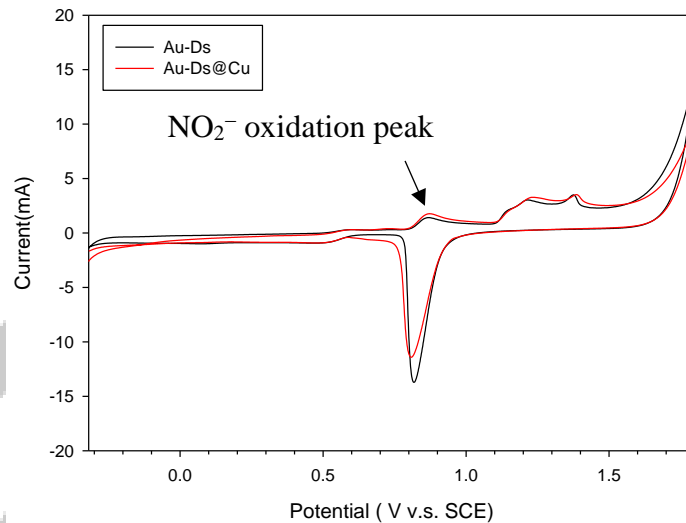


圖 3-9 以 Au-Ds 與 Au@Cu-Ds 作為工作電極偵測 6.25 mM 亞硝酸離子之循環伏安圖

將 Au-Ds、Au@Cu-Ds 作為工作電極，以 0.5 M 硫酸配置的 0.1 M 硫酸鈉溶液中加入定量亞硝酸鈉在以循環伏安法找出亞硝酸鈉離子之氧化還原峰，硫酸鈉的加入可以維持溶液中離子之平衡，並降低電雙層電流，使訊號有良好表現。

參考 Y. Zhang 的論文^[22]，以飽和銀/氯化銀(Ag/AgCl)做為參考電極所量測的亞硝酸氧化峰值為 + 0.83 V。本實驗以飽和甘汞電極(SCE)作為參考電極，SCE 對比標準氫電極(SHE)為 + 0.241 V，飽和 Ag/AgCl 對比 SHE 為 + 0.199 V，因此 SCE 對比 Ag/AgCl 為 + 0.045 V，理論上本實驗中亞硝酸離子氧化峰值約為 + 0.87 V。圖 3-9 中，以 Au-Ds 作為工作電極偵測亞硝酸離子時得氧化峰位置為 + 0.88 V，與理論值相符。

值得注意的是，加入了少量 Cu 修飾後的 Au-Ds@Cu 催化亞硝酸離子之氧化峰位置與 Au-Ds 相同。參考 Baiqing 文獻^[23]，以 Ag/AgCl 做為參考電極時，Cu-MOF 對亞硝酸離子之氧化峰位置約為 + 0.9 V，Au/Cu-MOF 對亞硝酸離子氧化峰位置約為 + 0.8 V，與奈米金做為工作電極氧化亞硝酸之電位一致。由此現象判定亞硝酸離子的氧化反應中心為 Au，且 Au-Ds@Cu 對亞硝酸離子偵測應用上也選擇與 Au-Ds 相同的電位範圍。

3-4 亞硝酸離子偵測

3-4-1 Au-Ds 偵測亞硝酸離子

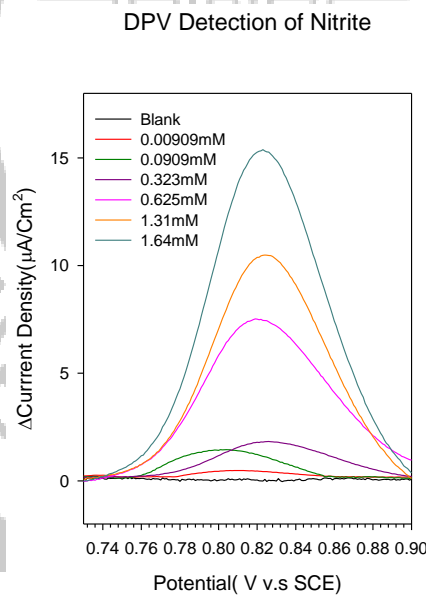


圖 3-10 以 Au-Ds 偵測亞硝酸離子之 DPV 訊號圖

由圖 3-9 得知亞硝酸離子氧化訊號峰約為 + 0.87 V 訊號，較還原峰訊號明顯。以 Au-Ds 透過微分脈衝伏安法在酸性之 0.1 M 硫酸鈉溶液偵測

亞硝酸離子(圖 3-10)，電位範圍從 +0.7 V 到 +1.2 V，涵蓋亞硝酸離子的氧化電位。考慮到每次進行 DPV 實驗時 Au-Ds 之 EASA 不盡相同，因此將 DPV 所測得之電流差值除以 Au EASA 進行歸一化(表 3-3)，以電流密度表示。

表 3-3 以 Au-Ds 在 DPV 中量測亞硝酸離子之 EASA 及電流密度

Conc.(mM)	EASA (cm ²)	$\Delta\text{Current}_{\text{max}}$ (mA)	$\Delta\text{Current}_{\text{max}}$ Density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	DPV Oxidation Peak (V)
0.00909	45.7	0.0007	0.266	0.805
0.0909	35.2	0.0127	0.357	0.846
0.323	115	0.1922	1.67	0.826
0.625	57.1	0.4169	7.30	0.819
1.310	51.0	0.5549	10.9	0.824
1.640	40.2	0.6298	15.7	0.823

Linear Range of NaNO₂ Detection through Electrochemistry

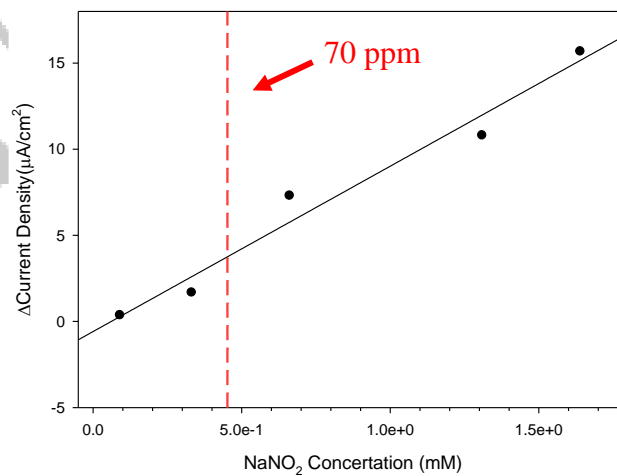


圖 3-11 Au-Ds 於 DPV 測量中電流密度對亞硝酸濃度線性圖，黑色實心點為亞硝酸離子濃度

將電流密度最大值對亞硝酸離子濃度做線性回歸圖(圖 3-11)，可以得到一線性關係式 $y = 9371x - 0.3058$ ， $R^2 = 0.9738$ 。紅色虛線為我國法規對於肉品中亚硝酸離子濃度之最大值 70 ppm，以 Au-Ds 作為工作電極可成功量測比法規規範更低的亞硝酸離子濃度。

圖 3-12 是 Au-Ds 進行多次實驗後 EASA 的變化。實驗前 Au-Ds 之 EASA 為 115 cm^2 ，進行第一次實驗後剩餘面積減少為 57.1 cm^2 ，但第二次實驗後剩餘面積尚有 51.0 cm^2 ，第三次實驗後剩餘 40.2 cm^2 。雖然 EASA 減少，但仍對亞硝酸離子有催化能力，表明 Au-Ds 為結構穩定的基材，能重複進行亞硝酸離子的偵測並且透過濃度與電流密度線性關係精準定量亞硝酸離子。

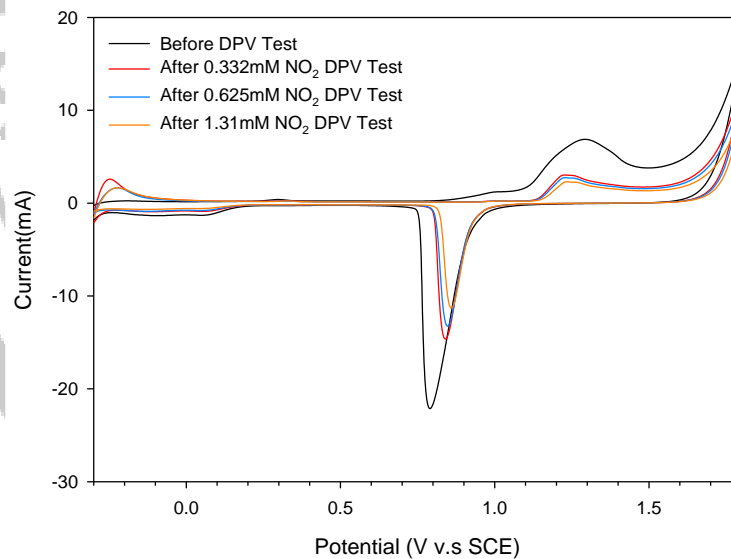


圖 3-12 多次實驗後 Au-Ds EASA 變化圖

3-4-2 Au-Ds@Cu 偵測亞硝酸離子

由圖 3-9 得知 Au-Ds@Cu 對亞硝酸離子氧化之訊號峰位於 +0.87 V。透過微分脈衝伏安法在酸性 0.1 M 硫酸鈉溶液偵測亞硝酸離子(圖 3-13)，電位範圍從 +0.7 V 到 +1.2 V，涵蓋亞硝酸離子的氧化電位。亞硝酸離子的氧化反應中心為 Au，因此將 DPV 所得電流差值訊號以 Au-Ds@Cu 之 Au EASA 歸一化(表 3-4)。

Au-Ds@Cu Applied in Nitrite DPV Measurement

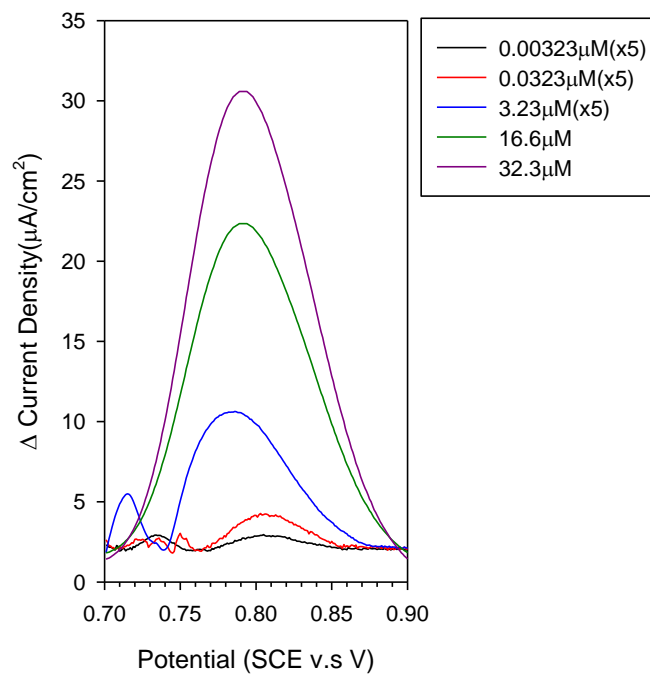


圖 3-13 以 Au-Ds 偵測亞硝酸離子之 DPV 訊號圖

表 3- 4 以 Au-Ds@Cu 在 DPV 中量測亞硝酸離子之 EASA 及電流密度

Conc. (μM)	Au EASA (cm^2)	$\Delta\text{Current}_{\text{max}}$ (mA)	$\Delta\text{Current}_{\text{max}}$ Density (μA)	DPV Oxidation Peak (V)
0.0323	98	0.02024	0.2249	0.805
0.323	71	0.03251	0.4579	0.803
3.33	65	0.1180	2.750	0.786
16.6	170.5	1.334	7.824	0.799
32.3	120	2.128	17.73	0.795

將電流密度最大值對亞硝酸離子濃度做線性回歸圖(圖 3-14)，可以得到一線性關係式 $y = 0.5238x + 0.2882$ ， $R^2 = 0.9950$ 。藍色虛線為世界衛生組織(WHO)對飲用水中亞硝酸離子最大濃度規範，飲用水中亞硝酸離子必須低於 0.1 ppm，而 Au-Ds@Cu 偵測極限接近此標準。

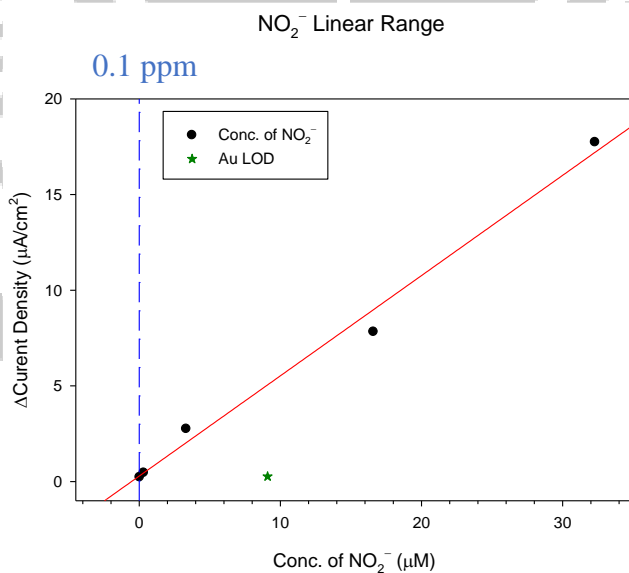


圖 3- 14 Au-Ds@Cu 於 DPV 測量中電流密度對亞硝酸濃度線性圖，黑色實心點為亞硝酸離子濃度，綠色星號為 Au-Ds 亞硝酸偵測極限

3-4-3 Au-Ds 與 Au-Ds@Cu 偵測能力比較

對比 Au@Cu-Ds 在 DPV 中的偵測能力表現如圖 3-15 所示。針對 0.323 mM 的亞硝酸離子個別以 Au-Ds、Au@Cu-Ds 作為工作電極進行偵測。Au-Ds 的電流密度(Δ Current Density)為 2.21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ；Au@Cu-Ds 電流密度為 20.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

經 Cu 修飾的樹狀奈米金電極提升電流密度約為 12 倍(表 3-4)，源自於當 Cu 修飾在其他貴金屬上時產生電子效應，即 Cu 的加入改變 Au 的最高電子佔領能階(HOMO)的電子組態分布，增加了奈米金的反應性，在電化學實驗上有更好的表現。

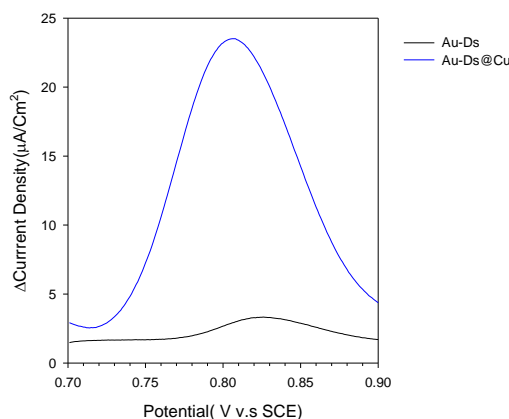


圖 3-15 Au-Ds 與 Au@Cu-Ds 偵測 0.323 mM 亞硝酸離子之微分脈衝伏安法圖

表 3-5 Au-Ds 對比 Au@Cu-Ds DPV 中電流密度表現

Electrodes	Au EASA (cm^2)	Δ Current _{max} (mA)	Δ Current _{max} Density Ratio	DPV Oxidation Peak (V)
Au-Ds	86.5	0.192	1	0.826
Au-Ds@Cu	73.0	1.51	12	0.806

3-5 亞硝酸偵測後樹狀電極分析

3-5-1 實驗後樹狀電極之 SEM 分析

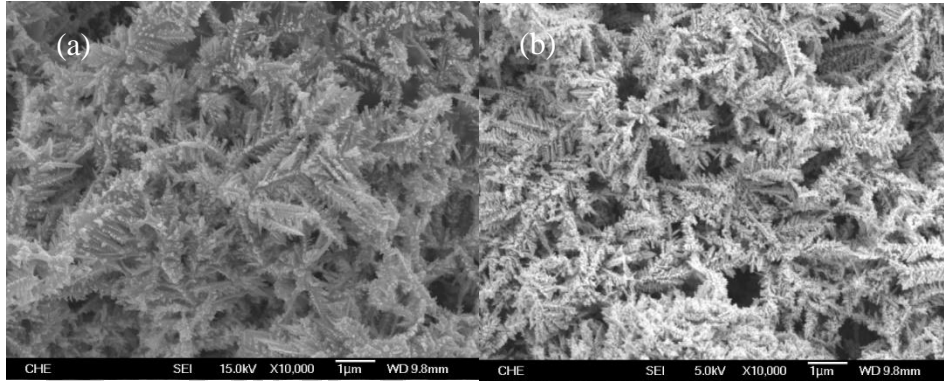


圖 3-16 亞硝酸 DPV 量測後 SEM 圖 (a)Au-Ds (b)Au-Ds@Cu

由圖 3-16 可清楚觀察實驗後 Au-Ds、Au-Ds@Cu 仍保持三維對稱之樹狀結構，說明此兩種基材均有高度結構穩定性。

3-5-2 實驗後樹狀電極之 XRD 分析

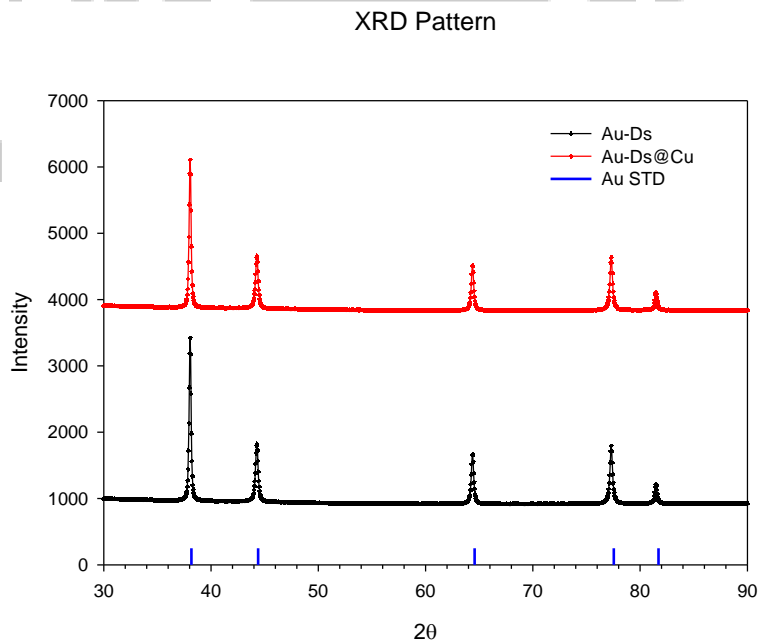


圖 3-17 亞硝酸 DPV 量測 XRD 繞射圖

圖 3-17 中可觀察到實驗後 Au-Ds、Au-Ds@Cu 基材仍具 Au(111)、Au(200)、Au(220)、Au(311)、Au(222)五個晶格面，符合前述 SEM 分析，此兩種樹狀電極具有高結構穩定性。

3-5-3 實驗後樹狀電極之 XPS 分析

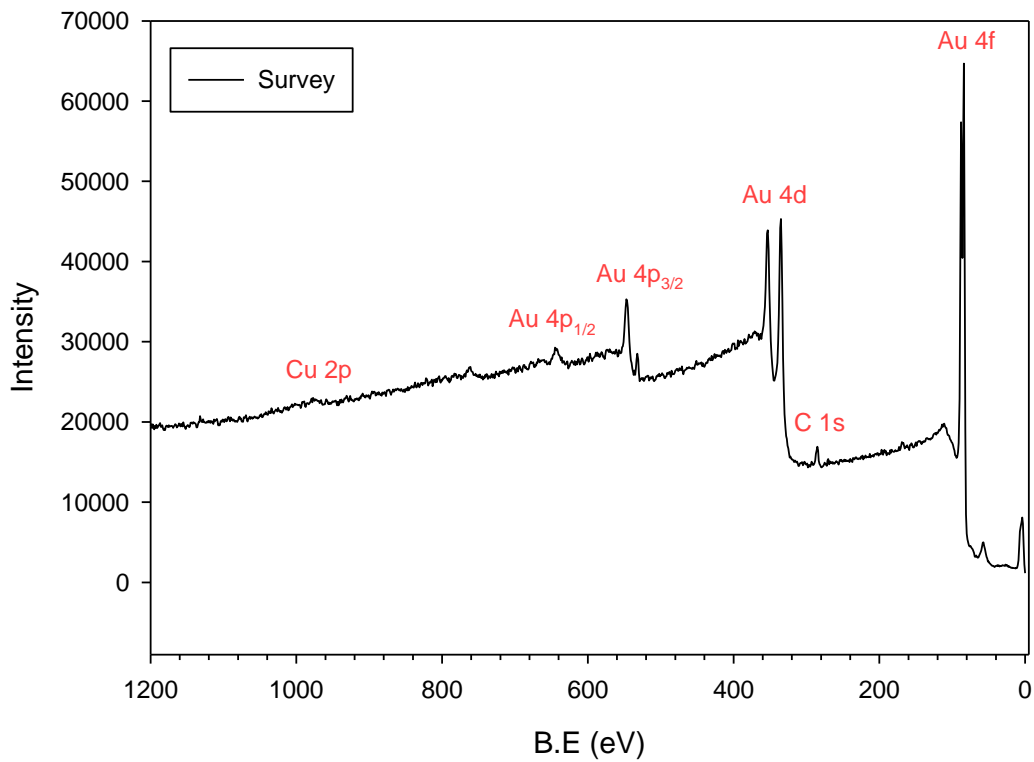


圖 3-18 實驗後 Au-Ds@Cu 之 XPS 全譜圖

由圖 3-18 中，在束縛能約 84 eV 附近，仍可以觀察到 Au-Ds@Cu 中的 Au 4f 訊號，但是 933eV 附近的 Cu 訊號極不明顯；圖 3-19 為實驗後 Au-Ds@Cu 中 Au、Cu 的細掃圖。在圖 3-19a 中觀察到 Au4f 訊號稍有下降；透過圖 3-19b 可得知 Cu 在亞硝酸離子量測的過程中有部分溶出，因此 Cu 2p 的訊號強度下降許多。

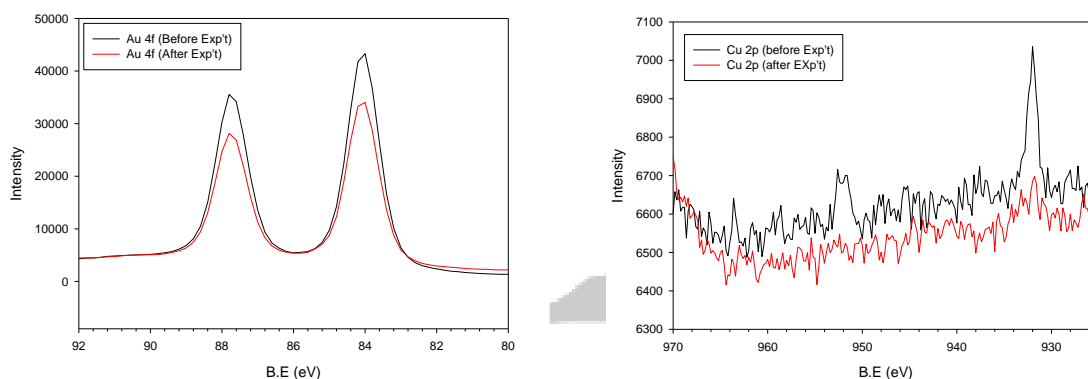


圖 3- 19 實驗後 Au-Ds@Cu (a) Au 4f (b) Cu 2p 之 XPS 細掃分析圖

3-5-4 Au-Ds@Cu 定性分析

將亞硝酸偵測實驗後之 Au-Ds@Cu 以陽極剝除法(Anodic Stripping Voltammetry, ASV)分析。圖 3-20 中，Cu 氧化峰位置+ 0.32 V 並沒有訊號產生，即實驗後 Au-Ds@Cu 的 Cu 原子被消耗。在亞硝酸之 DPV 量測中，施加電位範圍遠高於 Cu 氧化電位，因此亞硝酸離子量測過程中，樹狀電極表面上 Cu 原子被還原為 Cu 離子。

ASV for Au-Ds@Cu

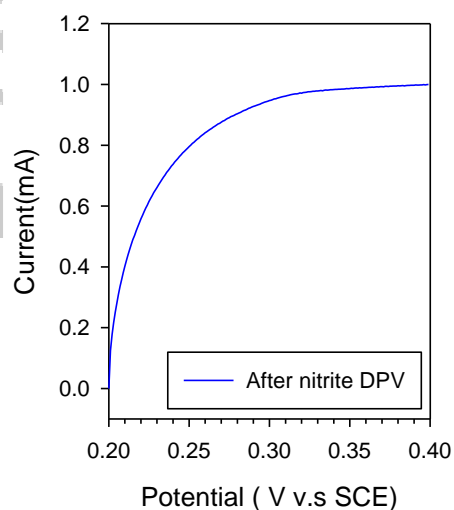


圖 3- 20 以陽極剝除法分析亞硝酸 DPV 量測後之 Au-Ds@Cu 性質

四. 結論

由 EDS、XPS 及 ASV 結果表明，以低電位沉積法可以成功製備 Au-Ds@Cu。

Au-Ds 以及 Au-DS@Cu 奈米 Au 於酸性條件中，亞硝酸離子的氧化峰且為+ 0.87 V 左右，結果表明在亞硝酸的氧化反應是以 Au 為反應中心進行。

樹狀奈米金電極作為電化學實驗基材，其電化學活性表面積可以達到 100 cm² 以上，對於亞硝酸離子偵測有良好的電流表現，樹狀奈米 Au 的高穩定性在亞硝酸離子的微分脈衝伏安法中能夠重複使用，偵測極限為 9.09×10^{-6} M，線性範圍為 9.09×10^{-6} M 到 1.64×10^{-3} M。

以低電位沉積法將 Cu 沉積於 Au-Ds 後，Au 的電子分布被 Cu 調整而增加催化效果，於微分脈衝伏安法中的電流密度可以提高致 12 倍左右，可以達到極低的偵測極限 3.23×10^{-8} M，線性範圍為 3.23×10^{-8} M 到 3.23×10^{-5} M，但實驗完成後多數 Cu 原子會溶解於電解液中，無法重複使用。

五. 未來展望

目前含氧陰離子團如硫酸根、亞硫酸根等，多半以比色法及分光光度計量測。這些量測方法對含氧陰離子團皆屬於間接偵測，除了準確性可能較一般電化學實驗低，也無法有效將含氧離子團進行定量。

對於含氧陰離子團電化學實驗中約略可分為兩種類型：(1)透過製備高度選擇性 Au 屬電極測量含氧陰離子團，如圖 5-1^[24]；(2)以高靈敏度電極於寬廣電位範圍下同時偵測含氧陰離子團，如圖 5-2^[25]。

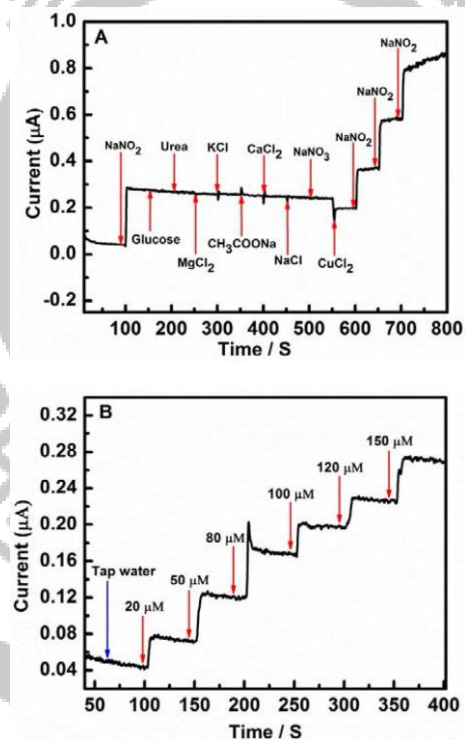


圖 5-1 具高度選擇性之奈米 Au 電極

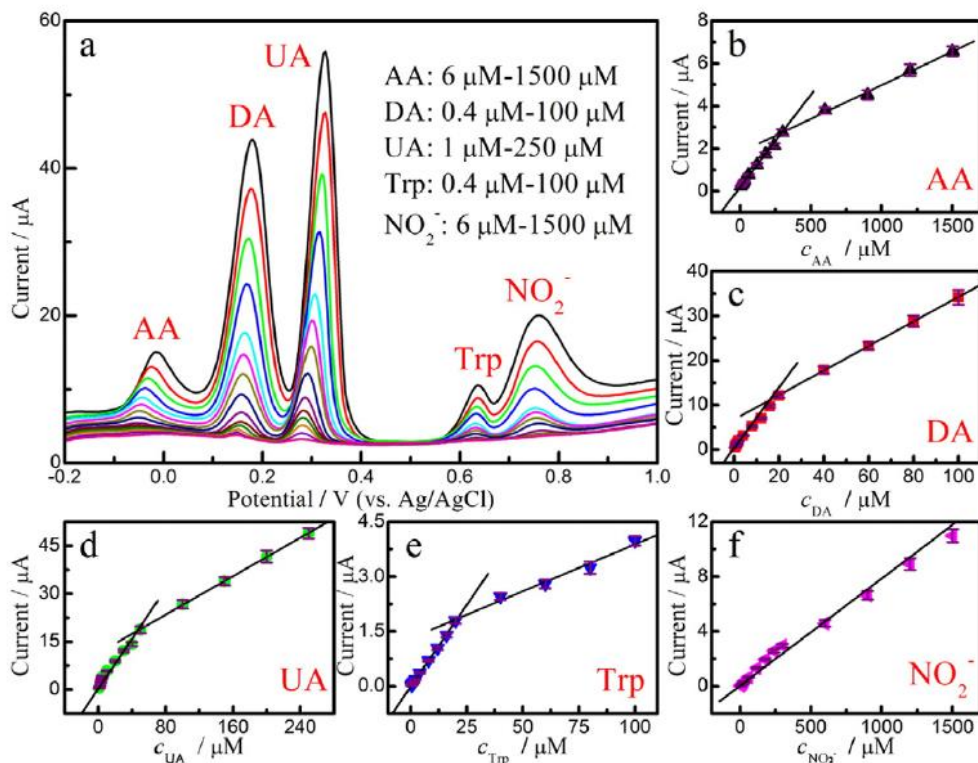


圖 5-2 奈米碳電極同時量測多種酸根

高活性的 Au 屬如 Cu、銀等，不僅常被應用於改變如 Au、鉑等與多種惰性 Au 屬，同時與含氧陰離子團存在化學作用力，有機會製備出可同時測量多種含氧陰離子團之電極，更可以透過加入不同 Au 屬修飾惰性電極得到具選擇性之電極材料。

本實驗製備之樹狀奈米金電極 Au-Ds 具有高電化學活性表面積與良好的電催化能力，並可以透過修飾不同 Au 屬改變 Au-Ds 電化學行為，將進一步建立起含氧陰離子團的電化學偵測方式以及用來定量的濃度線性關係圖。

六. 參考文獻

1. Miryish, S.S., *Role of N-nitroso compounds (NOC) and N-nitrosation in etiology of gastric, esophageal, nasopharyngeal and bladder cancer and contribution to cancer of known exposures to NOC*. Cancer Letters, 1995. **93**(1).
2. Bastide, N.M., F.H. Pierre, and D.E. Corpet, *Heme iron from meat and risk of colorectal cancer: a meta-analysis and a review of the mechanisms involved*. Cancer Prev Res (Phila), 2011. **4**(2): p. 177-84.
3. *食品中亞硝酸鹽之檢驗方法 Method of Test for Nitrite in Foods* 衛生福利部食品藥物管理署, Editor. 2012.
4. Haruta, M. and M. Daté, *Advances in the catalysis of Au nanoparticles*. Applied Catalysis A: General, 2001. **222**(1): p. 427-437.
5. Losada, J., et al., *Electrochemical preparation of gold nanoparticles on ferrocenyl-dendrimer film modified electrodes and their application for the electrocatalytic oxidation and amperometric detection of nitrite*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017. **788**: p. 14-22.
6. Wang, P., et al., *Construction of Au nanoparticles on choline chloride modified glassy carbon electrode for sensitive detection of nitrite*. Biosensors and Bioelectronics, 2009. **24**(11): p. 3242-3247.
7. Nomura, K., N. Shibata, and M. Maeda, *Preparation of Zinc Oxide Thin Films by Pulsed Current Electrolysis*. The Electrochemical Society, 2002. **149**(7).
8. Lin, T.H., et al., *Potential-controlled electrodeposition of gold dendrites in the presence of cysteine*. Chem Commun (Camb), 2011. **47**(7): p. 2044-6.
9. 汪建民, *材料分析*. 1998: 中國材料科學學會發行.
10. Arihara, K., et al., *Multiple voltammetric waves for reductive desorption of cysteine and 4-mercaptobenzoic acid monolayers self-assembled on gold substrates*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003. **5**(17): p. 3758-3761.
11. Oviedo, O.A., et al., *Underpotential deposition: From planar surfaces to nanoparticles*. Surface Science, 2015. **631**: p. 23-34.
12. Oviedo, O.A., et al., *Introduction*, in *Underpotential Deposition: From Fundamentals and Theory to Applications at the Nanoscale*, O.A. Oviedo, et al., Editors. 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 1-15.
13. Lipkowski, J. and P.N. Ross, *Imaging of Surfaces and Interfaces*. 1999: Wiley.
14. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*. 2 ed. 2001.
15. Haddad, P.R., *Chapter 10 Electrochemical Detection (Amperometry, Voltammetry and Coulometry)*. Journal of Chromatography Library, 1990. **46**: p. 291-321.
16. Brett, C.M.A. and A.M.O. Brett, *Electrochemistry : principles, methods, and applications*. 1993: Oxford ; New York : Oxford University Press.
17. 郭珊綺, *Fabrication of Noble Metal Dendrites and Applications to Surface Enhanced Raman Scattering*. 2015.
18. Lavakumar, A., *Crystal structures*, in *Concepts in Physical Metallurgy*. 2017, Morgan & Claypool Publishers. p. 2-1-2-20.

19. Waeselmann, N., *Structural transformations in complex perovskite-type relaxor and relaxor-based ferroelectrics at high pressures and temperatures*. 2012.
20. 謝云靜, *Preparation of Surface-modified Gold Dendrites and Their SERS Applications*. 2014.
21. Yang, M., H. Zhang, and Q. Deng, *Understanding the copper underpotential deposition process at strained gold surface*. *Electrochemistry Communications*, 2017. **82**: p. 125-128.
22. Zhang, Y., et al., *Template-assisted preparation of Au nanowires and their application in nitrite ions sensing*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016. **773**: p. 1-6.
23. Yuan, B., et al., *Cu-based metal-organic framework as a novel sensing platform for the enhanced electro-oxidation of nitrite*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016. **222**: p. 632-637.
24. Vijayaraj, K., S.H. Jin, and D.S. Park, *A Sensitive and Selective Nitrite Detection in Water Using Graphene/Platinum Nanocomposite*. *Electroanalysis*, 2016. **29**(2): p. 345-351.
25. Sun, L., et al., *Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid, tryptophan, and nitrite on a novel carbon electrode*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016. **783**: p. 167-175.

