

中文摘要

本論文中以導電性聚苯胺(PANI)為電極表面修飾高分子，以循環伏安法(CV)聚合 PANI 於 Pt/Al₂O₃ 電極表面製備成 PANI/Pt/Al₂O₃ 電極，再使用電吸附法固定化 HRP 酵素並以戊二醛(GA)為交聯劑，製備 GA-HRP/PANI/Pt/Al₂O₃ 電極。另外，在 PANI 聚合過程中添加牛血清蛋白 (BSA) ， 分別製備為 PANI(BSA)/Al₂O₃ 與 GA-HRP/PANI(BSA)/Al₂O₃ 兩種電極。此外，研究過程中亦合成中孔矽材料 SBA-15 ， 作為 HRP 固定化的載體，應用於 GA/SBA-15(HRP)/PANI/Pt/Al₂O₃ 電極的製備。將上述製備所得的電極使用 CV 法感測過氧化氫，探討電極之感測特性。另外，探討了溶氧對於 PANI/Pt/Al₂O₃ 電極感測過氧化氫的影響，並嘗試添加除氧劑於感測系統中，去除溶氧的影響。

分別以 GA-HRP/PANI/Pt/Al₂O₃ 與 GA-HRP/PANI(BSA)/Pt/Al₂O₃ 電極於 0.1 M 磷酸鹽緩衝溶液(pH 6.2)中感測過氧化氫，其感測濃度線性範圍為 10 μM ~ 23.9 mM 與 10 μM ~ 35.2 mM，感測靈敏度由 37.55 提升至 44.31 μA mM⁻¹。在穩定性測試，分別使用 PANI/Pt/Al₂O₃ 與 PANI(BSA)/Pt/Al₂O₃ 電極於 17 天中 21 次感測 2.39 mM 的過氧化氫，可發現在第 17 天的剩餘感測活性由 PANI/Pt/Al₂O₃ 電極的 40.8 % 提升至 PANI(BSA)/Pt/Al₂O₃ 電極的 80.5 %，顯示 PANI 中包埋 BSA

對於感測的靈敏度與穩定性有顯著的提升。在干擾測試方面，分別添加濃度為 0.5 mM 的尿酸、尿素與維他命 C 於含有 2.39 mM 過氧化氫的感測系統中，對於 GA-HRP/PANI/Pt/Al₂O₃ 電極的感測靈敏度與還原電流的影響皆小 10 %。

在 GA-HRP/PANI/Pt/Al₂O₃ 與 GA/SBA-15(HRP)/PANI/Pt/Al₂O₃ 電極比較部份，於 0.1 M 磷酸鹽緩衝溶液(pH 6.2)中感測過氧化氫，感測濃度線性範圍皆為 10 μM ~ 23.9 mM，GA/SBA-15(HRP)/PANI/Pt/Al₂O₃ 電極的靈敏度由不含 SBA-15 的 37.55 μA mM⁻¹ 下降至 25.05 μA mM⁻¹，於 16 天中 15 次感測 1.96 mM 的過氧化氫，在第 16 天的感測剩餘感測活性由 GA-HRP/PANI/Pt/Al₂O₃ 電極的 40.5 % 提升至 PANI(BSA)/Pt/Al₂O₃ 電極的 75.2 %，顯示 HRP 酵素固定於 SBA-15 中對於活性的穩定有明顯的幫助。

使用除氧劑去除溶液中溶氧的影響部份，實驗結果顯示添加硫代硫酸鈉可有效去除溶液中溶氧，當添加濃度小於 1 mM 時，可有效去除溶液中的溶氧並不會影響過氧化氫的感測濃度。

關鍵字：過氧化氫、生物感測器、辣根過氧化酵素、聚苯胺、SBA-15

Abstract

In this study, the PANI or PANI(BSA) films was electrochemically synthesized on the Pt/Al₂O₃ base to form the PANI/Pt/Al₂O₃ or PANI(BSA)/Pt/Al₂O₃ electrode, and horseradish peroxidase (HRP) was then immobilized in PANI or PANI(BSA) films to construct the GA-HRP/PANI/Pt/Al₂O₃ or GA-HRP/PANI(BSA)/Pt/Al₂O₃ biosensor. Furthermore, the mesoporous silica SBA-15 was prepared and was employed to entrap HRP in order to construct a GA/SBA-15(HRP)/PANI/Pt/Al₂O₃ electrode. The properties and the performances of those bio-electrodes were fully investigated. Moreover, the influence of the dissolved oxygen on sensing of hydrogen peroxide with those PANI modified electrode was discussed and the possible elimination was proposed by using oxygen scavengers.

For electrodes, such as GA-HRP/PANI/Pt/Al₂O₃ and GA-HRP/PANI(BSA)/Pt/Al₂O₃, the linear correlation for sensing hydrogen peroxide in a 0.1 M phosphate buffer were obtained in the range of 10 μM ~ 23.9 mM and 10 μM ~ 35.2 mM, respectively, while the sensitivities were 37.55 and 44.31 μA mM⁻¹, respectively. By comparing the stability after sensing 2.39 mM hydrogen peroxide for twenty-one times in a 17-day period, the percentage of residual response current were 40.8 % for PANI/Pt/Al₂O₃ and 80.5 % for PANI(BSA)/Pt/Al₂O₃, indicating that BSA was useful for improving the sensitivity and stability of PANI modified hydrogen peroxide biosensor. In addition, 0.5 mM of uric acid, urea, or ascorbic acid would cause less than 10% reduction of cyclic voltammetry (CV) current on sensing 2.39 mM hydrogen peroxide for GA-HRP/PANI/Pt/Al₂O₃.

For the electrode GA/SBA-15(HRP)/PANI/Pt/Al₂O₃, the linear correlation and the sensitivity for sensing hydrogen peroxide sensor in a 0.1 M phosphate buffer were obtained in the range of 10 ~ 23.9 mM and 25.05 μA mM⁻¹, respectively. After sensing 1.96 mM hydrogen peroxide for fifteen times in a 16-day period, the percentage of residual response current were 75.2 %, which was better than that of GA-HRP/PANI/Pt/Al₂O₃ (40.5%), implicating that SBA-15 was also able to stabilize the entrapped HRP and therefore improved the performance of the constructed biosensor.

Finally, we demonstrated the influence of the dissolved oxygen on sensing hydrogen peroxide with PANI modified electrodes, and we

proposed strategies to eliminate the influences. Our results inidicated that the oxygen scavenger such as sodium thiosulfate was able to effectively remove the dissolved oxygen, thereby reduce its effect on the performance of electrode, Meanwhile, sodium thiosulfate displayed the negligible effect on hydrogen peroxide measurements while its applied concentration was below 1 mM.

Key Words : hydrogen peroxide, biosensor, horseradish peroxidase,

polyaniline, SBA-15

誌謝

終於要完成論文的最後、感觸最深卻也是最難下筆的誌謝部份，在東海就讀研究所的兩千多個日子以來，受到許許多多的師長、學長姊、同學與學弟妹的照顧與幫忙。能夠順利完成本博士論文，首先，最要感謝的是恩師 顧野松教授 與 杜景順教授，由我剛進入東海就讀時的懵懂無知，經過老師不厭其煩的耐心指導下，讓我能快速的在學術研究領域中成長，於碩士班時成為系上第一個直攻逕讀博士班的研究生，一路上遇到許多的挫折與瓶頸，總是能在老師適時的指引迷津下，成功的克服各種困難與挑戰，深深感謝老師多年來的指導與訓練我獨立思考、解決問題的能力。同時感謝王曄教授、喬緒明教授、蔡明瞭教授以及吳宗明教授在論文上的指導與建議，使論文能更臻完備。

感謝生物技術實驗室(104 實驗室)與電化學實驗室(204 實驗室)的所有朋友們，永建學長、美嬋與彥好學姊在實驗上的指點，秀育、柏宏、富山、華良、東柏、治璋、亭婷、賓豪、孟村、亮均、青旂、小綠、佳霖、政峰及所有專題生適時的協助與幫忙，讓我能順利的完成研究與論文。

感謝東海化學系柯安男教授在實驗儀器上的協助，小白、舜宇、有翔在實驗上的幫忙。

感謝好友千惠、Jasmine、映君在生活中的幫助與精神上的鼓勵。

最後也最要感謝家人的全力支持，感謝爸爸在經濟上的幫助與精神上的鼓勵，讓我無後顧之憂，感謝媽媽的照顧與付出，尤其是在車禍受傷住院及後續法律訴訟期間，任勞任怨的陪伴著我；親愛的寶貝慧婷的體諒與鼓舞，以及妹妹芊卉、妹夫明達與弟弟坤霖的支持與幫忙，衷心的謝謝你們。

最後僅以此論文獻給我最親愛的家人，所有提攜我的老師，幫助過我的朋友，最真誠的感謝您們！

建中 敬上 07/28 2009

目錄

中文摘要.....	III
Abstract.....	V
誌謝.....	VII
目錄.....	IX
圖目錄.....	XVI
表目錄.....	XXVI
第一章 緒論.....	1
1.1 過氧化氫之簡介.....	1
1.2 生物感測器之簡介.....	4
1.2.1 生物感測器之定義與發展歷史回顧.....	4
1.2.2 生物感測器的分類.....	10
1.2.3 過氧化氫生物感測器之文獻回顧.....	15
1.3 酵素之簡介.....	18
1.3.1 酵素之命名.....	18
1.3.2 酵素的分類.....	19
1.3.3 酵素的反應特性.....	20
1.3.4 辣根過氧化酵素(HRP)之簡介.....	21
1.3.4.1 HRP 之結構介紹.....	22
1.3.4.2 HRP 酵素催化過氧化氫反應機制.....	24

1.3.5	酵素固定化方法.....	24
1.4	導電性高分子簡介.....	29
1.4.1	發展史.....	29
1.4.2	導電性高分子的摻雜.....	32
1.4.3	導電性高分子之能帶理論與導電原理.....	32
1.4.4	導電性高分子的應用.....	36
1.4.5	導電性高分子聚苯胺.....	38
1.4.5.1	聚苯胺之結構型態與顏色變化.....	38
1.4.5.2	聚苯胺之合成.....	42
1.4.5.3	聚苯胺之紅外線光譜分析.....	43
1.5	中孔矽材料簡介.....	45
1.5.1	中孔矽材料之分類與發展歷史回顧.....	45
1.5.2	非離子界面活性劑介紹.....	48
1.5.3	SBA-15 之孔洞性質分析.....	50
1.5.4	中孔矽材料之應用.....	60
1.6	研究動機.....	62
第二章 研究架構簡介.....		64
第三章 研究設備與藥品.....		70
3.1	實驗儀器.....	70

3.2	實驗藥品.....	71
3.3	研究中所使用之貴重儀器簡介.....	73
第四章	過氧化氫感測電極製備與感測性質分析.....	79
4.1	研究目的.....	79
4.2	實驗方法與程序.....	80
4.2.1	溶液配製.....	80
4.2.2	過氧化氫濃度標定.....	82
4.2.3	蛋白質定量分析.....	84
4.2.4	HRP 酵素活性測定.....	86
4.2.5	電極之製備.....	88
4.2.5.1	Ag/AgCl(3M NaCl)參考電極之製備.....	88
4.2.5.2	Pt/Al ₂ O ₃ 電極之製備.....	89
4.2.5.3	PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極之製備.....	91
4.2.5.4	GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 酵素電極之製備.....	93
4.2.6	過氧化氫感測性質測定.....	95
4.3	實驗結果與討論.....	97
4.3.1	過氧化氫濃度標定.....	97
4.3.2	電極之製備與感測性質測定.....	99
4.3.2.1	PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極之製備.....	99
4.3.2.2	PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極之表面型態觀察.....	103

4.3.2.3	Pt/Al ₂ O ₃ 與 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極之性質分析.....	105
4.3.2.4	GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 酵素電極之 PANI 聚合圈數對過氧化氫感測性質的影響.....	108
4.3.2.5	戊二醛(GA)使用體積與濃度對於 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測之影響.....	113
4.3.2.6	感測溶液 pH 值對於 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電 極感測之影響.....	119
4.3.2.7	GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測之選擇性.....	121
4.3.2.8	使用 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測尿液樣品...	127
4.3.2.9	PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 與 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電 極之穩定性探討.....	130
4.4	小結.....	132
第五章	探討添加牛血清蛋白對於聚苯胺高分子膜的影響.....	133
5.1	研究目的.....	133
5.2	實驗方法與程序.....	134
5.2.1	PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ 電極之製備.....	134
5.2.2	GA-HRP/PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ 酵素電極之製備.....	135
5.3	實驗結果與討論.....	137
5.3.1	PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ 複合膜電極之製備與性質分析...	137
5.3.1.1	PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ 電極之製備.....	138

5.3.1.2	BSA 最適添加量探討.....	140
5.3.1.3	FTIR 分析.....	144
5.3.1.4	TGA 分析.....	146
5.3.1.5	探討添加 BSA 所製備的電極對於過氧化氫 感測穩定性的影響.....	148
5.4	小結.....	156
第六章 中孔矽材料 SBA-15 之合成與製備為電極之		
	感測性質分析.....	157
6.1	研究目的.....	157
6.2	實驗方法與程序.....	159
6.2.1	SBA-15 之合成.....	159
6.2.2	以 SBA-15 為載體固定 HRP 酵素探討.....	161
6.2.3	GA/SBA-15(HRP)/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 酵素電極之製備.....	164
6.3	實驗結果與討論.....	166
6.3.1	SBA-15 之製備條件探討.....	166
6.3.1.1	TGA 分析.....	167
6.3.1.2	SEM 與 TEM 分析.....	169
6.3.1.3	XRD 分析.....	175
6.3.1.4	BET 分析.....	181
6.3.2	以 SBA-15 為載體固定 HRP 酵素探討.....	195

6.3.2.1	探討不同含浸方法對於 HRP 酵素固定量的影響	195
6.3.2.2	探討吸附時間及 pH 值對於 HRP 酵素固定量的 影響	201
6.3.2.3	GA-/SBA-15(HRP)/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極之性質 分析	208
6.3.2.4	GA-/SBA-15(HRP)/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極之穩 定性探討	213
6.4	小結	215
第七章 探討過氧化氫感測過程中溶氧的影響		216
7.1	研究目的	216
7.2	實驗方法與程序	217
7.2.1	溶氧感測性質測定	217
7.3	實驗結果與討論	218
7.3.1	探討過氧化氫感測過程中溶氧的影響	218
7.3.1.1	Pt/Al ₂ O ₃ 電極部份	218
7.3.1.2	PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極部份	223
7.3.2	探討添加除氧劑之除氧效果及對於過氧化氫 感測的影響	227
7.4	小結	232

第八章 綜合討論.....	233
8.1 探討 HRP 酵素對於過氧化氫感測電流的貢獻.....	233
8.2 比較擴孔劑添加量對於 SBA-15 吸附 HRP 酵素的影響.....	239
8.3 探討 HRP 酵素是否固定於 SBA-15 孔洞中.....	243
8.4 本研究中自製之過氧化氫感測電極的感測性質並 與文獻比較.....	246
第九章 結論與建議.....	249
參考文獻.....	252
個人簡歷.....	264

圖目錄

Fig. 1-1	生物感測器組成示意圖.....	4
Fig. 1-2	第一代生物感測器之感測機制示意圖.....	7
Fig. 1-3	第二代生物感測器之感測機制示意圖.....	8
Fig. 1-4	第三代生物感測器之感測機制示意圖.....	9
Fig. 1-5	HRP 酵素之 3-D 結構示意圖.....	23
Fig. 1-6	HRP 酵素之活性中心(heme group)示意圖.....	23
Fig. 1-7	常見的導電性高分子化學結構式.....	31
Fig. 1-8	絕緣體、半導體及金屬之能帶間隙.....	33
Fig. 1-9	極化子與雙極化子之能階圖.....	35
Fig. 1-10	聚苯胺之化學結構式.....	38
Fig. 1-11	未摻雜之聚苯胺於不同氧化還原狀態下的 化學結構式及其相對應顏色.....	39
Fig. 1-12	摻雜氯離子之聚苯胺於不同氧化還原狀態 下的化學結構式及其相對應顏色.....	40
Fig. 1-13	聚苯胺摻雜與去摻雜示意圖.....	41
Fig. 1-14	Phase diagrams of the systems of $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ block copolymers with $m = 70$ and n increasing from 5 to 106.....	49
Fig. 1-15	Ar adsorption (black squares) and desorption (open squares) isotherms of MCM-41.....	51

Fig. 1-16	Isotherms of N ₂ adsorption and desorption on MCM-41 and SBA-15 (a) and mesoporous size distributions calculated from the N ₂ desorption isotherms according to the BJH model (b).....	52
Fig 1-17	Variation in the median pore diameter of mesoporous silicas synthesized at different oil-polymer ratios.....	54
Fig 1-18	N ₂ adsorption-desorption isotherms of mesoporous silicas synthesized at oil-polymer mass ratios of (a) 0.00, (b) 0.21, and (c) 0.50.....	55
Fig. 1-19	The same nine structure models together with the Scattering curves.....	58
Fig. 1-20	SBA-15 孔洞結構示意圖.....	59
Fig. 2-1	GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極製備流程示意圖.....	64
Fig. 2-2	BSA 包埋於 PANI 膜中之示意圖.....	66
Fig. 2-3	中孔矽材料 SBA-15 合成示意圖.....	68
Fig. 2-4	中孔矽材料 SBA-15 研究架構圖.....	68
Fig. 3-1	布拉格定律示意圖.....	76
Fig. 4-1	Ag/AgCl (3M NaCl)參考電極組裝示意圖.....	88
Fig. 4-2	Pt/Al ₂ O ₃ 電極示意圖.....	90
Fig. 4-3	PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極之幾何示意圖.....	92
Fig. 4-4	PANI 聚合與過氧化氫感測之實驗裝置圖.....	93

Fig. 4-5	GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 酵素電極之幾何示意圖.....	95
Fig. 4-6	Pt/Al ₂ O ₃ 電極上聚合 PANI 之循環伏安圖譜.....	101
Fig. 4-7	電化學聚合法聚合 PANI 之反應機構.....	102
Fig. 4-8	循環伏安法聚合 PANI 之聚合反應氧化電流與 聚合圈數關係圖.....	103
Fig. 4-9	Pt/Al ₂ O ₃ 電極(a) 與 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極(b)之 表面 SEM 圖.....	104
Fig. 4-10	Pt/Al ₂ O ₃ 與 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極於 0.1 M 磷酸鹽 緩衝溶液(pH 6.2)中掃瞄之循環伏安圖.....	107
Fig. 4-11	改變 PANI 聚合圈數之 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極 感測 2.39 mM 過氧化氫之循環伏安圖.....	110
Fig. 4-12	不同聚合圈數之 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極表面 SEM 圖 (a) 2 圈, (b) 4 圈, (c) 6 圈.....	112
Fig. 4-13	改變 GA 使用體積所製備 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測過氧化氫之感測電流與濃度之關係圖(a) 及靈敏度與 GA 使用體積關係圖(b).....	115
Fig. 4-14	戊二醛於水溶液中自行交聯反應示意圖.....	116
Fig. 4-15	戊二醛及其聚合物與酵素進行交聯反應之可能 反應機制示意圖.....	116
Fig. 4-16	改變 GA 使用濃度所製備 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測過氧化氫之感測電流與濃度之關係圖(a)	

	及靈敏度與 GA 使用濃度關係圖(b).....	118
Fig. 4-17	使用 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極於不同 pH 值下 感測過氧化氫之感測電流與濃度之關係圖(a)及靈 敏度與 pH 值關係圖(b).....	120
Fig. 4-18	使用 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測尿酸之循 環伏安圖(a)及其位於-0.3 V 電位下之還原電流與 尿酸濃度關係圖(b).....	122
Fig. 4-19	使用 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測尿素之循 環伏安圖(a)及其位於-0.3 V 電位下之還原電流與 尿素濃度關係圖(b).....	123
Fig. 4-20	GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測維他命 C 之循 環伏安圖(a)及其位於-0.3 V 電位下之還原電流與 維他命 C 濃度關係圖(b).....	124
Fig. 4-21	於 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測過氧化氫系 統中添加不同干擾物之循環伏安圖(a)及其感測靈 敏度與添加干擾物關係圖(b)	126
Fig. 4-22	使用 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測尿液樣品 之循環伏安圖(a)及其位於-0.3 V 電位下之還原電 流與所添加尿液體積之關係圖(b)	129
Fig. 4-23	使用 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 與 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測 1.96 mM 過氧化氫之剩餘活性與保存	

天數之關係.....	131
Fig. 5-1 PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ 電極之幾何示意圖.....	135
Fig. 5-2 GA-HRP/PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ 酵素電極之幾何 示意圖.....	136
Fig. 5-3 Pt/Al ₂ O ₃ 電極上聚合 PANI(BSA)之循環伏安圖 譜.....	139
Fig.5-4 不同BSA添加量所製備的GA-HRP/PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測2.39 mM過氧化氫之感測電流與BSA添加量 關係圖.....	141
Fig. 5-5 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 與 GA-HRP/PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測過氧化氫之感測電流與過氧化氫濃度關係 圖.....	142
Fig. 5-6 GA-HRP/PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測過氧化氫 之感測電流與濃度關係圖 (插圖為小於 1.0 mM 之 低濃度範圍關係圖).....	143
Fig. 5-7 PANI、PANI(BSA)與 BSA 之紅外線光譜.....	145
Fig. 5-8 PANI、PANI(BSA) 與 BSA 樣品之 TGA 分析 圖.....	147
Fig. 5-9 使用 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 與 PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測 2.39 mM 過氧化氫之感測電流與保存天數之關係圖.....	150
Fig. 5-10 使用 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 與 PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測	

2.39 mM 過氧化氫之剩餘活性與保存天數之關係圖.....	151
Fig. 5-11 使用 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極於不同保存天數下感測過 氧化氫之感測電流與濃度之關係圖(a)與靈敏度與保 存天數關係圖(b).....	152
Fig. 5-12 使用 PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ 電極於不同保存天數下 感測過氧化氫之感測電流與濃度之關係圖(a)與靈 敏度與保存天數關係圖(b).....	153
Fig. 5-13 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ (a)與 PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ (b)電極 感測過氧化氫前之 SEM 表面形態圖.....	154
Fig. 5-14 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ (a)與 PANI(BSA)/Pt/Al ₂ O ₃ (b)電極 於 17 天多次感測過氧化氫後之 SEM 表面形態圖.....	155
Fig. 6-1 SBA-15 表面化學結構表目錄.....	157
Fig. 6-2 未擴孔之 SBA-15 合成程序之流程圖.....	160
Fig. 6-3 擴孔之 SBA-15 合成程序之流程圖.....	160
Fig. 6-4 GA/SBA-15(HRP)/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 酵素電極製備流程圖..	165
Fig. 6-5 SBA-15-48 煅燒前後之 TGA 分析圖.....	168
Fig. 6-6 SBA-15-48 之 SEM 與 TEM 分析圖 (a) SEM, (b)與(c)TEM.....	171
Fig. 6-7 SBA-15-M1-48 之 SEM 與 TEM 分析圖 (a) SEM, (b)與(c) TEM.....	173
Fig. 6-8 SBA-15-M2-48 之 SEM 與 TEM 分析圖 (a) SEM	

(b) TEM.....	174
Fig. 6-9 SBA-15-24、SBA-15-48 與 SBA-15-72 粉末之小角度 X 光散射分析圖譜.....	178
Fig. 6-10 SBA-15-M1-12、SBA-15-M1-24 與 SBA-15-M1-48 粉 末之小角度 X 光散射分析圖譜.....	179
Fig. 6-11 SBA-15-48、SBA-15-M1-48 與 SBA-15-M2-48 粉末之 小角度 X 光散射分析圖譜.....	180
Fig. 6-12 SBA-15-24 之氮氣等溫吸/脫附曲線與孔徑分佈圖.....	182
Fig. 6-13 SBA-15-48 之氮氣等溫吸/脫附曲線與孔徑分佈圖.....	183
Fig. 6-14 SBA-15-72 之氮氣等溫吸/脫附曲線與孔徑分佈圖.....	184
Fig. 6-15 SBA-15-24、SBA-15-48 與 SBA-15-72 之氮氣等 溫吸/脫附曲線圖.....	185
Fig. 6-16 SBA-15-24、SBA-15-48 與 SBA-15-72 之孔徑分佈圖.....	186
Fig. 6-17 SBA-15-M1-12 之氮氣等溫吸/脫附曲線與孔徑分佈圖...188	
Fig. 6-18 SBA-15-M1-24 之氮氣等溫吸/脫附曲線與孔徑分佈圖...189	
Fig. 6-19 SBA-15-M1-48 之氮氣等溫吸/脫附曲線與孔徑分佈圖...190	
Fig. 6-20 SBA-15-M1-12、SBA-15-M1-24 與 SBA-15-M1-48 之 氮氣等溫吸/脫附曲線圖.....	191
Fig. 6-21 SBA-15-M1-12、SBA-15-M1-24 與 SBA-15-M1-48 之 孔徑分佈圖.....	192
Fig. 6-22 SBA-15-M2-48 之氮氣等溫吸/脫附曲線與孔徑分佈圖...193	

Fig. 6-23	使用一般含浸法於 SBA-15 樣品吸附 HRP 酵素後於 溶液中 HRP 濃度變化圖.....	197
Fig. 6-24	蛋白質定量分析之濃度檢量曲線.....	198
Fig. 6-25	使用初濕含浸法於 SBA-15 樣品吸附 HRP 酵素後於 溶液中 HRP 濃度變化圖.....	200
Fig. 6-26	HRP 酵素於不同吸附時間下負載量變化圖.....	202
Fig. 6-27	HRP 酵素與 SBA-15 於不同 pH 溶液下所帶電性 示意圖.....	203
Fig. 6-28	HRP 酵素於不同 pH 值下負載量變化圖.....	204
Fig. 6-29	SBA-15-M1-48 與 SBA-15-M1-48(HRP)之小角度 X 光散射分析圖譜.....	206
Fig. 6-30	SBA-15-M1-48 與 SBA-15-M1-48(HRP)之氮氣 等溫吸/脫附曲線與粒徑分佈圖.....	207
Fig. 6-31	使用(a) GA/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 、(b) GA/SBA-15/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 及(c) GA/SBA-15(HRP)/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測 過氧化氫之感測電流與過氧化氫濃度關係圖.....	210
Fig. 6-32	不同電極表面之 SEM 圖(a) GA/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 、 (b) SBA-15/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 、(c) GA/SBA-15/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 與(d) GA/SBA-15(HRP)/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極.....	212
Fig. 6-33	使用 SBA-15(HRP)/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 與 GA/SBA-15(HRP)/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測	

	1.96 mM 過氧化氫之剩餘活性與保存天數之關係.....	214
Fig. 7-1	使用 Pt/Al ₂ O ₃ 電極於-0.6 ~ 0.6 V 掃瞄電位下感測不同 濃度之過氧化氫(a)與溶氧(b)之循環伏安圖.....	221
Fig. 7-2	使用 Pt/Al ₂ O ₃ 電極於-0.6 ~ 0.4 V 掃瞄電位下感測不同 濃度之過氧化氫(a)與溶氧(b)之循環伏安圖.....	222
Fig. 7-3	使用 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測溶液中溶氧之 循環伏安圖.....	224
Fig. 7-4	使用 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極於 2.39 mM 過氧化氫溶液中 感測不同含量溶氧之循環伏安圖.....	226
Fig. 7-5	添加不同濃度硫代硫酸鈉(a) 與維他命 C(b)對於 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測溶氧影響之循環伏安圖.....	229
Fig. 7-6	添加不同濃度硫代硫酸鈉(a) 與維他命 C(b)對於 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測 2.39 mM 過氧化氫影響 之循環伏圖.....	231
Fig. 8-1	PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 與 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極 感測 2.39 mM 的過氧化氫之循環伏安圖.....	236
Fig. 8-2	PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 與 GA/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極於 0.1 M 磷酸鹽緩衝溶液(pH 6.2)中掃瞄之循環伏安圖.....	237
Fig. 8-3	使用 PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 、GA/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 與 GA-HRP/PANI/Pt/Al ₂ O ₃ 電極感測過氧化氫之感測 電流與濃度關係圖.....	238

Fig. 8-4	不同擴孔劑添加比例之孔洞型態示意圖.....	240
Fig. 8-5	SBA-15-48、SBA-15-M1-48 與 SBA-15-M2-48 之 氮氣等溫吸/脫附曲線圖.....	241
Fig. 8-6	SBA-15-48、SBA-15-M1-48 與 SBA-15-M2-48 之 孔徑分佈圖.....	242
Fig. 8-7	以 SBA-15-M1-48 與 MCM-41 固定 HRP 酵素 之比較圖.....	245

表目錄

Table 1-1	生物辨識元件之組成分.....	6
Table 1-2	Immobilization techniques of biomolecules for biosensing devices.....	28
Table 1-3	Important potential application of conducting polymers.....	37
Table 1-4	聚苯胺的紅外光吸收光譜.....	44
Table 1-5	多孔性材料孔洞大小分類.....	46
Table 1-6	The relationship of the typical nanostructures and the scattering peak position ratios.....	57
Table 4-1	配製不同pH值之0.1 M磷酸鹽緩衝溶液所需體積表.....	81
Table 6-1	Pore characterization of various SBA-15 samples.....	194
Table 6-2	使用一般含浸法於 SBA-15 樣品吸附 HRP 酵素之 吸附量比較.....	198
Table 6-3	使用初濕含浸法於 SBA-15 樣品吸附 HRP 酵素之 吸附量比較.....	200
Table 6-4	SBA-15-M1-48 酵素固定化前後對孔洞特性的影響.....	207
Table 8-1	自製之過氧化氫感測電極之感測性能並與文獻 比較表.....	248