

摘要

Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) 電激發化學發光 (electrochemiluminescence, ECL) 是具有高靈敏度及選擇性的偵測方式，適用於分析草酸 (Oxalic acid) 與胺類化合物。由於 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 可經由電化學反應再生，利用化學修飾方法將其固定於工作電極表面做成感測器，可減少昂貴的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 試劑耗用量及簡化儀器裝置。近年來，更有研究添加奈米碳管 (Carbon nanotube, CNT) 於具有 Ru 的高分子薄膜修飾電極內，希望藉由奈米碳管電子傳導速率快、化學穩定性佳的優點，提高偵測靈敏度降低偵測極限。

本研究以合成的方式將 Ru 配位鍵結於 Poly(4-vinylpyridine) (PVP) 上，形成 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 產物，再將 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 於乙醇溶液中與奈米碳管混合，最後塗佈於電極表面製成修飾電極。以循環伏安法探討多壁奈米碳管 (Multi-walled carbon nanotube, MWCNT) 濃度對修飾電極中 $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ 氧化還原反應的電催化效應與在 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 系統下的 ECL 變化，並利用旋轉盤電極系統探討 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 通過電極表面薄膜時的動力學行為，觀察添加奈米碳管對修飾電極的影響。

將添加 2 mg/mL MWCNT 的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 修飾 ITO (indium tin oxide, ITO) 電極置於硫酸溶液中進行循環伏安掃描，觀察 $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ 的氧化電流，相較於未添加 MWCNT 前的氧化電流值增加約 99%，顯示 MWCNT 對於修飾薄膜中的 $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ 具有電催化效應。以添加 0.5 mg/mL MWCNT 的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 修飾 ITO 電極於含 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的硫酸溶液中進行循環伏安掃描並同步記錄 ECL，發現氧化電流增加約 23%，ECL 強度提高了 20%，顯示添加 MWCNT 後的修飾 ITO 電極在 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的系統下對氧化電流與同步產生的 ECL 皆具有催化效應。

以旋轉盤電極 (Rotating disk electrode, RDE) 配合線性掃描伏安法 (linear sweep voltammetry, LSV) 得到不同電極轉速下的極限電流，並藉由 Koutecky–Levich 方程式估算非均相電子轉移速率常速 (K'_{ME})，添加 0.5 mg/mL MWCNT 後的修飾薄膜 K'_{ME} 為 0.00300 (cm / s)，添加 2 mg/mL MWCNT 後的修飾薄膜 K'_{ME} 為 0.00976 (cm / s)，相較於未添加 MWCNT 前的修飾薄膜之 K'_{ME} 為 0.00194 (cm / s) 皆有顯著增加，顯示添加 MWCNT 後不僅展現電催化效應，也使薄膜結構開放，可提高偵測物質通過薄膜時的擴散速率，加速反應進行。以 MWCNT 修飾電極在 0.1 M 硫酸中以循環伏安法連續掃描 20 次所得到的還原波峰電流僅衰減約 10%，而在含有 $C_2O_4^{2-}$ 的硫酸中經 10 次連續掃描所得的 ECL 強度無明顯衰減，可知 MWCNT 修飾電極於掃描過程中的穩定度良好。

利用此修飾電極搭配流動注射分析法 (Flow injection analysis, FIA)，亦可應用於流體中草酸的偵測。但因為添加 MWCNT 後使薄膜結構開放，導致在 FIA 系統中流體不斷沖提下，破壞修飾薄膜，因此未能成功達到降低偵測極限之目的。

目錄

摘要.....	I
目錄.....	III
表目.....	VI
圖目.....	VII
壹、緒論.....	1
1.1 化學發光與電激發化學發光.....	1
1.2 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 系統的原理與應用.....	2
1.3 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ECL 機制.....	9
1.4 鈎金屬高分子修飾電極之發展.....	13
1.5 奈米碳管.....	17
1.6 奈米碳管溶解度的問題與改善的方法.....	19
1.7 奈米碳管應用在感測器.....	21
1.8 奈米碳管的電催化性質.....	23
1.9 金屬高分子修飾電極.....	25
1.10 旋轉盤電極.....	28
1.11 研究動機.....	31
貳、實驗.....	32
2.1 儀器設備.....	32
2.2 藥品.....	34
2.3 實驗方法.....	35
2.3.1 實驗溶液之配置.....	35
2.3.2 ITO (indium/tin oxide) 工作電極製作.....	35

2.3.3	合成[Ru(bpy) ₂ PVP ₂](ClO ₄) ₂	37
2.3.4	多壁奈米碳管修飾 ITO 電極製作.....	37
2.3.5	FE-SEM 樣品製作.....	39
2.3.6	電化學/電激發化學發光分析裝置.....	39
2.3.7	旋轉盤電極系統裝置.....	39
2.3.8	流動注射分析系統裝置.....	42
	參、結果與討論.....	45
3.1	[Ru(bpy) ₂ PVP ₂](ClO ₄) ₂ 修飾 ITO 電極之定性探討.....	45
3.2	[Ru(bpy) ₂ PVP ₂](ClO ₄) ₂ 修飾 ITO 電極之電化學與 ECL 行為	45
3.2.1	[Ru(bpy) ₂ PVP ₂](ClO ₄) ₂ 修飾 ITO 電極之循環伏安圖	45
3.2.2	電位掃描速率與波峰電流關係之探討.....	47
3.2.3	[Ru(bpy) ₂ PVP ₂](ClO ₄) ₂ /C ₂ O ₄ ²⁻ 之 CV 與 ECL 行為.....	50
3.3	MWCNT/[Ru(bpy) ₂ PVP ₂](ClO ₄) ₂ 修飾 ITO 電極之電化學與 ECL 行為.....	53
3.3.1	FE-SEM 掃描式電子顯微鏡定性觀察電極表面.....	53
3.3.2	MWCNT/[Ru(bpy) ₂ PVP ₂] ²⁺ 修飾 ITO 電極之 CV 與 ECL	55
3.3.3	掃描速率與氧化還原波峰電流之關係.....	57
3.3.4	MWCNT 濃度影響電催化效應之探討.....	57
3.3.5	MWCNT/[Ru(bpy) ₂ PVP ₂] ²⁺ 修飾 ITO 電極與草酸之 ECL	60
3.3.6	MWCNT 濃度影響 ECL 之探討.....	65
3.3.7	背景電解液與 pH 對 CV 及 ECL 之影響.....	65
3.3.8	MWCNT/[Ru(bpy) ₂ PVP ₂](ClO ₄) ₂ 修飾於玻璃碳電極之電	

化學與 ECL 行為.....	72
3.3.9 動力學探討.....	74
3.3.10 奈米碳管修飾 ITO 電極之穩定度.....	78
3.3.11 草酸濃度的影響.....	81
3.4 多壁奈米碳管修飾 GC 電極於 FIA 系統中的電化學與 ECL 行為.....	84
肆、結論.....	90
符號對照表.....	92
參考資料.....	94

表目

表 1.1	利用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ CL 偵測草酸之應用.....	12
表 3.1	MWCNT 濃度與 K'_{ME} 關係.....	77
表 3.2	草酸濃度與氧化電流關係.....	82
表 3.3	草酸濃度與 ECL 關係.....	83
表 3.4	在 FIA 系統中草酸的 $\log(\text{ECL intensity})$ 檢量線方程式.....	87
表 3.5	在 FIA 系統中草酸的 $\log(\text{氧化電流})$ 檢量線方程式.....	88

圖目

圖 1.1 Luminol 電激發化學發光機制.....	3
圖 1.2 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ ECL 系統.....	5
圖 1.3 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 與 tripropylamine ECL 系統.....	8
圖 1.4 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{oxalate}$ ECL 系統.....	11
圖 1.5 單壁奈米碳管與多壁奈米碳管.....	18
圖 1.6 化學修飾奈米碳管.....	20
圖 1.7 物理性吸附修飾奈米碳管.....	22
圖 1.8 Thin-layer behavior 的循環伏安圖.....	27
圖 1.9 旋轉盤電極結構圖與液體流動示意圖.....	29
圖 2.1 ITO 工作電極製作流程圖.....	36
圖 2.2 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 之反應示意圖.....	38
圖 2.3 電化學/電激發化學發光分析系統裝置圖.....	40
圖 2.4 旋轉盤電極系統裝置圖.....	41
圖 2.5 Thin-layer cell 裝置圖.....	43
圖 2.6 流體注射分析系統裝置圖.....	44
圖 3.1 合成 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 之 UV-visible 吸收光譜.....	46
圖 3.2 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 修飾 ITO 電極之 CV 圖.....	48
圖 3.3 氧化還原電流與高電位掃描速率之關係.....	49
圖 3.4 氧化還原電流與低電位掃描速率之關係.....	51
圖 3.5 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 修飾電極於 1 mM $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 溶液中之循環伏安圖與電激發化學發光訊號.....	52
圖 3.6 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 高分子添加 MWCNT 前後修飾於 ITO 電極表面之 SEM 圖.....	54

圖 3.7 添加與未添加 MWCNT 的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 修飾電極在硫酸溶液中之 CV 圖.....	56
圖 3.8 氧化還原電流與高電位掃描速率之關係.....	58
圖 3.9 氧化還原電流與低電位掃描速率之關係.....	59
圖 3.10 MWCNT 添加量與 $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ 氧化波峰電流關係圖.....	61
圖 3.11 未添加與添加 2 mg/mL CNT 的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 修飾電極在 1 mM 草酸溶液中之 CV 與 ECL 圖.....	62
圖 3.12 未添加與添加 0.5 mg/mL CNT 的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 修飾電極在 1 mM 草酸溶液中之 CV 與 ECL 圖.....	64
圖 3.13 MWCNT 濃度與 $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ 循環伏安電流關係圖.....	66
圖 3.14 MWCNT 濃度與 $\text{Ru}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ECL 關係.....	67
圖 3.15 MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 修飾 ITO 電極在不同 pH 溶液中的 CV 圖.....	68
圖 3.16 緩衝溶液 pH 值對 CV 的影響.....	70
圖 3.17 緩衝溶液 pH 值對 $\text{Ru}^{3+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ECL 的影響.....	71
圖 3.18 奈米碳管濃度影響 Ru^{2+} 氧化波峰電流與 $\text{Ru}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ECL 訊號強度關係圖.....	73
圖 3.19 奈米碳管修飾玻璃碳旋轉盤電極以不同轉速在草酸鈉溶液中之線性掃描伏安圖.....	76
圖 3.20 極限電流與角速度之關係圖.....	77
圖 3.21 添加奈米碳管的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 修飾 ITO 電極的穩定度測試.....	79
圖 3.22 添加奈米碳管的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 修飾 ITO 電極在溶液中的 ECL 穩定度測試.....	80
圖 3.23 奈米碳管修飾電極的 Chronoamperometric response 圖.....	82

圖 3.24 奈米碳管修飾電極 ECL-time response 圖.....	83
圖 3.25 FIA 系統偵測 $\text{Ru}^{3+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的 ECL 與氧化電流圖.....	85
圖 3.26 FIA 系統中草酸的 ECL 檢量線.....	87
圖 3.27 FIA 系統中草酸的氧化電流檢量線.....	88