

## 貳、實驗

### 2.1 儀器設備

#### 1. 電化學/電激發化學發光實驗裝置：

電化學分析儀：

CH Instruments 公司 (Austin, TX, USA) 產品，Model 635A。

電化學分析槽—20 mL 石英槽

工作電極—Indium/tin oxide coated glass (ITO electrode)：

50 mm × 75 mm × 0.7 mm 玻璃片，僅一面塗佈 ITO 導電薄膜，

$R_s \leq 20 \Omega/\text{square}$ ，Delta Technologies 公司 (Stillwater, MN, USA)

產品。

參考電極—自製 Ag/AgCl/飽和 KCl 電極

輔助電極—白金絲。

光電倍增管 (Photomultiplier Tube, PMT)：

Hamamatsu 公司 (Hamamatsu City, Japan) 產品，Model R 928，

用以偵測電激發化學發光訊號。

雜訊抑制器：

實驗室中自行組裝，內含 time constant 1 秒的 RC low-pass filter，

具有過濾雜訊的功能。

數據處理：

個人電腦搭配訊華公司 (Taipei, Taiwan) 積分軟體 (Data Station)

處理數據。

#### 2. 旋轉盤電極系統：

Electrode rotator：

Pine Research Instrumentation 公司 (Grove City, PA, USA) 產品，

Model AFCPRB。

Rotating disk electrode (RDE) :

Pine Research Instrumentation 公司(Grove City, PA, USA)產品，  
Model AF3T050。

3. 蠕動幫浦：

Rainin 公司 (Rainin, CA, USA) 產品，Model RP-1。

4. 六孔注射器：

Rheodyne 公司(Cotati, CA, USA)產品，Model 9125，sample loop =  
80  $\mu$ L。

5. UV 光譜儀：

Shimadzu 公司(Tokyo, Japan) 產品，Model UV-1601。

6. 加熱攪拌器：

VWR Scientific 公司(San Francisco, CA, USA)產品，Model  
400HPS。

7. 超音波震盪器：

Branson Ultrasonic 公司 (Banbury, CA, USA) 產品，Model 1200。

8. 酸鹼度計：

Suntex 公司 (Taipei, Taiwan) 產品，Model SP-701。

9. 烘箱：

Kwang Shen 公司 (Taipei, Taiwan) 產品，Model KS-21。

10. 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)：

日本電子株式會社 (Japan Electron Optics Laboratory, JEOL) 產  
品，解析度：1.2 nm (30 KV) ~ 3.0 nm (1 KV)；加速電壓：0.5 ~  
30 KV，Model JSM-7000F。

## 2.2 藥品

1.  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  (cis-bis(2,2'-bipyridine)dichlororuthenium( II )) : Aldrich 公司 ( St. Louis, MO, USA ) 產品。
2. Poly(4-vinylpyridine) (PVP) : Aldrich 公司 ( Milwaukee, WI, USA ) 產品，分子量 60,000。
3. 多壁奈米碳管 ( Multi-walled carbon nanotube, MWCNT ) : Aldrich 公司(St. Louis, MO, USA) 產品，20-30 nm O.D.× 1-2 nm wall thickness × 0.5-2  $\mu\text{m}$  length。
4. 草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; oxalic acid ): Riedel-deHaën 公司 ( Hannover, Seelze, Germany ) 產品，純度 99 %。
5. 氧化銀(I) ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ; silver(I) oxide ): Showa 公司 ( Tokyo, Japan ) 產品，純度 99.5 %。
6. 過氯酸鋰 (  $\text{LiClO}_4$ ; lithium perchlorate ) : Aldrich 公司 ( Steinheim, Germany ) 產品，純度 95 %。
7. 三氟醋酸 (  $\text{F}_3\text{CCOOH}$ ; trifluoroacetic acid ) : Riedel-deHaën 公司 ( Hannover, Seelze, Germany ) 產品，純度 99 %。
8. 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sulphuric acid ): E. Merck 公司 ( Darmstadt, Germany ) 產品，純度 95-97 %。
9. 甲醇 (  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; methyl alcohol ) : E. Merck 公司 ( Darmstadt, Germany ) 產品，純度 99.5 %。
10. 乙醇 (  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; ethyl alcohol ) : Merck 公司 ( Darmstadt, Germany ) 產品，純度 > 99.9 %。
11. 異丙醇 (  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ; isopropyl alcohol ) : Tedia 公司 ( Fairfield, OH, USA ) 產品，純度 99.97 %。
12. 乙醚 (  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ; ether ) : Tedia 公司 ( Fairfield, OH, USA ) 產品，

純度 99.0 %。

13. 實驗所用之純水是將自來水先經過軟化與蒸餾後，再經 Barnstead 公司 (Dubuque, IA, USA) NANOpure Diamond Analytical ultrapure water system 純化處理所得。
14. 高溫膠：Epoxy Technology 公司 (Billerica, MA, USA) 產品，  
Part no. ER35226JQ

## 2.3 實驗方法

### 2.3.1 實驗溶液之配製

(1) 100 mM 草酸儲存溶液：

取 0.1261 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，溶於 10 mL 的 0.1 M 硫酸溶液，保存於 4 °C 下。實驗時以 0.1 M 硫酸溶液稀釋成所需濃度的分析溶液。

(2) 0.5 mM 草酸鈉溶液：

取 0.0067 g  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，溶於 100 mL 的 0.1 M 硫酸溶液，保存於 4 °C 下。

### 2.3.2 ITO (indium/tin oxide) 工作電極製作

實驗中所用的 ITO 工作電極製作過程如圖 2.1。以鑽石切割刀將單面導電的 ITO 玻璃切割成所需面積 (約  $0.5 \times 1 \text{ cm}^2$ ) 的小電極。將電極導電面朝上置入裝有清潔劑之燒杯，以超音波震盪 15 分鐘後取出，先以去離子水清洗，再分別利用異丙酮與去離子水以超音波各震盪 15 分鐘後取出，最後以氮氣吹乾備用。取單蕊電線裁減成適當長度 (約 4 cm)，將外部絕緣塑膠皮剝除，取其內部銅線，利用少許導電銀膠將銅線一端黏於 ITO 玻璃導電面上，置於 80 °C 烘箱中 30 分鐘使銀膠固化，再以高溫膠塗於接著處並置於 80 °C 烘箱中 1 小時，使接著處更牢固。最後以膠帶黏貼於電極導電面，使 ITO 電極露出面積為  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 。

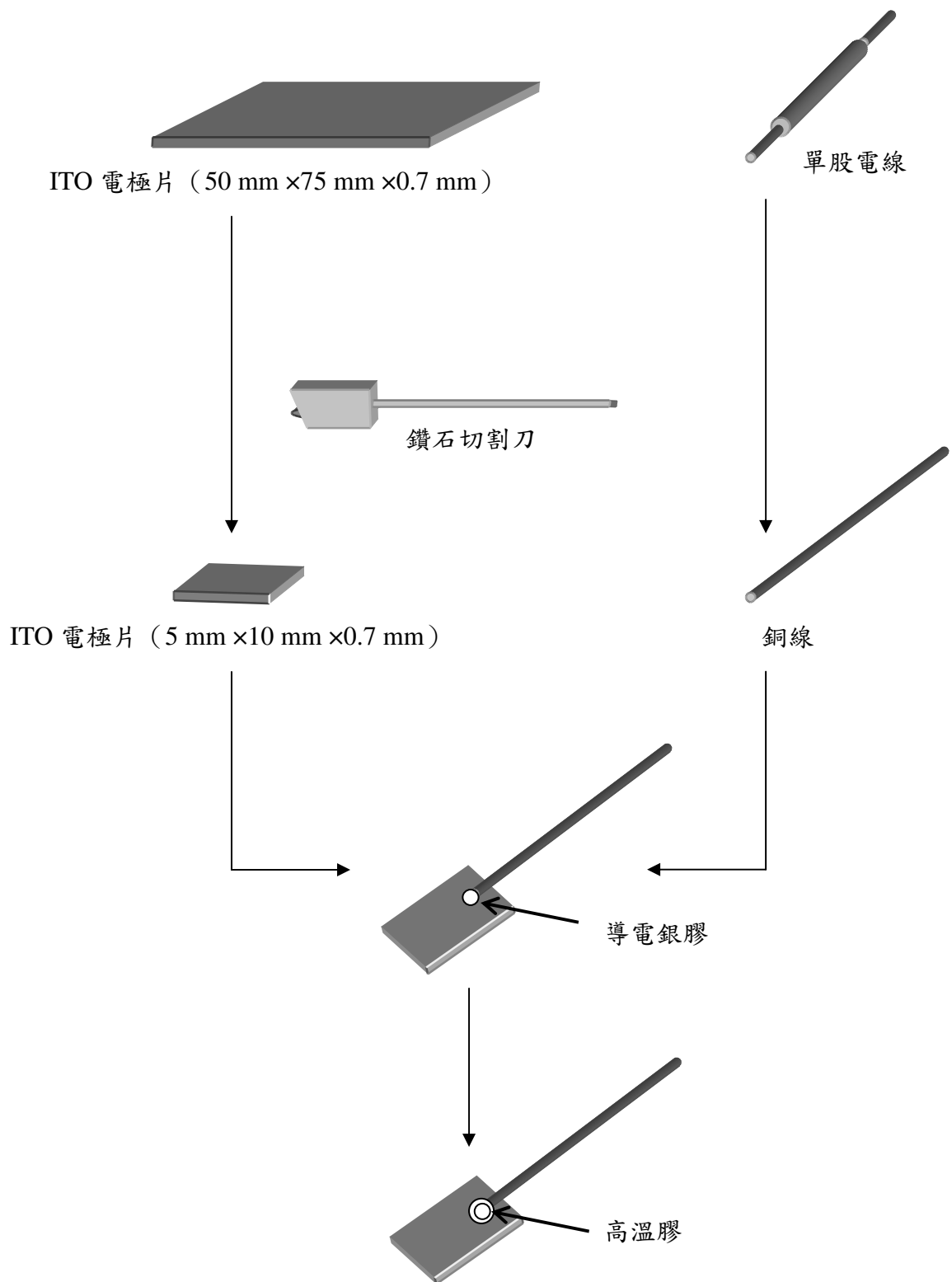


圖 2.1 ITO 工作電極製作流程圖

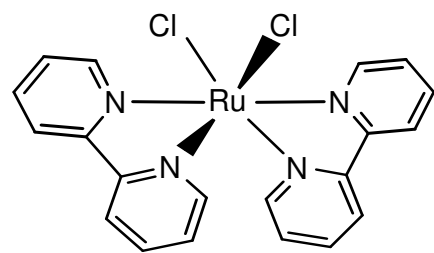
### 2.3.3 合成 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$

- 取 0.4634 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  置於 50 mL 水中，逐滴加入三氟醋酸並攪拌溶液，使  $\text{Ag}_2\text{O}$  完全溶解。
- 取 0.4844 g  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  加入步驟 a 之溶液中， $100^\circ\text{C}$  迴流 1 小時，產生  $\text{AgCl}$  白色沈澱，抽氣過濾取其濾液，可使  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  化合物中大部分  $\text{Cl}$  離子脫去。
- 取 1.6042 g  $\text{LiClO}_4$  加入步驟 b 所得的濾液， $100^\circ\text{C}$  迴流 1 小時後待其冷卻，置入冰箱 1 小時，可得到  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  黑色沈澱，經抽氣過濾分離並乾燥產物。
- 取 0.1620 g  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  與 0.2629 g PVP 置於 50 mL 圓底瓶，加入 25 mL 乙醇：水=4：1 之混合溶液， $85^\circ\text{C}$  避光迴流 72 小時。
- 旋轉濃縮除去溶劑，將產物溶於乙醇，最後以乙醚進行再結晶。
- 得到的沈澱物經抽氣過濾後，避光真空乾燥 10 小時，得到最終產物  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ ，產率約 52%。
- 將產物  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  以乙醇作為溶劑，配製成濃度 1% 的溶液備用。

( $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  與 PVP 反應示意圖顯示於圖 2.2。)

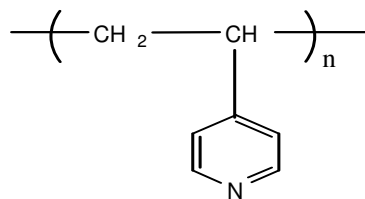
### 2.3.4 多壁奈米碳管修飾 ITO 電極製作

- 取多壁奈米碳管加入 1% 的  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  乙醇溶液，並以超音波震盪 1 小時後靜置備用。
- 取 5  $\mu\text{L}$  步驟 a 之溶液滴於製作好的 ITO 電極表面。
- 避光放置 10~12 小時使乙醇揮發。

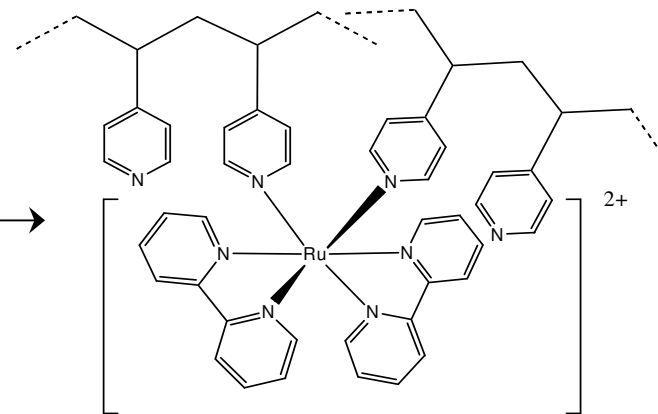
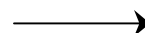


*cis*-Bis(2,2'-bipyridyl)dichlororuthenium(II) ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$

+



Poly(4-vinylpyridine) , PVP



$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$

圖 2.2  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 之反應示意圖

### 2.3.5 FE-SEM 樣品製作

- a 以鑽石切割刀將 ITO 電極切割成約 3 mm × 3 mm 的小電極。
- b 以氣相層析注射針吸取 MWCNT/ 1% [Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 乙醇溶液 1.8 μL，滴於步驟 a 電極導電面上。
- c 避光放置 10~12 小時使乙醇揮發。

### 2.3.6 電化學/電激發化學發光分析裝置

圖 2.3 為自行組裝的電化學/電激發化學發光分析裝置，實驗在一約 20 mL 的石英燒杯中進行。工作電極為奈米碳管修飾 ITO 電極，參考電極為 Ag/AgCl/飽和 KCl 電極，輔助電極為 Pt 電極。三支電極與溶液除氧用的通氮氣小管均藉容器上方的蓋子固定。

進行循環伏安分析實驗前，溶液中先通入氮氣 5-10 分鐘以去除溶液中之溶氧。循環伏安分析過程中在液面上方持續通氮氣，以防止空氣中的氧氣回溶於液體內。電位掃描是以 CHI-635A 電化學分析儀來控制。

偵測 Ru<sup>2+</sup>/C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 之 ECL 時，在電化學分析槽旁放置一個 PMT，使 PMT 正對於 ITO 電極表面以接收光訊號，並調整 power supply 使 PMT 上之施加電壓為 -600 V。PMT 接收光後所產生之電流，藉由 picoammeter 轉換成電壓，經濾波線路過濾雜訊後，輸出至電腦記錄處理。為隔絕外界光線干擾，整個裝置以 30 cm × 30 cm × 30 cm 的黑色壓克力箱覆蓋。

### 2.3.7 旋轉盤電極系統裝置

圖 2.4 為旋轉盤電極系統，實驗在一個 50 mL 燒杯中進行，工作電極為經奈米碳管修飾的旋轉盤玻璃碳電極，參考電極為 Ag/AgCl/飽和 KCl 電極，輔助電極為 Pt 電極，三支電極藉燒杯上方蓋子固定。進行線性掃描伏安 (Linear sweep voltammetry, LSV) 分析時，電極電位由 CHI 635A 電化學分析儀控制，電流輸出由電腦紀錄處理。



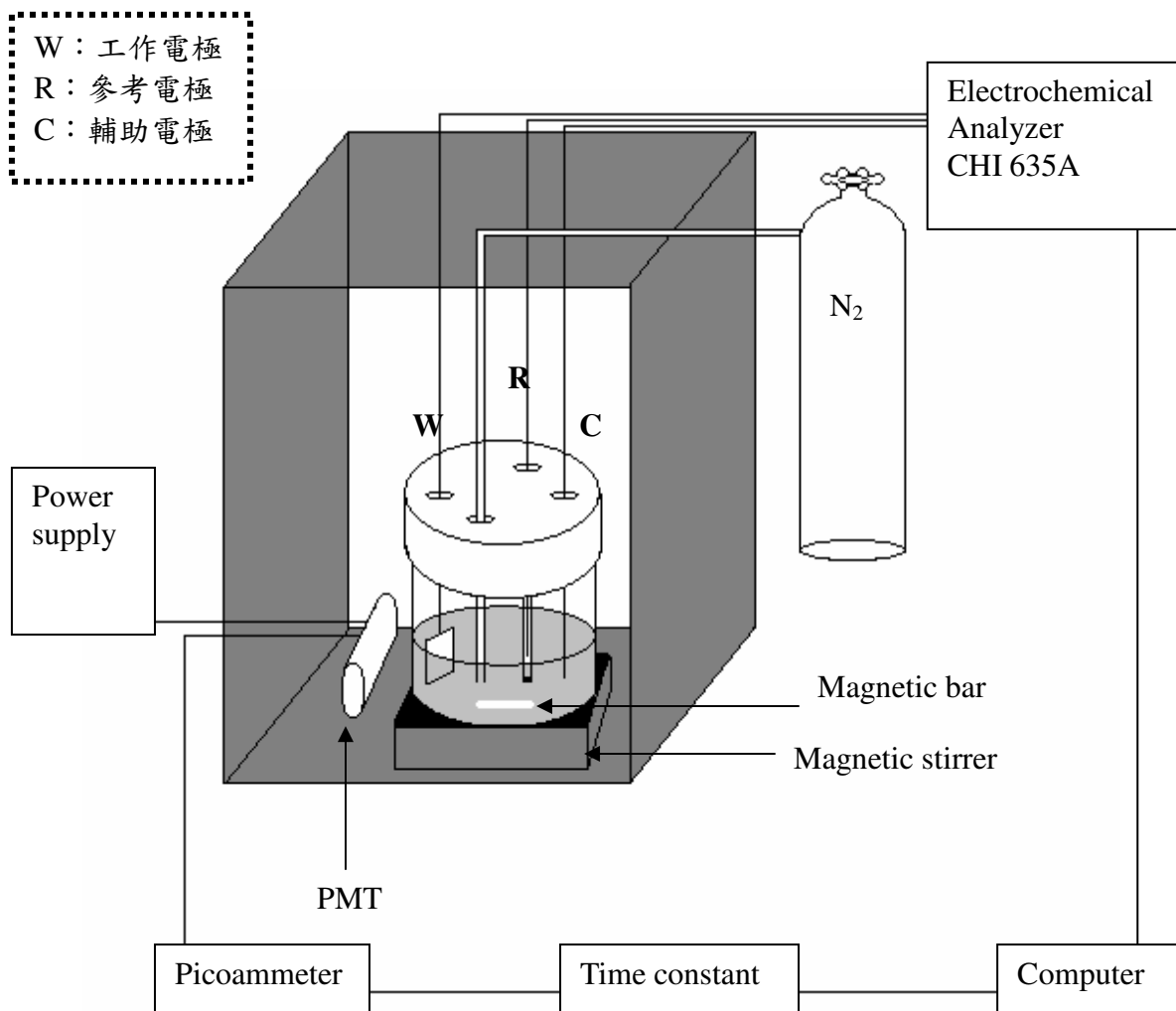


圖 2.3 電化學/電激發化學發光分析系統裝置圖

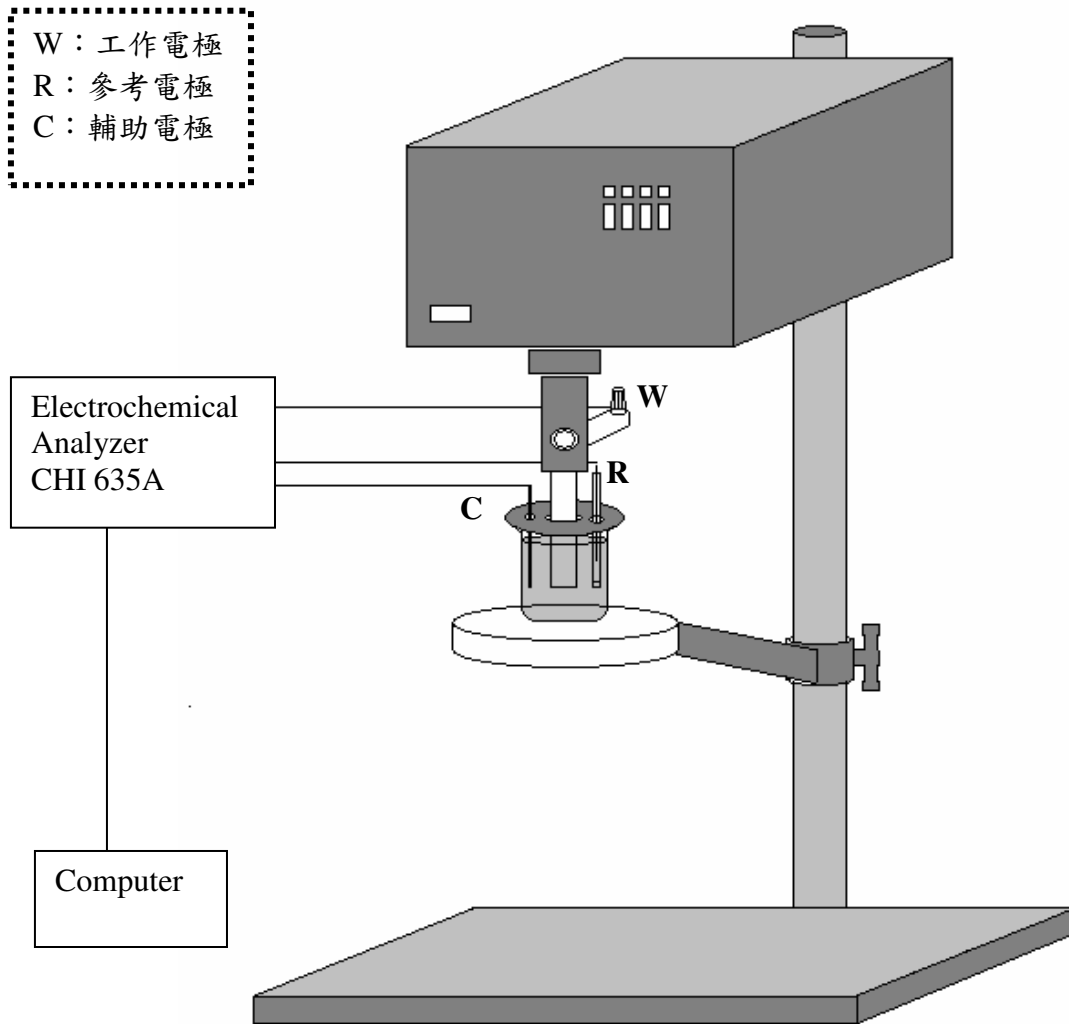


圖 2.4 旋轉盤電極系統裝置圖

### 2.3.8 流動注射分析系統裝置

圖 2.5 為流動注射系統裝置中所使用的電化學 thin-layer cell 結構分解圖。整個 Thin-layer cell 由工作電極、Au 線、參考電極、鐵氟龍墊片、透明投影片及不銹鋼底座所組成。工作電極為一個鑲在 Kel-F 材質中，直徑 3 mm 玻璃碳電極，並以 Au 線導通。參考電極為 Ag/AgCl/飽和 KCl 電極，電極底部為多孔膜材質，藉由螺紋設計可旋入並固定於工作電極 Kel-F 中，在旋入處最下方有小孔，可使參考電極與溶液接觸。藉由螺絲可將工作電極、鐵氟龍墊片(厚度約為 0.13 mm)、透明投影片、不銹鋼底座緊密的組合。墊片中橢圓形缺口，組合後可在工作電極與投影片中間形成極微小的 thin-layer 空間(體積約為 9  $\mu\text{L}$ )。當樣品溶液經由底座右方管子流入，通過底座與投影片小孔後到達 thin-layer cell 中進行電化學反應。此三電極系統之輔助電極為連結到 thin-layer cell 底座的不銹鋼管。實驗中同樣使用電化學分析儀器 CHI 635A，固定電位 1.2 V 進行偵測。

利用流動注射分析偵測  $\text{Ru}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  之 ECL 整體裝置如圖 2.6。使用蠕動幫浦將 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液持續導入 thin-layer cell 中，藉由六孔注射器將 80  $\mu\text{L}$  草酸注入 thin-layer flow cell 中。在 flow cell 正下方正對電極表面處放置一個 PMT 以接收光訊號。PMT 所產生之光電流，藉由 picoammeter 轉換成電壓，經濾波線路過濾雜訊後，輸出至電腦記錄處理。為隔絕外界光線干擾，整個裝置以 30 cm  $\times$  30 cm  $\times$  30 cm 的黑色壓克力箱覆蓋。

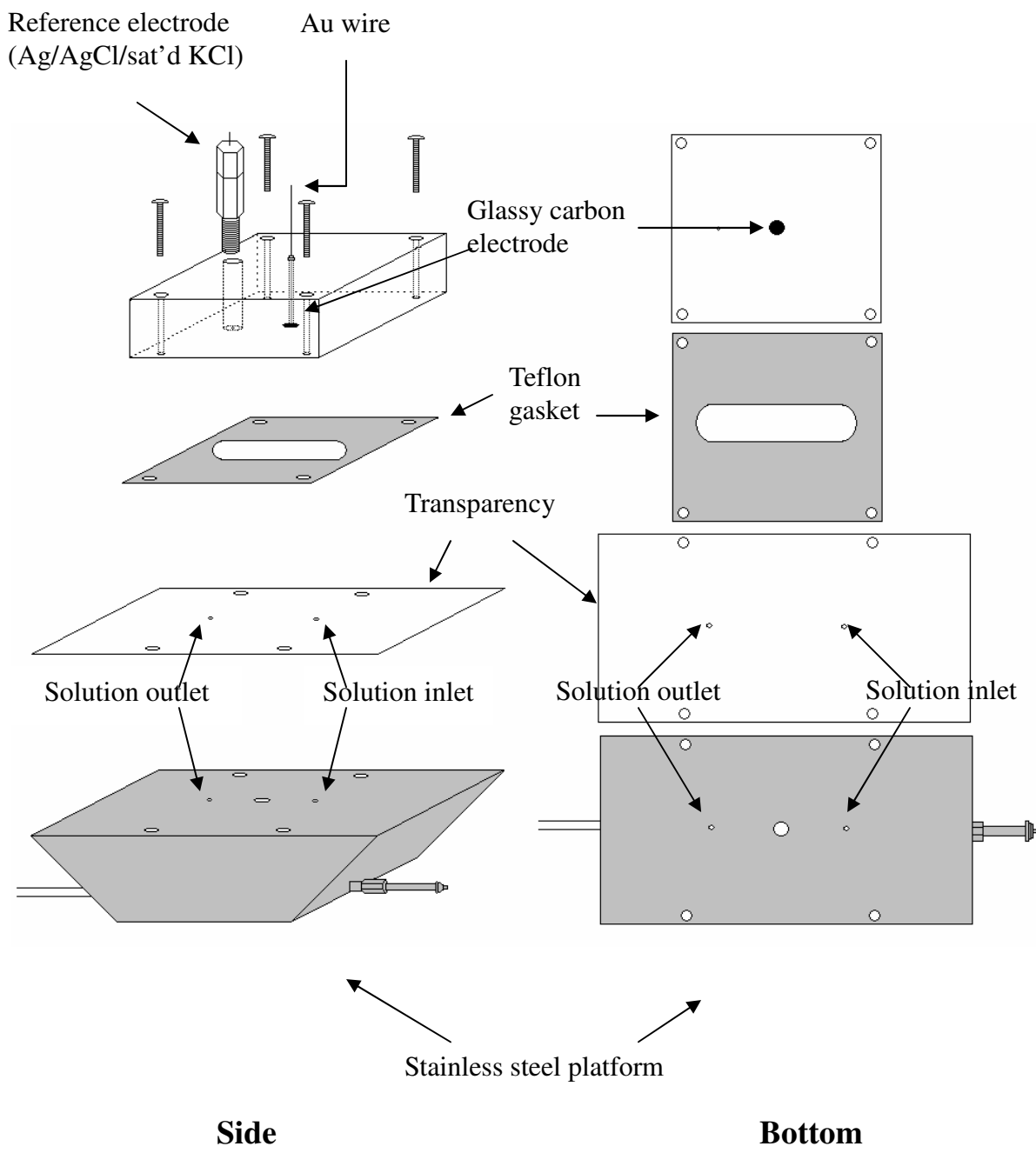


圖 2.5 Thin-layer cell 裝置圖

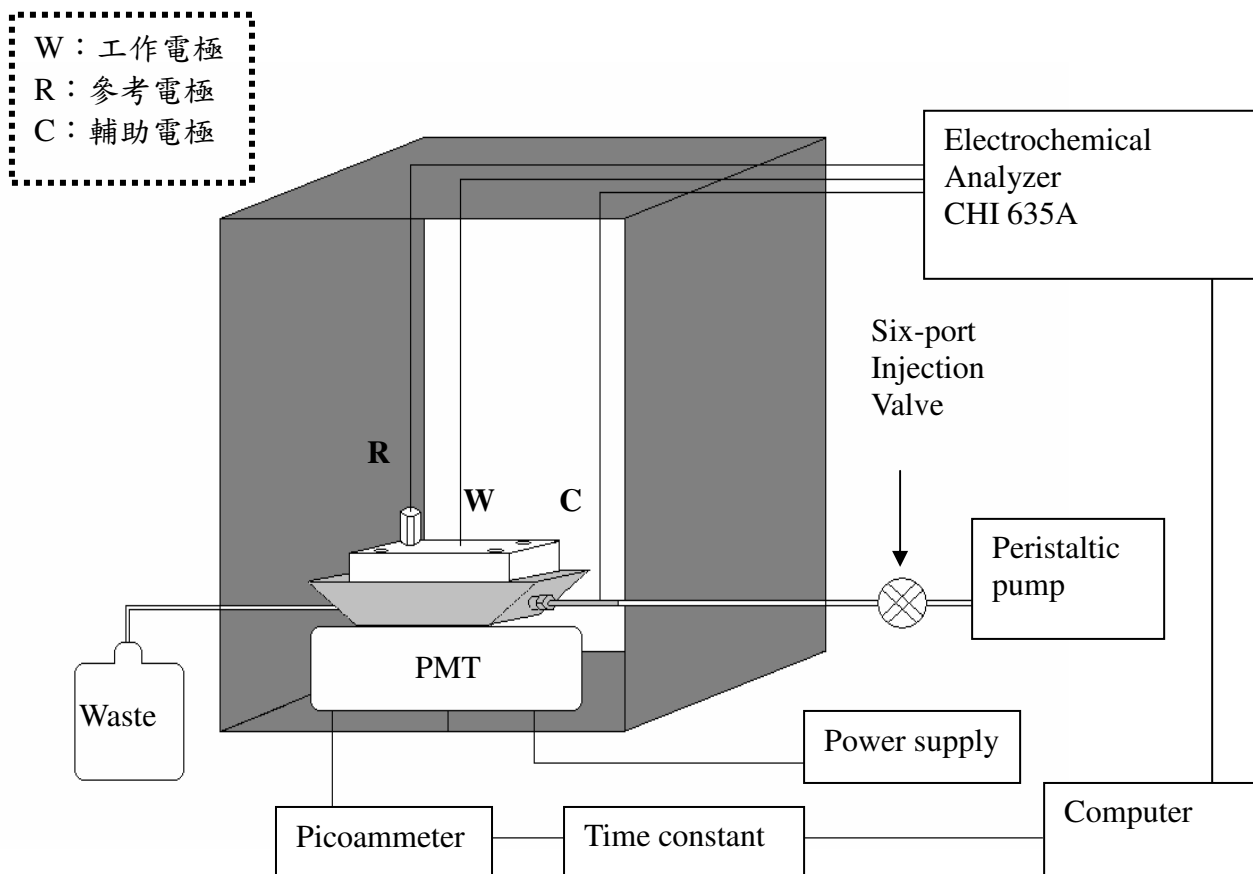


圖 2.6 流體注射分析系統裝置圖