

## 參、結果與討論

### 3.1 [Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 修飾 ITO 電極之定性探討

本研究製作[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 修飾電極是依據 Forster 與Hogan<sup>[89, 90]</sup>的方法，並參考東海大學盧玫純碩士論文<sup>[125]</sup>所報導的實驗步驟。先取AgO<sub>2(s)</sub>固體粉末置於水溶液中，逐滴加入三氟醋酸使AgO<sub>2(s)</sub>完全溶解。取Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>加入上述溶液迴流 1 小時，使 Ru 錯合物上的氯脫離而與溶液中的銀離子形成AgCl<sub>(s)</sub>沉澱。過濾去除沉澱物後取其濾液再加入Li(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>，避光迴流 1 小時後在 4°C 冷藏，形成[Ru(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>。再將[Ru(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>與PVP溶於乙醇與水的混合溶液中，避光迴流 72 小時，經抽氣過濾並乾燥得到最終產物[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>。合成之產物，其化學結構式顯示具有 6 個Ru-N鍵，4 個是來自於反應起始物Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>本身的兩個bipyridine，另外 2 個是由PVP上的pyridine所提供。

Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>與PVP的反應，可能會因為反應物Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中氯離子脫去不完全，導致反應中 Ru 僅以 1 個Ru-N鍵與PVP鍵結，生成具有 5 個Ru-N鍵結的[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVPCl]五配位產物<sup>[125]</sup>。為了確定所合成的產物的確是以 6 個Ru-N鍵結的[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>六配位產物，測定其UV-vis吸收光譜，結果顯示於圖 3.1。根據文獻<sup>[126]</sup>報導，具有 6 個Ru-N鍵結的[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>，其最大吸收波長(λ<sub>max</sub>)應位在 342 及 459 nm，與圖 3.1 中兩個最大吸收峰波長(λ<sub>max</sub>)，343 及 464 nm相當接近，因此可以推測合成產物應是以六配位Ru-N的[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>存在。

### 3.2 [Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾 ITO 電極之電化學與 ECL 行為

#### 3.2.1 [Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾ITO電極之循環伏安圖

將製作完成的[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾ITO電極置於 0.1 M硫酸溶液中，以 50 mV/s的速率，在 0.6-1.6 V的電位範圍內進行循環伏安掃描，

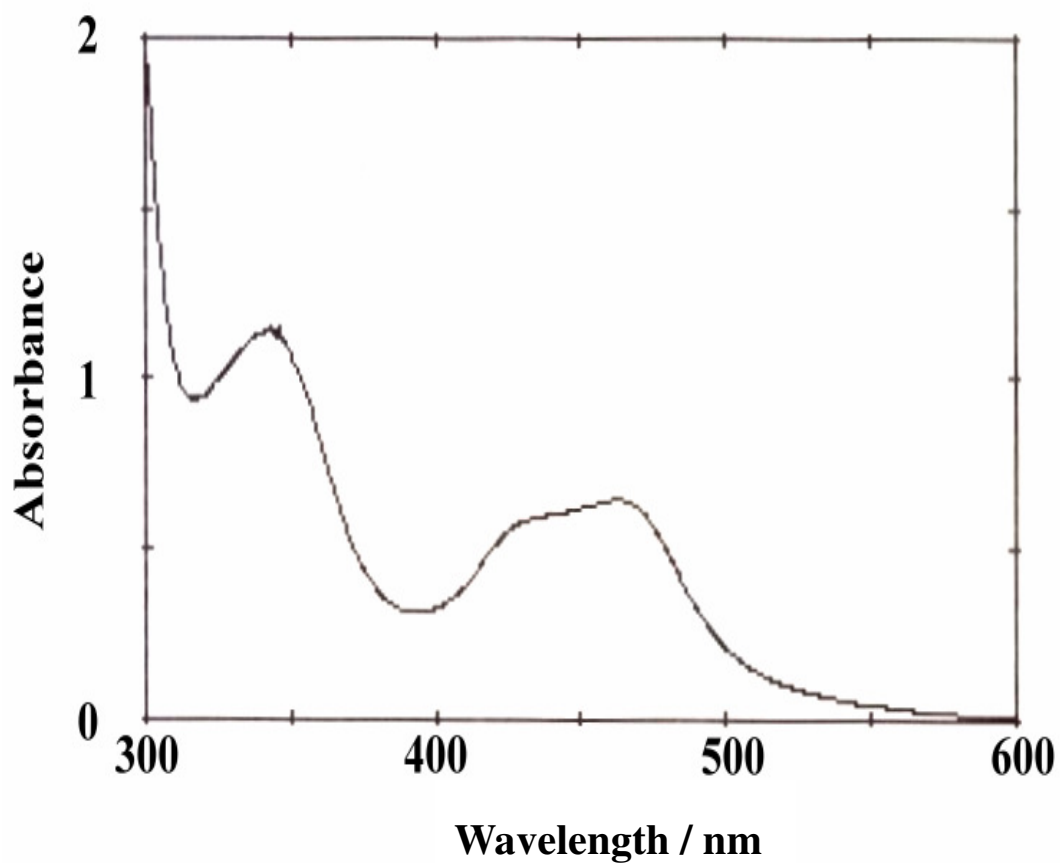


圖 3.1 合成 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 之 UV-visible 吸收光譜

樣品：1%  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  乙醇溶液

參考：乙醇溶液

掃描速率：2400 nm/min

掃描波長範圍：300~600 nm

結果顯示於圖 3.2。圖 3.2 中於 1.0-1.2 V 範圍內有一對氧化還原訊號，此氧化還原訊號是由修飾於電極表面的  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  在進行循環伏安掃描時，鍵結於 PVP 上的電化學活性中心  $\text{Ru}^{2+}$  發生氧化與還原所產生的，其氧化還原電位差 ( $\Delta E_p$ ) 為 45 mV，氧化電流 ( $I_{pa}$ ) 與還原電流 ( $I_{pc}$ ) 的比值約為 0.98，顯示  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  在修飾電極表面的氧化還原反應為可逆反應。 $\text{Ru}^{2+}$  在 ITO 電極表面的濃度 ( $\Gamma$ ) 可以利用法拉第定律 ( $Q = nF\Gamma A$ ) 推算，積分圖 3.2 中的氧化波峰電流，扣除背景後，可以得到總電量 ( $Q$ ) 為  $6.9 \times 10^{-5} \text{ C}$ 。ITO 電極面積為  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ ，轉移電子數 ( $n$ ) 為 1，可算出  $\text{Ru}^{2+}$  的表面濃度 ( $\Gamma$ ) 為  $2.9 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ 。文獻曾報導<sup>[89, 90, 125]</sup>，具有 6 個 Ru-N 鍵結之修飾電極，其氧化還原波峰電位約位在 1.1-1.2 V 附近 (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{sat'd KCl}$ )，與本實驗結果相近。圖 3.2(a) 中在 0.8-0.9 V 附近觀察到一對較小的氧化還原訊號，應是五配位 Ru-N 的  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVPCl}]^{1+/2+}$  氧化還原波峰<sup>[125]</sup>，推測可能是合成過程中反應物  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  上的氯離子脫去不完全，使得產物中含有部分具五個 Ru-N 鍵結的  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVPCl}]^+$  五配位產物。本實驗主要希望合成的是  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ ，以觀察其修飾於 ITO 電極後所表現之電化學行為，因此往後的實驗主要著重位於 1.0-1.2 V 的氧化還原訊號。

### 3.2.2 電位掃描速率與波峰電流關係之探討

將 5  $\mu\text{L}$  的 1%  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  乙醇溶液以 drop-coating 方法修飾於 ITO 電極表面並置於 0.1 M 硫酸背景溶液中，以不同掃描速率進行循環伏安分析，觀察固定於 ITO 電極表面 PVP 高分子薄膜內的  $\text{Ru}^{2+}$  氧化還原波峰電流與掃描速率間的關係，結果顯示於圖 3.3(A) 與 (B)。在 50-300 mV/s 的掃描速率範圍內， $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  氧化與還原的波峰電流 ( $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$ ) 皆與掃描速率的 1/2 次方 ( $v^{1/2}$ ) 呈現良好的線性關係。氧化與還原波峰電流。

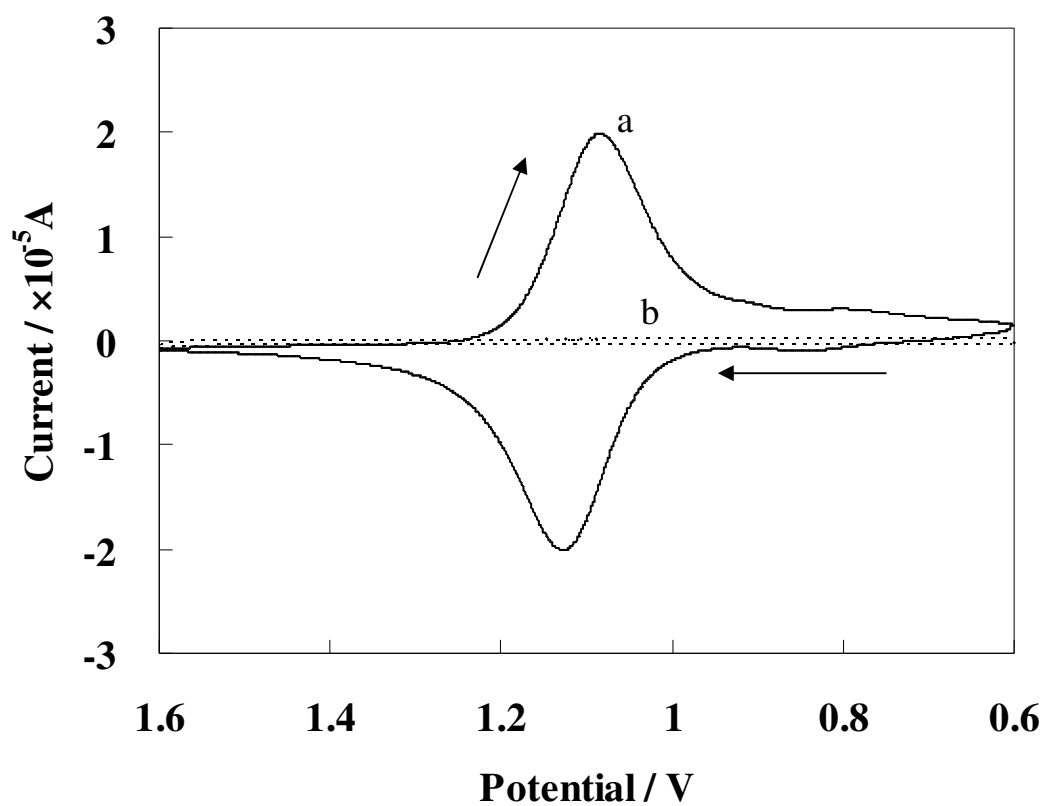


圖 3.2  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  修飾 ITO 電極之 CV 圖

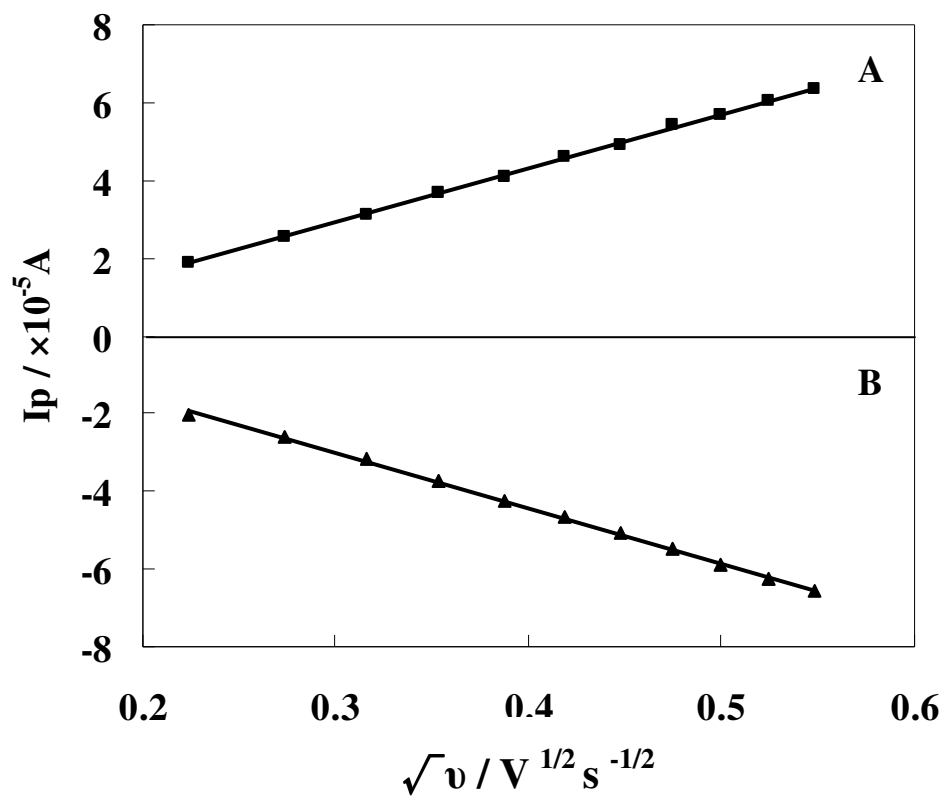
(a) 1% $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  修飾 ITO 電極

(b) 1%PVP 修飾 ITO 電極

背景電解液：0.1 M 硫酸溶液

電位掃描速率：50 mV/s

參考電極：Ag/AgCl/sat'd KCl



**圖 3.3 氧化還原電流與高電位掃描速率之關係**  
**(A) 還原峰電流；(B) 氧化峰電流**

工作電極： $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  修飾 ITO 電極

背景電解液：0.1 M 硫酸

電位掃描速率：50—300 mV/s

與  $v^{1/2}$  之線性方程式分別為  $I_{pa} = -14.26 v^{1/2} + 0.13$  ( $R^2 = 0.9991$ ) 與  $I_{pc} = 13.86 v^{1/2} - 0.12$  ( $R^2 = 0.9995$ )。

根據 1.9 節中敘述氧化還原電流與掃描速率之間的關係，判斷修飾於 ITO 電極表面之 PVP 薄膜層厚度遠大於電極表面擴散層厚度，因此其電化學表現與電活性物種在水溶液中的情況類似，偏向 semi-infinite diffusion 的行為， $I_p \propto v^{1/2}$ 。

改變電位掃描速率為 1-20 mV/s，觀察以低掃描速率進行實驗時， $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  的氧化還原波峰電流與掃描速率之間的關係，結果顯示於圖 3.4(A)與(B)。圖 3.4(A)與圖 3.4(B)分別為還原波峰電流( $I_{pc}$ )與氧化波峰電流( $I_{pa}$ )對掃描速率的關係圖。圖 3.4 中  $I_p$  與掃描速率( $v$ )的一次方呈現線性關係，氧化還原波峰電流與  $v$  線性方程式分別為  $I_{pa} = -60.70 v - 0.0027$  ( $R^2 = 0.9995$ ) 與  $I_{pc} = 60.17 v + 0.03$  ( $R^2 = 0.9981$ )。結果顯示在低掃描速率下，電極表面 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 之電化學表現屬於 thin-layer diffusion 的行為， $I_p \propto v$ 。此結果與文獻中利用 spin-coating 方式製作 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 修飾電極的實驗結果相同<sup>[125]</sup>。

### 3.2.3 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 之 CV 與 ECL 行為

由 1.3 節敘述可知，當溶液中同時存在  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  和  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  離子時， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  在電極表面氧化形成的自由基會和同樣在電極表面氧化生成的  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  進行 ECL 反應。根據文獻報導<sup>[90]</sup>，以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 修飾電極在含有  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的硫酸溶液中進行電位掃描，同樣可以觀察到 ECL 現象。重複文獻<sup>[90, 125]</sup>實驗，在 1 mM  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  之 0.1 M 硫酸溶液中，以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 修飾 ITO 工作電極，同步進行循環伏安掃描及 ECL 偵測，結果顯示於圖 3.5(A)與(B)。

圖 3.5(A)中，在 1-1.2V 範圍內所出現的一對氧化還原波峰為修飾在

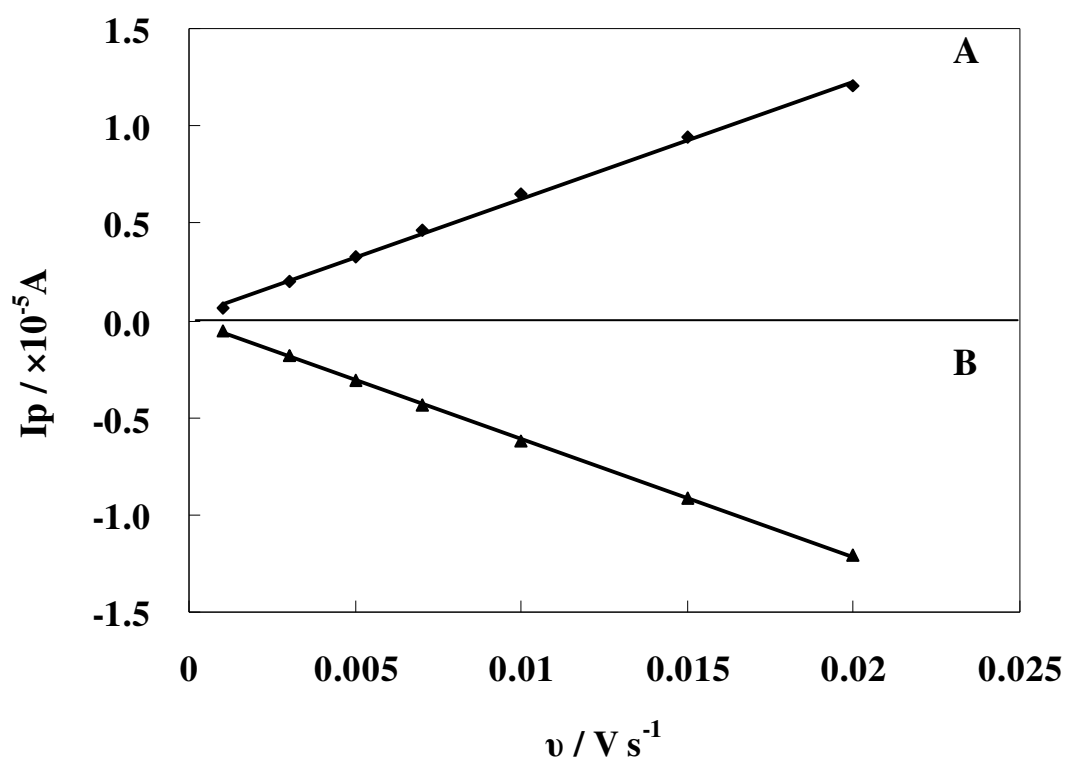


圖 3.4 氧化還原電流與低電位掃描速率之關係

(A) 還原峰電流；(B) 氧化峰電流

工作電極： $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  修飾 ITO 電極

背景電解液：0.1 M 硫酸

電位掃描速率：1–20 mV/s

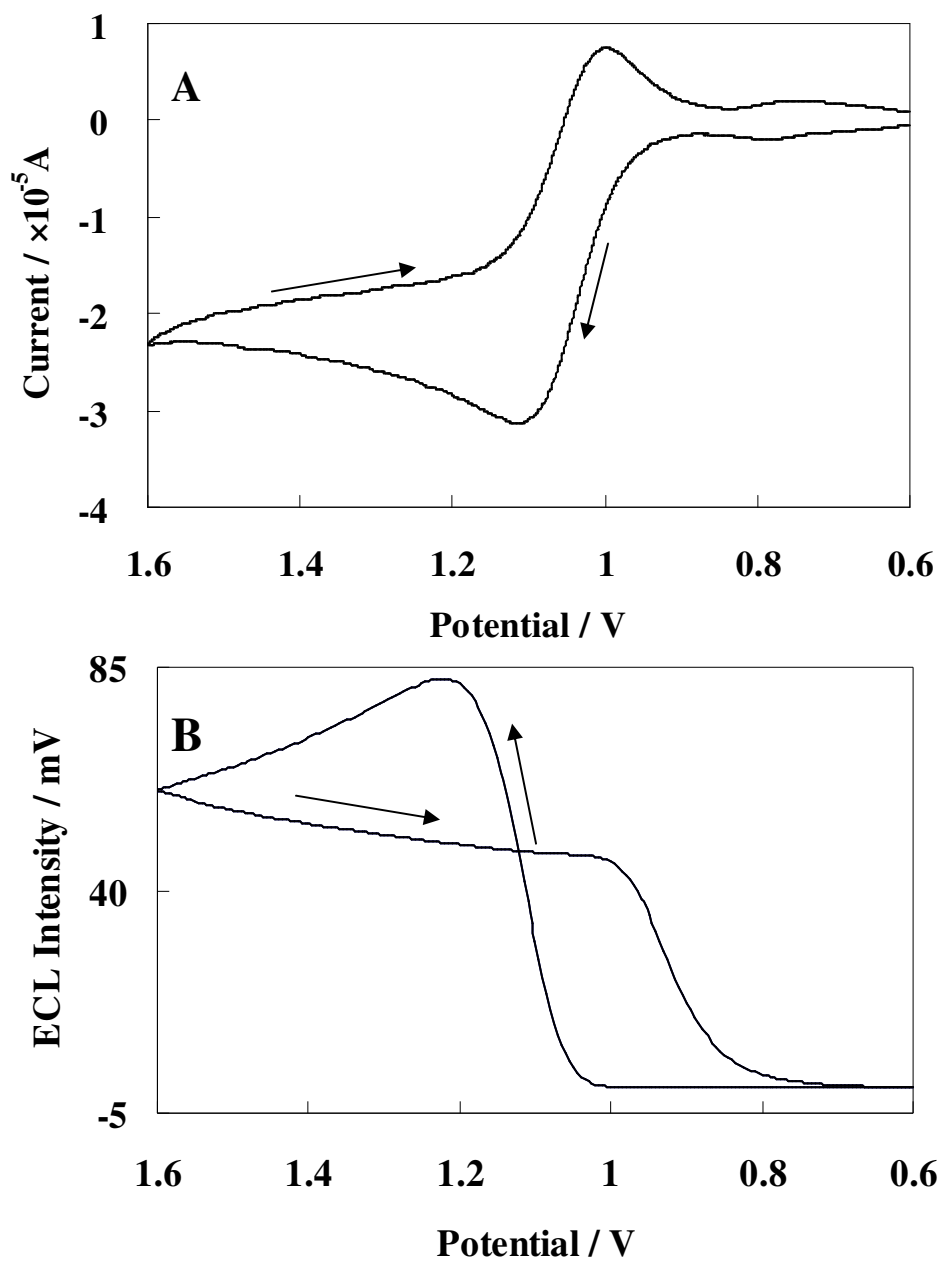


圖 3.5 [Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾電極於 1 mM C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 溶液中之  
(A) 循環伏安圖；(B) 電激發化學發光訊號

背景電解液：0.1 M 硫酸溶液

電位掃描速率：50 mV/s

PMT 電位：-900 V



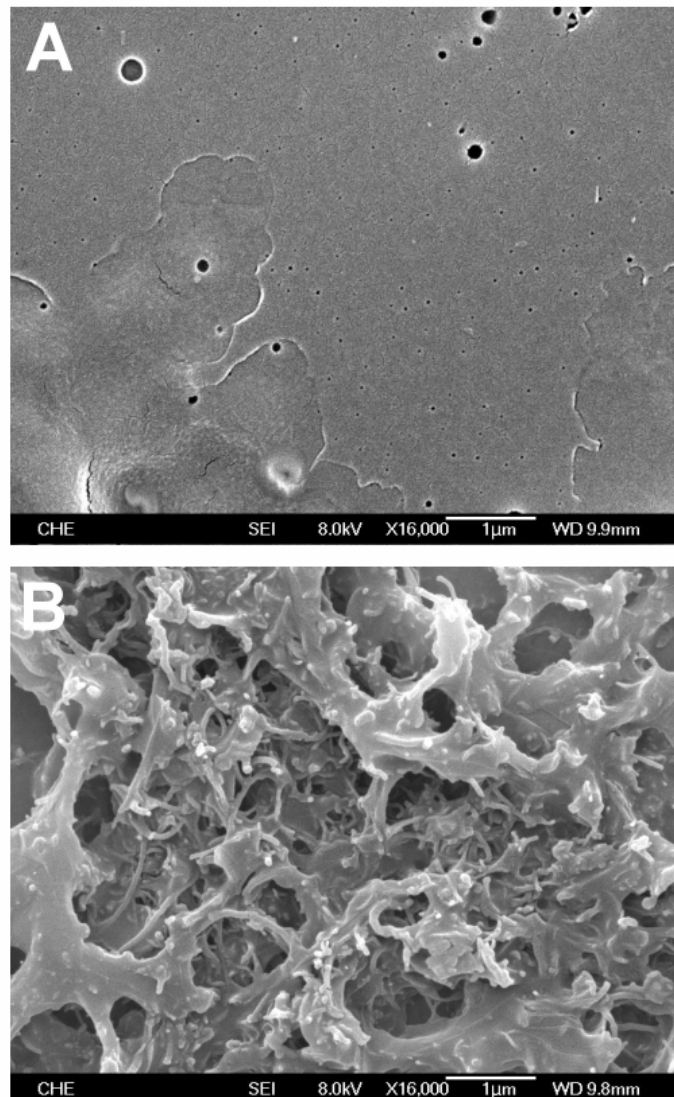
電極表面之  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  氧化還原。文獻報導<sup>[89, 90, 125]</sup>， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  在電極表面之氧化反應於 1.2 V 附近發生，因此圖 3.5(B) 中，在 1.2 V 附近所觀察到的 ECL 訊號峰應是  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  氧化後與電極表面的  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{3+}$  反應所產生之訊號。

### 3.3 MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 修飾 ITO 電極之電化學與 ECL 行為

由於奈米碳管具電催化能力，其在修飾電極中的運用逐漸受到矚目。將 CNT 添加於高分子中修飾電極表面，可以使修飾電極在進行電化學偵測時，物質在電極表面的氧化還原反應速率變快，電流明顯增加，可提高偵測靈敏度，降低偵測極限。本研究希望藉由 MWCNT 的電催化效應，使修飾於 ITO 電極表面 PVP 高分子膜中的  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  氧化還原反應速率增加，並增加  $\text{Ru}^{3+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ECL 反應速率，使氧化還原電流與 ECL 訊號能同時增大。

#### 3.3.1 FE-SEM 掃描式電子顯微鏡定性觀察電極表面

為了觀察添加奈米碳管後  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  修飾 ITO 電極的表面情形，將 ITO 電極切割成 3 mm × 3 mm 大小，分別取配製好的 1%  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  乙醇溶液和添加 2 mg/mL MWCNT 的  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  乙醇溶液 1.8  $\mu\text{L}$ ，滴於電極表面。室溫下避光放置 10~12 小時，待溶劑揮發後，藉由東海大學化工系之場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 觀察修飾於電極表面的金屬高分子層，SEM 影像顯示於圖 3.6。圖 3.6(A) 的影像為未添加 MWCNT 的  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ ，可以觀察到  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  平坦覆蓋於 ITO 電極表面。圖 3.6(B) 則是混合 2 mg/mL MWCNT 的  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ ，包覆  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  的 CNT 清晰可見，



**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

樣品：(A)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  修飾電極；

(B) 2 mg/mL MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  修飾電極

電極面積：3 mm × 3 mm

電子束加速電壓：8 kV

放大倍率：16 K 倍

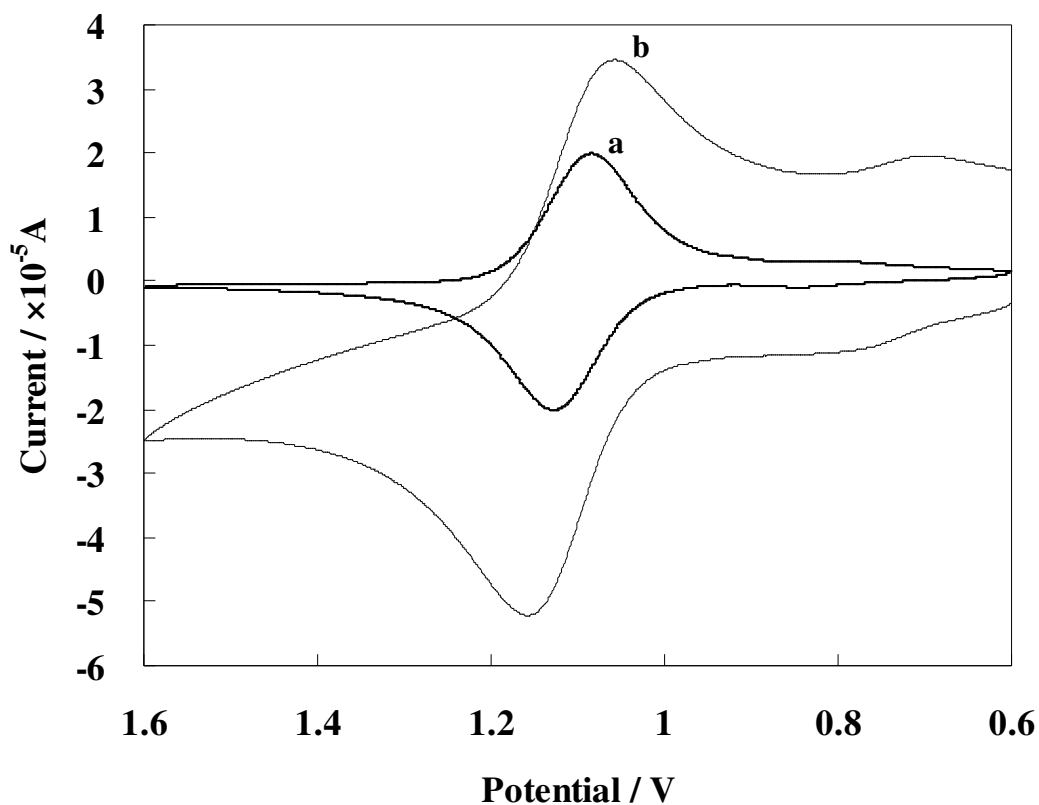
並且使 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 高分子薄膜內形成許多孔隙。

### 3.3.2 MWCNT $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 修飾ITO電極之CV與ECL

將 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 修飾ITO電極置於0.1 M硫酸溶液中，以電位掃描速率50 mV/s進行循環伏安實驗，結果顯示於圖3.7(a)。為觀察奈米碳管對修飾電極電化學行為的影響，將添加2 mg/mL MWCNT之 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 修飾ITO電極置於0.1 M硫酸溶液中，在相同的條件下進行循環伏安掃描，結果顯示於圖3.7(b)。

圖3.7(b)中可以觀察到在電位範圍1.0—1.1V之間有一組氧化還原波峰，其氧化波峰電位( $E_{\text{pa}}$ )在1.16 V (vs. Ag/AgCl)，而還原波峰電位( $E_{\text{pc}}$ )在1.06 V (vs. Ag/AgCl)， $\Delta E_{\text{p}}$ 為100 mV。相較於圖3.7(a)中未添加奈米碳管的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 修飾ITO電極，其氧化電流增加約99%，顯示添加奈米碳管後對 $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ 氧化還原反應具有電催化效應，此結果與許多文獻<sup>[127-137]</sup>報導的結果相同。添加MWCNT後也使氧化波峰與還原波峰間的 $\Delta E_{\text{p}}$ 增加約55 mV，推測可能是由於加入MWCNT後，增加表面薄膜的厚度，故要施加較高的過電壓才能使離電極表面較遠處的 $\text{Ru}^{2+}$ 進行氧化反應。此外，根據報導<sup>[138, 139]</sup>添加MWCNT也使電極表面修飾薄膜間形成許多孔隙，使電極的電化學表面積增加，而有較大的iR影響，造成氧化還原電位的移動而使 $\Delta E_{\text{p}}$ 增加。

圖3.7(b)在0.8-0.9 V電位附近的氧化還原波峰，來自於具有5個Ru—N鍵結之 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVPCl}]^+$ 產物。觀察圖3.7(a)未添加MWCNT的修飾電極，由於修飾薄膜中 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVPCl}]^+$ 含量低，氧化還原訊號較小。圖3.7(b)中0.8-0.9 V附近的氧化還原波峰相較於圖3.7(a)中的波峰明顯較大，推測亦是由於修飾薄膜中的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVPCl}]^+$ 經MWCNT催化後使氧化還原電流增加。



**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**

(a)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  修飾電極

(b) 2 mg/mL MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  修飾電極

背景溶液：0.1 M 硫酸溶液

電位掃描速率：50 mV/s

參考電極：Ag/AgCl/sat'd KCl

輔助電極：白金電極

### 3.3.3 掃描速率與氧化還原波峰電流之關係

在 3.2.2 節中曾探討過 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 修飾 ITO 電極在 0.1 M 硫酸中進行 CV 掃描，觀察 CV 圖中氧化還原波峰電流與掃描速率的關係。相同的實驗條件下，將 2 mg/mL MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 修飾 ITO 電極在高掃描速率下進行循環伏安分析，觀察固定於 ITO 電極表面 MWCNT/PVP 高分子薄膜內的  $\text{Ru}^{2+}$  氧化還原波峰電流與掃描速率間的關係，結果顯示於圖 3.8(A)與(B)。在 50-300 mV/s 的掃描速率範圍內， $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  氧化與還原的波峰電流( $I_{\text{pa}}, I_{\text{pc}}$ )皆與掃描速率的 1/2 次方( $v^{1/2}$ )呈現良好的線性關係。氧化與還原波峰電流與  $v^{1/2}$  之線性方程式分別為  $I_{\text{pa}} = -24.49v^{1/2} + 1.54$  ( $R^2 = 0.9992$ )與  $I_{\text{pc}} = 22.77v^{1/2} - 1.50$  ( $R^2 = 0.9992$ )。與 3.2.2 節中同樣偏向 semi-infinite diffusion 的行為。

以低掃描速率進行實驗，設定掃描速率為 1-20 mV/s，觀察  $\text{Ru}^{2+}$  氧化還原電流波峰與掃描速率關係，結果顯示於圖 3.9(A)與(B)。氧化還原波峰電流( $I_{\text{pa}}, I_{\text{pc}}$ )與掃描速率的一次方  $v$  呈現良好的線性關係，其線性方程式分別為  $I_{\text{pa}} = -80.47v - 0.08$  ( $R^2 = 0.9995$ )與  $I_{\text{pc}} = 69.32v + 0.0046$  ( $R^2 = 0.998$ )。在低掃描速率(1-20 mV/s)時，偏向於 thin-layer 行為，顯示膜內的  $\text{Ru}^{2+}$  可快速氧化，此結果與文獻報導利用 MWCNT/PVP/Prussian-Blue-Grafted 修飾電極相同<sup>[141]</sup>。

### 3.3.4 MWCNT 濃度影響電催化效應之探討

MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  修飾 ITO 電極之製備是將一定量的 MWCNT 直接添加於事先配製好的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  乙醇溶液中，藉由超音波震盪 1 小時得到均勻的黑色溶液，再將溶液塗佈於 ITO 電極表面製成修飾電極。改變添加奈米碳管的量，可使製作的 ITO 修飾電極表面薄膜內含有的 MWCNT 濃度不同。MWCNT 的添加量會影響對膜中

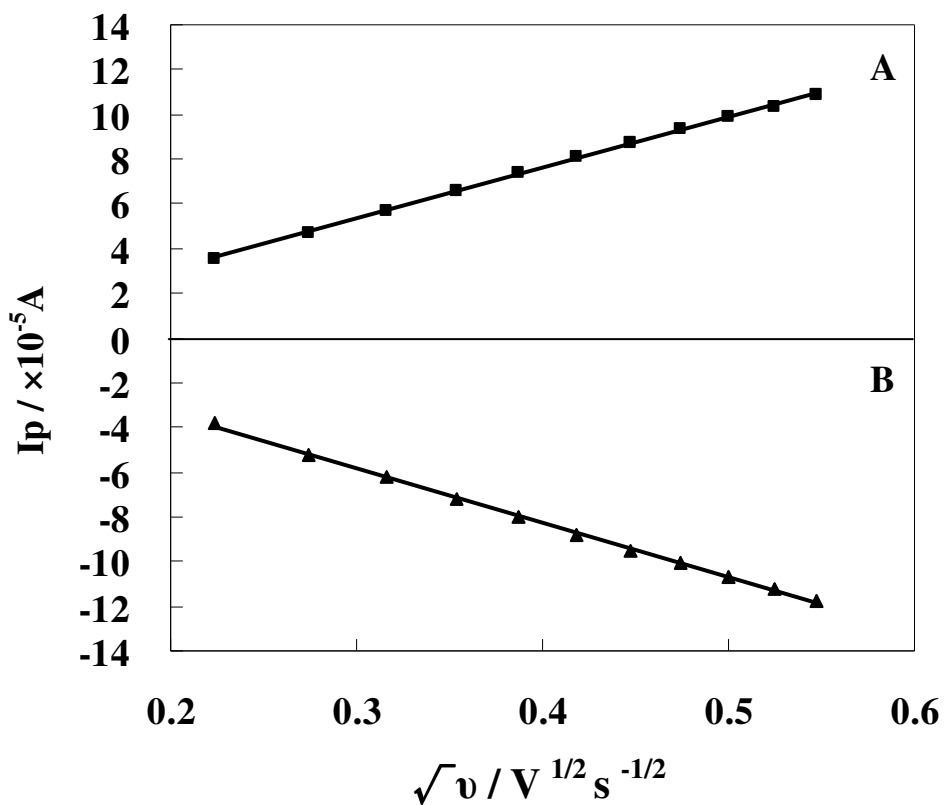


圖 3.8 氧化還原電流與高電位掃描速率之關係

(A)還原峰電流；(B)氧化峰電流

工作電極：2 mg/mL MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

修飾 ITO 電極

背景電解液：0.1 M 硫酸

電位掃描速率：50—300 mV/s

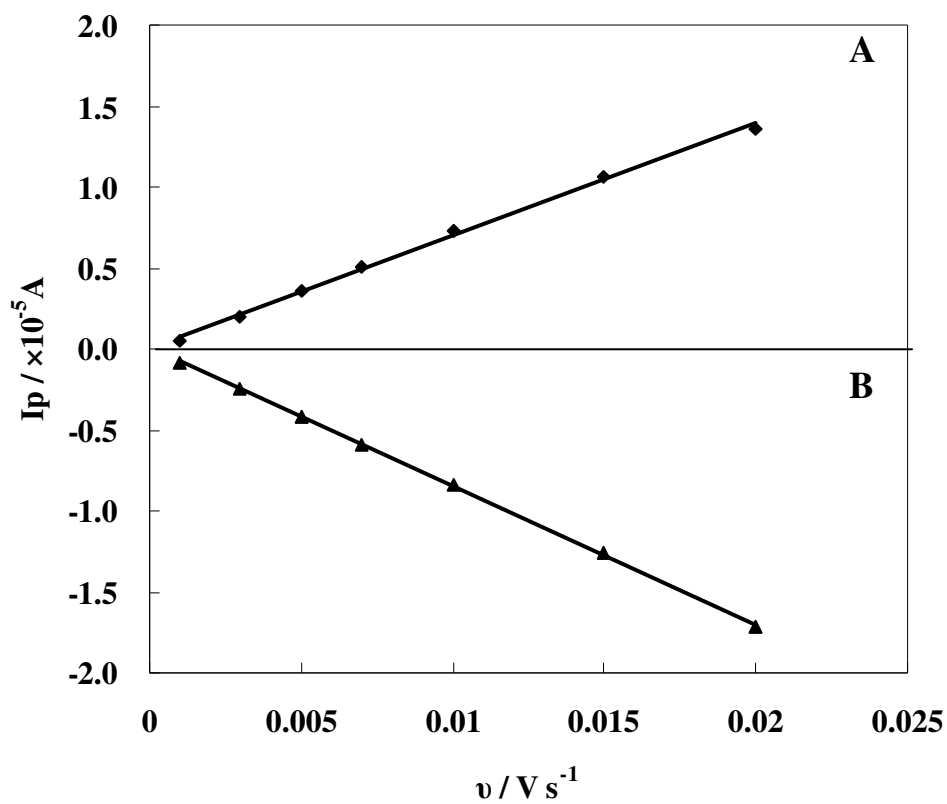


圖 3.9 氧化還原電流與低電位掃描速率之關係  
(A)還原峰電流；(B)氧化峰電流

工作電極：2 mg/mL MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

修飾 ITO 電極

背景電解液：0.1 M 硫酸

電位掃描速率：1–20 mV/s

$\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  氧化還原反應的電催化效果。探討 MWCNT 添加量與  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  循環伏安圖中氧化電流( $I_{pa}$ )之關係，結果顯示於圖 3.10。

由圖 3.10 中可看出，添加之奈米碳管濃度低於 2 mg/mL 時，氧化波峰電流隨著奈米碳管濃度增加而逐漸增大，在奈米碳管濃度為 2 mg/mL 時氧化波峰電流達到最大值。此趨勢與文獻<sup>[127-137]</sup>報導添加奈米碳管使氧化還原電流增加的趨勢一致。

當添加 MWCNT 量超過 2 mg/mL，氧化波峰電流開始下降，此結果與以往報導不同。由於 PVP 具有疏水性碳鏈與 pyridine 取代基，可以在 CNT 表面藉由疏水性作用和  $\pi$ - $\pi$  stacking 與 MWCNT 管壁吸附，形成穩定的 PVP 包覆 CNT<sup>[139,140]</sup>。推測當 1%  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  乙醇溶液中添加超過 2 mg/mL MWCNT 時，由於溶液中 PVP 高分子濃度已經固定，迫使部份 MWCNT 無法完全被包覆於 PVP 高分子內。修飾於電極表面時，有部分 MWCNT 聚集形成疏水性區域，使得電極有效面積減少。而未被包覆的 MWCNT 在電極表面也可能有脫落的現象，影響 MWCNT 的電催化效應。由於在 Ru-PVP 中添加 2 mg/mL MWCNT 具有最佳的電催化效應，往後均以此濃度製作修飾電極，在不同實驗條件下對其電化學行為進行探討。

### 3.3.5 MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 修飾 ITO 電極與草酸之 ECL

以 2 mg/mL MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  修飾 ITO 電極置於含有 1 mM  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的硫酸溶液中，以 50 mV/s 的速率進行電位掃描，藉此觀察添加 MWCNT 後對修飾電極 CV 圖與 ECL 訊號的影響，結果顯示於圖 3.11(A) 與 (B)。圖 3.11(A) 是以 2 mg/mL MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  與  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  分別修飾於 ITO 電極，在含有  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的 0.1 M 硫酸中所做的 CV 比較圖。相較於未添加 MWCNT 之  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  修飾電極，添加 MWCNT 使氧化波峰電流增加約 116%，顯示有明顯的催化效應。此增加倍率相較於在沒



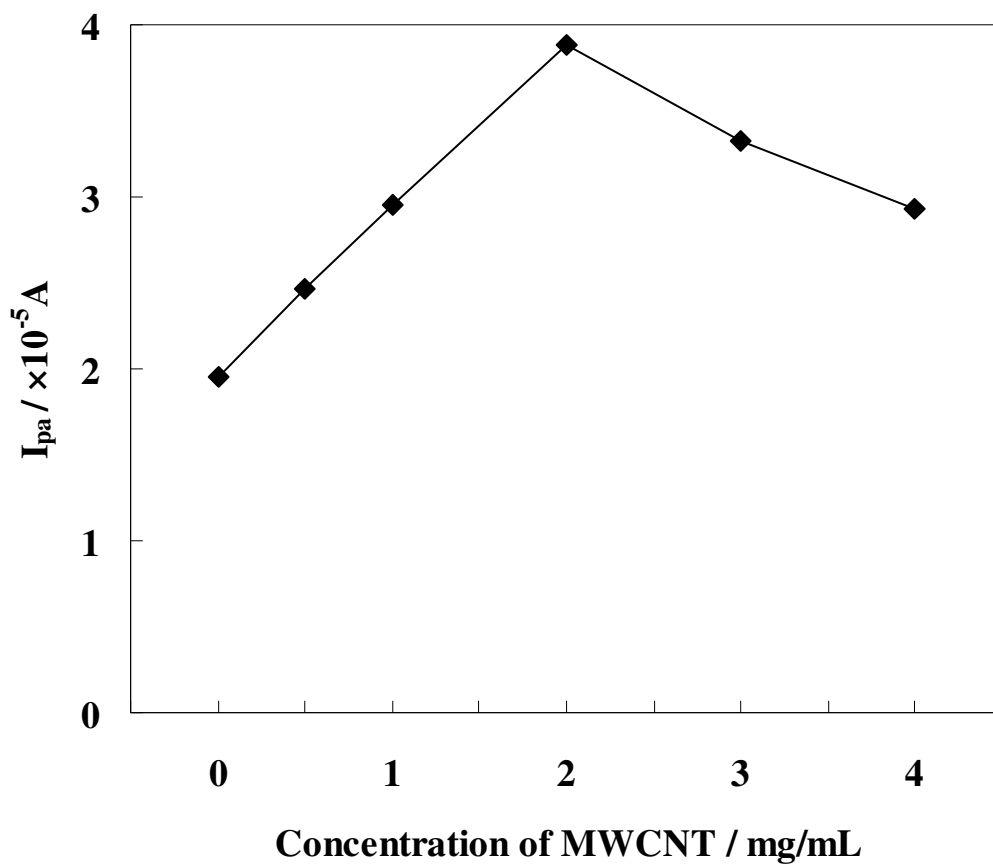


圖 3.10 MWCNT 添加量與  $Ru^{2+}/Ru^{3+}$  氧化波峰電流關係圖

奈米碳管濃度：0.5-4 mg/mL

其它實驗條件同圖 3.7

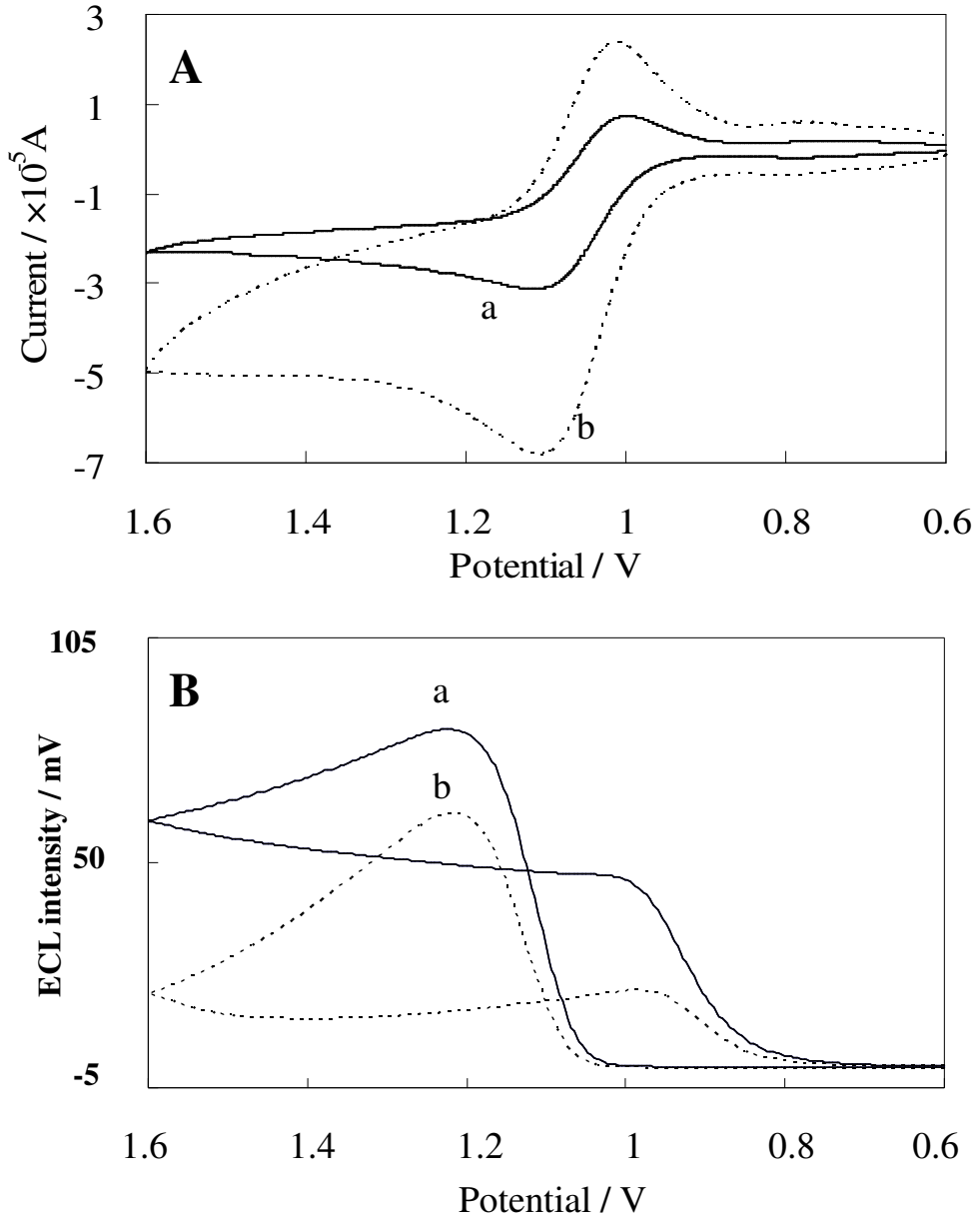


圖 3.11 未添加與添加 2 mg/mL CNT 的 [Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾電極在 1 mM 草酸溶液中之 (A) CV 與 (B) ECL 圖

(a) [Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾電極

(b) 2 mg/mL MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾電極

背景溶液：含有 1 mM 草酸之 0.1 M 硫酸溶液

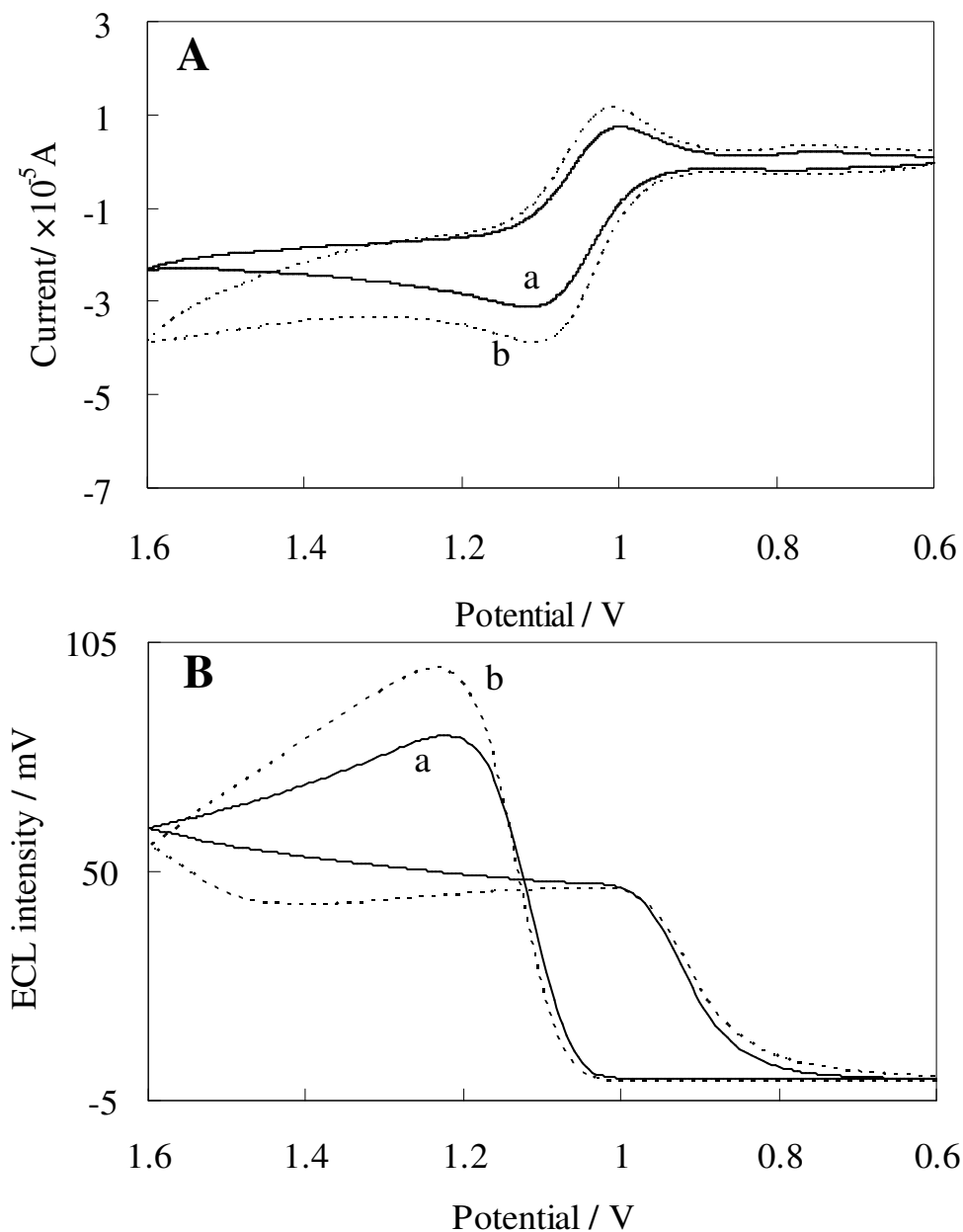
電位掃描速率：50 mV/s

PMT 施加電位：-600 V

有 $C_2O_4^{2-}$ 下MWCNT對 $Ru^{2+}/Ru^{3+}$ 的氧化催化效果更大，可能是掃描過程中部分 $C_2O_4^{2-}$ 未與PVP中的 $Ru^{3+}$ 活性中心反應，而在包覆PVP的MWCNT表面氧化或是擴散通過薄膜後在電極表面直接氧化而貢獻氧化電流。圖3.11(B)為在CV掃描下同步觀察到的ECL訊號，相較於未添加MWCNT之 $[Ru(bpy)_2PVP_2]^{2+}$ 修飾電極，添加MWCNT反而使ECL訊號減少了約24%，此結果與預期的MWCNT電催化效應不同。推測可能與添加較高濃度MWCNT影響電極表面透光度有關。

圖3.11(B)中觀察到出現二個ECL訊號峰分別位於1.2 V與1.0 V處。在正掃描速率下 $Ru^{3+}$ 與進到膜內的 $C_2O_4^{2-}$ 發生ECL反應，因此在1.2 V處產生第一個ECL訊號波峰。第二個ECL訊號峰的產生，推測可能由於MWCNT/ $[Ru(bpy)_2PVP_2]^{2+}$ 的結構開放，單位時間內擴散進到膜中的 $C_2O_4^{2-}$ 量增加，使 $Ru^{3+}$ 在正掃描速率下大量反應放光後產生 $Ru^{2+}$ 還原態，因此部分進到膜內的 $C_2O_4^{2-}$ 無多餘的 $Ru^{3+}$ 可反應，便直接通過修飾薄膜後在電極表面氧化形成 $C_2O_4^{\cdot -}$ ，當在逆掃描速率下還未到達 $Ru^{3+}/Ru^{2+}$ 形式電位之前，原先在正掃描速率下和 $C_2O_4^{2-}$ 反應後所產生的 $Ru^{2+}$ 於電極表面再次氧化成 $Ru^{3+}$ 氧化態，並且與擴散進入薄膜中的 $C_2O_4^{2-}$ 或是在電極表面氧化產生的 $C_2O_4^{\cdot -}$ 反應，因此在1.0 V附近產生第二個波峰。

改以0.5 mg/mL MWCNT/ $[Ru(bpy)_2PVP_2]^{2+}$ 修飾ITO電極置於含有1 mM  $C_2O_4^{2-}$ 的硫酸溶液中，以50 mV/s的速率進行電位掃描，同時比較未添加MWCNT之 $[Ru(bpy)_2PVP_2]^{2+}$ 修飾電極所得之循環伏安與同步紀錄的ECL圖，顯示於圖3.12(A)和(B)。在圖3.12(A)中可觀察到添加MWCNT後的修飾電極，相較於未添加MWCNT之修飾電極， $Ru^{2+}/Ru^{3+}$ 氧化還原波峰受到MWCNT催化效應，電流增加約23%，圖3.9(B)中的第一個ECL訊號峰強度則增加約20%。由圖3.11與圖3.12中可知MWCNT量不僅與電催化效應有關，也影響到ECL的偵測。



**圖 3.12 未添加與添加 0.5 mg/mL CNT 的 [Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾電極在 1 mM 草酸溶液中之 (A) CV 與 (B) ECL 圖**

(a) [Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾電極

(b) 0.5 mg/mL MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾電極

背景溶液：含有 1 mM 草酸之 0.1 M 硫酸溶液

電位掃描速率：50 mV/s

PMT 施加電位：-600 V

### 3.3.6 MWCNT 濃度影響 ECL 之探討

將添加不同濃度奈米碳管的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 乙醇溶液所製備的修飾 ITO 電極置於含有  $1 \text{ mM } \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  之  $0.1 \text{ M}$  硫酸背景溶液中，於掃描速率  $50 \text{ mV/s}$  下記錄循環伏安圖，並利用 PMT 同時記錄 ECL 訊號強度，結果顯示於圖 3.13 與 3.14。

圖 3.13 中可看出，隨著奈米碳管濃度增加， $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  氧化還原波峰電流訊號亦愈大，在添加  $2 \text{ mg/mL}$  MWCNT 之修飾電極達最大之氧化還原電流，此趨勢與圖 3.10 的結果一致。至於 MWCNT 濃度對  $\text{Ru}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ECL 的影響可由圖 3.14 得知，以添加  $0.5 \text{ mg/mL}$  MWCNT 所製備之修飾電極其 ECL 有最高的訊號強度，其後隨奈米碳管濃度增加，ECL 訊號強度漸減。根據 Dong 與 Zhang<sup>[138]</sup> 的報導，電極表面修飾的奈米碳管可能會對於電極表面的 ECL 產生吸收或散射現象。推測當添加奈米碳管濃度愈高，被吸收或散射的 ECL 愈多，導致 ECL 訊號強度隨奈米碳管濃度增高而降低。

### 3.3.7 背景電解液與 pH 對 CV 及 ECL 之影響

文獻中探討 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 修飾電極的電化學行為，大多是在  $0.1 \text{ M}$  的硫酸溶液中進行。嘗試改變背景溶液的組成，配製  $0.1 \text{ M}$  磷酸鈉緩衝溶液，利用  $\text{NaOH}$  與  $\text{H}_3\text{PO}_4$  調整緩衝溶液的 pH 值於  $3-11$  的範圍，探討 MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  修飾電極在不同 pH 之磷酸緩衝液中的電化學與催化能力，結果顯示於圖 3.15。

在不同 pH 的磷酸緩衝溶液中，MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  修飾電極原先在硫酸溶液中  $1.1-1.2 \text{ V}$  處的訊號已觀察不到，而在  $0.8-0.9 \text{ V}$  仍可觀察到膜內具有五個 R-N 鍵的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVPCl}]^+$  的氧化還原波峰訊號。電位超過  $1.2 \text{ V}$  之後產生的背景溶液訊號隨著 MWCNT 添加量愈多訊號愈

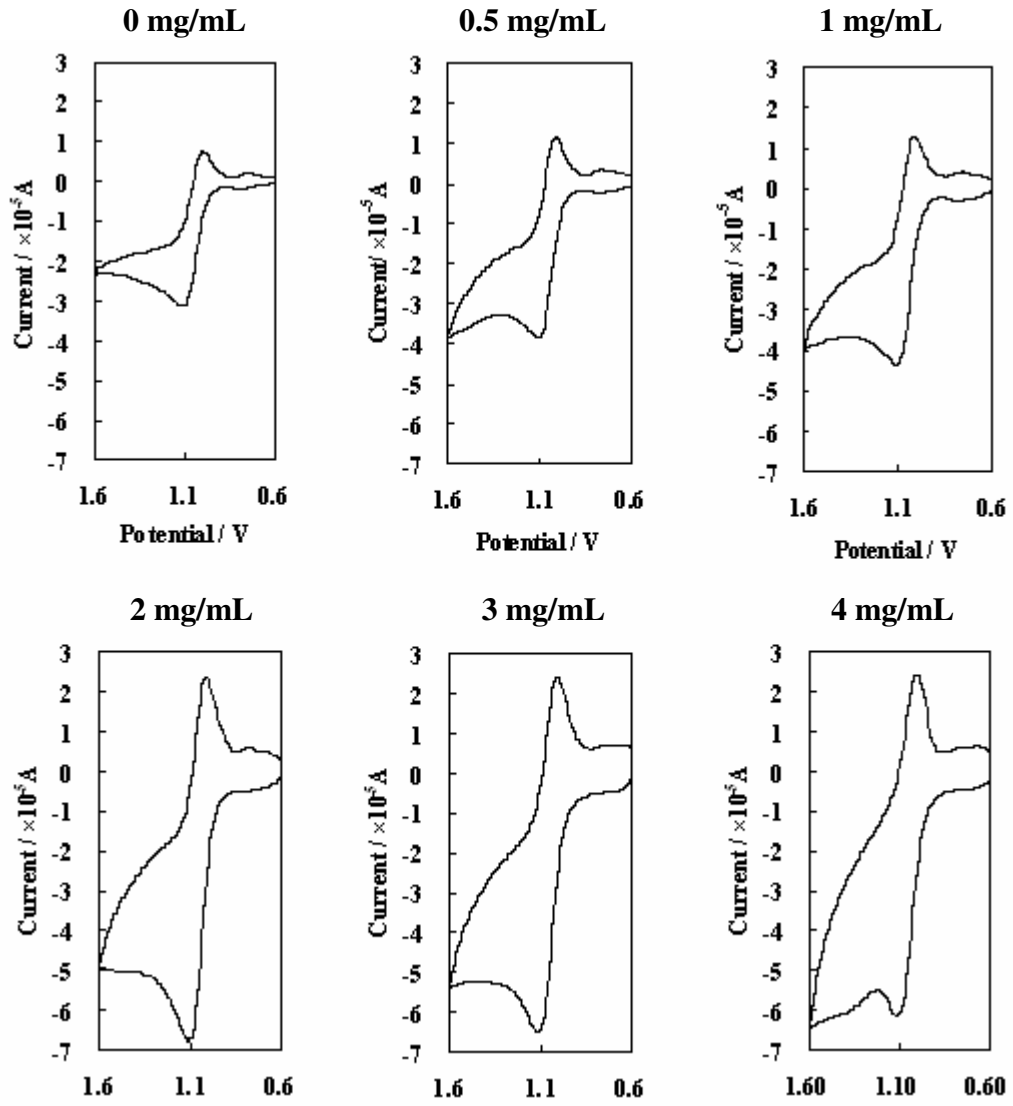


圖 3.13 MWCNT 濃度與  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  循環伏安電流關係圖

奈米碳管濃度：0-4 mg/mL

其他實驗條件同圖 3.11

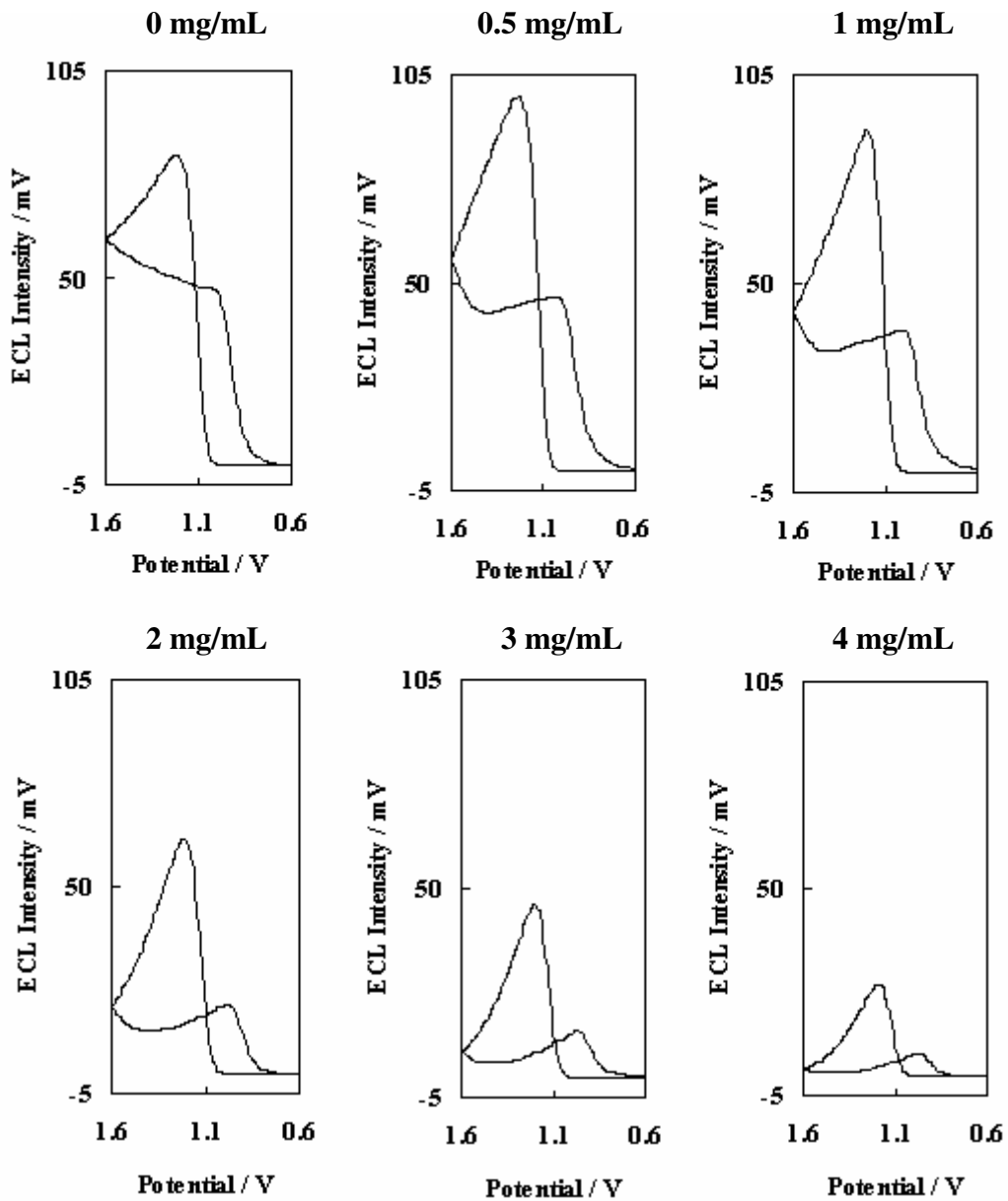


圖 3.14 MWCNT 濃度與  $\text{Ru}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ECL 關係

添加奈米碳管濃度：0~4 mg/mL

其他實驗條件同圖 3.11

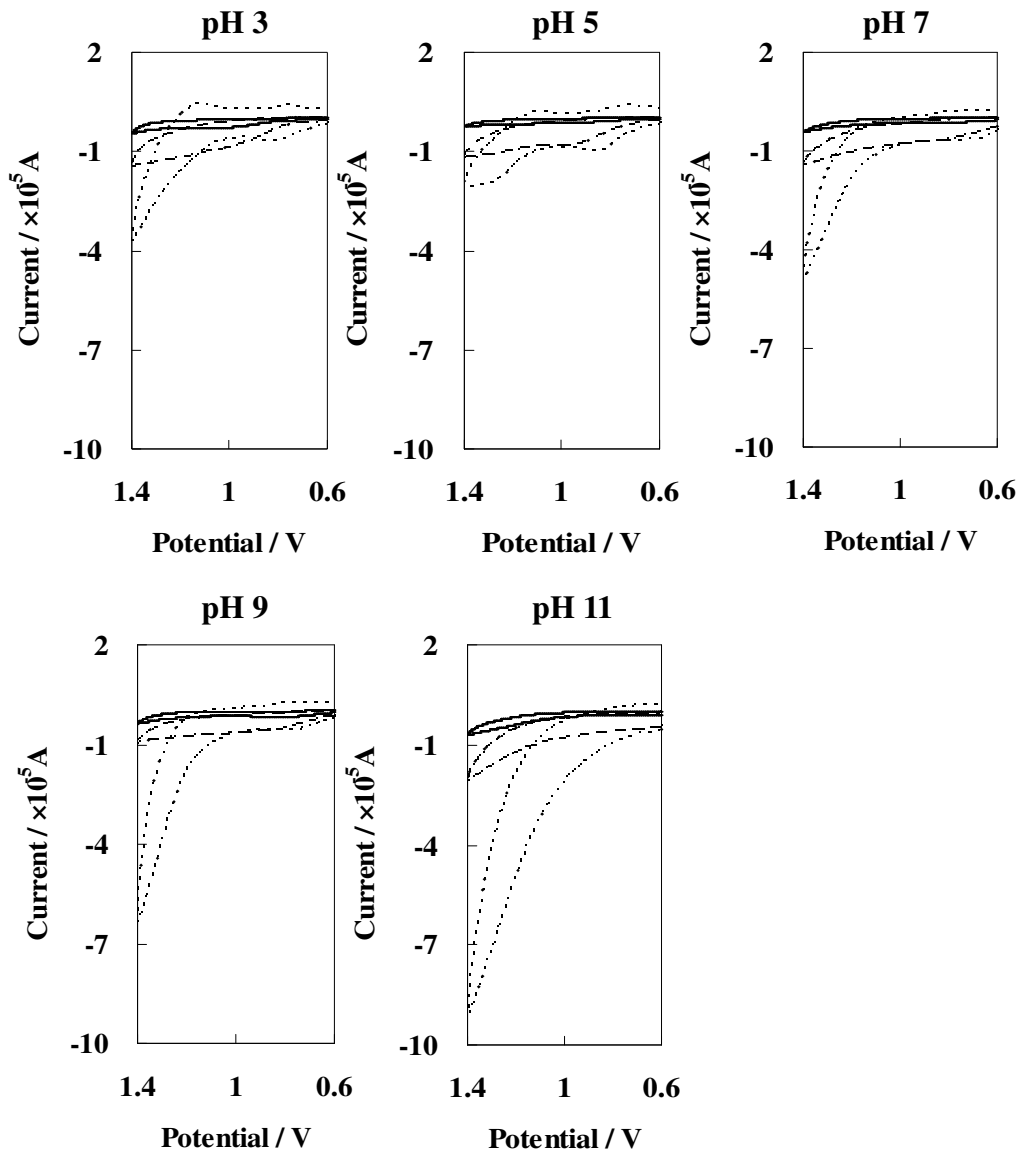


圖 3.15 MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 修飾 ITO 電極在不同 pH 溶液中的 CV 圖

工作電極：未添加(—)，添加 0.5 mg/mL MWCNT(---)，添加  
2 mg/mL MWCNT(···)之[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 修飾  
ITO 電極

背景電解液：0.1 M 磷酸鈉緩衝溶液，pH 3-11

電位掃描速率：50 mV/s



大，且隨著 pH 值增加，MWCNT 對背景溶液的催化效果愈明顯。在含有 1 mM  $C_2O_4^{2-}$  的 0.1 M 磷酸鈉緩衝溶液中，探討 pH 值對 CV 及 ECL 的影響，結果分別顯示於圖 3.16 與 3.17。

圖 3.16 為修飾電極在含有 1 mM 草酸的 0.1 M 磷酸緩衝溶液中 CV 掃描圖，觀察修飾電極的 CV 圖發現 1.1V 附近的  $Ru^{2+}/Ru^{3+}$  無明顯的氧化還原波峰，而在 1.2-1.3V 處出現的氧化波峰的訊號，據報導<sup>[125]</sup>此處的氧化訊號為草酸在電極表面氧化所產生的氧化訊號。在逆掃描速率下並無還原波峰訊號出現，顯示在含有 1 mM 草酸的 0.1 M 磷酸緩衝液中  $Ru^{2+}/Ru^{3+}$  氧化還原反應變為不可逆。在低 pH 條件下，添加 2 mg/mL MWCNT 的  $[Ru(bpy)_2PVP_2]^{2+}$  修飾電極在電催化效應下，氧化波峰電流明顯大於未添加 MWCNT 的  $[Ru(bpy)_2PVP_2]^{2+}$  與添加 0.5 mg/mL MWCNT 修飾電極的氧化波峰訊號。在高 pH 條件下，添加 2 mg/mL MWCNT 的修飾電極在循環伏安掃描下觀察到的背景溶液的氧化電流訊號相較未添加與添加 0.5 mg/mL MWCNT 的修飾電極也明顯增大。

pH 的影響主要取決於兩個因素，一個為 PVP 高分子膜質子化的程度，另一個為  $C_2O_4^{2-}$  存在於溶液中的形式。PVP 上 pyridine 的 pKa 約為 2.5，當溶液為低 pH 時 pyridine 開始質子化，使電極表面修飾薄膜呈正電性，帶負電荷物質便容易進到膜中。據文獻<sup>[90]</sup>報導，在低 pH 條件下，質子化後的 pyridine 因帶正電荷會互相排斥而造成薄膜結構較為開放，也會使草酸容易擴散進入薄膜。 $H_2C_2O_4$  的兩個 pKa ( $pKa_1$  與  $pKa_2$ ) 分別為 1.23 與 4.19，故在低 pH 時草酸以  $H_2C_2O_4$  或  $HC_2O_4^-$  形式存在，而在高 pH 時草酸主要是以  $C_2O_4^{2-}$  形式存在。

圖 3.17 為修飾電極在含 1 mM  $C_2O_4^{2-}$  的 0.1 M 磷酸鈉緩衝溶液中之 ECL 圖。圖中可觀察到修飾電極在 pH 3 溶液中 ECL 訊號最大，添加 0.5 mg/mL MWCNT 後修飾電極的 ECL，相較於未添加與添加 2 mg/mL

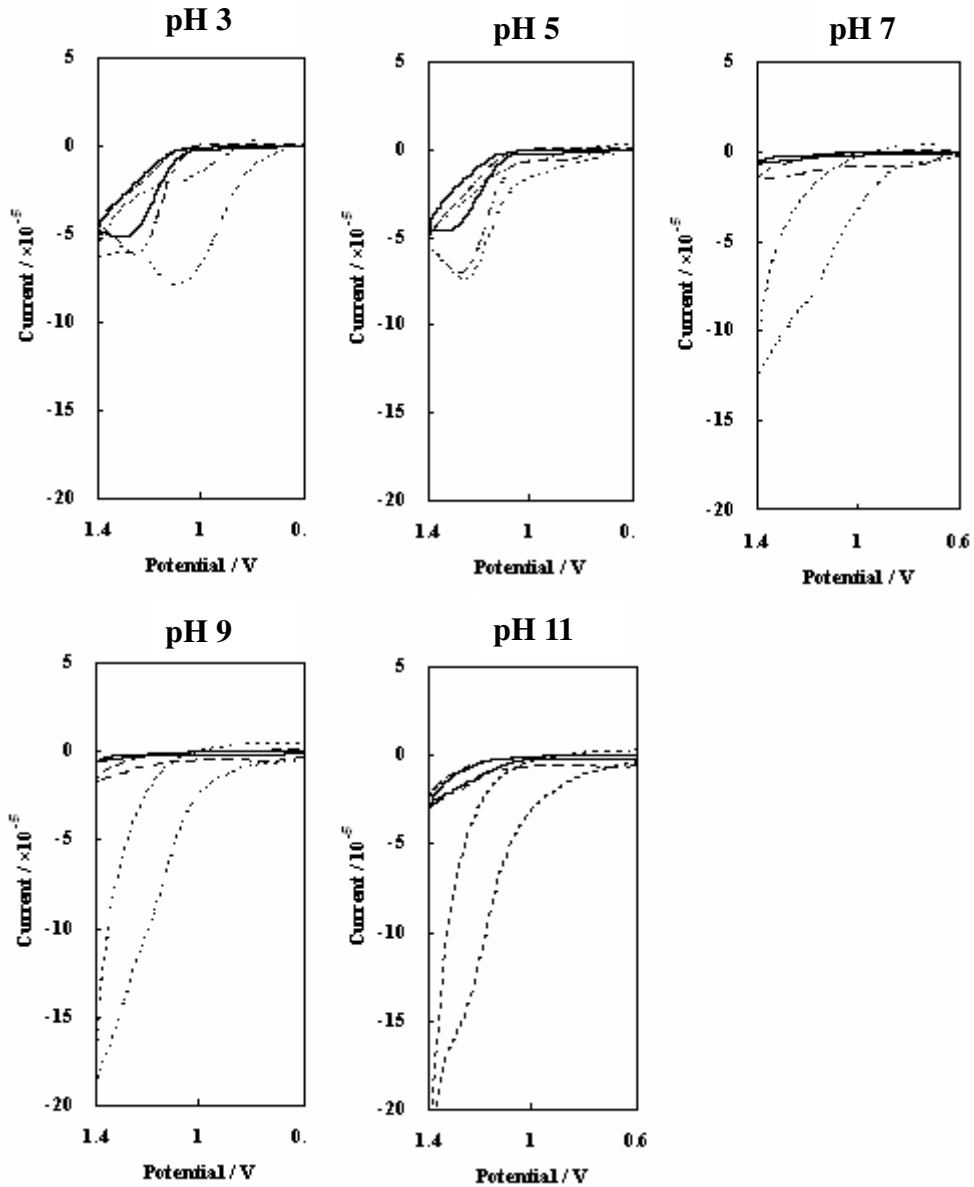


圖 3.16 緩衝溶液 pH 值對 CV 的影響

工作電極：未添加(—)，添加 0.5 mg/mL MWCNT(---)，  
 添加 2 mg/mL MWCNT(····)之  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$   
 修飾 ITO 電極

背景溶液：含 1 mM  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  之 0.1 M 磷酸緩衝溶液

電位掃描速率：50 mV/s

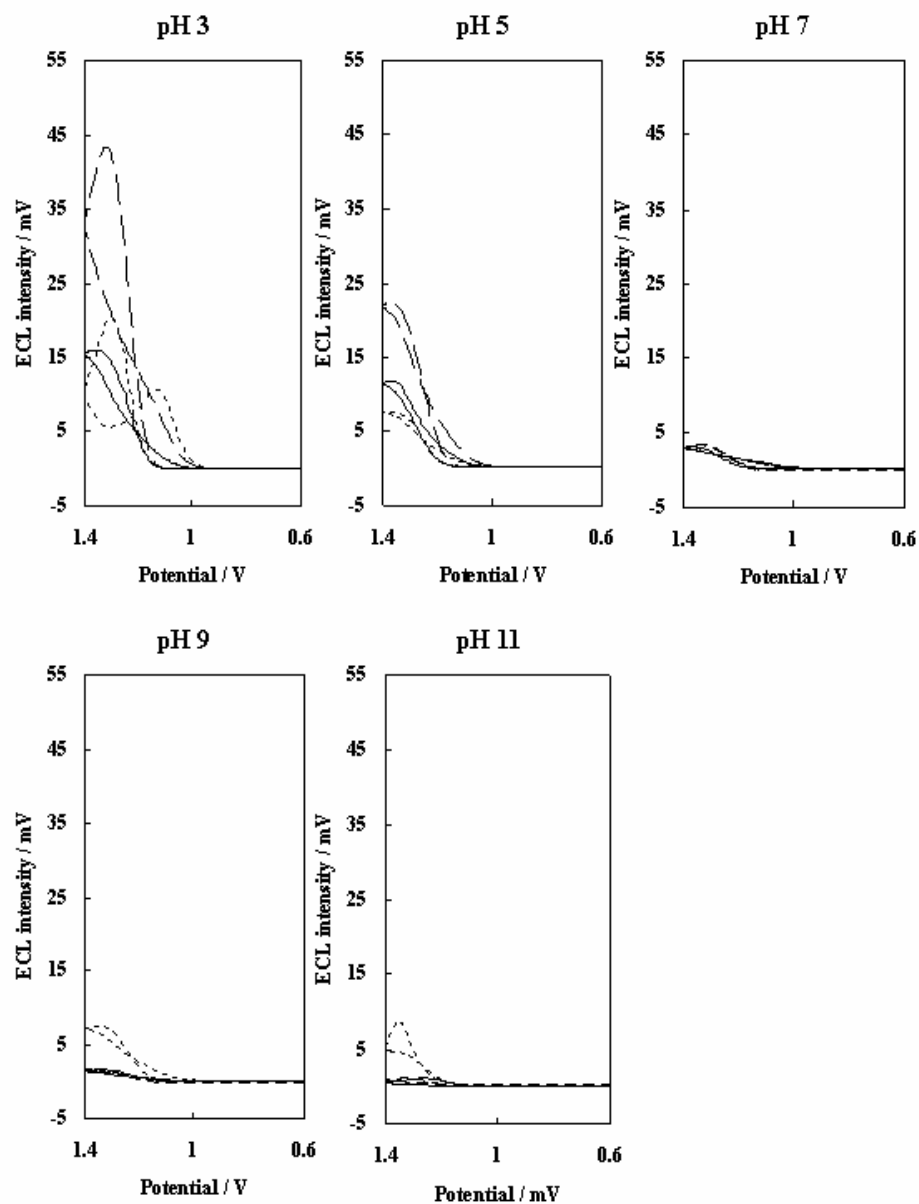


圖 3.17 緩衝溶液 pH 值對  $\text{Ru}^{3+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ECL 的影響

工作電極：未添加(—)，添加 0.5 mg/mL MWCNT(---)，  
 添加 2 mg/mL MWCNT(····)之 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$   
 修飾 ITO 電極

PMT 電壓：-600V

其他條件同圖 3.16

MWCNT 的修飾電極 ECL 訊號明顯較大，但隨 pH 升高 ECL 訊號降低。由文獻<sup>[90]</sup>可知，當 pH 大於約 3.5 由於 PVP 失去質子化的作用，使薄膜結構較緊密而草酸根離子要進入薄膜與  $\text{Ru}^{3+}$  反應較困難，導致 ECL 強度隨溶液 pH 值增加而降低。圖 3.17 中，當 pH 高於 9 時，添加 2 mg/mL MWCNT 修飾電極之 ECL 訊號相對於未添加與添加 0.5 mg/mL MWCNT 的修飾電極都要大。文獻報導<sup>[142]</sup>，在高 pH 下溶液中的  $\text{OH}^-$  亦可能與薄膜中的  $\text{Ru}^{3+}$  反應，因此推測當 pH 高於 9 時，因添加的 MWCNT 量愈多導致修飾薄膜結構愈開放，使溶液中  $\text{OH}^-$  容易通過薄膜與  $\text{Ru}^{3+}$  反應，導致 2 mg/mL MWCNT 修飾電極相較未添加與添加 0.5 mg/mL MWCNT 修飾電極的 ECL 訊號較大。

### 3.3.8 MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾於玻璃碳電極之電化學與 ECL 行為

為了進一步探討 MWCNT/Ru-PVP 修飾膜在旋轉玻璃碳盤電極與流動注射法中的電化學與 ECL 行為，首先觀察修飾薄膜於玻璃碳電極與 ITO 玻璃上之表現是否有差異。將 MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 依同樣步驟修飾於玻璃碳電極表面，並藉 CV 觀察  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  氧化還原反應，及在 1 mM 草酸溶液中的 ECL 表現。將實驗所得之  $\text{Ru}^{2+}$  氧化電流與 ECL 訊號強度分別對修飾膜中 MWCNT 濃度做圖，顯示於圖 3.18。

由圖 3.18 可看出  $\text{Ru}^{2+}$  氧化電流在 MWCNT 濃度為 2 mg/mL 時有最大值，而當 MWCNT 濃度為 0.5 mg/mL 時，ECL 訊號強度達最大值。此結果與先前 3.3.4 與 3.3.6 節中，使用 ITO 修飾電極探討 MWCNT 添加量對電催化效應與 ECL 行為之趨勢一致。往後實驗皆以添加濃度為 0.5 mg/mL 與 2 mg/mL MWCNT 的修飾玻璃碳電極分別進行 ECL 與電化學行為探討。

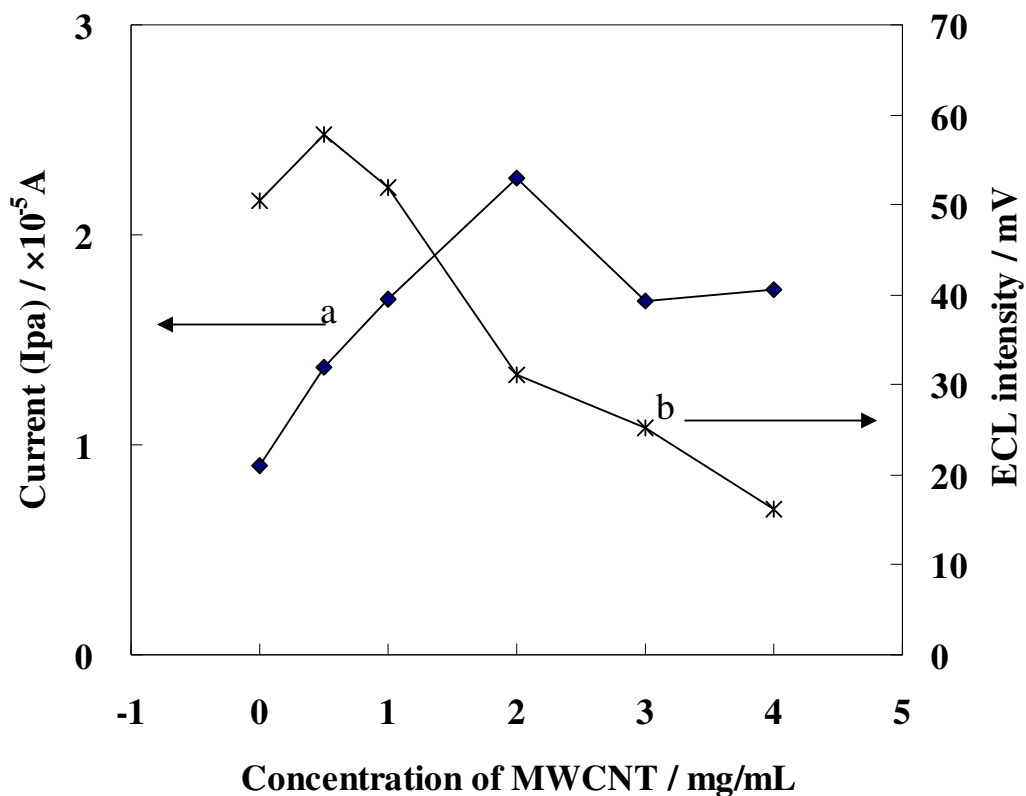


圖 3.18 奈米碳管濃度影響  $\text{Ru}^{2+}$  氧化波峰電流與  $\text{Ru}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ECL 訊號強度關係圖

(a)  $\text{Ru}^{2+}$  氧化波峰電流

(b)  $\text{Ru}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ECL 訊號強度

工作電極：MWCNT/Ru-PVP 修飾玻璃碳電極

參考電極：Ag/AgCl/sat'd KCl

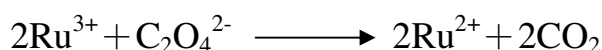
輔助電極：白金絲

電位掃描速率：50 mV/s

PMT 電壓：-900 V

### 3.3.9 動力學探討

以薄膜修飾電極進行分析時，當分析物自溶液相進入高分子薄膜區域，可與固定於導電高分子中的金屬活性中心反應。本研究中之分析物  $C_2O_4^{2-}$  與 PVP 膜內金屬活性中心  $Ru^{3+}$  的 ECL 反應式可表示如下：



旋轉盤電極 (rotating disk electrode, RDE) 伏安法常被用來探討物質在電極表面的動力學行為。當物質自溶液進到薄膜內並通過薄膜到達電極表面的過程中，物質的狀態可以細分為六個部分<sup>[124]</sup>：(1)在電解液中，(2)在電極介面上，(3)穿過電解液與薄膜介面時，(4)位在薄膜內，(5)穿越薄膜層時，(6)與薄膜中  $Ru^{3+}$  反應，而結合這六種狀態可以用修飾電極之非均相電子轉移速率常數  $K'_{ME}$  來描述。緒論 1.10 節中敘述的 Koutecky—Levich 公式可以估計  $K'_{ME}$  的大小，其關係如下：

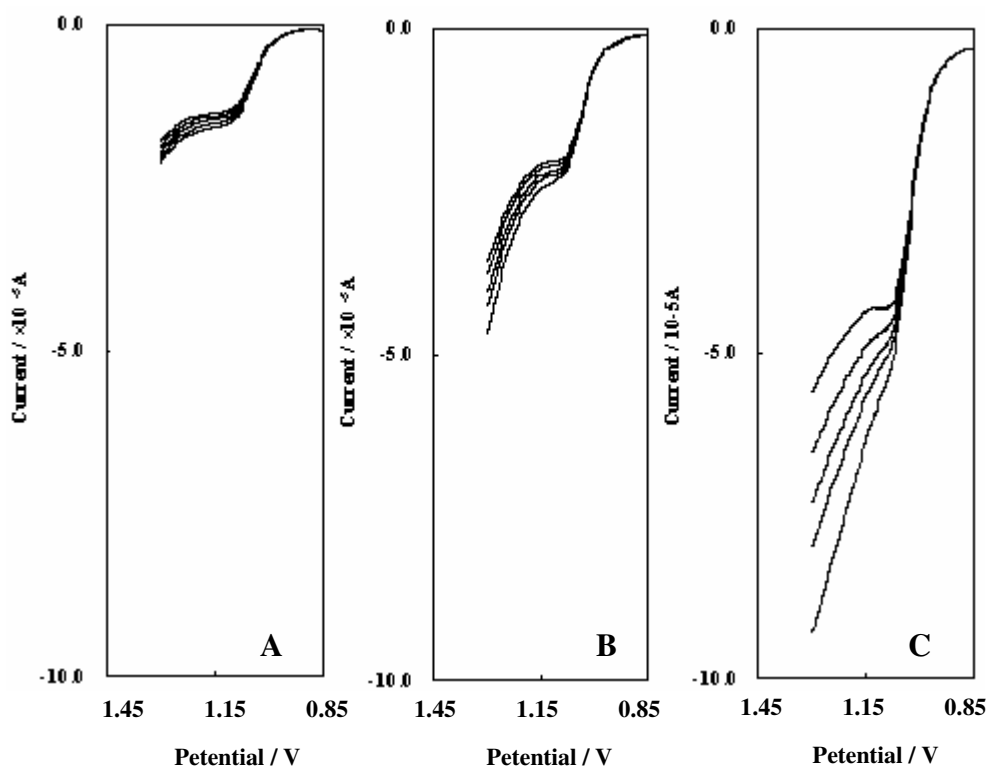
$$\frac{nFAC_{s,\infty}}{i_{lim}} = \frac{1.61\nu^{-1/6}}{D^{2/3}} \frac{1}{\omega^{1/2}} + \frac{1}{K'_{ME}} \quad (12)$$

式(12)中  $n$  為轉移電子數， $F$  為法拉第常數， $A$  為電極面積， $C_{c,\infty}$  為溶液中分析物的濃度， $i_{lim}$  為分析物在電極表面氧化產生的極限電流值， $\nu$  代表溶液黏度 ( $\eta_s$ ) 與密度 ( $d_s$ ) 的比值 ( $\nu = \eta_s/d_s \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )，稱為動力學黏度 (kinematic viscosity)， $D$  為分析物在薄膜內的擴散係數， $\omega$  為 RDE 的角速度 ( $\omega = 2\pi f \text{ s}^{-1}$ )。根據公式(12)可知在固定的實驗條件下  $n$ 、 $F$ 、 $A$ 、 $C_{c,\infty}$ 、 $\nu$  與  $D$  皆為常數，故  $nFA C_{c,\infty}/i_{lim}$  與  $\omega^{-1/2}$  為一線性關係。將不同 RDE 轉速下在線性掃描伏安法中得到的極限電流值， $i_{lim}$ ，代入式中求得  $nFA C_{c,\infty}/i_{lim}$  值，將其對  $\omega^{-1/2}$  作圖可得到一直線，並藉由外插法推得當溶液質量傳輸速率為無窮大 ( $\omega^{-1/2}$  趨近於 0) 時，所得截距即為方程式中之  $1/K'_{ME}$ 。由此截距倒數即可求得修飾電極表面薄膜的非均相電子轉移速率常數  $K'_{ME}$ 。

參考 Hogan 與 Forster 的方法<sup>[90]</sup>，分別將未添加多壁奈米碳管的  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  與 0.5 mg/mL MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 、2 mg/mL MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  修飾玻璃碳旋轉盤電極，在含 0.5 mM 草酸鈉之 0.1 M 硫酸溶液中改變 RDE 之轉速，並以線性掃描伏安法記錄極限電流，實驗結果顯示於圖 3.19。

圖 3.19 為 RDE 伏安圖，將圖中各電極分別在不同轉速下相對於背景電流所得之極限電流值代入上述公式中，可計算出式中  $nFA C_{c,\infty}/i_{\text{lim}}$  之數值。將此數值相對於  $\omega^{-1/2}$  作圖，結果顯示於圖 3.20。圖中(a)為  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  修飾電極，(b)和(c)分別為添加 0.5 mg/mL 與 2 mg/mL MWCNT /  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  修飾電極。經線性回歸後得線性方程式，其中各數據點為三次實驗所得極限電流訊號的平均值，以標準偏差為正負誤差範圍 (error bar)。取線性方程式中截距之倒數所得  $K'_{\text{ME}}$  值整理後列於表 3.1。

藉由 RDE 的旋轉，使反應槽中之溶液由底部垂直旋轉向上，並將溶液中的  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  不斷帶到電極表面。當草酸由溶液中進入電極表面薄膜，並在通過表面薄膜層時與薄膜內氧化產生的  $\text{Ru}^{3+}$  反應。當修飾於電極表面之  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  薄膜中含有奈米碳管時，薄膜層之結構較為開放，增加反應表面積，使可反應之  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  數量增加，並且藉由奈米碳管之電催化效應，使電極表面單位時間內  $\text{Ru}^{2+}$  氧化成  $\text{Ru}^{3+}$  數目提高，因此  $K'_{\text{ME}}$  隨薄膜中奈米碳管濃度增加而變大。觀察線性方程式中斜率也隨著 MWCNT 濃度愈高而愈小，由式(12)中可知  $1.61\nu^{-1/6}/D^{2/3}$  代表線性方程式中之斜率。在溶液動力學黏度不變的情況下，推測可能因為添加 MWCNT 後，使修飾薄膜結構更為開放， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  通過含有 MWCNT 的修飾薄膜時的擴散速率常數 (D) 變大，導致斜率隨著 MWCNT 濃度愈高而愈小。



**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**

樣品溶液：含 0.5 mM 草酸鈉之 0.1 M 硫酸溶液

工作電極：(A)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  ；(B) 0.5 mg/mL  
MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  ；(C) 2 mg/mL  
MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  修飾 GC 電極

電位掃描速率：20 mV/s

(A)之 RDE 電極轉速(rpm)由上到下為：500；750；1000；  
1250；1500 rpm

(B)與(C)之 RDE 轉速(rpm) 由上到下為：250；300；400；  
500；750 rpm



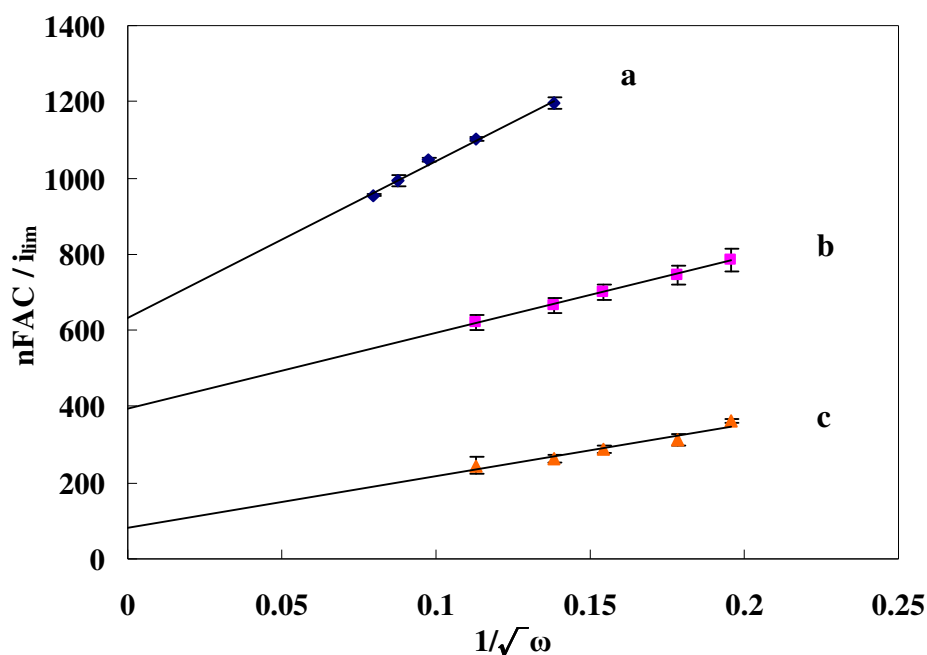


圖 3.20 極限電流與角速度之關係圖

樣品溶液：含 0.5 mM 草酸鈉的 0.1 M 硫酸溶液

工作電極：(a) [Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾 GC 電極

(b) 0.5 mg/mL MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
修飾 GC 電極

(c) 2 mg/mL MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
修飾 GC 電極

電位掃描速率：20 mV/s

(圖中各點 error bar 是以平均值為中心，

上下間距為± standard deviation，n=3)

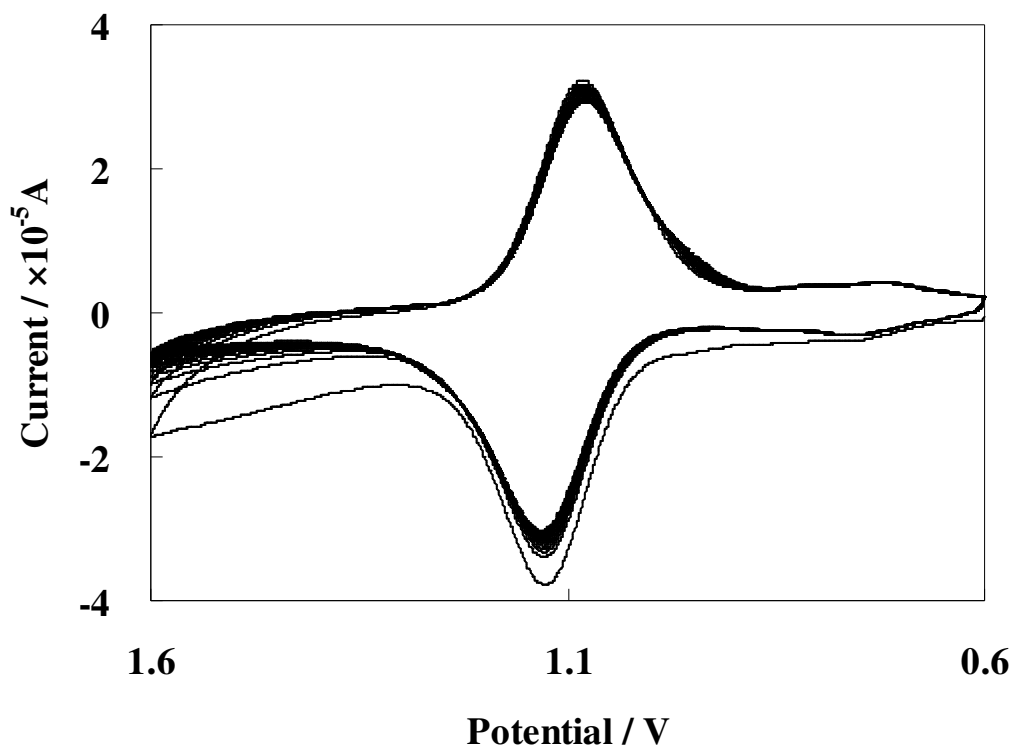
表 3.1 MWCNT 濃度與 K'<sub>ME</sub> 關係

MWCNT 濃度 ( mg/mL )	線性方程式	K' <sub>ME</sub> (cm/s)
(a) 0 mg/mL	y = 1781.0x + 515.8 (R <sup>2</sup> = 0.9905)	0.00194
(b) 0.5 mg/mL	y = 840.8x + 324.8 (R <sup>2</sup> = 0.9985)	0.00300
(c) 2 mg/mL	y = 643.0x + 102.5 (R <sup>2</sup> = 0.9427)	0.00976

### 3.3.10 奈米碳管修飾 ITO 電極之穩定度

為探討修飾電極在靜止溶液與流動溶液中的穩定度，在 0.1 M 硫酸溶液中，以電位掃描速率 50 mV/s 連續掃描 MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾 ITO 電極 20 次，其循環伏安圖顯示於圖 3.21。經過 20 次連續掃描之後，Ru<sup>2+</sup>/Ru<sup>3+</sup> 氧化還原波峰電位並無明顯偏移，還原波峰電流約下降 10%，但隨掃描次數增加，電流下降程度減緩。波峰電流下降的原因可能是原先在修飾薄膜中，部分與 PVP 鍵結不穩定之 [Ru(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 脫落，導致表面 Ru<sup>2+</sup> 含量減少。由實驗結果得知，MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾 ITO 電極，在 0.1 M 硫酸溶液中的穩定度良好。

在含有 0.1 mM C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 之 0.1 M 硫酸背景電解液中，同樣以電位掃描速率 50 mV/s 連續掃描 10 次，觀察在靜止與攪拌溶液中 Ru<sup>3+</sup>/C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 產生的 ECL 訊號，實驗結果分別顯示於圖 3.22(A)與(B)。圖 3.22(A)與(B)中觀察到不論在靜止與攪拌溶液中的連續 CV 掃描得到的 ECL 訊號皆有兩個波峰，與 3.3.5 節結果一致。在靜止溶液中每次掃描所得 ECL 訊號的第二個波峰皆比第一個波峰小，而在攪拌溶液中的第二個波峰與第一個波峰強度幾乎一樣。推測第二個波峰在靜止與攪動溶液中 ECL 強度不同，可能與 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在膜中的質量傳輸有關，當在靜止溶液中 Ru<sup>2+</sup> 於電極表面再次氧化產生 Ru<sup>3+</sup> 後與擴散進到膜內的 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 反應，因為受到質量傳輸的影響，使第二個 ECL 波峰較第一個 ECL 波峰要小。在攪拌溶液中 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 進到膜中的速率增加，使兩個峰都達到 Ru<sup>3+</sup>/C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的最大反應量。經過 10 次連續掃描之後 ECL 訊號強度並無明顯改變，可知 MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾 ITO 電極在含 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 之硫酸溶液中，電極表面的 [Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 進行氧化還原再生反應速率快，ECL 的穩定度良好。



**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**

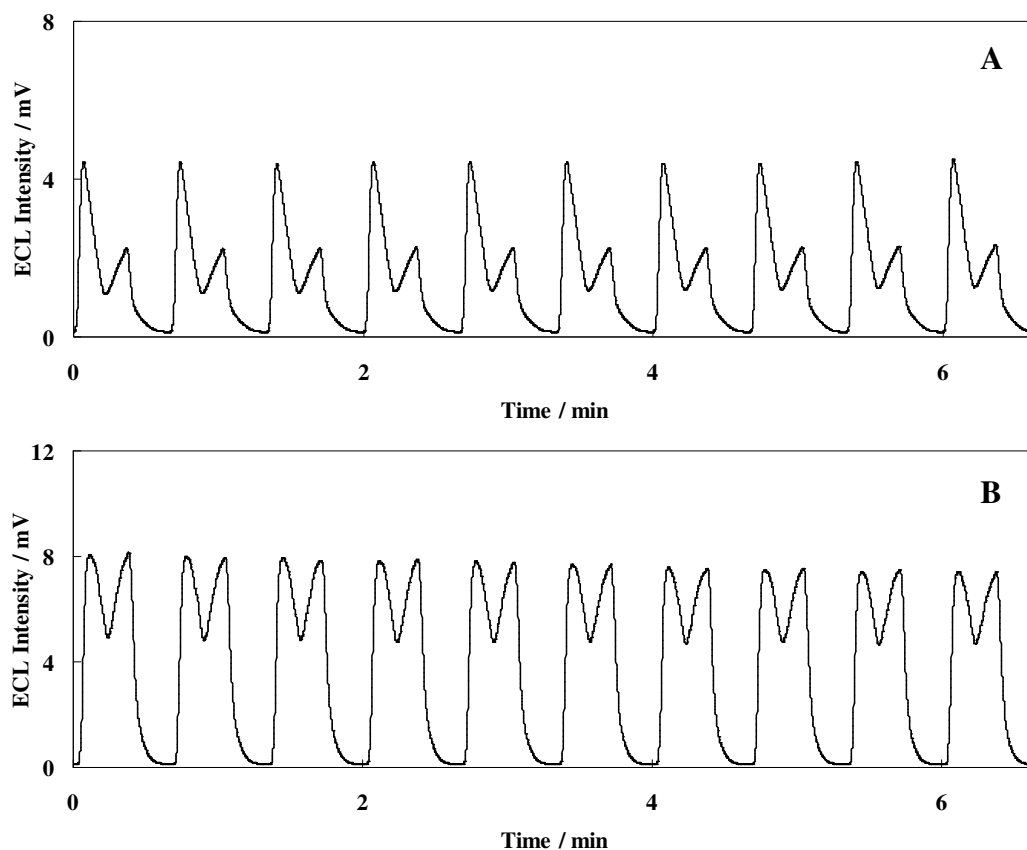
工作電極：0.5 mg/mL MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$

修飾 ITO 電極

背景電解液：0.1 M 硫酸

電位掃描速率：50 mV/s

掃描次數：20 次



**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**

(A)靜止溶液；(B)攪拌溶液

工作電極：0.5 mg/mL MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$   
修飾 ITO 電極

背景電解液：含有 0.1 mM 草酸之 0.1 M 硫酸溶液

電位掃描速率：50 mV/s

掃描次數：10 次

攪拌速率：1000 rpm

### 3.3.11 草酸濃度的影響

文獻報導<sup>[127, 132, 136, 137]</sup>，CNT/導電高分子物質所製作之修飾電極，在安培分析法中皆展現優秀的反應靈敏度與穩定性。本研究為探討 MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 與 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 反應的靈敏度，將 MWCNT/[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾 ITO 電極置於 10 mL 的 0.1 M 硫酸背景電解液中，固定電極電位 1.2 V，並設定蠕動幫浦流速約 1.4 mL/min，逐滴加入 1 mM 草酸溶液於電化學反應槽，過程中持續攪拌溶液，利用安培法記錄氧化電流訊號變化情形，同時以 PMT 偵測電極表面之 ECL 訊號強度，結果分別顯示於圖 3.23 與 3.24。

圖 3.23 為氧化電流隨時間變化圖。在攪拌溶液中逐滴加入定量的草酸使反應槽中草酸濃度逐漸增加，相較於未添加奈米碳管修飾電極之氧化電流訊號，隨添加奈米碳管濃度增加，修飾電極在溶液中之偵測靈敏度提高。分別將圖中三種電極之氧化電流訊號對溶液中草酸濃度作圖，顯示於圖 3.23 之左下方插圖，圖中(a)為未添加奈米碳管之電極，(b)和(c)分別為添加 0.5 mg/mL MWCNT 與 2 mg/mL MWCNT 的修飾電極，其線性方程式整理於表 3.2。

相對於氧化電流之 ECL 訊號強度變化顯示於圖 3.24。同樣將不同電極之 ECL 訊號強度對草酸濃度作圖，顯示於圖 3.24 之左上方插圖，其中 (a)、(b)、(c)電極與圖 3.24 中所代表之電極相同。其線性方程式整理顯示於表 3.3。

比較表 3.2 中三個線性方程式的斜率可以發現，隨修飾電極中奈米碳管添加量愈多斜率愈大。添加 2 mg/mL MWCNT 的修飾電極所得到方程式斜率，相較於[Ru(bpy)<sub>2</sub>PVP<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 修飾電極方程式之斜率增加約 3 倍，顯示添加 MWCNT 修飾電極在逐滴加入草酸的情況下，每滴草酸加入前後的氧化電流增加幅度明顯變大，說明添加 MWCNT 後能使修飾電

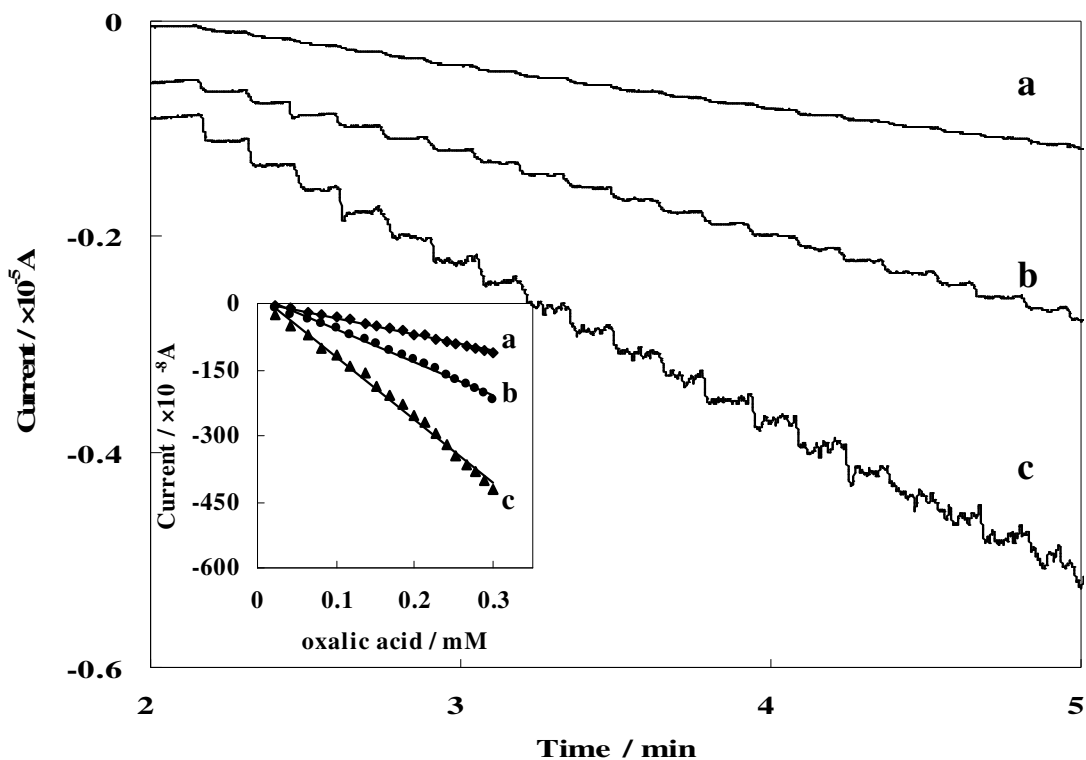


圖 3.23 奈米碳管修飾電極的 Chronoamperometric response 圖  
(左下方小圖為氧化電流隨草酸濃度之變化圖)

工作電極：(a)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ ；(b) 0.5 mg/mL

MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ ；(c) 2 mg/mL

MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  修飾 ITO 電極

電極電位：1.2 V

添加速率：1.424 mL/min

添加草酸濃度：1 mM

攪拌速率：1000 rpm

表 3.2 草酸濃度與氧化電流關係

MWCNT 濃度 (mg/mL)	線性方程式 (y=氧化電流, x=溶液中草酸濃度)
(a) 0 mg/mL	$y = -379.55x + 5.76$ ( $R^2 = 0.9966$ )
(b) 0.5 mg/mL	$y = -734.55x + 13.98$ ( $R^2 = 0.9928$ )
(c) 2 mg/mL	$y = -1437.40x + 23.03$ ( $R^2 = 0.9935$ )

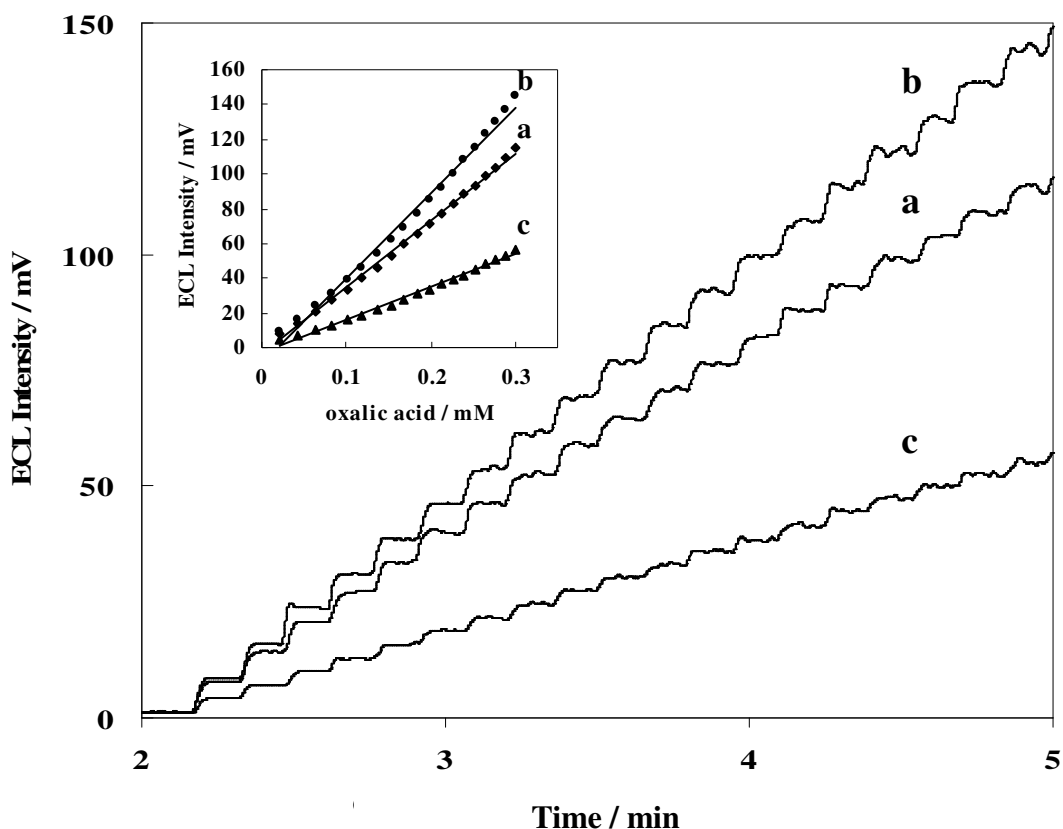


圖 3.24 奈米碳管修飾電極 ECL-time response 圖  
(左上方小圖為 ECL 隨草酸濃度之變化圖)

工作電極：(a)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ ；(b) 0.5 mg/mL  
MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ ；(c) 2 mg/mL  
MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 修飾 ITO 電極  
實驗條件與圖 3.21 相同

表 3.3 草酸濃度與 ECL 關係

MWCNT 濃度 (mg/mL)	線性方程式 ( $y = \text{ECL}$ , $x = \text{溶液中草酸濃度}$ )
(a) 0 mg/mL	$y = 388.52x - 4.39$ ( $R^2 = 0.9974$ )
(b) 0.5 mg/mL	$y = 493.50x - 9.34$ ( $R^2 = 0.9921$ )
(c) 2 mg/mL	$y = 187.54x - 2.50$ ( $R^2 = 0.9931$ )

極的偵測靈敏度提高。在 ECL 方面由表 3.3 中方程式觀察，添加 0.5 mg/mL MWCNT 之  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  修飾電極所得線性方程式斜率最大，相較於  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$  修飾電極斜率約增加 0.3 倍，顯示草酸濃度改變前後，0.5 mg/mL MWCNT 修飾電極之 ECL 強度增加幅度較大，而 2 mg/mL MWCNT 修飾電極在 ECL 訊號改變幅度相較於未添加 MWCNT 之修飾電極小。此實驗結果，與先前 3.3.4 與 3.3.6 節探討靜止溶液中，改變奈米碳管濃度對 MWCNT 修飾電極氧化電流與 ECL 訊號所顯示的趨勢相符。

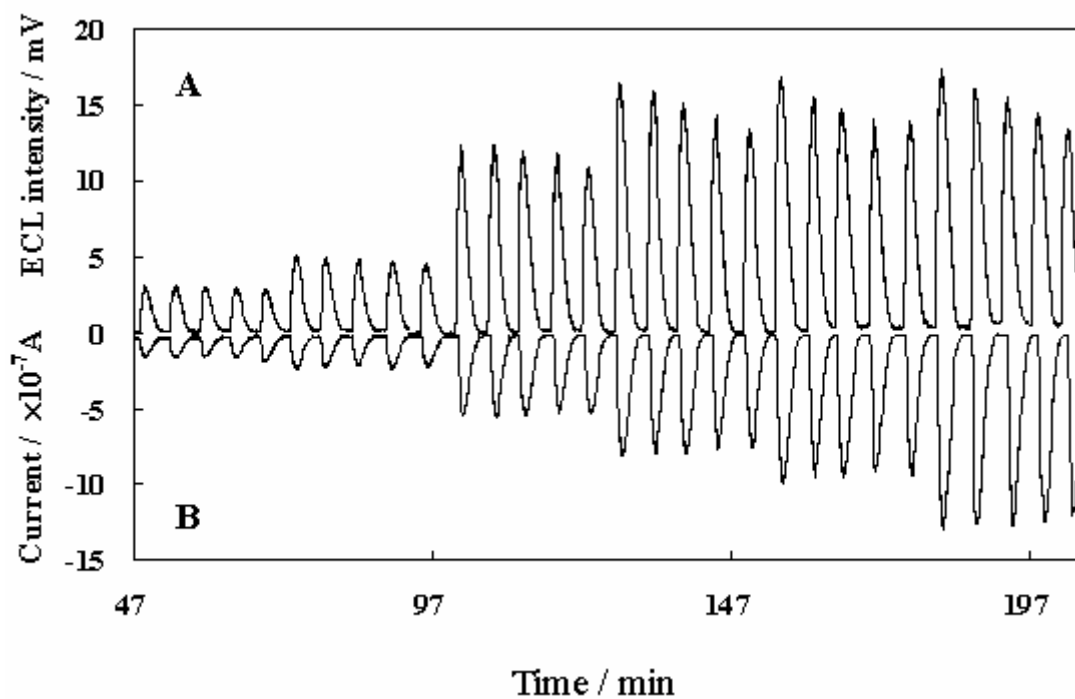
### 3.4 多壁奈米碳管修飾 GC 電極於 FIA 系統中的電化學與 ECL 行為

流動注射分析法(flow injection analysis, FIA)兼具設備簡單、分析快速、再現性佳、系統可依不同實驗需求變化等優點。在 FIA 系統中應用  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  修飾電極進行 ECL 偵測草酸也曾被報導過<sup>[90]</sup>。

將  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  與 0.5、2 mg/mL MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  分別修飾於 FIA 裝置的 thin-layer 反應槽中玻璃碳電極表面，設定蠕動幫浦流速為 0.2 mL/min，持續使 0.1 M 硫酸背景溶液流經六孔注射器與偵測槽後收集於廢液瓶。以 LC 注射針將不同濃度草酸藉由六孔注射器注入 FIA 系統，當草酸流經偵測槽時與 GC 電極表面修飾膜中氧化生成的  $\text{Ru}^{3+}$  進行 ECL 反應，藉 PMT 偵測 ECL 訊號強度，並同時以安培法紀錄電極上的氧化電流。連續注射不同草酸濃度(5、10、50、100、300、500、700  $\mu\text{M}$  與 1 mM)，各濃度重複注射 5 次觀察修飾電極的穩定度，結果顯示於圖 3.25。

圖 3.25 中(A)為注射不同濃度草酸於 FIA 系統中的 ECL 訊號，觀察訊號高度可知，當草酸濃度愈高在同一草酸濃度下 ECL 訊號有明顯衰





**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**  
**(A) ECL 訊號強度；(B) 氧化電流**

施加電位：1.2 V

PMT 電位：-900 V

注射草酸濃度：50、100、300、500、700  $\mu\text{M}$  與  
1 mM

減。文獻<sup>[90]</sup>曾報導當流動溶液中草酸濃度較高時，在與電極表面修飾薄膜中的  $\text{Ru}^{3+}$  反應過程中，使膜內  $\text{Ru}^{3+}$  活性中心消耗速率大於反應後  $\text{Ru}^{2+}$  藉由均相電子傳遞再生成  $\text{Ru}^{3+}$  的速率，導致無法與溶液中更多的  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  反應，而使 ECL 在高濃度草酸下產生衰減。圖 3.25(B) 為相對於 ECL 訊號的氧化電流訊號，不同於圖(A)中 ECL 衰減的情況，在(B)中氧化電流訊號即使在偵測高濃度草酸下重複注射訊號仍相當穩定。可能是由於電極施加電壓為 1.2 V 接近草酸的氧化電位，使高濃度草酸在 thin-layer 反應槽中進行偵測時， $\text{Ru}^{3+}$  消耗速率大於  $\text{Ru}^{2+}$  氧化形成  $\text{Ru}^{3+}$  速率，使部分草酸進入薄膜後，無活性中心  $\text{Ru}^{3+}$  可與其反應，直接通過薄膜在電極表面氧化貢獻氧化電流，使電流訊號衰減現象較不明顯。

以 ECL 訊號強度與氧化電流各取對數後相對於濃度的對數作圖分別顯示於圖 3.26 與 3.27。圖 3.26 為以 ECL 強度之對數值對草酸濃度的對數值作圖，其中(a)為 Ru-PVP 修飾 GC 電極，(b)為 0.5 mg/mL MWCNT/Ru-PVP 修飾 GC 電極，(c)為 2 mg/mL MWCNT/Ru-PVP 修飾 GC 電極。圖中之數據點為同一濃度的五個訊號高度取對數值平均，並以標準偏差為正負誤差範圍。由圖中可觀察到 MWCNT/Ru-PVP 修飾 GC 電極以 ECL 方法對草酸進行偵測時，具有寬廣的偵測範圍。經線性回歸後得到的檢量線方程式，並以分析物訊號高度對雜訊比值等於 3 推算草酸之偵測極限，整理於表 3.4。

圖 3.27 為氧化波峰電流的絕對值取對數值，相對於草酸濃度取對數後所作之關係圖，其中(a)為 Ru-PVP 修飾電極，(b)為 0.5 mg/mL MWCNT/Ru-PVP 修飾電極，(c)為 2 mg/mL MWCNT/Ru-PVP 修飾 GC 電極。經線性回歸得到檢量線方程式，並以分析物訊號高度對雜訊等於 3 推算草酸之偵測極限，整理於表 3.5。

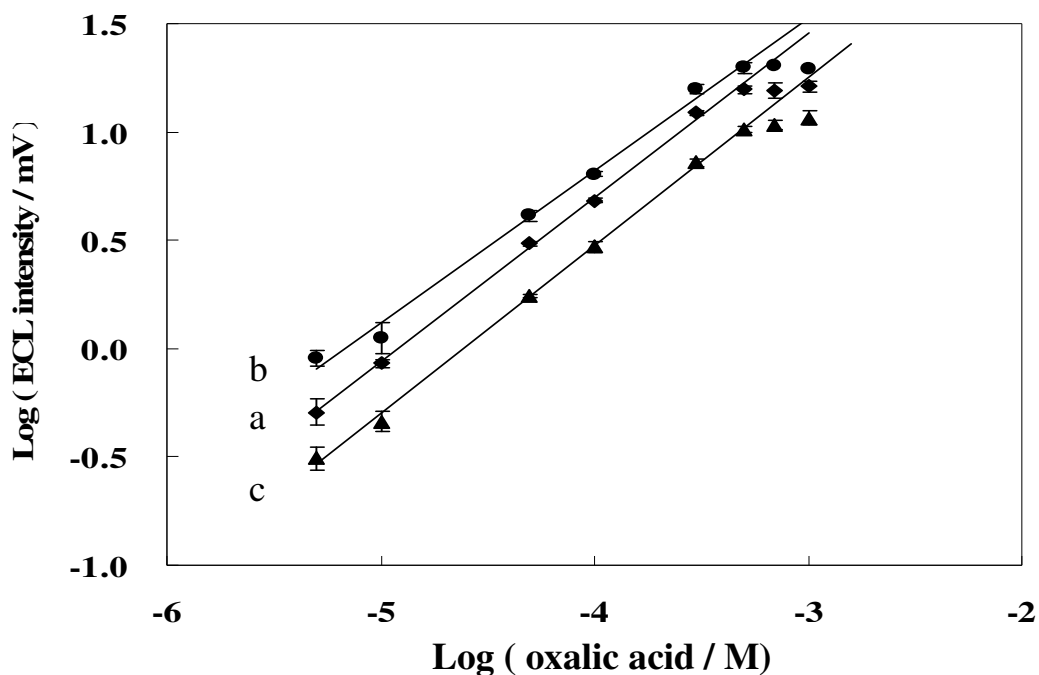


圖 3.26 FIA 系統中草酸的 ECL 檢量線

(a) Ru-PVP ; (b) 0.5 mg/mL MWCNT/Ru-PVP ; (c)

2 mg/mL MWCNT/Ru-PVP 修飾 GC 電極

修飾電極施加電位：1.2V

PMT 電位：-900V

(圖中各點 error bar 是以平均值為中心，

上下間距為  $\pm$  standard deviation，n=5)

表 3.4 FIA 系統中草酸的 log (ECL intensity)檢量線方程式

MWCNT 濃度 (mg/mL)	線性方程式 ( $y = \log(\text{ECL intensity / mV})$ , $x = \log [\text{oxalic acid}]$ )	偵測極限 (M)
(a) 0 mg/mL	$y = 0.76x + 3.73$ ( $R^2 = 0.9988$ )	$3.06 \times 10^{-6}$
(b) 0.5 mg/mL	$y = 0.71x + 3.64$ ( $R^2 = 0.9941$ )	$2.25 \times 10^{-6}$
(c) 2 mg/mL	$y = 0.78x + 3.58$ ( $R^2 = 0.9987$ )	$4.56 \times 10^{-6}$

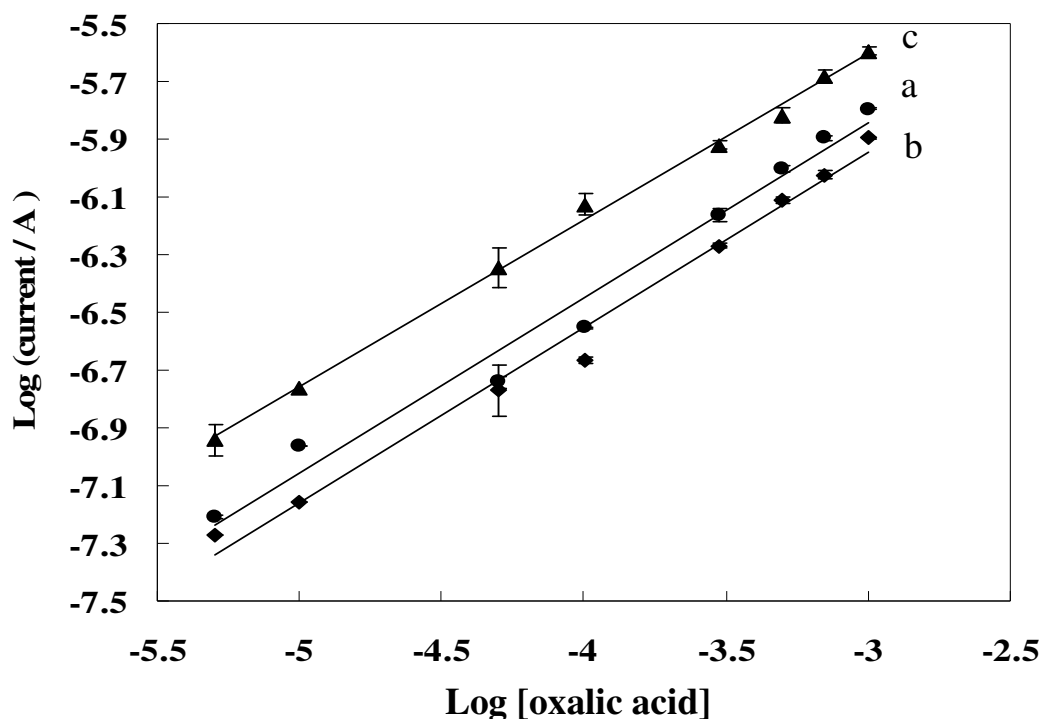


圖 3.27 FIA 系統中草酸的氧化電流檢量線

(a) Ru-PVP ; (b) 0.5 mg/mL MWCNT/Ru-PVP ;

(c) 2 mg/mL MWCNT/Ru-PVP 修飾 GC 電極

修飾電極施加電位：1.2V

(圖中各點 error bar 是以平均值為中心，

上下間距為  $\pm$  standard deviation，n=5)

表 3.5 FIA 系統中草酸的 log(氧化電流) 檢量線方程式

MWCNT 濃度 (mg/mL)	線性方程式 ( $y = \log(\text{current} / \text{A})$ , $x = \log [\text{oxalic acid}]$ )	偵測極限 (M)
(a) 0 mg/mL	$y = 0.60x - 4.13$ ( $R^2 = 0.9883$ )	$4.11 \times 10^{-6}$
(b) 0.5 mg/mL	$y = 0.61x - 4.02$ ( $R^2 = 0.9811$ )	$2.98 \times 10^{-6}$
(c) 2 mg/mL	$y = 0.58x - 3.87$ ( $R^2 = 0.9970$ )	$1.92 \times 10^{-6}$

比較表 3.4 與表 3.5 所估算出之偵測極限，並無明顯差異。檢量線方程式中斜率的大小之結果也與 3.3.11 節中探討添加 MWCNT 濃度與氧化電流訊號及 ECL 訊號靈敏度趨勢之結果不相符，顯示在流動注射分析法中添加 MWCNT 之  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  修飾 GC 電極未有效的降低偵測極限。由於在流動注射分析實驗過程中，連續注射時間長達 3 個小時，修飾電極表面在 0.1 M 硫酸溶液不斷沖提下，可能使多孔隙的 MWCNT/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$  修飾薄膜在實驗過程中遭到破壞，而影響分析結果。