

國立臺灣大學生物資源暨農學院生物機電工程學系

碩士論文

Department of Biomechatronics Engineering

College of Bioresources and Agriculture

National Taiwan University

Master Thesis



基於聚乙炔二氧噻吩

固態接觸式鉀離子選擇微電極之製備

On the Fabrication of a PEDOT-based Solid-contact

Potassium Ion-Selective Microelectrode

史唯里

Wei-Li Shih

指導教授：陳林祈博士、林正嵐博士

Advisor: Lin-Chi Chen, Ph.D., Cheng-Lan Lin, Ph.D.

中華民國 109 年 6 月

June 2020

致謝


時光荏苒，我在臺大生機系已經待了六年。從著迷於從修課和閱讀教科書學習知識，變成從實驗和閱讀論文來拓展知識。在待在實驗室的四年期間，我從一名「成績優秀」的學生，正式轉變成為一名進入學術殿堂的學生。感謝陳林祈老師在這四年以來的指導，無論是以言語教導我知識與學術的精神，或是以身體力行的方式告訴我為人師表的理想樣態，都讓我受益匪淺。

我也必須感謝在實驗室遇到的每一位夥伴。他們平時給我的建議、陪伴、支持與包容，是支持我在研究繼續走下去的一大動力。感謝鐺鐺、佩瑋、修瑋、裕夫、敬容、奇翰、伊敏、柔宣、知佑、禮丞、惟甄、聖丰、亭萱、紓宜、顛伊、祐承、于婷、舒郁。

對一般的碩士生而言，或許學術的路已經走到了最後。但我接下來決定要唸博士班，學術的路還沒有結束。我想在未來的數年，一定還有更多的挑戰與成長在等著我。同樣地，每一位夥伴與老師也都會成長、改變。然而，唯一不變的是那些前人所作出的努力，透過嚴謹的驗證與實踐，來詮釋廣大的世界，人們稱之為「知識」。「知識」是活的，不僅是因為他能夠被活用，更是因為他乘載著前人的思想與努力。「知識」是眾多先賢思想與努力的集合體，一路走來都陪伴著我，幫助我進行更多學術研究，成為更多推論的根基。要感謝的人太多的話，我想必須在有限的篇幅內先感謝「知識」。

最後我想感謝我自己，一路走來嘗試過很多事情，經歷非常多的失敗。倘若學業或研究上的挫敗是一桶冷水，那我想在其他嘗試的領域的挫敗累積起來就像是瀑布。我並不是一個容易放過自己的人，不會輕易地從瀑布中走出來。但我仍然還在學習著，還在努力生活著，在心的逆流中行走著。

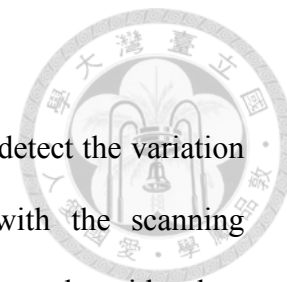
摘要



離子選擇微電極常與掃描式電化學顯微術合併使用，進行特定離子訊號的變化以及其於空間中分布的偵測。傳統的離子選擇微電極是採用玻璃製的 micropipette 來製作。玻璃製的 micropipette 相對較為脆弱並且需要特殊製程來製作。本研究藉由直接修飾微電極表面來製作固態接觸式鉀離子選擇微電極，並驗證其對於鉀離子通量監測的應用性。首先，本研究針對微電極表面的聚(3,4-乙烯二氧噻吩) (PEDOT) 薄膜的修飾與調控進行探討，作為固態接觸式離子選擇微電極的基礎。本研究在白金微電極 (直徑 10 μm) 上電鍍摻雜了過氯酸根離子的 PEDOT 薄膜，作為離子與電子訊號之間的轉換層。接著，對鉀離子具有選擇性響應薄膜被浸鍍到其上，作為擷取離子訊號的一層。此固態接觸式離子選擇微電極展現出近乎理論值 (59.1 mV/dec) 的靈敏度 (59.45 mV/dec) 並擁有 10^{-5} M 的偵測濃度下限。相對地，沒有 PEDOT 薄膜的鉀離子選擇微電極在只達到約 70% 的理論靈敏度 (41.39 mV/dec) 並只有 10^{-4} M 的偵測濃度下限。另外，本研究所製作的固態接觸式鉀離子選擇微電極的響應時間約為 0.5 秒，並且可以成功偵測到普魯士藍薄膜表面在多階段計時電流法以及循環伏安法下進行氧化還原反應時鉀離子吞吐的訊號。可見本研究所提出的固態接觸式離子選擇微電極將可實際作為掃描式電化學顯微術的探針使用，用以監測材料表面離子通量的訊號，也可以整合電化學石英微量天秤作為探討電化學材料表面離子進出機制的基本技術。

關鍵詞：掃描式電化學顯微術、離子選擇微電極、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)、普魯士藍、離子通量

Abstract



Ion-selective microelectrodes (ISMEs) are usually utilized to detect the variation and the spatial distribution of specific ions in corporation with the scanning electrochemical microscopy (SECM). Conventional ISMEs are made with glass micropipette. The glass micropipette is relatively fragile and some special fabrication procedures are needed. In this work, the solid-contact K^+ ISMEs were made by directly modifying the microelectrode surface, and its application on the monitoring K^+ flux by the them was verified. First, the modification and tuning of PEDOT thin film on the microelectrode was investigated, which is the basis of solid-contact K^+ ISMEs. Next, the perchloride-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT:ClO₄) was electrodeposited on the platinum microelectrode (diameter = 10 μm) as the convertor for ion and electric signal. Next, a membrane with a selective response for K^+ was dip-coated as a layer capturing the ion signal. The solid-contact ISME showed a sensitivity of 59.45 mV/dec, which was close to the theoretical value of 59.1 mV/dec, and had a detection limit of 10^{-5} M. However, the K^+ ISMEs without PEDOT thin film showed a sensitivity of only 70% of the theoretical value (41.39 mV/dec) and had a detection limit of 10^{-4} M. The solid-contact K^+ ISMEs has a response time of 0.5 seconds and successfully detected the surface K^+ when a Prussian blue thin film conducts redox reaction under chronoamperometry and cyclic voltammetry operations. Thus, the solid-contact K^+ ISMEs in this work can be utilized as the probe for SECM to monitor the ion flux on the material surface, or integrated with electrochemical quartz microbalance as the basic technique for investigation of ion flux.

Keywords: scanning electrochemical microscopy (SECM), ion-selective microelectrode (ISME), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), Prussian Blue, ion flux

目錄



致謝	i
摘要	ii
Abstract	iii
目錄	iv
圖目錄	v
表目錄	x
符號說明	xi
第一章 緒論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究動機.....	3
1.3 研究目的.....	5
1.4 研究架構.....	6
第二章 文獻探討.....	7
2.1 掃描式電化學顯微術的簡介.....	8
2.2 離子進出的監測技術的近年發展.....	9
2.3 離子選擇微電極的近年發展.....	11
2.3.1 離子選擇微電極的應用.....	12
2.3.2 鉀離子選擇微電極.....	14
2.4 聚(3,4-乙烯二氧噻吩)的結構與簡介.....	15
2.4.1 PEDOT的製程.....	16
2.4.2 PEDOT的優勢.....	18
2.5 固態接觸式離子選擇電極.....	19
2.5.1 離子選擇電極的發展.....	19
2.5.2 離子選擇電極的感測原理.....	21
2.5.3 離子電子傳導層的機制.....	23
2.5.4 離子選擇薄膜的構成.....	25

2.6	離子選擇電極的感測性能、優化策略與評價方法	26
2.6.1	電位再現性	27
2.6.2	電位穩定性	28
2.6.3	偵測極限	33
2.7	普魯士藍的氧化還原特性	34
第三章	材料與實驗方法	36
3.1	設備與材料	36
3.1.1	實驗設備	36
3.1.2	實驗材料	37
3.2	實驗儀器架設	38
3.2.1	電極夾具之設計	38
3.2.2	電極高度定位	40
3.2.3	電化學反應槽架設	41
3.3	離子選擇微電極製備	42
3.3.1	在白金微電極上進行 PEDOT 之電鍍	44
3.3.2	PEDOT 傳導層的預處理以及鉀離子選擇薄膜的浸鍍與調整	45
3.4	電極修飾的確認	46
3.4.1	PEDOT	46
3.4.2	ISM	46
3.5	鉀離子選擇微電極性能測試	47
3.5.1	校正曲線	47
3.5.2	電位穩定性	48
3.5.3	電位飄移與電位躍遷	48
3.5.4	選擇性	49
3.5.5	響應時間之量測與估計	50
3.6	應用固態接觸式離子選擇微電極於掃描式電化學顯微術之實驗	51
3.6.1	普魯士藍表面鉀離子通量之初步監測實驗	51
3.6.2	普魯士藍表面鉀離子在循環伏安法下之離子通量監測實驗	54
第四章	結果與討論	55

4.1	微電極狀態與基本行為之檢測	55
4.1.1	微電極循環伏安法測試	55
4.1.2	微電極 approach curve 測試	56
4.2	調控 PEDOT 電鍍製程以控制電鍍面積與電鍍電量	58
4.2.1	PEDOT 初步電鍍嘗試	58
4.2.2	微電極上 PEDOT 薄膜之調控以及離子選擇微電極製備成果	64
4.2.3	離子選擇微電極之製備流程小結	75
4.3	離子選擇微電極的量測性能之測試與比較	78
4.3.1	有無離子電子傳導層的離子選擇微電極的檢量線之比較	78
4.3.2	有無離子電子傳導層的離子選擇微電極的電位穩定性比較	80
4.3.3	離子選擇微電極之選擇性測量與比較	84
4.3.4	micropipette 與固態接觸式離子選擇微電極感測性能比較	85
4.3.5	固態接觸式離子選擇微電極之響應時間測量	87
4.4	普魯士藍之鉀離子通量即時監測實驗	88
4.4.1	待掃描基材之普魯士藍製備與測試	88
4.4.2	普魯士藍表面鉀離子通量之初步監測實驗的訊號確認	90
4.4.3	普魯士藍表面鉀離子通量之初步監測實驗的訊號量化分析	94
4.4.4	循環伏安法下普魯士藍表面鉀離子通量之即時監測實驗	104
第五章	結論與建議	109
5.1	結論	109
5.2	建議	110
	參考文獻	111
	附錄	115
	附錄一 離子選擇微電極對量測系統振動的抵抗能力	115
	附錄二 定電流模式下的離子選擇微電極量測	117
	附錄三 裸微電極以普魯士藍為基材的高度定位嘗試	119

圖目錄



圖 1-1 離子選擇微電極類型的比較示意圖	4
圖 1-2 研究目的分項示意圖	5
圖 1-3 研究架構圖.....	6
圖 2-1 PEDOT 的結構與單體化學式.....	15
圖 2-2 PEDOT 的聚合反應機制示意圖	17
圖 2-3 傳統的氫離子選擇電極結構示意圖	20
圖 2-4 離子選擇電極的感測名詞圖表上的對應示意圖	22
圖 2-5 不可溶性普魯士藍之單位晶胞示意圖	34
圖 3-1 電極夾具之 (a)基座 (b)施壓片 (c)末端蓋 (d)手把 的 3D 設計圖	39
圖 3-2 (a) 電極夾具整體組裝後的 3D 設計圖 (b) 實際的電極夾具照片 (上方之白色夾具材料為聚乳酸，其中最前方被兩個螺絲所起的長方體是作為手把使用。下方之白色反應槽材料為 Teflon。)	39
圖 3-3 (a) 環形光源的安裝照片 (b) 實際上探針與基材的拍攝影像.....	40
圖 3-4 本研究之離子選擇微電極示意圖，包含白金電極/PEDOT/鉀離子選擇薄膜的三層式結構.....	43
圖 3-5 普魯士藍表面離子通量之監測實驗示意圖.....	52
圖 3-6 普魯士藍表面離子通量之監測實驗預期結果示意圖	52
圖 4-1 在 10 mM 二茂鐵、0.1M LiClO ₄ 的 PC 溶液中測試白金微電極的 (a) 循環伏安圖 (掃描速率為 50 mV/s) 以及 (b) approach curve.....	57
圖 4-2 白金微電極在 10mM EDOT 及 0.1M LiClO ₄ 的 ACN 溶液中進行電鍍 PEDOT 的循環伏安圖 (掃描圈數為五圈、掃描速率為 50 mV/s) (工作面積使用白金絲的截面積計算).....	59
圖 4-3 白金微電極進行循環伏安法電鍍 PEDOT:ClO ₄ 五圈之後，在 0.1 M LiClO ₄ 的 ACN 溶液中掃描的循環伏安圖 (掃描速率為 50 mV/s).....	61

圖 4-4 以 10mM EDOT 及 0.1M LiClO ₄ 的 ACN 溶液在白金微電極上以循環伏安法電鍍 PEDOT:ClO ₄ 前後對照的光學顯微鏡照片	62
圖 4-5 不同掃描速率 (50 mV/s、100 mV/s、250mV/s) 之下以 5mM EDOT 及 10mM LiClO ₄ 的 ACN 溶液在白金微電極上電鍍 PEDOT:ClO ₄ 的第一圈的循環伏安圖之比較，其中 250 mV/s 的組別呈現雜訊	65
圖 4-6 不同 LiClO ₄ 濃度之下以 5mM EDOT 的 ACN 溶液在白金微電極上電鍍 PEDOT 的循環伏安圖之比較.....	67
圖 4-7 不同掃描速率之下以 5mM EDOT 和 10 mM LiClO ₄ 的 ACN 溶液在白金微電極上電鍍 PEDOT 的循環伏安圖之比較.....	69
圖 4-8 在 5mM EDOT 和 10 mM LiClO ₄ 的 ACN 溶液中以循環伏安法對白金微電極電鍍 PEDOT 尺寸隨圈數的變化圖 (50 mV/s 和 100 mV/s 幾乎相同).....	70
圖 4-9 在 5mM EDOT 和 10 mM LiClO ₄ 的 ACN 溶液中以不同掃描速率對白金微電極進行循環伏安法的電鍍電流以及還原電流與圈數對應圖	72
圖 4-10 在 5mM EDOT 和 10 mM LiClO ₄ 的 ACN 溶液中以不同掃描速率對白金微電極進行循環伏安法的電量與圈數對應圖.....	74
圖 4-11 本研究鉀離子選擇微電極製備的過程之光學顯微鏡照片	77
圖 4-12 傳統大小 (2mm) 鉀離子選擇電極以及有/無 PEDOT 之固態接觸式鉀離子選擇微電極 (10 μm) 在純 KCl 之下測量的濃度響應比較圖	78
圖 4-13 傳統大小 (2 mm) 鉀離子選擇電極以及有/無 PEDOT 之固態接觸式鉀離子選擇微電極 (10 μm) 的電位穩定性測試比較圖	80
圖 4-14 傳統大小 (2 mm) 鉀離子選擇電極以及有/無 PEDOT 之固態接觸式鉀離子選擇微電極 (10 μm) 的二階段計時電位法比較圖	81
圖 4-15 在前 20 秒將電極置於 10 ⁻³ M 的 KCl 溶液中並於第 20 秒時滴入 2M KCl 使得的 KCl 濃度變為 10 ⁻² M 的響應時間量測圖 (粗箭頭所指處為達到 10 ⁻² M 平均電位的時間點)	87

圖 4-16 在 10 mM 的 KCl、FeCl ₃ 、K ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ 水溶液中定電位電鍍普魯士藍至 ITO 玻璃上之電流-時間圖 (電位為 0.7 vs. Ag/AgCl).....	88
圖 4-17 有/無經過烘烤之普魯士藍薄膜在 0.1M KCl 中的 10 圈的循環伏安法比較圖 (掃描速率為 50 mV/s).....	89
圖 4-18 (a) 普魯士藍薄膜之離子選擇微電極監測訊號與電流訊號對應圖 (b) 普魯士藍薄膜之離子選擇微電極監測訊號與電流訊號對應之第 16 至 20 秒放大圖 (施加訊號為+0.6 V vs. Ag QRE、-0.3V vs. Ag QRE 交替各兩秒、五個週期)....	91
圖 4-19 普魯士藍在 10 mM KCl 與 0.1M NaCl 的水溶液中氧化還原電流隨時間變化的曲線擬合.....	95
圖 4-20 一週期內普魯士藍之反應時間倒數值與其表面鉀離子選擇微電極量測之訊號時變率的對應圖.....	100
圖 4-21 一週期內普魯士藍之反應時間與其表面鉀離子選擇微電極之量測訊號的對應圖.....	101
圖 4-22 鉀離子選擇微電極監測基材之普魯士藍薄膜在 30 mM KCl 的鹽酸水溶液中 (pH=3) 的循環伏安法之下的 (a) 訊號對應圖 (b) 濃度估計值對應圖 (掃描速率為 25 mV/s).....	105
圖 4-23 鉀離子選擇微電極監測基材之普魯士藍薄膜在 30 mM KCl 的鹽酸水溶液中 (pH=3) 的循環伏安法之下的 (a) 訊號對應圖 (b) 濃度估計值對應圖 (掃描速率為 50 mV/s).....	108
圖 S-1 有或無 PEDOT:ClO ₄ 之離子選擇微電極抵抗環境振動下電位訊號比 (在第 20 秒左右對實驗桌面進行敲擊).....	115
圖 S-2 定電流模式量測之檢量線比較圖.....	117
圖 S-3 在 10 mM 二茂鐵、0.1M LiClO ₄ 的 PC 溶液中測試白金微電極 approach curve.....	119

表目錄



表 2-1 離子選擇微電極應用於掃描式電化學顯微術之文獻整理.....	13
表 3-1 實驗設備之廠牌與型號	36
表 3-2 實驗藥品	37
表 4-1 本研究之固態接觸式鉀離子選擇微電極製備流程表	77
表 4-2 傳統大小 (2 mm) 鉀離子選擇電極以及有/無 PEDOT 之固態接觸式鉀離子選擇微電極 (10 μm) 的感測性能以及訊號穩定性比較表格 (其中 Noise 為訊號之標準差, Noise / SEN 代表雜訊值對應的濃度數量級誤差。R _{total} 和 C _L 採用 Bobacka 團隊的估算方法)	82
表 4-3 本研究之鉀離子選擇微電極選擇係數與其他文獻之數值比較表格	84
表 4-4 使用 micropipette 與使用薄膜製作之鉀離子選擇微電極的性能比較表格	85
表 4-5 普魯士藍之氧化還原電流隨時間變化的曲線擬合數值與解釋係數	96
表 4-6 一週期內普魯士藍之反應時間與其表面鉀離子選擇微電極之量測訊號的擬合數值與解釋係數	102

符號說明



a_i	物質 i 的活度(activity) (無因次)
C	電容 (F) (2.5.3)
C	濃度 (M) (4.3.3)
C_L	低頻率電容 (F)
E	電位 (V)
$E^{0'}$	表觀電位 (formal potential) (V)
$E_{1/2}$	半波電位 (half wave potential) (V)
E_d	電位飄移 (potential drift) (V)
E_i	目標離子 i 在水溶液中時測到的電位(V)
E_j	電位躍遷 (potential jump) (V) (2.5.3)
E_j	干擾離子 j 在水溶液中時測到的電位 (V) (3.5.4)
ΔE	電位差 (V)
F	法拉第常數 ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
i	電流 (A)
$K^{\text{pot}}_{i,j}$	i 離子相對於 j 離子的電位式量測之選擇係數 (無因次)
R	理想氣體常數 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
R_{total}	離子選擇電極的總電阻 (Ω)
SEN	離子選擇電極的靈敏度 (V/dec)
t	時間 (s)
Δt	量測時間 (s)
T	溫度 (K)
z	電荷數
z_i	目標離子 i 之電荷數
z_j	干擾離子 j 之電荷數

第一章 緒論



1.1 研究背景

嵌入式化合物 (intercalation compound) 是指具有特殊的晶格結構，而可以讓離子、原子或小型分子嵌入的材料。這種材料被廣泛地應用在能源、儲氫材料、環境材料、傳感器以及催化等領域。(Laipan, M., Xiang, L., Yu, J., Martin, B. R., Zhu, R., Zhu, J., & Sun, L., 2020) 然而，目前對嵌入式化合物的分析與觀測較缺乏直接且可達成 *in-situ* 量測 (在反應的同時進行量測) 的方法。石英振盪天秤雖然可以在反應同時可透過偵測基板振動頻率的變化來反推質量變化，進而間接得知離子進出的行為，但卻無法確認進出的物種與種類。

結合離子選擇微電極 (ion-selective microelectrodes, ISMEs) 的掃描式電化學顯微術 (scanning electrochemical microscopy, SECM) 對於嵌入式化合物的研究而言，具有相當的優勢。離子選擇微電極是一種具有對於特定離子活動度具有專一性感測功能的微電極 (尺寸小於 25 μm)，而掃描式電化學顯微術是一種透過細小的探針對於表面上逐個點進行電化學電流的掃描的技術，並藉此獲取表面的電化學反應分佈資訊。透過不同的探針修飾方式，可以讓探針具有測定特定電化學反應或物質濃度 (concentration) 或活度 (activity) 的功能。使用離子選擇微電極作為掃描式電化學顯微術的探針，則可以獲取特定目標離子活動度變化以及空間中分布的資訊，可以應用於嵌入式化合物之離子嵌入或脫嵌行為的研究。

由於本人所在的實驗室已經發展固態式離子選擇電極的技術超過十年，已經可以利用多種離子選擇電極製作成離子選擇電極陣列量測菜汁、植物養液等離子濃度。本實驗室之固態式離子選擇電極在鈉、鉀、硝酸根等離子的量測已經具有深厚的基礎，並且在微小化與平面化已經做過許多嘗試，同時也希望將固態式離子選擇電極的技術推展到微小化的下一個境界——微電極，也就是尺寸小於 25 μm 的電極。因此，在這些基礎之上，本研究試圖透過移植固態式離子選擇電極至微電極上，利用直接修飾微電極表面的方法來進行全固態式離子選擇微電極

的製作。然而這並非主流的離子選擇微電極所採用的製作方法。利用 micropipette 來製作離子選擇微電極是現今開發離子選擇微電極相關應用的主流方法。而本研究希望能夠提供除了傳統利用 micropipette 製作離子選擇微電極之外的另一個選項：全固態式而且不需要透過玻璃來進行支撐電極主體的一種新方法。

全固態式的潛能在於：縮小離子選擇微電極尺寸時不再需要在透過不斷設法縮小玻璃 pipette 的開口口徑來產生更小的尺寸，而是透過微電極上的固態層修飾方法在小面積上達成微小化。倘若在未來能結合各種已臻成熟的微製程薄膜修飾技術，將有機會將電極透過標準化製程製作到奈米大小的等級。而對於微電極上各種材料的固態接觸層修飾研究本身也具有一定的價值，可以應用在各種微小化傳感器的製作上。

本研究採取了修飾固態接觸層來達成離子選擇「微」電極的尺寸，並期望可以應用於即時觀測可容納離子的嵌入式化合物在受到外界刺激反應時，離子嵌入或脫嵌行為，並以此觀測數據為基礎進行探討與研究。



1.2 研究動機

進行嵌入式材料離子進出的探討有許多方法。傳統的探討方式包含了結合電化學理論、電化學方法，以及與材料結構與鍵結相關的光譜學方法，包含 X 射線光電子光譜、遠紅外線光譜、拉曼光譜等結合。都屬於比較間接、需要多方驗證的方式。而除此之外，電化學石英微量天秤透過基材的振盪偵測微幅的質量變化，可以說是一種近乎直接觀測的技術。然而其只對於總質量的變化有所響應，對於離子或是其他物種（如水分子）的進出偵測沒有選擇性。因此，從上方直接接近材料表面微小距離內的掃描式電化學顯微術，不僅具有選擇性偵測的特點，對於空間上離子進出的分布也具有感測能力。這些都是其他技術所無法達成的特點。

離子選擇微電極就是實際感測之工作面積直徑小於 25 μm 的離子選擇電極；而離子選擇電極的本質是一種電化學感測器，把特定離子的活動度的訊號轉換成電位訊號，來獲取待測溶液中活動度資訊。而傳統離子選擇微電極的製作使用 micropipette 作為電極結構的支撐主體，在尺寸的縮小上仰賴縮小玻璃管徑的技術研究。而本研究則採取了另一種方式：固態式薄膜修飾的方法。

固態接觸式離子選擇電極 (solid-contact ion-selective electrode, SC-ISE) 的結構單純，且其中的結構都以固態薄膜形成，原本就具有容易微小化的特性。然而，在離子選擇微電極的製作上，除了氫離子選擇電極外，卻鮮少有人使用固態固態接觸式的結構。因此，本研究的開發目標「固態接觸式離子選擇微電極」，是把固態接觸式離子選擇電極的製作想法移植到微電極上。鮮少有文獻做出這樣的嘗試，有可能是因為實際製作的困難度，也有可能是先前掃描式電化學顯微術的研究者，較熟悉傳統基於 micropipette 製作的離子選擇微電極，因此才沒有採用新的方法去做別更進一步的嘗試，而是把原本的技術更進一步加深或應用。

然而，利用固態接觸式薄膜的結構，有可能結合已知的固態薄膜製程，打造出更加微小化的電極，甚至在未來有希望達到奈米等級。具體而言，本研究的構想是在製備好的微電極上方進行固態層的修飾，以達成微電極的結構。本研究希望能夠對於微電極的固態接觸層修飾方法以及其化學反應性質的了解可以進一

步加深，並期待微電極修飾的技術可以結合並應用於各式各樣的感測器結構，達成更多元的應用。

本研究以嵌入式材料的離子進出行為的探討作為出發點，深入探討可以直接觀測其反應行為的離子選擇微電極之製備方法，希望可以藉此獲得更直接指出嵌入式材料反應的證據。本研究選擇了鉀離子作為目標離子，作為初步嘗試的離子，是因為其參與許多酵素的反應，在許多細胞以及生理反應中扮演關鍵角色。由於普魯士藍在氧化還原的同時會進行鉀離子的吞吐，而且是已經廣為應用的材料，因此本研究以普魯士藍作為偵測標的以驗證本研究欲製備的離子選擇微電極。

圖 1-1 是傳統離子選擇微電極與本研究之離子選擇微電極的結構比較圖。淺灰色部分為電極，附著在電極上的深灰色部分是離子電子傳導層，斜線部分為離子選擇薄膜。

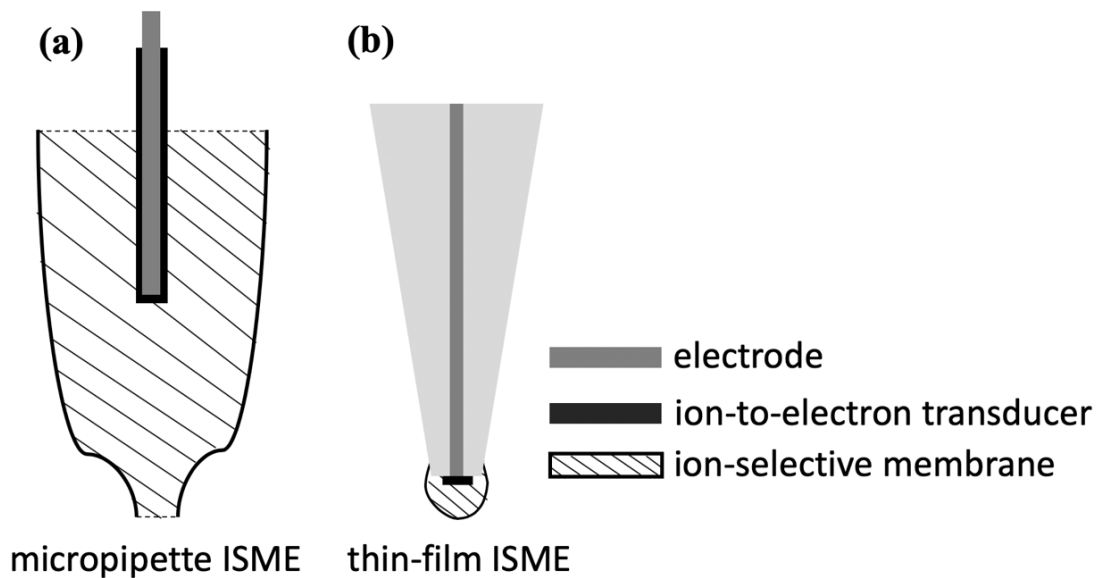


圖 1-1 離子選擇微電極類型的比較示意圖

(a) 傳統以 micropipette 為支撐主體的微電極 (b) 本篇的固態接觸式離子選擇微電極



1.3 研究目的

本研究之目的為：直接修飾微電極探針，以製作出能夠監測材料表面微區離子進出的離子選擇微電極，並實際進行監測之測試。

為了達成此目的，本研究有如下分項目標需達成：

1. 製作出鉀離子選擇微電極探針、調控 PEDOT:ClO₄ 在探針上的修飾。
 - a. 以過氯酸根離子摻雜的聚(3,4-乙炔二氧噻吩) (perchlorate-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT:ClO₄) 作為離子電子傳導層並加以調控。
 - b. 修飾以顯氮徽素作為離子載體 (ionophore) 的離子選擇薄膜。
2. 驗證鉀離子選擇微電極探針的一般感測性能 (包含靈敏度、偵測極限等)。
3. 利用此鉀離子選擇微電極探針進行普魯士藍表面的離子進出監測
 - a. 以兩種普魯士藍氧化還原狀態的帶有離子進出的交替變換作為監測目標，確認鉀離子選擇微電極探針的訊號響應狀況 (實際量測到的訊號比較接近濃度或是離子通量)。
 - b. 嘗試以電化學與離子選擇電極的數學模型進行擬合。
 - c. 進行 *in situ* 的普魯士藍在循環伏安法之下的離子吞吐訊號監測，同時確認訊號是否有延遲的狀況。

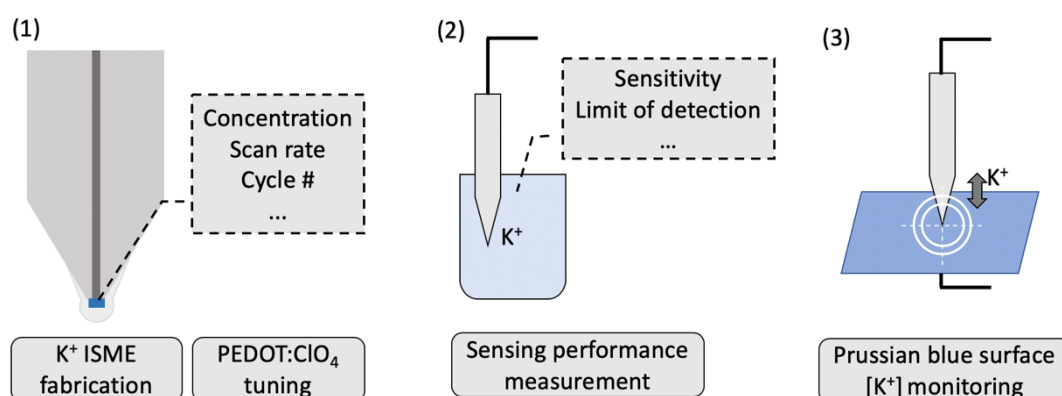
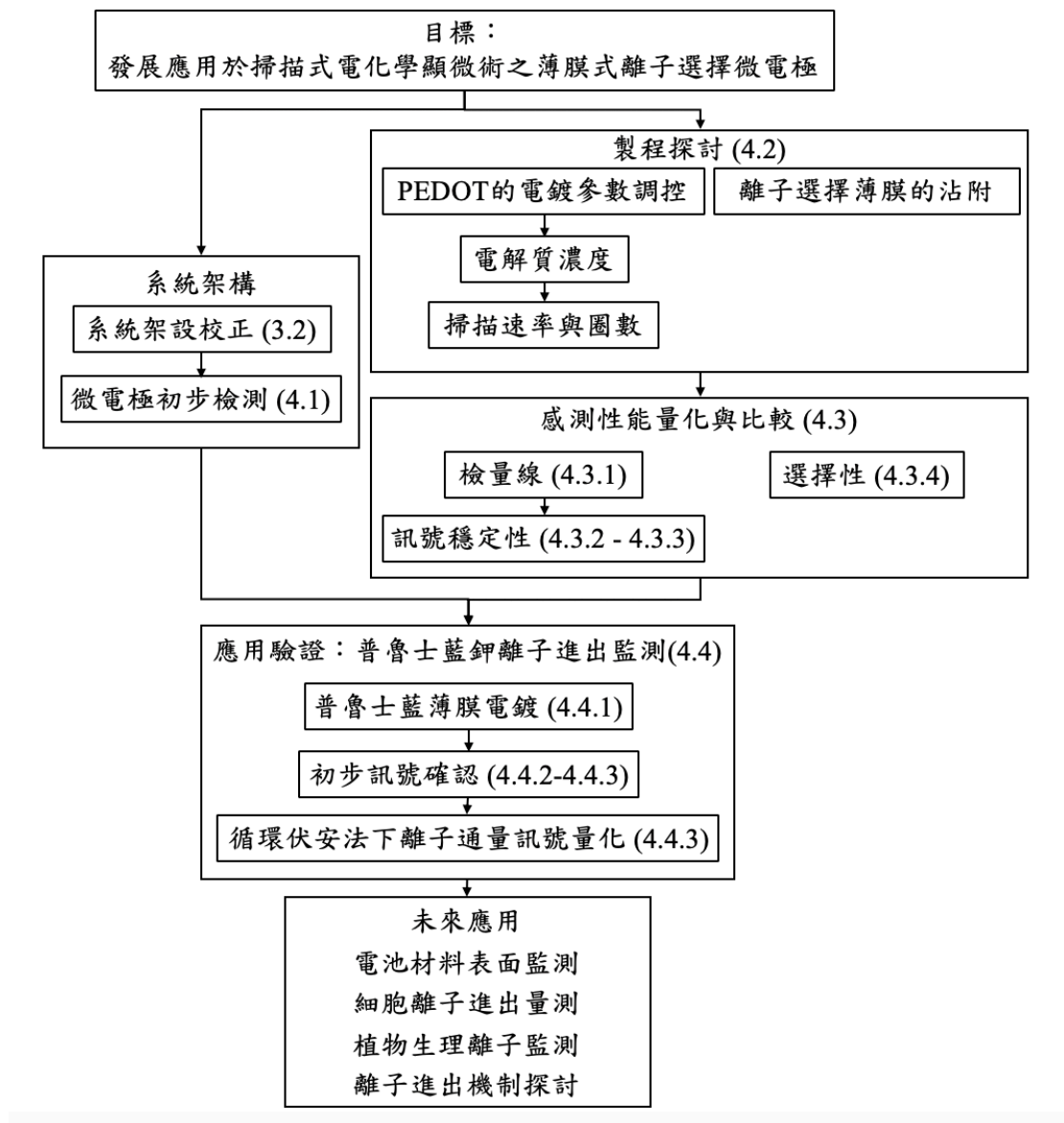



圖 1-2 研究目的的分項示意圖

1.4 研究架構

本研究的研究架構如圖 1-3 所示。首先建立掃描式電化學顯微術的系統 (3.2) 與微電極的初步確認 (4.1)，接著探討微電極修飾的製程 (4.2)，確認 PEDOT 的電鍍環境以及參數設定等等對於其性質與尺寸的影響。接著確認以浸鍍法是否可以確實將離子選擇薄膜附著到電極上面。接著對修飾完畢的離子選擇微電極進行性能之量測與量化 (4.3)。最後以普魯士藍的離子進出作為量測標的來進行鉀離子選擇微電極量測應用能力的驗證 (4.4)。



第二章 文獻探討



本研究是以掃描式電化學顯微術的探針製作出發，因此本論文之文獻探討從掃描式電化學顯微術 (2.1) 開始。而本研究的目標是監測普魯士藍表面的離子進出行為，因此探討首先對於各種離子進出的監測技術進行探討並且比較 (2.2)。在此基礎之上，本研究選擇了離子選擇微電極作為離子進出監測的方法，因此對離子選擇微電極的發展進行了一些探討 (2.3) 本研究屬於初步的嘗試，因此也側重在 PEDOT 在微電極上電鍍與控制，也對 PEDOT 的基本特性與優勢 (2.4) 進行了些許探討。

為了將固態式離子選擇電極的修飾方法移植到微電極上，對固態式離子選擇電極的發展、構成、量測原理 (2.5) 以及其性能量化與優化 (2.6) 進行文獻探討，提供製作離子選擇微電極時的指引。最後為了將本研究中所製作的離子選擇微電極探針進行驗證，本研究選定普魯士藍進行離子吞吐的偵測標的，因此對其製備與氧化還原的特性 (2.7) 等進行了探討。

2.1 掃描式電化學顯微術的簡介

掃描式電化學顯微術 (scanning electrochemical microscopy, SECM) 是透過驅動並且控制面積細小的探針對於感興趣的表面逐個微區小區域進行電化學電流或是電位訊號的掃描，藉此獲取整個表面的電化學反應資訊分布。在最簡單的例子中，使用一般金屬微電極探針來探測基材的行為，有以下兩種狀況：如果探針所來到的區域是導體，在探針附近因電位而行氧化反應的物質就可以直接和下面的導體「索取」電子，並再進行還原反應，接著擴散回到探針附近再氧化進行反應，如此可以形成正向回饋，而使得電流較大。如果探針所來到的區域是絕緣體，探針附近因電位而行氧化反應而使得還原態的物質在該區域被消耗殆盡，因此會接受四周的還原態的物質擴散至探針附近。因此，電流會受到擴散的限制，比起導體基材的狀況來得小。

另外，對於導電表面來說，如果與探針的距離增加，由於正回饋的循環中，反應物需要擴散的距離（也就是基材與探針的距離）增加，使得擴散控制電流因此降低。反之，對於絕緣表面來說，如果與探針的距離增加，就會有比較多的空間提供來自四周的反應物，進而增加電流。透過電流大小相對於探針距離平面距離的行為，也可以區分甚至量化基材的導電性。


透過將探針修飾為對離子訊號具有選擇性，掃描式電化學顯微術就可以獲取特定目標離子活動度變化以及空間中分布的資訊。這種具有離子訊號選擇性的電極，被稱作「離子選擇微電極」。使用離子選擇微電極為掃描式電化學顯微術帶來了更多的應用空間，包含細胞內離子濃度的測量，甚至是離子濃度的進出，都對於離子在生理學或酵素作用的微觀探討上有不少助益。(T.-E. Lin, Rapino, Girault, and Lesch, 2018) 而且離子選擇微電極搭配 SECM 雖然可以達到現有技術不易進行的表面離子進出偵測 (Takahashi et al., 2014) 但是目前應用在材料表面的離子偵測方面的文獻仍然較少。

2.2 離子進出的監測技術的近年發展

隨著近年發展再生能源的風潮，許多材料領域的研究人員也離子電池相關的研究，包含現在最為泛用鋰離子電池，可以在手機、筆記型電腦等攜帶型電子產品中見到。(Li, Lu, Chen, and Amine, 2018) Pozo 等人利用旋轉圓盤電極 (rotating disk electrode) 探討了具有鋰離子儲存能力的材料 LiMn_2O_4 的離子吞吐行為。(del Pozo, Marchini, Cantoni, and Calvo, 2019) Takahashi 等人則利用鋰離子選擇微電極以及掃描式電化學顯微術進行了具有鋰離子儲存能力的材料 LiFePO_4 表面的在反應時的離子通量分佈。(Takahashi et al., 2014)

離子進出材料的行為探討屬於 intercalation chemistry 的領域，最經典的材料探討案例之一就是普魯士藍以極其類似物，也就是鐵氰化鹽以及其離子置換後的衍生物。Neff 等人在白金箔電鍍上普魯士藍後就對其以及其衍生物進行鉀離子嵌入的研究。(Rajan and Neff, 1982) 在此之後，愈來愈多研究者開始研究其他離子進出的鐵氰化鹽材料的研究。在 2020 年，Tang 等人進行了鹼金屬離子進出鐵氰化鎳鉀鹽探討，包含結合理論 (density functional theory) 以及各種光譜 (XPS、FTIR) 進行材料結構鑑定與進出行為機制的探討。(Tang et al., 2020) 可見要清楚離子進出的機制並非單一儀器容易量測到，必須清楚材料的結構以及鍵結特性以及以過去許多的理論為基礎進行推斷。

「電化學石英微量天秤」(electrochemical quartz microbalance, EQCM) 是一種能達成直接量測離子進出的技術。其原理是在電化學反應進行的時候，透過「石英微量天秤」進行質量變化的測量。此技術近年也常常被用於能源材料的離子進出測量。(Shpigel, Levi, and Aurbach, 2019) 由於其仰賴平台的微小振盪以進行量測，因此對應各式各樣具有不同機械性質的儲能材料，有不同的振盪模型與模擬方法可以使用。研究者目前發展了十分多樣的模型進行探討。電化學石英微量天秤的限制之一可能是受到未知的其他離子或是水分子伴隨進出的影響。這些缺點對量測產生影響的根本原因是電化學石英微量天秤沒有選擇性，只是針對表面材料質量的改變進行量測。



若將掃描式電化學顯微術 (SECM) 搭配離子選擇微電極 (ISME) 的方法與電化學石英微量天秤 (EQCM) 進行技術特徵的比較，雖然兩者都可以在反應時進行同步量測 (也就是 *in situ* 的量測)，但是還是有許多差異。首先，前者屬於 top-down 的量測方法，而後者則屬於 bottom-up 的量測策略。再者，前者透過電極的修飾可以具有選擇性，後者則否，可能會量測到其他的訊號，需要其他證據做判斷。除此之外，前者可以量測微小區域的特定離子進出狀況，進而進行整理的掃描分佈做圖，後者則無法，其所看到的是整體的離子進出狀況。因此相對來說，前者更接近直接 (direct) 的量測方法，而後者屬於間接 (in-direct) 的量測方式。


電化學石英天秤本身的量測囿於質量的變化，必須搭配更多的數據或理論進行量測與估算。而掃描式電化學顯微術具有直接觀測的特性，但是以目前而言欠缺更多的推廣。其原因在於，若要求探針的選擇性 (如離子選擇性)，的探針製作難度高，而且結構較為複雜。因此嘗試發展更加堅固的固態固態接觸式探針，是本研究的重要目標，也是能夠推動離子選擇微電極更多應用的一種方式。

2.3 離子選擇微電極的近年發展

離子選擇微電極是指其偵測的區域尺寸小於擴散層厚度的電極（通常以 25 μm 做分界），其材料組成與一般大小的離子選擇電極並無太大的差異，只有支撐的部分有所不同。現行的離子選擇微電極大多是使用 micropipette 作為結構的支撐主體。micropipette 的製作方法是將一根玻璃空心管利用特殊儀器加熱後拉長，形成一端開口大，一端開口極細的的結構。其形狀如同實驗室常用的滴管 pipette 而得名。通常製備時會將離子選擇薄膜的溶液 (cocktail) 從 micropipette 粗的一端注入，由於其高黏滯度，不會流出 micropipette 的細端。接著將電鍍好離子電子傳導層的金屬絲或是碳纖維絲等，插入還溶劑沒有完全蒸散的離子選擇薄膜溶液，接著等待其風乾進行密封後，就完成了離子選擇微電極的結構。(Gyvetvai, Sundblom, Nagy, Ivaska, and Nagy, 2007)

此類製作方法為目前主流的製作方法，近期的論文大多在此種方法的基礎上進行各種延伸與優化。(Filotás et al., 2018) (Huang et al., 2014) 然而，此種製作方法主要的缺點在於玻璃的脆性以及製作較為複雜 (Ammann, 2013)。micropipette 也需要特殊的儀器進行玻璃管的塑形與壓延，並且這種拉伸的技術本身就具有難度。更需要額外的探討。對於離子選擇微電極此一具有前瞻性與高度應用可能性的技術的推廣與應用到其他領域並不利。然而，黃等人製作了使用氧化銦 (IrO_x) 薄膜的氫離子選擇微電極(Huang et al., 2014)，也就是 pH 微電極。與前面幾個案例不同的是，其使用的固態式薄膜結構使其十分穩定，並且氧化銦薄膜對氫離子的專一性並不像其他離子選擇電極的研究中所使用的離子載體，仰賴離子形狀與體積的差異性做區別，而是直接以化學反應性做區別。因此，在這篇文獻中報導的電極具有高穩定性以及選擇性。本研究中也是受到此篇文獻的啟發，試圖將一般尺寸的固態式離子選擇電極結構移植到微電極上，成為一種固態接觸式微電極。並在本研究中嘗試驗證這種方法的可行性與限制。

2.3.1 離子選擇微電極的應用



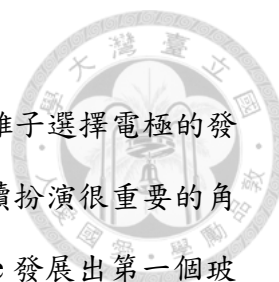
如 2.1 所述，多樣化離子選擇微電極的發展有助於掃描式電化學顯微術的應用。Gyvetvai 團隊曾經利用鋅離子選擇微電極來偵測鋅金屬的腐蝕(Izquierdo et al., 2012)，並獲得鋼鐵表面的鋅離子釋放狀況分佈。除此之外，該團隊也曾經利用鉍離子選擇微電極來試圖量測尿素反應相關之酵素表面的活性位點(Gyvetvai et al., 2007)，並在研究過程中獲得了酵素附近鉍離子分布的圖形。Takahashi 等人利用鋰離子選擇電極進行可探討鋰離子電極的材料表面離子進出，並將其視覺化(visualization)，也就是掃描出 SECM 影像。(Takahashi et al., 2014) Yamada 等人則是利用鉀離子選擇微電極來即時偵測人體胚胎腎臟細胞的鉀離子進出。(Yamada, Haraguchi, and Yasunaga, 2014) 除此之外，黃等人製作了使用氧化銱(IrO_x) 薄膜的氫離子選擇微電極(Huang et al., 2014)，也就是 pH 微電極。

表 2-1 整理了近期離子選擇微電極在掃描式電化學顯微術的應用。



表 2-1 離子選擇微電極應用於掃描式電化學顯微術之文獻整理

Target ion	Type	Sensing mode	Electrode	Limits of detection	Application	Reference
Zn ²⁺	micropipette	potentiometry	carbon fiber	10 ⁻¹ M~10 ⁻⁶ M	investigation of corrosion process	(Izquierdo et al., 2012)
NH ₄ ⁺	micropipette	potentiometry	carbon fiber	10 ⁻³ M~10 ⁻⁴ M	investigation of enzyme active site	(Gyetvai et al., 2007)
K ⁺	micropipette	potentiometry	carbon fiber	10 ⁻¹ M~10 ^{-6.3} M	plant potassium ion monitoring	(Gyetvai, Nagy, Ivaska, Hernadi, and Nagy, 2009)
Li ⁺	nanopipette	amperometry	unmentioned	unmentioned	lithium battery electrode ion flux monitoring	(Takahashi et al., 2014)
K ⁺	nanopipette	amperometry	Ag	10 ⁻¹ M~10 ^{-3.7} M	potassium ion flux monitoring	(Yamada et al., 2014)
H ⁺	thin film	potentiometry	Au/IrO _x	10 ⁻² M~10 ⁻¹² M	<i>in vivo</i> pH measurement	(Huang et al., 2014)
K ⁺	thin film	potentiometry	Pt	10 ⁻¹ M~10 ^{-4.5} M	investigation of ion flux on material surface	This work



2.3.2 鉀離子選擇微電極

最傳統的離子選擇電極是使用具微孔的玻璃薄膜製作。在離子選擇電極的發展上，往往是從玻璃膜開始發展。玻璃膜也會在發展過程中持續扮演很重要的角色。然而，鉀離子選擇微電極的發展過程中，從 1959 年 Hinke 發展出第一個玻璃薄膜的鉀離子選擇微電極之後，1970 年至 1980 年間的鉀離子選擇微電極發展都以具離子選擇性液態薄膜 (liquid membrane) 為主。(Ammann, 2013) 有些文獻則把這種薄膜稱作「cocktail」。(Gyvetvai et al., 2007)

最初，液態薄膜離子交換的微電極是由 Corning 和 Orion 兩家公司發展出來。Corning 公司將具有離子交換能力的鹽類 potassium tetrakis(p-chlorophenyl) borate (KTPCIPB) 溶於 2,3-dimethyl-nitrobenzene 之中。這種鉀離子選擇薄膜對於鉀離子變化和鈉離子變化的靈敏度比例大約是 1.3 左右。後來，一種具有高鉀離子選擇性的抗生素——纈氨酸 (valinomycin) 也被加入了離子選擇薄膜中，被稱作「neutral carrier-based liquid membrane」，使用這種薄膜的微電極比起單純液態薄膜離子交換的微電極具有更好的選擇性 (對於鉀離子變化和鈉離子變化的靈敏度比例大約是 2.5 左右)。雖然有著阻抗較高、響應較慢的缺點 (約 30 秒)，但仍然被成功地應用於細胞內濃度的感測。(Ammann, 2013)

簡單來說，鉀離子選擇微電極的液態薄膜可以分為兩代：第一代為離子交換薄膜，也就是利用 potassium tetrakis(p-chlorophenyl) borate (KTPCIPB) 利用等鹽類作離子交換。第二代是加入 neutral-carrier (valinomycin) 的薄膜：包含 5% valinomycin 以及 2% KTPCIPB。

第一代具有的優勢是阻抗低、響應快；第二代具有的優勢是選擇性佳。而在後續的研究中，有一些試圖改變有機溶劑來改善性能的嘗試。包含了使用不同的有機溶劑混合 (如 dibutyl Sebacate 等等)，除了調整物種也可以調整比例。

2.4 聚 (3,4-乙烯二氧噻吩) 的結構與簡介

本研究中作為離子電子傳導層的導電高分子是「聚 (3,4-乙烯二氧噻吩)」 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)。PEDOT 的合成基本上是透過其單體 EDOT 在氧化之後，聚合並且釋放出氫離子而形成。(Paradee and Sirivat, 2014; Randriamahazaka, Noel, and Chevrot, 1999)

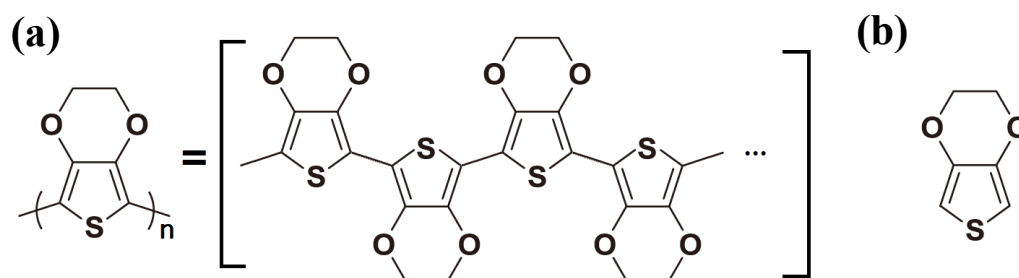


圖 2-1 PEDOT 的結構與單體化學式

(a) PEDOT 的結構。(b) PEDOT 的單體 EDOT。

聚噻吩 (polythiophene, PT) 材料發展的過程中，常常碰到導電度不穩定的狀況，特別是會被濕氣影響。而 PEDOT 中的氧原子能吸引電子的特性，有助於穩定其帶正電荷與自由基的構造，特別是其中雙極子的部分，也就是被摻雜陰離子的部分。(Elschner, Kirchmeyer, Lovenich, Merker, and Reuter, 2010)由於含有氧在末端的烷氧基 (alkoxy group) 在中介效應 (mesomeric effect) 中屬於吸電子的取代基團，所以這種形成更加穩定狀態的模式被稱作「mesomeric stabilization」。事實上，在聚噻吩以及其類似物的發展中，有許多改變摻雜離子以及添加烷氧基在聚噻吩的三號碳與四號碳來調整其穩定度與導電度的嘗試。摻雜離子以及烷氧基的添加或改變，可能會導致十三個數量級 (約自 10^{-11} 至 10^2 S/cm) 的導電度變化。(Elschner et al., 2010; J. W. P. Lin and Dudek, 1980) 其中，如果三號碳與四號碳的烷氧基接在一起形成環狀結構，則可以提供高導電度同時高共振電子穩定度。PEDOT 的乙烯二氧基就形成了這種結構 (如圖一(b)結構中，位於上方的六元環)。(Elschner et al., 2010)

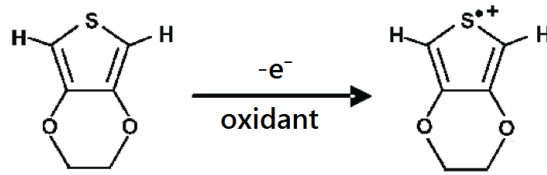
2.4.1 PEDOT 的製程

PEDOT 主要可以使用三種方法合成。第一種是化學生成：在溶液 EDOT 單體受氧化劑作用，行氧化反應，並聚合、附著於基材上。第二種是電聚合 (electropolymerization)，也可以叫做電鍍 (electrodeposition)：在溶液中置入導電基材，對其施加電位後，造成表面 EDOT 單體行氧化反應後，聚合並附著於基材上。第三種是氣相聚合法 (vapor-phase polymerization) (Winther-Jensen and West, 2004)：也就是化學氣相沉積法中促成聚合反應，將基材暴露在反應物氣體之下，在表面產生高分子聚合沉積的反應。這種方式最早是用來合成 PPy。(Mohammadi, Hasan, Liedberg, Lundström, and Salaneck, 1986)這些製程也對應了不同的高分子改質方式。(Darmanin and Guittard, 2014)

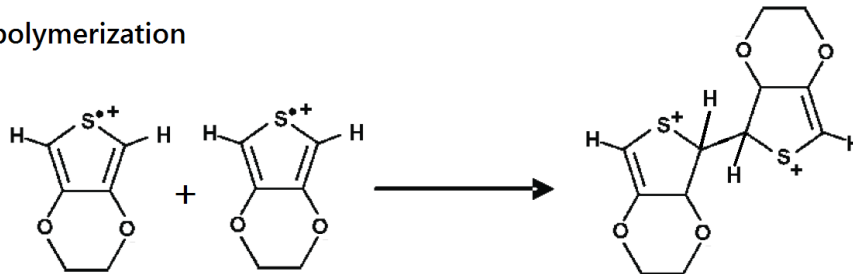
在電鍍的反應過程中，counter-ion 常扮演其他的多個角色，包含電鍍反應的氧化劑、摻雜反應的反應物、counter-ion 以及作為電解質提供導電 (supporting electrolyte)。例如 FeCl_3 在電鍍反應中就可以提供氧化劑的效果以及釋出 FeCl_4^- 作為 counter-ion。除此之外，常添加於 PEDOT 中的 PSS (poly(styrenesulfonic acid)) 則不具有氧化劑的功能，也沒有摻雜反應物的功能，只是單純的 counterion。(Elschner et al., 2010)

關於電鍍的反應機制，Paradee 等人提出如下的推測：首先單體 EDOT 受到電位與氧化劑的推動進行氧化反應 (Fabretto, Zuber, Hall, Murphy, and Griesser, 2009)，接著兩個單體之間進行聚合，最後脫去並釋放氫離子。(Paradee and Sirivat, 2014)，大致的反應機制如圖 2-6 所示。

(1) oxidation of monomer



(2) polymerization



(3) elimination of hydrogen ion

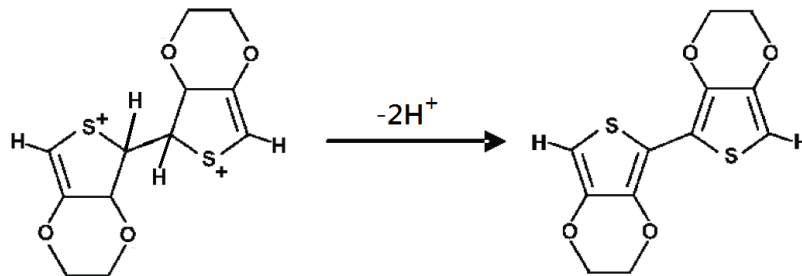


圖 2-2 PEDOT 的聚合反應機制示意圖

另外，在電鍍的過程中也會伴隨摻雜的反應。PEDOT 會受到摻雜離子的氧化成為氧化態的導電高分子。每次導電高分子中一個單體單元平均會跟 γ 個離子進行摻雜，釋放 γ 個電子成為氧化態。 γ 被稱作摻雜程度(doping level)，透過電鍍的循環伏安圖計算電聚合反應以及 PEDOT 氧化還原反應的電量比例，是一種獲得 γ 值的方式，其值約為 0.3。(Randriamahazaka et al., 1999) 其反應式常以下式表達 (摻雜離子以本研究所採用的 ClO_4^- 為例)：



其中 $\text{PEDOT}:\text{ClO}_4^-$ 是由帶 γ 個正電的 $\text{PEDOT}^{\gamma+}$ 以及 ClO_4^- 組成。化學式中的冒號「:」表示摻雜的關係，冒號之前是被摻雜的基質，冒號之後是摻雜物。

2.4.2 PEDOT 的優勢

如前所述，PEDOT 比起原本的 POT 的優勢在於：在原本導電高分子單體單元的五元環結構上加入了乙烯二氧基，這有助於整體共振結構的穩定，從而使導電性更加的穩定。

理想的離子選擇電極，對於環境的變化響應應該要具有選擇性。常在離子選擇電極領域的文獻中被使用的導電高分子，包含 POT 以及其類似物 (PEDOT 是最常見的)、PPy (聚吡咯)、PANI (聚苯胺) 等等。但是 PPy 對於環境光變化會有所響應，PEDOT 則否 (Vázquez, Bobacka, Ivaska, and Lewenstam, 2002)；而 PANI 則會對於環境的酸鹼值以及氯離子含量有所響應，PEDOT 則否。

基於以上原因，在離子選擇電極的領域中，有許多文獻都採用摻雜陰離子的 PEDOT 或是 PEDOT:PSS 作為離子電子傳導層。在其中，以 ClO_4^- 離子摻雜的 PEDOT 又在各種摻雜離中具有最好的導電度 (Elschner et al., 2010) 這是本研究採用 PEDOT: ClO_4^- 作為離子電子傳導層的原因。

2.5 固態接觸式離子選擇電極

固態式離子選擇電極 (solid-contact ion-selective electrode) 是一種將離子活動度 (activity) 轉換成電位訊號的化學感測器。「固態」是指將傳統的離子選擇電極中液體的成分改以固態的組成來取代，並可以具有相似的功能，進而達成同樣能隨著特定離子的活動度變化而造成不同電位訊號的全固態電極，並且具有容易製作成平面化、微小化電極的優勢。

2.5.1 離子選擇電極的發展

傳統的離子選擇電極可以追溯到氫離子選擇電極。如圖 2-1 所示，其量測方式是將一個能具有固定電化學電位的參考電極 (reference electrode, RE) 以及將氫離子選擇電極的本體接在伏特計的兩側，浸泡在待側溶液中，藉此可量測兩者之電位差值。其中，氫離子選擇電極是由以下結構組成：鍍有氯化銀的銀線浸泡在具有固定氫離子濃度的標準溶液 (0.1 M 鹽酸) 之中，標準溶液由底部具有多孔結構的玻璃 (porous glass) 盛裝起來，以區分標準溶液與待側溶液。多孔玻璃的孔洞尺寸大約是 50 μm ，可以提供離子通過以達成化學平衡。其響應模式根據能斯特方程式的預測，電位與活動度的對數值呈現線性響應。關於其詳細的電化學原理，將會在下一小節 2.2.2 提到。

後來 Cattrall 等人發展出了覆絲電極 (coated wire electrode)。其作法是直接將對於離子濃度有所響應的物質摻入薄膜中，成為「離子選擇薄膜」 (ion-selective membrane)，並且使薄膜直接附著在電極上，形成具備量測能力的電極，並透過非對稱的電雙層電容 (double-layer capacitor)，也就是薄膜的一側為待測離子帶電，電極的一側為電子，此種傳導方式傳導離子訊號成為電訊號 (Hu, Stein, and Bühlmann, 2016)。此種電極具有結構簡單而容易微小化的優點，但其缺點是電位相當不穩定而且容易飄移。為此，研究者後來在離子選擇薄膜加入了一層「離子電子傳導層」 (ion-to-electron transfer, IET)。此結構如其名，可以將離子的訊

號轉換為電子的訊號，並且還可以以自身的氧化還原反應之平衡作為緩衝並且達到穩定電位的效果。(Hu et al., 2016)

常作為離子電子傳導層使用的材料之一是導電高分子。導電高分子的導電性雖然並不源自於其摻雜物，但是摻雜離子卻可以大大地提升其導電性。正是因為這種兼備利用離子作為傳導媒介而提升導電性以及本身共振電子的電子導電特性彼此混合而共存的狀態，才使得導電高分子適合作為離子訊號與電子訊號轉換的媒介。而這種不使用內溶液而改以導電高分子的離子選擇電極，稱作固態式離子選擇電極。至今，仍有許多的研究者正在研究與開發固態式離子選擇電極，由於薄膜所牽涉到的電化學原理較為困難，加上其薄膜結構與內容較為複雜，固態式離子選擇電極的原理與技術還有著許多可以繼續研究的空間。

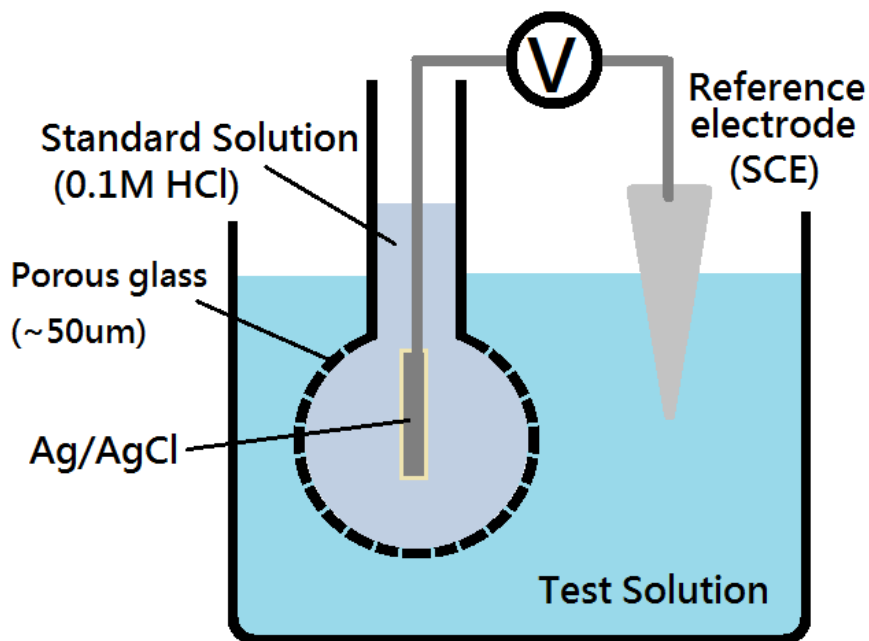


圖 2-3 傳統的氫離子選擇電極結構示意圖

2.5.2 離子選擇電極的感測原理

離子選擇電極的離子活動度與感測電位的響應關係可以用能斯特方程式 (Nernst Equation) 來描述。考慮到感測電位受待測液離子濃度的影響，並且將固定不變的項併入 $E^{0'}$ (formal potential)，可以得到如下公式：(Morf, W. E. (2012))

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln a_i = E^{0'} + \ln 10 \frac{RT}{zF} \log a_i \quad (\text{式 2.2})$$

其中， E 為感測電位， R 為理想氣體常數， T 為絕對溫度， z 為待測離子的帶電量， F 為法拉第常數， a_i 為待測離子活動度 (可以視為等效濃度)。

若將電位視為 y 座標，活動度對數值視為 x 座標，則可以獲得一線性函數形式的 (即 $y = mx + b$)。其中，斜率 m 是單位 x 座標變化時，隨之產生的 y 座標變化；因此， m 可以視為感測的靈敏度 (sensitivity)。離子選擇電極的理論感測靈敏度在攝氏 25 度之下約為 $59.1/z$ mV/dec (濃度每上升十倍 (decade)，電位就隨之升高或降低 $59.1/z$ mV。升高或降低取決於待測離子的帶電，也就是 z 的正負。 z 的絕對值，亦即帶電量，愈大則靈敏度愈小。)

每支離子選擇電極都有其偵測極限 (limit of detection, LOD)，包含偵測上限與偵測下限 (upper limit of detection / lower limit of detection)。(不過通常在文獻中看到 LOD，是指偵測下限。) 對於典型的離子選擇電極，隨著待測離子濃度靠近偵測極限，其靈敏度 (斜率) 會逐漸趨於平緩，最後到達一穩定值。其圖形如圖 2-2 所示。

若考量其他非目標離子對於感測電位的影響，可以使用 Nikolsky-Eisenman equation 來描述。(Nikolskii, B. P., 1937)

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + \sum_{j \neq i} K_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j} \right) \quad (\text{式 2.3})$$

其中 j 表示非待測的離子物種，也就是干擾離子。 a_j 表示非待測物種的活動度， z_i 和 z_j 分別是目標待測物種和非待測的物種的帶電量。 K^{pot} 代表選擇係數，其中 pot 表示電位 (potential) 的選擇係數。這是由於除了電位式感測，還有其他方法可以偵測離子活動度，所以特別標示。 $K_{i,j}$ 的表示方法是指「目標是 i 離子的狀況下， j 離子造成的干擾」。

這條方程式是從能斯特方程式修正了 a_i 的項，也就是修正了離子選擇薄膜感應到目標離子被干擾後的等效活動度。從式子中可以觀察到幾件事。首先，從 z_i/z_j 的項可以看到：待測離子電荷較高時，除了會造成靈敏度的下降，對於其他離子的活動度干擾也較為嚴重。第二，選擇係數意味著特定干擾離子的等效活動度與其原本活動度的比值。第三，這些干擾項在此方程式中被以可互相直接相加的方式考量。也就是說整體電位反映出的待測離子活動度，是以所有等效活動度乘以權數相加的形式展現出來。如果 K^{pot} 大於 1，則表示干擾離子活動度帶來的貢獻大於原本的目標離子活動度。因此， K^{pot} 愈小愈好。其中隱含的物理意義是，在薄膜中單位濃度的干擾離子對於總體量測到活度的貢獻相當於多少濃度的待測離子。

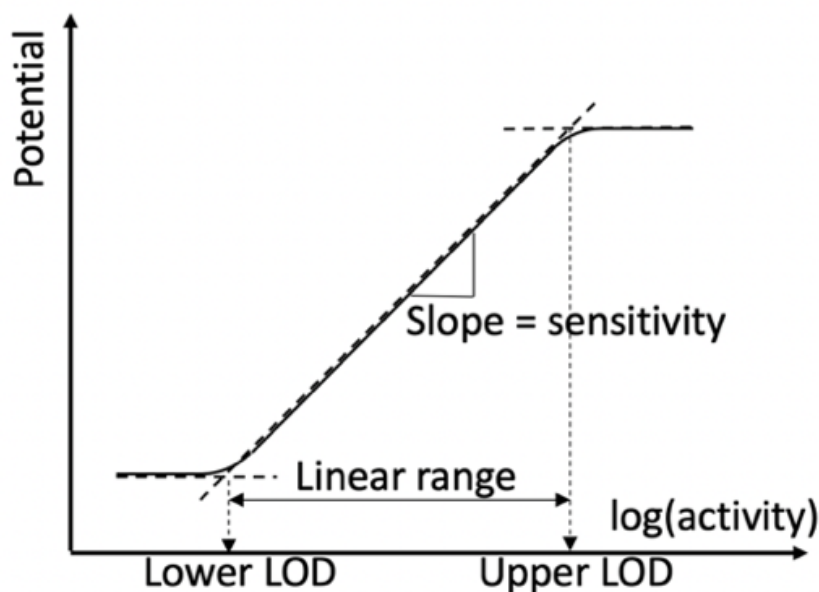


圖 2-4 離子選擇電極的感測名詞圖表上的對應示意圖



2.5.3 離子電子傳導層的機制

本章節討論導電高分子作為離子電子傳導層之機制。聚噻吩、聚苯胺等導電雖然適合作為離子電子訊號的轉換層，卻具有截然不同的性質，也可以看作是一種離子電子傳導層材料的取捨。

聚噻吩具有較高的氧化電位，相對而言比較不容易氧化，容易抵抗氧化劑質防止劣化，也具有電位較為穩定、受環境影響小等特點。然而，由於其氧化需要較高能量，摻雜也較難發生（導電高分子摻雜反應牽涉到導電高分子的氧化），因此，通常以低摻雜度的形式穩定存在。作為離子電子傳導層，其具備的導電度較低而且電化學電容值也較低。

而聚苯胺則具有相反的表現。聚苯胺容易受到環境的影響（如 pH 值、氧化劑等），也在較大範圍的電位窗都具有能產生電化學反應的活性，具有較大的電化學電容值。也因為這樣的活性，也常以高摻雜程度的形式存在，因此具有較高的導電度在。作為離子電子傳導層，其具有容易受到環境影響的缺點，電位較為不穩定。

像聚噻吩這類材料作為離子電子傳導層時，其訊號轉換主要是仰賴薄膜上非對稱的電雙層電容（離子電子傳導層的一側是待測離子的電荷，這些待測離子是藉由離子選擇薄膜傳導到其表面，電極側則是電子）。Jean-Pierre 等人以聚噻吩為材料確認了離子電子傳導的反應發生時，只會發生在其表層（1.4 nm）(Veder et al., 2013)，可以佐證電雙層電容的說法。因此，此類具有相對高氧化電位的離子電子傳導層，通常被歸類為「電雙層型離子電子傳導層」。(Hu et al., 2016) 其接觸面積（離子選擇薄膜與離子電子傳導層的接觸面積）大小將直接影響電容值，進而間接影響訊號穩定與否。

像聚苯胺這類材料作為離子電子傳導層時，其訊號轉換是仰賴被離子選擇薄膜運送到離子電子傳導層表面的待測離子和導電高分子與摻雜離子的複合物進行氧化反應，使得導電高分子氧化放出電子訊號；與此同時，摻雜離子作為架橋，同時和導電高分子的部分以及待測離子結合在一起。電子則循著離子電子傳

導層傳入基材。由於此機制牽涉導電高分子氧化還原的反應，因此其氧化還原之能力直接決定了其傳導與訊號轉換的能力，故此類離子電子傳導層被稱作「氧化還原電容型離子電子傳導層」(Hu et al., 2016)或是「擬電容型離子電子傳導層」(pseudo-capacitance ion-to-electron transducer)，表示其電容值並非傳統的雙層電容，而是可逆的電化學反應活性所提供材料的一種等效電容，稱作擬電容（中文也有人稱作赱電容）(pesudo-capacitance)。


2.5.4 離子選擇薄膜的構成

離子選擇薄膜通常由數種材料混合，包含惰性基質 (inert matrix) (如聚氯乙烯)、塑化劑 (plasticizer) (如鄰苯二甲酸二丁酯)、增稠劑 (thickener) (如聚乙烯醇縮丁醛)、親脂性離子 (lipophilic ion) (如 NaTFPB)、溶劑 (solvent) (如四氫呋喃)、離子載體 (ionophore)。由於種類繁多而且在混合時以液態呈現，因此在文獻中有時被稱作「cocktail」(雞尾酒)。

惰性基質是作為膜的本體使用，為了讓所有的材料在溶劑蒸發之後有所依附以及容納的空間，而加入惰性基質，包含 PVC 等。塑化劑以及增稠劑都是為了讓成膜更加順利以及讓 cocktail 更加黏稠、更加容易附著。離子載體是用以捕捉待測目標離子，並以此捕捉之反應形成化學平衡以及傳遞外側待測目標離子至電極或離子電子傳導層的表面。親脂性離子是為了阻擋其他相同帶電性，且也有與離子載體結合能力的離子 (通常具有相仿尺寸與電荷) 進入薄膜，用以加強選擇性。

要製作離子選擇薄膜，必須先使用一容器添加所需物質以及溶劑，並且均勻混合後，設法將 cocktail 附著於目標位置，並且等待溶劑蒸乾。最後需要將帶有此薄膜之電極浸泡於含有待測目標離子的溶液中，在量測前進行平衡。

2.6 離子選擇電極的感測性能、優化策略與評價方法



關於離子選擇電極性能的議題大致可分為以下三者(Hu et al., 2016)：電位再現性、電位穩定性與偵測極限。電位再現性 (potential reproducibility) 是指同樣製作方法所製作出來的不同電極的在同一濃度的溶液電位接近的程度。電位穩定性 (potential stability) 是指在量測時電位隨時間是否有變化之狀況，若變化愈大或愈多則愈不穩定。而偵測極限 (limit of detection, LOD) 是指離子選擇電極可以量測或分辨出的濃度極限值，包含偵測上限 (upper limit of detection, ULOD; UL) 與偵測下限 (lower limit of detection, LLOD; DL)。在大部分的應用中，偵測下限較為重要，因此許多文獻提到偵測極限、LOD 時，事實上是指偵測下限。

以下對於各個議題的介紹將會透過成因、解決方法以及量化方式等三個面向進行敘述。

2.6.1 電位再現性

關於電位再現性的探討，動機之一是來自於「免校正」(calibration free) 的構想：希望每次以同一製程製造出新的電極，其電位響應都跟之前一樣；或至少一個批次的電極，電位響應差異都不大。如此一來，就可以在省去校正步驟的狀況下，使得量測到的濃度誤差仍保持在一定範圍內。

事實上，不同批次或同一批次中不同電極的電位平移基本上可以歸因於以下兩者：第一，每個相邊界處 (phase boundary) 內含一些具有氧化還原活性的不純物 (impurity)，影響該處的相邊界電位改變量。第二，固態式離子選擇電極常使用導電高分子等物質作為傳導層。由於此類物質具有較為寬廣的氧化電位窗，而且氧化型態也較為多樣化，局部的狀態可能不穩定，這也會使得電位的再現性或穩定性成為一種製程上的挑戰。

解決方法可以根據兩種原因去解決。如果是因為第一種原因，可以透過改良製程的場所以及所使用物質的純度解決，同時必須加強傳導層與離子選擇薄膜之間的連接強度。如果要解決第二種原因，就必須調控導電高分子作為傳導層材料的特性。其方法包含：改用精準控制的高分子奈米粒子(Ambrosi, Chua, Bonanni, and Pumera, 2014)，或是調控導電高分子氧化態與還原態的比例。考量導電高分子本身的能斯特方程式，原則上在 1:1 的時候會達到最好的緩衝效果，而導電高分子的含量愈多愈好。用以量化導電高分子狀態比例對於電位緩衝影響的量，被稱作「氧化還原緩衝容量」(redox buffer capacity)。事實上，其原理幾乎就等同於酸鹼緩衝溶液的原理，只是緩衝溶液是調控弱酸與共軛鹼的含量以及比例，含量愈多愈好，比例愈接近 1:1 愈好。而導電高分子的原理也類似。

如果要量化電位的再現性，可以透過統計數個電極的 E^0 (formal potential) 數據的平均、標準差以及偏態係數 (skewness) 。



2.6.2 電位穩定性

關於電位穩定性的探討，其動機是來自於兩者：其一是在短時間的量測中，電位響應是否穩定，進而可以縮短離子選擇電極訊號的取樣時間，而能使得預測值較為準確。其二是在長時間的監測下，電位響應是否可以飄移 (drift) 得比較少，使得原本的校正曲線依然可用而不會因為電位基準的移動而產生訊號解讀上的誤差或是必須重新多次校正。

電位的不穩主要可以歸因於三者：跨薄膜 (transmembrane) 的物質傳遞、介面的極化 (polarization) 以及環境影響。(Hu et al., 2016) 由於篇幅較長，以下分別敘述三者。

2.6.2.1 跨薄膜的物質傳遞

跨薄膜的物質傳遞包含水分子、離子以及其他不純物這三者。其中影響最劇烈的部分是跨薄膜 (transmembrane) 的水分子傳遞。跨薄膜水分子傳遞造成水層 (water layer 或 aqueous layer) 在離子電子傳導層與離子選擇薄膜之間形成。這部分的描述首先可見於 Pretsch 團隊的文獻描述：「滲透壓的梯度造成了水穿過了離子選擇電極的薄膜。」(Fibbioli, Morf, Badertscher, de Rooij, and Pretsch, 2000) 雖然其並未直接提到水層 (water layer)，但卻描述了水層的特性。例如水層雖然非常薄 (大約 10 nm)，其本身卻可以容納干擾離子、不純物質，以及產生更多的介面 (離子電子傳導層與水層之間、水層與離子選擇薄膜之間)，而每一個介面都有機會造成更多的電位改變可能，而這不利於電位的穩定性。

對應跨薄膜物質傳遞的三個影響的解決方法敘述如下。首先對於水層效應的解決方法，可以選擇滲水較少或可容水較少的離子選擇薄膜基材。然而，雖然塑化之後的聚氯乙烯 (PVC) 以及矽膠 (silicon rubber) 對於水分子會具有較高的擴散係數，而聚丙烯酸 (PAA) 對於水分子擴散低至 0.1 倍，但是若以長期量測

而言，聚丙烯酸總吸水量會高過聚氯乙烯以及矽膠的總吸水量。(Sundfors, Lindfors, Hofler, Bereczki, and Gyurcsányi, 2009) 根據浸泡在待測溶液中的時間長短，也要考慮選用對應適合的基材。如果需要長期浸泡，或許是聚氯乙烯、矽膠等是更好的選擇；而短期量測而言，則是以聚丙烯酸較佔優勢。

減少水層效應的另一種方法，則是減少水分子侵入離子電子傳導層以及離子選擇薄膜之間間隙的可能性，這可以透過增加離子電子傳導層的疏水性或是加固離子電子傳導層以及離子選擇薄膜之間的鍵結強度來解決。舉例而言，使用導電高分子 POT 以及矽膠作為基材的離子選擇薄膜就具有很好的密合程度，可以鎮壓水層的產生。另外，導電高分子 POT 本身就具有很高的變化性，可以透過各種手段來調控其親疏水性(Veder et al., 2008)，本研究所使用的 PEDOT 也是將 POT 加以修飾乙烯二氧基的一種衍生高分子。

關於水層效應對於離子選擇電極性能影響的量化，可以透過替換浸泡含有干擾離子之待測溶液的方式來評估。這是由 Prestch 團隊提出的方法，原文提出評估鉀離子選擇電極的方式是浸泡在 0.1M KCl 半小時、然後是在 0.1M NaCl 四個小時，最後再回到 0.1M KCl，直到量測滿 24 小時。此種方法可以觀測到干擾離子（如上例中的鈉離子）侵入水層造成電位變化的影響。

除此之外，若要真實地量測水層本身，可以透過 Coulometric Karl Fischer titration 的方法來量測含濕量。(He and Lindfors, 2012)也可以透過本身就可以透出訊號觀測到水層的方式來觀測，在文獻中稱作 hologram membrane。(Appiah-Kusi, Kew, and Hall, 2009) 其缺點是無法直接看到水層的帶來影響。

2.6.2.2 介面的極化

在量測時的微小電流造成的介面極化也會造成電位飄移，最早是由 Bobacka 團隊提出(Bobacka, 1999)並且量測。Bobacka 團隊認為大小 1 nA 左右的電流就已經會造成電極的極化並且影響電位。並根據此估計，提出「二階段計時電位法」(2-stage chronopotentiometry) 的測試方法。其量測方法就是在前 60 秒施加 1 nA 並在第 60 秒末的瞬間轉換為 -1 nA 後再量測 60 秒，一共 120 秒。

其目的有二，包含量化短時間劇烈變化對電位的影響以及長時間下介面極化造成的電位長期變動。

在電流轉換時的「電位躍遷」(potential jump, E_j)。根據 Bobacka 等人的敘述，此數值的意義是離子選擇電極在劇烈的環境變化下，抵抗環境變化、抑制極化電流的能力。Bobacka 等人為了將離子選擇電極對劇烈變化的抵抗能力量化，將此數值除以施加的電流 i (1 nA) 之後可以得到「總電阻」(total resistance, R_{total})，如下式所示。

$$R_{total} = \frac{E_j}{i} \quad (\text{式 2.4})$$

除此之外，總電阻代表的是整個離子選擇電極的等效電阻。若將整個固態式離子選擇電極看作離子電子傳導層-離子選擇薄膜的串聯，總電阻基本上是由離子選擇薄膜以及介面的接觸電阻主宰。這是由於離子電子傳導層近乎為導體，其電阻較小，而非導體基材為主體的構成的離子選擇薄膜電阻最大。事實上，總阻抗只需要夠大就好，因為實際在離子選擇電極的一般應用中，並不太容易出現劇烈的環境變化。

在電流施加下介面極化產生的電位飄移 (potential drift, E_d)，可以將前六十秒或是後六十秒施加電流之後的電位總飄移量除以時間 (六十秒) 而獲得電位

飄移率。此飄移量代表長期在介面受極化的狀況下造成的電位移動。根據 Bobacka 團隊的描述，對於電位飄移的抵抗能力可能源自於電極材料在低頻下電容的緩衝能力。可以使用電容的關係式來描述如下：

$$\frac{Ed}{\Delta t} = \frac{i}{C_L} \quad (\text{式 2.5})$$

其中 C_L 表示低頻率電容 (L 是指 low frequency)，如果電容愈高，則電位飄移率愈小。透過此式算出的低頻率電容主要受到離子電子傳導層電容的主宰。這是由於在電容的串聯中，等效電容由電容低者主宰。因此，透過提升離子電子傳導層的電容 (無論是電雙層電容或是氧化還原電容) 來提高整體電容，是改善電位飄移的方法之一。

Bobacka 團隊也透過實際的量測證明了，有離子電子傳導層的電位飄移，確實遠低於沒有離子電子傳導層的覆絲電極 (coated-wire electrode)。並且增加離子電子傳導層的電鍍量確實有助於電位飄移的下降。另外，離子電子傳導層的電鍍量增加還能提升感測的靈敏度。

2.6.2.3 環境影響

關於環境影響的議題，事實上是由於導電高分子常常作為離子電子傳導層的主要材料，其在科學上常被應用的優點在於在廣泛的電位窗都可以產生氧化還原的反應，而且對許多能量型態都有所響應。這卻也成為了缺點。(Hu et al., 2016)

首先是對於光的靈敏性，在 PEDOT、Ppy、POT 上等材料都有，唯獨 PANI 不會對光有響應，但 PANI 卻又具有對 pH 有響應的缺點。另外，在量測的時候，氧氣、二氧化碳等等會快速地擴散（由於是小分子），造成影響。而 Ppy 對於氧氣的響應又比 PEDOT 更大，因此 PEDOT 比起 Ppy 更適合作為離子電子傳導層。(Vázquez et al., 2002; Zou, Cheong, Taitt, and Bühlmann, 2013)除此之外，二氧化碳則容易溶於水中造成 pH 值改變，疊加在水層效應之上造成更多影響。二氧化碳本身也容易與碳基材料反應造成碳基材料電位的改變。

其解決方法主要是使用避光的系統，並且增加離子電子傳導層氧化還原的緩衝容量（可以透過調控導電高分子氧化態與還原態的比例為 1:1 產生類似酸鹼緩衝溶液的效果。），進而減少環境對於導電高分子的影響。另外，也可以透過減少水層產生而減少與環境之間的交互影響。(Hu et al., 2016)

2.6.3 偵測極限

偵測極限可以說是最重要的離子選擇電極性質之一，代表著能分辨目標離子活度的範圍。其中偵測下限會受到跨薄膜的離子流 (transmembrane ion flux) 影響。如果待測離子或其他離子的流動愈多，則會造成偵測下限的提升，不利於低濃度偵測。這主要與與離子載體已經結合的待測離子的流出有關。

基於以上原因，相關的解決方法包含最傳統的方法：或是施加電流來調整離子流量(Lindner, Gyurcsányi, and Buck, 1999)，或是使用可以與待測離子結合的物質 (例如 EDTA、Tiron 等)(Michalska, Konopka, and Maj-Zurawska, 2003)，來鞏固與離子選擇薄膜中的待測離子。並且避免水層與待測水體之濃度差產生的額外離子流，同樣必須降低水層效應的影響。解決方法就如 2.2.3.2 中關於水層效應的部分所述，可以使用低水分子擴散係數的離子選擇薄膜基材、疏水的離子電子傳導層以及增加離子電子傳導層與離子選擇薄膜之間的鍵結。(Veder et al., 2008)

另外還有最簡易的方式：在使用電極前事先的調控中，首先要浸泡在高濃度 (1 μM ~ 1mM) 的待測離子溶液中，讓離子與離子載體充分結合併平衡，接著浸泡在低濃度 (1 nM ~ 1 μM) 的溶液中平衡，讓不穩定的待測離子或是結合不佳的離子緩慢釋出，減少在量測時才產生離子流的可能性。(Sutter et al., 2004)

2.7 普魯士藍的氧化還原特性

由於本研究中的偵測目標離子是鉀離子，故選用了普魯士藍作為觀測的材料目標。在本研究中，普魯士藍被當作一個模型 (model)，是因為其具有方便控制鉀離子吞吐的特性，適合作為本研究初步測試電及性能的標的物。

普魯士藍是金屬有機框架的一種。所謂的金屬有機框架是以有機配位基連接金屬離子，利用孤電子對與金屬離子的空軌域結合，並以此形成長程有序的結構。以普魯士藍而言，其金屬離子是 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ；有機配位基則是 CN^- 。其框架的單位晶胞如圖下圖所示，每個氰離子的碳原子連接著二價鐵離子，而每個氰離子的氮原子連接著三價鐵離子。每個鐵離子（二價或三價）都連接著六個配位的氰離子。每個晶胞包含一個孔洞，其大小大約是 3.2\AA 。(Keggin and Miles, 1936) 此大小與形狀正好可以容納鉀離子。

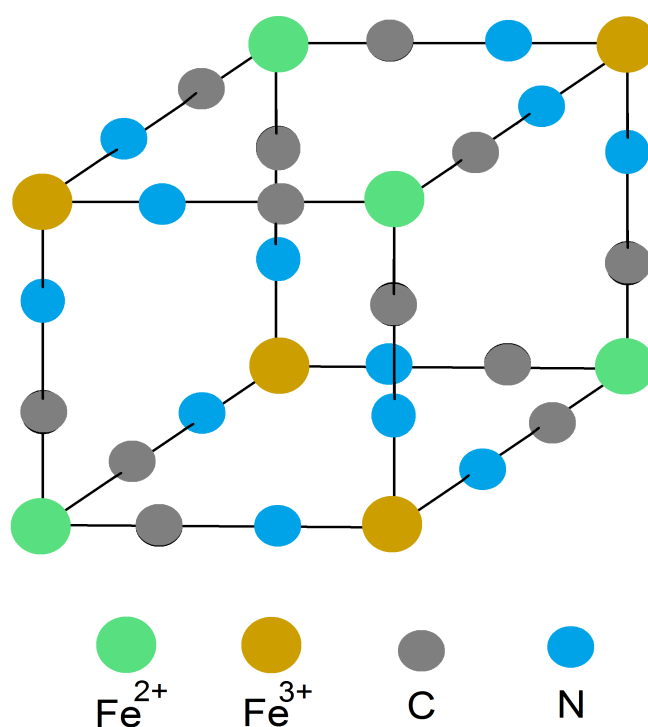
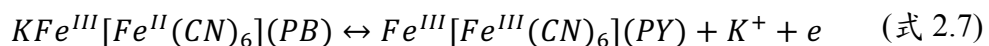
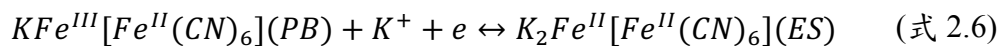


圖 2-5 普魯士藍之單位晶胞示意圖

普魯士藍具有三個氧化還原態，並具有不同的顏色。之所以被通稱為普魯士藍只是因為在空氣中，普魯士藍通常呈現藍色的狀態。其氧化還原反應伴隨著鉀離子的進出。當氧化時，普魯士藍會吐出電子與鉀離子；當還原時，普魯士藍會吸收電子與鉀離子。

Neff 透過電化學方法電鍍的普魯士藍有著三種狀態，依照氧化至還原依序照著顏色被稱為「普魯士黃」(Prussian Yellow, PY)、「普魯士藍」(Prussian Blue, PB) 以及「普魯士白」(Prussian White, PW 或 Everitt's salt, ES)。然而，事實上普魯士白是透明的。另外，由於普魯士藍氧化到普魯士黃狀態時，通常氧化未完全，從外表上看起來會與普魯士藍顏色混合，故常常呈現綠色，被稱為「柏林綠」(Berlin Green, BG))

Neff 透過電化學方法電鍍的普魯士藍，其氧化還原之反應式如下(Rajan and Neff, 1982)：



從上述反應式可以看到，在可溶性的普魯士藍反應中，普魯士白的鉀離子含量最多、普魯士藍次之，而普魯士黃沒有鉀離子。通常在操作普魯士藍這種材料時，不會讓普魯士藍氧化到普魯士黃 (或者說柏林綠) 的階段，因為這個氧化反應的可逆性比較差。

普魯士藍具有在深色與透明之間轉換的特性，十分適合飛機上的變色窗等應用。現在有許多的變色窗是利用普魯士藍化學調控來實作的。此一變色性質被稱作「電致色變」(electrochromic)，是一個嵌入式化合物一個具代表性的研究領域。

第三章 材料與實驗方法



3.1 設備與材料

3.1.1 實驗設備

本研究使用的掃描式電化學顯微鏡在空間移動控制上的解析度為 $1\ \mu\text{m}$ 。其所搭配的恆電流電位儀可精準量測最小 $0.1\ \text{nA}$ 的電流。用以定位微電極高度的光學顯微鏡品牌為 OLYMPUS，其目鏡放大倍率為十倍，物鏡放大倍率為 0.67 倍至 4.5 倍，因此總放大倍率為 6.7 倍至 45 倍。觀察微電極電鍍狀況的光學顯微鏡品牌為 Zeiss，其總放大倍率自 8 倍至 32 倍。


實驗設備廠牌與型號列表如下所示。

表 3-1 實驗設備之廠牌與型號

儀器與設備	廠牌	型號
掃描式電子顯微鏡	Hitachi	S-4800
恆電位電流儀	Autolab	PGSTS12
試管振盪器	Scientific Industries	Vortex Genie2
加熱攪拌器	Thermo Scientific	SP131325
(觀察用) 光學顯微鏡	Zeiss	Stemi DV4
(定位用) 光學顯微鏡	OLYMPUS	SZ2-STU1
掃描式電化學顯微鏡 – 雙電位電流儀及精密定位平台	CH Instrument	CHI 7600

3.1.2 實驗材料

表 3-2 實驗藥品



藥品名稱	廠牌	CAT No.
3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT	Aldrich	483028
lithium perchlorate, LiClO ₄	ARCOS	14975000
potassium chloride, KCl	Sigma-Aldrich	31328
valinomycin	Sigma-Aldrich	2001958
4,5-bis-[N'-(butyl)thioureido]-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthene	Sigma-Aldrich	187404-67-7
Tridodecylmethylammonium chloride, TDMACl	Sigma-Aldrich	7173-54-8
1-(2-Nitrophenoxy)octane, NPOE	Sigma-Aldrich	37682-29-4
poly(vinyl chloride), PVC	Fluka	81392
polyvinyl butyral, PVB	ACROS	63148652
sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] borate, NaTFPB	Aldrich	79060-88-1
Tetrahydrofuran, THF	Fisher Scientific	UN2056



3.2 實驗儀器架設

本研究之實驗儀器架設大致上可分為五個部分：恆電位儀之設定與調整、壓電與步進馬達之電極位置控制、電極夾具之設計、電極高度定位、電化學反應槽架設。

由於恆電位電流儀之設定與調整，以及壓電與步進馬達之電極位置控制，使用 Autolab 以及 CHI instrument 之儀器以及軟體操作，故不贅述。在此分節說明後三者：電極夾具之設計、電極高度定位、電化學反應槽架設。

3.2.1 電極夾具之設計

為了固定微電極，本研究自行設計了以金屬彈簧彈力作為摩擦正向力來源的電極夾具。電極之構造包含五者：夾具之基座、夾具之施壓片、彈簧、軌道末端蓋、以及手把。此夾具一律使用規格為 M2.5 的 (外徑 2.5) 平頭尖牙螺絲進行鎖緊固定。

夾具之基座基本上為一底面為邊長 20 mm 正方形的長方體，高度約為 25.5 mm。包含一滑軌之容納空間及四個六角形螺絲孔。螺絲孔其中兩個是為了 CHI instrument 精密定位平台的載具以螺絲鎖緊固定；另外兩個是為了與軌道末端蓋以螺絲鎖緊固定。而滑軌之長度為 13 mm，利用三角形的突出 (其突出最高約 1 mm) 將施壓片固定住 (見圖 3-1)。

夾具之施壓片由施壓片本體以及其後方的兩個栓構成。施壓片本體具有圓形凹槽，可以容納並緊壓各種圓柱形微電極的形狀，其側邊具有可以與基座滑軌密合的向內凹三角形輪廓。其兩個栓是用以固定彈簧之位置，並且可以輔助固定施壓片的直線移動。彈簧的前端抵住施壓片，後方抵住利用螺絲固定在基座上的滑軌末端蓋，形成壓縮形變的彈力。兩個栓的上方均具有螺絲孔，其目的是與手把利用螺絲結合。設計兩個栓的主要目的是考量到單個栓在移動時可能由於後方拉力造成的力矩施壓於軌道，長期下來造成磨損或使得電極之固定不穩定，甚至嚴重歪掉。

夾具之滑軌末端蓋是由一個底面邊長為 20 mm 的正方體形成，其上具有施壓片後兩個兩個栓的容納空間以及兩個螺絲孔。螺絲孔的功用是與夾具之基座使用螺絲結合。其目的是限制滑軌之移動空間並且提供彈力的來源。

手把是一個長方體，其上具有兩個螺絲孔，是為了方便使用者拉出施壓片、放入電極而設計。螺絲孔是為了以螺絲施壓片上兩栓結合，使用者便可以用手把單手（兩指施力）拉出施壓片，並且另一隻手放下電極到容納電極之固定處後，緩慢使施壓片壓緊電極進行固定。

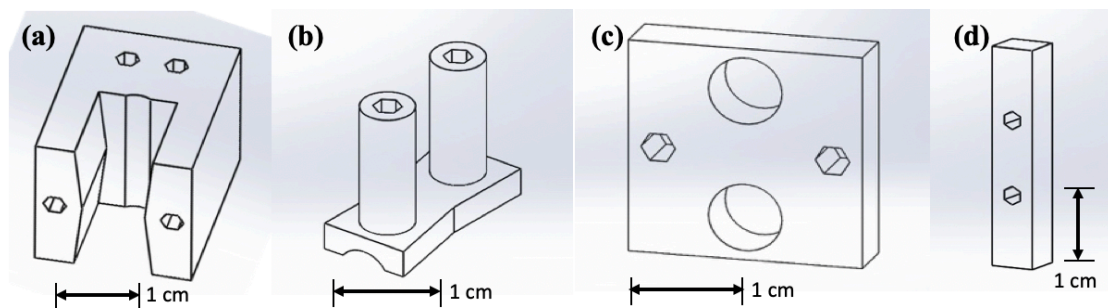


圖 3-1 電極夾具之 (a)基座 (b)施壓片 (c)末端蓋 (d)手把 的 3D 設計圖

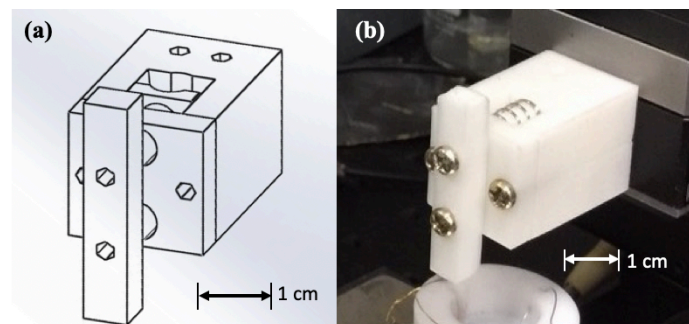


圖 3-2 (a) 電極夾具整體組裝後的 3D 設計圖 (b) 實際的電極夾具照片 (上方之白色夾具材料為聚乳酸，其中最前方被兩個螺絲所起的長方體是作為手把使用。下方之白色反應槽材料為 Teflon。)

3.2.2 電極高度定位

本研究此處所指之「電極高度」，是指電極探針實體之尖端相對於基材表面之鉛直方向距離。本研究是利用光學顯微鏡拍攝電極與基材表面之側視圖並進行光學放大 6.7 倍至 45 倍（目鏡放大 10 倍、物鏡放大 0.67 倍至 4.5 倍），並且利用 CCD 相機擷取影像至電腦中。為了輔助攝影，在鏡頭上架設了環形光源，可以在拍攝時提供足夠的亮光，使得基材表面與電極的影像與邊界更為清晰。

由於本研究所使用的反應槽為鐵氟龍所製作，其顏色為不透明白色，故無法從側面直接看到反應槽與基材的距離，因此必須事先將基材墊到實際執行實驗的高度後，利用壓電馬達控制以夾具固定的探針高度接近基材表面到大約 $30\ \mu\text{m}$ 的位置後，記錄其絕對座標，作為實驗時基材與探針高度位置的參考。

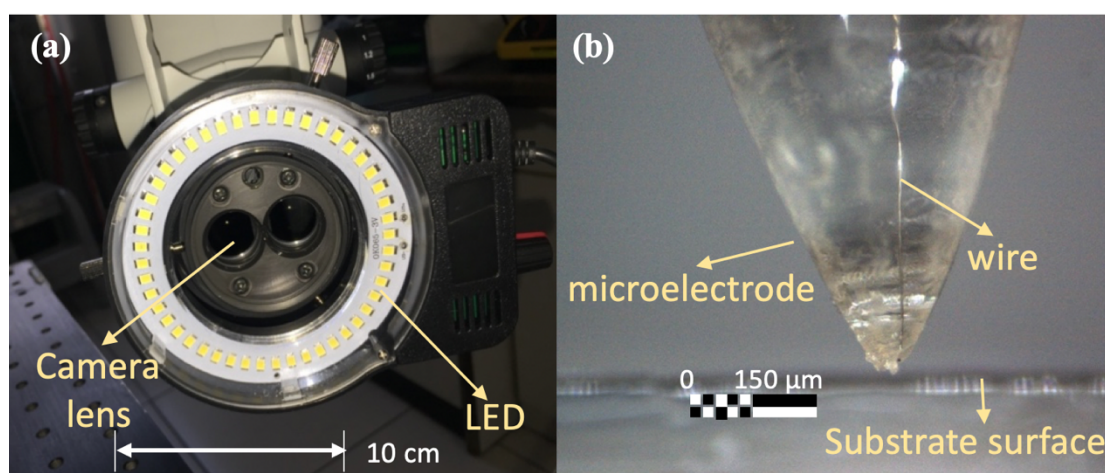


圖 3-3 (a) 環形光源的安裝照片 (b) 實際上探針與基材的拍攝影像

3.2.3 電化學反應槽架設

本研究所使用之電化學反應槽主要使用 CHI instrument 的系統進行。其裝載電化學反應槽之基座為一鐵片。本研究在其上黏上雙面膠後，將一聚四氟乙烯(鐵氟龍) (Teflon) 所製之容器周壁(其下方鑲有密封環)與聚丙烯(PP)所製的容器底版互相以兩個螺絲鎖緊。容器不使用一體成型的結構是為了可以在其中夾住實驗所欲使用的電極基材，而基材是為了作為第二工作電極使用。

鐵氟龍所製的容器周壁上鑽有四孔，孔由外側高處向內側低處鑽通。是為了穿過細金屬絲作為參考電極與相對電極。兩孔可以穿過一個金屬絲繩圈。本研究使用銀絲作為參考電極使用，金絲作為相對電極使用。由於金屬絲之表面鏽蝕或污染到一定程度則必須更換，否則容易影響電位控制之精確程度，因此採用此種方便維修而簡單的方式進行。

第一工作電極則是微電極，從上方置入電極反應槽溶液中，並且由壓電馬達或是步進馬達控制其三軸位置，精密度可達一微米。微電極之製備方法有二。其一為直接向廠商購買磨成尖頭的微電極探針 (tip)，其二是將平頭之微電極利用金相研磨機(可固定不同號數之砂紙快速旋轉之研磨裝置)。並在研磨時持續旋轉電極，使得電極在不同角度均勻被研磨。形成一以微電極之表面微中心之錐體形狀。本研究先使用 80 號砂紙進行粗磨，接著利用 400 號砂紙進行第二次粗磨，接著使用 1000 號砂紙進行第三次粗磨，過程中慢慢達成尖端探針的形狀，最後使用 2000 號砂紙進行精細研磨，確保電極周圍表面玻璃透亮，並且避免破壞微電極本體。同時利用光學顯微鏡確認是否盡可能達到目標的尖端大小(尖端之直徑約為微電極截面積之五倍)。之後利用電化學方法檢測電極，可以在含有 ferrocene 作為氧化還原物質以及 LiClO_4 作為導電物質之溶液中進行循環伏安法以及量測 approach curve。



3.3 離子選擇微電極製備

本研究所使用的微電極是直徑 $10\mu\text{m}$ 的白金微電極，周圍有玻璃與塑膠的複合物。自廠商購買之後使用銑床對周圍的玻璃支撐材進行研磨電極末端為尖端探針的形狀。

在離子選擇微電極的製備之前，必須先進行白金微電極的清理以及確認電極的狀態。清理的步驟如下所述：

1. 首先，使用電極研磨布，配合去離子水以及 $0.3\mu\text{m}$ 氧化鋁粉末，以八字形路徑研磨電極表面。這是為了去除上一次實驗殘留的表面物質以及使得表面變得光滑，減少電子傳遞阻礙。
2. 在 0.01M 或更濃的硫酸中進行循環伏安法的掃描。使用白金網片作為輔助電極以及 Ag/AgCl 作為參考電極。掃描範圍從 -0.2 至 $1.1\text{V vs. Ag}/\text{AgCl}$ ，掃描速率是 50mV/s ，可掃描數圈直至最後圖形圓滑。這一步的目的是以硫酸的侵蝕力進行表面的清理。使用硫酸是因為硫酸不會與白金電極起反應，鹽酸則可能起反應。
3. 最後是確認的部分，在 0.1M 的二茂鐵以及 0.2M LiClO_4 的乙腈 (acetonitrile, ACN) 溶液中進行循環伏安法的掃描。使用白金網片作為輔助電極以及銀絲作為參考電極。掃描範圍從 0 V 至 $0.6\text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$ ，掃描速率是 50mV/s 。這一步的目的是確認可以掃描出「S curve」以及其斜率最大的位置正確。

本研究所製造的離子選擇微電極是模仿一般大小的固態式離子選擇電極結構，包含「電極-離子電子傳導層-離子選擇薄膜」的三層式結構。本研究中修飾電極的方式是電鍍 PEDOT 作為離子電子傳導層，並且浸鍍具有顯氮黴素的鉀離子選擇薄膜。詳細的修飾方法敘述於接下來的小節。

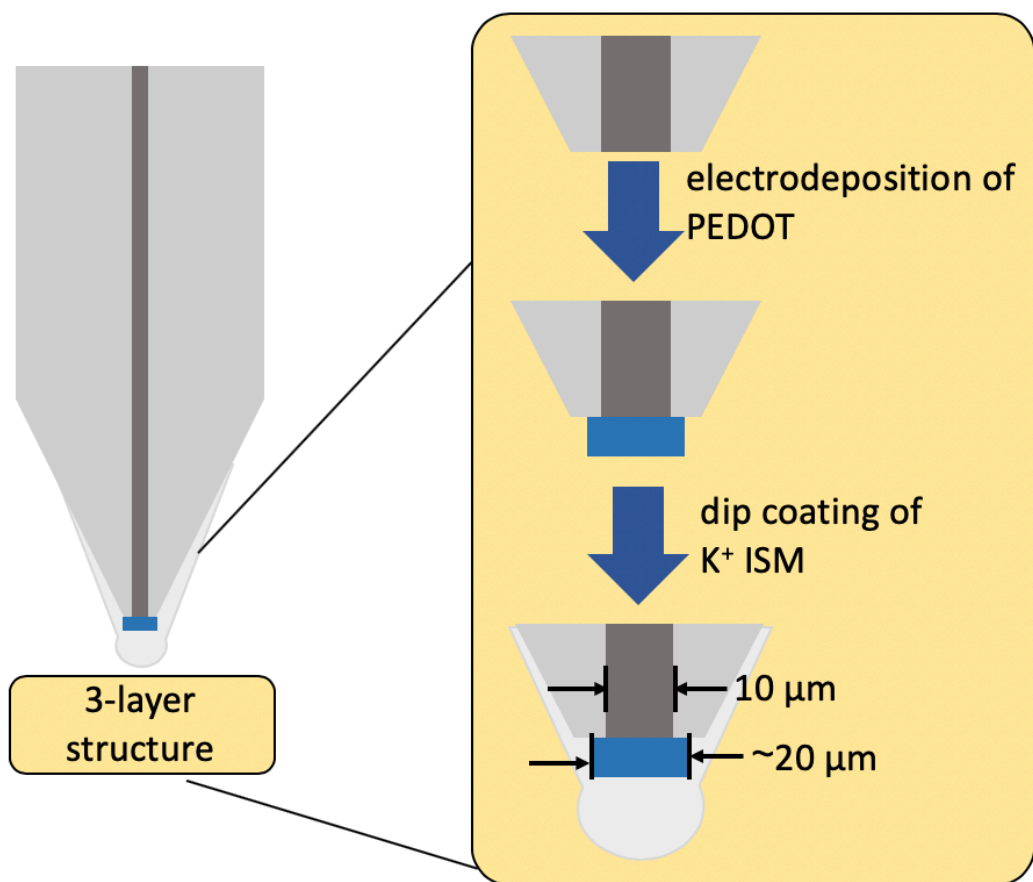


圖 3-4 本研究之離子選擇微電極示意圖，包含白金電極/PEDOT/鉀離子選擇薄膜的三層式結構

3.3.1 在白金微電極上進行 PEDOT 之電鍍

電鍍 PEDOT 的方式是使用電化學合成，在含有 EDOT 以及含有摻雜物鹽類的有機溶劑內進行循環伏安法電鍍。本研究所採用的摻雜離子是 ClO_4^- ，因此鹽類是使用 LiClO_4 ，並使用 ACN 作為溶劑。

本研究使用銀絲作為參考電極以及白金網片作為輔助電極，利用循環伏安法在 -0.95 V 至 $1.45 \text{ V vs. Ag QRE}$ 的電位窗內進行掃描，掃描速率為 100 mV/s 。在第四章提到如何透過實驗獲得這些電鍍參數。



3.3.2 PEDOT 傳導層的預處理以及鉀離子選擇薄膜的浸鍍與調整

在浸鍍離子選擇薄膜之前，首先為了確保 PEDOT 性質穩定，會先在 0.1 M LiClO₄ 的 ACN 溶液中進行循環伏安法掃描十圈，電位窗是 -0.95 至 0.95 V vs. Ag，掃描速率是 50 mV/s，可使不穩定或脆弱的 PEDOT 結構先剝落掉。

之後，為了確保 PEDOT 的摻雜狀態一致，也就是有相同比例的 PEDOT 氧化變成 PEDOT:ClO₄，必須先進行定電位的預處理，待達到平衡之後使用氮氣吹乾再進行浸鍍。本研究是 -0.2 V vs. Ag QRE 的電位進行預處理，接近於 PEDOT 本身的 half wave potential。這是使其 PEDOT:ClO₄ 與未摻雜的比例各半，使其具有最好的緩衝效果。

本研究中的鉀離子選擇薄膜是使用顯氮黴素 (valinomycin) 作為鉀離子載體、sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (NaTFPB) 作為離子交換物質、聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 作為基質 (也就是成膜的主要成分)、聚乙烯醇縮丁醛 (polyvinyl butyral, PVB) 作為增稠劑，以及四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 作為溶劑。PVC 以及 PVB 是最後成膜所用，本身容易聚結，是在其他所有成分在溶劑內均勻混合之後再分次添加並進行搖盪，盡可能避免結塊。最後再以超音波振盪器振盪一小時。為了避免振盪發熱造成未知的反應或使內容物變質，振盪時須放冰塊以避免溫度升高過多。

本研究使用的浸鍍方式是將離子選擇薄膜的 cocktail 配置在 1.5mL 的離心管中，以浸泡三秒後快速拿出的方式反覆進行三次，使其溶液附著於電極尖端表面成膜。快速拿出是為了使溶液附著更多。

接著，讓電極在空氣中晾乾四小時左右。在此之後，首先會在 1 mM KCl 的水溶液進行鉀離子的汲取與平衡。四小時後取出，並以去離子水充分沖洗後，放入 1 μM 的溶液中進行離子進出，在較低濃度的 KCl 中進行是為了釋放過多的鉀離子並且在量測前事先進行平衡。



3.4 電極修飾的確認

3.4.1 PEDOT

在電鍍 PEDOT 的前後，分別在使用 0.1 M LiClO₄ 的 ACN 溶液中各掃一次循環伏安法。電位窗是 -0.95 至 0.95 V vs. Ag QRE，掃描速率 50 mV/s。目的是檢視電鍍後的 PEDOT 循環伏安法特徵峰值，可藉此和文獻比較確認，並且與掃描之前的空白組別進行對照。

使用 ACN 作為溶劑原因是，在水相溶液中負電位將會產生氫氣生成反應 (hydrogen evolution) 的電流訊號，影響 PEDOT 氧化還原電流的辨識。此外，氣體生成也可能會影響電鍍反應或 PEDOT 薄膜結構。

另外，電鍍之後將會進行光學顯微鏡的觀察，確認 PEDOT 的電鍍尺寸。

3.4.2 ISM

浸鍍鉀離子選擇薄膜之後將會進行光學顯微鏡的觀察，確認鉀離子選擇薄膜確實修飾在表面。經過薄膜修飾的表面，由於是液滴附著在電極後乾燥，看起來應當比起使用機械研磨的微電極探針更為圓滑一些。

3.5 鉀離子選擇微電極性能測試

作為一個離子選擇微電極，首先最重要的測試是對鉀離子濃度有響應。在此基礎之上，後續才測試選擇性、電位飄移、電位躍遷以及電位穩定性等。



3.5.1 校正曲線

測試用的溶液是 10^{-1} 至 10^{-6} M 的 KCl 水溶液，以十倍稀釋的方式配置。測試時使用二極式開環電位法 (open circuit potentiometry, OCP)，參考電極是 Ag/AgCl。每次量測從低濃度到高濃度，每個濃度各 60 秒平衡。一輪量測完後以去離子水充分沖洗，重複三輪。以三組數據之平均作為數據點之縱座標，以三組數據之標準差作為數據點的 error bar 高度，橫座標則是濃度取以 10 為底的對數。

3.5.2 電位穩定性

確認鉀離子選擇微電極確實對濃度有響應後，利用二極式開環電位法量測溶液在 0.1M KCl 水溶液中的電位。在本研究中，由於鉀離子選擇微電極之離子進出區域極小，平衡時間應該相當快，但是由於尺度小，容易產生量測訊號的振盪，故假設平均電位為基準，隨時間而變化的電位比起平均電位有高有低，這些就是電位的振盪及誤差；誤差的平均即為電位的雜訊 (noise)。本研究使用方均根做平均。若根據此定義，電位訊號之雜訊即可量化為 60 秒內隨時間電位訊號標準差。

3.5.3 電位飄移與電位躍遷

確認鉀離子選擇微電極確實對濃度有響應後，本研究仿照第二章所提到到 Bobacka 的方式進行電位飄移與電位躍遷的量測。(Bobacka, 1999)利用二階計時電位法量測溶液在 0.1 M KCl 水溶液中的電位變化。首先施加+1 nA 的電流 60 秒後，切換到-1 nA 的電流 60 秒。在切換電流的時間點上，會產生一個電位躍遷，可量化離子選擇微電極隨微小電流進出轉換的電位變化；另外，後 60 秒內隨著電流而產生的電位飄移量 (最後的電位減去第 60.1 秒的電位) 除以時間 (60 秒) 可以量化離子選擇微電極隨持續施加之微小電流的電位變化。

若要將這些指標進一步量化離子選擇微電極的參數，透過電位飄移可以估算低頻率電容值 C_L ；透過電位躍遷則可以估算總電阻值 R_{total} (Bobacka, 1999)。其原理與說明可以參考 2.6.2.2 的說明。電容算法如式 2.5 所寫，等於電流除以電位飄移時變率。總電阻的算法如式 2.4 所寫，等於電位躍遷除以極化電流量。

3.5.4 選擇性

本研究利用分離溶液法 (separated solution method) 進行離子選擇電極選擇性的量化。此方法是針對電位式離子選擇電極，進行電極對於與目標離子帶電量相同的干擾離子的選擇性量化。

此方法基於能斯特方程式 (式 2.1) 而預估對於同帶電量之離子，一離子選擇電極應該具有相同的靈敏度。因此，其檢量線圖 (電位訊號對濃度之對數作圖) 會呈現兩條平行線。由於離子選擇電極之選擇性 (或者說專一性) 的關係，目標離子的檢量線比起非目標離子將會更高。(也就是說在同一濃度之下，目標離子造成離子選擇電極的電位訊號比較高。)

因此，若考慮兩種相同價數離子的電位式感測，假設混合兩種離子的溶液有效濃度可以線性疊加，則考慮兩種離子在兩杯分開的溶液中，在同一濃度之下的電位訊號差值，便可以進行選擇性之量化，並且配合 Nikolsky-Eisenman equation (式 2.3) 進行計算，得到：(Y. Umezawa, K. Umezawa and H. Sato, 1995)

$$\log K_{i,j}^{pot} = \frac{E_i - E_j}{\ln 10 \frac{RT}{Z_A F}} \quad (\text{式 3.1})$$

其中，A 表示待測離子、B 表示其中一種干擾離子。E_i、E_j 分別表示在同一離子濃度下，待測離子與目標離子的響應電位。通常是利用其檢量線之截距項 (y = ax+b 中的 b) 進行差值的計算。K 表示 Nikolsky-Eisenman equation 中的選擇係數，上標的 pot 是強調電位式感測器，下標的 i,j 是指 i 相對於 j 的選擇性。

3.5.5 響應時間之量測與估計

本研究利用開環電位法量測並估計響應時間。首先將離子選擇微電極置於 25 mL 的 10^{-3} M 的 KCl 水溶液中進行量測，並放入磁攪拌子持續進行攪拌。接著在量測至第 20 秒時，將 112.5 μ L 的 2 M KCl 水溶液滴入量測溶液中，搭配快速攪拌使得溶液濃度快速提升至 10^{-2} M，並觀察鉀離子選擇電極的瞬間感測電位變化。以達到 10^{-2} M 溶液之平均電位的時間與第 20 秒的時間差為響應時間。

3.6 應用固態接觸式離子選擇微電極於掃描式電化學顯微術之實驗

本研究使用普魯士藍作為離子進出材料量測的代表。此部分的實驗可以分為兩者，包含監測在多階段計時電位法以及循環伏安法之下的普魯士藍表面鉀離子通量的實驗。

3.6.1 普魯士藍表面鉀離子通量之初步監測實驗

在第一個實驗中，本研究必須先將普魯士藍薄膜電鍍於 ITO 玻璃的表面，接著將此薄膜之表面置於掃描式電化學顯微術的基材上，並灌入約 1.5 mL 含有 10 mM 的 KCl 以及 0.1 M NaCl 的鹽酸溶液 (pH = 3) 至反應槽中。

在實驗開始前必須進行高度校正。透過光學顯微鏡的觀察，將電極相對於基材表面的位置與壓電馬達控制微電極的 Z 方向座標對應起來。

之後將離子選擇微電極探針靠近表面至約數十個微米處，並對基材的普魯士藍施加預處理電位 -0.3 V vs. Ag QRE 後，施加氧化與還原電位分別為 0.6 V vs. Ag QRE 和 -0.3 V vs. Ag QRE 以控制其離子吞吐。於此同時，在探針部分利用開環電位法量測對應的電位變化。

本實驗的示意圖如圖 3-5 所示。由於本實驗所使用的掃描式電化學顯微術控制器沒有辦法在基材施加電位同時在探針端量測開環電位，因此必須分別用兩台儀器進行操控。其中控制普魯士藍的參考電極利用銀絲代替。因此會事先用循環伏安法掃描確認普魯士藍隨銀絲作為參考電極時隨電位的電流響應。

本實驗的預期結果示意圖如圖 3-6 所示。在普魯士藍氧化的時候，薄膜吐出鉀離子，使得表面鉀離子濃度上升，在擴散層內的探針就會偵測到鉀離子濃度上升，使得量測到的電位上升。在普魯士藍還原的時候，薄膜吸入鉀離子，使得表面鉀離子濃度下降，在擴散層內的探針就會偵測到鉀離子濃度下降，使得量測到的電位下降。

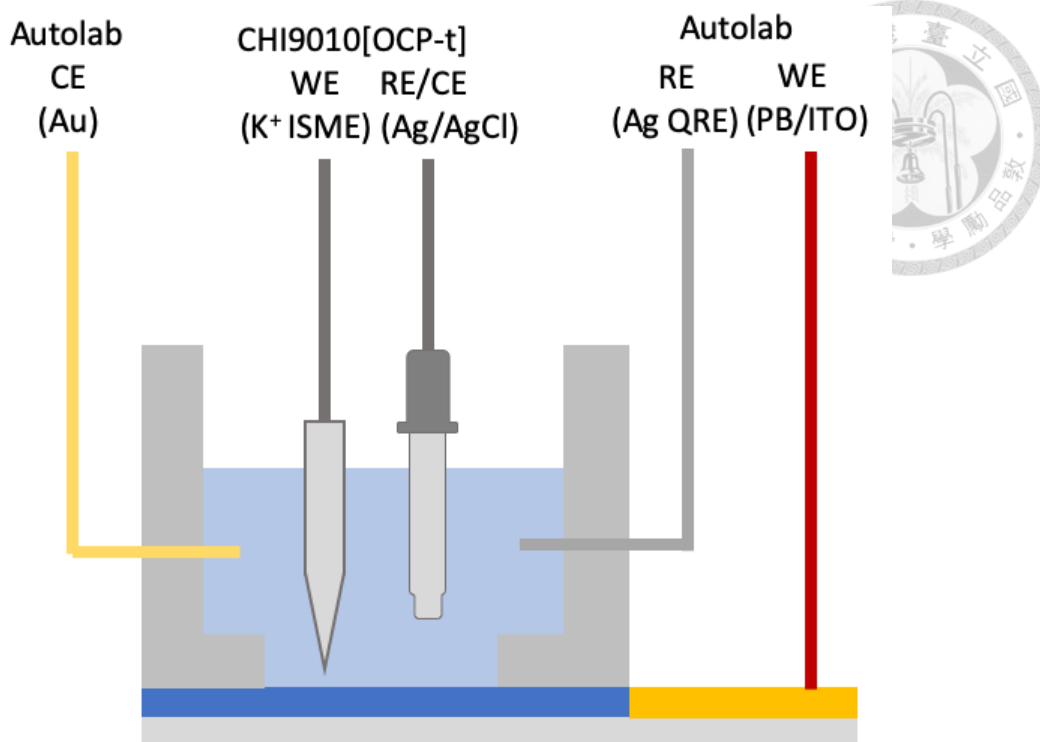


圖 3-5 普魯士藍表面離子通量之監測實驗示意圖

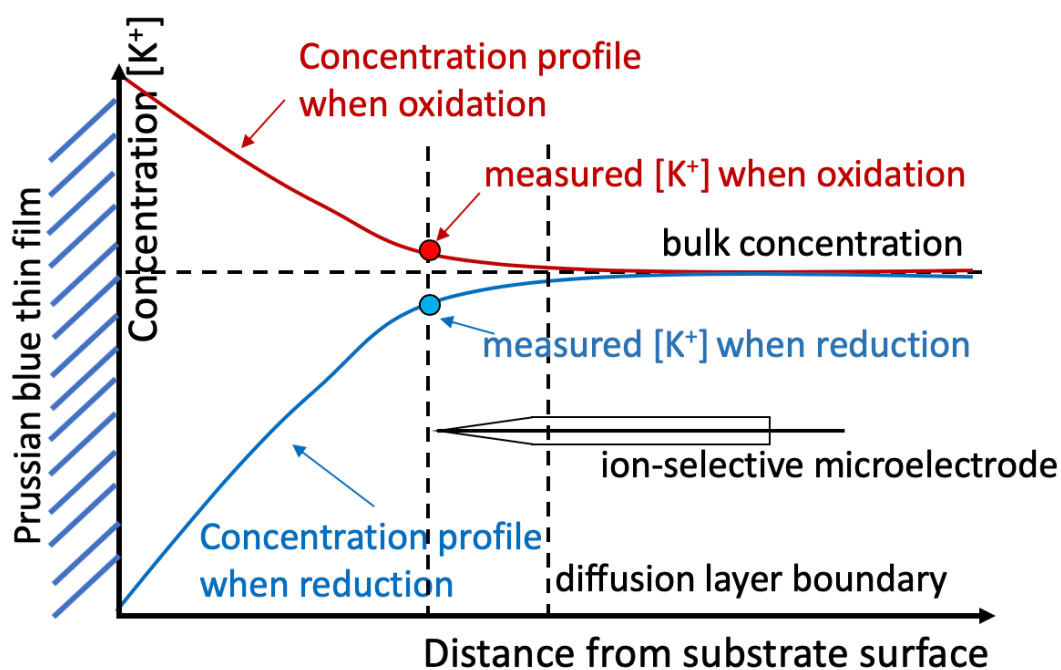



圖 3-6 普魯士藍表面離子通量之監測實驗預期結果示意圖



要在 ITO 玻璃表面的普魯士藍電鍍，電極必須先經過切割成可以置於掃描式電化學顯微術基材長方形的形狀，寬度約 1.2cm，長度則不限制。接著乙醇中進行超音波震盪 60 秒去除加工時可能意外黏上的有機物等等，在此後在去離子水中進行超音波震盪 60 秒去除其他無機雜質。最後，在 pH 值 3 的鹽酸中進行超音波震盪 30 秒去除經過前兩個步驟還殘留的雜質。在此處理後黏上絕緣膠帶限制電極工作面積，並且在一端貼上銅膠。

電鍍溶液的配置是具有 20 mM 的 KCl 以及 20 mM FeCl₃ 的 A 液 12.5 mL 以及具有 20 mM 的 K₃[Fe(CN)₆] 的 B 液 12.5 mL 等積均勻混合 (混合後濃度會減半變成 10 mM)，過程中盡可能保持兩液加入的流量速度相同，並且要使用新鮮的鍍液，配置超過 30 分鐘後不宜使用。

在此之後使用定電位電鍍，其電位是 0.7 V vs. Ag/AgCl，時間是 120 秒。工作電極是準備好的 ITO 玻璃電極，對電極在本研究中使用白金網片，參考電極使用 Ag/AgCl 參考電極。

電鍍完畢後，把經過 120 秒電鍍的電極取出，傾斜 45 度角，利用去離子水對著電極上半側沒有薄膜只有絕緣膠的部分進行沖洗，讓去離子水充分流過薄膜。接著曝氮氣將表面的水分吹乾，避免水分溶解普魯士藍。接著進行軟烤，將烤箱或者是加熱盤 (hot plate) 預熱到 90 度，對普魯士藍進行第一次軟烤，時間為 30 分鐘，目的是驅除薄膜內部殘存的水分。在此之後將薄膜存放靜置一日。接著進行第二次烘烤，溫度為 120 度，時間為 30 分鐘。

在此之後將對薄膜進行 10 圈循環伏安法，目的是使普魯士藍結構較為不穩定的部分自然脫落，之後以曝氮氣吹乾，並存放靜置。

3.6.2 普魯士藍表面鉀離子在循環伏安法下之離子通量監測實驗

在第二個實驗中，其實驗架設第一個實驗相同（可參考圖 3.6.1 的描述），但是對基材所施予的電化學刺激不同。溶液為約 1.5 mL 含有 30 mM 的 KCl 的鹽酸溶液 (pH=3)。本次對基材之普魯士藍薄膜施加自 -0.3 V 至 1.2 V vs. Ag QRE、掃描速率為 25 mV/s 的循環伏安法，以觀察其自普魯士白變化成普魯士藍的離子吞吐量與自普魯士藍至普魯士黃的鉀離子吞吐量差異。於掃描的同時，在探針部分利用開環電位法量測對應的電位變化，觀察離子吞吐量差異以及被探針所讀取到的訊號差異之對應關係。

第四章 結果與討論



4.1 微電極狀態與基本行為之檢測

4.1.1 微電極循環伏安法測試

在白金微電極 (10 μm) 進行研磨與清潔之後，首先先進行電極狀態的測試。在 10 mM 的二茂鐵以及 0.1 M LiClO_4 的碳酸亞丙酯 (Propylene carbonate, PC) 溶液中進行循環伏安法。其結果如圖 4-1(a)所示。

圖 4-1(a)中，利用白金微電極測到的二茂鐵氧化還原的 half wave potential 大約位於 0.3 V vs. Ag/AgCl，在電流隨電位的提高而急遽上升之前，量測到的電流大約 -1 nA 至 0 nA。而電流急遽上升後到穩態電流區域的最大電流則大約是 10 nA。此循環伏安圖的圖形 (S curve) 與理論相符。

二茂鐵本身是還原態，在氧化過電位的狀況下，隨著電位上升並不會像一般的循環伏安圖一樣下降，因為微電極的面積足夠小，使得周圍的對流質傳 (convection) 就足以補充電極表面所耗去的反應物質，使得其電流維持在一定值，不會產生 Cottrell Equation 所預測的電流下降的現象。要特別注意的是，想得到雜訊較低、較圓滑的曲線，必須把循環伏安法的取樣頻率降低到 100 Hz 以下，而且需放慢掃描速度 (小於等於 50 mV/s 較佳)。

4.1.2 微電極 approach curve 測試

在循環伏安法的測試之後，接著進行 approach curve 的測試。也就是在循環伏安法的數據作為前提下，給予電極氧化的過電位刺激其持續進行氧化反應，並同時將微電極表面慢慢靠近 Teflon 表面。一般狀況下，電流會維持在循環伏安圖中的最大值。但是當電極表面非常接近絕緣體表面時，就會造成質傳的阻礙，使得電流急遽下降。approach curve 如圖 4-1(b)所示。

圖 4-1(b)中，normalized distance 的計算方式是先估計與 Teflon 表面的實際距離。電極表面位於 Teflon 表面附近的時候，電流趨近於儀器的偵測下限，以此附近作為距離表面的高度零點，就可以定出量測過程中探針與平面的高度。

圖中作的資料處理是將電極實際距離 d 除以電極面的直徑 a (本研究所使用的白金電極直徑為 $10\ \mu\text{m}$)，就可以獲得 normalized distance。而 normalized current 則是先以循環伏安圖的穩態電流 i_{ss} (steady-state current) 為基準，將電極接近表面時測量到的電流值除以穩態電流，獲得 normalized current。

由圖 4-1(b)可以看到，隨著離絕緣體 (Teflon) 表面的距離愈近，電流一開始並沒有顯著的下降，維持在與穩態電流差不多的值。而電流大約在探針接近表面之距離為兩倍的電極面直徑處開始發生電流的急劇下降，可見此時二茂鐵的擴散已經受到了空間上的阻礙而開始減小。此一曲線也符合理論上的 approach curve 趨勢。由此可以確認電極狀態是正常的。

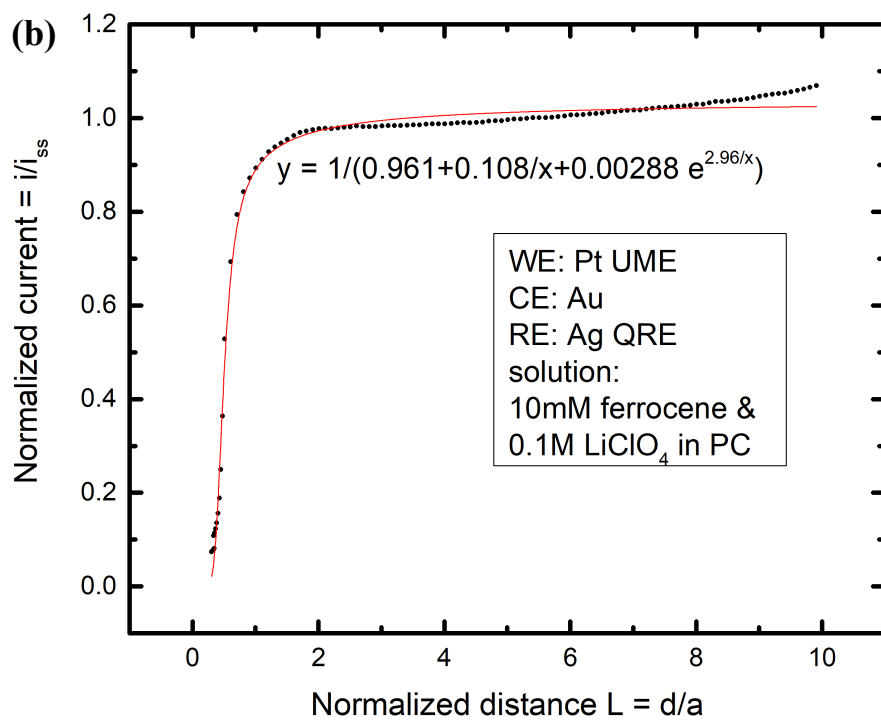
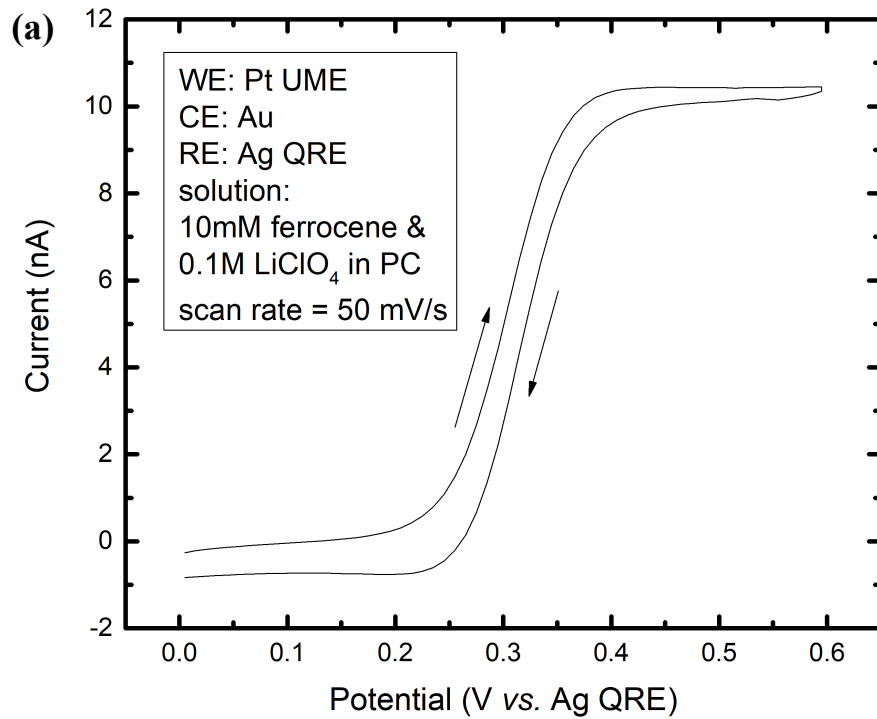


圖 4-1 在 10 mM 二茂鐵、0.1M LiClO₄ 的 PC 溶液中測試白金微電極的 (a) 循環伏安圖 (掃描速率為 50 mV/s) 以及 (b) approach curve



4.2 調控 PEDOT 電鍍製程以控制電鍍面積與電鍍電量

4.2.1 PEDOT 初步電鍍嘗試

4.2.1.1 PEDOT 電鍍曲線之行為分析

本章節會闡述尋找適合本研究使用的電鍍製程參數的過程，並在最後做出參數的總結。

在電鍍製程研究與確認中，首先參考文獻中 (Belaidi et al., 2015) 的參數，在 10mM EDOT 以及 0.1M LiClO₄ 的乙腈 (acetonitrile, ACN) 溶液中以及 250 mV/s 的掃描速率之下修飾微電極，電位窗從 -0.9 V 至 1.5V vs Ag/AgCl。由於在多種 doping ion 摻雜的 PEDOT 中，以 PEDOT:ClO₄⁻ 的導電率最高 (Elschner et al, 2010)，因此採用 LiClO₄。然而，在 250 mV/s 的掃描速率之下，掃描出來的電流訊號只是一連串的雜訊。因此，本研究降低掃描速率至 100 mV/s，在同樣的電位窗下進行電鍍測試。圖 4-2 為此測試的循環伏安圖。

圖 4-2 中可以看到右側在 1.4 V vs. Ag/AgCl 附近位置的峰值電流，代表著單體氧化的反應速率。事實上，如果溶液不含有 EDOT 單體，即使掃到 1.4 V vs. Ag/AgCl 附近，也不會有此峰值的出現。由此可見，峰值確實代表單體氧化反應。而左側 -0.1 V vs. Ag/AgCl 附近的氧化峰以及 -0.3 V vs. Ag/AgCl 附近的還原峰的代表的是 PEDOT:ClO₄⁻ 的氧化還原反應，也就是吞吐 ClO₄⁻ 的峰值。其隨圈數而增高代表著電鍍量持續地上升，代表可氧化還原的 PEDOT 量上升。此外，此圖的形狀也與文獻中相似，但是各圈電流密度異常地高，這點在 4.2.1.3 會接續討論與分析。

然而，微電極一般反應所使用的參考電極是銀絲。因此本研究改變了參考電極，再次利用 Ag/AgCl 參考電極對無修飾的白金微電極在含有二茂鐵的 PC 溶液中做循環伏安法，發現其 half wave potential 比起以銀絲作為參考電極的組別左移了 0.05 V。也就是說，Ag/AgCl 的基準電位比起銀絲的 Ag QRE 參考電位低了 0.05 V。因此，本研究中電鍍 PEDOT:ClO₄⁻ 的電位窗定為 -0.95 V vs. Ag QRE ~ 1.45 V vs. Ag QRE，依此進行後續的實驗。

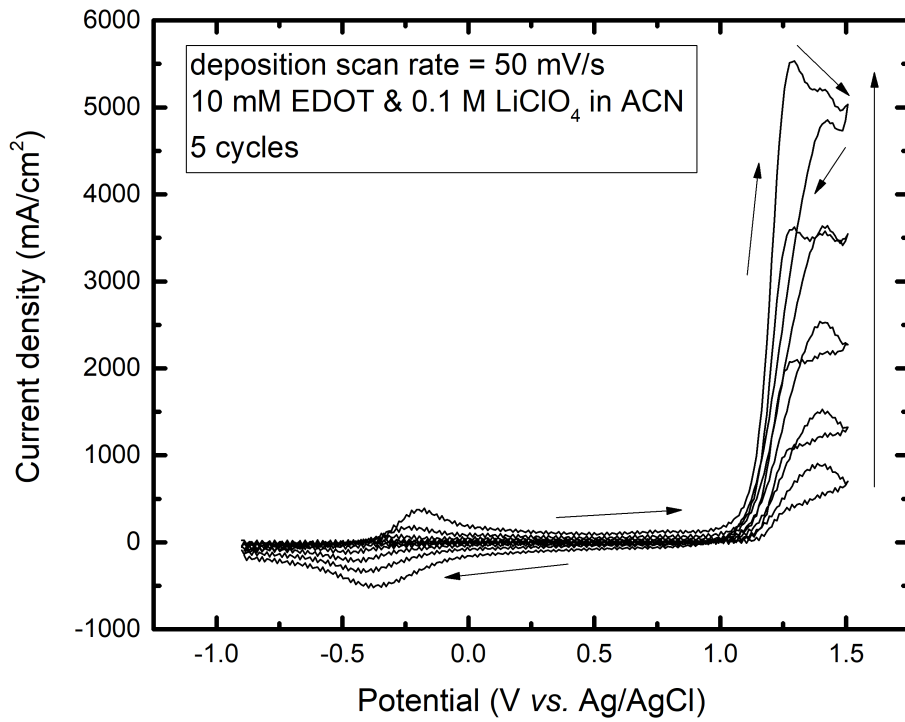


圖 4-2 白金微電極在 10mM EDOT 及 0.1M LiClO₄ 的 ACN 溶液中進行電鍍 PEDOT 的循環伏安圖 (掃描圈數為五圈、掃描速率為 50 mV/s) (工作面積使用白金絲的截面積計算)

4.2.1.2 以循環伏安法 PEDOT 之電化學電容特性分析

為了確認 PEDOT:ClO₄ 的電化學反應特性，在 0.1 M 的 LiClO₄ 的乙腈溶液中進行循環伏安法掃描。如圖 4-3 所示。

從圖 4-3 中可以看到，大約在 0 V ~ 0.95 V vs. Ag QRE 的範圍內，PEDOT:ClO₄ 的行為呈現為一個典型的電化學電容：在電位變動之下，電流隨時間的變化值比起其基準值（電流平均值）來得高出許多。也就是說所施加之電位隨時間呈現性函數變動時，PEDOT:ClO₄ 薄膜的反應電流大致呈現一個定值。這種行為符合電容的特性 ($i = C \frac{dE}{dt}$)。也就是說 PEDOT:ClO₄ 在電位變動時可以穩定地、持續地進行電化學反應而產生電流。雖然如此，但從其圖形仍然可以判讀出其氧化峰電位大約位於 0.05 V vs. Ag QRE; 還原峰電位大約位於 -0.45 V vs. Ag QRE，因此在本次量測中其 half wave potential 大約位於 -0.2 V。之後也將以此為準進行 PEDOT:ClO₄ 的調控。



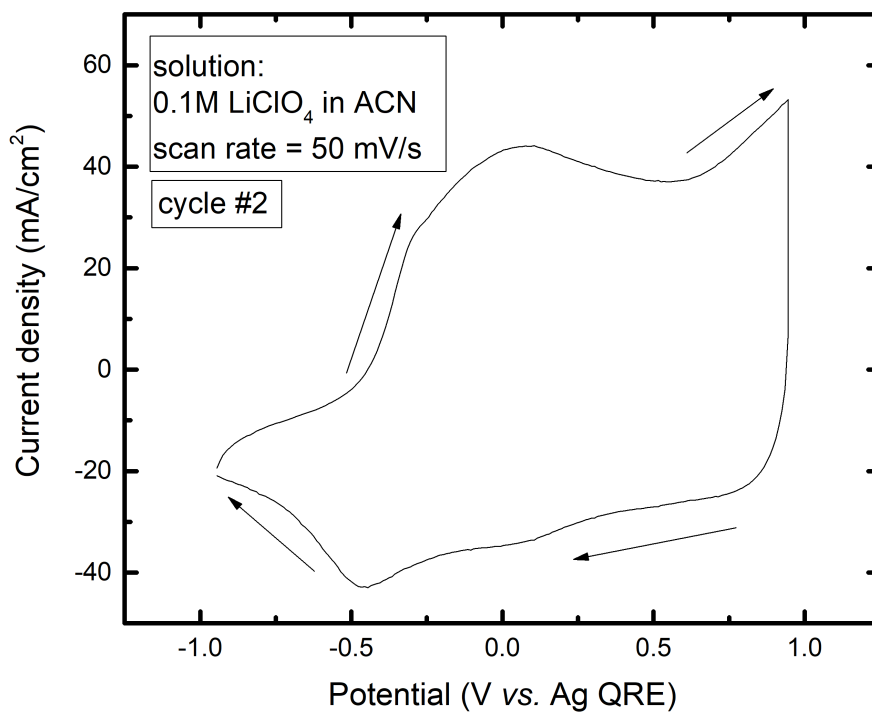


圖 4-3 白金微電極進行循環伏安法電鍍 PEDOT:ClO₄ 五圈之後，在 0.1 M LiClO₄ 的 ACN 溶液中掃描的循環伏安圖 (掃描速率為 50 mV/s)

4.2.1.3 PEDOT 光學顯微鏡分析

雖然電鍍曲線十分圓滑而也大致上與文獻上 (Belaidi et al., 2015) 的形狀相似，但是各圈電流密度相當高。若以電極之截面積為工作面積，則會計算出每平方公分高達數安培的電流密度，此數值並不合理。因此，為了確認 PEDOT 的狀態與形貌，利用光學顯微鏡觀察並拍攝照片，如圖 4-4 所示。

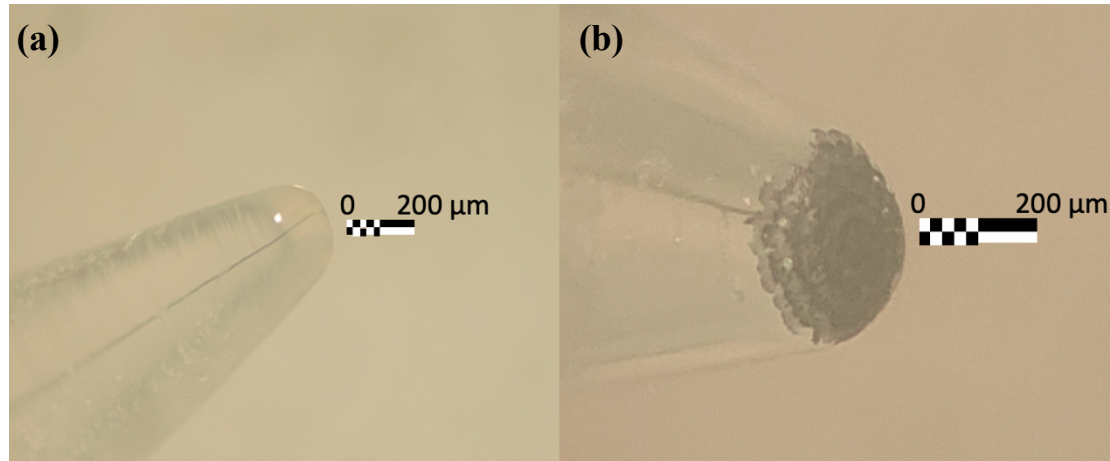


圖 4-4 以 10mM EDOT 及 0.1M LiClO₄ 的 ACN 溶液在白金微電極上以循環伏安法電鍍 PEDOT:ClO₄ 前後對照的光學顯微鏡照片

(a) 電鍍之前 (b) 電鍍之後。

從圖 4-4 的光學顯微鏡照片中可以看到，整個微電極的尖端都已經被 PEDOT 包覆，而且比起電極線本體的截面積上大上數倍。PEDOT 已經生長超出了電極的範圍，附著在玻璃上。除此之外，從照片中還能看到其結構有一層一層的同心圓紋路，可能較為不均勻或鬆散。這可能是由於表面單體氧化的反應速率過高，導致瞬間有許多的單體在電極尖端周遭附近聚集，產生快速的 PEDOT 聚合生長，造成鬆散的結構。除此之外，在白金電極材料的邊緣也可能由於幾何形狀的曲率半徑小（圓柱的側邊可視為一斷面，曲率半徑相對於電極半徑更小。），造成局部電場較強，使得陰離子容易聚集，產生在該處聚合成核的狀況。基於上述兩種原因造成的 PEDOT 電鍍面積比起原本電極面積還大的現象，本研究稱之為 PEDOT 的外擴 (outreaching)。

為了避免這種電鍍不理想的狀況，必須有效地降低反應速率。也就是慢慢電鍍，一次只電鍍少量，以便於控制 PEDOT 的成長。因此本研究採取了降低單體 (EDOT) 以及 supporting electrolyte (LiClO_4) 濃度並加快掃描速率的方式。其參數之調整於下一節繼續闡述。



4.2.2 微電極上 PEDOT 薄膜之調控以及離子選擇微電極製備成果

4.2.2.1 電鍍掃描速率的初步調整測試

首先，為了確實避免 PEDOT 的電鍍速率過快，造成 PEDOT 面積過大、包覆電極尖端，必須將電鍍溶液的濃度降低：在 5 mM 的 EDOT (比文獻中的 10 mM 低) 以及 10 mM (比文獻中的 0.1 M 低) 的 LiClO_4 的乙腈溶液條件之下，不同掃描速率電鍍的循環伏安圖如圖 4-5 所示。

圖 4-5 所顯示的現象，與前一節的結果相同。在使用 250 mV/s 的掃描速率的溶液中，透過光學顯微鏡沒有發現電鍍產物的產生，在循環伏安圖上也沒有電鍍現象的展現。可能是因為對於此濃度的溶液而言，250mV/s 的掃描速率過快，以至於其停留在電鍍電位的時間過短，沒有足夠的時間反應。

在掃描速率為 50 mV/s 以及 100 mV/s 的組別中。由於掃描速率慢可以讓電極附近的反應物有長時間受到電鍍氧化電位的推動，因此在此試驗後，成功地完成電鍍。從圖中也可以看到，50 mV/s 的組別比起 100 mV/s 的組別電流較高。這也與上述的猜測相符：因為 50 mV/s 的掃描速率較慢，讓電極停留在電鍍電位附近的時間比較久，因此產生較高的電鍍電流。

在此初步的實驗過後，確認 50 mV/s 以及 100 mV/s 的掃描速率是可以的電鍍的，所以後續進行以掃描速率為 50 mV/s 以及 100 mV/s 的電鍍各五圈的實驗，其結果與討論將在 4.2.2.3 詳述。

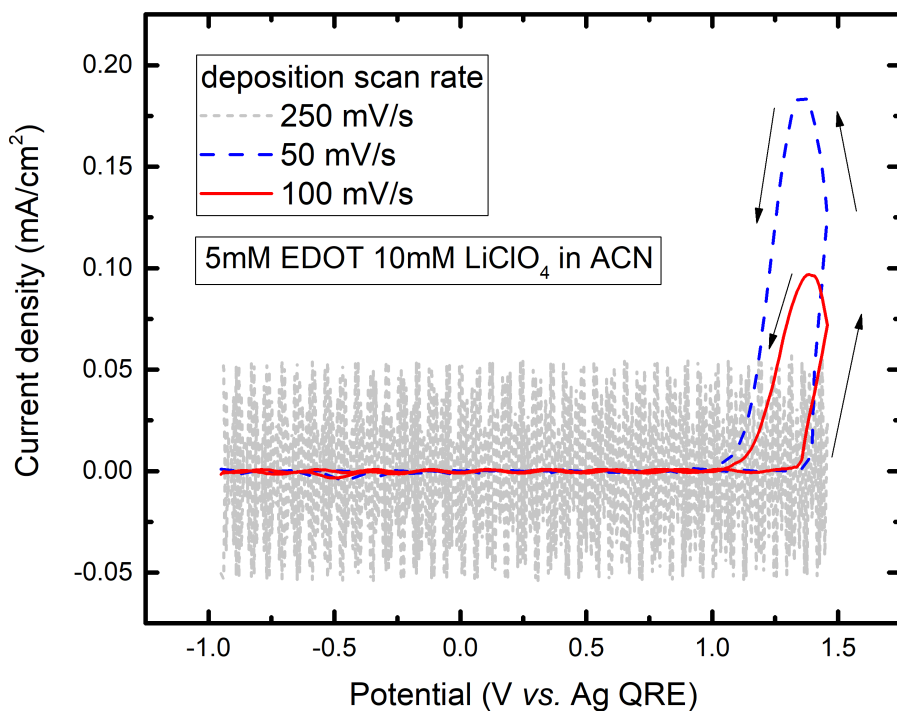


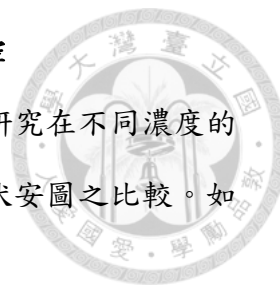
圖 4-5 不同掃描速率 (50 mV/s、100 mV/s、250mV/s) 之下以 5mM EDOT 及 10mM LiClO₄ 的 ACN 溶液在白金微電極上電鍍 PEDOT:ClO₄ 的第一圈的循環伏安圖之比較，其中 250 mV/s 的組別呈現雜訊

4.2.2.2 不同 supporting electrolyte 濃度之下的電鍍電流的調控

為了確認 supporting electrolyte 對於電鍍效果的影響，本研究在不同濃度的 supporting electrolyte (本研究使用 LiClO_4) 中進行電鍍的循環伏安圖之比較。如圖 4-6 所示。

在圖 4-6 (b)中可以看到右側在 1.4V vs. Ag QRE 附近位置的峰電流隨圈數持續變高，代表著單體氧化的反應速率一圈比一圈快。可能是因為即使降低 LiClO_4 的濃度到只有 10 mM，PEDOT 的面積也同樣地隨電鍍而變大，帶來影響表面反應速率一圈比一圈增加的現象。而左側 -0.3 vs. Ag QRE 附近的氧化峰與-0.5 附近的還原峰的代表的是同樣是 PEDOT 的氧化還原反應。

除此之外，0.1 M LiClO_4 的組別中第五圈的電流密度高達約 60 mA/cm^2 ，而 10 mM LiClO_4 這個組別中第四圈的電流密度僅有約 15 mA/cm^2 ，差了約 4 倍，降低 supporting electrolyte 濃度時，反應速率確實被壓抑得比較低。



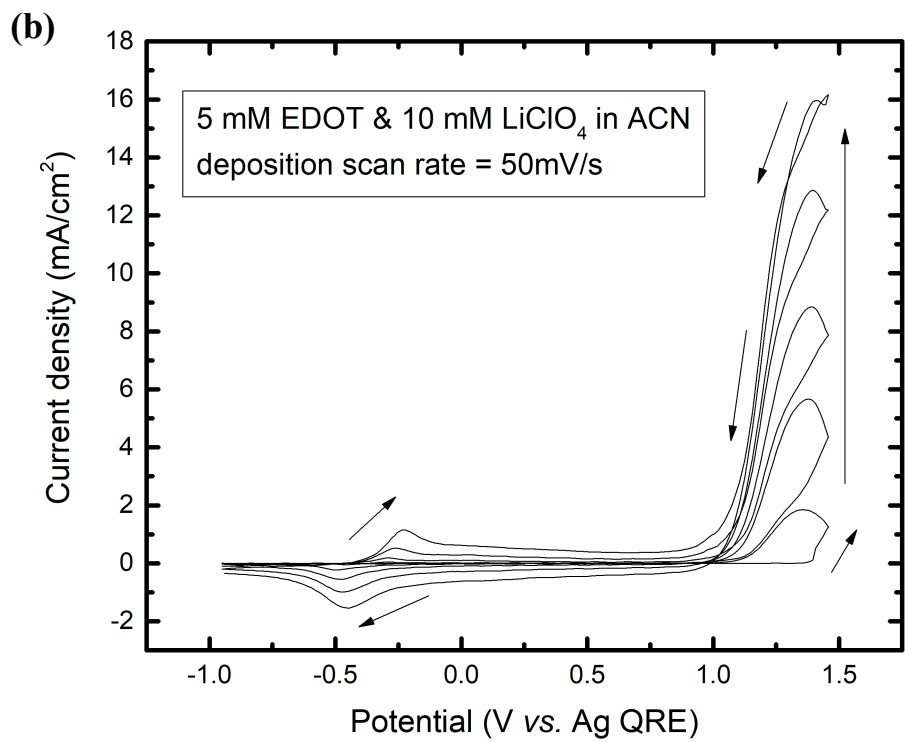
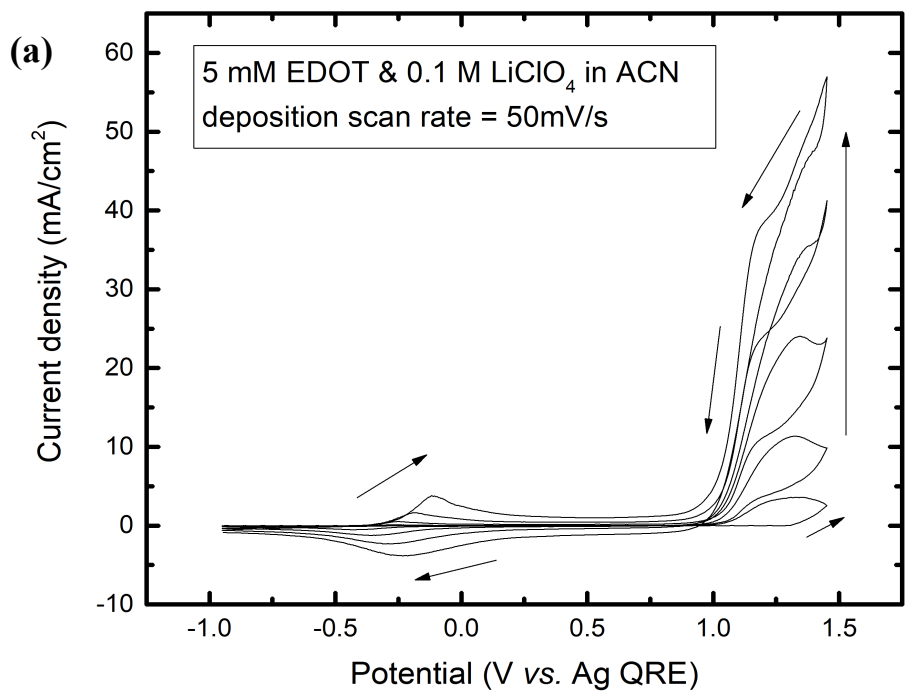
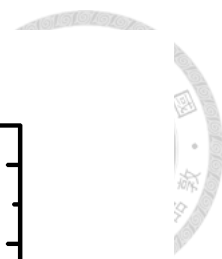


圖 4-6 不同 LiClO₄ 濃度之下以 5mM EDOT 的 ACN 溶液在白金微電極上電鍍

PEDOT 的循環伏安圖之比較

(a) [LiClO₄] = 0.1 M (b) [LiClO₄] = 10 mM

4.2.2.3 不同掃描速率與圈數的對於電鍍電量與面積的調控效應

為了確保所使用的參數可以電鍍，在 4.2.2.1 的結果與討論中，本研究採用了穩定的掃描速率 50 mV/s 和 100 mV/s，這兩個掃描速率才不算掃描得過快，使得 PEDOT 可以被電鍍出來。而為了避免電鍍出 PEDOT:ClO₄ 的面積過大，在 4.2.2.2 的結果與討論中，本研究比較了 supporting electrolyte 的濃度對電鍍的影響，發現降低 LiClO₄ 的濃度至 10 mM 可以使得電鍍電流降低、反應速率較慢。圖 4-7 為採用這兩個參數的電鍍循環伏安圖。

另外，由於有了先前的經驗，為了確保本研究能確實做出「微」電極，PEDOT 電鍍的尺寸必須維持在 25 μ m 以下。（其目的是使得電極尺度小於擴散層厚度，才得以進行微觀的電化學分析。）因此，先使用光學顯微鏡觀察 50 mV/s 以及 100 mV/s 掃描速率下，PEDOT 實際電鍍形貌的資料，每掃描一圈就進行光學顯微鏡的觀察，藉此來確定期成長狀況，如圖 4-8 所示。

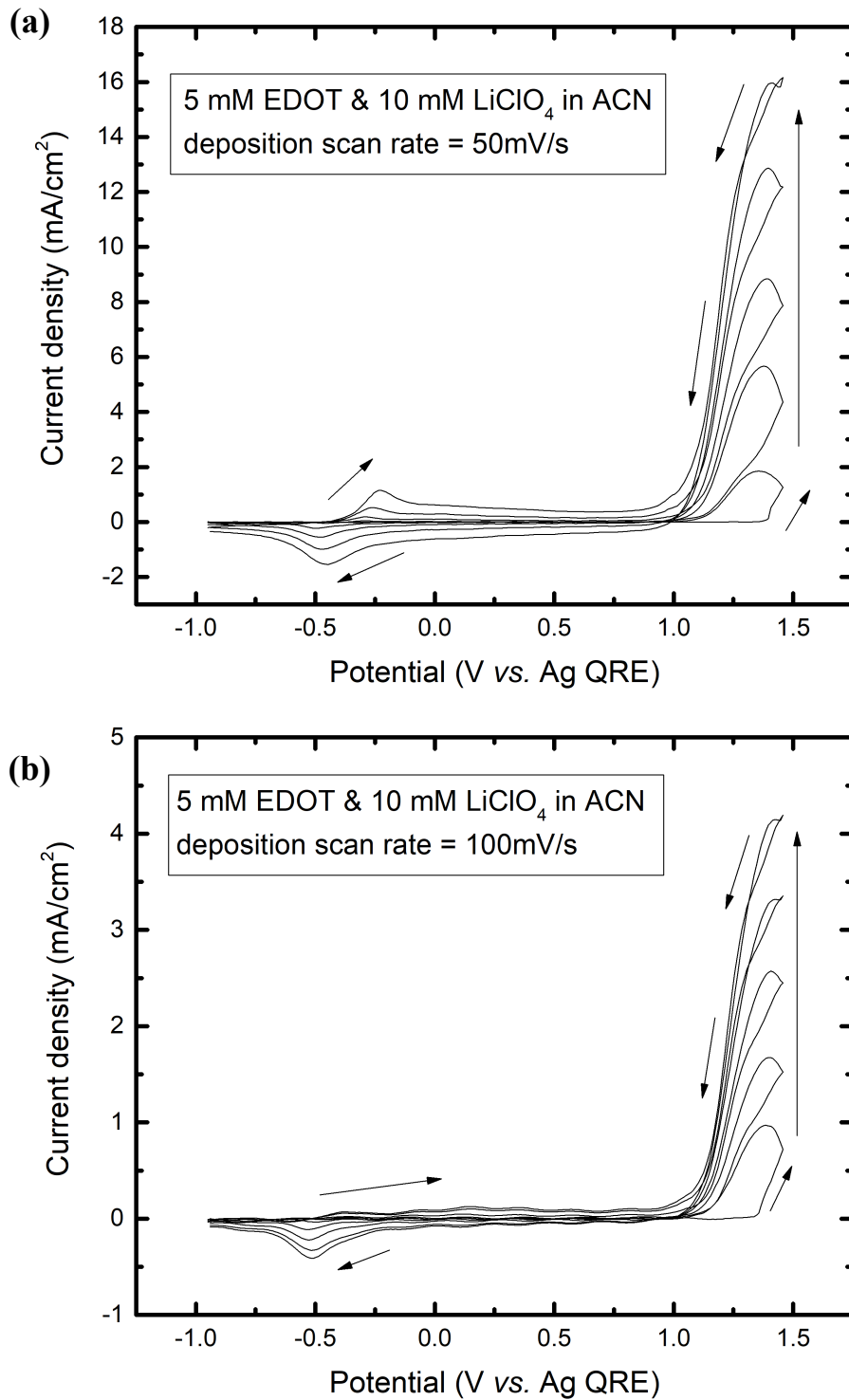


圖 4-7 不同掃描速率之下以 5mM EDOT 和 10 mM LiClO₄ 的 ACN 溶液在白金微電極上電鍍 PEDOT 的循環伏安圖之比較
掃描速率分別為 (a) 50 mV/s (b) 100 mV/s

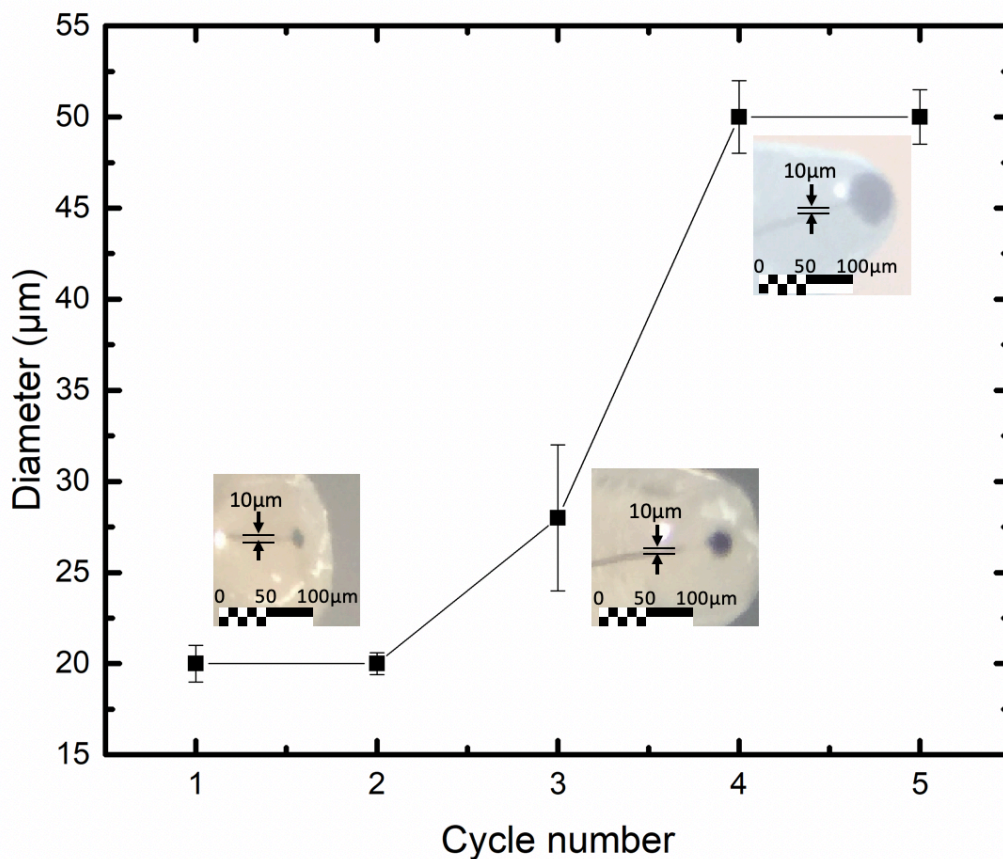


圖 4-8 在 5mM EDOT 和 10 mM LiClO₄ 的 ACN 溶液中以循環伏安法對白金微電極電鍍 PEDOT 尺寸隨圈數的變化圖 (50 mV/s 和 100 mV/s 幾乎相同)

圖 4-8 中的尺寸估計是利用影像中以微電極細絲作為 10 μm 的基準，來從比例回推 PEDOT 面積大小。事實上，在本研究的實驗結果中，50 mV/s 和 100 mV/s 電鍍的電量雖然不同，但是在電鍍結果的尺寸上幾乎相同，而且電鍍出來的 PEDOT 在巨觀形貌上比起先前十分均勻。而在尺寸控制的部分在第三圈，電鍍的尺寸就會超過 25 μm 來到 30 μm，超過第三圈之後更是無法作為微電極使用，直接超過標準的兩倍到了 50 μm。可見考慮尺寸為限制來說，電鍍圈數不宜超過兩圈。

為了後續進行跟傳統尺寸 (直徑 2 mm) 的電極的感測性能進行比較，必須控制傳統電極和微電極在相同的電鍍電量密度之下。假設採用兩圈以下直徑 20

μm 的 PEDOT，為了電量密度相等，電量必須直徑平方正比。因此，如果使用直徑 2 mm 的電極，就必須電鍍微電極一萬倍電量的有效 PEDOT。(也就是說要控制到氧化還原的電量實際上是一萬倍。)

因此，本研究希望能精準控制與分析電鍍電量與電鍍圈數的關係。首先對於每一圈電鍍的正峰值電流 (生成 EDOT 氧化態的電流峰值) 以及負峰值電流 (屬於 PEDOT 氧化還原的電流) 對圈數做圖，如圖 4-9 所示。

圖 4-9 中可以看到電鍍電流與圈數呈線性相關，且隨圈數遞增。這或許是因為局部需要先有足夠密的 PEDOT 叢聚才有辦法讓每一區域的 PEDOT 都發揮其可導電而讓 EDOT 容易在其表面氧化而聚合的能力。也可以概略地說，PEDOT 的聚合需要一段「活化」的作用。

另外，其氧化還原電流遠小於電鍍電流。這是因為電鍍的電流是 EDOT 單體的氧化成為單體單元聚合，每莫耳單體都有產生一莫耳電子的貢獻。但是每莫耳的 PEDOT 單體單元只會產生 0.3 莫耳的氧化電量 (Randriamahazaka et al., 1999)。除此之外，也並不是每一片電鍍至電極上的 PEDOT 都具有進行氧化還原反應的能力。若以第三圈的結果估算，電鍍上去的 PEDOT 單體單元中，只有 16.7% 左右的氧化還原能力展現出來。也就是說，在循環伏安法的實驗中，即使是電鍍上去的 PEDOT 也不會全體都展現氧化還原能力。

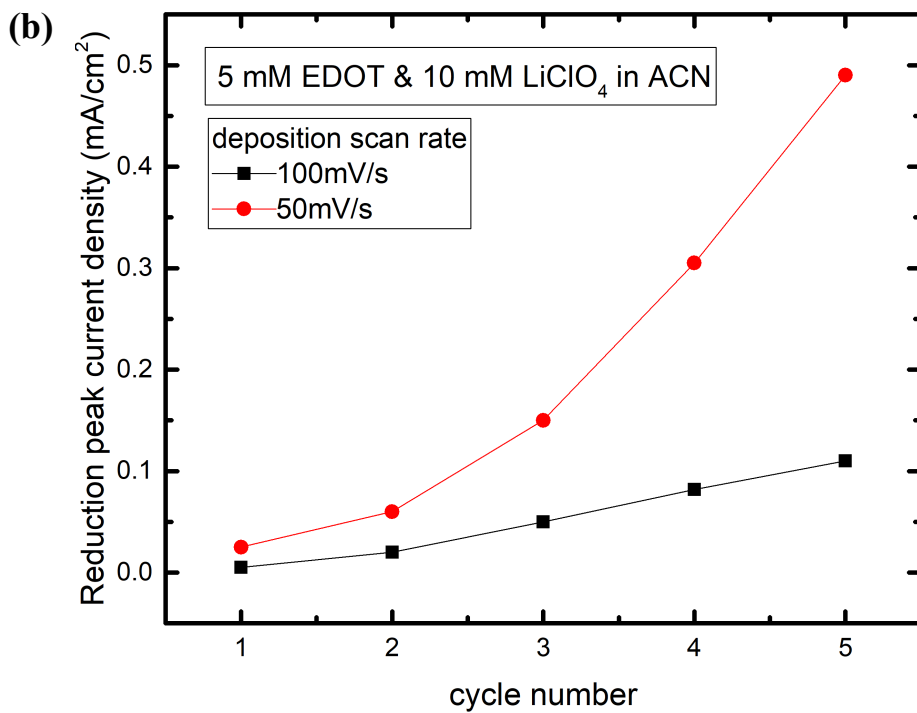
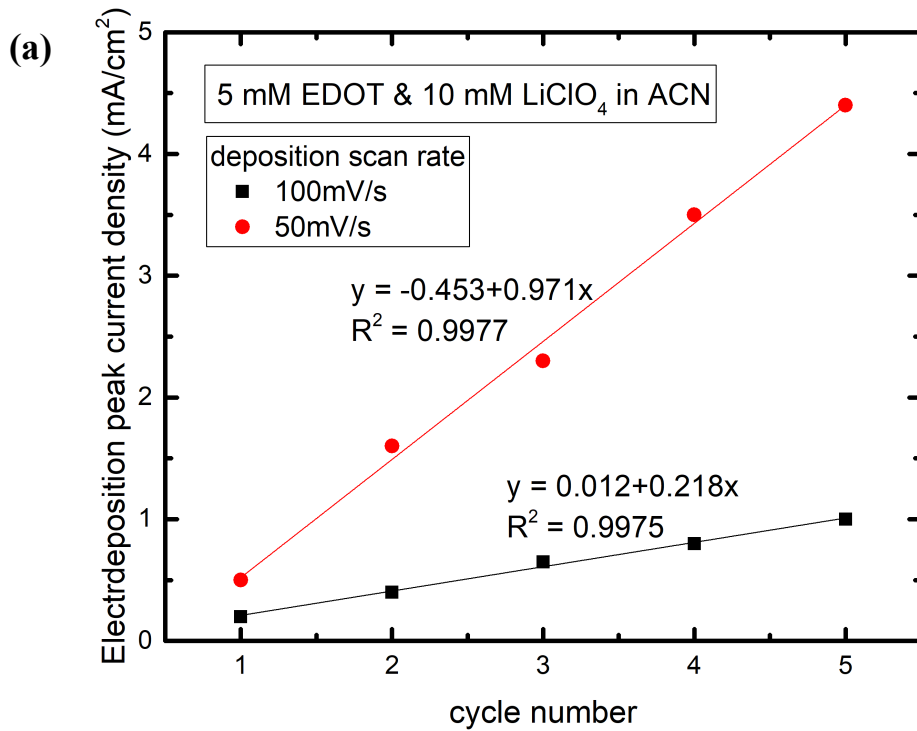


圖 4-9 在 5mM EDOT 和 10 mM LiClO₄ 的 ACN 溶液中以不同掃描速率對白金微電極進行循環伏安法的電鍍電流以及還原電流與圈數對應圖

(a) 電鍍電流 (正電流) 峰值對圈數做圖 (b) 還原電流 (負電流) 峰值對圈數做圖，其中包含掃描速率為 50 mV/s 以及 100 mV/s 的組別。

接著持續分析電鍍電量與圈數的關係。圖 4-10 是以本節一開始的電鍍的循環伏安圖 (圖 4-7) 為基礎，進行每一圈增加的電鍍電量計算 (而非累積電量)。計算方式是將 1.1 V vs. Ag QRE 至 1.45 V vs. Ag QRE 部分的電流對時間積分計算獲得。

從圖 4-11 中可以觀察到 100 mV/s 掃描速率之下的電鍍電量單圈成長較慢，以先前的猜想而言，比起 50 mV/s 更有利於緩慢地逐步進行 PEDOT 的聚合反應。值得注意的是，使用 50 mV/s 的電鍍隨圈數的變化並不是 100 mV/s 的兩倍。這意味著在單體氧化的反應電位附近，單體氧化速度或聚合速度並不是單純的與時間成正比，而是隨時間單體氧化愈來愈多、愈來愈快。這也許意味著單體的氧化反應需要一段「活化」的過程。此外，以電鍍面積而言，按照圖 4-8 的觀察，100 mV/s 之下的電鍍製程所造成的 PEDOT 面積的向外擴張並沒有比較慢，而是幾乎和 50 mV/s 的條件下的 PEDOT 向外擴張相同。因此，本研究仍然會採用 50 mV/s 電鍍兩圈的條件來進行 PEDOT 的修飾，因為在同樣的面積下可以容納較多的電鍍電量。而圖 4-10 在本研究中被用於後續在比較離子選擇微電極以及傳統大小的離子選擇電極時，電鍍 PEDOT 電量控制的基準資料。

以下利用圖 4-10 進行薄膜厚度的估計。文獻中給出 PEDOT 在 20°C 之下的密度約為 1.34 g/cm³。(Elschner et al., 2010) 若從圖 4-10 給出的數據，本研究採用的方法電鍍 PEDOT 的電量約為 14.2 μC，大約會造成 2.09×10⁻⁸ g 的 PEDOT 生成於電極表面，因此其體積大約為 1.56×10⁻⁸ cm³。而依據圖 4-8 的數據，這些 PEDOT 佔據了半徑 10 μm 的圓面積。因此，其厚度大約等於 49.6 μm。此估計厚度比起原本微電極直徑 10 μm 約為五倍。若這些 PEDOT 全部集中在直徑 10 μm 之上，看起來就像是一個細長圓柱體，並不容易穩固。因此，PEDOT 在生成時往兩側外擴 (outreaching) 或許是一種 PEDOT 整體結構傾向穩定而產生的結果。最後生長的實際形狀，可能更像是一個頂部為圓頂狀的圓錐體，且其高度小於 49.6 μm。

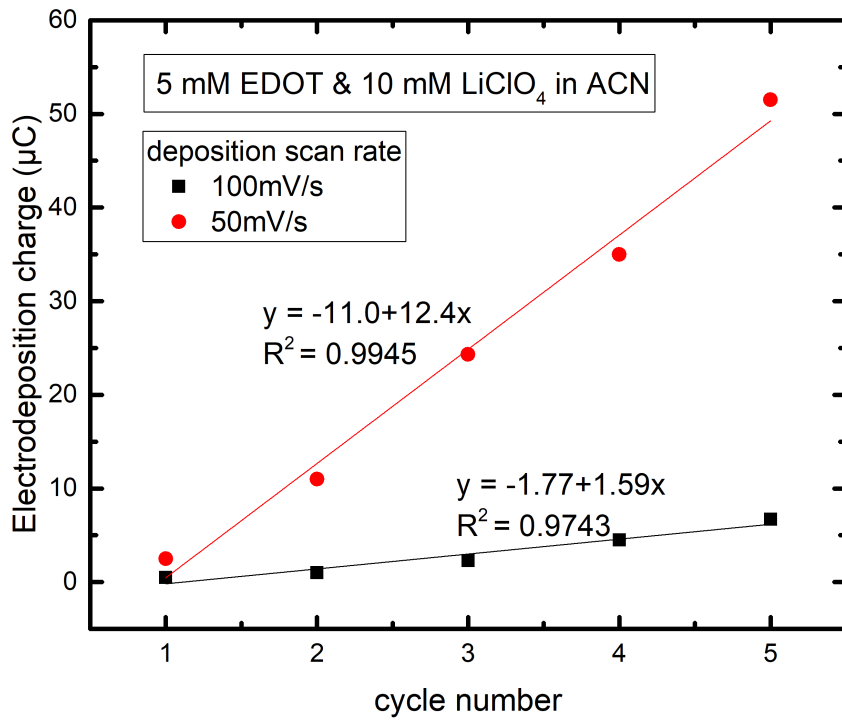


圖 4-10 在 5mM EDOT 和 10 mM LiClO₄ 的 ACN 溶液中以不同掃描速率對白金微電極進行循環伏安法的電量與圈數對應圖

4.2.3 離子選擇微電極之製備流程小結

本節首先要總結微電極上電鍍 PEDOT 薄膜的製程。本研究中所採用的參數是：在 5mMEDOT 以及 10 mM LiClO₄ 的 ACN 溶液中，以 50 mV/s 的掃描速率之下修飾微電極，電位窗從 -0.95 至 1.45V vs Ag QRE 電鍍速率，掃描圈數為 2 圈。最後，為了使 PEDOT:ClO₄ 氧化還原容量最大化，故在電鍍完後施加定電位之預處理，使其氧化態與還原態比例為 1:1，其參數為 -0.2 V vs Ag QRE，也就是先前的循環伏安圖中 PEDOT:ClO₄ 氧化還原的

($E_{1/2}$)，時間是 100 秒。

除此之外，在研究中，為了確認確實是 PEDOT 電鍍上微電極，也會在電鍍前與電鍍後進行循環伏安法的掃描。為了謹慎控制變因，都在 0.1 M LiClO₄ 的 ACN 溶液中掃描。電鍍後的掃描會掃描多圈使得結構較為鬆散的 PEDOT 脫落，也有助於電極上留下的 PEDOT:ClO₄ 薄膜部分更加穩固。

確認電量之後，接著進行定電位的預處理，確保其具有適當的摻雜量之後進行瀑氮，並立刻進行離子選擇薄膜的浸鍍，將離子選擇薄膜的溶液附著在電極表面，並進行風乾處理。

之後為了調控離子選擇薄膜，本研究採用了文獻 (Sutter et al., 2004) 中提到的方式，先將電極浸泡在 1 mM 的 KCl 水溶液中，使得離子選擇薄膜中的 valinomycin 可以與 K⁺ 結合達成化學平衡。之後為了降低偵測極限，再以 1 μM 的 KCl 水溶液來浸泡電極進行調控。下頁的表 4-1 整理了上述的離子選擇電極製備流程。與其搭配的光學顯微鏡照片 (圖 4-11) 在表後附上。

表 4-1 本研究之固態接觸式鉀離子選擇微電極製備流程表

step	method	solution
CV - before (status w/o PEDOT)	CV: -0.95V ~ 0.95V vs. Ag QRE ; 50 mV/s, 1 cycle	0.1M LiClO ₄ in ACN
Deposition	CV: -0.95V~1.45V vs. Ag QRE; 50 mV/s, 2 cycles	5mM EDOT&10mM LiClO ₄ in ACN
CV - after (status w/ PEDOT)	CV: -0.95V ~ 0.95V vs. Ag QRE ; 50 mV/s, 10cycles	0.1M LiClO ₄ in ACN
pretreatment	-0.2 V vs. Ag QRE ; 100s	0.1M LiClO ₄ in ACN
Dip coating	Dip coating	K ⁺ ISM cocktail
Ion Balancing	Dip in KCl solution	1mM & 1μM KCl solution

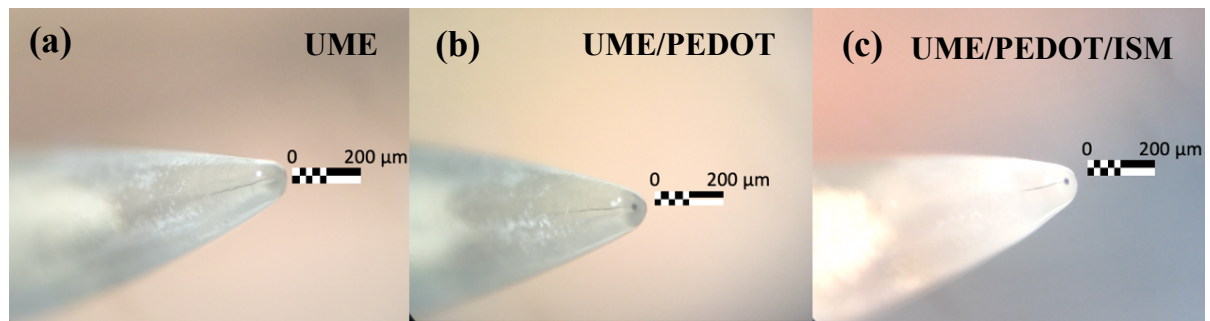


圖 4-11 本研究鉀離子選擇微電極製備的過程之光學顯微鏡照片

(a)未電鍍 PEDOT:ClO₄ (b)已電鍍 PEDOT:ClO₄ (c)已浸鍍 K⁺ ISM

4.3 離子選擇微電極的量測性能之測試與比較

4.3.1 有無離子電子傳導層的離子選擇微電極的檢量線之比較

本節包含鉀離子濃度響應、不同大小的電極的響應狀況以及其電位穩定性的探討。其中也另外做了沒有修飾 PEDOT:ClO₄ 作為離子電子傳導層，只有直接沾附離子選擇薄膜的組別。

首先，確認按照先前製程做出的鉀離子選擇微電極對於鉀離子濃度響應的檢量線，如圖 4-12 所示。

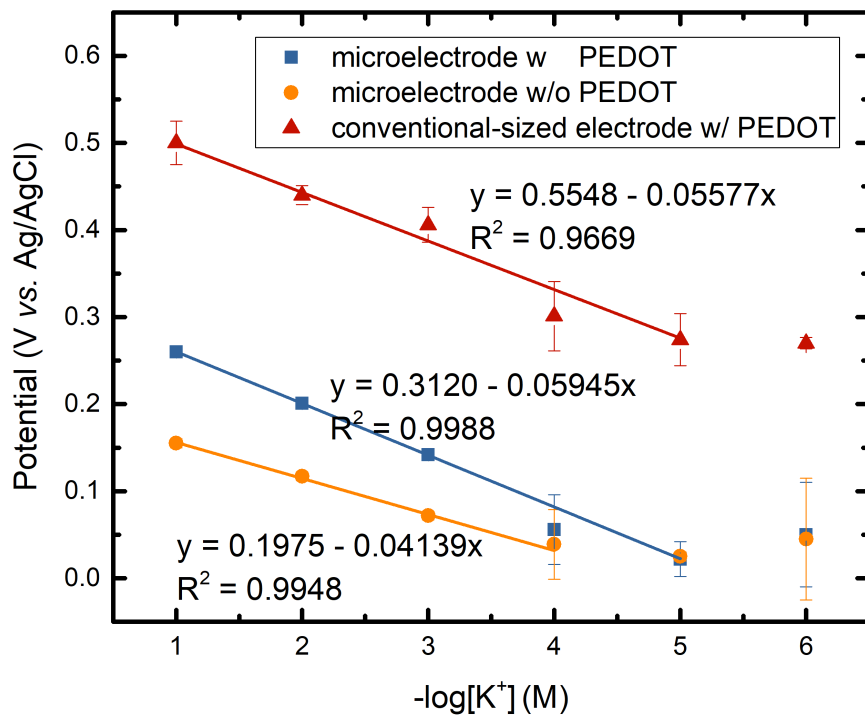


圖 4-12 傳統大小 (2mm) 鉀離子選擇電極以及有/無 PEDOT 之固態接觸式鉀離子選擇微電極 (10 μm) 在純 KCl 之下測量的濃度響應比較圖

圖 4-12 中可以看到靈敏度約為 59.45 mV/dec，偵測下限是 10⁻⁵M。為了確認這樣的性能是否受到尺寸的影響，以及修飾 PEDOT 作為離子電子傳導層是否真的有效果，我們也將修飾相同有效 PEDOT 之電量密度 (約 0.2 mC/cm²) 的傳

統大小電極、微電極，以及直接修飾 ISM 的微電極 (沒有 PEDOT) 三者的檢量線放在上圖中作比較。

其中可以看到，比起傳統大小 (紅色線) 鉀離子選擇電極的靈敏度 (55.77 mV/dec) 以及偵測下限 (10^{-5} M) ，本研究所製作的有修飾 PEDOT:ClO₄ 作為傳導層的鉀離子選擇微電極 (藍色線) 並沒有表現得比較差。另外極為重要的一點是，有修飾 PEDOT:ClO₄ 的離子選擇微電極，比起沒有修飾 PEDOT:ClO₄ 的組別 (橘色線) 表現更好，其偵測下限則高達 10^{-4} M，而靈敏度只有 41.39 mV/dec。可見修飾 PEDOT:ClO₄ 作為離子電子傳導層，具有增加靈敏度與降低偵測下限的效果。這部分的結論與傳統大小的固態接觸式離子選擇電極研究是相符的。

4.3.2 有無離子電子傳導層的離子選擇微電極的電位穩定性比較

在確認製備的離子選擇微電極對於鉀離子濃度有所響應之後，本研究希望確認這些電位響應的穩定性，也就是是否隨時間而飄移或振盪。首先進行在 0.1 M 的氯化鉀水溶液中的開環電位法測試。測試的對象與前一節一樣，包含傳統大小的鉀離子選擇電極以及有 PEDOT:ClO₄ 作為離子電子傳導層以及沒有的組別。數據如圖 4-13 所示：

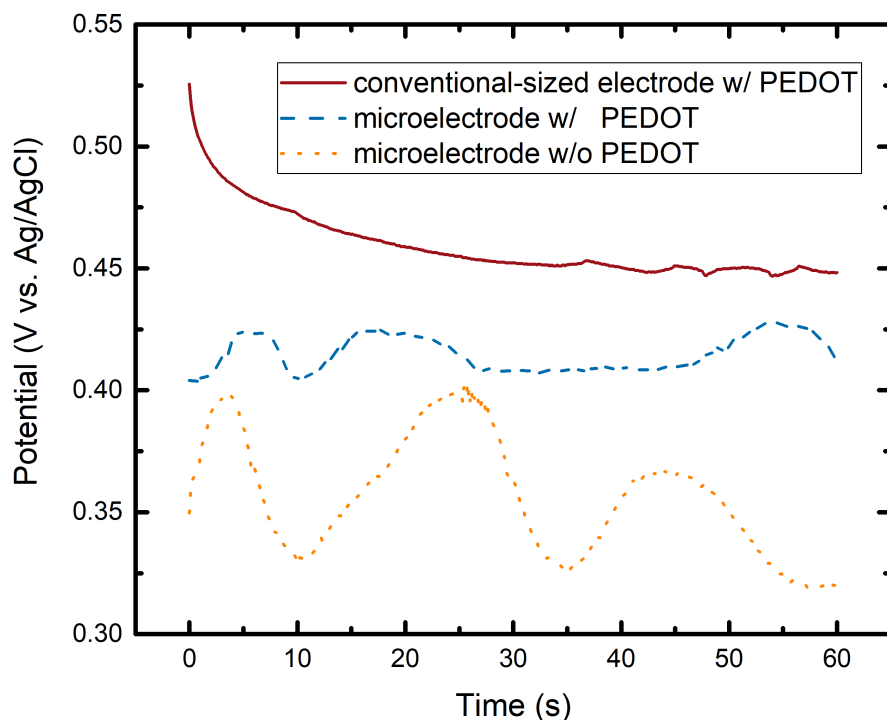


圖 4-13 傳統大小 (2 mm) 鉀離子選擇電極以及有/無 PEDOT 之固態接觸式鉀離子選擇微電極 (10 μ m) 的電位穩定性測試比較圖

從上圖可以看到傳統大小的鉀離子選擇電極 (紅色線) 放到溶液中進行測試的時候需要比較長的時間到達一個穩定的電位。與之相比，雖然鉀離子選擇微電極都持續地在振盪，但是似乎都在一個平均值附近變動。從圖中可以看到，鉀離子選擇微電極變動的振幅比較中，有 PEDOT:ClO₄ 作為離子電子傳導層 (藍色線) 的組別比起沒有 PEDOT:ClO₄ 的組別 (橘色線) 震盪較小，訊號較為穩定。

這些振盪幅度可以利用振動訊號的離均差方均根量化，正好會等於訊號的標準差。此數據與其他穩定性數據一起整理在本節最後的表格中，稱作雜訊值 (noise)。

接著，為了確認電極在極化電流下的表現，本研究利用 Bobacka 的二階段計時電位法 (前 60 秒施加 +1 nA，後 60 秒施加 -1 nA)，同樣測試比較三支電極，其數據如圖 4-14 所示：

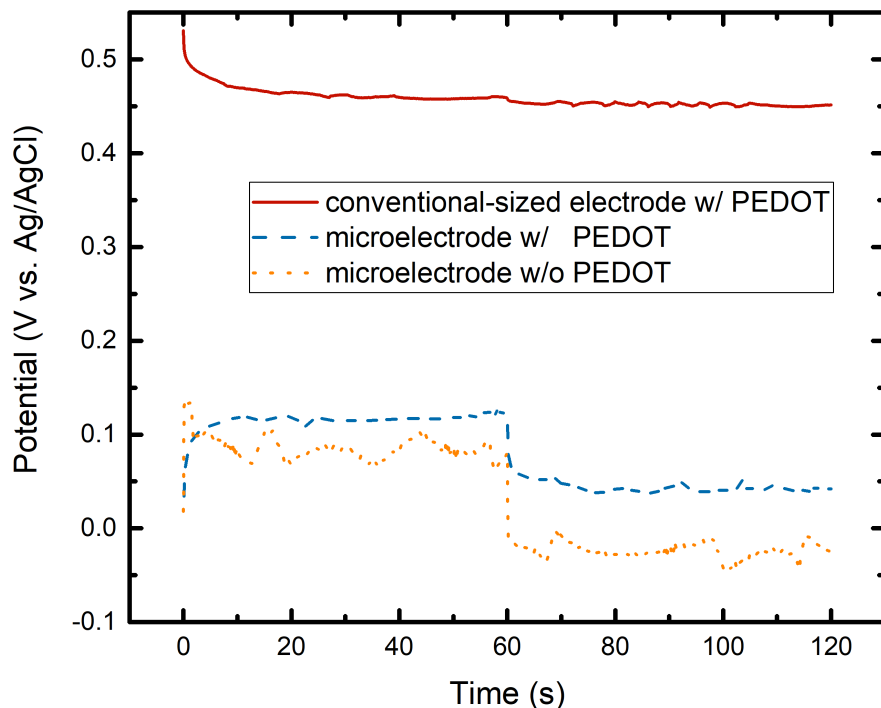


圖 4-14 傳統大小 (2 mm) 鉀離子選擇電極以及有/無 PEDOT 之固態接觸式鉀離子選擇微電極 (10 μm) 的二階段計時電位法比較圖

從圖 4-14 可以觀察到傳統大小的鉀離子選擇電極在第 60 秒末變換電位時幾乎沒有電位躍遷 (potential jump)，而在後 60 秒內 -1 nA 極化之下沒有發生劇烈的電位變動。而微電極的組別則是都稍微有被電流影響電位的現象，也就是電位值比起該階段之初始值有所差異。有 PEDOT:ClO₄ 作為離子電子傳導層的鉀離子選擇微電極比起沒有的組別，在第 60 秒末變換電位時有較小的電位躍遷。電位躍遷的計算方法是計算第 60.1 秒的電位以及第 60 秒電位的差值。

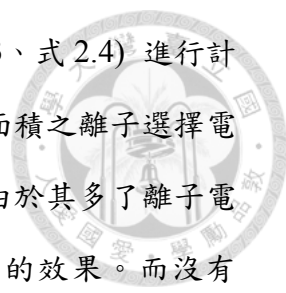
這裡之所以不採用相同的電流密度是因為極化電流的大小約略為 1 nA，並不受到電極面積大小改變而改變。採用相同的電流密度雖然可以統一標準比較，但在實際量測上，無論大小電極都面對大小相仿的極化電流影響，因此採用相同電流進行量測比較。

在本節的最後，將傳統大小的鉀離子選擇電極、有 PEDOT:ClO₄ 作為離子電子傳導層的鉀離子選擇微電極以及沒有的組別進行感測性能以及訊號穩定性的總表整理如表 4-2：

表 4-2 傳統大小 (2 mm) 鉀離子選擇電極以及有/無 PEDOT 之固態接觸式鉀離子選擇微電極 (10 μm) 的感測性能以及訊號穩定性比較表格 (其中 Noise 為訊號之標準差，Noise / SEN 代表雜訊值對應的濃度數量級誤差。R_{total} 和 C_L 採用 Bobacka 團隊的估算方法)

Parameters	Conventional-sized K ⁺	K ⁺ ISME with	K ⁺ ISME w/o
	ISE	PEDOT	PEDOT
Sensitivity	55.77 mV/decade	59.45 mV/decade	41.39 mV/decade
Linear range	10 ⁻⁵ M ~10 ⁻¹ M	10 ⁻⁵ M ~10 ⁻¹ M	10 ⁻⁴ M ~10 ⁻¹ M
Potential jump	2.13 mV	32.1 mV	77.8 mV
Potential drift	8.45 mV/min	33.2 mV/min	N.D. (fluctuated)
Noise	0.603 mV	0.703 mV	2.36 mV
Noise / SEN	0.0109 decade	0.0118 decade	0.057 decade
R _{total}	2.13 MΩ	32.1 MΩ	16.3 MΩ
C _L	7.10 μF	1.81 μF	0.771 μF

從表 4-2 中可以看到，總體來說有 PEDOT:ClO₄ 作離子電子傳導層的鉀離子選擇微電極具有理論值之靈敏度，並與傳統大小之鉀離子選擇電極相同的偵測極限。除此之外，其亦具有較低的電位躍遷與雜訊，換言之，電位穩定度較高。



另外，在性能參數方面，也參考了 Bobacka 的公式 (式 2.3、式 2.4) 進行計算，三者的 R_{total} 都超過 $1\text{ M}\Omega$ ，都已經足夠。而電容值則是大面積之離子選擇電極優於微電極。其中有 PEDOT: ClO_4 層的鉀離子選擇微電極，由於其多了離子電子傳導層的電化學電容，因此可能對總體的等效電容有增加的效果。而沒有 PEDOT 的對照組，則是只有水層在離子選擇薄膜與電極之間，其造成總體的等效電容值較低。這也是因為水層並沒有任何作為氧化還原緩衝的效果，呼應到沒有離子電子層的離子選擇微電極的不穩定性。而這與傳統大小電極的結論是相通的。(Hu et al., 2016) 可見，本研究將傳統固態接觸式離子選擇電極既有的結構移植到微電極上的方式中，有些理論與最佳化製備方式的部分是可以相通或參考的。



4.3.3 離子選擇微電極之選擇性測量與比較

從文獻中可以查找到，以纈胺黴素作為離子辨識物質 (ionophore) 的離子選擇電極，常見的一價陽離子 (如 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 H^+) 往往會帶來超過二價陽離子的干擾。以數據而言，一價陽離子選擇係數 K^{pot} 較大，表示同樣的離子活度會帶來最多的電位干擾。無論傳統大小的離子選擇電極 (Umezawa, Bühlmann, Umezawa, Tohda, and Amemiya, 2000)，或是離子選擇微電極 (Gyvetvai et al., 2009)，都是如此。

事實上，離子選擇電極的選擇性基本上受到離子辨識物質的本性主宰 (Hu et al., 2016)。因此，本研究採用 K^{pot} 在文獻中普遍較低 (約 10^{-6} 左右) 的二價陽離子 Ca^{2+} 鹽類 CaCl_2 作為選擇性量測時的 supporting electrolyte，其濃度為 5 mM，用以增加溶液導電度，確保量測穩定。本研究在選擇性的測量優先選擇測量了鉀離子選擇微電極相對於 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 的選擇性。利用分離溶液法量測 (可參考 3.5.4) 量測如表 4-3：

表 4-3 本研究之鉀離子選擇微電極選擇係數與其他文獻之數值比較表格

Interfering ion	log K^{pot}		
	K^+ ISME (thin film) this work	K^+ ISME (micropipette) (Gyvetvai et al., 2009)	K^+ ISE (Umezawa et al., 2000)
Li^+	-2.20	-	-4.0
NH_4^+	-3.06	-2.0	-4.0
Na^+	-2.54	-3.0	-1.9

本研究所製備的離子選擇微電極，其一價陽離子的選擇係數均小於 10^{-2} 。這表示 0.1 M 的干擾離子對帶來的影響相當於不到 1 mM 的鉀離子所帶來的影響。

4.3.4 micropipette 與固態接觸式離子選擇微電極感測性能比較

本節將此研究工作與 2009 年另一篇同樣製作鉀離子選擇微電極的工作互相比較。表 4-4 是兩者感測性能的比較表格。



表 4-4 使用 micropipette 與使用薄膜製作之鉀離子選擇微電極的性能比較表格

Parameters \ K ⁺ ISME type	K ⁺ ISME made with micropipette	K ⁺ ISME made with thin film
Electrode material	carbon fiber	Pt
ion-to-electron transducer	PEDOT	PEDOT
ionophore	BME44	valinomycin
microelectrode reusable	No	Yes
Sensitivity	58.2 mV/decade	59.45 mV/decade
Linear range	10 ^{-6.3} M ~10 ⁻¹ M	10 ⁻⁵ M ~10 ⁻¹ M
Potential jump	-	32.1 mV
Potential drift	-	33.2 mV/min
Noise	-	2.36 mV
R _{total}	200~500 MΩ	32.1 MΩ
Selectivity against Li ⁺	-	-2.20
Selectivity against NH ₄ ⁺	-2.0	-3.06
Selectivity against Na ⁺	-3.0	-2.54
Application	plant potassium ion scanning	material surface ion flux analysis
Reference	(Gyvetvai et al., 2009)	this work

從表 4-4 中可以看到，使用 micropipette 製作的電極在偵測下限有比較優越的表現，而靈敏度同樣接近理論值。由於 micropipette 的結構，其本身的離子選擇膜層呈現一細圓柱狀，造成其總阻抗相當大。

本研究中所製作出的離子選擇微電極總體表現與傳統使用 micropipette 製作的離子選擇微電極表現相仿，唯有偵測下限只到達 10^{-5} M，但本研究所製備的電極的優勢在於以薄膜修飾微電極探針的方式進行離子選擇微電極的製作，並且可以達到接近理論值的靈敏度。除此之外，本研究工作所推出的製作方法可以讓電極重複使用，並且可以修飾不同的離子電子傳導層、搭配不同的離子選擇薄膜，因此容易應用在各種研究上。

由於本研究是站在前人在固態接觸式離子選擇微電極上的努力與成果的基礎之上進行固態接觸式結構的移植，並試圖驗證固態接觸式離子選擇微電極的概念是否可行。因此，本研究工作也提供了各種傳統的固態接觸式離子選擇電極所考量的參數資料，如電位飄移、電位躍遷等等，這是一般以 micropipette 製作的離子選擇微電極所不會考量的參數。

4.3.5 固態接觸式離子選擇微電極之響應時間測量

為了在進行即時的離子進出監測實驗之前確認離子選擇電極的響應時間，本研究利用開環電位法估計響應時間。由於預計使用的溶液濃度大約在 10^{-2} M 附近，故量測自 10^{-3} M 至 10^{-2} M 的電位變化時間差。首先將離子選擇微電極置於 10^{-3} M 的 KCl 水溶液中量測開環電位，並利用磁攪拌子持續進行攪拌。在量測至第 20 秒時，將 2 M KCl 水溶液滴入量測溶液中，搭配快速攪拌使得溶液濃度快速提升至 10^{-2} M，並觀察鉀離子選擇電極的瞬間感測電位變化。以達到 10^{-2} M 溶液之平均電位的時間與第 20 秒的時間差為響應時間。

從圖 4-15 中可以估計出本研究所製備之固態式離子選擇電極之響應時間約為 0.7 秒。

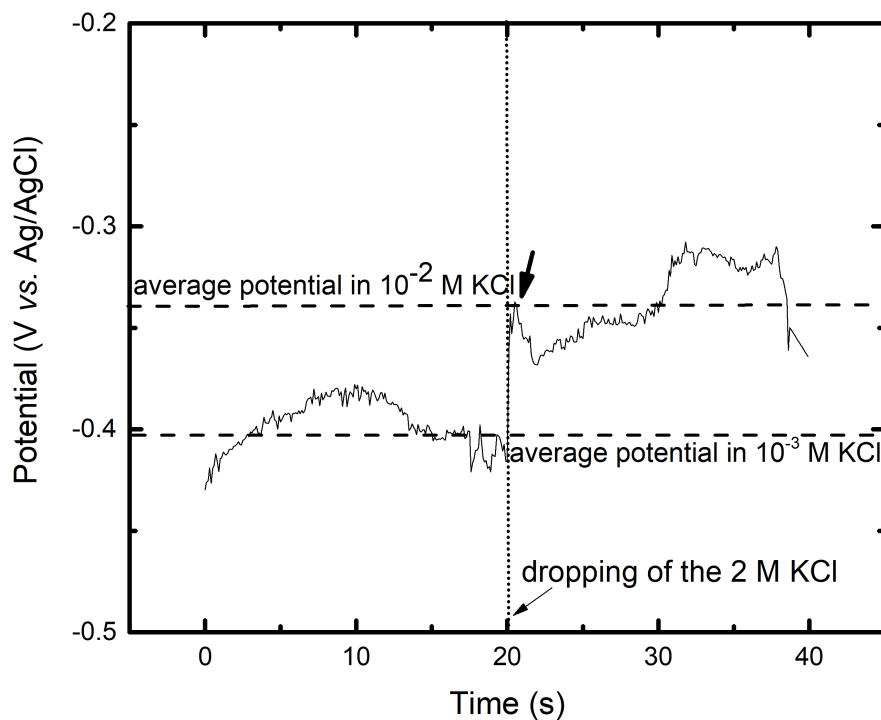


圖 4-15 在前 20 秒將電極置於 10^{-3} M 的 KCl 溶液中並於第 20 秒時滴入 2M KCl 使得的 KCl 濃度變為 10^{-2} M 的響應時間量測圖 (粗箭頭所指處為達到 10^{-2} M 平均電位的時間點)

4.4 普魯士藍之鉀離子通量即時監測實驗

4.4.1 待掃描基材之普魯士藍製備與測試

本研究以定電位電鍍普魯士藍在 ITO 玻璃上，其參數為 0.7 V vs. Ag/AgCl，電鍍 120 秒。電鍍液依照 Neff 的溶液成分，調配 含有 KCl、FeCl₃、K₄[Fe(CN)₆]₃ 的新鮮溶液。其中濃度調得比 Neff 的配方來得低，這是為了避免電鍍電流過高造成普魯士藍生成的太快而堆積的較為鬆散或不穩。定電位電鍍的計時電流法如圖 4-16 所示：

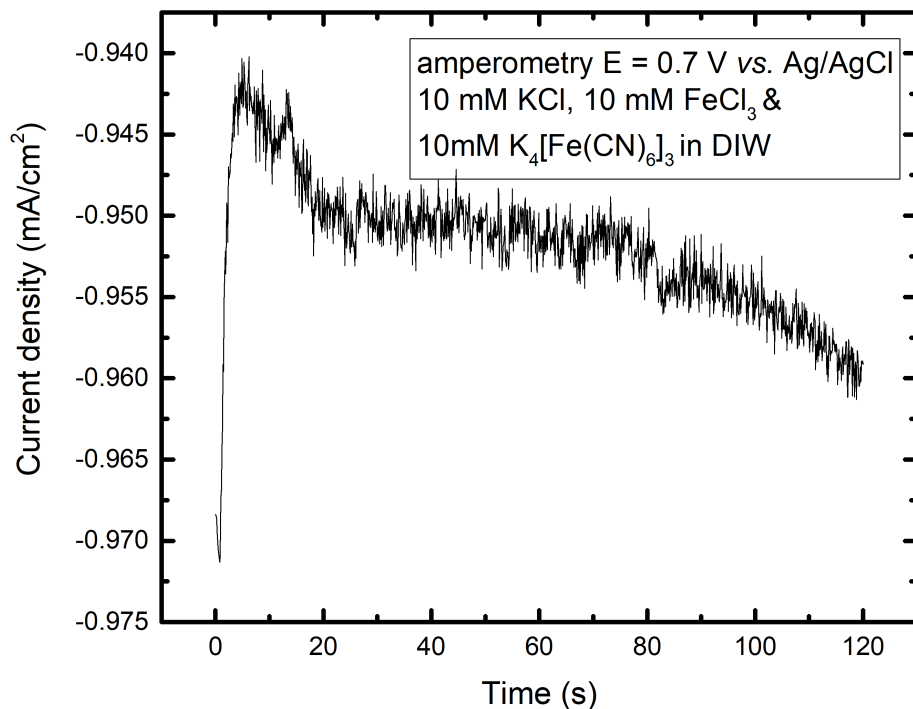


圖 4-16 在 10 mM 的 KCl、FeCl₃、K₄[Fe(CN)₆]₃ 水溶液中定電位電鍍普魯士藍至 ITO 玻璃上之電流-時間圖 (電位為 0.7 vs. Ag/AgCl)

從圖 4-16 中可以看到一開始的電鍍的還原電流值較大，快速降低到極值點後，就持續慢慢變大。這可能是由於一開始的電流刺激在導電性較佳而且潔淨的 ITO 玻璃上，也有可能是因為表面形成電雙層結構的充電 (非法拉第) 電流。

接著，在電鍍完之後，對薄膜進行兩階段的烘烤。第一階段的烘烤較低溫，只有攝氏 90 度，是為了去除水分。第二階段的烘烤高溫，至攝氏 120 度，是為了穩固普魯士藍薄膜的結構。

在此之後，進行 10 圈的循環伏安法，檢查薄膜是否具有電化學活性並且可以去除普魯士藍薄膜上結構較為鬆散的部分。其數據如圖 4-17 所示。

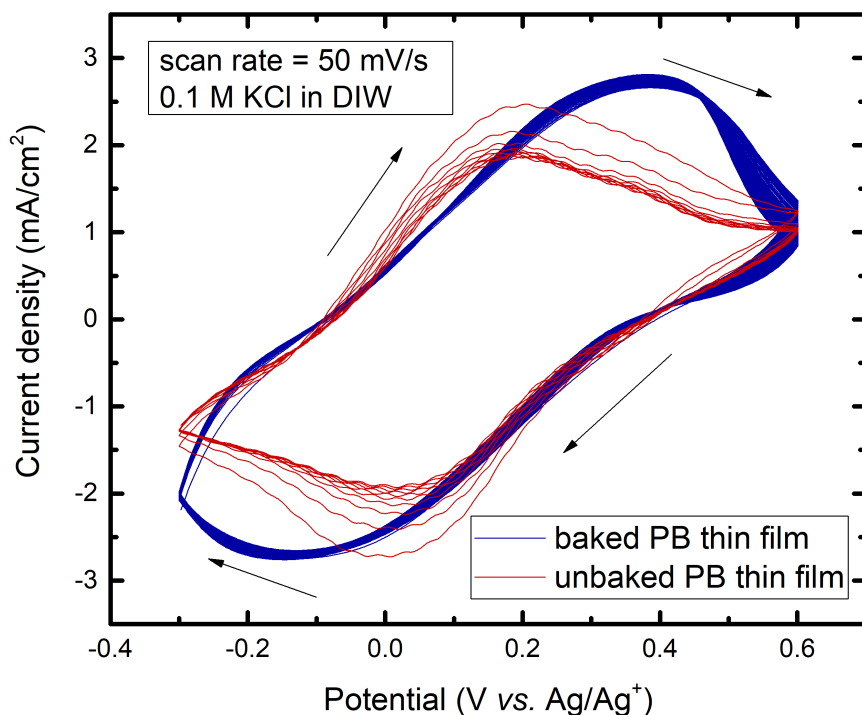


圖 4-17 有/無經過烘烤之普魯士藍薄膜在 0.1M KCl 中的 10 圈的循環伏安法比較圖 (掃描速率為 50 mV/s)

從圖 4-17 可以看到，有經過烘烤的普魯士藍，在 10 圈的掃描之後依然保有與原本相仿的氧化還原電流密度，而沒有經過烘烤的普魯士藍，在 10 圈的掃描後則是有電流明顯下降的趨勢，到第十圈下降約三分之一的電流。可見烘烤確實對於普魯士藍薄膜的穩定性有所幫助。然而，其氧化還原的反應阻力似乎也增加了。

4.4.2 普魯士藍表面鉀離子通量之初步監測實驗的訊號確認

首先將電極置於大約離基材普魯士藍薄膜表面大約 30 μm 高的位置。並且將 0.1M NaCl 與 10 mM KCl 的鹽酸溶液 ($\text{pH}=3$) 注入反應槽中，並將基材的普魯士藍薄膜利用多階段計時電位法控制。(NaCl 是作為 supporting electrolyte 之用。) 由於先前已經驗證本研究之離子選擇微電極的選擇性會使得 Na^+ 對於訊號的貢獻等同於不到 1% 的 K^+ ，因此可以將 NaCl 視為單純的 supporting electrolyte。本實驗的多階段計時電位法是反覆進行「兩秒鐘 0.6 V vs. Ag QRE、兩秒鐘 -0.3 V vs. Ag QRE」為一個週期 (4 秒)，共五個週期 (20 秒) 的電位刺激，產生反覆的氧化與還原電流。並以鉀離子選擇微電極進行訊號的監測，其訊號對照如圖 4-18 所示 (全部的圖與單一週期的放大圖)。圖中也有氯離子選擇微電極以及裸微電極的訊號對照組。

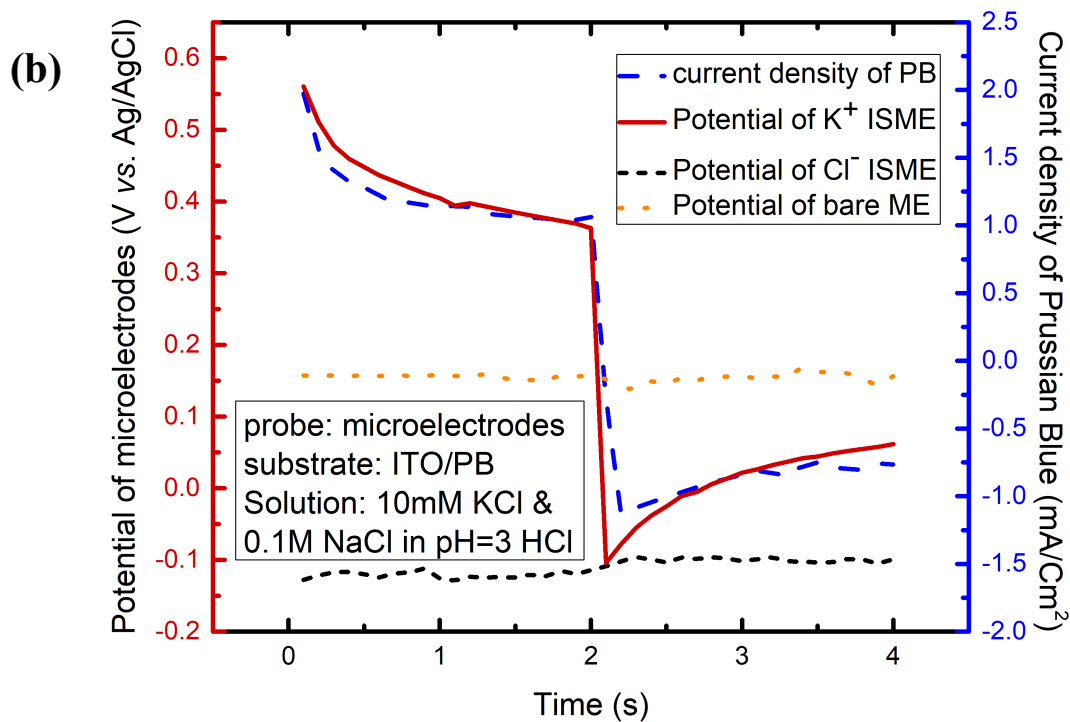
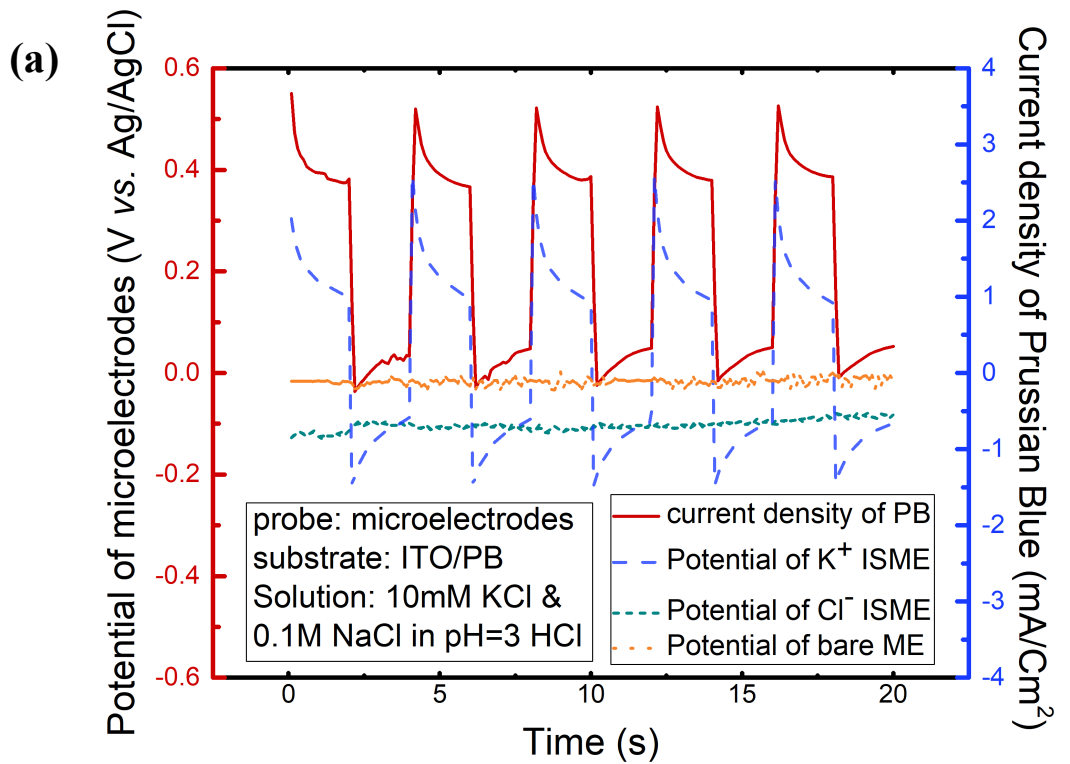


圖 4-18 (a) 普魯士藍薄膜之離子選擇微電極監測訊號與電流訊號對應圖 (b) 普魯士藍薄膜之離子選擇微電極監測訊號與電流訊號對應之第 16 至 20 秒放大圖 (施加訊號為+0.6 V vs. Ag QRE、-0.3V vs. Ag QRE 交替各兩秒、五個週期)

從圖 4-18 (b)可以看到，在前兩秒以 0.6 V vs. Ag QRE 的氧化部分，薄膜確實響應出正電流，此時理論上是行氧化反應，普魯士白變成普魯士藍而吐出鉀離子與釋放電子至電極 (如式 2.12)。這些吐出的鉀離子仍在擴散層內使得局部的濃度升高，得到瞬間升高的鉀離子選擇微電極訊號。然而，電位的變化大約對應到四個數量級的鉀離子濃度變化，也就是 10^2 M，已經超過了飽和 KCl 溶液的濃度 (約 3.2 M)，因此除了局部的瞬間濃度差異，還有可能包含訊號本身的過度響應 (overshooting)。

而在後兩秒以 -0.3 V vs. Ag QRE 的還原部分，薄膜確實響應出負電流，此時理論上是行還原反應，普魯士藍變成普魯士白而吸入鉀離子與並自電極得到電子 (如式 2.12)。擴散層鉀離子瞬間被吸掉內使得局部的濃度降低，得到瞬間降低的鉀離子選擇微電極訊號。

還原段處之訊號基準線遠低於氧化段之訊號基準線。由於 bulk 之 KCl 濃度大約為 10^{-2} M，因此兩基準線 (也就是訊號曲線中右側趨近水平的區段) 電位值應該相等。但實際測得的數值必非如此，因此這可能是由於瞬間的施加電位造成的效應。如果直接將此電位換算成濃度，可能會造成濃度數值的嚴重偏差，只有數量級的差異是接近真實的。因此，將濃度換算成濃度之估計是意義不大的。本研究並未進行估計，僅觀察其趨勢。

而在裸微電極 (空白組) 以及氯離子選擇微電極 (負控組) 訊號中，可以看到相對於鉀離子選擇電極，這兩組訊號對於普魯士藍的氧化還原反應並沒有響應。除此之外，如果基材表面為蒸鍍的金或是 ITO，使用鉀離子選擇微電極也依樣不會有訊號變化。因此，可以佐證鉀離子選擇電極測到的訊號為真實訊號。

由於氯離子選擇微電極訊號同樣是利用 PEDOT 作為離子電子傳導層並且沾附氯離子選擇薄膜，其所偵測到的訊號應當是氯離子 (或至少是陰離子) 的訊號，而在本實驗的水溶液中雖然本來就有氯離子，基材表面卻沒有牽涉到氯離子的反應發生。這使得氯離子選擇微電極的訊號隨時間並沒有太大的變化。而裸電極的

訊號也是一樣，並沒有任何電子進入裸電極或是在裸電極表面反應，所以訊號維持在一個電位附近並帶有雜訊。

從圖 4-18 來看，此響應訊號搭配氯離子選擇微電極的對照組以及裸微電極的對照組，證明了本研究所製備的固態接觸式鉀離子選擇微電極可以在普普士藍表面微米距離內選擇性偵測到其鉀離子進出的訊號。

本實驗平均來說在四次的嘗試中，大約會有一次成功，失敗的組別容易出現上下振動的雜訊，或者是維持在一個固定的值。這可能是製作離子選擇電極時，離子選擇薄膜的沾附製程不夠穩定所造成。



4.4.3 普魯士藍表面鉀離子通量之初步監測實驗的訊號量化分析

4.4.3.1 普魯士藍薄膜的電流-時間曲線擬合分析

首先，本研究希望先了解普魯士藍薄膜在定電位下的電流響應狀況，因此先對其電流-時間曲線利用 origin 軟體進行擬合。本研究考慮三者對電流的貢獻：其一是普魯士藍的氧化還原反應對於電流的貢獻，由於氧化還原的反應速度較快，速率決定步驟為鉀離子的擴散，此部分屬於擴散控制 (diffusion control)，因此與時間的-1/2 次方成正比。其二是整體基材電極表面的電雙層電容放電反應，其響應應當屬於指數遞減。其三是背景電流，這可能源自於普魯士藍本身的催化性招致的背景氧化反應或還原反應，或者是普魯士藍表現出電容性質的部分電流。因此電流與時間的關係可以用時間的-1/2 次方、指數函數、以及 1 的線性組合表示如下 (其中 i 為電流、 t 為時間、 i_{redox} 表示氧化還原反應的電流、 i_{dl} 表示電雙層的電流、 i_{bg} 表示背景電流。)：

$$i = i_{redox} + i_{dl} + i_{bg} = At^{-1/2} + Be^{-Ct} + D \quad (\text{式 4.1})$$

按照以上表達式對圖 4-18 的數據進行曲線擬合，結果如圖 4-19 所示 (各取五週期內一週期的部分做代表)。從圖 4-19 中可以看到擬合的結果十分符合數據的分佈形狀。另外，所有循環內的擬合參數也如下表 (表 4-4) 所列。值得注意的是，雖然氧化還原電流的部分，係數都沒有顯著地大於電雙層的電流 (甚至在還原反應的部分，還原的電流係數是比較小的)。但是電雙層的電流出發點較低 (e^{-t} 帶入 $t=0.1$ 約為 1)，遠小於氧化還原電流的出發點 (t^{-1} 帶入 $t=0.1$ 約為 10)，但是氧化還原電流的遞減不輸給電雙層的電流，所以電雙層的電流貢獻部分無法完全忽視。另外，背景電流的係數也佔了許多比例，並隨時間過去貢獻愈來愈多，因此。綜合以上兩者，可見單純從計時電流法的結果並沒辦法準確地直接換算成普魯士藍的反應量或是鉀離子的吞吐量，必須要利用擬合才能「抽取」出氧化還原電流的資料。

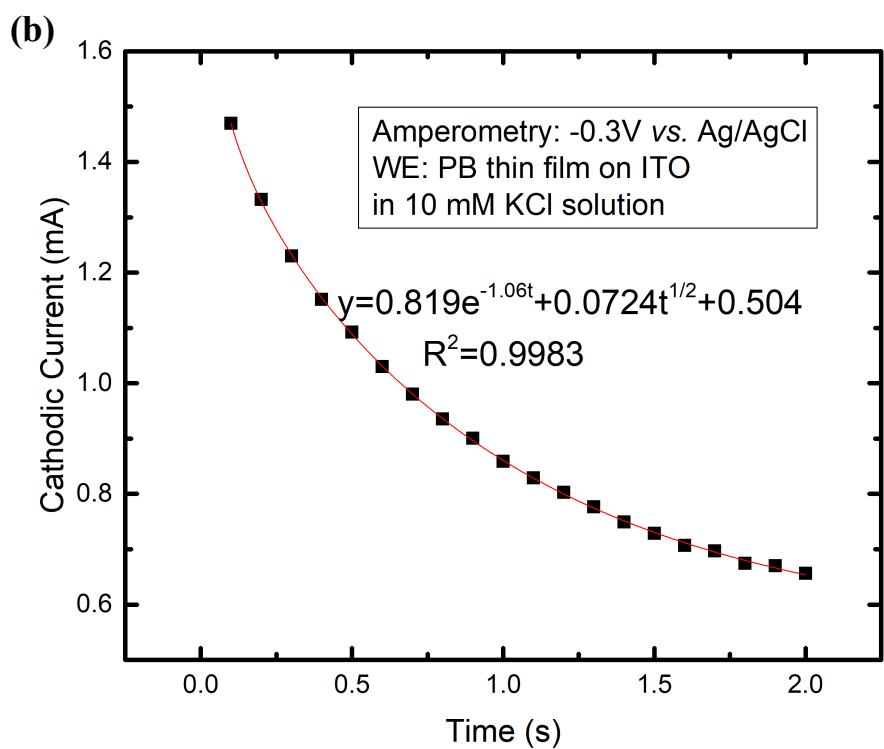
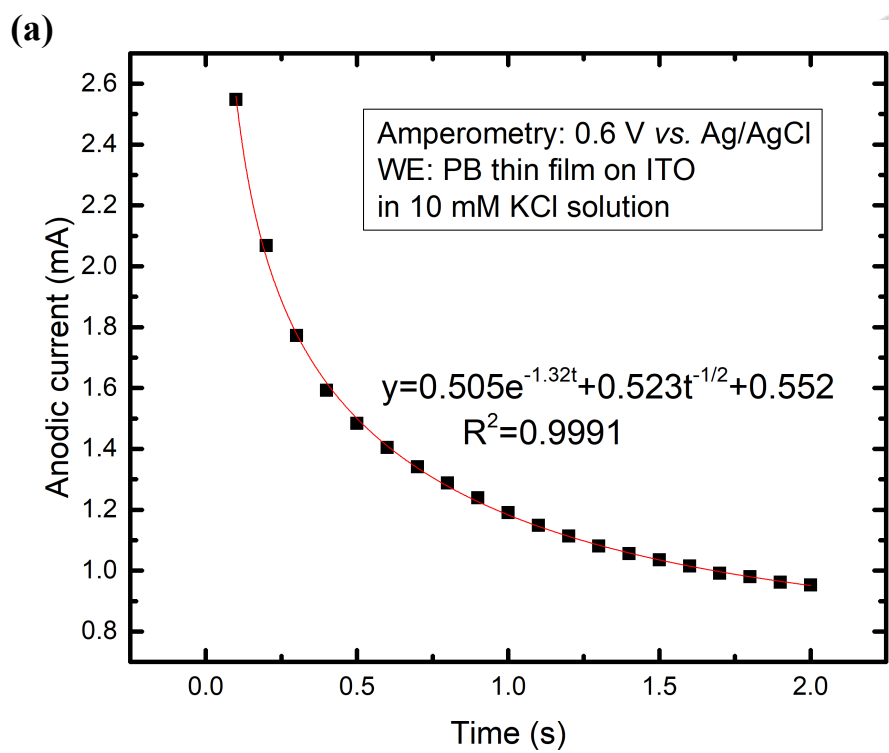


圖 4-19 普魯士藍在 10 mM KCl 與 0.1M NaCl 的水溶液中氧化還原電流隨時間變化的曲線擬合

(a) 氧化電流 (+0.6 V vs. Ag QRE 之下，取第五個循環)

(b) 還原電流 (-0.3 V vs. Ag QRE 之下，取第四個循環)

表 4-5 普魯士藍之氧化還原電流隨時間變化的曲線擬合數值與解釋係數

(a) 氧化過程 (b) 還原過程

(a) Oxidation	A	B	C	D	R ²
cycle #1	0.284	0.505	0.646	0.661	0.9871
cycle #2	0.531	0.447	0.814	0.529	0.9983
cycle #3	0.529	0.416	1.24	0.543	0.9970
cycle #4	0.522	0.440	1.15	0.549	0.9991
cycle #5	0.523	0.402	1.32	0.552	0.9989

(b) Reduction	A	B	C	D	R ²
cycle #1	0.0787	0.856	1.17	0.486	0.9967
cycle #2	0.0621	0.855	1.19	0.513	0.9973
cycle #3	0.0606	0.852	1.17	0.527	0.9992
cycle #4	0.0724	0.819	1.06	0.504	0.9989
cycle #5	0.0710	0.824	0.952	0.480	0.9993

4.4.3.2 離子選擇微電極訊號對於離子釋出的響應之對應關係擬合

接著，本研究希望了解鉀離子選擇微電極對於離子釋出的響應與對應關係量化，因此進行下列步驟之數據擬合。首先，若將前一小節 (4.4.3.1) 的普魯士藍氧化還原電流對時間進行數值積分成為氧化還原電量，也就是其反應量，正比於離子吞吐的量。然而，反應電的量值在單純的氧化反應期間或是還原反應期間，會隨時間上升。(因為氧化還原電流隨時間平方根反比；積分後，電量對時間平方根成正比。) 而在氧化反應量增高時，若微電極極為接近表面，則其量測到的訊號應該與反應量一樣隨時間上升 (因為普魯士藍氧化會吐出離子)；在還原反應量增高時，若微電極極為接近表面，則其量測到的訊號應該與反應量一樣隨時間下降 (因為普魯士藍氧化會吞入離子)，但這與前一節 (4.4.2) 的數據有所矛盾。從圖上可以看到，與鉀離子選擇微電極的電位同樣有上升或下降趨勢的是電流，而電流正比於離子的流率。因此，此微電極測量到的訊號應當與離子流量 (flux) 較為接近。

因此，在訊號處理的觀點上，應該對離子選擇微電極量測到的電位進行微分，觀察電位隨時間如何變化，以及其與電流、電量的關係。因此本研究首先考慮能斯特方程式，電極的響應電位大致與濃度成線性關係，如下式所示 (E 是電位， E^0 是截距項，SEN 是靈敏度，C 是表面濃度)：

$$E = E^0 + SEN \cdot \log C \quad (\text{式 4.2})$$

將上式微分可得：

$$\frac{dE}{dt} = \frac{SEN}{\ln 10} \cdot \frac{dC}{C} \quad (\text{式 4.3})$$

若假設表面濃度 C 大致與反應電量成正比，則濃度的時變率大致與電流成正比。此兩者可以用式 4.1 的 i_{redox} 代入計算，結果是電位的時變率值會與時間的倒數成正比。將以上假設代入式 4.3 並積分後可以獲得下式：

$$\frac{dE}{dt} = m \cdot \frac{1}{t}; E = m' \log t + b \quad (\text{式 4.4})$$

其中 m 為比例常數，其正負由 $\frac{dC}{dt}$ 決定（因為其他因素皆為正），當濃度下降時， m 會小於 0。 m' 則是 m 以換底公式修正的斜率， $m' = 2.303m$ 。而 b 是積分後的常數。多加最後一步的積分處理是為了使用電位原本的數據進行擬合。除此之外，由於電位對時間的微分在此只能使用相鄰兩點數據點之斜率逼近，可能在計算上不夠準確。另外，在還原的週期中訊號有不穩而有些微上下顫動的狀況，使得兩點的斜率有正負交錯的狀況，但這與離子的行為並沒有關係，只是訊號不穩的展現，若用以進行擬合，會缺乏解釋意義的狀況。這兩點會這會影響數據處理後的在圖表判讀上以及數據擬合上的困難，因此採用積分後的式子進行擬合做觀察。但為了完整呈現，首先將電位時變率對時間倒數作圖，如圖 4-20 所示。

理想上，量測到電位的時變率對時間作圖應該要過原點（如式 4.4），因此在圖 4-19 中採用了過原點的直線 $y = ax$ 的模型進行迴歸，而不是使用一般的線性迴歸。從圖中可以看到氧化段反應的趨勢線（迴歸直線）較可以代表數據整體的狀況，而還原段就有許多的點（特別是第一個循環和第二個循環的數據）並不符合整體的趨勢線。這些點座落在時間較後段的位置，是如前面所述的訊號開始產生波動的部分。

接著以積分後的式子對數據進行擬合，如圖 4-20 所示。在氧化段時 m' 小於 0，表示濃度的下降。這卻與普魯士藍氧化時將鉀離子釋出、普魯士藍還原時將鉀離子吸入的想法有所違背，本論文將會在下方論述圖 4-20 的擬合方法合理之後，進行 m' 數值正負的解釋。

從圖 4-20 中可以看到，在氧化段的部分，大部分都可以被模型解釋，並且數據也較為靠近趨勢線。但是還原段的圖中，在單一週期內，時間接近最大值的時候，會產生預測失準的現象。這主要是由於該段訊號產生一些波動，而被微分的計算方式放大，表 4-6 給出了此擬合 (圖 4-20) 與圖 4-18 之擬合數值的對應狀況。

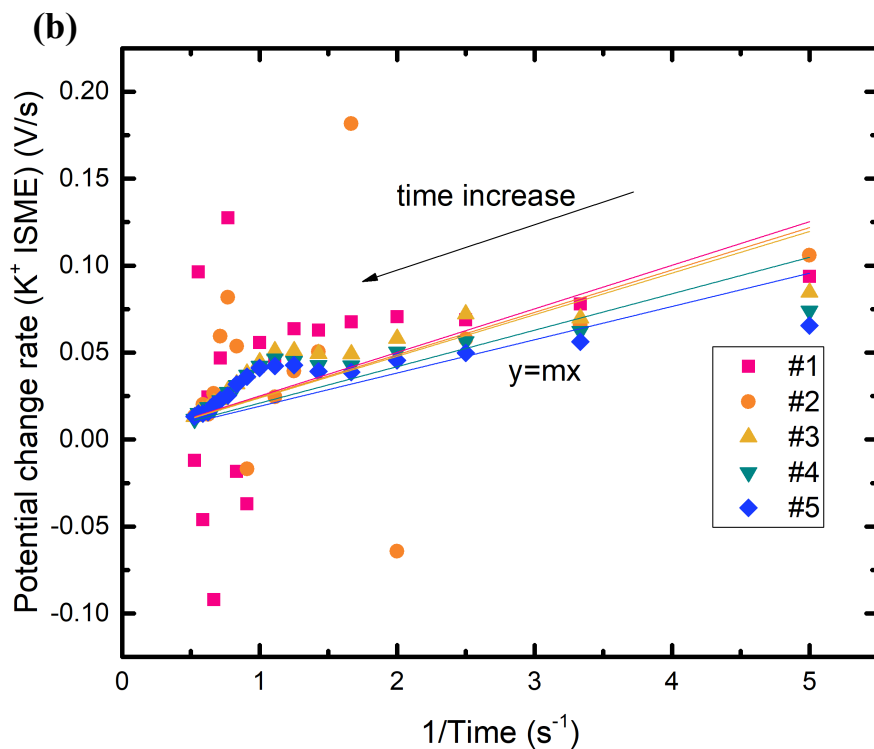
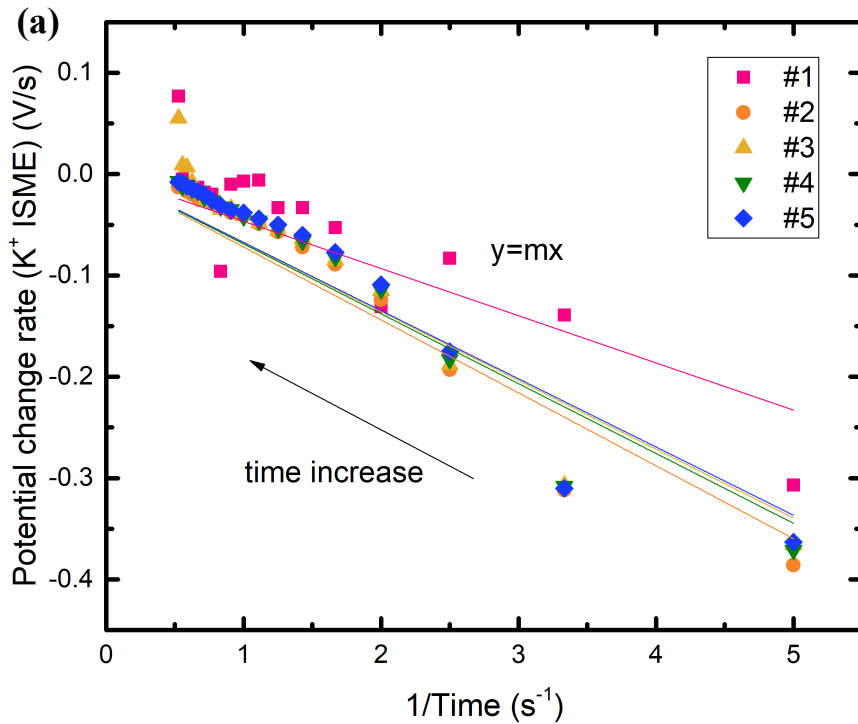


圖 4-20 一週期內普魯士藍之反應時間倒數值與其表面鉀離子選擇微電極量測之訊號時變率的對應圖

(a)是氧化段 (b)是還原段，圖中的 m 的數值在表 4-6 給出其值以及其對應的解釋係數。

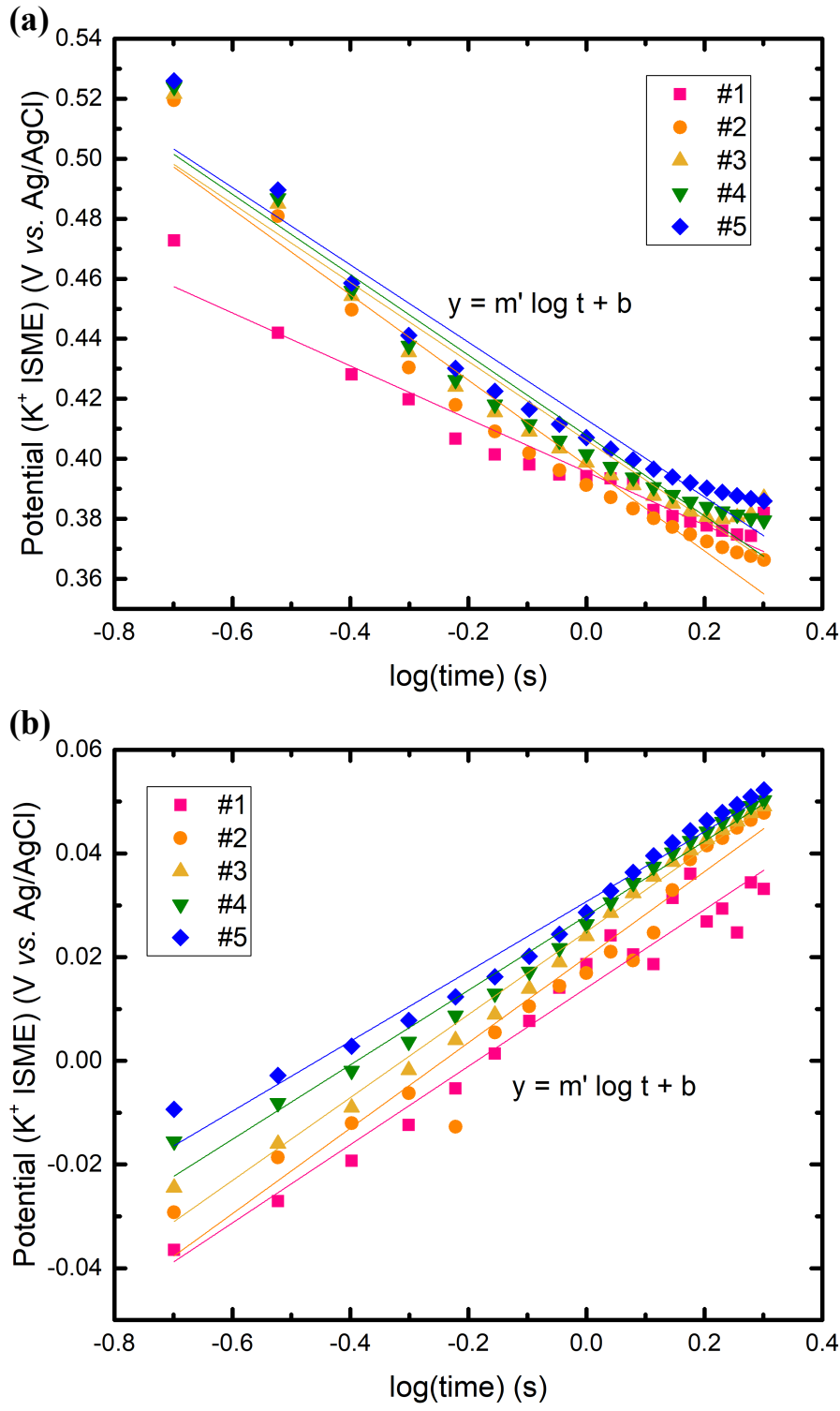


圖 4-21 一週期內普魯士藍之反應時間與其表面鉀離子選擇微電極之量測訊號的對應圖

(a)是氧化段 (+0.6 V vs. Ag QRE 之下) (b)是還原段 (-0.3 V vs. Ag QRE 之下) , 圖中的 m' 與 b 的數值在表 4-6 給出其值以及其對應的解釋係數。

表 4-6 一週期內普魯士藍之反應時間與其表面鉀離子選擇微電極之量測訊號的
擬合數值與解釋係數



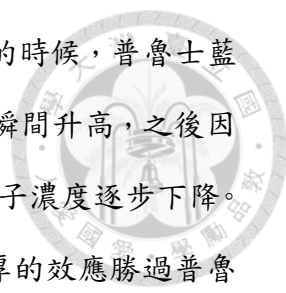
(a) 量測訊號的時變率對時間倒數的擬合

Oxidation	m	2.303m	R ²	Reduction	m	2.303m	R ²
cycle #1	-0.0466	-0.107	0.7311	cycle #1	0.0251	0.0578	0.1840
cycle #2	-0.0700	-0.161	0.9090	cycle #2	0.0270	0.0622	0.0518
cycle #3	-0.0700	-0.161	0.8550	cycle #3	0.0243	0.0560	0.4996
cycle #4	-0.0600	-0.132	0.8961	cycle #4	0.0239	0.0550	0.3663
cycle #5	-0.0600	-0.132	0.8840	cycle #5	0.0191	0.0440	0.1554

(b) 量測訊號對時間對數的擬合

Oxidation	m'	b	R ²	Reduction	m'	b	R ²
cycle #1	-0.0883	0.397	0.9460	cycle #1	0.0755	0.0140	0.9572
cycle #2	-0.142	0.397	0.9523	cycle #2	0.0824	0.0200	0.9507
cycle #3	-0.132	0.406	0.9284	cycle #3	0.0800	0.0249	0.9880
cycle #4	-0.133	0.408	0.9455	cycle #4	0.0719	0.0279	0.9839
cycle #5	-0.129	0.413	0.9412	cycle #5	0.0673	0.0307	0.9785

從表 4-6 可以看到，量測訊號的時變率對時間倒數的擬合方式在氧化段的解釋係數尚可，但是此方法在還原段則失去了解釋能力，無法解釋一半的數據變異（解釋係數 $R^2 < 0.5$ ）。就如之前所述，數據經過轉換與概算，以及還原段有著與表面濃度現象無關的訊號顫動經過轉換作為擬合的變數，使得其解釋能力下降。因此，才利用計算的方式產生了第二種擬合方法：量測訊號對時間對數的擬合。此擬合方法的解釋係數 R^2 均高於 0.94，並且在氧化段獲得的 m' 可以與第一種擬合方法中氧化段的 m 相互對應（以表 4-6 (a) 中的 2.303m 直欄的數據與 4-6 (b) m' 直欄的數據比較），可見第二種擬合方法是一種有效的擬合方式。



本研究推測可能性有下列兩者。可能性其一是：因為氧化的時候，普魯士藍會在被施加電位的瞬間釋放鉀離子，其表面附近鉀離子濃度會瞬間升高，之後因為擴散層逐漸增厚、表面普魯士藍反應趨緩，使得表面附近鉀離子濃度逐步下降。可能性其二是：或者是鉀離子仍然持續釋放累積，但擴散層加厚的效應勝過普魯士藍釋放鉀離子的速度，總體來說使得表面的鉀離子濃度隨時間而下降。

無論是哪一個猜測，本研究都認為是擴散層的加厚主宰而導致量測的電位隨時間靠近平衡電位。也就是說離子的流動與在水溶液中擴散主宰了所量測到的訊號隨時間變化的傾向。

因此，本研究所製作的離子選擇微電極，在此普魯士藍表面鉀離子吞吐的實驗中，在瞬間切換電位的一開始量測到了表面濃度的遽增或遽減之後，又可以量測到在定電位下的普魯士藍表面鉀離子濃度隨時間而回歸平衡電位的現象，可能包含了擴散層的增厚以及表面普魯士藍已經反應趨緩的狀態表現。因此，此實驗之結果驗證了本研究所製作的離子選擇微電極的量測訊號可以反應材料表面離子進出的行為。

4.4.4 循環伏安法下普魯士藍表面鉀離子通量之即時監測實驗

此實驗之前置作業與 4.4.2 小節所提到的方式相同，必須事先進行高度校正。接著將 30 mM KCl 的鹽酸溶液 (pH=3) 注入反應槽中，並且將電極置於大約離基材普魯士藍薄膜表面大約 30 μm 高的位置。接著施予基材之普魯士藍 -0.3 V vs. Ag QRE 之預處理電位五秒後，接著施予自 -0.3 至 1.2 V vs. Ag QRE、掃描速率為 25 mV/s 的循環伏安法。循環伏安法下之普魯士藍之電流與對應的鉀離子選擇微電極感測之開環電位訊號如圖 4-22 所示。

從圖 4-22 (a) 中可以看到，鉀離子選擇微電極所偵測到的訊號與普魯士藍所釋放的電流訊號隨電位 (或時間) 的分佈形狀幾乎一模一樣。這就如同 4.4.3 的觀點，本研究所製備的鉀離子選擇微電極量測到的訊號比起濃度更接近電流 (電子流量) 所對應到的反應的離子流量，也就是離子濃度的變化。而且所量測到的訊號是近乎即時 (real-time) 的。

除此之外，在本次實驗也可以看到，普魯士白 (-0.3 V vs. Ag QRE 附近的狀態) 與普魯士藍 (0.6 V vs. Ag QRE 附近的狀態) 之間反應的電流密度，無論是氧化電流或還原電流，均大於普魯士藍與柏林綠 (1.2 V vs. Ag QRE 附近的狀態) 之間的反應電流密度。而這也與反應了離子變化的訊號對應。在普魯士白與普魯士藍之間的反應訊號，同樣大於普魯士藍與柏林綠的訊號。這表示本研究所製作的鉀離子選擇微電極，對於離子吞吐的量具有響應。具體來說，就是在吞吐量小時訊號變化大，在吞吐量小時訊號變化小。

雖然電位量測訊號比起電流有些許落後，但是落後極少。若以先前測量到的響應時間來估計，則應當延遲 0.7 秒左右。而實際在圖上延遲大約了 20 mV，也就是大約 1 秒左右。這可能是由於離子選擇電極在較小的濃度差響應較慢。

從圖 4-22 (b) 可以看到，局部的離子濃度變化或被離子選擇微電極偵測出來，這原本可以透由循環伏安法之電流來進行估計。但是，如果是其他的刺激招致電化學活性物質的離子釋放 (例如熱或 pH 值等等)，則無法量測反應電流，卻能利用離子選擇微電極來量測，這是本次實驗成果的第二層意義。

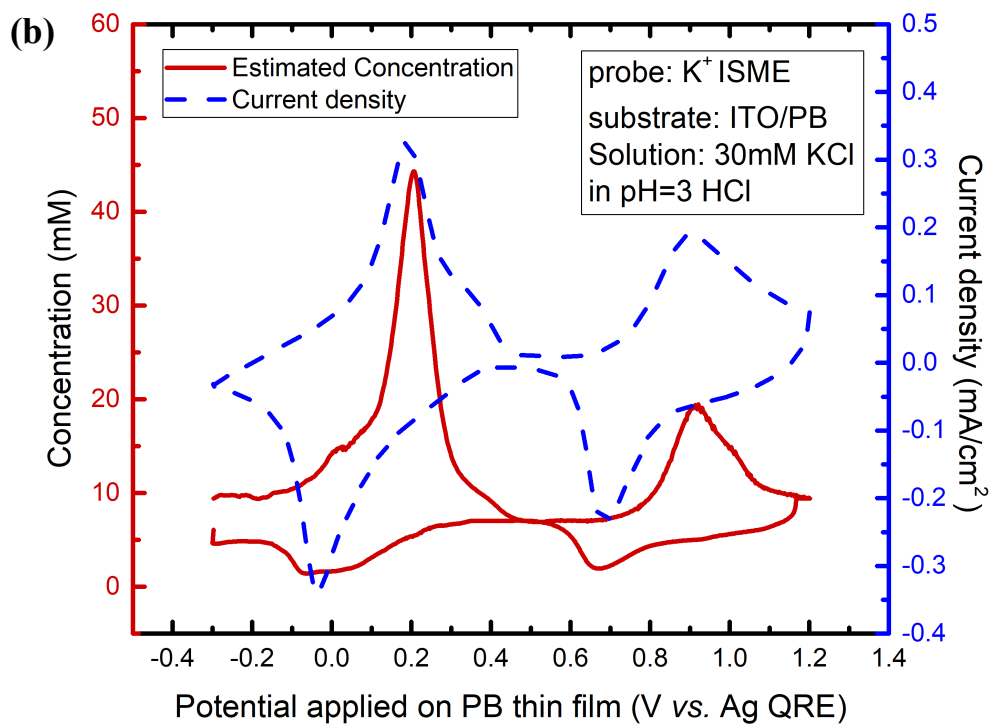
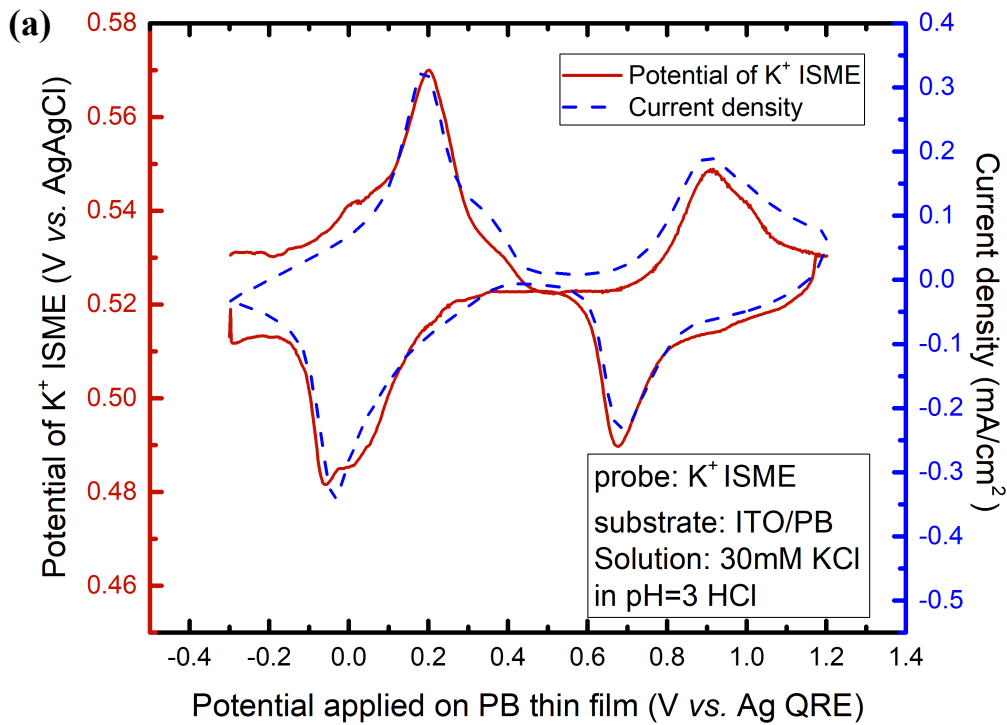


圖 4-22 鉀離子選擇微電極監測基材之普魯士藍薄膜在 30 mM KCl 的鹽酸水溶液中 (pH=3) 的循環伏安法之下的 (a) 訊號對應圖 (b) 濃度估計值對應圖 (掃描速率為 25 mV/s)

然而，如果將掃描速率提高到 50 mV/s，則電極感測的訊號會產生延遲 (lagging) 的現象。如圖 4-23 所示。

為使延遲之圖形容易辨認，在圖 4-23 上標註了「Ox1」、「Red1」、「Ox2」、「Red2」，分別表示第一對與第二對氧化與還原峰值對應的訊號所在 (Ox 表示氧化、Red 表示還原。1 表示第一對，也就是普魯士藍與普魯士白之間的反應；2 表示第二對，也就是普魯士藍與普魯士黃之間的反應)。

從圖 4-23 (a) 中，可以看到相較於圖 4-22，循環伏安圖由於掃描速率的加快而延遲，且整體的基準線有更加傾斜的現象，表示未補償電阻 (uncompensated resistance) 在這個組別展現得更明顯。第一對的氧化峰與第二對的氧化峰也較難從圖上直接辨識其高度。但是從鉀離子選擇微電極所讀到的訊號來看，第二對的氧化峰所吐出的鉀離子量還是相對比較少的。這一點在還原峰對應到的鉀離子選擇微電極的電位訊號也有相同的現象。(雖然第一對的還原峰所對應的訊號由於延遲的關係而不完整，但是在不到極值的地方，已經比第二對還原峰所對應的訊號還要下降更多。) 由於在先前的實驗中，第一對氧化還原所吐出的鉀離子較多，第二對較少，所以鉀離子選擇微電極量測到的訊號，比循環伏安法本身更接近離子真實的吞吐狀態。更進一步地說，離子選擇微電極的量測不會受到循環伏安法系統內未補償電阻造成的電流誤差影響。這是離子選擇微電極探針量測的優勢。

另外，從圖上來延遲的電位差距大約是 0.3 V，由於掃描速率是 0.05 V/s，也就是延遲了六秒鐘左右。由於量測系統無法在同一個恆電流電位儀上操作，所以分開兩台機器操作，藉由人工的方式盡可能紀錄時間差並校正。因此，延遲秒數可能是有誤差的。但是從如此的延遲趨勢可以直觀地解讀：電子 (藍色線) 比起離子 (紅色線) 跑得更快。普魯士藍在氧化與還原時會分別釋放和吸入鉀離子與電子。鉀離子在水溶液中游動，電子則是在金屬中傳導。若單純以阻抗的觀點來看，前者的速度必然較慢。這種誤差是源於離子與電子在觀測系統中移動的速度快慢差異，是在現有系統下離子選擇微電極探針量測時無法避免的差異。

除此之外，從圖 4-23 (b)中也可以看到，其所量測到的濃度變化的估計值遠小於掃描速率為 25 mV/s，也就是圖 4-22 (b)中的濃度變化。這可能是因為 50 mV/s 的掃描速率下反應時間較短，使得濃度變化量較小。

本實驗平均來說在六次的嘗試中，大約會有一次成功，失敗的組別容易出現維持在一個固定的值，或是只對離子釋出或吸入的單一方向有反應，或是反應極為延遲，幾乎對不到正在進行的循環伏安法。本研究推論這可能與 4.2 的原因相仿，可能是製作離子選擇電極時，離子選擇薄膜的沾附製程不夠穩定所造成。

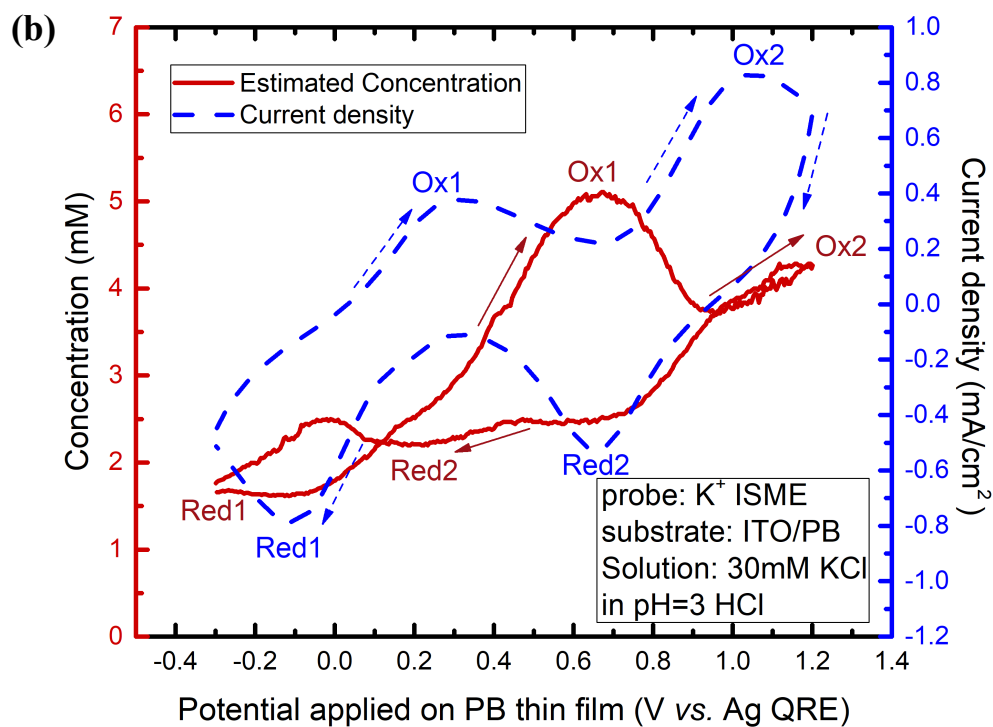
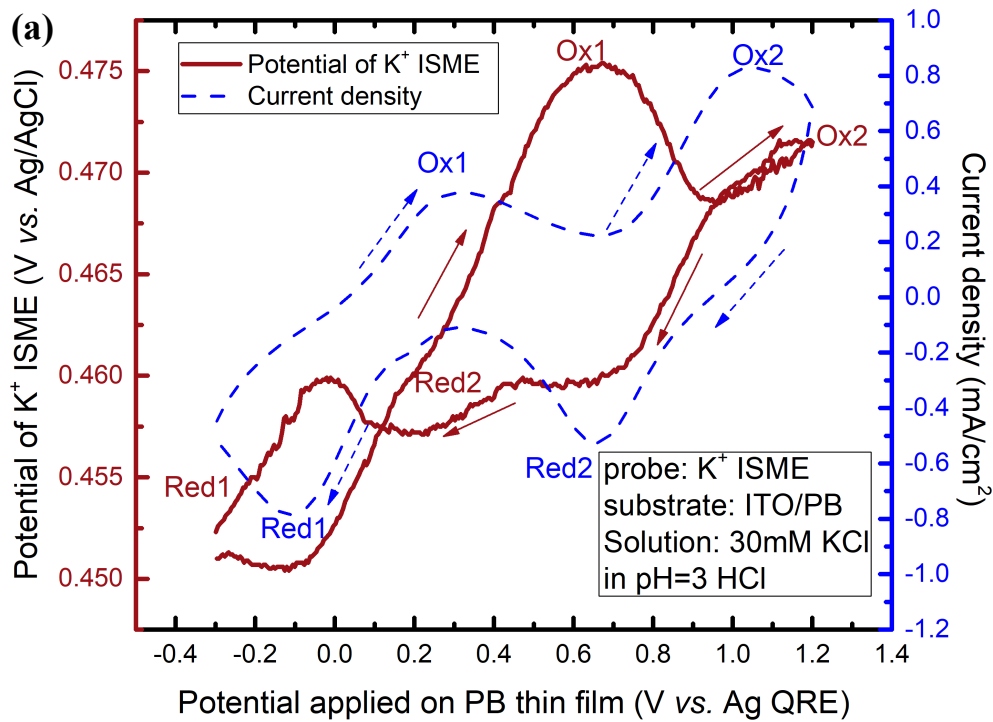


圖 4-23 鉀離子選擇微電極監測基材之普魯士藍薄膜在 30 mM KCl 的鹽酸水溶液中 (pH=3) 的循環伏安法之下的 (a) 訊號對應圖 (b) 濃度估計值對應圖 (掃描速率為 50 mV/s)

第五章 結論與建議



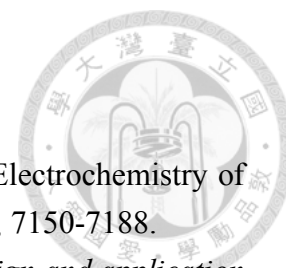
5.1 結論

1. 本研究將固態式離子選擇電極的三層式結構應用到微電極上的作法是可行的，可以製作出對鉀離子濃度具有響應的固態接觸式鉀離子選擇微電極。在純 KCl 水溶液中偵測，表現出近乎理論值的靈敏度 (59.45 mV/dec) 、10 μ M 的偵測下限以及 0.7 秒的響應時間。
2. 在固態接觸式離子選擇微電極的離子選擇薄膜與電極表面間添加離子電子傳導層，確實會對於靈敏度的提升以及偵測極限的降低有所幫助。這個結論與一般尺寸的離子選擇電極相等。
3. 透過調控在微電極上 PEDOT 的電鍍條件，包含 supporting electrolyte 的濃度、電鍍的掃描速率與圈數，PEDOT 的面積大小與電鍍電量可以被良好地調控。
4. 本研究所製備的固態接觸式離子選擇微電極，是一種目前鮮少有文獻進行探討或嘗試的新型離子選擇微電極製作方法，可以作為掃描式電化學顯微術的探針使用，偵測到普魯士藍表面鉀離子進出的訊號，或者是神經細胞傳導時表面之局部離子濃度變化的訊號。

5.2 建議

1. 掃描式電化學顯微術搭配離子選擇微電極具有極高應用潛力，例如生物生理離子的監測或是能源材料離子進出的監測。本研究提出新穎且便於製作的離子選擇微電極製作方法，或許在未來可以使得此種具備選擇性與直接監測的技術更為泛用，並可以結合電化學微量天秤進行更多材料或細胞的離子相關反應探討。
2. 本研究移植了傳統大小離子選擇電極的結構以及最佳化方法，並且獲得了一項與傳統大小的離子選擇電極呼應的重要結論：有離子電子傳導層者，表現較佳。但是在固態接觸式離子選擇微電極的製備的優化上，或許有著和傳統大小的離子選擇電極量測系統上有著差異，仍待探討與更多發現。
3. 微電極表面的材料修飾與電極製作有著各式各樣的未來應用性，隨著表面材料不同也可能會對不同的待測物種具有選擇性響應，進而可以製成更多樣化的微感測器。本研究發現的微電極電鍍外擴現象可能對這些應用的性能帶來未知的影響，因此微尺度電鍍的成核機制與控制方式值得更多探討。

參考文獻



- Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A., and Pumera, M. (2014). Electrochemistry of graphene and related materials. *Chemical Reviews*, 114(14), 7150-7188.
- Ammann, D. (2013). *Ion-selective microelectrodes: principles, design and application* (Vol. 50): Springer Science and Business Media.
- Appiah-Kusi, C., Kew, S. J., and Hall, E. (2009). Water Transport in Poly (n-butyl acrylate) Ion-Selective Membranes. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 21(17-18), 1992-2003.
- Bakker, E., Bühlmann, P., and Pretsch, E. (2004). The phase-boundary potential model. *Talanta*, 63(1), 3-20.
- Belaidi, F. S., Civélas, A., Castagnola, V., Tsopela, A., Mazonq, L., Gros, P., Temple-Boyer, P. (2015). PEDOT-modified integrated microelectrodes for the detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 214, 1-9.
- Bobacka, J. (1999). Potential stability of all-solid-state ion-selective electrodes using conducting polymers as ion-to-electron transducers. *Analytical Chemistry*, 71(21), 4932-4937.
- Darmanin, T., and Guittard, F. (2014). Wettability of conducting polymers: from superhydrophilicity to superoleophobicity. *Progress in Polymer Science*, 39(4), 656-682.
- del Pozo, M., Marchini, F., Cantoni, L., and Calvo, E. J. (2019). Direct measurement of lithium ion fluxes with a rotating ring disc electrode in potentiometric mode. *Electrochimica Acta*, 296, 901-906.
- Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U., and Reuter, K. (2010). *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*: CRC Press.
- Fabretto, M., Zuber, K., Hall, C., Murphy, P., and Griesser, H. J. (2009). The role of water in the synthesis and performance of vapour phase polymerised PEDOT electrochromic devices. *Journal of Materials Chemistry*, 19(42), 7871-7878.
- Fibbioli, M., Morf, W. E., Badertscher, M., de Rooij, N. F., and Pretsch, E. (2000). Potential drifts of solid-contacted ion-selective electrodes due to zero-current ion fluxes through the sensor membrane. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 12(16), 1286-1292.
- Filotás, D., Fernández-Pérez, B., Kiss, A., Nagy, L., Nagy, G., and Souto, R. (2018). Double barrel microelectrode assembly to prevent electrical field effects in

- potentiometric SECM imaging of galvanic corrosion processes. *Journal of the Electrochemical Society*, 165(5), 270-277.
- Gyvetvai, G., Nagy, L., Ivaska, A., Hernadi, I., and Nagy, G. (2009). Solid contact micropipette ion selective electrode II: potassium electrode for SECM and in vivo applications. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 21(17-18), 1970-1976.
- Gyvetvai, G., Sundblom, S., Nagy, L., Ivaska, A., and Nagy, G. (2007). Solid contact micropipette ion selective electrode for potentiometric SECM. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 19(10), 1116-1122.
- He, N., and Lindfors, T. (2012). Determination of water uptake of polymeric ion-selective membranes with the coulometric Karl Fischer and FT-IR-attenuated total reflection techniques. *Analytical Chemistry*, 85(2), 1006-1012.
- Hu, J., Stein, A., and Bühlmann, P. (2016). Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes. *Trends in Analytical Chemistry*, 76, 102-114.
- Huang, X.-r., Ren, Q.-q., Yuan, X.-j., Wen, W., Chen, W., and Zhan, D.-p. (2014). Iridium oxide based coaxial pH ultramicroelectrode. *Electrochemistry Communications*, 40, 35-37.
- Izquierdo, J., Nagy, L., Varga, Á., Bitter, I., Nagy, G., and Souto, R. M. (2012). Scanning electrochemical microscopy for the investigation of corrosion processes: measurement of Zn^{2+} spatial distribution with ion selective microelectrodes. *Electrochimica Acta*, 59, 398-403.
- Keggin, J., and Miles, F. (1936). Structures and formulae of the Prussian blues and related compounds. *Nature*, 137(3466), 577-578.
- Laipan, M., Xiang, L., Yu, J., Martin, B. R., Zhu, R., Zhu, J., & Sun, L. (2020). Layered intercalation compounds: Mechanisms, new methodologies, and advanced applications. *Progress in Materials Science*, 109, 100631.
- Li, M., Lu, J., Chen, Z., and Amine, K. (2018). 30 years of lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 30(33), 1800561.
- Lin, J. W. P., and Dudek, L. P. (1980). Synthesis and properties of poly (2, 5-thienylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18(9), 2869-2873.
- Lin, T.-E., Rapino, S., Girault, H. H., and Lesch, A. (2018). Electrochemical imaging of cells and tissues. *Chemical Science*, 9(20), 4546-4554.
- Lindner, E., Gyurcsányi, R. E., and Buck, R. P. (1999). Tailored transport through ion-selective membranes for improved detection limits and selectivity coefficients.

Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 11(10-11), 695-702.

- Michalska, A., Dumańska, J., and Maksymiuk, K. (2003). Lowering the detection limit of ion-selective plastic membrane electrodes with conducting polymer solid contact and conducting polymer potentiometric sensors. *Analytical Chemistry*, 75(19), 4964-4974.
- Michalska, A., Konopka, A., and Maj-Zurawska, M. (2003). All-solid-state calcium solvent polymeric membrane electrode for low-level concentration measurements. *Analytical Chemistry*, 75(1), 141-144.
- Mohammadi, A., Hasan, M.-A., Liedberg, B., Lundström, I., and Salaneck, W. (1986). Chemical vapour deposition (CVD) of conducting polymers: Polypyrrole. *Synthetic Metals*, 14(3), 189-197.
- Morf, W. E. (2012). The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport. Elsevier.
- Nikolskii, B. P. (1937) Theory of the glass electrode. I. Theoretical. *The Journal of Physical Chemistry (U.S.S.R.)*, 10, 495-503.
- Paradee, N., and Sirivat, A. (2014). Synthesis of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidation polymerization. *Polymer International*, 63(1), 106-113.
- Rajan, K. P., and Neff, V. D. (1982). Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 2. Kinetics of the reduction of ruthenium purple and Prussian blue. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(22), 4361-4368.
- Randriamahazaka, H., Noel, V., and Chevrot, C. (1999). Nucleation and growth of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472(2), 103-111.
- Shpigel, N., Levi, M. D., and Aurbach, D. (2019). EQCM-D technique for complex mechanical characterization of energy storage electrodes: Background and practical guide. *Energy Storage Materials*. 21, 399-413
- Sundfors, F., Lindfors, T., Hofler, L., Berezki, R., and Gyurcsányi, R. b. E. (2009). FTIR-ATR study of water uptake and diffusion through ion-selective membranes based on poly (acrylates) and silicone rubber. *Analytical Chemistry*, 81(14), 5925-5934.
- Sutter, J., Lindner, E., Gyurcsányi, R. E., and Pretsch, E. (2004). A polypyrrole-based solid-contact Pb^{2+} -selective PVC-membrane electrode with a nanomolar detection limit. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380(1), 7-14.
- Takahashi, Y., Kumatani, A., Munakata, H., Inomata, H., Ito, K., Ino, K., Kanamura, K. (2014). Nanoscale visualization of redox activity at lithium-ion battery cathodes. *Nature Communications*, 5(1), 1-7.

- Tang, Y., Li, W., Feng, P., Zhou, M., Wang, K., and Jiang, K. (2020). Investigation of Alkali-Ion (Li, Na and K) Intercalation in Manganese Hexacyanoferrate $K_xMnFe(CN)_6$ as Cathode Material. *Chemical Engineering Journal*, 125269.
- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., and Amemiya, S. (2000). Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 72(10), 1851-2082.
- Umezawa, Y., Umezawa K., and Sato H. (1995). Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: Recommended methods for reporting $K_{A,B}^{pot}$ values (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 67(3), 507-518
- Vázquez, M., Bobacka, J., Ivaska, A., and Lewenstam, A. (2002). Influence of oxygen and carbon dioxide on the electrochemical stability of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) used as ion-to-electron transducer in all-solid-state ion-selective electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 82(1), 7-13.
- Veder, J.-P., De Marco, R., Clarke, G., Chester, R., Nelson, A., Prince, K., Bakker, E. (2008). Elimination of undesirable water layers in solid-contact polymeric ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 80(17), 6731-6740.
- Veder, J.-P., De Marco, R., Patel, K., Si, P., Grygolowicz-Pawlak, E., James, M., Pretsch, E. (2013). Evidence for a surface confined ion-to-electron transduction reaction in solid-contact ion-selective electrodes based on poly (3-octylthiophene). *Analytical Chemistry*, 85(21), 10495-10502.
- Winther-Jensen, B., and West, K. (2004). Vapor-phase polymerization of 3, 4-ethylenedioxythiophene: a route to highly conducting polymer surface layers. *Macromolecules*, 37(12), 4538-4543.
- Yamada, H., Haraguchi, D., and Yasunaga, K. (2014). Fabrication and characterization of a K^+ -selective nanoelectrode and simultaneous imaging of topography and local K^+ flux using scanning electrochemical microscopy. *Analytical Chemistry*, 86(17), 8547-8552.
- Zou, X. U., Cheong, J. H., Taitt, B. J., and Bühlmann, P. (2013). Solid contact ion-selective electrodes with a well-controlled Co (II)/Co (III) redox buffer layer. *Analytical Chemistry*, 85(19), 9350-9355.

附錄



附錄一 離子選擇微電極對量測系統振動的抵抗能力

在本研究進行的過程中，微電極的電位訊號隨環境振動而振動，是一個待解決的問題。在研究一開始進行微電極狀態的確認時 (4.1 的部分)，常常因為有人走過實驗桌附近的地面造成訊號顫動。然而也因為如此，本研究在過程中無意中發現了有使用 PEDOT:ClO₄ 作為離子電子傳導層的離子選擇微電極，比起沒有使用的組別具有對量測系統振動的抵抗能力。

在圖 S-1 中，沒有 PEDOT:ClO₄ 作為離子電子傳導層的電極，其訊號不但在第 20 秒的敲擊之後的產生振盪，在此之後也飄移掉了。而有 PEDOT:ClO₄ 作為離子電子傳導層的電極，則在較緩和的訊號變化後大致回到了原本的電位。從這組比較可以發現離子電子傳導層在離子選擇微電極中，除了增加靈敏度與偵測下限之外，也有在環境振動下穩定電位訊號的額外好處。

然而，此結果也有可能是由於具有 PEDOT:ClO₄ 的離子選擇微電極響應時間過於緩慢，造成無法偵測局部的瞬間微小濃度變化，因此在訊號上無法反映出振盪的行為。然而，本研究的離子選擇微電極先前量測的響應時間約為 0.7 秒。倘若在 0.7 秒後沒有 PEDOT:ClO₄ 的組別持續有振盪訊號，而具有 PEDOT:ClO₄ 的組別則否，那表示這並非瞬間的濃度變化，而只是單純的雜訊。

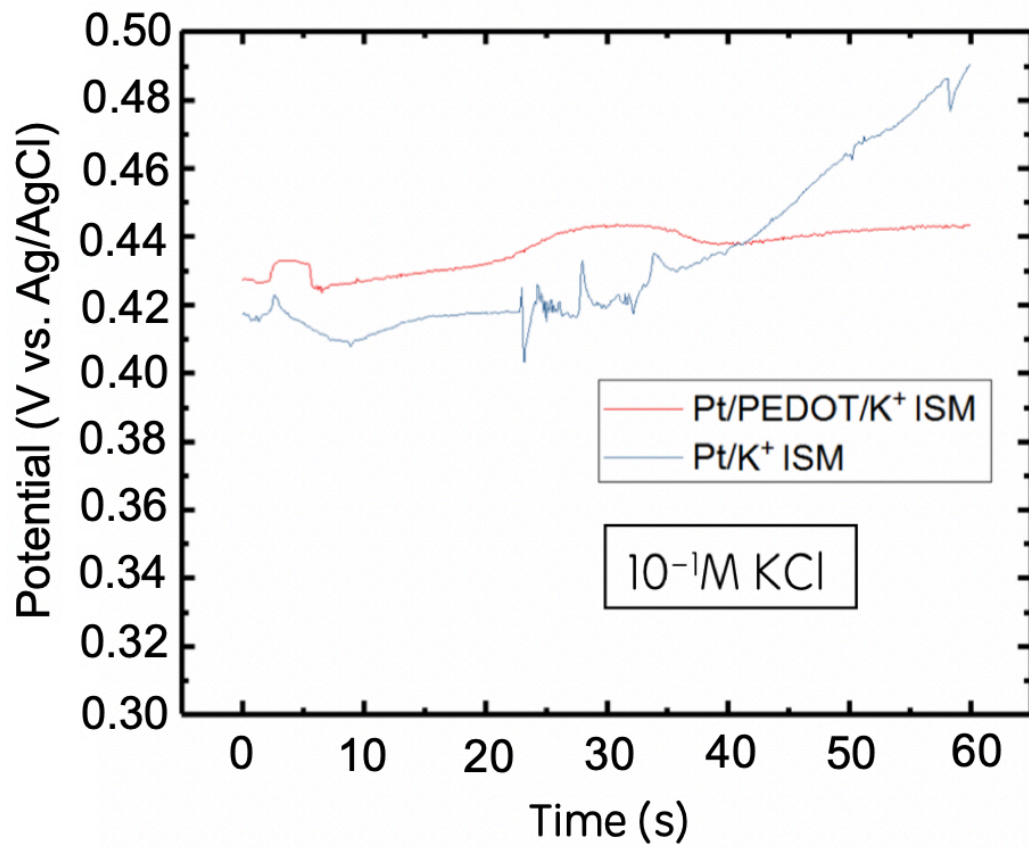


圖 S-1 有或無 PEDOT:ClO₄ 之離子選擇微電極抵抗環境振動下電位訊號比較
(在第 20 秒左右對實驗桌面進行敲擊)

附錄二 定電流模式下的離子選擇微電極量測

改善離子選擇電極偵測極限之一方法之一是施加定電流而非開環電位法的方式進行量測。(Michalska, Dumańska, and Maksymiuk, 2003) 此方法不僅有理論預測，更有文獻用以降低鉛離子選擇電極的偵測極限。

因此，起初本研究曾比較了在開環電位法與施加零電流的方式進行量測。如圖 S-2 (a) 所示，施加零電流的組別其線性度比起以開環電位法量測的組別更好。這可能是因為以儀器施加零電流抑制了電極表面自發性的極化電流，使得偵測的化學平衡受到較少干擾，更接近能斯特方程式的預測。除此之外，在圖 S-2 (b) 中也可以看到，對在量測時離子選擇電極施加負的微小電流 (-30 nA) ，有助於其偵測下線附近的斜率更加接近水平線之理想狀況，而非在低濃度 (10^{-6} M) 時電位訊號不降反升。

後來經過更完整的文獻探討後，針對製作流程改善，包括進行製程中每一步電極的清潔與離子電子傳導層的預處理，使得所製備的離子選擇微電極探針量測時的檢量線同樣可以達到在 10^{-6} M KCl 中的電位訊號比起在 10^{-5} M KCl 中的電位訊號更低的現象。考量到定電流模式的長時間量測下，微電極探針可能會受到電流極化或是其他未知的影響，造成量測不準或探針損壞，因此在本研究中最後未採用定電流量測。

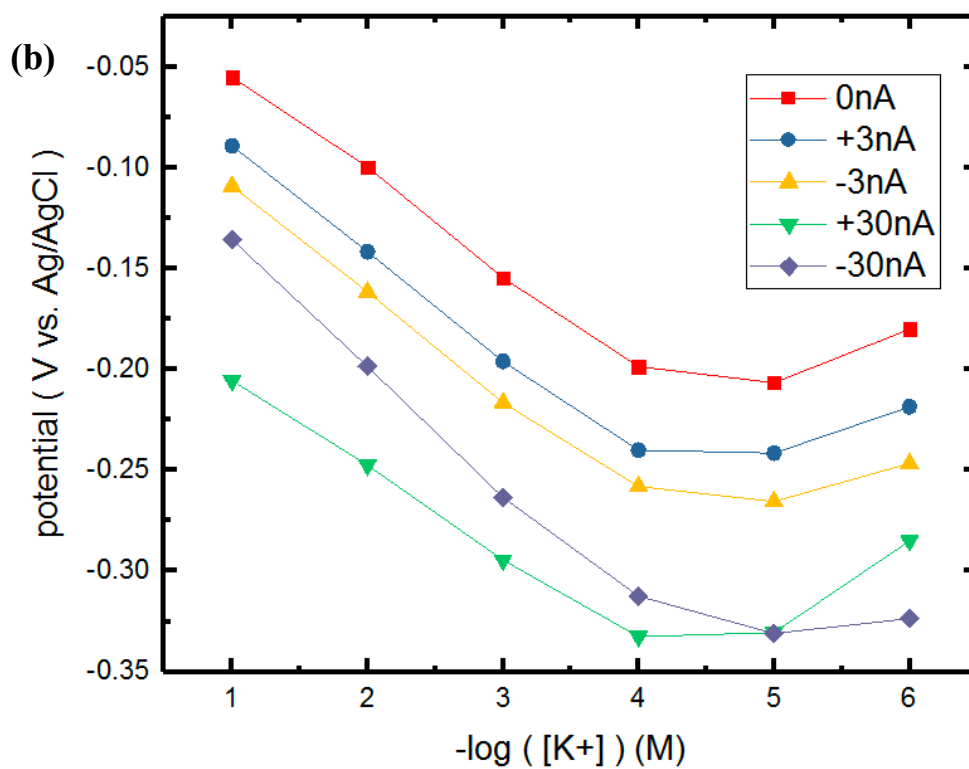
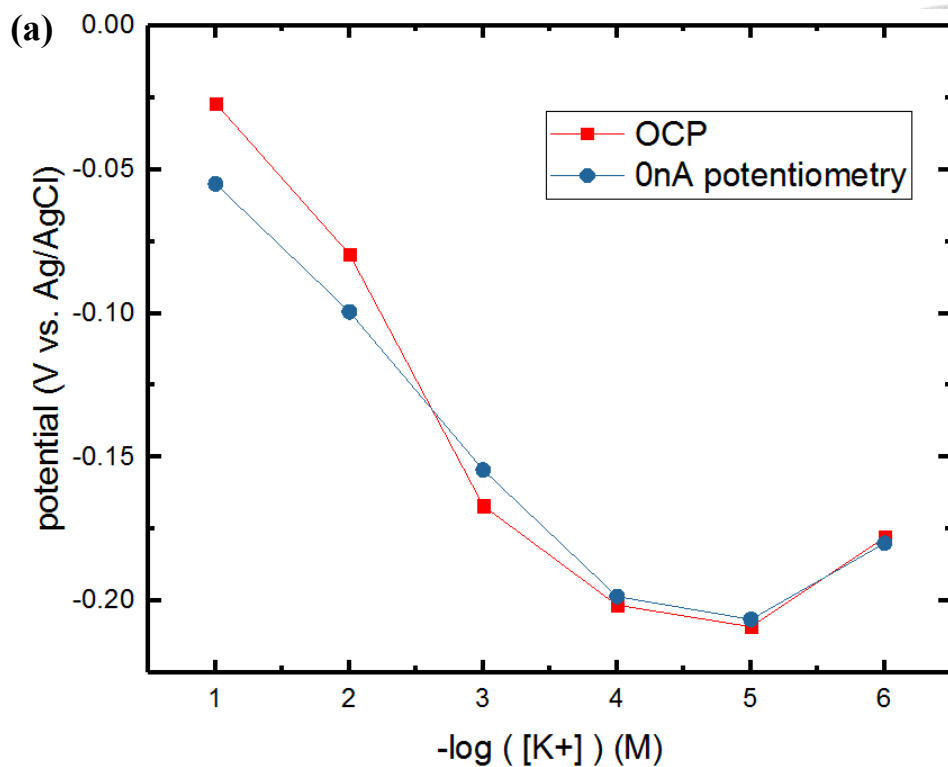


圖 S-2 定電流模式量測之檢量線比較圖

(a) 比較開環電位量測與定零電流量測的檢量線

(b) 比較各個定電流 (0 nA、±3 nA、±30 nA) 量測條件下的檢量線

附錄三 裸微電極以普魯士藍為基材的高度定位嘗試

本研究在初步階段並沒有顯微鏡以及光源等設備來進行電極的定位，因此曾經嘗試過利用未修飾的微電極探針（表面為白金）在普魯士藍表面先進行做出 approach curve（電流對微電極距離基材電極表面的距離做成的曲線圖），接著利用對應的高度進行定位。

本研究必須先盡可能確認距離基材電極表面的高度。首先考慮到電極槽的架構是由一個底部帶有油封槽壁與槽底的基材藉由螺絲鎖緊夾合而成。因此，隨著夾合的基材厚度不同，微電極距離基材電極表面的距離也會有所差異。首先，本研究先使用游標尺測量了基材厚度。

接著因此先利用絕緣體基材的 approach curve 確認高度零點。將此高度零點比較絕緣體基材與普魯士藍基材板的厚度之後進行估算，獲得微電極距離普魯士藍基材電極表面的距離。

由於普魯士藍具有導電性（導電性不如金屬基材好），因此利用測試導體的方式進行測試。接著在 10 mM 二茂鐵與 0.1M LiClO₄ 的 PC 溶液中，對探針進行電流 0.5 V vs. Ag QRE（為了讓探針上進行氧化反應）、對基材施加 -0.1 V vs. Ag QRE（為了讓擴散到基材表面氧化態行還原反應，藉此產生正回饋），同時讓探針緩慢下降並量測電流，產生 approach curve，如圖 S-3 所示。

由於在文獻內沒有見過針對普魯士藍這類材料的 approach curve，因此針對五個點（圖 S-3 中的 location A、B、C、D、E 是指五個不同的表面位置）進行 approach curve 的量測。在這些點的量測中可以看到一致的現象：大約在 normal distance 到達 5 之前，電流會持平，接著在 normal distance 為 5 處附近有快速下降的現象。在 normal distance 小於 5 之後，電流又會趨近於一個持平的最小值，但不會為零。

比起基材是金屬等良導體使得曲線在距離靠近時電流急遽上升，或是基材是絕緣體使得曲線在距離靠近時電流急遽下降，普魯士藍表現出一種介乎其中的行為。既有電流在探針靠近表面的一定距離後的急遽下降，但在十分靠近基材表面

時也有普魯士藍表面提供電子進行還原反應而使電流不完全為零。五條 approach curve 都在 normal distance 為 4 附近會有局部電流最小值，表示普魯士藍的表面提供的還原反應必須要在 normal distance 更小的地方才會產生正回饋的電流行為。而且這些電流行為還比一般金屬導體弱。

後來沒有以此進行高度校正原因在於：在接近導體表面時電流呈現一定值，沒辦法透過電流分辨高度。而且此方法需要先透過絕緣體板做校正再以板子高度差進行高度確認，是以間接再間接的方式校正，容易出錯。

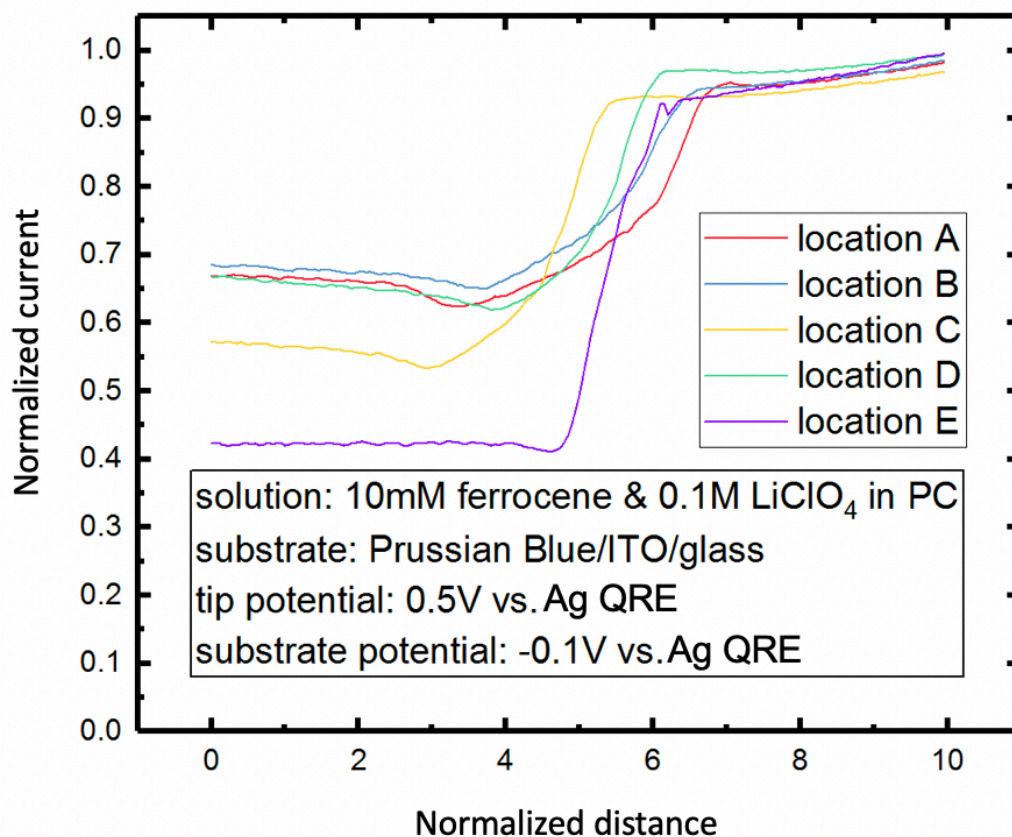


圖 S-3 在 10 mM 二茂鐵、0.1M LiClO₄ 的 PC 溶液中測試白金微電極的 approach curve