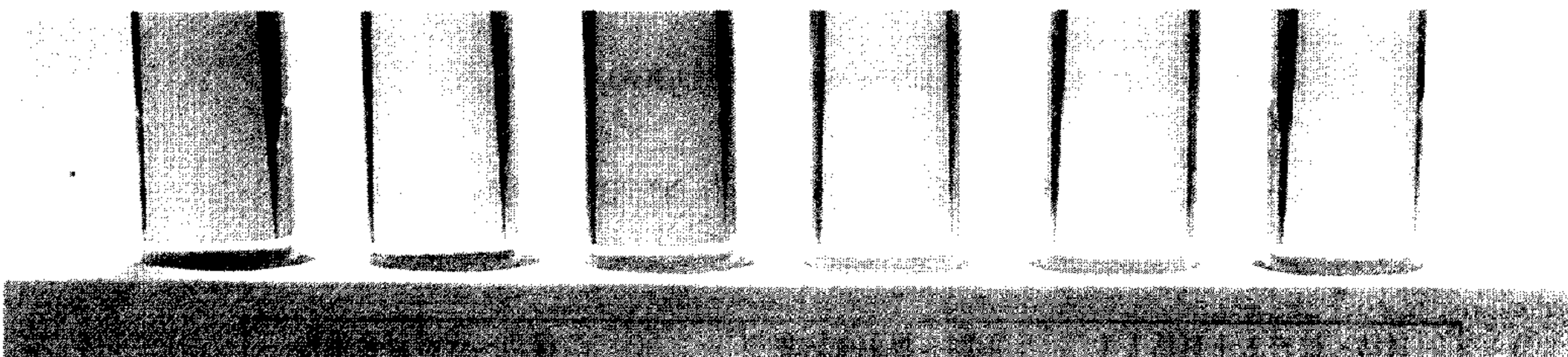




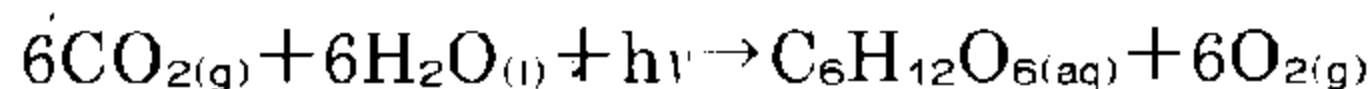
薄膜修飾電極於 光電應用之簡介

王忠茂

前言

光電與特殊功能材料或化學品的研發是我國為21世紀所規劃的重點研究科技項目之一，其目的在開發具有催化、感測、光電轉換或生化檢測功能的化學品或技術，以提升我國科技研究水準與國際競爭能力。

光合作用是最為人知的光電應用實例之一。當太陽光照射到地球表面時，綠色菌類與植物便利用光合作用將二氧化碳與水轉化成葡萄糖與氧氣（如圖1所示）：



以供其本身及其他動植物利用。運動員在田徑場上馳騁時，汗流夾背，體溫逐漸上升，呼吸變得急促，即是儲存於葡萄糖內的太陽能在肌肉細胞內被釋放（燃燒反應）的例證。

光合作用是在1771年由普里斯特利（J. Priestley, 1733-1804）所發現。他發現：被密封玻璃罩內、即將窒息的老鼠，若塞入一片

新鮮薄荷葉時，老鼠便可甦醒。當時普里斯特利並不清楚玻璃罩內的氧氣已因綠葉與陽光而更新，不過這項簡單實驗卻引起科學家的注意，而觸發對光合作用的研究。事實上，光合作用即是一種電子傳遞反應（即氧化還原反應），其中含葉綠粒的葉綠素是一連串複雜反應中重要的電子傳遞媒介。在顯微鏡下，葉綠粒像，漂浮於葉細胞中的柔軟綠色鈕扣，當陽光射入時，這些綠色分子便攔截部分光線，並將其能量轉變成動力以製造醣類。反應所得的產物，一部分滋養樹葉本身，一部分變成蛋白質、脂肪和澱粉，儲存於種子或果實中。由於這一層綠色感光薄膜，不僅造就出地表上蔥翠的景觀，亦使地表萬物獲得生命。

在石油危機發生之前，人類對陽光的需求並無甚特殊之處，因為化石燃料，尤其是石油，是最受依賴的能源。然經幾次石油危機之後，人類對石化能源的需求逐漸分散，與太陽能轉換、儲存（solar energy conversion and conservation），有關的光電研究於是應運而生，導致半導體、太陽能電池以及像葉綠素般



圖1 綠色植物所進行的光合作用是一種光電化學應用，不僅有效地將太陽能轉變成化學能（葡萄糖）也為我們製造出如圖所示的氧氣

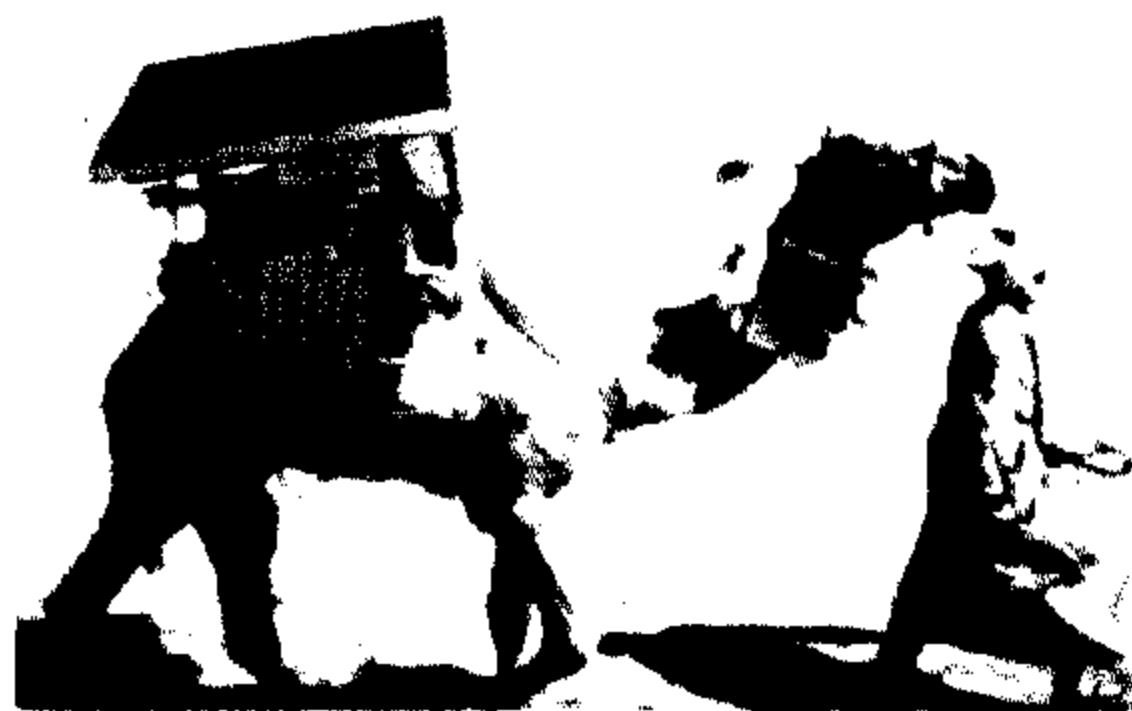


圖2 矽晶片所製成的太陽能電池可將太陽能轉換成電能，旅者因而可於沙漠中安然旅行



圖3 以不同氧化電壓所製成的二氧化鈦薄膜彩繪。因薄膜厚薄不一，故可於光照下顯現出多樣的顏色

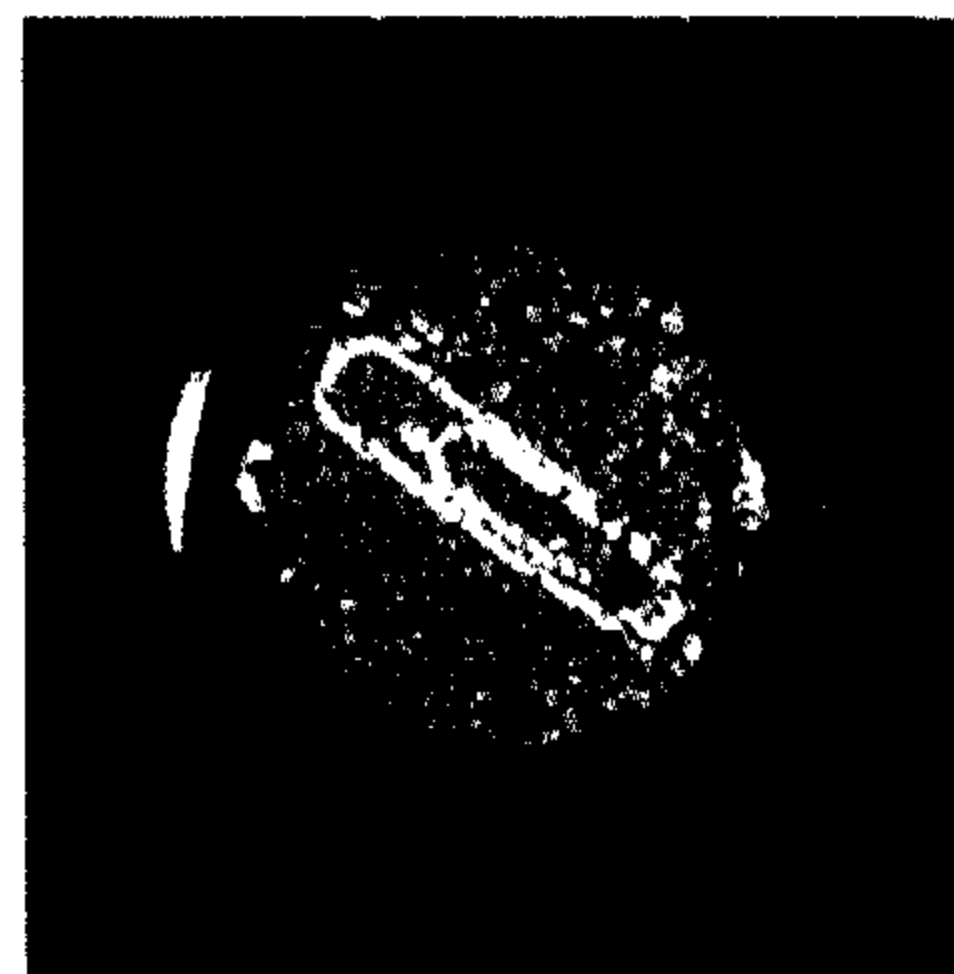
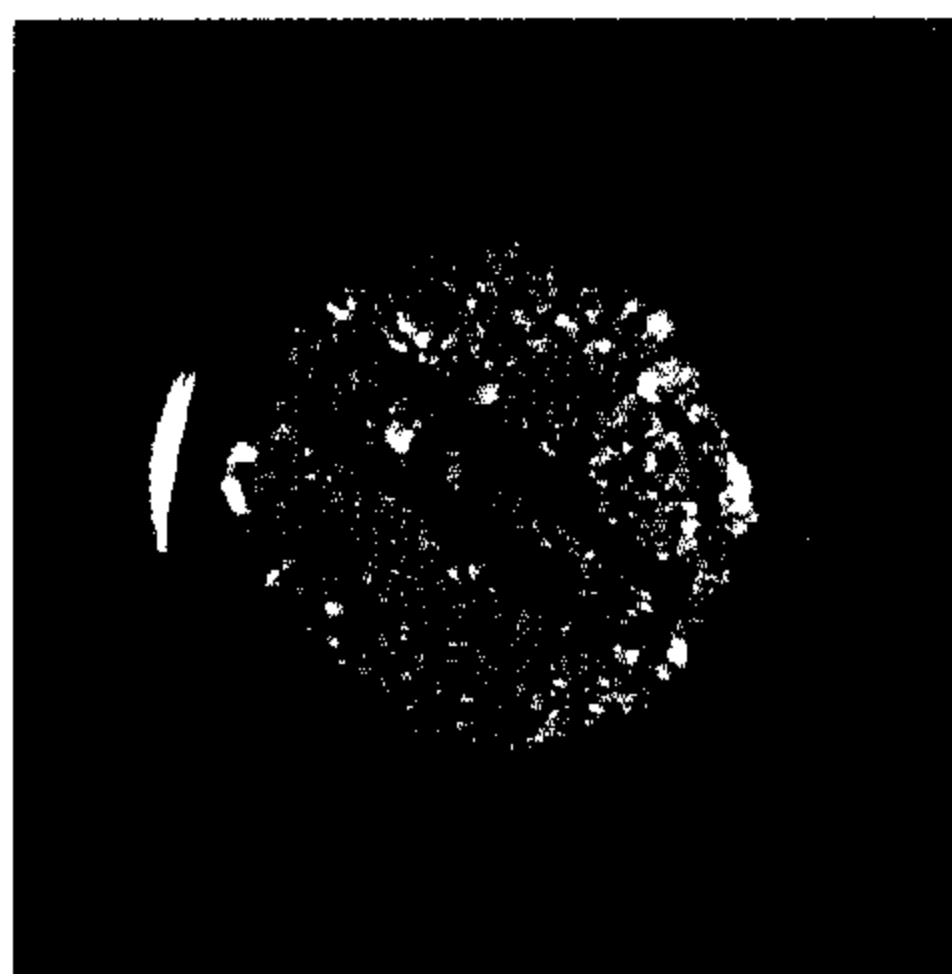


圖4 置於硝酸銀粉末上的物件，可於曝光後顯現出影像

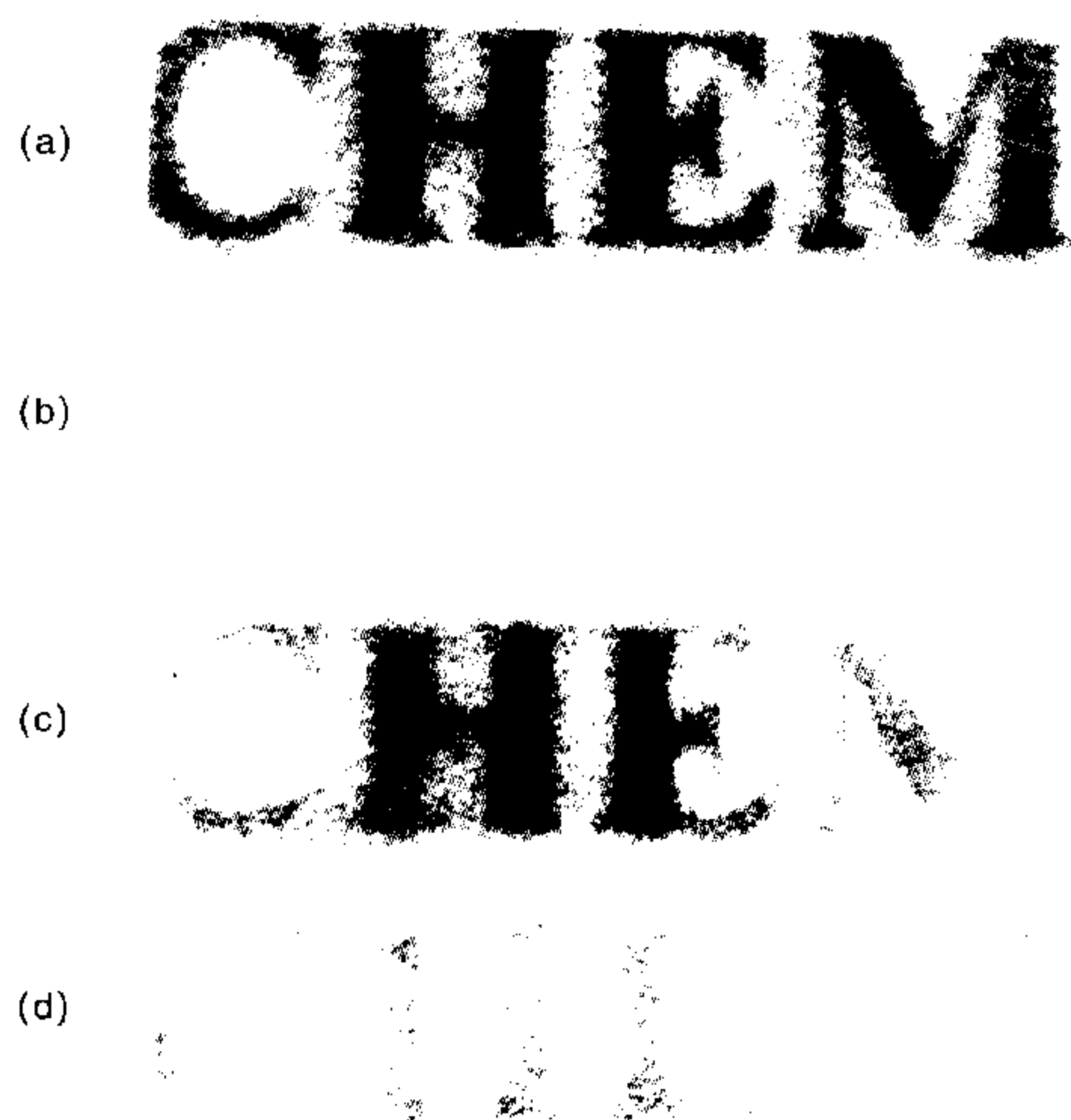


圖10 以clay/AcH⁻微粒所製成的薄膜(a)；經硫酸清洗後(b)；再度曝光(c)；反復曝光20次後(d)的顯像結果

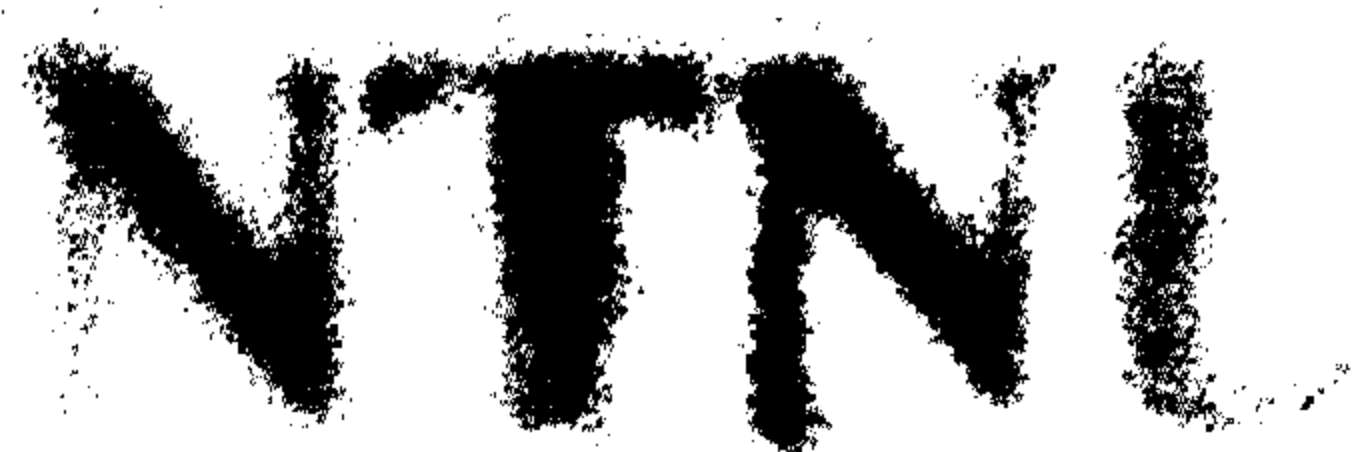


圖13 由NaY/DCA微粒所製成的顯像薄膜之顯像結果

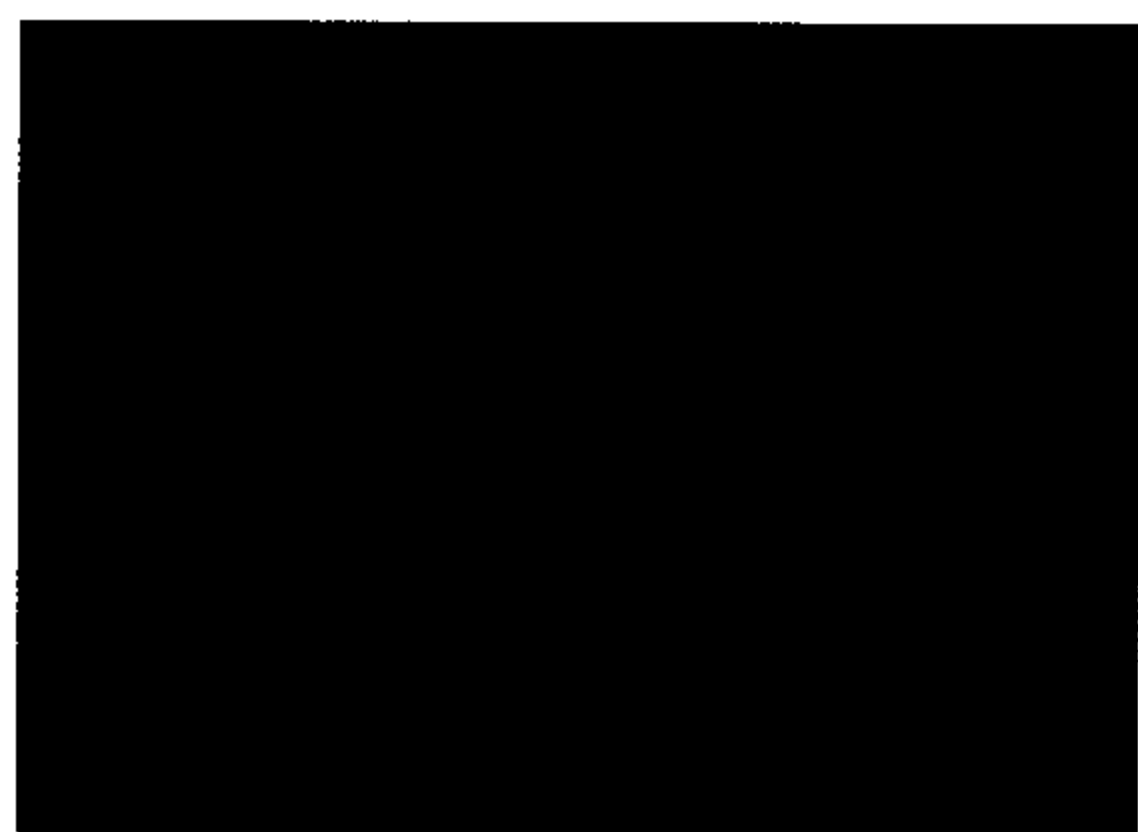


圖15 化學發光法已成為生物學家篩選精蟲的有效方法之一，圖中顯現出橘黃色螢光者為具有生命的精蟲

能進行光誘發反應的光電物質，如紫質（Porphyrins）的合成與應用，成為新興的研究主題，民生工業也因而受惠。

以太陽電池為例，以一層薄薄的P型與N型矽晶所製成的光電二極體（p/n junction silicon photodiode），不僅可讓腕表顯示時間、小型計算器運算複雜數學，更可讓如圖2中的旅者在浩瀚無垠的沙漠中安然旅行。除了矽之外，尚有許多半導體，如二氧化鈦（TiO₂）、砷化鎵（GaAs）或硫化鎘（CdS）等，亦頗具應用潛力。如砷化鎵，由於其中電子的賀爾傳動速度（Hall mobility）比一般半導體快（約8500 cm²V⁻¹s⁻¹；Si僅為1350 cm²V⁻¹s⁻¹），故是製作超高速計算機的絕佳材料；至於硫化鎘，由於其吸收光譜位於太陽光的可見光區，因此也成為太陽能轉換（製造氫氣）中極具潛力的物質；又如二氧化鈦，自1980年被發現可於紫外光照射下將水裂解成氫氣與氧氣後，至今仍是半導體光電化學的研究對象，不僅可藉以殺菌或分解有害廢棄物質（如含氯有機化合物），亦可用以製作感光底片或家用飾物，如圖3所示的彩繪即是由二氧化鈦薄膜所製成。

薄膜電極的顯像應用

照相術是另一眾所周知的光電應用，其發明可追溯至18世紀初。在1727年，舒爾茲（J. H. Schulze）發現：置於硝酸銀粉末上的物體經光照射後，竟可令影像留置於氯化銀上，如圖4所示。照相術發展至今，感光底片不僅可以顯現彩色物件的影像，甚至可以拍攝到非可見光區的光學影像。事實上，不論是彩色或黑白的相片，其成像原理皆仰賴溴化銀以誘發光化學反應，其中銀離子是這一系列反應中的主要氧化劑。以彩色底片為例，當溴化銀受光

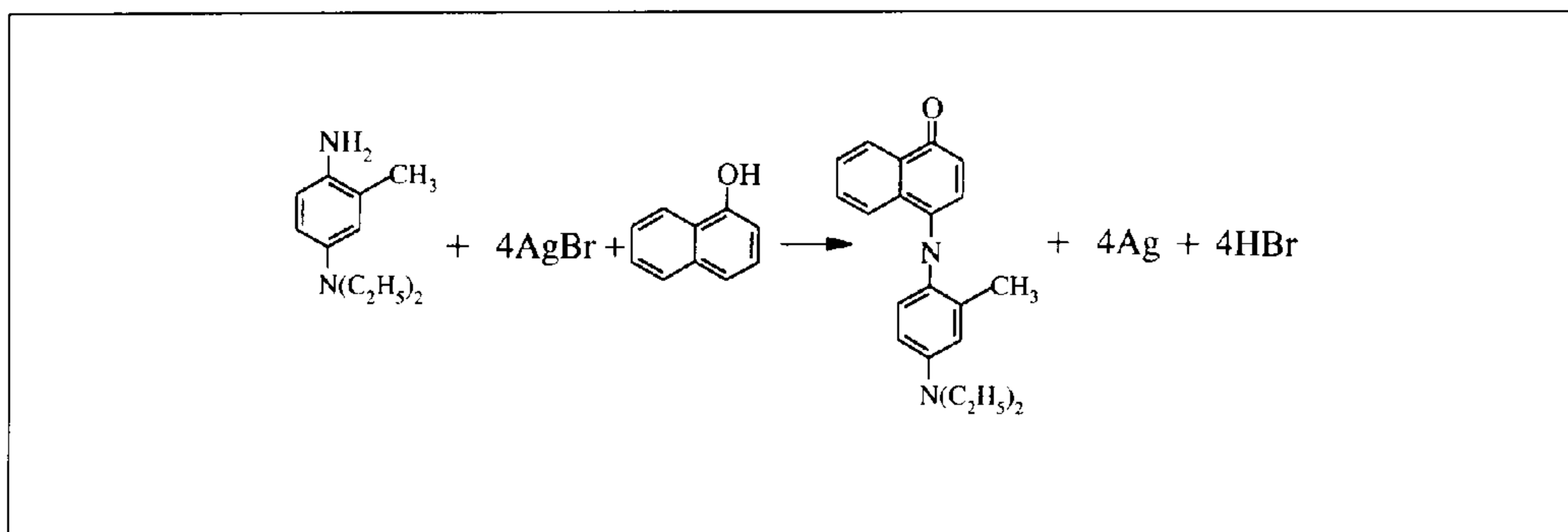


圖5 傳統彩色底片產生藍色影像的反應機制

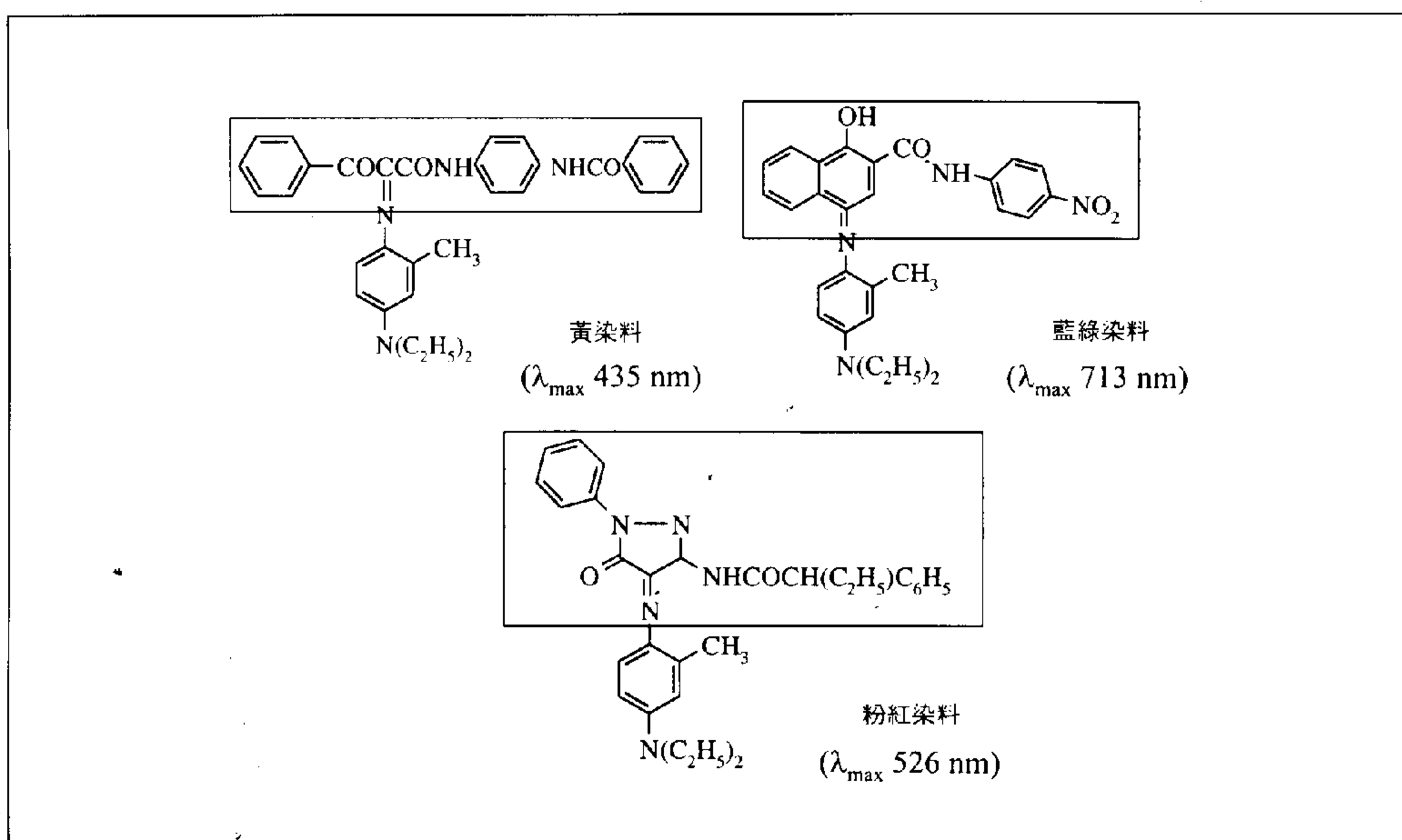


圖6 彩色底片常用的三種色源

激發後，銀離子便可將氮、氮-二乙基、2-甲基、1,4-二胺基苯（N,N-diethyl-2-methyl-1,4-phenyl diamine，簡稱DEPD）氧化，並使之與1-萘酚（1-naphthol）進行偶合反應，在銀晶體上生成靛酚藍（indophenol blue

）而於底片曝光處呈現出藍色影像（參閱圖5）。

若以其它物質取代1-萘酚以製得圖6所示的化合物，便可使底片產生黃、藍綠或粉紅等色澤，而逼真地顯現出彩色實體的影像。不過

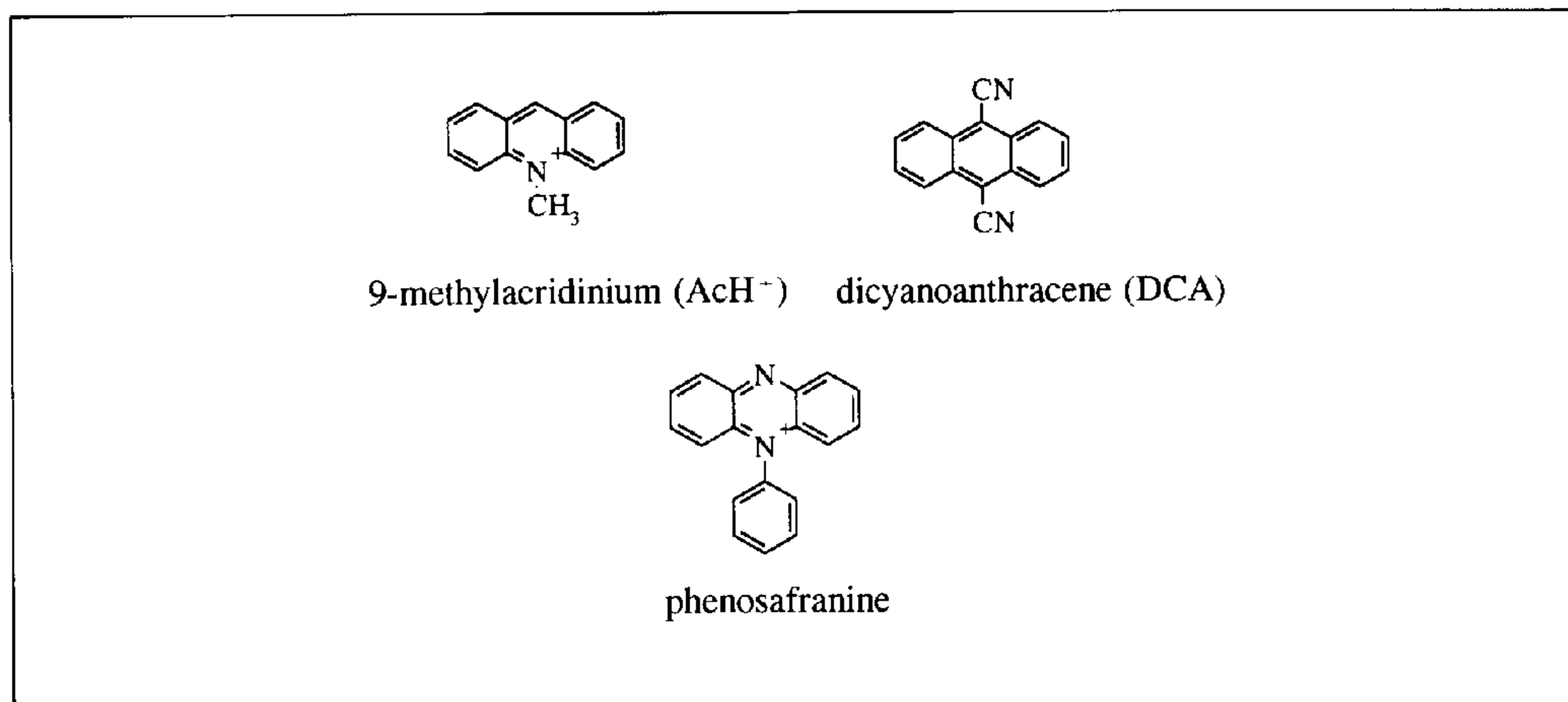
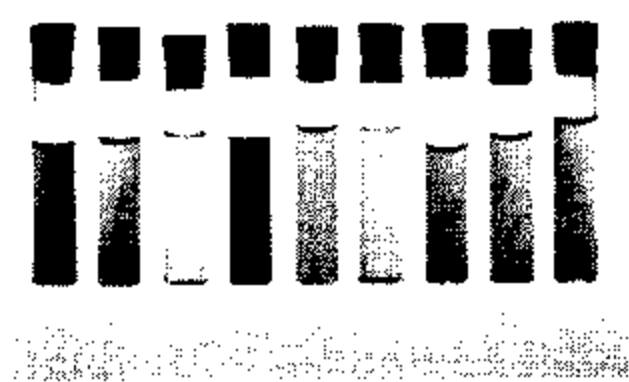


圖7 具潛力的彩色底片感光劑

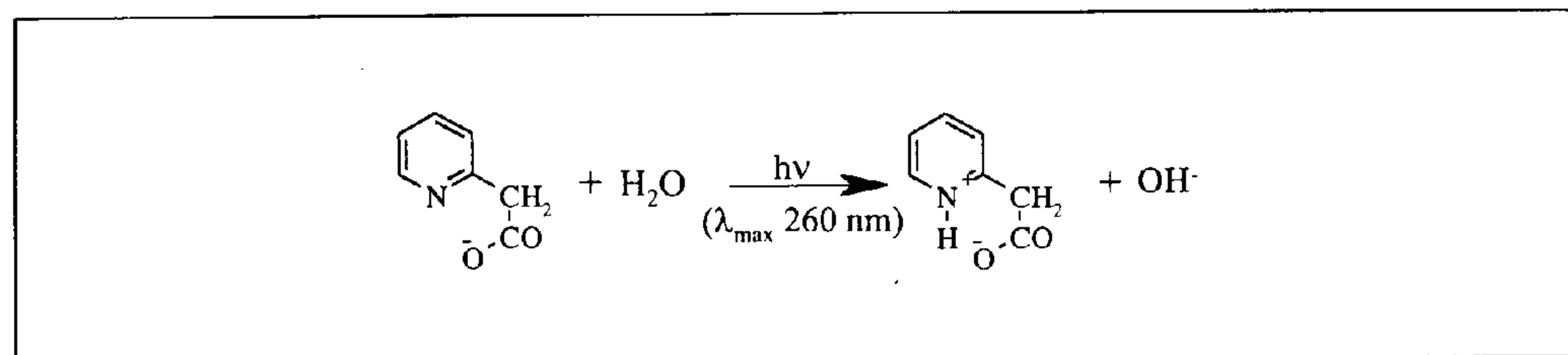


圖8 2-吡啶乙酸照光時可呈鹼性

，對所有黑白或彩色底片而言，曝光後的底片便隨溴化銀的分解而無法重複使用，因此顯像後必須丟棄。

目前，重複使用的底片，其研究報導並不多見，然部分有機物，如圖7所示的感光物質，由於受到特定光波照射時可顯現氧化力，因此，理論上應可取代鹵化銀以進行顯像反應。不過，感光劑可否固定於底片中亦須加以考慮，否則將有脫落或溶解於顯影或定影液中之虞。有關此點，黏粒（clay）或沸石（zeolite）等微粒因具有層狀結構或孔洞，並可進行離子交換或吸附反應，故為一理想固定劑。目前以

黏粒與沸石等無機素材所製成的化學修飾電極，已廣泛應用於光電應用與化學分析中。

本實驗室曾對多鐵性黏土及其修飾電極進行研究。一般而言，由於長期風化之故，黏粒（aluminosilicate）結構中多嵌有鎂、鐵等離子，其中鐵離子（Fe(II)與Fe(III)離子）不僅具有電化學活性（即可進行氧化還原反應），且對紫外光與溶液酸鹼值頗為敏感，例如，若在黏土修飾電極中加入如2-吡啶乙酸（2-pyridylacetic acid）的感光物質時，便可因光照而誘發如圖8所示之化學變化，使得電極表面上的pH值產生劇烈變化，並導致黏土

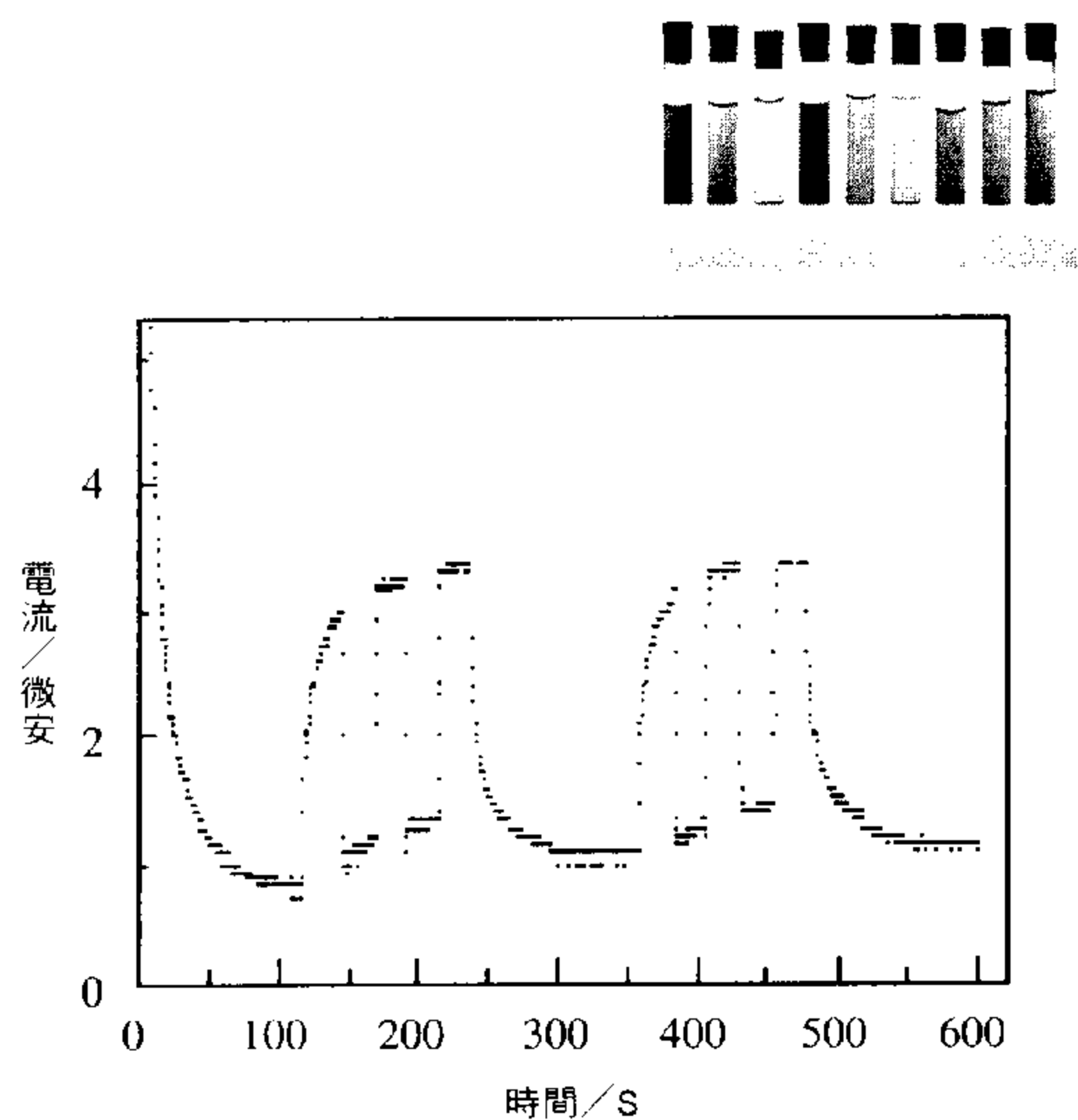


圖9 黏土電極可於照光時產生光電流。若再加入適當的感光劑，如2-吡啶乙酸，則可藉以偵測特定光訊（如260 nm），並將單調的電子訊號轉變成交流訊號

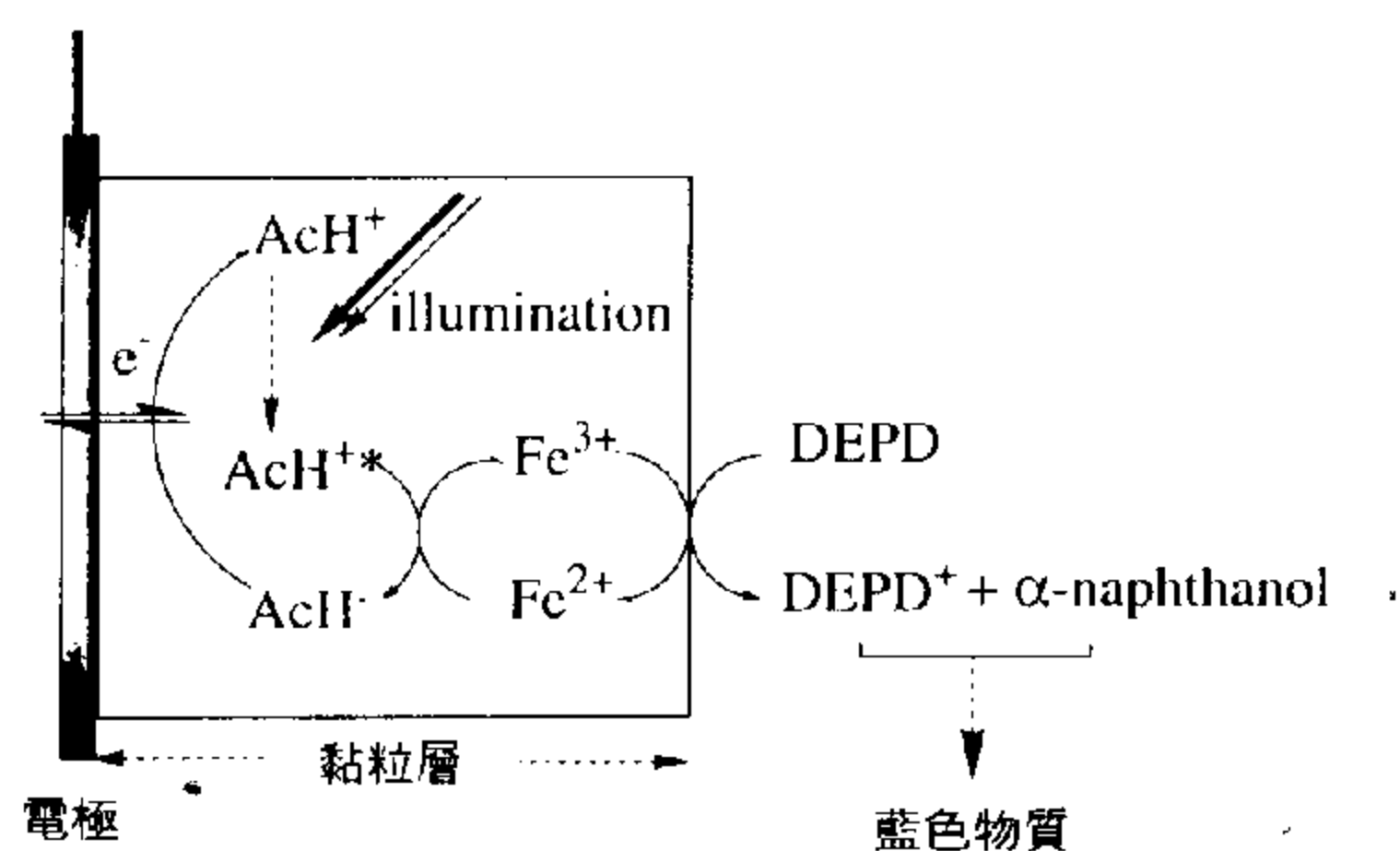


圖11 圖10中顯像薄膜的顯像機制示意圖

中鐵離子的電化學行為受到影響。由於這一緣故，以此類黏粒製備而得的修飾電極便可對特定光訊（如 $\lambda=260\text{ nm}$ ）進行感測，並使一般光電轉換所呈現的單調式直流訊號，轉變成如圖9所示的交流式訊號。

就9-甲基吡啶（9-methylacridinium，簡稱AcH⁺）而言，因結構上帶有正電荷，故可嵌入於黏土層狀結構或沸石孔洞中，以製得含AcH⁺的化學修飾微粒（簡稱clay/AcH⁺與

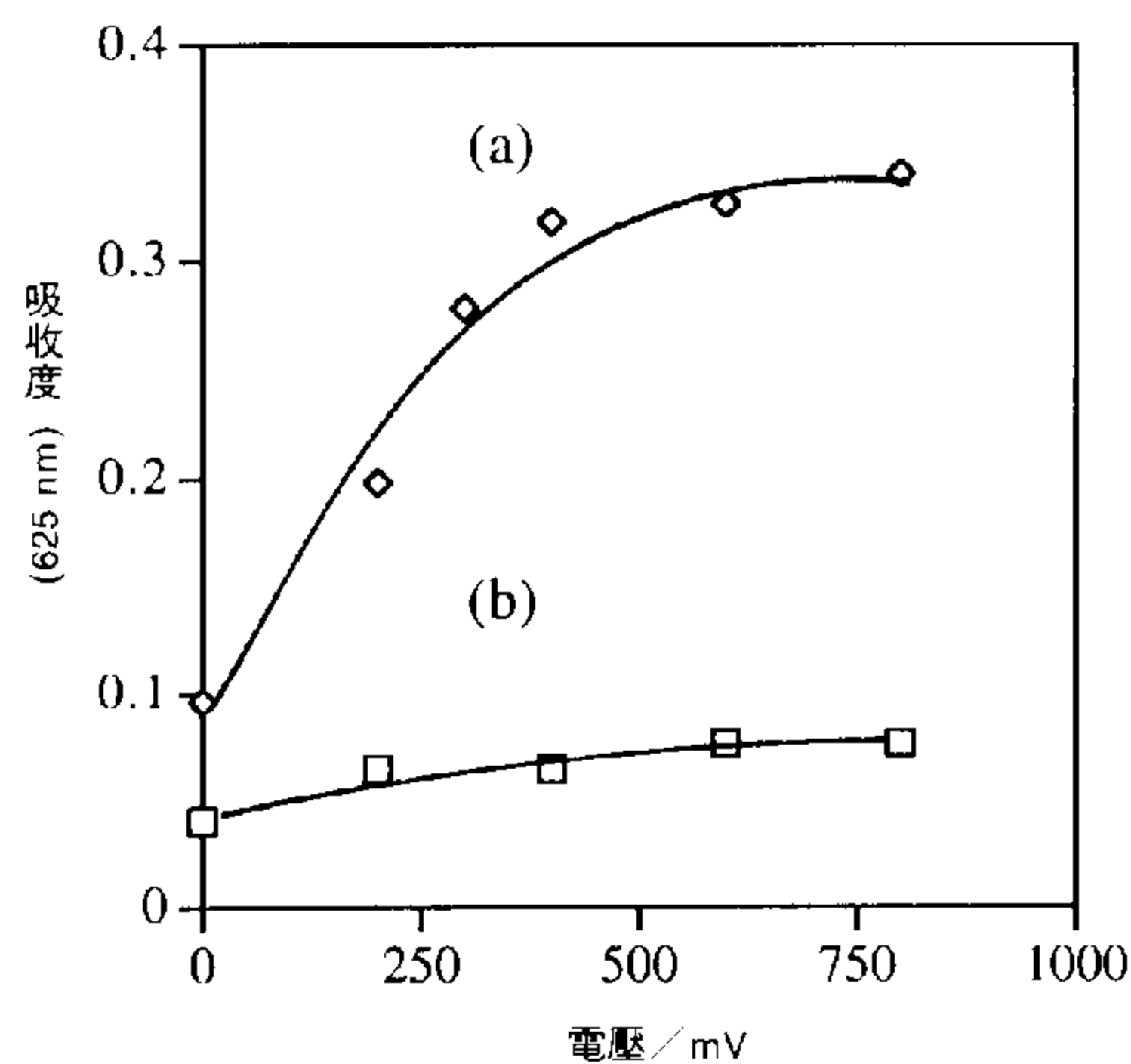


圖12 圖10中顯像薄膜的影質與電壓關係圖：
(a) 薄膜中受光區的吸收度（ $\lambda_{\text{max}} 625\text{ nm}$ ）；(b) 未受光區的吸收度

NaY/AcH⁺）及其相關薄膜修飾電極。AcH⁺具有優越的光電性質（ $\lambda_{\text{ab,max}}=357\text{ nm}$, $\epsilon_{357}=4300\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ； $\lambda_{\text{em}}=500\text{ nm}$ ）與熱穩定性，並可經由離子交換固定於沸石或黏粒中。實驗顯示：NaY/AcH⁺微粒受光照射時，可將鹵素離子氧化，而clay/AcH⁺，不僅可與黏粒中所含的鐵（II及III）離子進行電子轉移，並可對有機物質進行選擇性氧化。初步實驗亦顯示：clay/AcH⁺微粒所製成的修飾電極，可於曝光後如AgBr般顯現出物體的影像（如圖10），其成像原理則如圖11所示。值得注意的是，在此黏粒修飾薄膜上所顯現的影像，可以硫酸（如1 mM）清除（erase）後再次曝光（write）；經由反複清洗與曝光（write-erase-write），此黏粒修飾薄膜可重複使用達20餘次。

在上述顯像過程中，由於靛酚藍的生成速率與溶液的酸鹼值有關，若能將溶液保持微酸性（如pH 4.5），多可獲得清晰影像。此外，

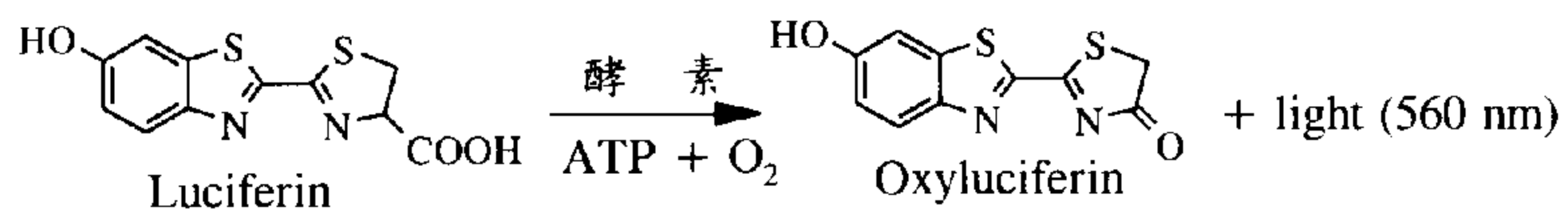


圖14 螢光素產生螢光的反應機制

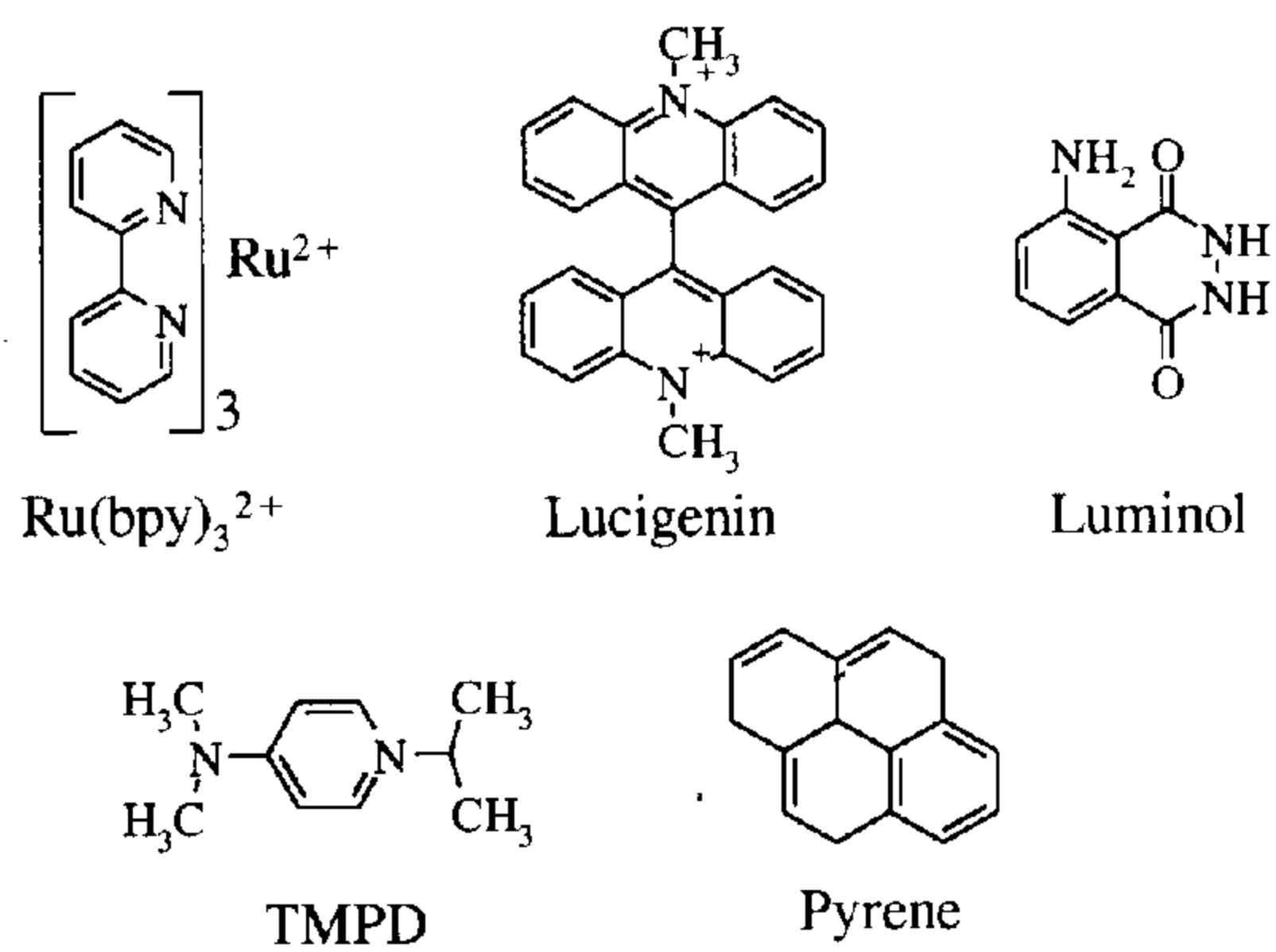


圖16 常見的化學螢光發光劑

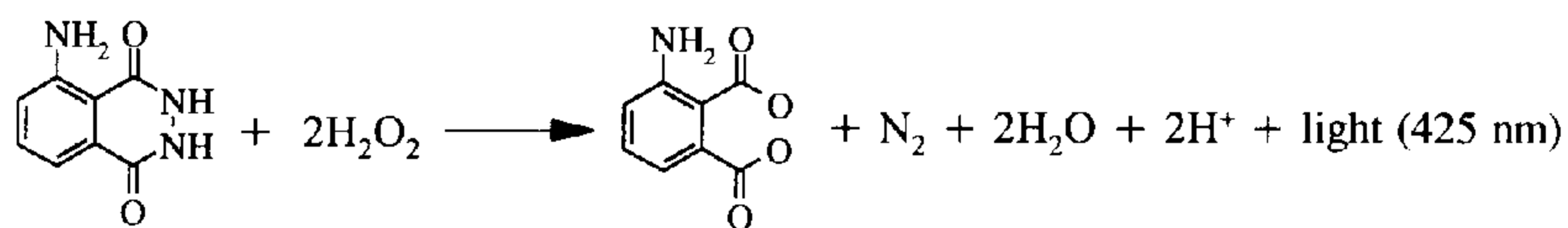


圖17 發光胺顯現螢光的反應機制

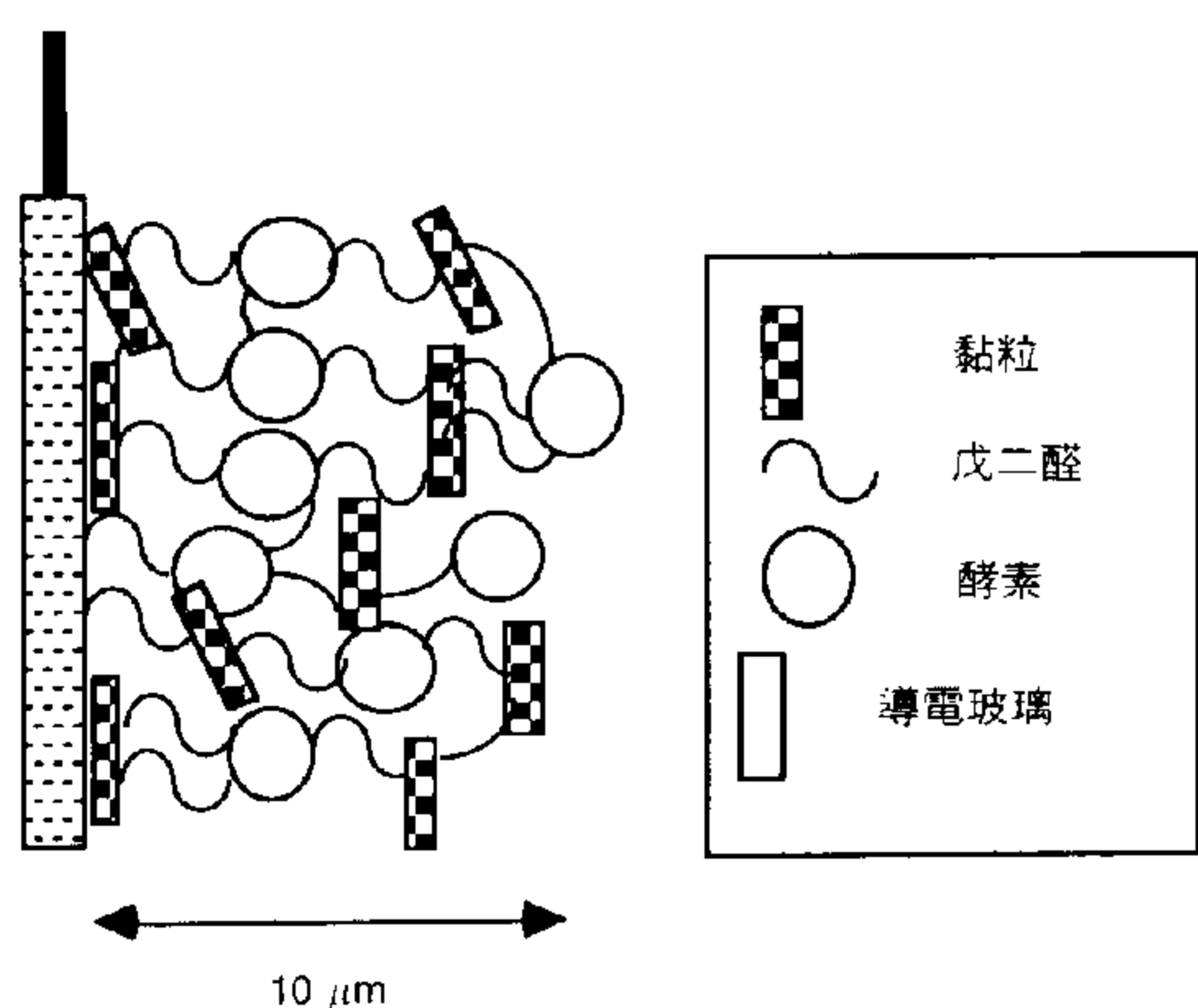


圖18 以clay/RP微粒所製成的修飾電極示意圖

為能使底片反複使用，感光劑 AcH^- 必須再生，故施予適當的正電壓（如圖12所示），有助影質提升。事實上，除了 AcH^+ 外，二氰蒽（dicyanoanthracene，簡稱DCA）亦為一具潛力的感光劑，例如圖13所示的影像即是由 NaY/DCA 感光薄膜所拍攝而得。

化學發光應用

電子傳遞不僅可引起氧化還原反應，亦常伴隨能量變化，其中能量若以光的形式釋放時，即是所謂的化學發光（chemiluminescence），例如螢火蟲所發出的螢光便是實例之一。螢火蟲所發出的螢光是已知化學發光反應中效率最高者，其能量轉換效率幾近百分之百，而螢蟲素（luciferin）是主要發光劑（參閱圖14）。

上述反應由於需要三磷酸腺苷酸（簡稱ATP）提供電子，因此具有生命的生物或準生命（即能製造ATP者），始能令螢蟲素顯現螢光，也因此早期太空計畫擬以螢蟲素探測

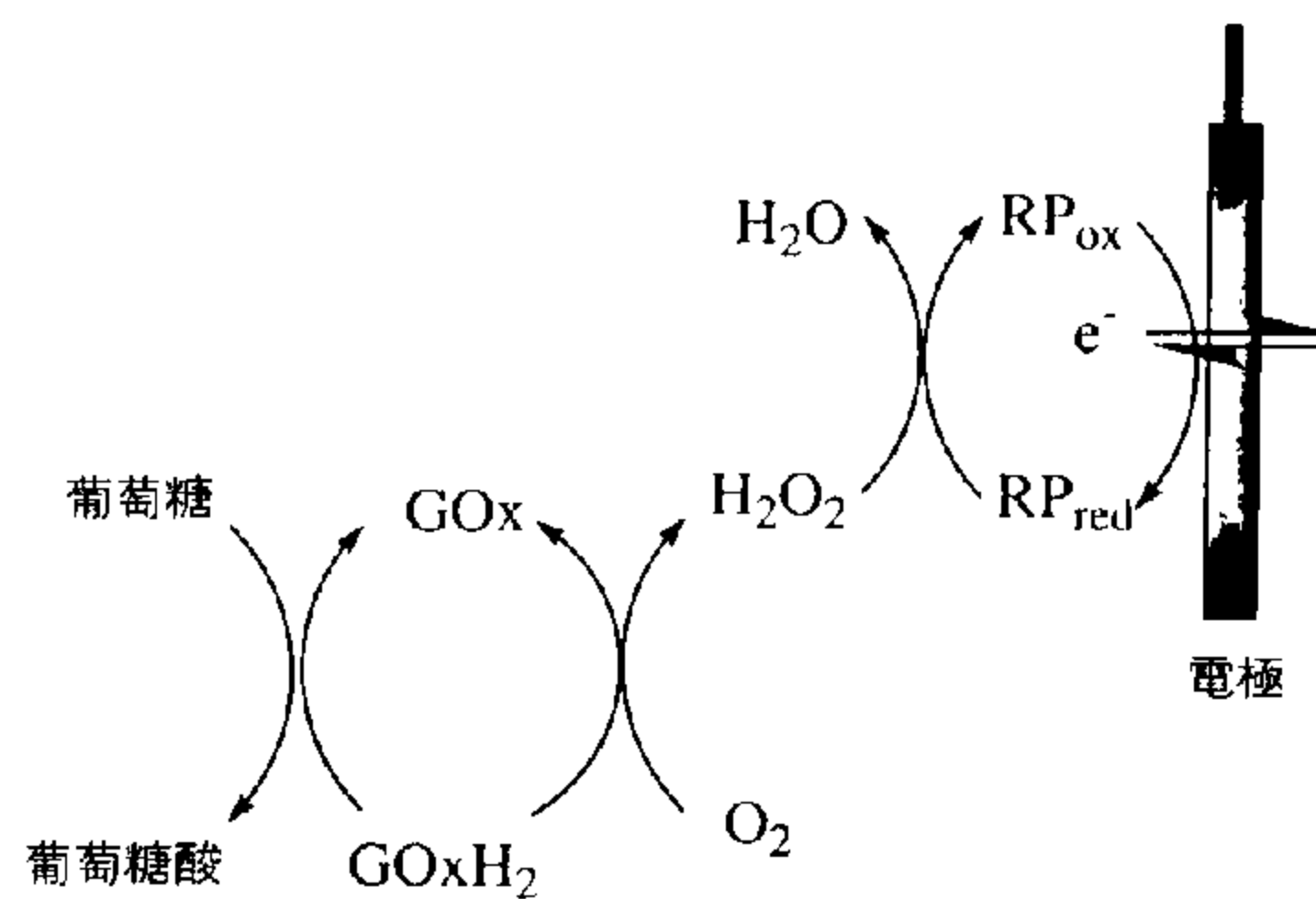


圖19 clay/RP薄膜修飾電極偵測血糖的反應機制

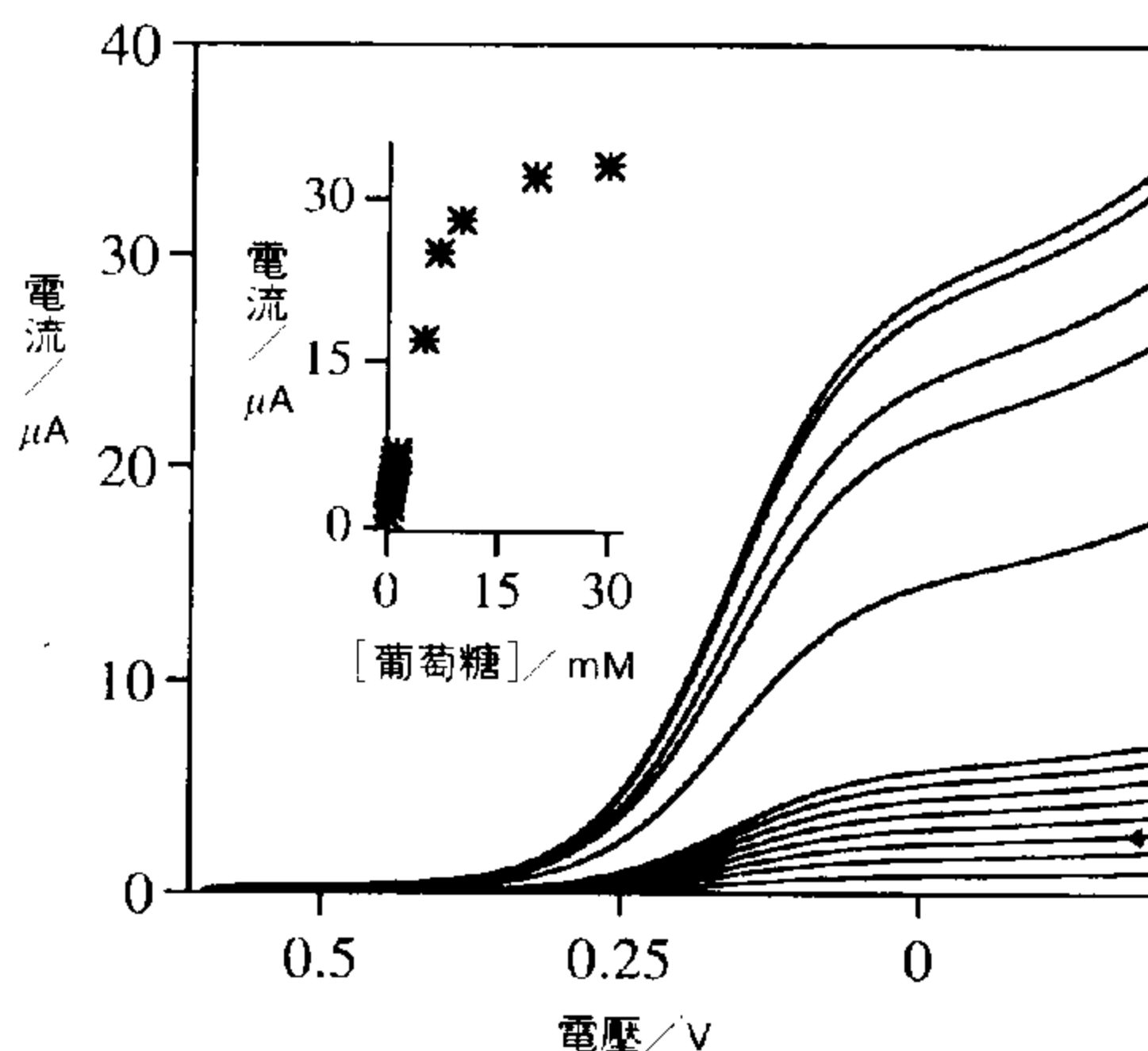


圖20 clay/RP薄膜修飾電極偵測血糖時所顯現的電流訊號與濃度關係圖

外太空是否存在生命，而目前此類構想也已成爲生物學家篩選精蟲的技術之一（參閱圖15）。

化學發光現已成爲分析微量物質，如氧氣、過氧化氫（ H_2O_2 ）、臭氧（ O_3 ）或氧化氮（ NO ）等的有效方法之一，常見的化學發光劑請參閱圖16。

以發光胺（luminol）爲例，若與過氧化

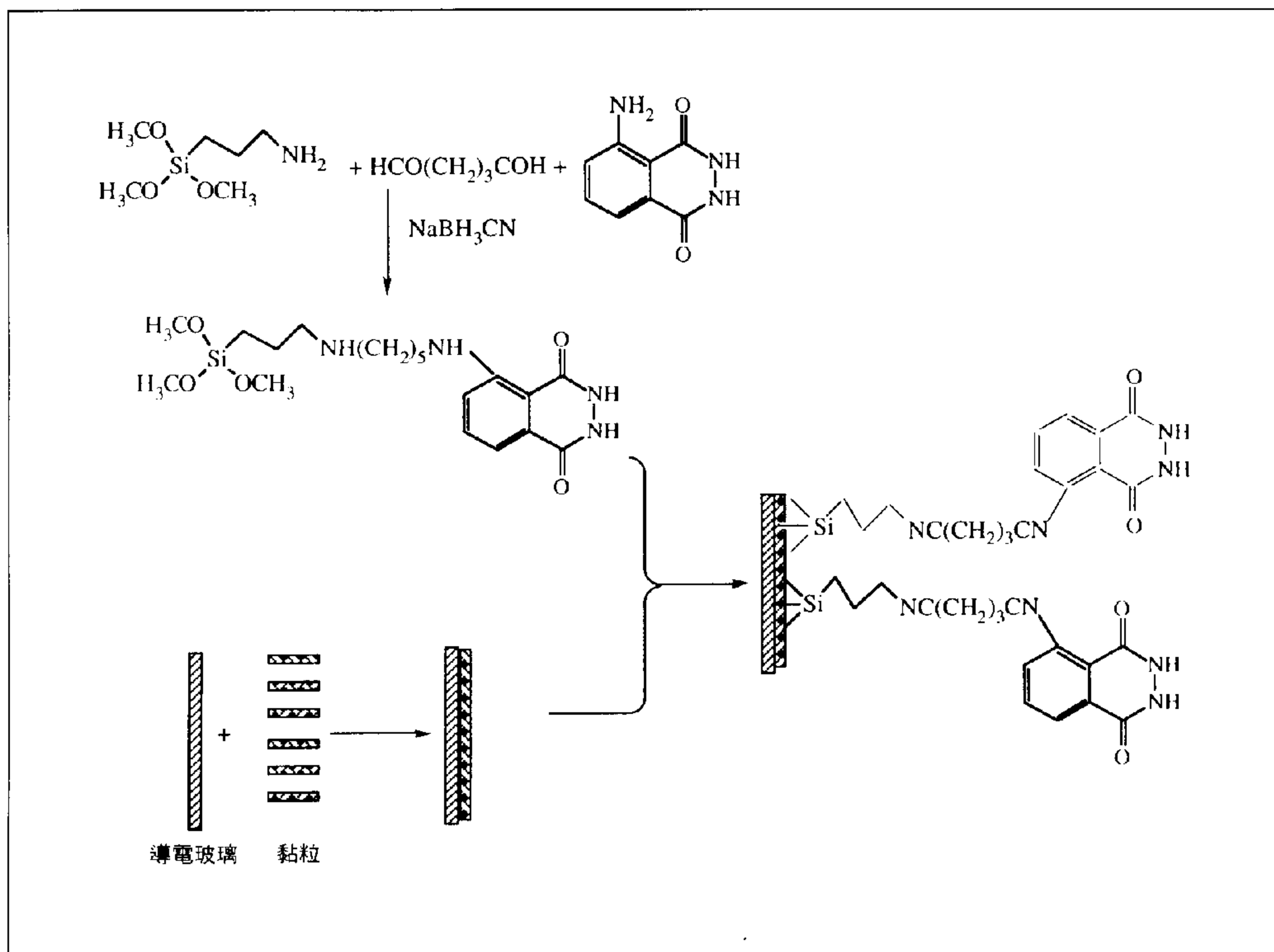


圖21 含發光胺的黏粒修飾電極的製備示意圖

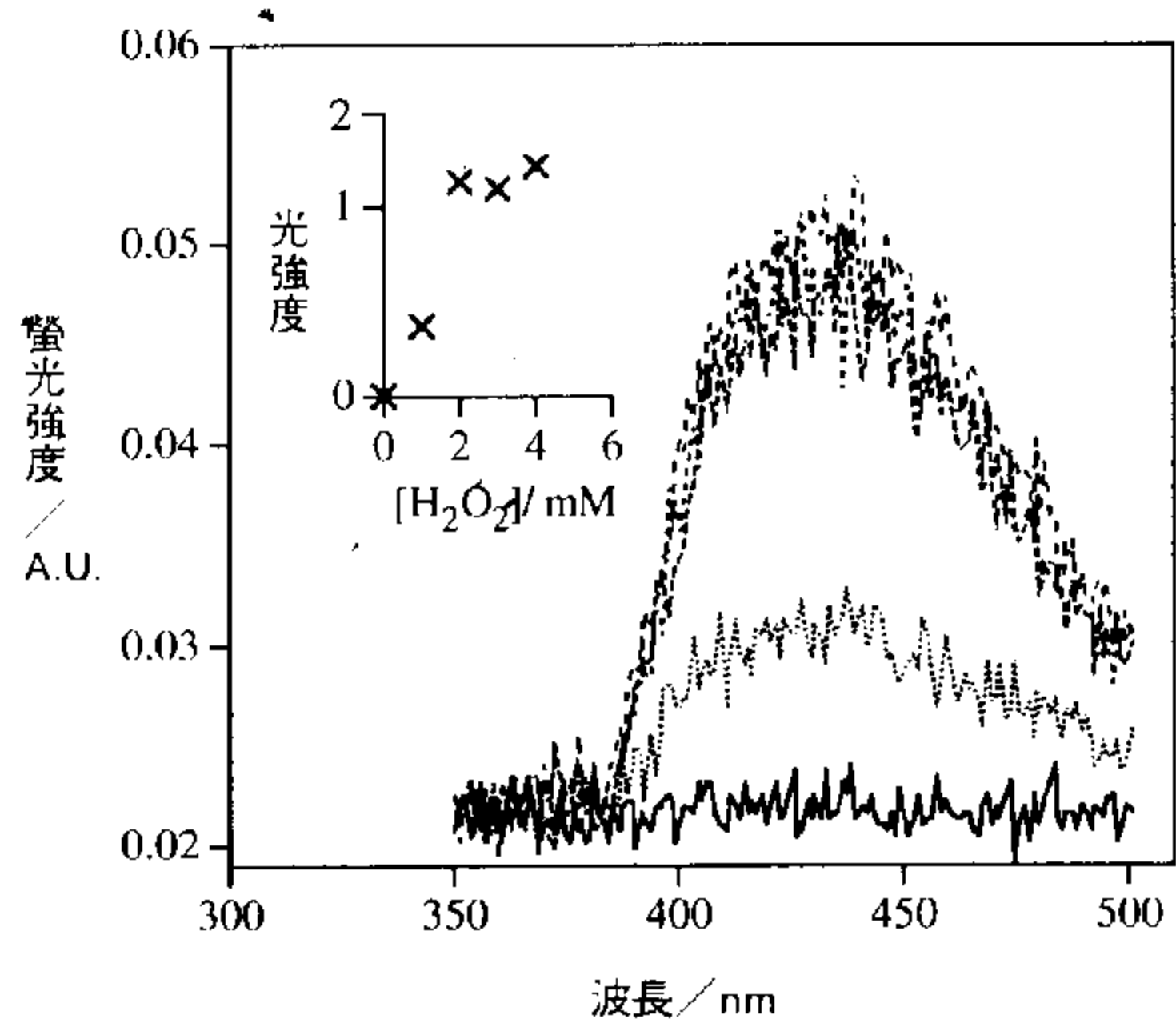


圖22 黏粒-發光胺修飾電極偵測過氧化氫時所顯現的螢光光譜 (pH=10)

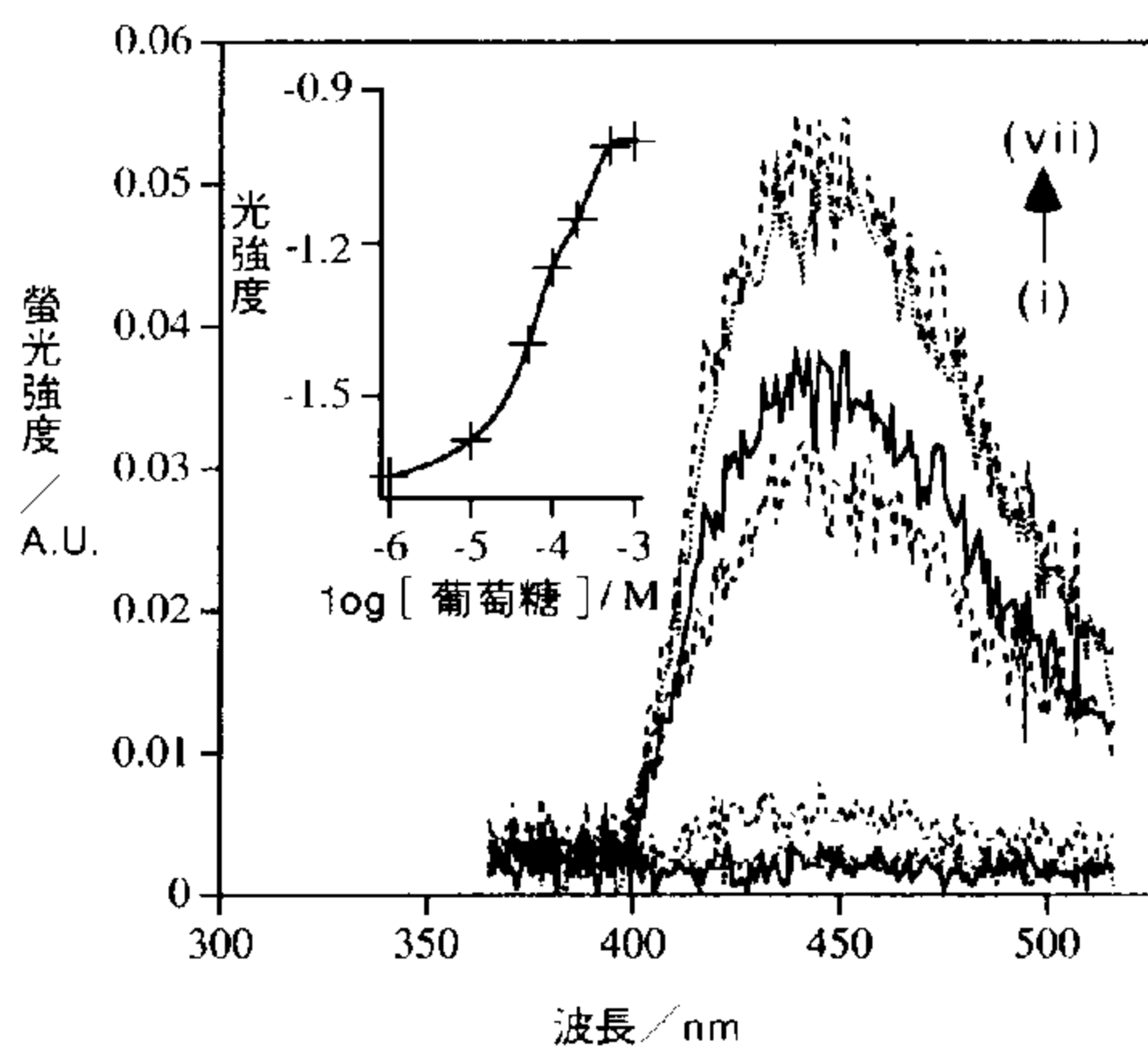


圖23 黏粒-發光胺修飾電極偵測血糖時所顯現的螢光譜圖 (pH=10)

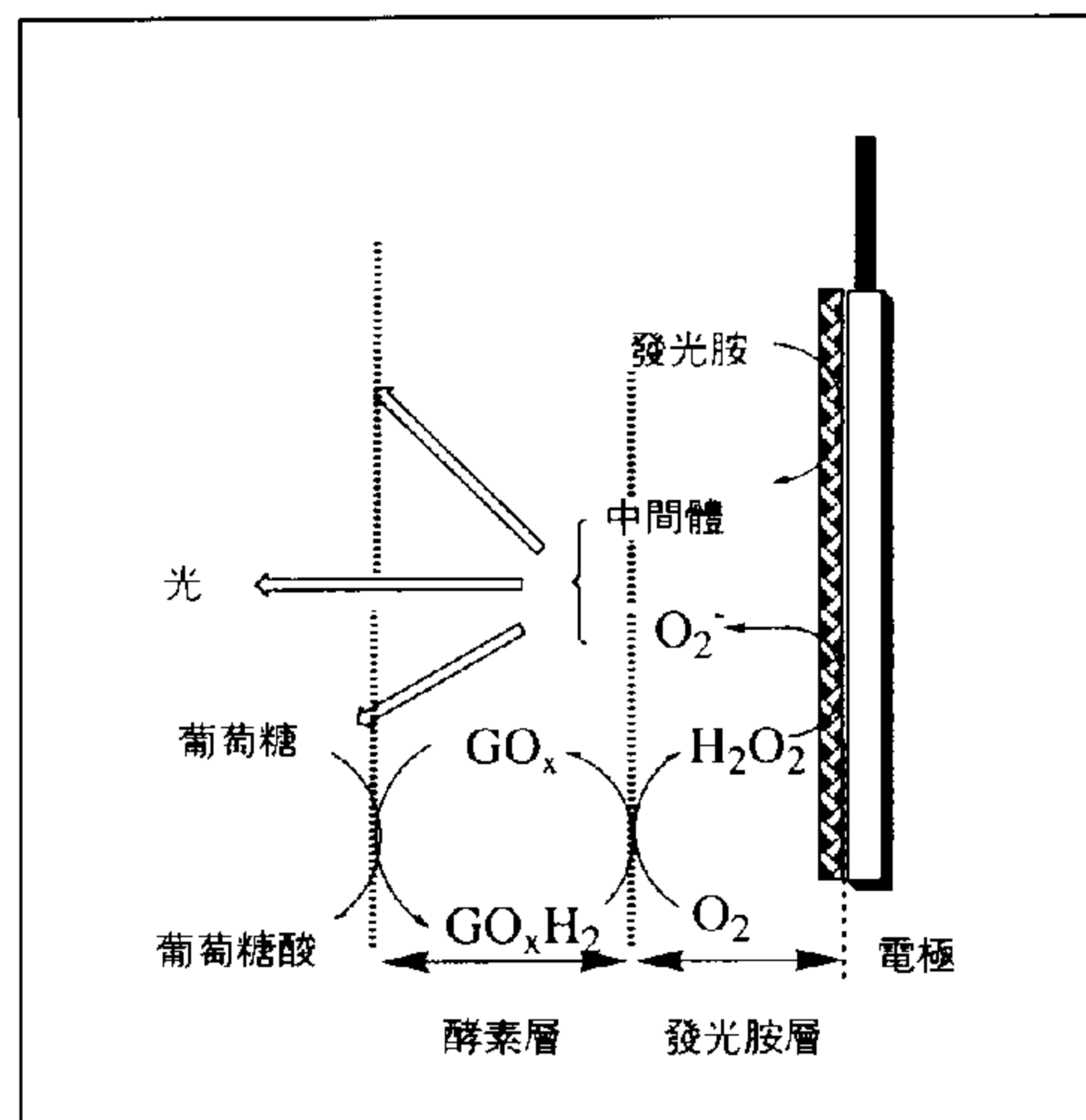


圖24 黏粒-發光胺修飾電極偵測血糖的反應機制示意圖

氫共存時，可產生如圖17之化學發光反應。由於此反應需金屬離子（如 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 離子等）催化，始能順利進行，因此，此一化學發光反應，已被應用於生物體中過氧化氫或廢水中鐵離子的含量檢測。

本實驗室亦曾對生化重要物質，如過氧化氫、血糖或尿酸進行微量分析研究。實驗顯示：黏粒中的鐵離子若經六氰化鈦($\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$)修飾後，可得鈦紫($\text{Fe}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]_3$ ，簡稱RP)，並可藉以催化還原過氧化氫。因此，若將含有RP的黏粒與葡萄糖氧化酵素（glu-

cose oxidase，簡稱GOx）共同修飾於碳電極或導電玻璃（ITO）上後，便可對血糖進行濃度分析（如圖18所示），其偵測機制如圖19所示。根據圖20所示的實驗結果，其線性偵測範圍（ $\text{pH}=5$ ）涵蓋 $1\ \mu\text{M}$ 至 $10\ \text{mM}$ 。不過，若欲提高血糖的偵測靈敏度，一般傳統電化學方法可能面臨瓶頸，無法滿足所需，而必須求助其它方法，如電化學發光法。

根據前述發光胺的發光反應，我們可將發光胺經由化學修飾（如圖21所示）而固定於含鐵黏粒電極之上。由於血糖經氧化酵素轉化後可產生過氧化氫，此類修飾電極便可對血糖進行濃度分析。依據如圖22與圖23所示的發光圖譜，黏粒薄膜修飾電極不僅可偵測過氧化氫，並可在GOx的轉換協助下，對血糖進行檢測，偵測極限可降至 $0.1\ \mu\text{M}$ ，其反應機制則如圖24所示。由於超過氧離子（ O_2 ）與氧化態的發光胺是電極發光反應中的主要反應物種，因此，若施予適當正電壓（如 $0.8\ \text{V}$ 相對於甘汞電極），此類可產生電化學發光的修飾薄膜便可獲得較佳的偵測能力。

結語

以上所述，僅為薄膜修飾電極於光誘發顯像反應與電化學發光反應中的部分應用實例，如有遺誤，敬請原諒；不詳之處請參閱所附參考資料。

參考資料

Cheng, C. F. and Wang, C. M., J. Electroanal. Chem., 466, 82 (1999).
Gray, H. B., Simon, J. D., and Trogler, W. C., Braving the Elements, University Science, Sausalito, Chapter 9 (1995).

Liou, Y. W. and Wang, C. M., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 277 (2000).
Ouyang, C. S. and Wang, C. M., J. Electrochem. Soc., 145, 2654 (1998).
Ouyang, C. S. and Wang, C. M., J. Elec-

- trochem. Soc., 474, 82 (1999).
- Shyu, S. C. and Wang, C. M., J. Electrochem. Soc., 144, 3419 (1997).
- Shyu, S. C. and Wang, C. M., J. Electroanal. Chem., 440, 27 (1997).
- Shyu, S. C. and Wang, C. M., J. Electrochem. Soc., 145, 154 (1998).
- Teng, Y. W., Chang, I. J., and Wang, C. M., J. Phys. Chem. B, 101, 10386 (1997).
- Theys, R. D. and Sosnovsky, G., Chem. Rev., 97, 83-132 (1997).
- Zen, Y. H. and Wang, C. M., Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, Letters, 34, 6B, L764 (1995).

作者簡介：

王忠茂先生，美國德州州立大學奧斯汀分校化學博士。現任職於國立臺灣師範大學化學系教授。研究興趣為半導體與化學修飾電極光電應用。

責任編輯／李秀鳳

徵文

筆是活的，心是熱的，
mmmpc 為您待命！



mmmpc@email.mmmpc.com.tw

敬邀在化工各界的專家學者，提供大作，踴躍投稿，以饗讀者！