

Design of a Galvanostat for Electrode Modification in Electrochemical Sensors

Wei-Shin Wang Chun-Yueh Huang*

Department of Electrical Engineering, National University of Tainan, 70005, Tainan

*E-mail : cyhun@gm2.nutn.edu.tw

Abstract

In this paper, we propose a design of a Galvanostat for modifying the electrodes of electrochemical sensors. The proposed Galvanostat can be used in the sensor development process to alter the properties of the working electrode, such as modifying a silver electrode into a silver chloride electrode.

The proposed Galvanostat consists of a 32-bit mixed-signal microcontroller (EFM32), four voltage followers, a 12-bit digital-to-analog converter (DAC), a 12-bit analog-to-digital converter (ADC), a voltage divider circuit, a TTL-to-USB module, an operational amplifier (OPA), and three inverting amplifier circuits. The EFM32 microcontroller controls both the DAC and ADC. The DAC is responsible for setting the voltage required to generate the constant current for electrode modification, while the ADC receives the reaction voltage from the reference electrode during the experiment. This reaction voltage is transmitted to a personal computer via the EFM32 and TTL-to-USB module, where real-time experimental results can be monitored and analyzed using LabVIEW.

To validate the system, we used the TE100 electrode strip and the ASPE silver electrode strip from Zensor R&D Co., Ltd. as sensor components. Various concentrations of potassium chloride (KCl) standard solutions (1M, 0.1M, 0.01M, and 0.001M) were used as electrolytes for electrode modification. The TE100 electrode strip served as the counter electrode and reference electrode, while the ASPE silver electrode strip was used as the working electrode. A constant current of 2 mA was applied to the sensor, and the potential variation of the reference electrode was analyzed under different KCl solution concentrations. The transition of electrode properties was considered complete when the potential shifted from one value to another steady potential. This transition could also be visually observed through the color change of the electrode, indicating the electrochemical reaction process. Experimental results demonstrated that the transition time of electrode modification is inversely proportional to both the applied current and the KCl solution concentration. Higher current and higher KCl concentration resulted in shorter transition times.

The proposed Galvanostat has been successfully verified for use in electrochemical sensor electrode modification. Additionally, another potential application of this system is the determination of unknown KCl solution concentrations based on the observation of reference electrode potential transition times.

Keywords: Electrode Modification, Constant Current Potentiostat, Constant Current Method, Human-Machine Interface

應用於電化學感測器電極改質之恆電流儀設計

王惟昕 黃俊岳

國立臺南大學電機工程學系碩士班

摘要

本論文設計一個應用於電化學感測器電極改質之恆電流儀，所提出之恆電流儀可以做為感測器開發過程中，將工作電極之電極性質改變之任務，例如，將銀電極改質成為氯化銀。

在系統設計方面，本文所提出之恆電流儀是由一個混和訊號 32 位元的微控制器積體電路(EFM32)、四個電壓隨耦器、一個 12bit 的數位類比轉換器(DAC)、一個 12bit 的類比數位轉換器(ADC)、一組分壓電路、一個 TTL 轉 USB 模組、一個運算放大器(OPA)以及三組反向放大器電路組成。其中 EFM32 是用來控制 DAC 以及 ADC，DAC 是用來設定產生電極改質所需之恆電流電壓，ADC 用來接收實驗過程中產生的參考電極之反應電壓，此反應電壓將經由 EFM32 連結 TTL 轉 USB 模組傳輸至個人電腦，實驗過程中的即時實驗結果可利用 LabVIEW 觀測與分析。

在系統驗證方面，除了我們所設計之恆電流儀電路，在感測器方面採用禪譜科技公司之 TE100 電極試片以及 ASPE 銀電極試片，電解液部分則是採用其中不同濃度氯化鉀標準溶液(分別為 1M、0.1M、0.01M、0.001M 氯化鉀溶液)進行電極改質，其中，TE100 電極試片擔任輔助電極(Counter)和參考電極(Reference)，ASPE 銀電極試片則是作為工作電極。利用 2 mA 之恆電流施加在感測器上，以不同濃度之 KCL 溶液，進行分析觀察參考電極之電位變化，當電位由一個電位轉換到另一個恆電位時，代表電極之性質轉態完成，也可以透過電極的顏色同步觀察，其電化學反應之過程。經實驗驗證，電極性質的轉換時間與電流大小以及溶液濃度成反比，電流越大轉換時間越短，濃度越高轉換時間一樣越短。

本論文設計之恆電流儀已經驗證可以應用於電化學感測器電極改質，或是，另一種應用方式，可以根據觀察參考電極之電位變化時間，來測試未知 KCL 溶液之濃度。

關鍵字: 電極改質、恆電流儀、定電流法、人機介面

1. 緒論

電極改質是一種透過調整電極表面的物理或化學特性來提升其性能的技術。隨著科技進步與工業發展，該技術不僅應用於傳統工業中的金屬電鍍與防腐，近年來更廣泛應用於電化學感測、環境監測及生物醫學檢測等領域。其中氯化鉀與銀/氯化銀(Ag/AgCl)電極是最常見的參比電極與感測電極組合，具有穩定的電位與良好的離子交換能力，能在多種電化學應用中發揮關鍵作用。

在電化學感測器的應用中，KCl-Ag/AgCl 電極特別適用於氯離子濃度檢測，該技術具備快速、低成本與高可靠性的優勢，已成為工業與環境監測中測定溶液離子濃度的常規方法。在電極改質的基礎上開發一個低成本、高穩定性的電化學感測器，不僅能提升檢測準確性，也能拓展其在環境監測、生物醫學與工業控制領域的應用，對於現代社會發展具有重要意義。

2. 研究方法

2.1 銀量法

電化學反應(Electrochemical reaction)[1]是由分子間電荷(通常是電子)的轉移所引起的化學反應，而電荷轉移的行為均發生在兩種不同導體所形成的接界面上。例如常見的電解反應，電荷轉移發生在待測物與電極的表面，電解質靠離子的移動達到導電的目的，而在本論文電化學反應中，以銀量法(1)式作為量測的反應式。銀量法廣泛應用於水質分析、食品檢測、藥物分析等領域，可用於測定樣品中的氯離子含量。



2.2 改質電極

本論文採用對Zensor公司所開發生產的網版印刷電極TE100及ASPE如圖1(a)及圖1(b)輸入定氧化電流進行量測結果。為符合實驗設計與觀察需求，需將TE100電極之工作電極(Working Electrode, WE)與參考電極(Reference Electrode, RE)進行交換；並以ASPE電極替代，進一步驗證實驗結果的準確性與一致性。

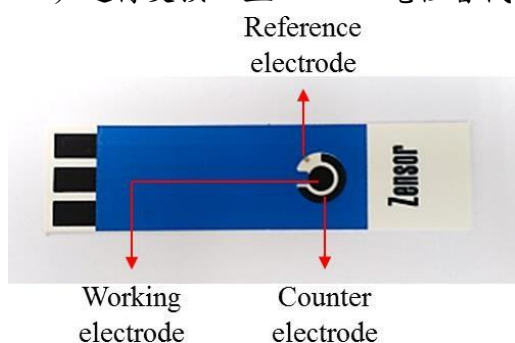


圖 1(a) 網版印刷電極 TE100



圖 1(b) 網版印刷電極 ASPE

2.3 電化學感測器

電化學感測器一般是由三個主要的電極所構成，分別為工作電極 (Working electrode, WE)、參考電極(Reference electrode, RE)以及輔助電極(Counter electrode, CE)。而工作電極的表面會包覆一層具有分子選擇性的滲透膜，用來檢測待測物質所引起的電位或電流信號的變化。本論文設計的系統藉由不斷收集WE上的電位變化，反映出反應物的電化學性質。

2.4 電化學分析儀

每一種電化學感測器皆需要一個電化學分析儀[2]來維持感測器在電化學反應過程中的穩定，進而控制電化學反應的平衡，並將感測器的反應輸出轉換成濃度等可觀察的數值。如圖2所示為電化學感測器的信號處理示意圖，其中V是介於工作電極及輔助電極之間的氧化還原電位， V_s 是工作電極和參考電極之間的電位差，電流I為電化學反應的氧化還原電流，VM為具高阻抗的電壓計，用來避免電流流入參考電極，在電化學反應中，會透過施加不同的電化學電位即 V_s 來控制電化學反應，並將反應電流I輸出做進一步的信號處理。

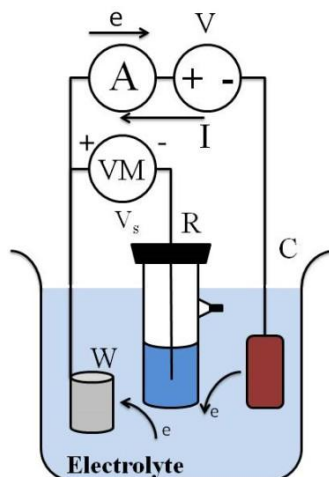


圖2 電化學感測器信號處理示意圖

電化學分析儀的發展大致可以分成兩種形式，一種是使用於特定感測器的特殊功能電化學分析儀，通常是設計成晶片的形式，開發來讓從事感測器研究者使用的電化學分析儀，屬於精密儀器，昂貴且不便攜帶[3]。由於上述兩種電化學分析儀製造成本高且因操作特性的不同在使用上會有某些限制，因此它們都不是一個使用於即時監測或居家照護應用發展上合適的選擇。近年來，很多研究者提出各式各樣的可攜式電化學分析儀[4]-[7]，以開發低成本且具獨立操作特性的電化學分析儀，可以用於不同的感測器，能夠實現於實驗室以外，供一般使用者操作使用。

3. 電路架構設計與人機介面

3.1 電路架構流程

本論文提出的電極改質感測器之恆電流儀架構運作流程圖如圖 3，單晶片使用 EFM32，晶片內含兩組 12bit 的數位類比轉換器(DAC)，一組擁有 8 通道輸入的 12bit 類比數位轉換器(ADC)，結合分壓和放大與位準遷移電路以及目前市售的網版印刷電極作為此架構的感測器，並使用 TTL 轉 USB 傳輸線進行參數設定與數據量測回傳，使用者可以從 LabVIEW 上觀測電極改質電位變化。

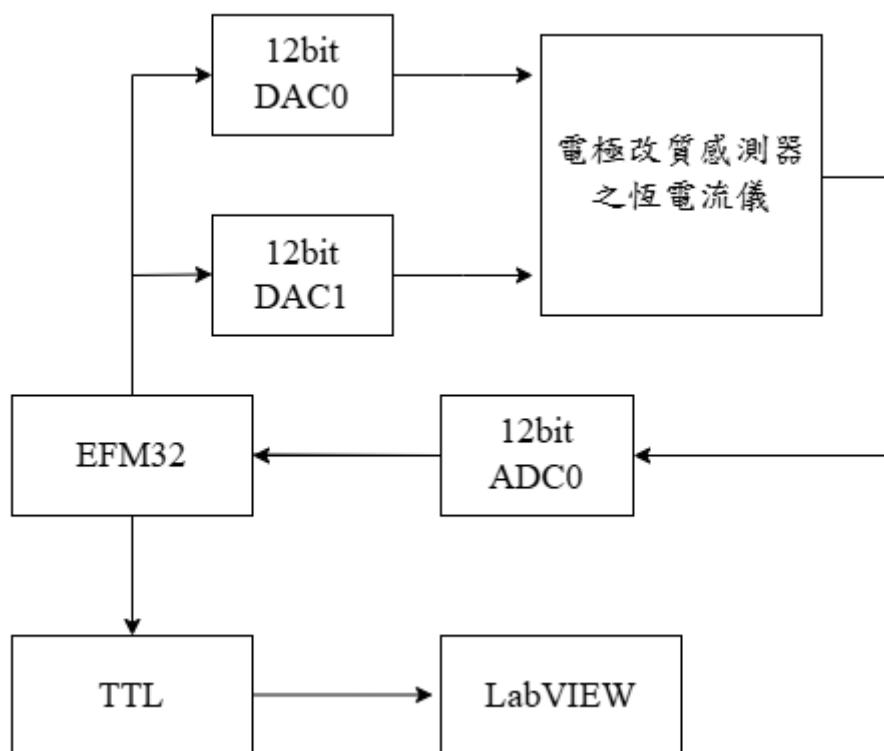


圖3 電極改質感測器之恆電流儀系統電路架構運作流程圖

3.2 電路架構介紹

本論文所提出的電化學電極改質之恆電流儀數位電路簡化圖如圖4所示，根據圖3的電化學電極改質之恆電流儀數位電路簡化圖設計。圖4內的運算放大器皆以型號LF356N之IC所組成，其中，圖4內右上方之ADC0輸出端為偵測參考電極上的電壓變化、圖4內右下方之ADC0輸出端為偵測可變電阻的電壓及電流大小，並將兩種資料回傳給EFM32，以下將介紹幾個重要的電路。

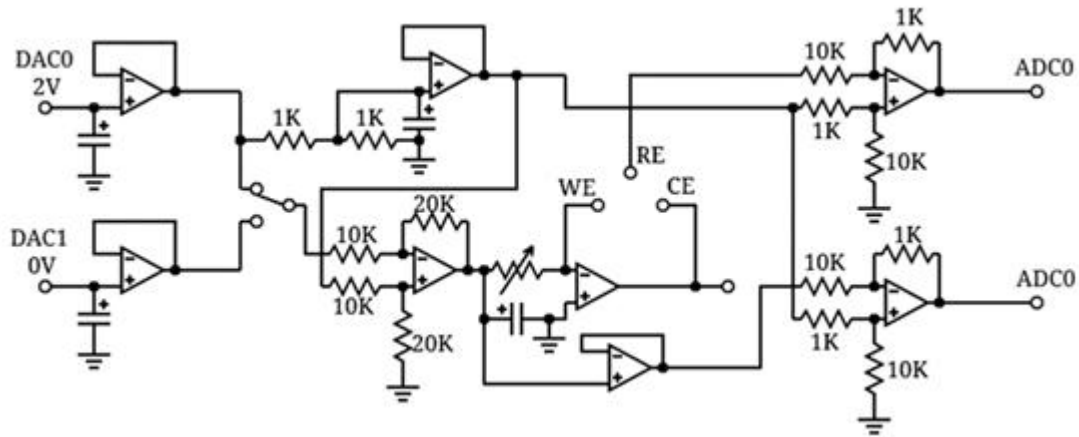


圖4 電極改質感測器之恆電流儀系統電路架構

電壓隨耦電路(Voltage Follower Coupling Circuit)是透過電壓跟隨器(Voltage Follower)進行信號耦合(Coupling)的電路如圖 5 所示，因其極高的輸入阻抗以及電壓增益 ≈ 1 的特性，主要用於阻抗匹配、訊號隔離、減少負載影響及提升穩定性，確保輸入訊號能夠有效傳輸到輸出端，而不受負載影響。

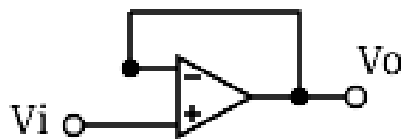


圖5 電壓隨耦電路

圖6為反向放大電路，R1改為可變電阻預設為1k，根據(2)式控制可變電阻大小設定進行銀電極試片氧化或還原反應的恆電流大小。實驗時，由TE100電極試片及ASPE電極試片取代Rf位置進行電極改質量測。

$$I_1 = \frac{V_i - 0}{R_1} \quad (2)$$

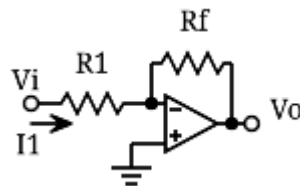


圖6 反相放大電路

圖7(a)為位準遷移放大電路，可以根據(3.1)式用來將DAC輸出電壓轉換為我們所需的正負電壓。由於ADC的無法接收負電壓，需要圖7(b)的位準遷移放大電路根據(3.2)式將輸入訊號的電壓轉換至正電壓後，再輸入至ADC。使用3Pin搖臂

開關選擇DAC輸入電壓大小以控制電流方向進行銀電極試片氧化或還原反應的選擇。若選擇DAC1輸入0V電壓後，根據(3.1)式可得 V_o 為2V，其電壓根據(2)式判斷在可變電阻上所產生的電流方向是為氧化定電流；反之，若選擇DAC1輸入2V電壓後，根據(3.1)式可得 V_o 為-2V，其電壓根據(2)式在可變電阻上所產生的電流方向是為還原定電流，以達到設計電極改質感測器之恆電流儀量測電極改質之目的。

$$V_o = (1V - V_i) \frac{2R}{R} \quad (3.1)$$

$$V_o = 1V \left(\frac{10R}{R+10R} \right) \left(\frac{10R+R}{10R} \right) - V_i \frac{R}{10R} \quad (3.2)$$

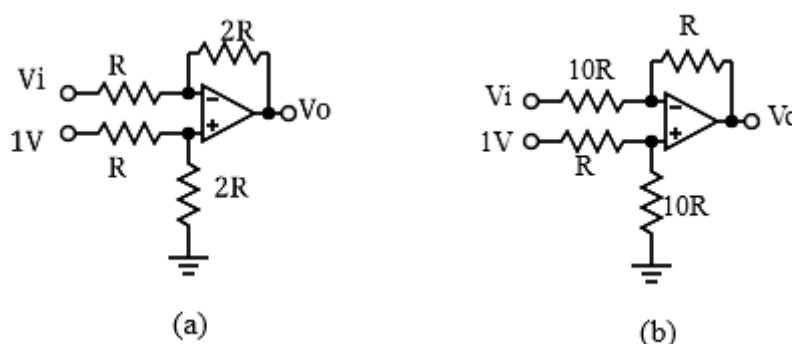


圖7 (a)(b)皆為位準遷移放大電路

在TE100電極接上電路圖的RE、CE端，ASPE電極接上電路圖的WE端後，使用者可以肉眼觀測在WE位置上電極ASPE的改質反應顏色變化。實際電路硬體製作照片圖如圖8所示。

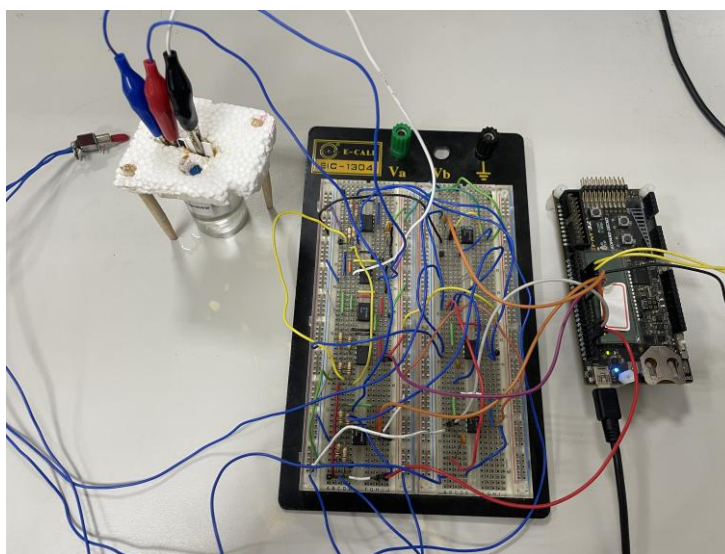


圖8 本論文實際電路硬體製作照片圖

3.3 人機介面

LabVIEW 中，在圖 9 的左上角區域選擇正確的 USB port 腳(VISA resource name)與鮑率(baud rate)後才能使通訊相互連接。當 ADC 收到資料後，透過 USB 串列傳輸至 LabVIEW 中進行計算並轉換成電壓值。把得到的電壓值後透過權重濾波器將誤差較大的數值濾除掉使曲線更平滑，再將數值呈現在圖表中即時觀看測量的結果。最後，再將數據資料匯出成 Excel 檔進行整理與分析。

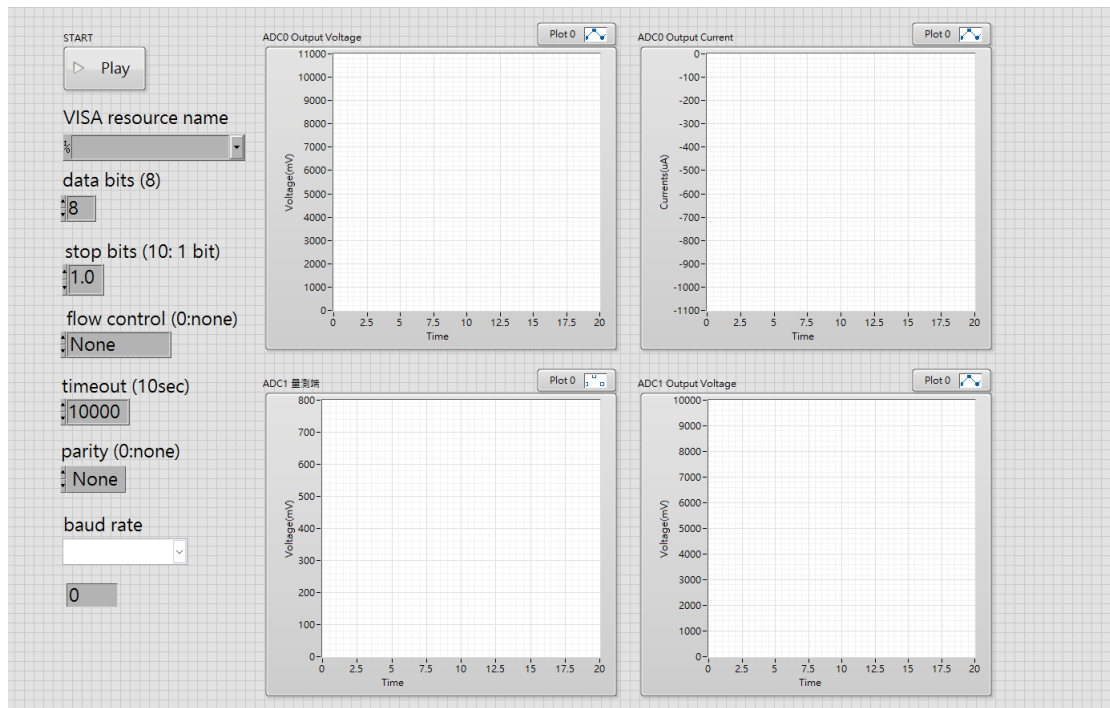


圖9 LabVIEW人機介面圖

4. 實驗結果與討論

實驗過程中分別以定電流、不同濃度的氯化鉀溶液進行電極改質測試。並假設所有條件參數對實驗結果造成的影響可忽略不計。

4.1 以 1M 濃度、2mA 電流進行電極改質

實驗以定電流法針對電極 TE100 及 ASPE 進行銀量法的電極改質測試，實驗數據及結果為圖 10 及圖 11。其圖 10(a)之 A 點與圖 10(b)之 A 點皆相互對應恆電流儀啟動之瞬間，啟動後的恆電流儀持續穩定供給約 2mA 電流如圖 10(a)所示。圖 10(b)之 A 點至 B 點為電流剛開始流入電極產生暫態變化，圖 10(b)之 B 點至 C 點為電極進入穩定暫態，持續輸入固定電流後電極突破其暫態轉變為圖 10(b)之 C 點至 D 點的電位變化，此時電極 ASPE 的材質將會由銀逐漸改質成氯化銀如圖 11 所示，其改質變化總耗時約 34.7 秒。圖 11 中左側為原始的電極 ASPE，其右側為改質後的電極 ASPE，在外觀顏色上有明顯的差別。

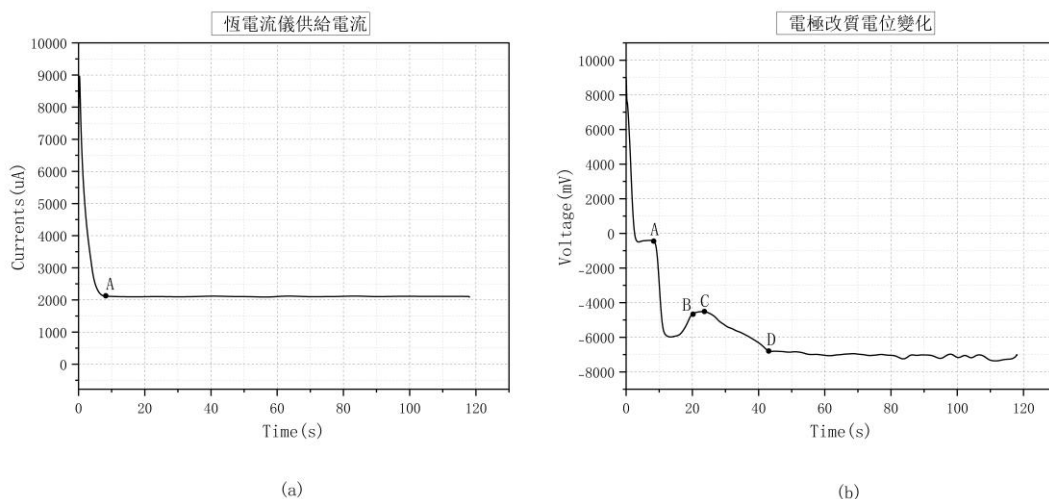


圖 10 (a)恆電流儀供給電流 (b)電極改質電位變化



圖 11 電極改質前後對照圖

4.2 以 10^{-1}M 濃度、2mA 電流進行電極改質

實驗以定電流法針對電極 TE100 及 ASPE 進行銀量法的電極改質測試，實驗數據及結果為圖 12、圖 13-1 及圖 13-2。其圖 12(a)之 A 點與圖 12(b)之 A 點皆相互對應恆電流儀啟動之瞬間，啟動後的恆電流儀持續穩定供給約 2mA 電流如圖 12(a)所示。圖 12(b)之 A 點至 B 點為電流剛開始流入電極產生暫態變化，圖 12(b)之 B 點至 C 點為電極進入穩定暫態，持續輸入固定電流後電極突破其暫態轉變為圖 12(b)之 C 點至 D 點的電位變化，此時電極 ASPE 的材質將會由銀逐漸改質成氯化銀如圖 13-1 所示，其改質變化總耗時約 61.1 秒。圖 12(b)之 D 點至 E 點為電極改質後的狀態，持續輸入固定電流後電極突破其狀態進行二次改質轉

變為圖 12(b)之 E 點至 F 點的電位變化。在二次質後仍持續輸入固定電流電極將不再進行改質，轉而開始電解溶液使溶液中產生雙氧水如圖 13-2 所示。圖 13-1 中左側為原始的電極 ASPE，其右側為改質後的電極 ASPE，在外觀顏色上有明顯的差別。

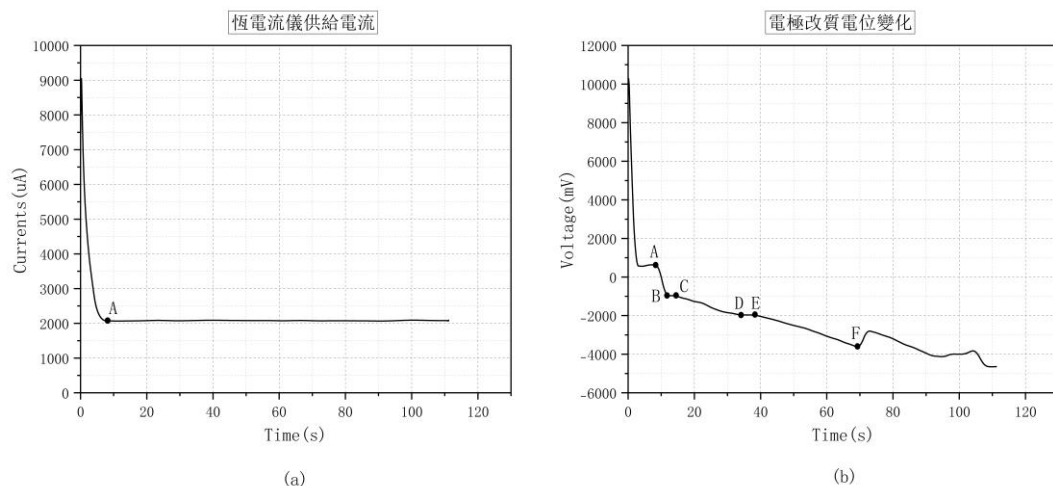


圖 12 (a)恆電流儀供給電流 (b)電極改質電位變化



圖 13-1 電極改質前後對照圖



圖 13-2 實驗過後電解出的雙氧水

4.3 以 10^{-2}M 濃度、2mA 電流進行電極改質

實驗以定電流法針對電極 TE100 及 ASPE 進行銀量法的電極改質測試，實驗數據及結果為圖 14、圖 15、圖 16-1 及圖 16-2。其圖 14(a)之 A 點與圖 14(b)之 A 點皆相互對應恆電流儀啟動之瞬間，啟動後的恆電流儀持續穩定供給 2mA 電流如圖 14(a)所示。圖 14(b)之 A 點至 B 點為電流剛開始流入電極產生暫態變化，

持續輸入固定電流後電極突破其暫態轉變為圖 14(b)之 B 點至 C 點的電位變化，此時電極 ASPE 的材質將會由銀逐漸改質成氯化銀如圖 16-2 所示，其改質變化總耗時約 89.8 秒。實驗過程中觀察電極 ASPE 並無肉眼可見的顏色加深變化如圖 15 所示，圖 16-1 及圖 16-2 中左側皆為原始的電極 ASPE，其右側皆為改質後的電極 ASPE。當電極從溶液中抽出後，觀察到其表面殘留的液體上附著一層白色物質如圖 16-1 所示，將電極擦拭乾淨後為圖 16-2。電極改質前後在外觀顏色上雖有差別，但不如之前明顯。

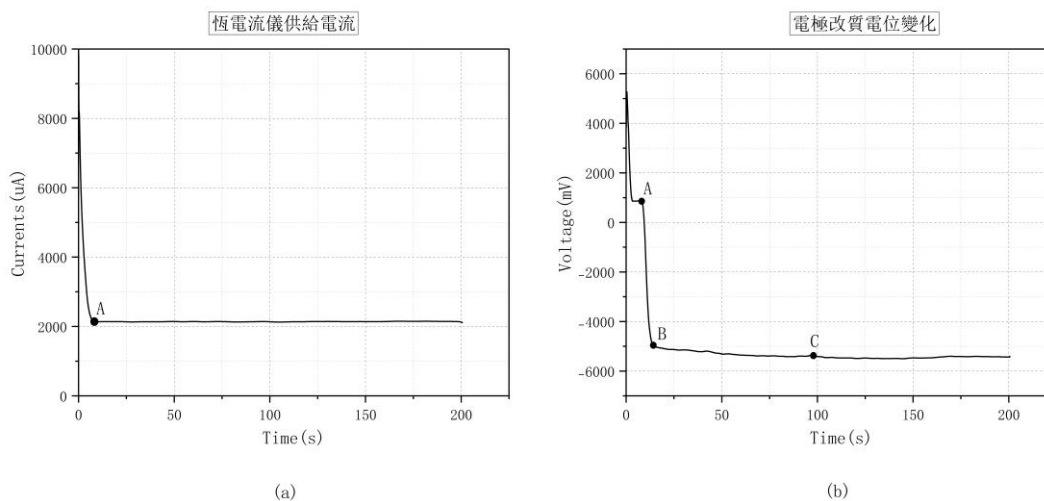


圖 14 (a)恆電流儀供給電流 (b)電極改質電位變化



圖 15 實驗過程觀察圖



圖 16-1 電極改質前後對照圖(未擦乾)



圖 16-2 電極改質前後對照圖(已擦乾)

4.4 以 10^{-3}M 濃度、 2mA 電流進行電極改質

實驗以定電流法針對電極 TE100 及 ASPE 進行銀量法的電極改質測試，實驗數據及結果為圖 17、圖 18、圖 19-1 及圖 19-2。其圖 17(a)之 A 點與圖 17(b)之 A 點皆相互對應恆電流儀啟動之瞬間，啟動後的恆電流儀持續穩定供給約 2mA 電流如圖 17(a)所示。圖 17(b)之 A 點至 B 點為電流剛開始流入電極產生暫態變化，持續輸入固定電流後電極突破其暫態，將實驗過程拉長至 1000 秒仍無法在數據上觀察到其電位改變。實驗過程中觀察電極 ASPE 有些微的顏色加深變化如圖 18 所示，圖 19-1 及圖 19-2 中左側皆為原始的電極 ASPE，其右側皆為改質後的電極 ASPE。當電極從溶液中抽出後，觀察到其表面如圖 19-1 所示，將電極擦拭乾淨後為圖 19-2。電極改質前後在外觀顏色上雖有差別，但不如之前明顯且分布不均。

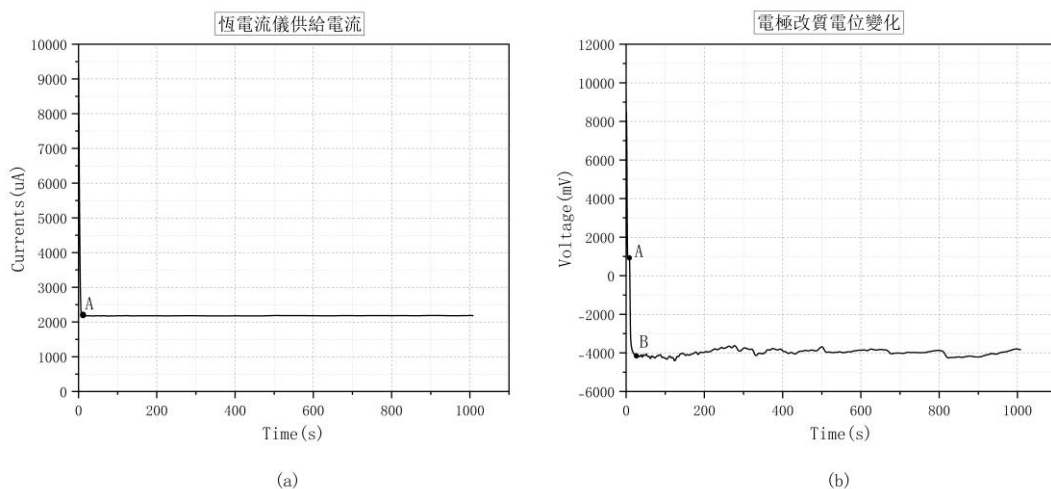


圖 17 (a)恆電流儀供給電流 (b)電極改質電位變化

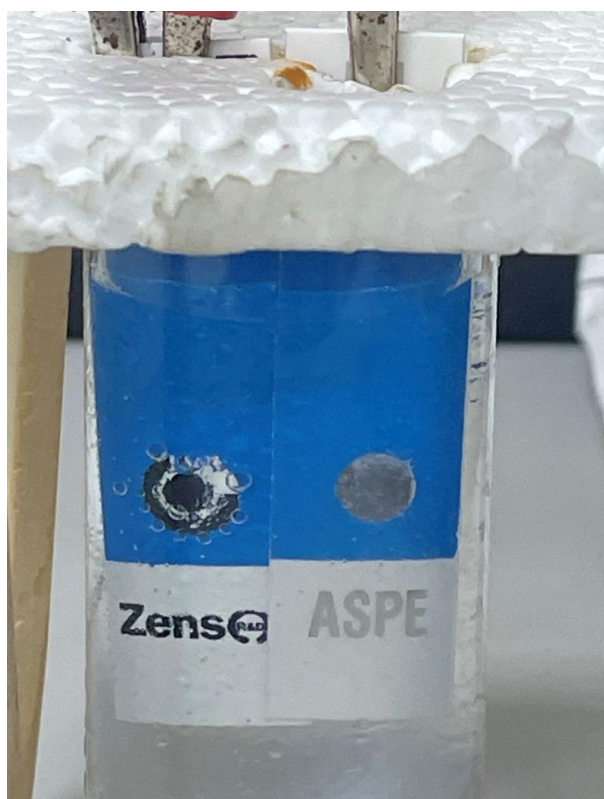


圖 18 實驗過程觀察圖

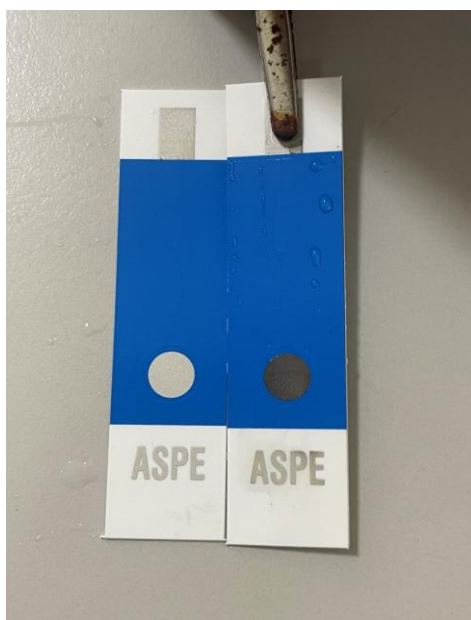


圖 19-1 電極改質前後對照圖(未擦乾)



圖 19-2 電極改質前後對照圖(已擦乾)

4.5 實驗結果分析

透過觀察不同濃度的氯化鉀溶液中電極改質所需的轉態時間如表 1 所示，根據其結果顯示，電極改質反應與溶液濃度之間呈線性關係，且隨著 KCL 濃度降低，轉態時間增加，兩者呈反比關係。圖 20 中不同濃度 KCL 溶液下電極改質所需轉態時間的平均值加上誤差棒(error bar)，顯示各組實驗數據間的差異性較小。此結果驗證了該系統在電極改質過程中的穩定性，說明其對電極改質的特性與靈敏度相當一致。因此，透過誤差棒分析可證明本系統對電極改質的測量具備高準確性與可靠性。

表1 各濃度KCL電極改質變化所需總時長比較表

	各濃度 KCL 電極改質所需轉態時間			
	1M	10^{-1}M	10^{-2}M	10^{-3}M
第一次實驗	34.7 秒	62.6 秒	93.2 秒	X
第二次實驗	36.5 秒	58.6 秒	88.0 秒	X
第三次實驗	34.1 秒	61.1 秒	89.8 秒	X
平均值	35.1 秒	60.8 秒	90.3 秒	X

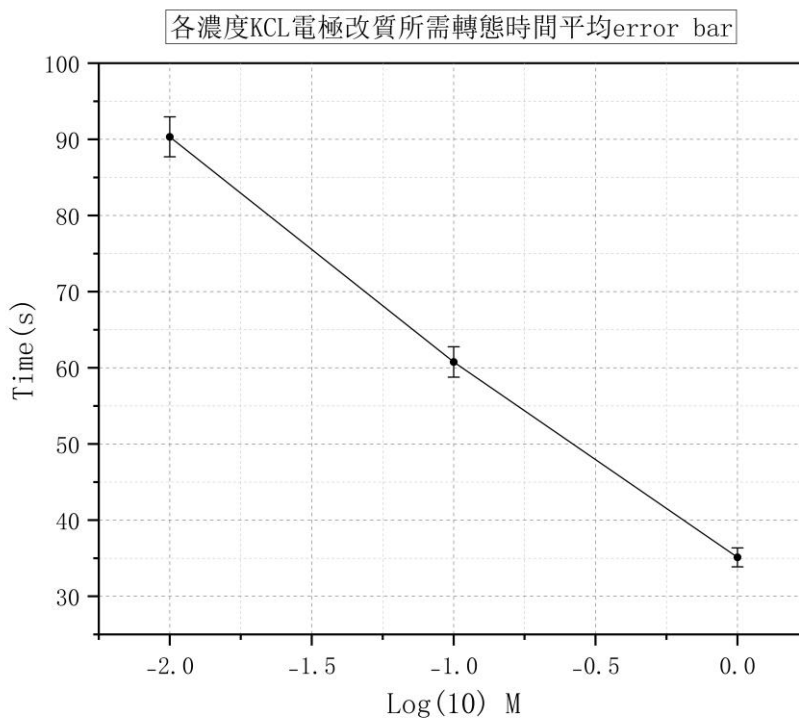


圖 20 各濃度 KCL 電極改質轉態所需轉態時間平均 error bar

5. 結論

本文設計開發一個應用於電化學感測器電極改質之恆電流儀設計，系統核心係採用混和訊號32位元的微控制器積體電路(EFM32)進行設計，將待檢測電極放入不同濃度氯化鉀溶液，透過類比數位轉換器進行電極電位變化之量測，最後由EEM32經TTL轉USB線串列傳輸傳到Labview，將量測的電極改質的電位變化數據顯示在介面上。

本系統開發過程，經由1M,0.1M,0.01M KCL標準液進行電極改質分析，並經由數個實際樣品採樣檢測，其轉態時間平均值分別為:1M為35.1秒、0.1M為60.8秒、0.01M為90.3秒，分析其實驗結果，電極改質轉態時間與改質溶液濃度成反比。本文所提出的電極改質恆電流儀設計具有檢測速度快、操作簡便與高準確度等特點。在未來可以與其他感測器作結合，將其設計應用於一個低成本之氯離子濃度檢驗感測器，也能整合液晶顯示器及配合記憶卡儲存數據的功能，發展成可以獨立操作的電化學分析儀。

6. 參考文獻

- [1] 銀量法 - 維基百科，自由的百科全書
<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E9%93%B6%E9%87%8F%E6%B3%95>
- [2] 鍾協訓，網版印刷電極在分析化學上的應用與發展，國立中興大學化學系，2002.
- [3] 簡台翔，氯離子濃度感測器設計，國立臺南大學電機工程研究所，2022.
- [4] X. Huang, R. W. Pascal, K. Chamberlain, C. J. Banks, M. Mowlem and H. Morgan, "A Miniature, High Precision Conductivity and Temperature Sensor System for Ocean Monitoring," IEEE Sensors Journal, vol. 11, no. 12, pp. 3246-3252, Dec. 2011.
- [5] M. Komarek, M. Novotny, P. M. Ramos and J. M. D. Pereira, "A DSP Based Prototype for Water Conductivity Measurements," 2006 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings, 2006, pp. 2348-2352.
- [6] 胡啟章，電化學原理與方法，五南出版社，台北市，2007.
- [7] 田福助，電化學基本原理與應用，五洲出版社，1982。

