

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

電流式氨氣感測器(2/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2214-E-029-004-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：東海大學化學工程學系

計畫主持人：杜景順

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 95 年 9 月 14 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

電流式氨氣感測器

Amperometric Ammonia Gas Sensor

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2214-E-029-004

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

計畫主持人：杜景順

共同主持人：

計畫參與人員：劉彥好

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：東海大學 化工系

中 華 民 國 九 十 五 年 九 月 十 二 日

摘要

氨之檢測不論在工業上的製程、環境監控或是生化醫療上，均佔有重要之地位，例如用以檢測環境周界允許之氨排放濃度(<1ppm)與檢測病人呼氣中氨之濃度(1-2ppm)，可以間接診判腎臟之功能。本論文利用定電位電鍍法製備高電化學活性之 Pt 與 Pt-Ir 電極於 Pt(濺鍍)/多孔性陶瓷基材上，作為低濃度氨感測器之感測電極，應用於感測液相及氣相中之氨分子，文中同時探討製備所得電極之特性及其感測特性，並對老化現象及機構做進一步之探討。

於液相系統中，以電鍍法製備所得之Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板為電極感測 1.0 M KOH溶液中之氨，室溫下，固定攪拌速率為 300 rpm，當氨的濃度範圍為 0 ~ 186.6ppm時可得電極感測靈敏度為 $8.3 \mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ，應答時間為 1 分鐘；固定上述條件，若以Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極感測氨分子，其測靈敏度為 $7.8 \mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ，應答時間為 2 分鐘。

於氣相系統中若以Pt-Ir(2.1:1)(電鍍) /Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板為工作電極其感測靈敏度高於Pt(電鍍) /Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極。在相對溼度為 0%之環境下感測氨氣，當感測濃度範圍為 0~8ppm時，其電極之感測靈敏度為 $1.14 \mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ；若於相對溼度為 97~98%之環境下感測氨氣，其感測靈敏度增加為 $12.06 \mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ；故增加相對溼度由 0%到 97~98%時，氣相中氨氣感測器靈敏度提昇約 10.6 倍；然而，相對溼度增加卻使得感測器之應答時間增長，當系統相對溼度為 0%時，其應答時間為 5 分鐘，但當系統相對溼度提高為 97~98%時，應答時間增加為 24 分鐘。

關鍵詞: 電流式氨感測器, Pt, Ir, 感測特性, 老化特性

Abstract

Ammonia sensor plays an important role in the applications of industrial process, environmental sensing and control and medical engineering. For example, the concentration of ammonia in the environment must be controlled under 1 ppm, and monitoring the concentration of ammonia in the breath of human (1~2 ppm) can be used to indirectly diagnose the end-stage renal disease. In this thesis, Pt and Pt-Ir with high electrochemical activity were prepared on Pt (sputtering)/porous ceramic plate by the electroplating controlled at potentiostate. The amperometric ammonia sensor based on the preparing Pt (electroplating)/Pt (sputtering)/porous ceramic plate and Pt-Ir (electroplating) /Pt (sputtering)/porous ceramic plate as sensing electrodes was also assembled to detect the low concentration of ammonia in the liquid and gas phases, respectively. The characteristics of the prepared sensing electrodes, the sensing properties and the aging phenomena and mechanisms of the sensing electrodes were also investigated in this work.

In the liquid phase, with the Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate as sensing electrode, the sensitivity and the response time of the amperometric ammonia sensor for monitoring 0 ~ 186.6 ppm NH₃ in 1.0 M KOH solution were obtained to be 8.3 $\mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ and 1min, respectively, when the agitation rate was controlled at 300 rpm at room temperature. Using the Pt-Ir (2.1:1) (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate as working electrode, the sensitivity and the response time were found to be 7.8 $\mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ and 2min, respectively, in the same conditions as described above.

The sensitivity of amperometric ammonia sensor based on Pt-Ir (2.1:1) (electroplating)/Pt (sputtering)/porous ceramic plate was higher than that of Pt (electroplating)/Pt (sputtering)/porous ceramic plate for the sensing system in the gas phase. Using Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate as electrode, the sensitivity and the response time of the amperometric ammonia gas sensor were $1.14 \mu\text{ A ppm}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ and 5 min, respectively, for the concentration of ammonia in the range of 0 ~ 9 ppm at 0% R.H., and in the same concentration range of ammonia, the sensitivity and the response time were increased to $12.06 \mu\text{ A ppm}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ and 24 min, respectively, for increasing the relative humidity to 97 ~ 98%. The sensitivity of the amperometric NH_3 gas sensor in the relative humidity of 97 ~ 98% was 10.6 times greater than that of 0% relative humidity.

Keywords: amperometric ammonia sensor, Pt, Ir, sensing properties, aging properties

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
目錄	IV
表目錄	VI
圖目錄	VII
第一章 緒論	
1-1 感測器之簡介	1
1-2 氣體感測器之發展及其現況	4
1-3 氣體感測器應用於人體呼氣之檢測上	6
1-3-1 人體呼氣與疾病之關係	6
1-4 氨氣感測器對公共安全與環境檢測之重要性	11
1-5 氨氣感測器之文獻回顧	12
1-5-1 氨氧化之反應機構	12
1-5-2 反應電極之選擇	13
1-5-3 氨感測器之應用	14
1-6 研究動機與目的	23
第二章 實驗設備與程序	
2-1 實驗儀器	24
2-2 實驗藥品	25
2-3 實驗程序	26
2-3-1 電極之製備	26
2-3-2 工作電極之電化學活性面積	32
2-3-3 氨於液相系統中之電化學反應與感測特性	32
2-3-4 氨於氣相系統中之電化學反應與感測特性	33
2-3-5 電極材料性質分析	37
第三章 結果與討論	
3-1 氨在不同電極材料上之電化學反應特性	38
3-1-1 氨在白金片電極上之電化學反應特性	38
3-1-2 氨在銅箔電極上之電化學反應特性	39
3-1-3 氨在RuO ₂ /Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極上之電化學反應特性	42
3-1-4 氨在Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極上之電化學反應特性	42
3-2 電極材料性質之分析	46
3-2-1 電極之電化學活性面積測試	46
3-2-2 以掃描式電子顯微鏡分析電極之表面組態	52
3-2-3 X光繞射分析儀	52
3-2-3-1 濺鍍Pt與電鍍Pt電極之XRD圖譜比較	52
3-2-3-2 電鍍Pt與電鍍Pt-Ir電極之XRD圖譜比較	58
3-2-4 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極之組成分析	58
3-3 液相系統中氨於Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板與Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極上電化學反應與感測特性	65

3-3-1	氮於 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板與 Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極上之電化學反應特性	65
3-3-1-1	循環伏安圖譜	65
3-3-1-2	極化曲線	71
3-3-2	液相中氮分子之感測特性	76
3-3-2-1	以 Pt-Ir(電鍍)/ Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板為工作電極之感測特性..	76
3-3-2-2	以 Pt(電鍍)/ Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板為工作電極之感測特性 ...	85
3-4	氣相系統中氮之電化學反應與感測性質	94
3-4-1	氮氣在 1.20Pt-Ir(電鍍)/ Pt (濺鍍) /多孔陶瓷基材電極上電化學反應特性	94
3-4-2	氮氣在 1.20Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極之感測老化現象	96
3-4-3	氣相系統中NH ₃ 在 1.20Pt-Ir (電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基材電極上之靈敏度	101
3-4-4	於氣相系統中，氮氣在 Pt(電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基材電極上感測之老化現象	106
3-4-5	氣相系統中氮氣在 Pt(電鍍) /Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極上之感測靈敏度	115
第四章 綜合討論		
4-1	電極性質對感測特性之影響	122
4-1-1	不同電極組成對於感測靈敏度及應答時間之影響	122
4-1-2	電極製備方式對感測特性之影響	126
4-1-3	感測電極組成對老化之影響	129
4-1-4	PANi / Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) /多孔陶瓷基板電極之感測	129
4-2	反應機構	137
4-2-1	利用 X 光光電子能譜儀分析反應前後電極表面之組成	140
4-3	NH ₃ 感測器感測特性比較	146
第五章 結論		
參考文獻		

表目錄

Table1-1.1 各類感測器偵測之物種與物化性質之分類	2
Table1-1.2 化學感測器工作原理及分類	3
Table1-3.1 Clinical use of breath Acetone Measurement	8
Table1-3.2 脂質過氧化之併發症及其與呼氣中碳氫化合物之關係	10
Table1-5.1 呼氣種類、濃度與疾病之關係	23
Table2-3.1 多孔陶土基材之升燒結程序	26
Table3-1.1 The net current of 2800ppm ammonia anodic oxidation on different electrode	45
Table3-2.1 q^* and electroactive area of the prepared electrode	51
Table3-2.2 The XRD degree of Pt-Ir and Pt electrode	60
Table3-2.3 The EPMA analysis results of 4.49Pt-Ir	62
Table3-2.4 The EPMA analysis results of 1.20Pt-Ir	63
Table3-2.5 The EPMA analysis results of 0.57Pt-Ir	64
Table3-3.1 Effect of working electrode on the peak potential and current of the anodic oxidation of ammonia	70
Table3-3.2 Effect of regeneration process on the sensitivity of the anodic oxidation of ammonia by different working electrode	93
Table3-4.1 The degradation of sensing current on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrode in the presence and absence of water vapor	100
Table3-4.2 The degradation of sensing current on Pt (electroplating)/Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrode in the presence and absence of water vapor	114
Table3-4.3 The response and recover time for sensing NH ₃ on Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrode ...	117
Table4-1.1 Effect of working electrode on the sensing properties of NH ₃ sensor	123
Table4-1.2 The sensing current and fading rate for sensing NH ₃ on the various electrodes in the gas phase	130
Table4-1.3 Effect of the cycle no. of PANi/Pt(electroplating)/Pt(sputtering) /porous ceramic plate electrode on the sensing current and fading rate of NH ₃ sensor	136
Table4-2.1 The binding energy of various components on electrode	145
Table4-3.1 The sensing properties of the ammonia sensors	147

圖目錄

Fig.1-5.1	以聚苯胺為感測膜之光學式氨氣感測器濃度與感測訊號間之關係圖	15
Fig.1-5.2	以聚苯胺為感測膜之光學式氨氣感測器(a)應答訊號圖(b)濃度與感測訊號間之關係圖	16
Fig.1-5.3	Ppy-PVA 複合膜之電導式氨氣感測器(a)應答訊號圖(b)濃度與感測訊號間之關係圖	18
Fig. 1-5.4	Cu _x S感測器應答訊號與氨氣濃度之關係曲線圖	19
Fig.1-5.5	以沸石為感測活性物質之電導式氨氣感測器之氨氣應答曲線圖	19
Fig. 1-5.6	不同組成 Pt-Ir 電極、Pt 電極與 Ir 電極其感測氨之濃度與感測電流之關係曲線	22
Fig.2-3.1	The pattern of the Pt (sputtering) / porous ceramic plate	28
Fig.2-3.2	Schematic diagram of the electroplating system	30
Fig.2-3.3	(A) electroplating cell (B) reversible hydrogen electrode	31
Fig.2-3.4	The reactor for sensing NH ₃ in the gas phase	34
Fig.2-3.5	Schematic diagram of the sensing instrument in gas system for 0% R.H	35
Fig.2-3.6	Schematic diagram of the sensing instrument in gas system for 80% and 97% R.H	36
Fig.3-1.1	The cycle voltammogram of anodic oxidation of ammonia on Pt foil electrode in 0.01M KOH with and without ammonia	40
Fig.3-1.2	The cycle voltammogram of Cu foil electrode in 0.01M KOH with and without ammonia	41
Fig.3-1.3	The cycle voltammogram of RuO ₂ electrode in 0.01M KOH with and without ammonia	43
Fig.3-1.4	The cycle voltammogram of electroplating Pt-Ir electrode in 0.01M KOH with and without ammonia	44
Fig.3-2.1	The cyclic voltammograms of the Pt (sputtering) /porous ceramic plate electrodes in 0.5M H ₂ SO ₄	47
Fig.3-2.2	The cyclic voltammograms of the electroplating Pt/Pt (sputtering)/porous ceramic plate electrode in 0.5M H ₂ SO ₄	49
Fig.3-2.3	The cyclic voltammograms of the electroplating Pt-Ir/Pt (sputtering)/porous ceramic plate electrodes in 0.5M H ₂ SO ₄	50
Fig.3-2.4	The SEM photographs of the Pt (sputtering) /porous ceramic plate electrodes	53
Fig.3-2.5	The SEM photographs of the Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) /porous ceramic plate electrodes(a) 1000X (b) 5000X ..	54
Fig.3-2.6	The XRD spectra of the (a) porous ceramic plate electrodes (b) Pt (sputtering)/porous ceramic plate electrodes (C) Pt (electroplating) /Pt (sputtering)/ porous ceramic plate electrodes	55
Fig.3-2.7	The XRD spectra of the porous ceramic plate electrodes	56
Fig.3-2.8	The XRD spectra of Pt (electroplating) /Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrodes	57
Fig.3-2.9	The XRD spectra of the (a) Pt (electroplating) /Pt (sputtering) /	

porous ceramic plate electrodes (b) Pt	59
Fig.3-2.10 The SEM photographs of the Pt-Ir (electroplating) /Pt (sputtering)/porous ceramic plate electrodes (a) 1000X (b) 4000X ..	61
Fig.3-3.1 The cyclic voltammogram of NH ₃ aqueous solution on 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate	66
Fig.3-3.2 The cyclic voltammogram of NH ₃ aqueous solution on 4.49Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate	67
Fig.3-3.3 The cyclic voltammogram of NH ₃ aqueous solution on Pt (electroplating)/ Pt (sputtering) / porous ceramic	69
Fig.3-3.4 The IE curve of ammonia oxidation in the aqueous solution on 1.20Pt-Ir (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate	72
Fig.3-3.5 The IE curve of ammonia oxidation in the aqueous solution on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate	73
Fig.3-3.6 The IE curve of ammonia oxidation in the aqueous solution on Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate	75
Fig.3-3.7 The response currents of the anodic oxidation of NH ₃ on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate for various concentration of NH ₃	77
Fig.3-3.8 Effect of the concentration of NH ₃ on the response current of 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrode	78
Fig.3-3.9 The I-t current of the anodic oxidation of NH ₃ on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate	79
Fig.3-3.10 The response curve of the anodic oxidation of NH ₃ on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate regeneration electrode for the concentration of NH ₃	83
Fig.3-3.11 The correlation curve between ammonia concentration and response current of 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in liquid phase by reactivate procedure	84
Fig.3-3.12 The response currents of the anodic oxidation of NH ₃ on Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate for various concentration of NH ₃	86
Fig.3-3.13 The correlation curve between ammonia concentration and response current of Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in liquid phase	87
Fig.3-3.14 The response curve of the anodic oxidation of NH ₃ on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate regeneration electrode for the concentration of NH ₃	91
Fig.3-3.15 The correlation curve between ammonia concentration and response current of Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in liquid phase	92
Fig.3-4.1 The IE curve of the anodic oxidation of NH ₃ on 1.20Pt-Ir (electroplating)/Pt(sputtering)/porous ceramic plate in gas system ..	95
Fig.3-4.2 The I-t curve for sensing ammonia on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate in 0%R.H. gas phase	98
Fig.3-4.3 The I-t curve for sensing ammonia on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase	99
Fig.3-4.4 The I-t curve for sensing ammonia in 0% RH gas phase by using 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate as sensing electrode	102

Fig.3-4.5	Effect of the concentration of NH ₃ on sensing current in 0% R.H. gas phase	103
Fig.3-4.6	The I-t curve for sensing ammonia in 98% RH gas phase by using 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate as sensing electrode	104
Fig.3-4.7	Effect of the concentration of NH ₃ on sensing current in 98% R.H. gas phase	105
Fig.3-4.8	The I-t curve for sensing ammonia on Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 0%R.H. gas phase with -0.23V working potential	108
Fig.3-4.9	The I-t curve for sensing ammonia on Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase with -0.23V working potential	109
Fig.3-4.10	The I-t curve for sensing ammonia on Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase with -0.30V working potential	110
Fig.3-4.11	The I-t curve for sensing ammonia on Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase with -0.32V working potential	111
Fig.3-4.12	The I-t curve for sensing ammonia on Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase with -0.35V working potential	112
Fig.3-4.13	The I-t curve for sensing ammonia on Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase with -0.40V working potential	113
Fig.3-4.14	The response curve of different NH ₃ concentration and response current on Pt(electroplating) /Pt(sputtering) /porous ceramic plate electrode of 97% RH	116
Fig.3-4.15	Effect of the concentration of NH ₃ on sensing current in 80% R.H. gas phase on Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate	118
Fig.3-4.16	The response curve of different NH ₃ concentration and response current on Pt (electroplating) /Pt (sputtering) /porous ceramic plate electrode of 80% RH	119
Fig.3-4.17	The response curve of different NH ₃ concentration and response current on Pt(electroplating) /Pt(sputtering) /porous ceramic plate electrode of 80% RH	120
Fig.3-4.18	Effect of the gas flow rate on the response current on Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate electrode for various gas flow rate	121
Fig.4-1.1	The scheme of sensing electrode in the gas phase system	125
Fig.4-1.2	The response currents on Pt (sputtering) / porous ceramic plate for 80ppm NH ₃	127
Fig.4-1.3	The response currents on Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate for 80ppm NH ₃	128
Fig.4-1.4	The IE curve of the anodic oxidation of NH ₃ on PANi (5cycle) / Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in gas system	131
Fig.4-1.5	The I-t curve for sensing ammonia on PANi (5cycle) / Pt	

	(electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase	133
Fig.4-1.6	1.6 The IE curve of the anodic oxidation of NH ₃ on PANi (10cycle) / Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in gas system	134
Fig.4-1.7	The I-t curve for sensing ammonia on PANi (10cycle) / Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase	135
Fig.4-2.1	The diagram of reaction path for NH ₃ oxidation	138
Fig.4-2.2	Survey scan XPS spectra for new and poisoned 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate	141
Fig.4-2.3	XPS Pt 4f spectra for new and poisoned 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate	142
Fig.4-2.4	XPS Ir 4f spectra for new and poisoned 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate	143
Fig.4-2.5	XPS N 1s spectra for new and poisoned 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate	144

第一章 緒論

1-1 感測器之簡介

感測器(sensor)是一種用來探測、度量或紀錄某些物理或化學量變化的裝置，感測器所產生的響應並可用來傳輸資訊或啟動、控制系統之裝置，一般而言，感測器偵測之對象如 Table 1-1.1 所示。基本上感測器大致可分為光感測器(optical sensor)、溫度感測器(temperature sensor)、壓力感測器(pressure sensor)、氣體感測器(gas sensor)、溼度感測器(humidity sensor)、音感測器(acoustic sensor)及生物感測器(biosensor)等多種，而每一種感測器都必須伴隨著一種轉換原理，將量測之變化量轉換形式輸出[1]。轉換之原理有很多種，例如壓電式轉換、電磁式轉換、電容式轉換、電阻式轉換、光導式轉換等。化學感測器通常是將化學性質轉變為電子訊號輸出；依照其感測原理可分為物理吸附、化學吸附、化學反應等。如 Table 1-1.2[2]所示。

一般而言，可以下列四項特性判別感測器的優劣：

- a. 靈敏度 (Sensitivity)：指該感測元件對於待測物濃度所顯示之應答訊號；表示為單位濃度之應答訊號(ex : A ppm⁻¹)。
- b. 應答時間 (Response time)：待測物進入系統後，應答訊號達穩定訊號 90%或(95%)時，所需之時間。
- c. 選擇性 (Selectivity)：感測元件對於非待測物質之反應訊號佔總訊號之比例；當此訊號越小，感測器之選擇性、專一性越高。
- d. 老化 (Ageing)：當感測器使用一段時間後，感測靈敏度的下降與衰退率。

Table 1-1.1 各類感測器偵測之物種與物化性質之分類[2]

類別	測定之變化量
機械	長度、厚度、液面、位移、速度、加速度、重量、壓力
音響	音壓、噪音
頻率	頻率、時間
電性	電流、電壓、電位、功率、阻抗、電阻、電容
磁性	磁通量、磁場
溫度	熱量、比熱
光	照度、光度、色
溼度	水含量
化學	濃度、PH、黏度、密度、組成
生物體	血壓、血液、脈波

Table 1-1.2 化學感測器工作原理及分類[2]

原理	待測物質	原理	材料	實例
物理吸附	水分	吸附水分子引起質子導電	親水性高分子、多孔陶瓷	電阻式溼度感測器
	水分	吸附水分子使靜電容量變化	疏水性高分子、多孔陶瓷	電容式溼度感測器
	水分、CO ₂ 、O ₂ 等各種氣體	吸附水分子使引起重量變化	具有各種官能機之高分子	石英震盪子氣體感測器
化學吸附	可燃性、揮發性氣體	吸附氣體引起半導體電子或空穴濃度之變化	有機、無機半導體	半導體型氣體感測器
化學反應	可燃性氣體	氣體的燃燒熱引起金屬電阻變化	Pt、Pd-Al ₂ O ₃	接觸燃燒式氣體感測器
	葡萄糖等醣類、醇類、氨基酸等	生物酶反應	酶-高分子複合膜	酶感測器
	免疫球蛋白、癌、血型等	電極電位變化	電極表面修飾抗原抗體複合膜	電極型免疫感測器
	溼度、氨、HCl等	指示劑的環境色譜	色素-高分子複合膜	光檢測型氣體感測器
選擇性透過膜	CO ₂ 、NO ₂ 、O ₂ 等	濃度差極化(電動勢)	固態電解質	濃度差電池型氣體感測器

1-2 氣體感測器之發展及其現況

化學感測器於 1960 年代開始發展，1970 年代開始對感測元件的材料開發與應用做廣泛的研究，近年來在感測器的製程與學理研究上均已達到成熟的階段。並且由於感測技術是改善生活品質，提高產業自動化的重要關鍵，因此我國亦積極發展高級感測技術，並將其列為關鍵發展技術之一。

目前有關氣體感測器之研究將朝向增加感測之準確性、選擇性、再現性、耐久性、及短小輕薄等方向邁進，以期達到能應用在環境保護、工業安全、醫療檢測、製程監控與日常生活等方面以提升生活品質。目前可攜帶式小型化之氣體感測器依其反應原理可分為以下四種[3]：

(1) 觸媒燃燒型氣體感測器

此型感測器所應用的原理是利用可燃性氣體與偵測元件表面之觸媒接觸，進行氧化反應，燃燒放熱導致感測元件溫度上升，進而造成感測元件之電阻變大與端電壓上升，來偵測可燃性氣體，如：甲烷、氯氣、氫氣、一氧化氮等氣體之濃度。其優點為不易受濕度及溫度的影響，而缺點是選擇性差，以致於易被其它燃燒性氣體干擾，反應較半導體型氣體感測器慢，亦需加熱裝置，因此較耗費能源。

(2) 場效電晶體式氣體感測器 (field effect transistor, FET)

此型感測器應用原理乃利用半導體(如 SiO_2 、 ZnO_2)之上層披覆一層絕緣物質(常使用高分子材料)，外加一電場使絕緣層下之半導體，造成電子的堆積或空乏，若感測氣體吸附於此區域時，其通路之阻力發生變化，在適當的電路設計下，如果維持電流不變，則其輸出電壓之變化與氣體濃度成一函數關係，可用於待測氣體濃度之偵測，主要應用於氫氣與濕度的偵測[4]。此類氣體感測器的優點是構造簡單、穩定性佳、能耐高溫 and 強酸，缺點是靈敏度較低。

(3) 金屬氧化物半導體型氣體感測器

此型感測器所應用之材料為高耐熱性與高穩定性的金屬氧化物，如 ZrO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 等。應用之原理是利用氣體與半導體接觸時，金屬氧化物半導體會被還原成金屬態，且又瞬間被氧化為氧化態，造成感測元件輸出電阻訊號的改變，利用感測元件之電阻改變與感測氣體濃度變化的函數關係，測定氣體濃度。此類型氣體感測器已被廣泛的應用於工業與家庭之氣體監控，可偵測的氣體包括：甲烷、一氧化碳、液態石油氣等，其優點是穩定性佳，缺點是由於金屬氧化物半導體的操作溫度高，需耗費能源。

(4) 固態電解質型氣體感測器

此類型感測器是以電化學原理進行，利用固態電解質於適當溫度下，

離子移動導電，同時被感測物在電極表面產生電流或電壓訊號，來進行氣體之偵測。目前依電解質材質不同可分為高溫型與常溫型，高溫型固態電解質一般為金屬氧化物之無機材料[5]，適用於高溫下操作，而常溫型之固態電解質則以高分子電解質較多，可操作於常溫環境下[6,7]。而所使用之固態電解質除了作為陰陽兩極間之導離子通路外，亦可當作隔離膜減少因氣體流量改變質傳影響感測訊號，文獻中並提及[7]，若將電極製備於固態電解質上，可提供氣相反應物直接與電極接觸反應，一般而言可得到較大的感應電流。

1-3 氣體感測器應用於人體呼氣之檢測

氣體感測器配合微積電製程技術(micro fabrication technology)與訊號分析系統可運用於生醫檢測分析上。根據 Manolis 所發表之文獻指出，大約有兩百種以上之化合物已在人類之呼氣中偵測出來，其中某些氣體是與疾病相關的[8]。人體代謝之廢物，尤其是許多具揮發性之物質，可以透過肺臟呼氣而排出體外，因此我們可藉由檢測人體呼氣中氣體所含之成分來偵測疾病與人體內臟之病變。例如我們可在糖尿病患者之呼氣中偵測到丙酮[8,9,10]，可在腎臟病病人之呼氣中偵測到氨氣[11]。以呼氣檢測疾病之方法為非入侵式性的，且操作簡單，與傳統之氣相層析質譜分析方法比較，不僅可節省儀器成本，更可降低所需之樣品檢體，而且操作簡便，分析迅速，因此其為具前瞻性之醫療檢測方式，亦為居家醫護之重要一環。為了進一步了解人體呼氣中之成分與疾病之相關性，以下吾人對人體呼氣中所含氣體之成分、濃度與疾病之關係作一回顧式之整理。

1-3-1 人體呼氣與疾病之關係

糖尿病

呼氣分析運用在疾病檢測上最為廣泛的即是糖尿病。一般而言，我們可在糖尿病病患之呼氣中偵測到較高濃度之丙酮；正常人呼氣中之丙酮濃度約為 10-50ppm[8,9]，而糖尿病患者其呼氣中丙酮濃度約為 50-400ppm[10]。人體內代謝產生丙酮之途徑非常廣泛，我們必須將下列幾種情況排除在外，其分別為食慾缺乏症、肝炎及酒精中毒之患者[10]。另外，我們也可以血液中葡萄糖之濃度及呼氣中丙酮之含量。來對糖尿病門診病人做不同之醫療處置[8]；例如血糖濃度過高並非一定是缺乏胰島素所至，其亦有可能是因為飲食過量而引起，如 Table1-3.1 所示，為了準確的對患者施以適當之治療，檢測血糖含量可配合呼氣試驗，檢測患者呼氣中丙酮之濃度，綜合兩者之結果，對病患施以最適之診治。

氣喘

肺部疾病，如氣喘，我們可偵測出氣喘病患者其呼氣中 NO 之濃度較正常人高。一般而言，正常人呼氣中 NO 之濃度約為 5-8ppb，而氣喘病患者呼氣中 NO 濃度約為 80-100ppb[9]。

肝臟疾病

罹患肝炎、肝硬化的病人常常在出現黃疸症狀時才會警覺就醫，但此時肝細胞已受損大半，早已過了最佳之診治時間。現在發現經由偵測肝臟中微粒體的兩大代謝功能[12]，利用呼氣試驗分析，以作為偵測肝功能是否有衰退之依據。

(a) 氮-去甲基代謝：給予患者 ^{13}C 同位素標定的物質如：胺基比啉(aminopyrine)或半乳糖，接著再偵測病患呼氣中含 ^{13}C 同位素標定之二氧化

碳含量；若受測者之氮-去甲基代謝功能受損，則呼出標定二氧化碳之量會減少。Anne Witschi 等人[13]即指出，初期肝硬化緩者其血清中含有 AMA (antimitochondrial antibodies) ，能將含有 ^{13}C 標定之 KICA (2-keto[1- ^{14}C] isocaproic acid) 轉換成二氧化碳。

(b) 硫代謝：給予患者甲硫胺酸，其會在體內產生二甲化硫，接著再經由肝臟的硫代謝功能分解；若此功能受損，則受測者呼氣中二甲化硫之量會增加[12,14]。

胰臟疾病

當胰臟功能受損時，人體無法分泌足夠的脂肪酶及澱粉酶來分解脂肪及澱粉[12]。因此當胰臟功能受損之病患吃下 ^{13}C 同位素標定之三酸甘油脂後，呼氣中之 ^{13}C 同位素標定之二氧化碳量將低於一般正常人。同理，若病人吃下碳水化合物，由於缺乏澱粉酶分解澱粉，而被大腸的細菌分解成氫氣呼出，則其呼氣中氫氣含量將較一般人高[12]。Watanabe, Taku, 及 Nakamura Teruo 等人[15]指出，於進食過後 60-300 分鐘內，胰臟病患者 (pancreatic insufficiency) 其呼氣中氫氣之含量為 9.5ppm(進食後 180 分鐘)，較一般人之 4.57ppm(進食後 180 分鐘)為高。

Table 1-3.1 Clinical use of Breath Acetone Measurement [8]

Serum glucose conc.	Breath acetone nmol/L	Diagnosis	Treatment
Greatly increased	Normal (10-50)	Overeating	Less food
Greatly increased	High (>50)	Insulin insufficiency	More insulin
Not greatly increased	High (>50)	Carbohydrate insufficiency	Continue diet if wt. Loss is the objective, or reapportion diet by adding more carbohydrate
Not greatly increased	Normal (10-50)	Good metabolic control	Continue same treatment

吸收不良症候群(Malabsorption)

若病人的小腸無法分解吸收醣類，則醣類食物會被大腸中的細菌分解產生氫氣而由肺部呼出。讓患者口服一種五碳醣，則在數小時後會呼出大量之氫氣。另一種方式則是使用¹³C同位素標定的膽鹽，其在大腸中可被過度繁殖的細菌分解，而在呼氣中呼出過量之¹³C標定之二氧化碳[12]。Lin及 See等人則利用氫氣吐氣試驗，來評估輪狀病毒腸炎(rotavirus gastroenteritis)病人之乳糖吸收不良症狀(lactose malabsorption)，其呼氣中氫氣濃度範圍約為 25-190ppm[16]。而King及 Toskes[17]則發現氫氣吐氣實驗與乳糖及蔗糖吸收不良有很直接之關係，並可將此現象運用在病理之臨床分析上。

腎臟病

當腎臟功能衰退 90%以上以致無法有效排除廢物時，就會造成水分、電解質，酸鹼平衡失調，稱為末期腎臟病(End stage renal disease)，又稱尿毒症(Uremia)。尿毒症患者其呼氣中二甲胺及三甲胺之濃度較一般人高；經洗腎後胺類氣體濃度才會下降。Narasimhan,等人研究指出經過洗腎後，呼氣中氫氣濃度會由 1500 ppb – 2000 ppb 降至 150ppb – 200ppb[18]。Davies則提出經過洗腎後，病患呼氣中異戊間二烯(isoprene)的濃度會由 89 ± 36 ppb 提高至 184 ± 95 ppb [19]。

脂質過氧化(Lipid peroxidation)

脂質內各種多元不飽和脂肪酸(polyunsaturated fatty acids, PUFAs)都容易遭受自由基的攻擊，而後被氧化為脂質過氧化物(lipid peroxide)。脂質過氧化後的最終產物具有毒性，會破壞體內大部分的細胞。Table 1-3.1所示為脂質過氧化所產生之病症及其呼氣中所產生之碳氫化合物[20]。

我們可由酒精肝患者(alcoholic liver disease)之呼氣中偵測到濃度為 1.72 ± 0.7 pmol/ml 之戊烷，特別是肝硬化者其呼氣中含有 3.42 ± 0.68 pmol/ml 之戊烷。另外我們可由囊包性纖維症(cystic fibrosis)之患者其呼氣中偵測到 6.75 ± 0.89 pmol / Kg / min 之乙醇，以及 6.33 ± 0.19 pmol / Kg / min 之戊烷；至於腸炎患者其呼氣中戊烷濃度約為 0.3-15nmol/L[20]。

Table 1-3.2 脂質過氧化之併發症及其與呼氣中碳氫化合物之關係[20]

併發症	呼氣中之碳氫化合物
酒精肝(alcoholic liver disease)	Ethane and pentane
囊包性纖維症(cystic fibrosis)	Pentane and ethane
腸炎(inflammatory bowel disease)	Pentane
關節風濕症(rheumatoid arthritis)	Pentane
急性心肌梗塞(acute myocardial infarction)	Pentane

1-4 氨氣感測器對公共安全與環境檢測之重要性

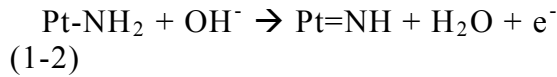
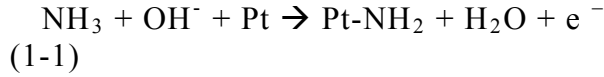
我們常利用氨來合成肥料、塑膠及炸藥。在工業上，利用加壓或降溫的方式使氨液化，將氨儲存在鋼瓶中或利用鋼管輸送。然而，一但鋼瓶或鋼管發生洩漏，將對環境、牲畜及人體造成嚴重之傷害。若氨氣外洩，周圍環境溫度超過 600°C，則會發生燃燒；當氨在空氣中容積比達 15%~20% 時，便會發生爆炸。此外氨遇上強酸或一般鹵素也會發生爆炸。

根據行政院環保署對於固定污染空氣污染物排放標準之規定(民國 91 年)，氨氣之排放標準為 1ppm(周界)。人體所能忍耐之濃度為大氣中含氨濃度 25-50ppm；如果氨的濃度升高至 2500ppm，且暴露半個時辰，則會造成傷亡。氨氣會引起呼吸道輕、中、重三種程度之傷害。除了急性傷害外，氨亦會在急性傷害後引起慢性呼吸系統疾病。

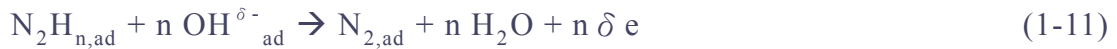
1-5 氨氣感測器之文獻回顧

1-5-1 氨氧化之反應機構

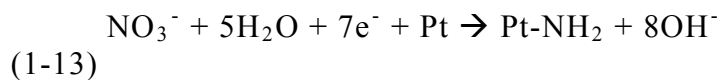
至今，已有許多文獻提出氨在鹼性溶液中反應之機構。早在 1963 年，Oswin 及 Salomon 就提出氨與氫氧根會在白金電極上形成白金之吸附物，其反應式如下[21]：

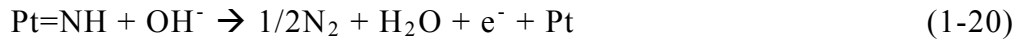
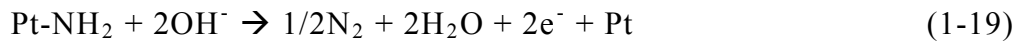
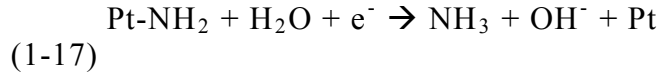
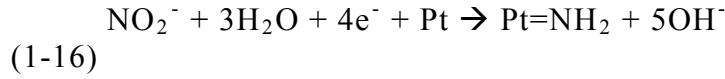
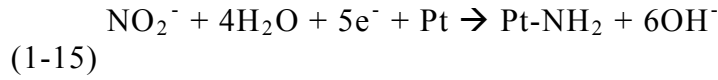
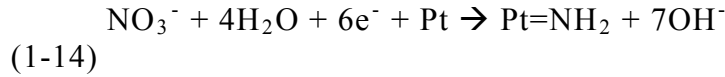


而在 1970 年，Gerischer 及 Mauerer 則提出氨會在白金電極上生成具有活性之中間產物 $\text{NH}_{2,\text{ads}}$ 、 NH_{ad} ，其非常容易互相結合並且生成氮氣[22]。而氮原子之吸附態 N_{ad} 則因為其吸附能太高，無法互相結合形成氮氣。其反應機構如下：



到了 1994 年，將電化學方法與即時之質譜分析儀結合，Wasmus 等人發現氨氧化之產物除了有氮氣外，另外還有氮氧化物，如 NO 、 N_2O 之產物[21]。推測其可能是氨氧化成硝酸根或亞硝酸根後，而硝酸根或亞硝酸根再還原成 NO 、 N_2O ，反應機構如下：





1-5-2 感測電極之選擇

相關研究指出，氨之感測器或氧化氨之反應通常以白金作為活性觸媒或電極[25, 26, 27, 28]。Wasmun等人以白金作為感測電極，於 0.5MKOH電解液中，以循環伏安法及即時質譜儀分析氨氧化之產物，發現產物除了有一般所知之氮氣外，另外亦有氮氧化物產生，其反應之機構如前 1-5-1 節所述[21]。利用不同晶面之白金電極討論其對氨的氧化特性，發現Pt(1,0,0)晶面的反應活性最佳[25]。在 503K，高壓(1.5 M Pa)的NaOH溶液(pH=12)中，以各種金屬觸媒催化氧化氨之結果發現[26]：(1)以Ru、Pd為活性金屬，若氧(O)與金屬(M)為中弱(medium weaker)之鍵結(M-O)，其對氨氧化之活性與選擇性最佳；(2)在鹼性溶液中，氨(NH₃)的活性較銨根離子(NH₄⁺)活性佳；(3)以RuO₂/Al₂O₃為觸媒之反應活性最佳，主要產物為N₂，僅有少量NO₃⁻生成。而Mishima等人[27]則將白金黑、銥與鉑-銥合金 (Pt-Ir)製備於白金或是黃金基材上，以其為感測電極。發現當電極中Pt與Ir比例為 3 比 1 時，在 1.0MKOH電解液中，可得最佳之氨感測應答值，且氨濃度與應答電流值呈線性關係；另外也有以銅作為感測氨之活性材料[28]，在鹼性溶液中，氨會與銅離子反應形成錯合物，Nayo等人以鹼性固態高分子膜為電解質，以銅為工作電極，於氣相系統中利用循環伏安法感測氨氣，發現當掃描電位大於 0.1V(Ag/AgCl/KCl)時，可得到一明顯之氨氧化波峰。

由文獻之結果可知，氨氧化之活性中間產物為吸附物態之氮氫 (NH_{ads})，在反應中亦會產生中間產物-吸附態氮(N_{ads})而毒化電極[25,29]；考慮毒化物質(N_{ads})在電極上之吸附能，各金屬電極間之吸附能大小關係為Ru > Rh > Pd > Ir > Pt >> Au, Ag, Cu，如果以Au, Ag, Cu作為感測電極，其電極與N_{ads}間之吸附力較小，故應較不容易因N_{ads}之吸附而毒化；但另一方面若以Au、Ag或Cu為金屬電極，除非電極表面為氧化之狀態，否則會因為活性太小而無法生成NH_{ads}或NH_{2,ads} [29]。另一方面，Ru、Rh與Pd，則因對N_{ads}

之吸附能太強，容易產生不可逆之吸附，產物或中間物無法脫離而造成毒化現象。故研判以Ir或Pt為電極材料應是較佳之選擇。

1-5-3 氨感測器

目前氨感測器依照其感測原理主要可分為下列三大類：

光學式氨感測器

光學式氨感測器是利用對氨具吸附能力之活性物質吸附氨後，改變此活性物質在特定光波長下之吸收度，利用此吸附度的改變，進而感測氨之濃度。許多共軛導電性高分子可藉由質子之摻雜與去摻雜過程改變其電或光之性質，例如聚苯胺、聚吡咯及聚塞吩，因此常將此類材料常應用在感測元件上。

Kobayashi 等人[30]首先發現聚苯胺在不同的電位下有良好的電變色行為，當外加電壓由-0.2V 變化至 1.0V(vs. SEC)時，聚苯胺的顏色相對從黃→綠→藍綠藍→深藍的一系列變化，而顏色變化的原因是因為聚苯胺在不同的外加電壓下，會產生氧化還原作用，使得分子結構產生變化，從完全還原態逐漸轉變為完全氧化態。

2001 年 Jin 等人[31]以聚苯胺膜為活性物質製備一光學式氨氣感測器，其感測之濃度廣泛，可由 180ppm 至 18000ppm，且在此範圍內，氨氣濃度與感測訊號呈良好之線性關係如 Fig.1-5.1 所示，其關係式如下：

$$\log(\ln(A/A_0)) = \gamma \log \alpha + \gamma \log N \quad (1-21)$$

其中 γ 與 α 為常數， A_0 為初始之吸光度， A 為在濃度 N 之氨氣下之吸光度；且感測氣應答時間短，達最大吸光度 90% 所需之時間為 15 秒。

2003 年 Christie 等人[32]利用電聚合法製備聚苯胺膜，以其為感測之活性物質，製備一光學式氨氣感測器。在相對溼度為 50% 之環境下感測氨氣，偵測範圍為 6~400ppm，感測應答時間約為 5 分鐘。此光學式氨氣感測器之感測訊號與氨氣濃度並不呈現性關係，如 Fig.1-5.2 所示，其呈一拋物曲線。

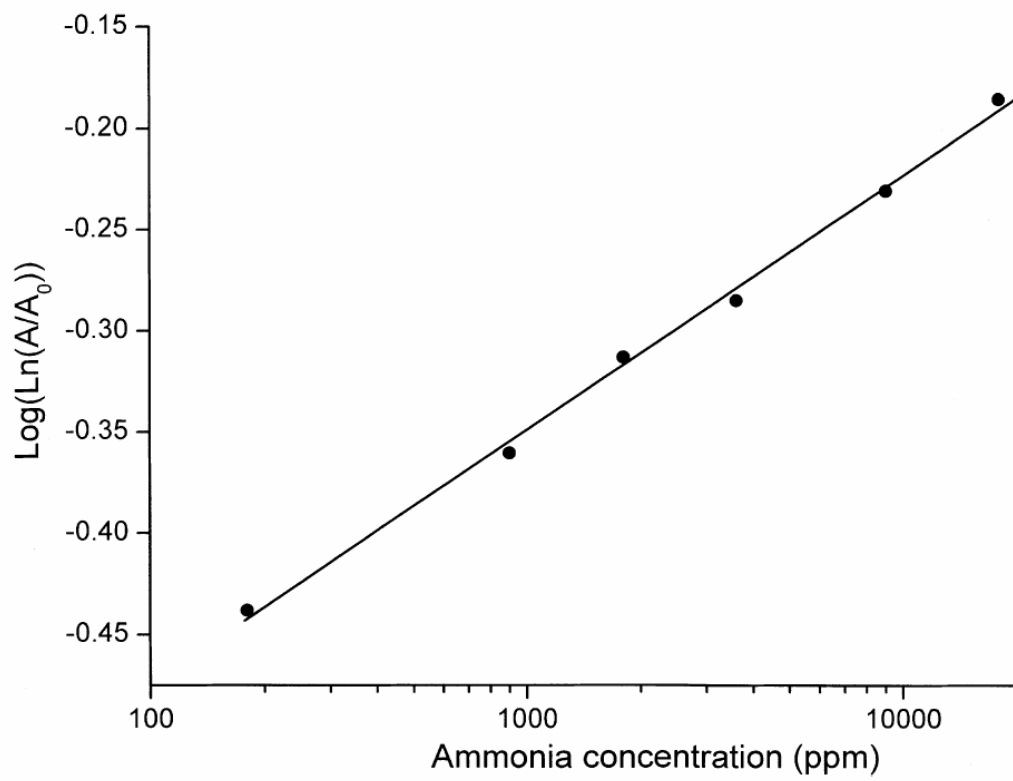
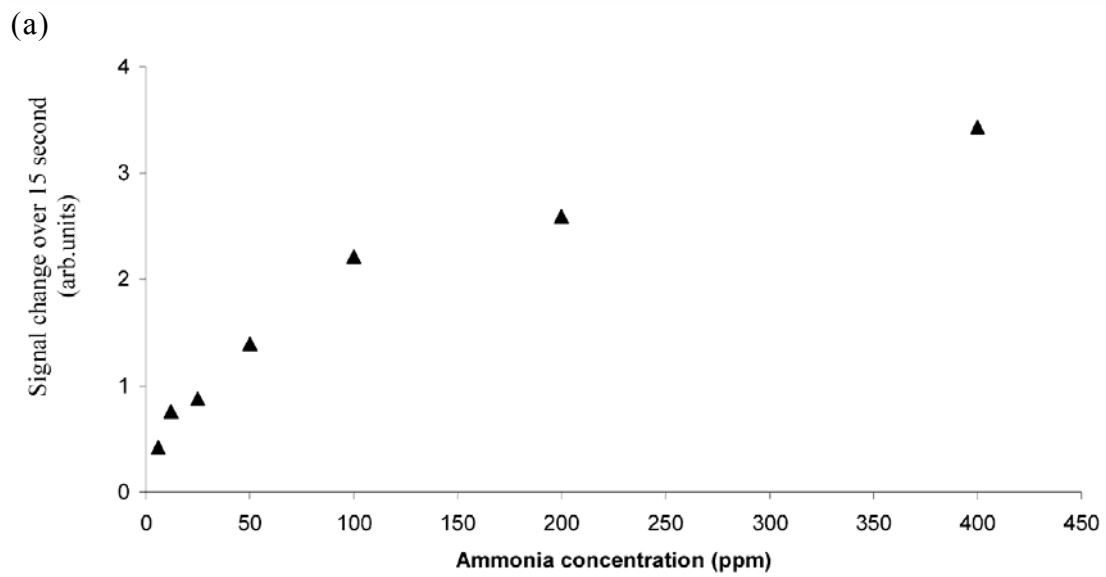
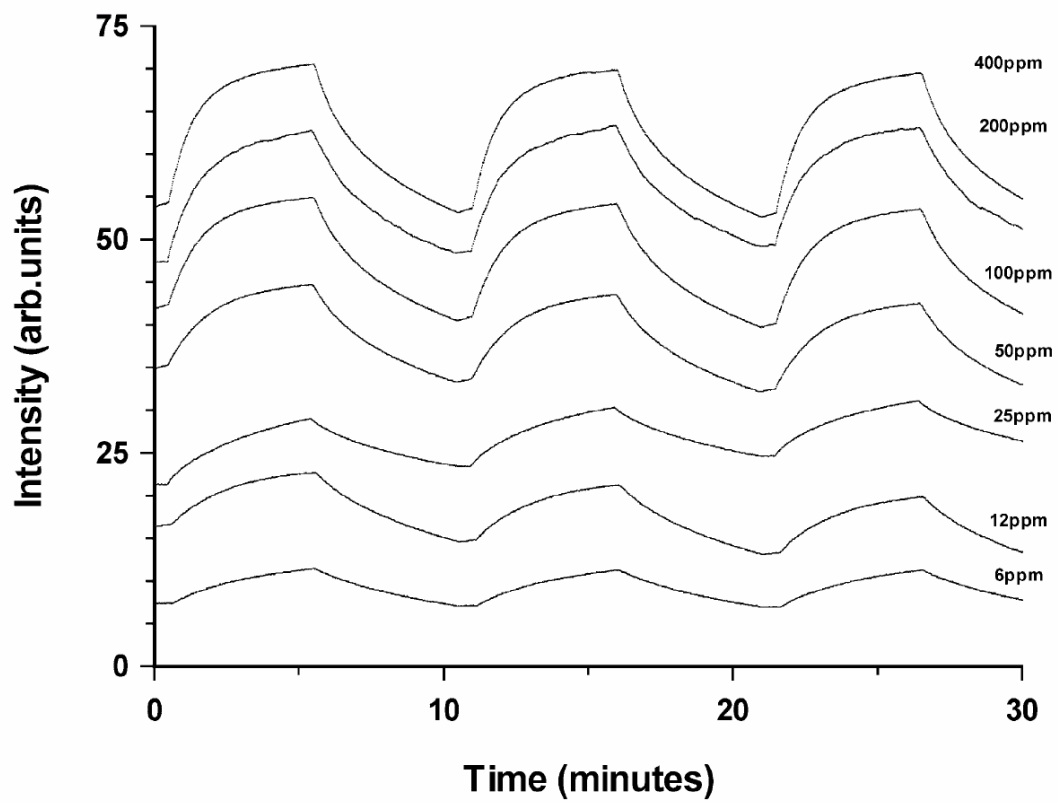


Fig.1-5.1 以聚苯胺為感測膜之光學式氨氣感測器濃度與感測訊號間之關係圖[31]



(a) (b)
 Fig.1-5.2 以聚苯胺為感測膜之光學式氨氣感測器(a)應答訊號圖(b)濃度與感測訊號間之關係圖[32]

電導式氨測器

此種感測器是利用氣體濃度影響感測器之導電度變化以達到氣體感測目的，通常以電阻或電導為其輸出之訊號。一般而言，導電度的關係式如下

$$G = \sigma A/L \quad (1-22)$$

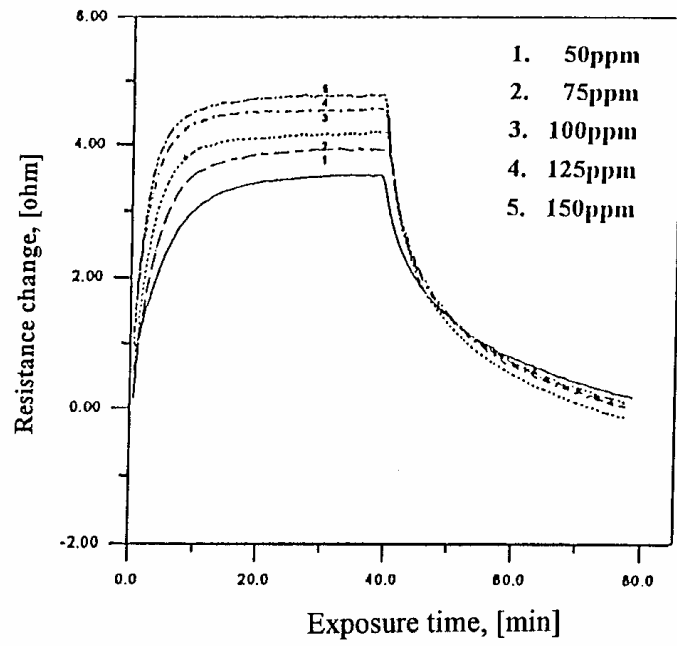
其中，G 為電導； σ 為電導係數；A 為導電截面積；L 為導電距離，此型氣體感測器的操作原理是將操作電壓設定於非法拉第程序 (nonfaradaic process) 的電位，如此測得之導電度不會被電極之極化現象所影響，亦較為精準。電導式氨感測器多為利用導電性高分子修飾金屬之複合式電極材料[33,34,35,36]或以金屬氧化物[37,38,39]作為感測之活性物質，其可運用之濃度範圍廣(0-2000ppm)，但濃度與感測應答值多呈非線性之關係。

1999 年 Lin 等人[33]以化學法及電化學法製備聚吡咯 (polypyrrole, Ppy) 與聚乙醇醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 複合膜 (Ppy-PVA) 之電極感測氨氣，感測範圍為 50-150 ppm，在此範圍之感測應答訊號與氨氣濃度成良好的線性關係，如 Fig.1-5.3 所示，最佳之感測靈敏度為 $12.8 \text{ m}\Omega \text{ ppm}^{-1}$ ，應答時間約為 11 分鐘；老化之實驗結果顯示，以 Ppy-PVA 複合膜為感測氨氣之活性物質，其訊號隨著感測時間下降而後達到一穩定值，但 Ppy 膜在感測過程中，其訊號隨時間增加而不斷減少，故顯示此種 Ppy-PVA 複合膜較 Ppy 膜更適合氨氣感測。

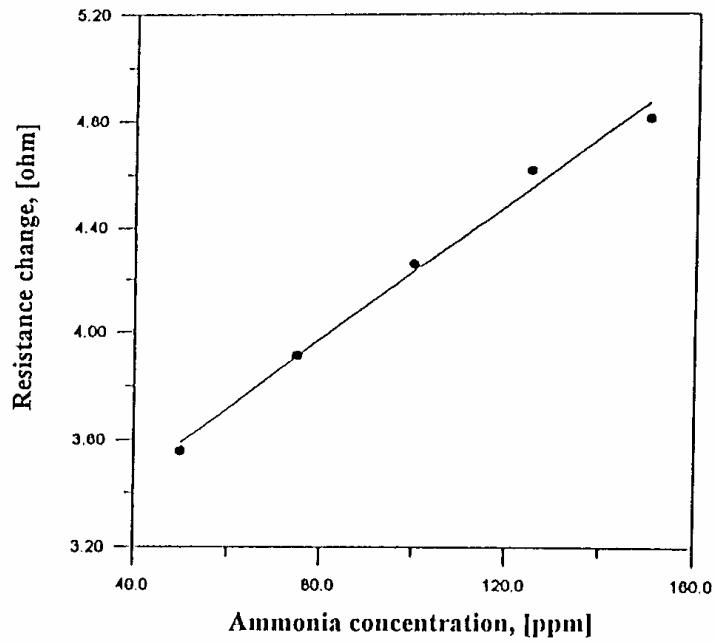
在以金屬化合物為活性材料方面，1999 年 Aslam 等人[37]則以鈦修飾 ZnO，以此做為高選擇性之氨氣感測器活性物質。由於添加於 ZnO 表面之 RuO_2 與 ZnO 結合，使得感測 1000ppm 氨氣其靈敏度由原來未修飾之 ZnO 之 1.5 提升至 440 (靈敏度 $= (R - R_0)/R_0$)，相較於純 ZnO 電極，其靈敏度提升 293 倍；且電極對於其他種類之氣體 (乙醇、氨氣及 NO_x) 亦具有不錯的選擇性；然而此電極需在高溫下 (300°C) 操作，較耗費能源。

2000 年 Galdikas 等人[38]以化學沉積法將 Cu_xS 製備於聚乙醇膜上，以其作為活性物質感測氨氣，可於溫度為 291K 之環境下感測 10~5000ppm 之氨氣，感測濃度範圍寬廣，應答時間與回復時間皆小於一分鐘；然而感測之氨氣濃度與應答訊號 (R_{gas}/R_0) 並不呈現線性關係，如 Fig 1-5.4 所示尤其在低濃度範圍 (10~100ppm) 時，呈曲線關係之現象更為明顯。

另有電導式感測器以沸石 (zeolite) 作為感測之活性物質，Moos 等人 [40] 以沸石作為感測氨之觸媒，製備電導式氨氣感測器；當其感測範圍在 0 ~ 100 ppm 間時，電阻與氨氣濃度具有良好之線性關係，如 Fig1-5.5 所示；缺點為須在高溫 420°C 環境下操作，較耗費能源。



(a)



(b)

Fig.1-5.3 Ppy-PVA 複合膜之電導式氨氣感測器(a)應答訊號圖(b)濃度與感測訊號間之關係圖[33]

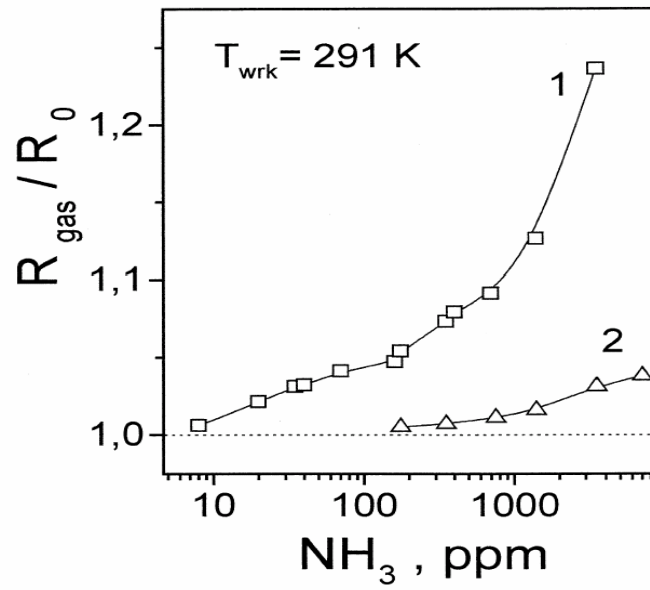


Fig. 1-5.4 Cu_xS 感測器應答訊號與氨氣濃度之關係曲線圖[38]

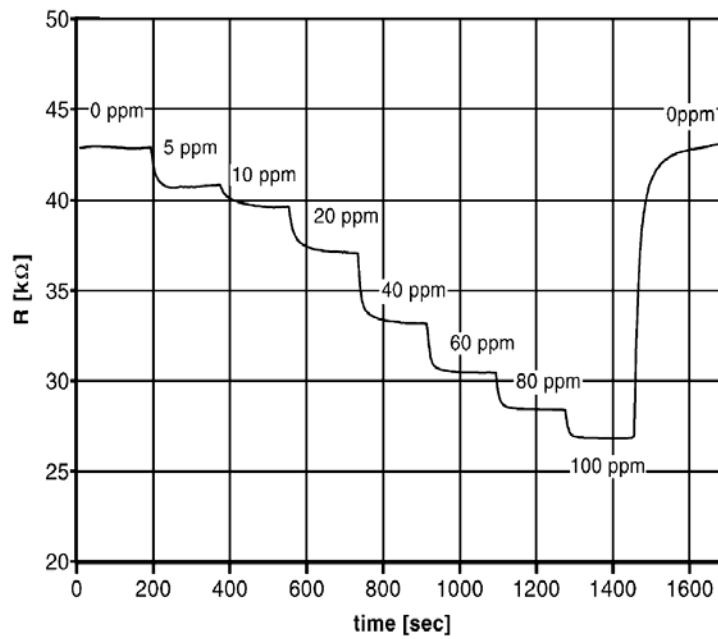


Fig.1-5.5 以沸石為感測活性物質之電導式氨氣感測器之氨氣應答曲線圖[40]

電流式氨感測器

此型感測器的操作方式是在工作電極施加電壓，當電壓超過待測氣體之分解電壓時，氣體在電極上反應產生電流，若增加工作電壓到達質傳控制區時(常於工作電極側加上一層多孔擴散層以限制氣體擴散速率)，此時即使進一步增加電極電壓，仍無法使反應電流上升，而產生極限電流現象，其關係式如下

$$I_{lim} = nFD(A/L)C \quad (1-23)$$

其中， I_{lim} 為極限電流； n 為電子轉移數； F 為法拉第常數； D 為擴散係數； A 為多孔擴散層之橫截面積； L 為多孔擴散層之有效擴散長度； C 為待測氣體濃度，若將其電位控制在極限電流之電壓下，則感應電流與氣體的濃度呈線性關係。電流式氨感測器主要是以金屬電極[27,41]或導電性高分子修飾金屬之複合式電極[42,43,44]為主要之感測電極。

1998年 Mishima等人[27]提出以電鍍法製備金屬電極，在濃度 1.0M之 KOH電解液中定電位感測氨。以可逆氫電極(reversible hydrogen electrode, rhe)為參考電極，於 0.05V(vs. rhe)之電位下製備Ir black電極、Pt black電極與Pt-Ir電極。首先以循環伏安法測試各電極在 1.0M KOH溶液中氧化氨之行為；以多孔白金為工作電極時，其波峰電流電位發生在 0.58V處；而以銱黑(iridium black)及白金-銱(platinum-iridium)為工作電極其波峰電流電位則分別發生在 0.60V及 0.55V處。選擇以Pt-Ir(組成比為 75:25)為工作電極，以定電位之方式固定工作電壓為 +0.6V (vs. rhe)進行液相中氨之感測，可得感測靈敏度 $1.67 \mu A \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ；其結果如Fig 1-5.6所示，於較低濃度下感測時(50~200ppm)，應答電流與氨之濃度仍可呈線性關係。

2000年涂泓先導入超音波以T-T法、含浸還原法與濺鍍法製備電化學式銨離子與氨氣感測器[41]。其導入超音波之使用改善含浸還原法與T-T法製備之Pt/Nafion電極；以此法所製備之電極對銨離子之靈敏度為 60.2 mA M^{-1} ，回復時間為 129 秒，導入超音波所製備之電極其靈敏度與電極之回復皆有所提升。而以濺鍍法製備白金電極感測氨氣，當感測之氨氣濃度範圍為 3%~100%之間時，其感測靈敏度為 $0.1921 \mu A \%^{-1}$ 。

2000年Lahdesmaki等人[42,43]以聚吡咯/白金電極感測氨氣，以聚酚高分子膜(polyphenol film)及Nafion®膜修飾聚吡咯/白金電極，可提升電極之選擇性。而以定電位法(+0.80V)將吡咯電聚合於白金基材上，利用所製備成之聚吡咯/白金電極感測銨根離子，可得感測靈敏度為 $1.97 \mu A \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 。

Heiduschka等人[44]則發現以聚吡咯為活性膜之氨感測器容易因氨之濃度增加而老化，降低感測靈敏度。其人嘗試以過氯酸氧化，回復聚吡咯膜之活性。

另外亦有許多文獻以循環伏安法來探討氨在鹼性溶液中氧化反應

之行為[23, 24, 25, 28,]，其目的大多為探討反應之產物、反應之機構及電極之行為； Mayo 等人[28]在文獻中提到以銅在鹼性系統下感測氨，當電位為+0.1V(vs. Ag/AgCl)時，由於氨氧化並與一價銅形成錯合物，此時應答電流與氨之濃度呈一線性關係。

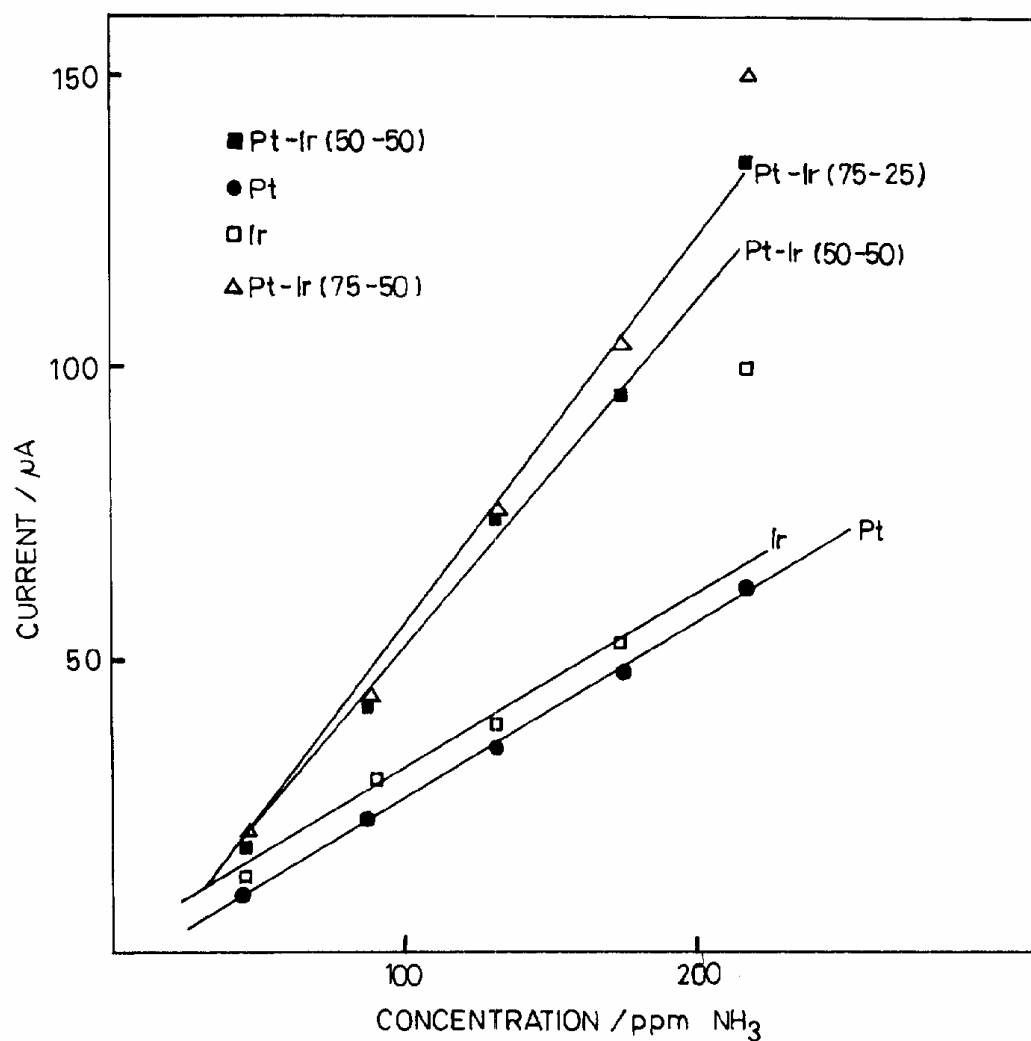


Fig. 1-5.6 不同組成 Pt-Ir 電極、Pt 電極與 Ir 電極其感測氨之濃度與感測電流之關係曲線[27]

1-6 研究動機與目的

氨濃度的監控與檢測之重要性不論在環保、工安及生醫上，均佔有舉足輕重之地位。尤其近年來隨著各種生醫科技的蓬勃發展，醫學與醫療保健將在這個世紀大步跨向新的里程碑，各種疾病檢測方式漸漸朝向非入侵之檢測方式發展，其目的在於減少病患之痛苦與不便，並且期望能將檢測器微小化使其能達到即時即地檢測之目的，除了利於居家醫療及個人之測量，可適時根據檢測對病患之疾病做適當之處置外，更能減少公共醫療資源之浪費。

根據文獻，吾人將疾病與呼氣之關係整理如 Table1-5.1 所示，目前已有許多針對糖尿病病患而研發之丙酮氣體感測器，但顯少針對腎臟病患者研發氨感測器。由於電流式感測器訊號與濃度間呈現性關係，因此本研究擬以氨氣為目標氣體，發展出一電流式電化學氨氣感測器，除了可偵測腎臟病病人呼出之氨氣濃度(1.0ppm ~ 2.0ppm)外，亦可運用於污染性空氣排放之氨氣檢測(1.0ppm)。電流式之電化學感測器其電流訊號與濃度呈現性關係，除此之外相較於其他型式之感測器，由於只要施加定電位感測，並且能在常溫下操作，因此感測器之構造亦較簡單。

文獻中有關電流式的氨感測器主要是在液相中感測，利用導電性高分子膜感測可偵測較低濃度之銨根離子，但其容易受到其它陽離子或陰離子之干擾，且在感測較高濃度之銨根離子時，感測膜容易失去活性[44]。以金屬材料為感測電極其可在各種環境下進行感測，已有相關研究指出可利用白金電極於液相或氣相中進行氨之檢測[41]，其感測濃度範圍為3%~100%。為了偵測較低濃度之氨且維持電極之穩定性，吾人利用不同之金屬電極材料及不同之製備方式，嘗試找出最佳之電極感測條件，以符合所需之要求。首先於液相系統中測定各種電極之活性及其感測氨之能力，而後將電極組裝成氣相系統感測氨氣，期望能達到較低濃度氨之感測。

Table1-5.1 呼氣種類、濃度與疾病之關係[9,10,15,16,18]

疾病	病患呼出氣體種類	病患呼出氣體濃度
糖尿病	丙酮	50-400 ppm
吸收不良症候群	氨氣	25-190 ppm
胰臟疾病	氨氣	9.5-14.9 ppm
腎臟疾病	氨氣	1.5-2.0 ppm
氣喘	一氧化氮	80-100 ppb

第二章 實驗設備與程序

2-1 實驗儀器

本實驗所使用儀器之出廠公司與型號如下：

儀器名稱	型號
金屬濺鍍儀	JFC-1200
電化學分析儀	CHI-604A CHI-611A CHI-614A
直流高壓電源供應器	KEITHLEY 237A
三用電錶	DM-3000
磁石攪拌槽	EYELA PS-60
恆溫水槽	WISOOM
氣體質量流量閥	SIERRA 840L-2-OV1-SV1-EV1-S1
氣體質量流量控制器	PROTEC PC-540
高溫爐	NEY 3-130
烘箱	YAMATO SCIENTIFIC CO., LTD DX31
天秤	AND GR-200
超音波洗淨器	BRANSON 3200

2-2 實驗藥品

本實驗所使用藥品之廠商及其純度如下：

藥品	廠商	規格	純度
氫氧化鉀(KOH)	SHOWA	試藥特級	85%
氨水(NH ₃)	SHOWA	試藥特級	28.0~30.0%
六氯鉑酸鹽(H ₂ Cl ₆ Pt · xH ₂ O)	ACROS		ca.40% Pt
三氯化銨 (IrCl ₃ · xH ₂ O)	高純度化學		ca.53% Ir
硝酸(HNO ₃)	Wako	試藥一級	60%
鹽酸(HCl)	Merck	GR	37%
硫酸(H ₂ SO ₄)	SHOWA	試藥一級	97%
氮氣(N ₂)	三福化工		99.9%
氨氣(NH ₃)	三福化工		400ppm
氨氣(NH ₃)	三福化工		100ppm
乙烯臘	Eastman chemical	Molecular weight =1700	
陶土	Big porcelain	AARDVARK	

2-3 實驗程序

2-3-1 電極之製備

本研究中所使用之電極，其製備程序分別為多孔陶瓷基板(porous ceramic plate)、以濺鍍法將白金製備於多孔陶瓷基材上(Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板)，以及利用電鍍法製備 Pt 或 Pt-Ir 於 Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板上，以下分別加以說明。

A. 多孔陶瓷基板之製作

1. 將厚度為 0.65mm 之塑膠片，裁製之使其具 6.0cm×6.2cm 之中空框。
2. 將此中空之塑膠框置於鋪有紗布的平滑厚玻璃上。
3. 取適量之陶土加入蒸餾水柔捏。
4. 將柔捏好之陶土置於塑膠板框中，鋪上塗有沙拉油之投影片，以桿麵棍滾壓數次，利用刀片將多餘之陶土切除。
5. 重複步驟 4 直到陶土表面平整，確實填滿框中且不溢出。
6. 取下塑膠板框，將陶土裁製成 3.0cm × 3.1cm 大小的面積。
7. 將步驟六中所的之陶土置於兩片塗有沙拉油之商用氧化鋁基板間，置入高溫爐中以 Table2-1 的程序進行燒結。

Table2-3.1 多孔陶土基材之升燒結程序

溫度 (°C)	升溫速率 (°C min ⁻¹)
25~100	0.8
100~400	2.0
400~600	0.8
600~900	2.0
900~1100	1.0
1100	維持 2 小時
1100~200	3.0

B. 製備 Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極

B-1 濺鍍白金

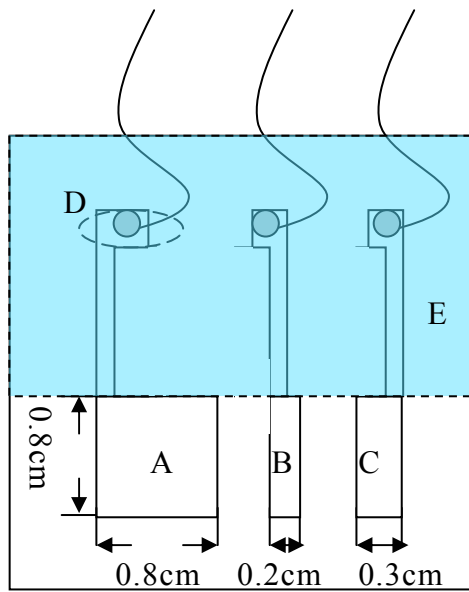
1. 以投影片繪製出電極之線路圖，使工作電極面積為 0.64cm^2 ，相對電極之面積為 0.24cm^2 ，參考電極之面積為 0.16cm^2 ，再將電極圖樣部份挖空，完成影子光罩(shadow mask)之準備。
2. 噴上完稿膠，將其貼附在 2-3-1A 步驟中所製備所得之多孔陶瓷基板上。
3. 將其置入濺鍍儀中濺鍍白金，濺鍍時間為 20 分鐘，完成 Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板之製作，其示意圖如 Fig 2-3.1 所示。

B-2 外線路之黏接

1. 截取適當長度之導線，利用銀膠將導線黏接於上述製備所得之 Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板之焊接點上(Fig. 2-3.1 D)。
2. 將步驟 1 中已黏接導線之Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板置於 50°C 之烘箱中烘乾 12 小時。
3. 待銀膠乾燥後，將環氧樹脂塗佈在黏接點上，置於 50°C 之烘箱中烘乾 12 小時。

B-3 乙烯臘之含浸

1. 取適量之乙烯臘置於燒杯中，加熱至 140°C 。
2. 將上述步驟 B-2 中所製備好之 Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板中欲絕緣處 (Fig2-3.1 之 E)含浸於熔融之乙烯臘中 40 秒。



A: Working electrode

B: Reference electrode

C: Counter electrode

D: The contact point

E: The immersed zone

Fig. 2-3.1 The pattern of the Pt (sputtering) / porous ceramic plate

C. 製備 Pt-Ir (電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極

a. 實驗裝置

吾人利用定電位法進行 Pt 與 Pt-Ir 之電鍍，完成製備 Pt-Ir (電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極及 Pt (電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極，其實驗裝置圖如 Fig. 2-3.2 中所示。於本實驗中，利用個人電腦控制電化學分析儀(CHI 611, CHI614)中之反應電位進行電極之製備。

b. 實驗操作程序

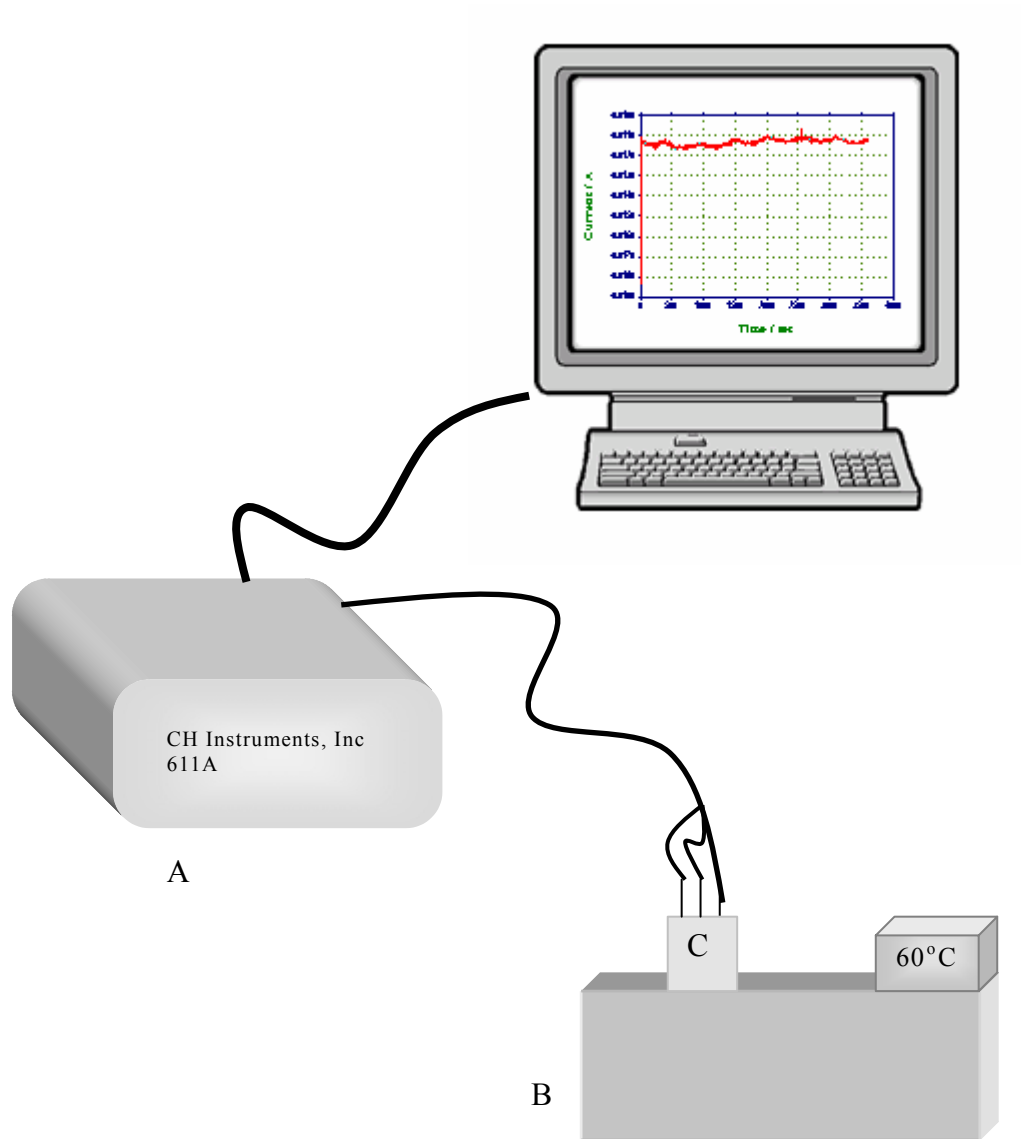
b-1 可逆氫電極之製作

可逆氫電極之裝置圖如 Fig2-3-3B 所示

1. 調配 0.133M 之鹽酸溶液，取適當量注入可逆氫電極 (rhe) 之管中。
2. 以 0.1335M 之鹽酸為電解液，白金絲為陽極，可逆氫電極為陰極，以 20mA 定電流電解，使可逆氫電極電解水，產生適當量之氫氣。

b-2 以電鍍法製備 Pt-It 或 Pt 於 Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板上

1. 取適當量之六氯鉑酸與三氯化銦，以去離子水調配成所需之濃度，置於 60°C 之水浴中恒溫使銦鹽完全溶解，得到白金鹽、銦鹽之混和電鍍液。
2. 取 16ml 步驟 1 中所配置之電鍍液，以步驟 2-3-1B 中所得之 t (濺鍍) / 多孔陶瓷基板為工作電極，以面積為 2.25 cm² 之白金片為相對電極，以步驟 b-1 中所得之可逆氫電極為參考電極。
3. 在 60°C 之水浴環境中，設定電鍍電位為 0.05V (VS. rhe)，固定電鍍電量為 40 庫倫，將白金以及銦電鍍於工作電極上，其電解槽如 Fig2-3-3A。
4. 取出電鍍所得之電極後以超音波震盪機清洗電極，除去殘餘之電鍍液。
5. 配置不同濃度之六氯鉑酸及三氯化銦電鍍液，重複上述步驟 2~4，得到不同組成之 Pt-Ir (電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極或 Pt (電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極。



- A. Potentiostat
- B. Water bath
- C. Electroplating cell

Fig. 2-3.2 Schematic diagram of the electroplating system

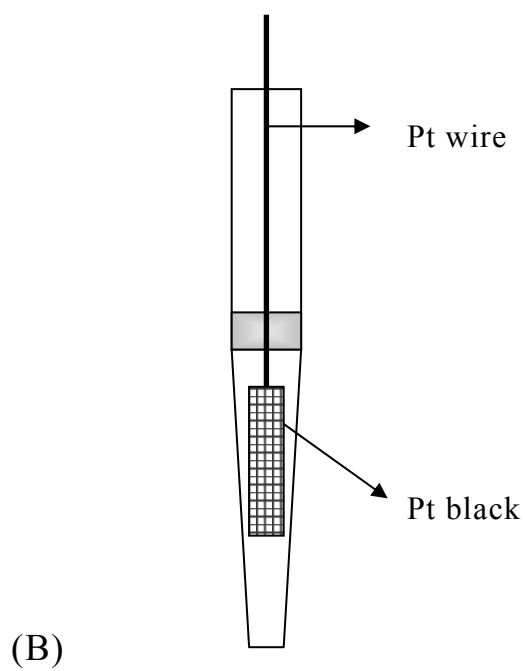
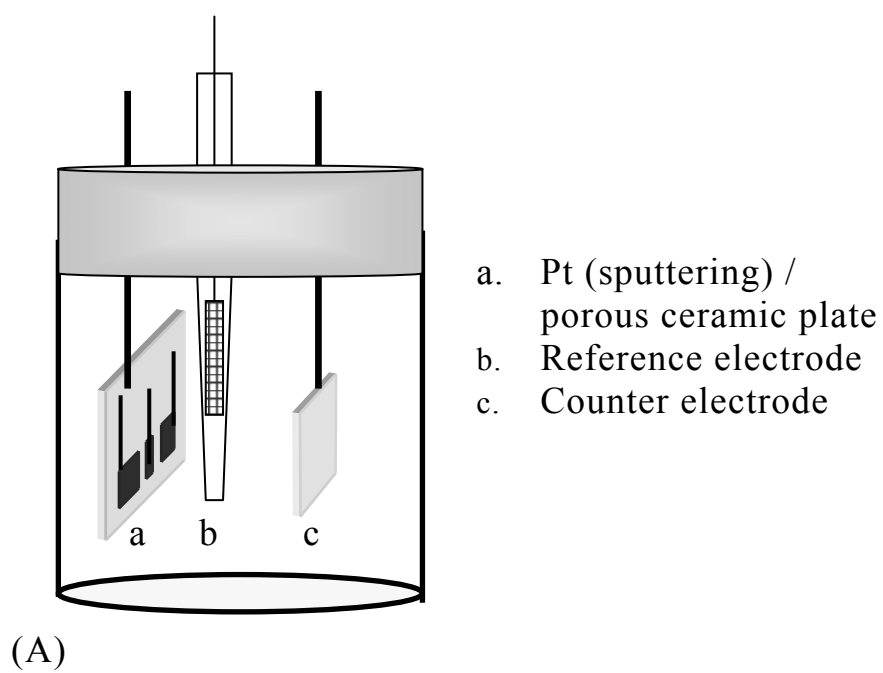


Fig. 2-3.3 (A) electroplating cell (B) reversible hydrogen electrode

2-3-2 工作電極之電化學活性面積

a. 實驗裝置

在測定電極電化學活性面積實驗中之電極片如 Fig. 2-3.1 所示，其實驗裝置圖如 Fig. 2-3.2 所示，其中溫度控制於室溫中。在本實驗中，吾人利用個人電腦控制電化學分析儀，進行循環伏安實驗，測定工作電極的電化學活性面積。

b. 實驗操作程序

1. 稱取 97% 濃硫酸，配製成 1000ml 之 0.5M 之硫酸溶液。
2. 取 100ml 燒杯，取上述步驟配製之 0.5M 硫酸溶液 50ml，將電極片如 Fig. 2-3.1 所示置入硫酸溶液中，直到電極完全沒入硫酸溶液為止。
3. 將步驟 2 中之電解槽與實驗儀器如 Fig. 2-3.2 所示連接完成。
4. 啟動電化學分析儀 (CHI-604) 做循環伏安實驗掃描，電位掃描範圍為 -0.2~0.3V，掃描速率為 1mV sec^{-1} 。

2-3-3 氮於液相系統中之電化學反應與感測特性

a. 實驗裝置

反應系統如 Fig. 2-3.2 所示，將製備所得之電極置於反應槽中，於室溫下進行其電化學性質與感測特性之探討；其中利用循環伏安法與極化曲線法探討其電化學反應性質，利用定電位法做感測特性之探討。

b. 實驗操作程序

1. 將適量之電解液填充於可逆氫電極中，以白金絲為陽極，可逆氫電極為陰極，以 20mA 定電流電解還原，使可逆氫電極電解水，產生適當量之氫氣，完成可逆氫電極之製備。
2. 將電鍍所得之新電極置於 1MKOH 溶液中，以定電位 +0.6V(vs. Pt wire) 之方法活化 2 小時。
3. 電解反應槽中，以 Pt-Ir(電鍍) / Pt(電鍍) / 多孔陶瓷基板電極或 Pt(電鍍) / Pt(電鍍) / 多孔陶瓷基板電極為工作電極，白金絲為相對電極，可逆氫電極為參考電極或白金絲。

b-1 氮之電化學反應特性

1. 開啟電化學分析儀(CHI-611A)，設定適當之掃描範圍極掃描速率，利用循環伏安法測試氮在不同組成電極上之反應特性。
2. 開啟電化學分析儀(CHI-611A)，供給反應電位，並記錄其穩定之反應電流值，改變不同反應電位，得到其對應之穩定電流值，因此可獲得其極化曲線。

b-2 氮之電化學感測特性

將 Fig. 2-3.2 中之恆溫水槽置換成磁石攪拌器，以電化學分析儀固定反應電位，於反應槽中依序加入不同濃度之氨，於電極上施予適當之電位，可得在各濃度下之感測電流。

2-3-4 氨於氣相系統中之電化學反應與感測特性

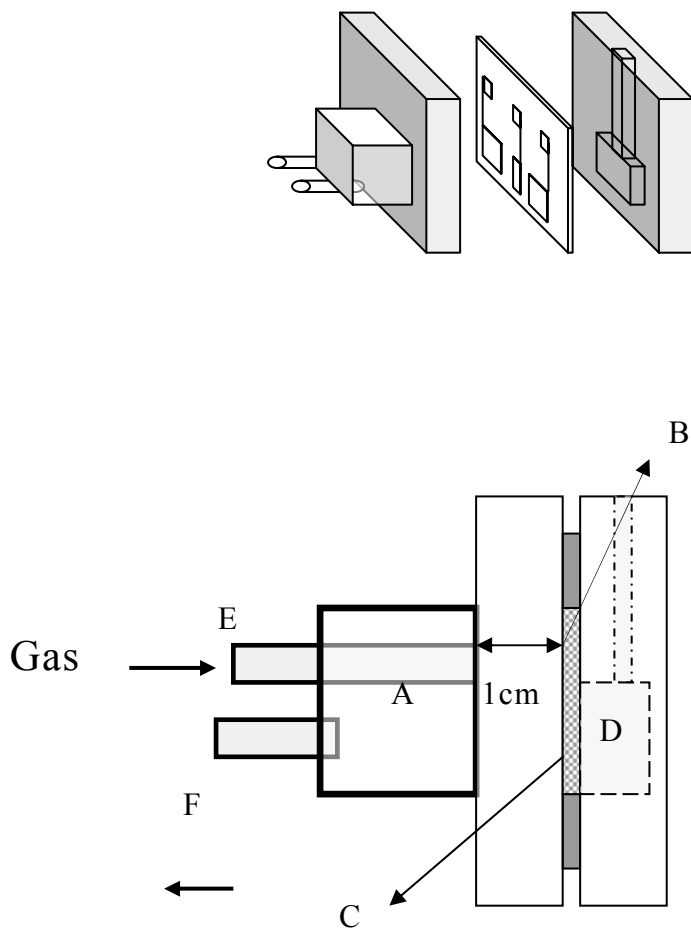
a. 實驗裝置

將製備好之 Pt-Ir(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極或 Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極反應極片置於二壓克力電極室中間，墊以氣密橡皮墊片鎖緊其構造圖如 Fig. 2-3.4 所示。電極正面朝向氣室(Fig. 2-3.4 A)，待測之氣體經由一塑膠管(Fig. 2-3.4 E)通入氣室，塑膠管之尖端距離極片為 1cm，而氣體之出口為圖中編號 F 之處。極片背面為另一壓克力所構成之電解液室，此電解液室是利用一較厚之壓克力板(厚度為 1cm)挖入一長寬各為 2cm、1cm 之凹槽，並於壓克力上方以電鑽鑽入一導管，由此液體導入管將 1MKOH 填充至電解液室中，完成氣相系統中電解槽之組裝。

在氣相中探討 NH_3 之感測系統可分為兩個部分：其一為氣相中不含有水蒸氣，相對溼度為 0%，其反應系統如 Fig. 2-3.5 所示；另一為氣相反應系統中之相對溼度為 80% 或 97~98%，其反應系統如 Fig. 2-3.6 所示。圖如 Fig. 2-3.5 所示，氣體經由氣體流量控制系統調整其流量，調配出所需之 NH_3 濃度與流量。電化學分析儀控制電化學反應所需之電壓並記錄其電流值。所使用之感測電極極片為 3.3.1 節中製備所得，其中工作電極為電鍍之 Pt-Ir 電極或 Pt 電極、參考電極與相對電極皆為濺鍍所得之 Pt。在本實驗中，吾人所要感測之氣體為氨氣，混合稀釋氣體為 99.9% 之氨氣，實驗操作於相對濕度為 0%、80%、97~98%，溫度為室溫。

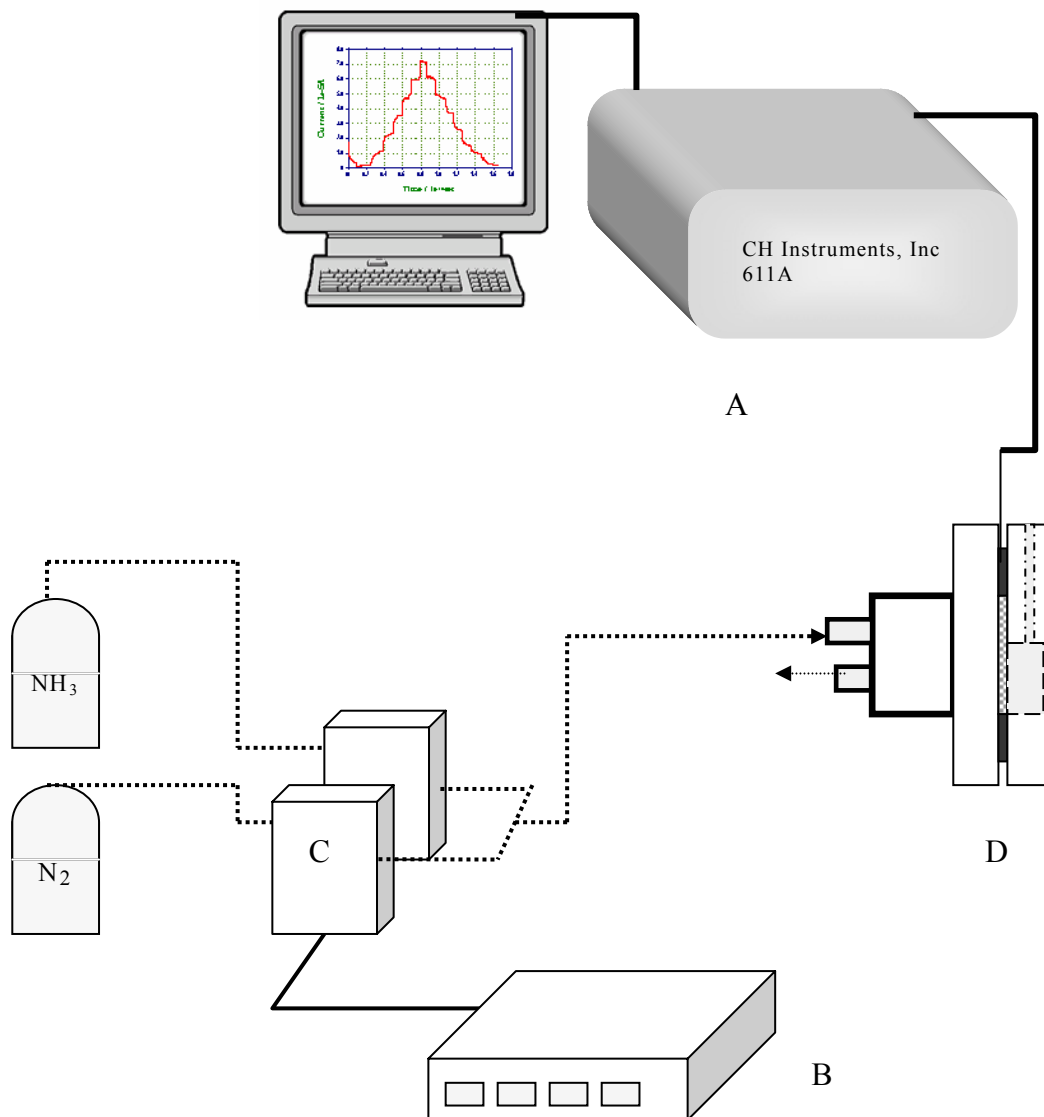
b. 實驗操作程序

1. 將製作所得之感測電極片，如 Fig. 2-3.4 組成感測反應器，並將其如 Fig. 2-3.5 所示連接完成感測系統。
2. 調整氣體流量控制系統，控制氨氣氣體與氮氣氣體之流量，以得到所需之氨氣濃度與總氣體流量。
3. 開啟電化學分析儀，供給並改變反應電位，紀錄其達穩定之反應電流值。



- A. Gas chamber
- B. Rubber gasket
- C. Sensing electrode
- D. Liquid electrolyte chamber
- E. Gas inlet
- F. Gas outlet

Fig. 2-3.4 The reactor for sensing NH_3 in the gas phase



A. Potentiostat

B. Power supply (for gas flow rate control)

C. Mass flow rate control valve

D. NH₃ gas sensing system

..... Gas pipe

— Electric circuit

Fig. 2-3.5 Schematic diagram of the sensing instrument in gas system for 0% R.H.

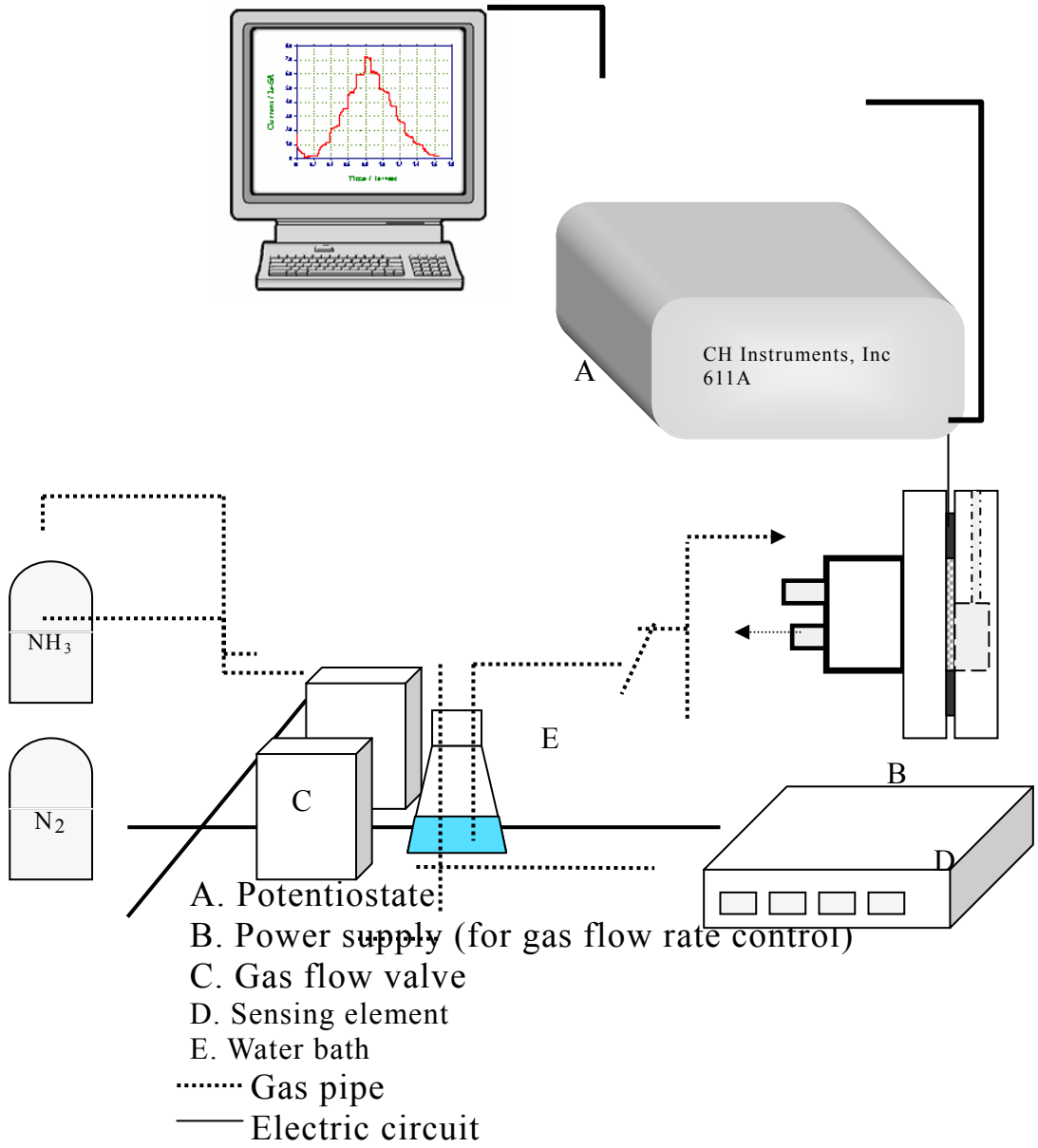


Fig. 2-3.6 Schematic diagram of the sensing instrument in gas system for 80% and 97% R.H.

2-3-5 電極材料性質分析

本研究中將利用掃描式電子顯微鏡，觀察製備所得到之感測電極其表面組態，利用 XRD 探討電極材料晶型，並且利用電子微探儀測定電極材料之組成，亦利用 ESCA 分析反應前後電極表面之組成變化。

a. 利用掃描式電子顯微鏡分析電極表面組態

於本研究中以掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)觀察 Pt-Ir(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極與 Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極之表面組態。前述之實驗步驟完成感測電極片之製作，並且將待掃描之試片以蒸餾水洗淨數次後，於超音波震盪機中清洗 3 分鐘後烘乾，接著利用 SEM 進行表面組態觀察。

b. X 光繞射儀

除了表面組態之 SEM 分析外，亦利用 X 光繞射儀(X-Ray diffraction spectroscopy, XRD)觀察 Pt-Ir(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極與 Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極之晶體結構。

c. 電子微探儀

本研究中以電子微探儀(electron probe micro-analyzer, EPMA)分析電極中 Pt 與 Ir 之組成比例，其試片處理條件如下：

1. 將電鍍後所得之 Pt-Ir(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極與 Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極以蒸餾水於超音波震盪機中清洗 3 分鐘。
2. 接著將電極置於肥皂液中以超音波震盪清洗 3 分鐘。
3. 再將電極置於乾淨之蒸餾水中超音波震盪清洗 5 分鐘。
4. 將電極置於烘箱中烘乾備用。

d. X 光光電子能譜分析儀 (XPS)

利用 XPS 分析反應前後電極表面之組成之種類及變化。

1. 將新電極以上述 c 小節之步驟洗淨後烘乾備用。
2. 將感測電極置於氣相系統中，於相對溼度為 0% 之環境下，設定適當之電位，通入 100ppm 之氯氣使其進行氯之氧化反應，直至氧化淨電流衰退至趨近於 0 時終止反應。
3. 分別以 XPS 分析新電極與反應過後老化電極之表面組成。

第三章 結果與討論

3-1 氮在不同電極材料上之電化學反應特性

在電化學反應中，電極材料對於反應之特性具有極為重要的影響，不同的電極材料對於同一反應物將會呈現不同的電極觸媒性質。因此，吾人在 0.01M 的 KOH 水溶液中，利用循環伏安法在水溶液中探討氮在不同電極材料上電化學反應之特性。在電解反應系統之水溶液中均添加氨水 (ammonia solution, NH_3)，作為氮分子之來源，使溶液中氮之濃度為 2800ppm；由於電解液為 0.01M 之 KOH 溶液，在強鹼的環境下，吾人利用下列平衡式加以計算，可得溶液中所加入的氨水大部分會以氮分子之型態存在於水溶液中：



其中 $[\text{OH}^-] = 10^{-2}\text{M}$ ，添加氨水至電解液中使溶液系統 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 之濃度為 2800ppm，即 $[\text{NH}_3]$ 為 0.165M，計算得 $[\text{NH}_4^+]$ 為 $2.64 \times 10^{-4}\text{M}$ ，溶液中銨根離子之量很少，故所加入之氮主要以氮分子之型態存在。

3-1-1 氮在白金片電極上之電化學反應特性

Fig. 3-1.1 為在 0.01M KOH 電解液中，以白金片為工作電極，白金絲為相對電極，Ag/AgCl/3M NaCl 為參考電極，掃描範圍為 -0.8V ~ 0.7V，固定掃描速率為 20mV s^{-1} ，所得之循環伏安掃描圖譜。觀察 Fig. 3-1.1，當溶液中不含氮時，發現在 -0.3V 存在一還原波峰。比較 Fig. 3-1.1 圖中有通入氮氣除氧之 0.01M KOH 掃描結果 [····] 與未通入氮氣除氧之掃描結果 [—··]，我們可發現通入氮氣 10 分鐘除去水中溶氧後之循環伏安掃描圖，在 -0.3V 處之還原電流明顯的減少，推測此一顯著之還原電流主要應為溶液中之溶氧還原所造成。將待測溶液通入氮氣除氧 10 分鐘後，於電位為 -0.2V 處仍存在少許還原反應，此應為電極表面氧化物之還原。

當系統中加入氨水使水溶液中之氮濃度為 2800ppm 時，進行相同條件之循環伏安掃描時，在電位 = -0.15V (vs. Ag/AgCl/3M NaCl) 處，發現有一氮分子氧化波峰；但在回掃時，原先存在之白金氧化物還原波峰電流明顯的減少了，推測可能是氧化氮分子時，其產物與中間產物吸附在電極表面，使得此還原波峰電流顯著的減少。將含有 2800ppm 之氨水溶液掃描所得之波峰電流與相同電位下 (-0.15V vs. Ag/AgCl/3M NaCl) 所得之氧化背景電流 (不含氮之 0.01M KOH 水溶液) 相減，可得以白金片為工作電極時，氮於 0.01M KOH 溶液中氧化之波峰淨電流。其值為 $205 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。

3-1-2 氨在銅箔電極上之電化學反應特性

在氧化氨之電學反應中，除了常以白金為陽極外，文獻中亦曾指出以銅為陽極進行氨之感測，具有良好的電解氧化特性。N. Mayo 等人利用鹼性固態高分子膜，銅為工作電極，利用循環伏安法可偵測氨與同反應之訊號 [28]。因此本研究中，嘗試以銅箔為陽極，進行氨的電解氧化特性探討。

為了得到適當之氧化波峰，我們訂定掃描範圍為-0.2V~ 0.6V。除了電極材料由白金改為銅箔以及掃描範圍更改為-0.2V~ 0.6V 外，其餘之反應條件與 3-1-1 節中所述皆相同。所得之循環伏安圖譜如 Fig. 3-1.2 中所示，將不含有氨之 0.01MKOH 水溶液所得之背景圖譜與白金電極所得之結果相比較，發現在白金電極掃描圖譜中之還原波峰並不存在於銅箔掃描圖譜中；在電位大於 0.5V 以上時，有較明顯的氧化電流生成，推測應為電解氧化水生成氧氣。

將氨水加入溶液中，使溶液中氨之濃度成為 2800ppm，當電位為 0.117V 時，發現有一氨之氧化波峰，此氧化波峰電位與 3-1-1 節白金電極氧化氨之波峰相比較，有向正方向偏移之現象。同樣的計算銅箔氧化氨之淨波峰電流，吾人可得在銅箔電極上氧化 2800ppm 氨之波峰淨電流為 $12 \mu A cm^{-2}$ 。

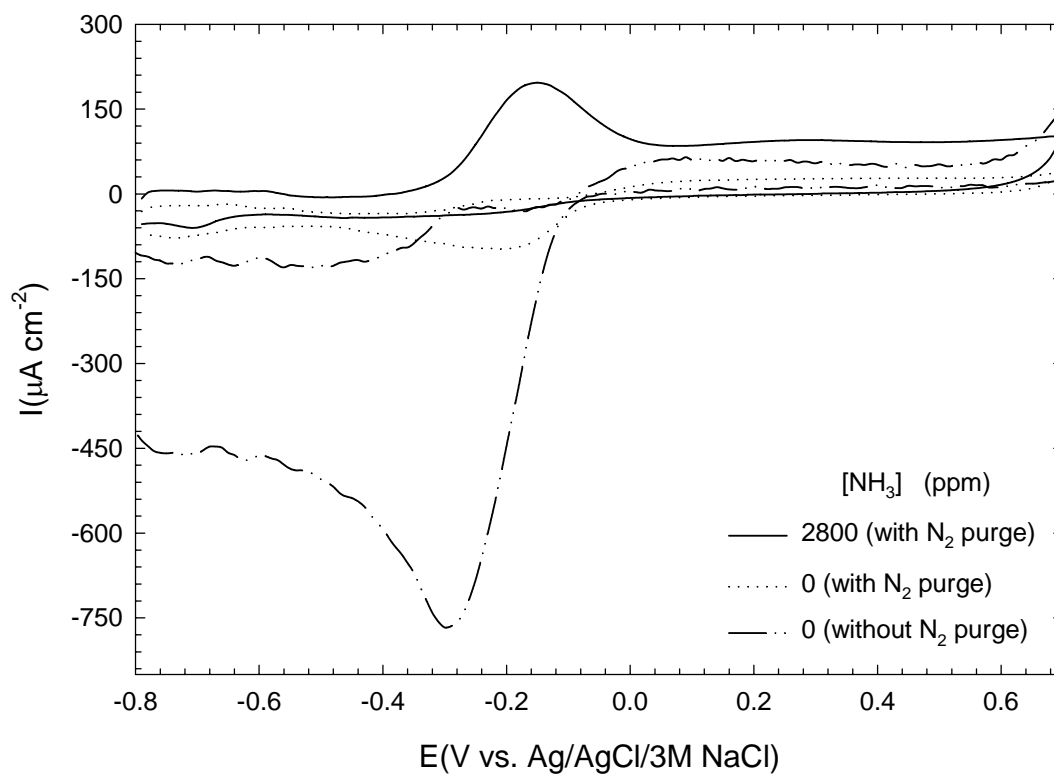


Fig. 3-1.1 The cycle voltammogram of anodic oxidation of ammonia on Pt foil electrode in 0.01M KOH with and without ammonia

WE: Pt foil, CE: Pt wire, geometric area: 0.64cm², RE: Ag/AgCl/3M NaCl, electrolyte: 0.01M KOH, room temperature, sweep rate: 20mV s⁻¹, sweep range: -0.8V ~ 0.7V

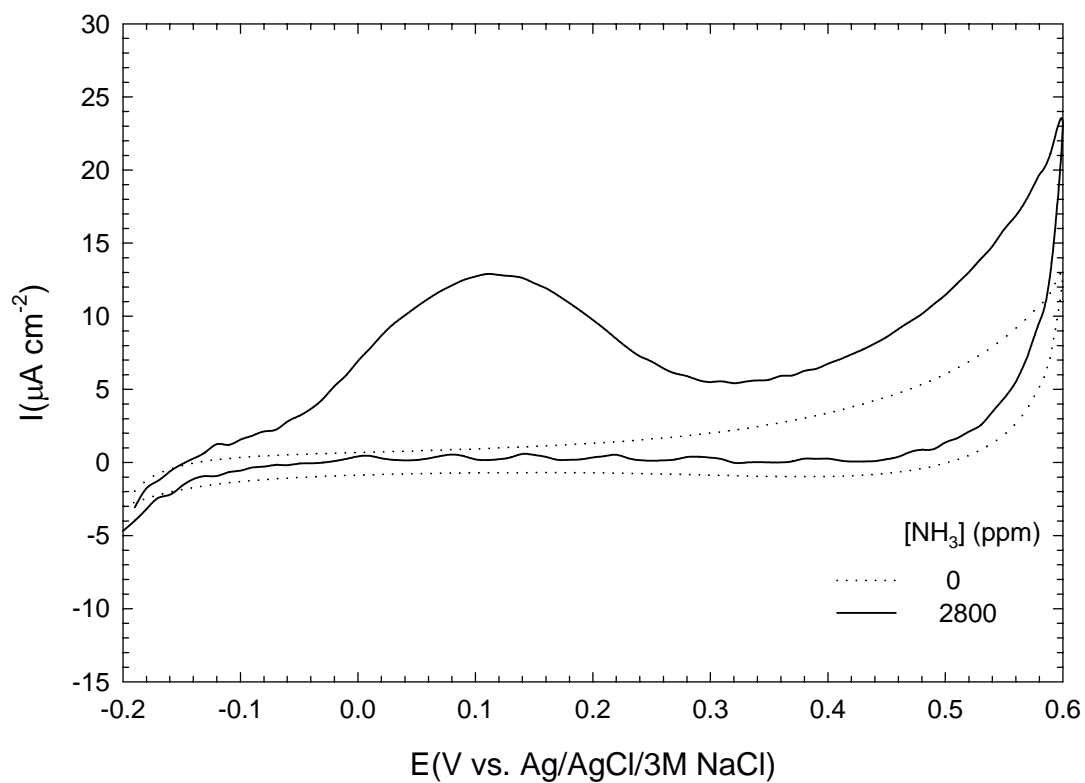


Fig. 3-1.2 The cycle voltammogram of Cu foil electrode in 0.01M KOH with and without ammonia

WE: Cu foil, geometric area: 0.64cm^2 , CE: Pt wire, RE: Ag/AgCl/3M NaCl, electrolyte: 0.01M KOH, room temperature, sweep rate: 20mV s^{-1} , sweep range: $-0.2\text{V} \sim 0.6\text{V}$

3-1-3 氨在RuO₂/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極上之電化學反應特性

吾人嘗試將RuO₂以含浸熱分解法製備於不透水之陶瓷基材上，並以RuO₂/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板為工作電極，測試其氧化氨之循環伏安掃描圖譜如Fig. 3-1.3所示。比較背景與2800ppm NH₃之圖譜，發現當電位範圍為-0.29V~0.33V時，其氧化電流大於沒有NH₃存在下之背景電流，此應為氧化氨分子所造成之氧化電流。在-0.155V處有一氧化波峰存在，計算其波峰淨電流得其值為372 μA cm⁻²。

3-1-4 氨在Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板上之電化學反應特性

Fig. 3-1.4 為在0.01M KOH電解液中，以電鍍法將Pt-Ir製備於透水陶瓷基材上所得之電極其循環伏安掃描圖譜。觀察Fig. 3-1.4，當電位為-0.208V(vs. Ag/AgCl/3M NaCl)時，有一氨之氧化波峰。如同前述之方法求得其氧化之波峰淨電流為26071 μA cm⁻²。

比較上述4種不同工作電極，將其波峰淨電流製表，如Table3-1.1所示，對於陽極氧化氨分子而言，電鍍之Pt-Ir電極具有較佳之能力。推測其原因可能是由於電鍍之電極擁有較高之電化學活性，或者擁有較大之反應表面積。因此以下我們以電鍍法所得之電極為工作電極，在液相系統及氣相系統中，以定電位法及循環伏安法測試各種不同電鍍電極在鹼性環境中感測氨之能力；並嘗試以SEM、XRD及EPMA，分析電鍍電極之表面組態、晶型結構及電極組成。

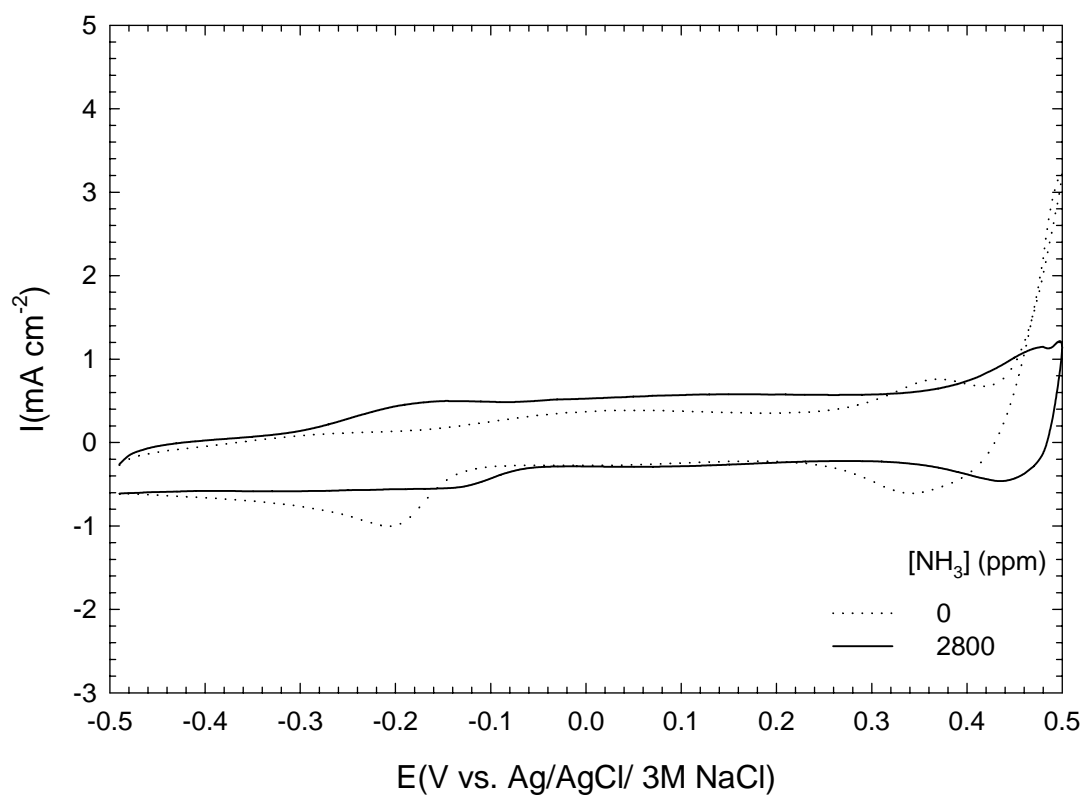


Fig. 3-1.3 The cycle voltammogram of RuO₂ electrode in 0.01M KOH with and without ammonia

WE: RuO₂, geometric area: 0.64cm², CE: Pt wire, RE: Ag/AgCl/3M NaCl, electrolyte: 0.01M KOH, room temperature, sweep rate: 20mV s⁻¹, sweep range: -0.5V ~ 0.5V

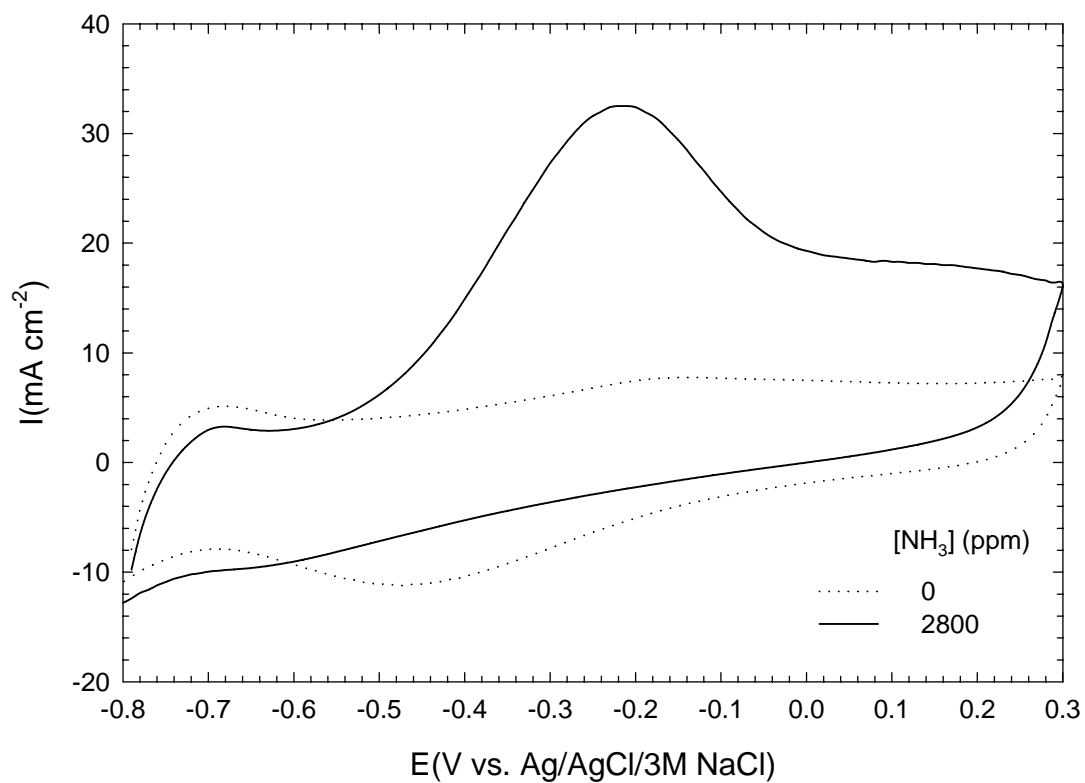


Fig. 3-1.4 The cycle voltammogram of electroplating Pt-Ir electrode in 0.01M KOH with and without ammonia

WE: Pt foil, geometric area: 0.64cm², CE: Pt wire, RE: Ag/AgCl/3M NaCl, electrolyte: 0.01M KOH, room temperature, sweep rate: 20mV s⁻¹, sweep range: -0.8V ~ 0.3V

Table 3-1.1 The net current of 2800ppm ammonia anodic oxidation on different electrode

Electrode	Peak potential (V)	Peak current ($\mu A cm^{-2}$)
Pt foil	-0.15	205
Cu foil	0.117	12
RuO ₂	-0.155	372
Electroplating Pt-Ir	-0.208	26071

3-2 電極材料性質之分析

為了解電極材料之表面性質及其對氫分子或氫氣之感測特性，本研究以循環伏安法分析電極材料之電化學活性面積，利用 XRD、SEM、EPMA 方法分析電極材料之晶型表面組態與電極組成。

3-2-1 電極之電化學活性面積測試

本研究中使用循環伏安法，固定掃描範圍為 $-0.2\text{V} \sim 0.3\text{V}$ ，掃描速率為 1mV sec^{-1} ，在 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ 中溶液中掃描，藉由循環伏安圖譜上原吸附於電極上之氫原子被氧化為氫離子之電量大小，可求得電化學之活性面積。文獻中指出，就純白金而言，氫氣氧化電量與活性面積之轉換係數為 0.21mC cm^{-2} [45]。Fig. 3-2.1 為利用Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材為工作電極所得之循環伏安掃描圖譜。當電壓小於 0.14V 時，還原電流隨著電位往負方向移動而增加，此還原電流為白金電極還原水生成氫氣或吸附態氫之反應；但電位通過 -0.2V 往正方向掃描時，在 -0.175 處發現一氧化波峰，此氧化波峰為吸附在白金電極上之吸附態氫被氧化成 H^+ 之反應電流。計算Fig. 3-2.1 中電壓範圍為 $-0.19 \sim 0.07 \text{ V}$ 間之氧化電量，其值為 $0.890 \times 10^{-3} \text{ coul}$ (Table 3-2.1)，將此電量除以電量與電化學活性面積之轉換係數 0.21mC cm^{-2} ，可求得Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極之電化學活性面積，其值為 4.24 cm^2 。而在陶瓷基材上之白金幾何面積為 0.64cm^2 ，因此以濺鍍20分鐘所得之Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極之粗糙度為6.625。

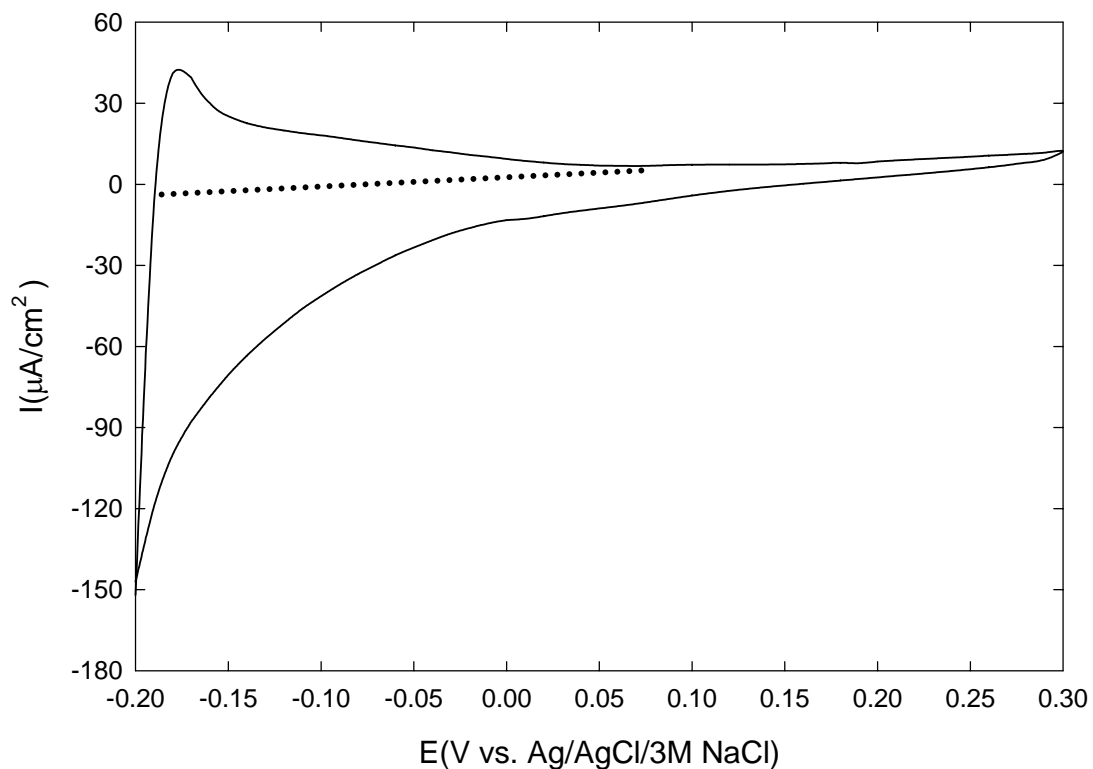


Fig. 3-2.1 The cyclic voltammograms of the Pt (sputtering)/porous ceramic plate electrodes in 0.5M H₂SO₄

WE: Pt (sputtering)/porous ceramic plate electrode, geometric area of WE = 0.64cm², RE: Ag/AgCl/3M NaCl, CE: Pt wire, electrolyte: 0.5M H₂SO₄, room temperature, Scan rate= 1mV sec⁻¹, Scan range= -0.2V ~ 0.3V

Conditions for preparing Pt (sputtering) electrode:
Substrate: porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm²,
sputtering time = 20min

在本論文中，吾人利用電鍍法在 0.0756M 之白金鹽 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 溶液中，利用上述濺鍍法製備所得之 Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基板為工作電極，定電位 0.05V(vs. rhe) 進行電鍍，溶液中之白金陽離子還原析鍍於工作電極上，設定電鍍電量為 40C，可製備得 Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極。如同上述之條件，以循環伏安法在同樣之掃描速率與掃描範圍下，在 0.5M H_2SO_4 中得到循環伏安圖譜，結果如 Fig.3-2.2 所示，計算電壓範圍為 -0.16 ~ 0.18 V 間之吸附於白金電極上之吸附態氫之氧化電量，其值為 0.508 coul，求得電化學活性面積為 2418 cm^2 ，如 Table3-2.1 所示。如同上述，吾人可換算其粗糙度為 3778.125

除了上述，以電鍍法製備 Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極之外，吾人同樣的利用電鍍法於 0.0756M 之白金鹽與 0.0631M 之銻鹽 (IrCl_3) 水溶液中，利用定電位 0.05V(vs. rhe) 將 Pt 與 Ir 析鍍於 Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板上，同樣設定電鍍電量為 40C，可得 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極，並以相同之掃描條件獲得循環伏安圖譜，如 Fig3-2.3 中所示。吾人積分 -0.16V~0.18V 間之氧化電量 (q^*)，其值為 0.395 coul。由於在此電鍍電極中含有銻金屬，因此電極並非純白金組成，不能利用轉換係數計算其電化學活性面積，但吾人可利用計算所得之 q^* 作定性上之比較。由 Table3-2.1 中之結果顯示，不管是 Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極或 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極，其 q^* 值均遠大於 Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極，其原因乃是電鍍所得之電極為多孔組態，從較小的放大倍率來觀察，電極中存在有許多孔隙，故反應物應可滲入電極內部進行反應，因此電極面積遠大於濺鍍所得之電極。

電鍍所得之 Pt 電極其電化學活性面積為濺鍍 Pt 電極之 570 倍。由於本論文中需感測較低濃度之氯氣 (1-2ppm)，因此不論是電鍍 Pt 電極或電鍍 Pt-Ir 電極，推測應較濺鍍所得之 Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極更適於低濃度之氯氣感測。

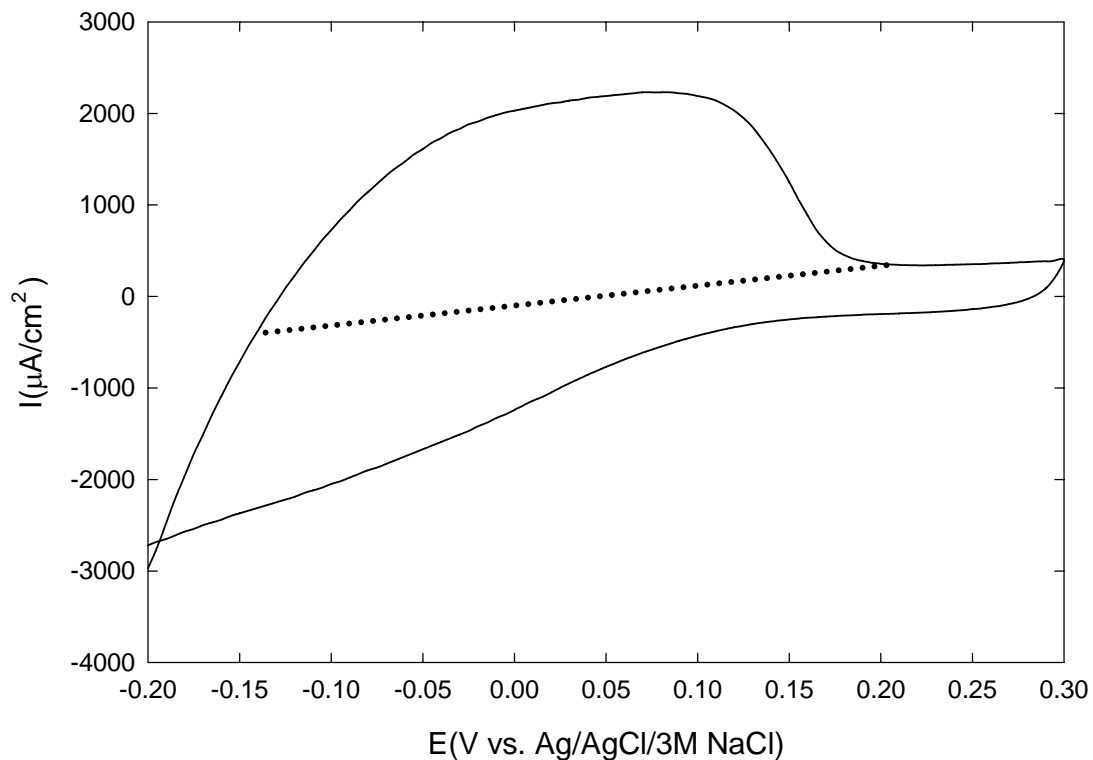


Fig. 3-2.2 The cyclic voltammograms of the electroplating Pt/Pt (sputtering)/porous ceramic plate electrode in 0.5M H₂SO₄

WE: electroplating Pt/Pt (sputtering)/porous ceramic plate electrode, geometric area of WE = 0.64cm², RE: Ag/AgCl/3M NaCl, CE: Pt wire, electrolyte: 0.5M H₂SO₄, room temperature, scan rate= 1mV sec⁻¹, scan range= -0.2V ~ 0.3V

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.133M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C, [H₂PtCl₆]=0.07564M

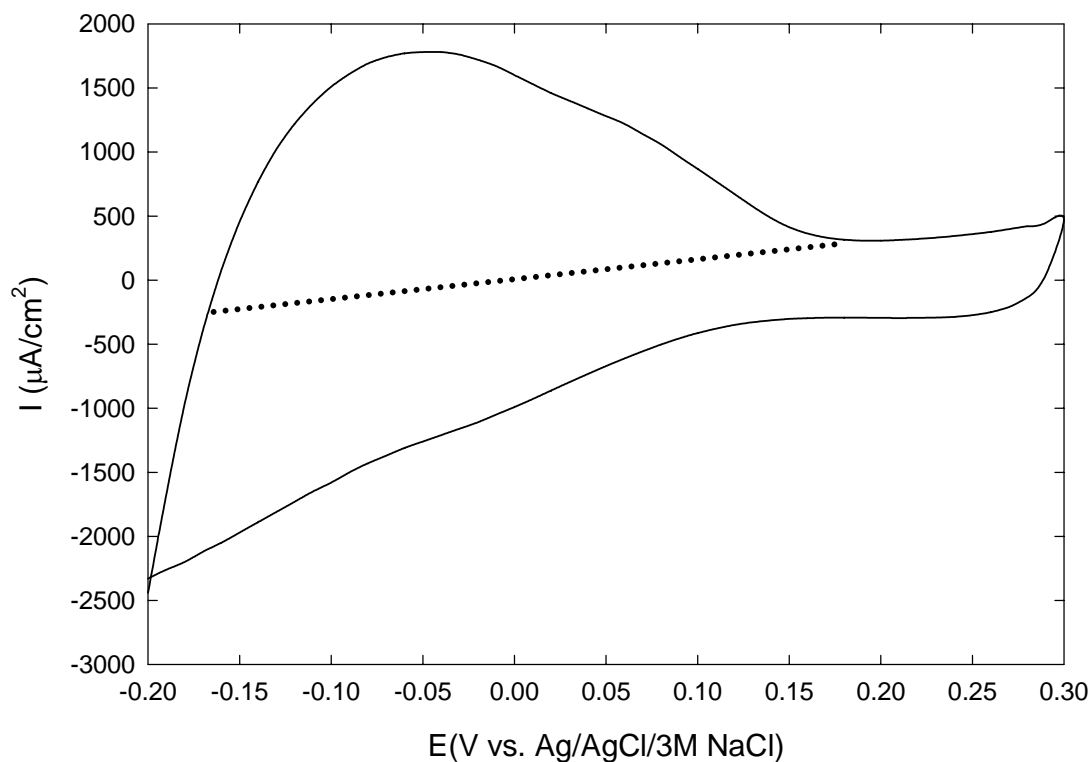


Fig. 3-2.3 The cyclic voltammograms of the electroplating Pt-Ir/Pt (sputtering)/porous ceramic plate electrodes in 0.5M H₂SO₄

WE: electroplating Pt-Ir/Pt (sputtering)/porous ceramic plate electrode, geometric area of WE = 0.64cm², RE: Ag/AgCl/3M NaCl, CE: Pt wire, Electrolyte: 0.5M H₂SO₄, room temperature, scan rate = 1mV sec⁻¹, scan range = -0.2V ~ 0.3

Conditions for preparing Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.133M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C, [H₂PtCl₆]=0.07564M, [IrCl₃]= 0.06317M

Table 3-2.1 q^* and electroactive area of the prepared electrode

Geometric area of WE = 0.64cm², RE: Ag/AgCl/3M NaCl, CE: Pt wire, electrolyte: 0.5M H₂SO₄, room temperature, Scan rate= 1mV sec⁻¹, Scan range=-0.2V ~ 0.3V

Electrode	q^* (coul)	Electroactive area (cm ²)
Pt (sputtering)/porous ceramic plate	0.890*10 ⁻³	4.24
Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/porous ceramic plate	0.508	2418
Pt-Ir (electroplating)/ Pt (sputtering)/porous ceramic plate	0.395	—

3-2-2 以掃描式電子顯微鏡分析電極之表面組態

為了了解以電鍍法製備所得之電極其表面組態，我們以 SEM 進行電鍍法製備所得電極之相關分析。Fig. 3-2.4 及 Fig. 3-2.5 分別為 Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極及 Pt-Ir(電鍍)/Pt (濺鍍)/多孔陶瓷基板電極之 SEM 圖。觀察 Fig. 3-2.4，以濺鍍法製備所得之電極表面組態與多孔陶瓷基材較為接近；由於陶瓷基材本身呈多孔之特性，因此濺鍍上之 Pt 也為多孔之結構。

觀察 Fig. 3-2.5，我們可發現 Pt-Ir(電鍍)/Pt (濺鍍)/多孔陶瓷基板電極呈顆粒型態分佈於整個表面；顆粒之大小約為 $0.7 \sim 1.7 \mu\text{m}$ 。觀察 Fig. 3-2.5 b，我們可發現顆粒之大小並不十分均勻，此為晶粒成長過程之正常分佈。

3-2-3 X 光繞射分析

為了了解不同製備方法(濺鍍法、電鍍法)所得之 Pt 電極、Pt-Ir 電極，我們以 XRD 分析電極之晶體結構。

3-2-3-1 濺鍍 Pt 與電鍍 Pt 電極之 XRD 圖譜比較

Fig. 3-2.6(a) 為自製多孔陶瓷基材之 XRD 分析圖譜，發現當 2θ 為 $36 \sim 90$ 時，有一些相對強度較弱之繞射波峰，此可能為 SiO_2 及 Al_2O_3 之繞射波峰(Fig. 3-2.7)，然而由於陶土之成分複雜，多孔陶瓷基材上之主波峰(當 2θ 為 21 、 26.5 及 27.5)，目前仍無法判斷為何種物質之繞射波峰。Fig. 3-2.6(b) 為 Pt (濺鍍)/多孔陶瓷基板之 XRD 分析圖譜，由於濺鍍所得之 Pt 層較薄，以 X 光分析 Pt (濺鍍)/多孔陶瓷基板時可能打穿 Pt 層而偵測到陶瓷基板，因此扣除多孔陶瓷基材之繞射波峰，則 Pt (濺鍍) 之繞射波峰為 2θ 位於 36.5 、 37.5 、 39.4 、 43.6 、 46 與 77.5 處。Fig. 3-2.6(c) 為 Pt (electroplating) / Pt (濺鍍)/多孔陶瓷基板之 XRD 分析圖譜，發現由於白金層之厚度增加，幾乎看不見陶瓷基板之波峰；扣除濺鍍白金可能造成之影響 (2θ 為 37.8 、 43.6 、 46.2 、 64.5 與 76.8)，電鍍白金之繞射波峰應位於 2θ 於 39.7 、 46.2 、 67.5 、 81.3 與 85.7 處，與 JCPDS 圖譜相比對，電鍍白金有明顯之晶相。

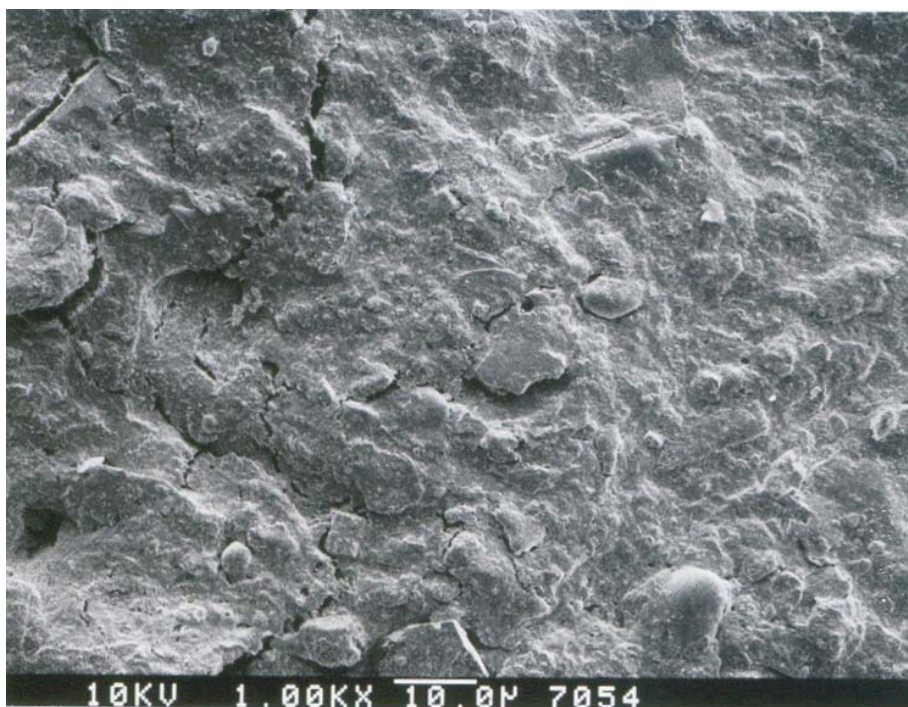
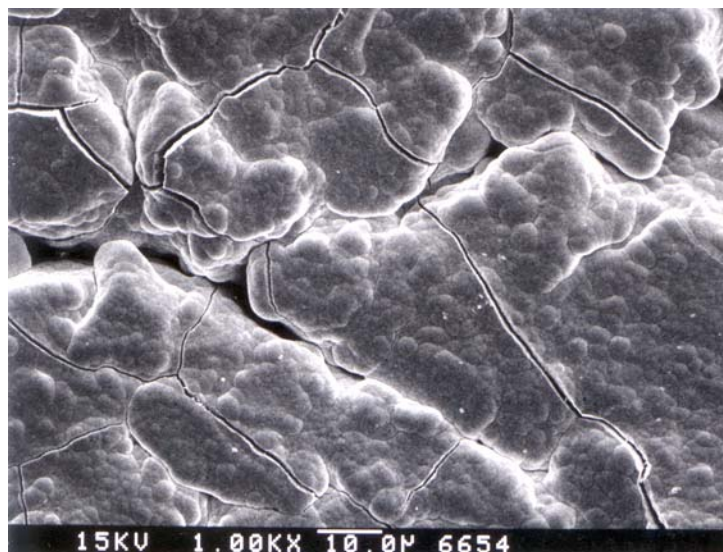
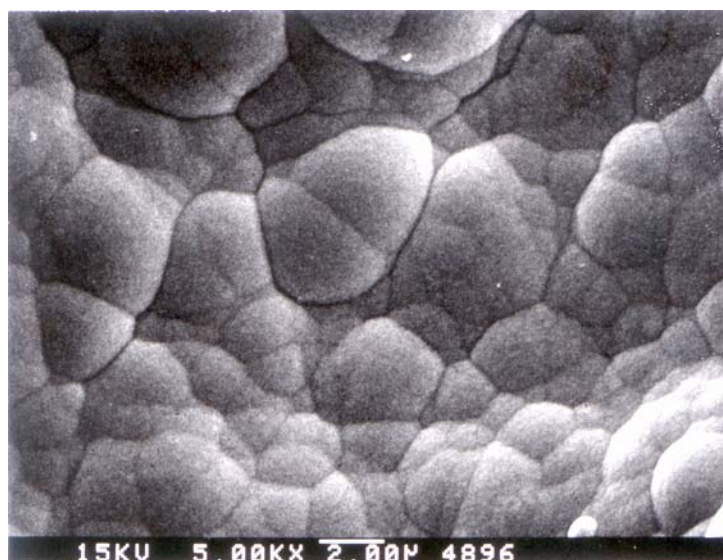


Fig. 3-2.4 The SEM photographs of the Pt (sputtering)/porous ceramic plate electrodes

Conditions for preparing Pt (sputtering) electrode:
Substrate: porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 ,
sputtering time = 20min



(a)



(b)

Fig. 3-2.5 The SEM photographs of the Pt-Ir (electroplating)/Pt (sputtering) /porous ceramic plate electrodes (a) 1000X (b) 5000X

Conditions for preparing Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.133M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$, $[\text{IrCl}_3]=0.06317\text{M}$

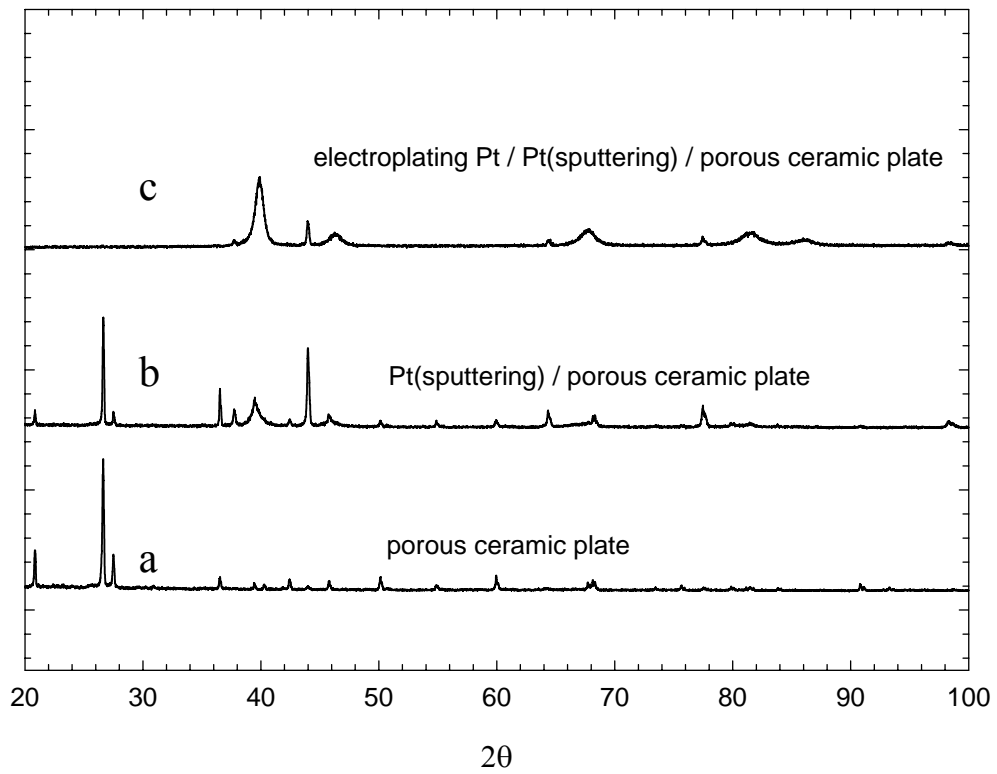


Fig. 3-2.6 The XRD spectra of the (a) porous ceramic plate electrodes (b) Pt (sputtering)/porous ceramic plate electrodes (C) Pt (electroplating) /Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrodes

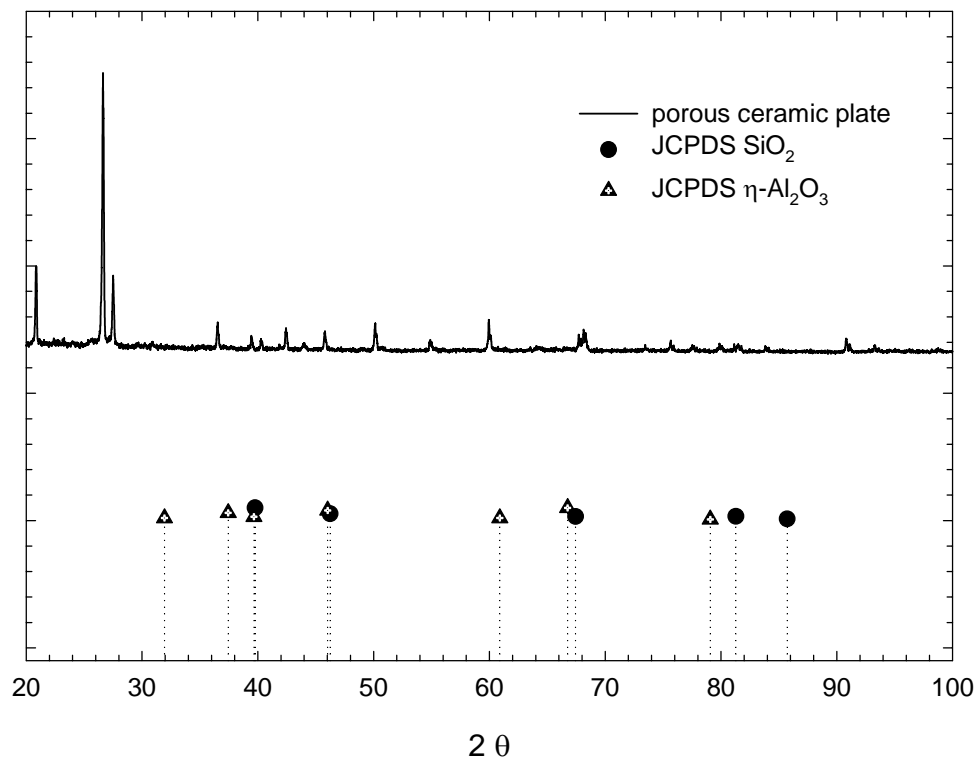


Fig 3-2.7 The XRD spectra of the porous ceramic plate electrodes

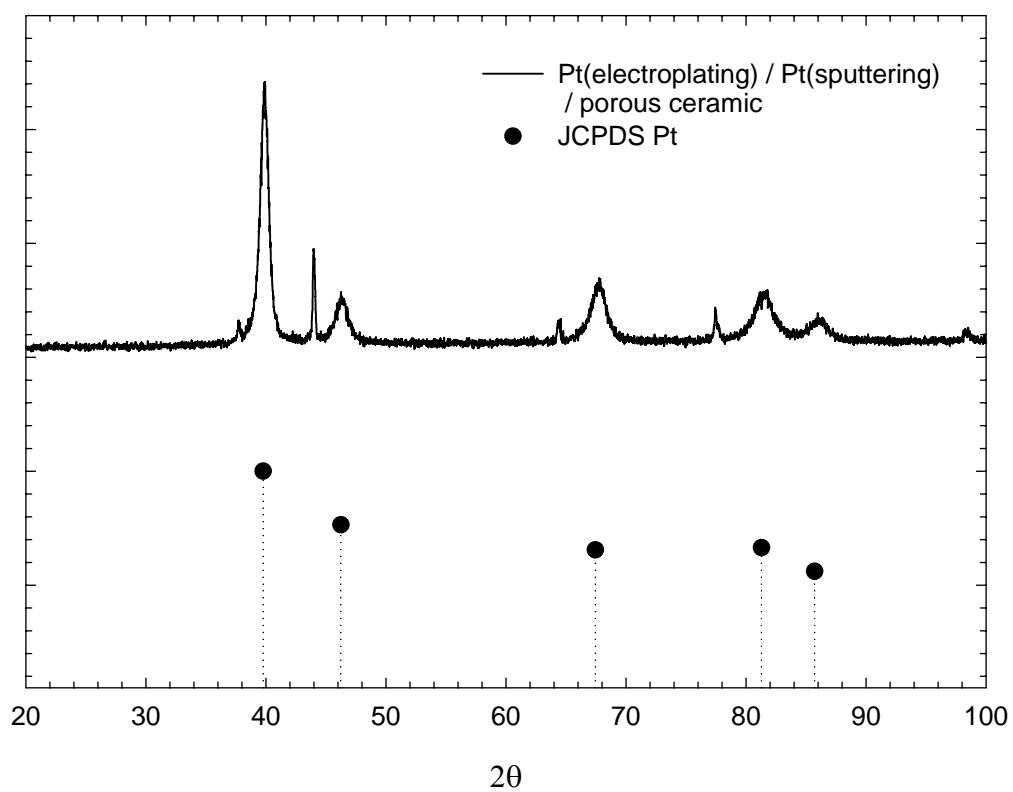


Fig. 3-2.8 The XRD spectra of Pt (electroplating) /Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrodes

3-2-3-2 電鍍 Pt 與電鍍 Pt-Ir 電極之 XRD 圖譜比較

Fig. 3-2.9(a)、(b) 分別為電鍍 Pt-Ir 電極及電鍍 Pt 電極之 XRD 圖譜。將 Pt、Ir 之標準 XRD 圖譜(JCPDS)及電鍍電極之 XRD 波峰角度整理列表；如 Table 3-2.2 所示，電鍍所得之 Pt-Ir 電極之波峰角度較電鍍 Pt 電極之波峰角度向右平移，角度介於 Pt 與 Ir 間，有可能是 Pt 與 Ir 合金態之繞射波峰，但因為 Pt 與 Ir 性質相近，其晶形之 XRD 繞射角無法明顯分隔，此 XRD 圖譜亦有可能為 Pt 及 Ir 之共同效應，因此無法確切判定電鍍所得之 Pt-Ir 電極為是否為合金態。

3-2-4 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極之組成分析

從 3-1 節之結果得知，在循環伏安實驗中，吾人發現電鍍 Pt-Ir 電極之電化學活性較佳。但是在 3-1 節中我們固定電鍍液中 Pt 及 Ir 鹽類組成為 0.0756M 及 0.0631M，因此改變電鍍液中兩種鹽之組成，應可得到不同 Pt、Ir 比例之電極，電極表面之活性可能因此而改變。在此節中，吾人改變電鍍液之組成，探討其對電鍍所得 Pt-Ir 電極組成之影響。我們固定電鍍電位為 0.05V(vs. rhe with 0.135M HCl)，電鍍過程中之通電量為 40 庫倫，將 Pt-Ir 製備於 Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板上。於本實驗中，配製三種不同組成之電鍍液，以電子微探儀(EPMA)分析電極上白金及鈱之組成。

分別配製 Pt 與 Ir 莫耳數比為 4.49:1、1.20:1、0.57:1 之電鍍液，並將不同組成電鍍液所得到之電極分別命名為 4.49Pt-Ir、1.20Pt-Ir、0.57Pt-Ir。Table 3-2.3、3-2.4、3-2.5 分別為電鍍液中 Pt 鹽與 Ir 鹽之莫耳數比例為 4.49:1、1.20:1、0.57:1 時，以電鍍法製備時所得之電極以 EPMA 分析其重量與原子組成知結果。由於電極表面為凹凸不平之組態，無法以儀器隨機取點偵測電極組成，吾人改以人工取點之方式，於電極表面隆起處(Fig. 3-2.10b)取樣 3 點測量組成，最後再以平均值決定電極上 Pt 及 Ir 之組成。

由 Table 3-2.3 之結果發現，當電鍍液中 Pt 與 Ir 之鹽類莫耳組成為 4.49:1 時，電鍍所得電極上 Pt 與 Ir 之莫耳組成為 91.7:8.3。此結果顯示，在實驗中知電鍍條件下，白金之電解還原並析鍍於 Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板上之速度大於鈱。1.20Pt-Ir 電極及 0.57Pt-Ir 電極之電子微探儀分析結果則列於 Table 3-2.4 與 Table 3-2.5 中。結果顯示，此兩電極上 Pt 與 Ir 之莫耳組成比例分別為 67.2:32.8 與 66.9:33.1，電極上 Pt 的原子組成為 Ir 的 2.05 倍(67.2/32.8)及 2.02 倍(66.9/33.1)。比較 Table 3-2.4 及 Table 3-2.5 之結果可知，當電鍍液中之 Pt 與 Ir 之莫耳組成比例減少了 53% [(1.20-0.57)/1.20]，但電極上 Pt 與 Ir 比例只減少了 1.5% [(2.05-2.02)/2.05]。此結果顯示，以電鍍法製備 Pt-Ir 電極中，影響電極表面 Pt-Ir 莫耳組成之主要因素為 Pt(H₂PtCl₆)與 Ir(IrCl₃)在電極上之反應動力，與電解液之組成關係較小，此應該是吾人製備電極之電鍍電位位於動力控制區，如果使其電鍍電位往質傳控制區移動，預計此時電極之組成受到電鍍液組成之影響將較為顯著。

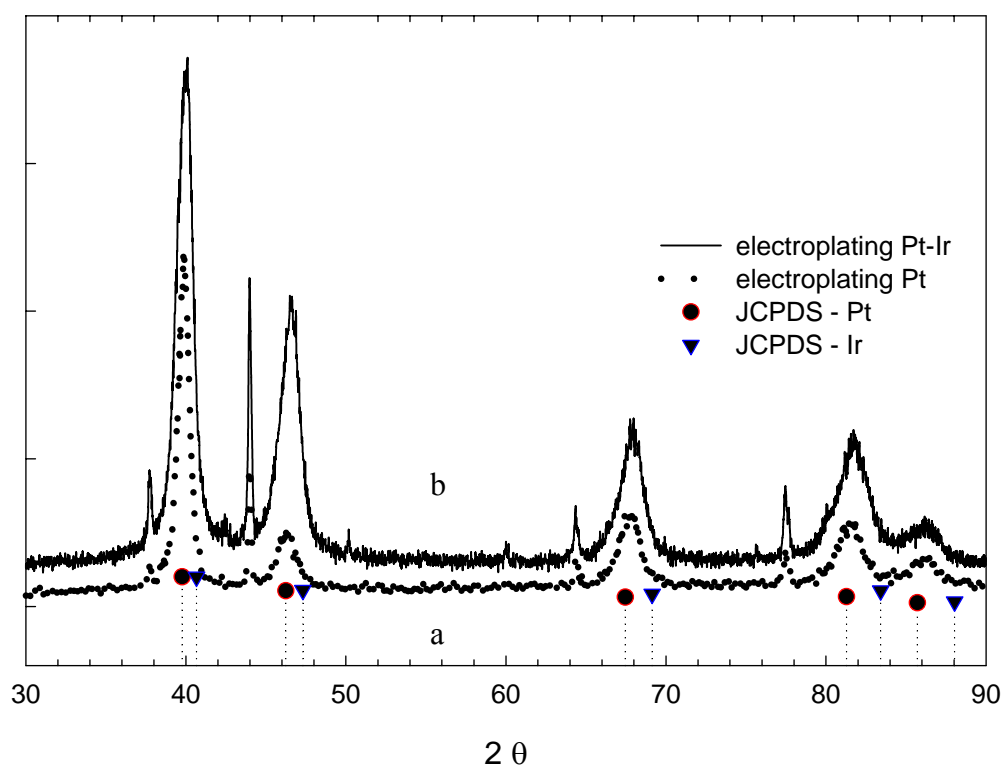


Fig. 3-2.9 The XRD spectra of the (a) Pt (electroplating) /Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrodes (b) Pt-Ir (electroplating) /Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrodes

Table 3-2.2 The XRD degree of Pt-Ir and Pt electrode

Electrode	2θ			
Pt-Ir electrode	40.1	46.5	67.98	81.82
Pt electrode	39.92	46.26	67.76	81.78
JCPDS-Pt	39.763	46.243	67.454	81.286
JCPDS-Ir	40.661	47.304	69.136	83.414

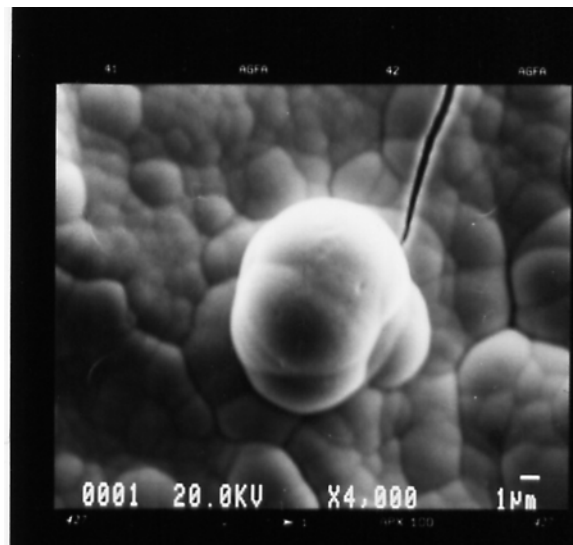
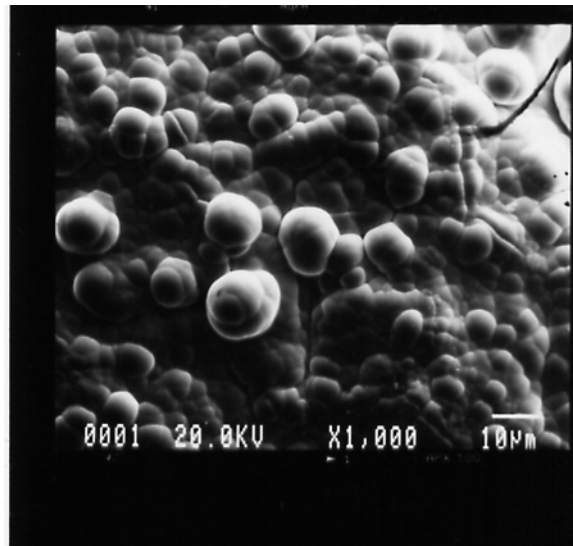


Fig. 3-2.10 The SEM photographs of the Pt-Ir (electroplating)/Pt (sputtering)/porous ceramic plate electrodes (a) 1000X (b) 4000X

Table 3-2.3 The EPMA analysis results of 4.49Pt-Ir

Run	Weight composition %				Atomic composition %	
	Original		Normalized*		Pt	Ir
	Pt	Ir	Pt	Ir		
1	90.791	8.050	91.856	8.144	91.7434	8.2566
2	90.182	8.171	91.688	8.312	91.5733	8.4267
3	90.411	8.023	91.849	8.151	91.7366	8.2634
Average	90.4	8.1	91.8	8.2	91.7	8.3

* The weight compositions are normalized to 100%.

Table 3-2.4 The EPMA analysis results of 1.20Pt-Ir

Run	Weight composition %				Atomic composition %	
	Original		Normalized*		Pt	Ir
	Pt	Ir	Pt	Ir		
1	65.516	31.313	67.611	32.339	67.3339	32.6661
2	66.865	32.175	67.513	32.487	67.1847	32.8153
3	66.521	32.021	67.505	32.495	67.1722	32.8228
Average	66.3	31.8	67.5	32.4	67.2	32.8

* The weight compositions are normalized to 100%.

Table 3-2.5 The EPMA analysis results of 0.57Pt-Ir

Run	Weight composition %				Atomic composition %	
	Original		Normalized*		Pt	Ir
	Pt	Ir	Pt	Ir		
1	65.301	31.795	67.254	32.746	66.9242	33.0758
2	64.748	31.305	67.409	32.591	67.0799	32.9201
3	64.441	31.598	67.099	32.901	66.7689	33.2314
Average	64.8	31.6	67.3	32.7	66.9	33.1

* The weight compositions are normalized to 100%.

3-3 液相系統中氨於 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板與 Pt(電鍍) / Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極上電化學反應與感測特性

在 3-1 節中，吾人利用之循環伏安法測試氨在各種不同工作電極上之電化學反應特性，其中發現利用電鍍法將 Pt-Ir 製備於 Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板上為工作電極時，氧化氨之波峰電流最大。因此在本節中，首先我們選擇以電鍍法製備所得之 Pt-Ir 電極為工作電極，在液相中進行氧化氨之電化學特性與感測特性探討。本節中將改變的變因有，利用不同 Pt 與 Ir 鹽類組成之電鍍液，電鍍製備不同組成之 Pt 與 Ir 工作電極，並以循環伏安法及定電位法測試在 1.0M KOH 溶液液中，氨在工作電極上之電化學與感測特性。

此外，由於 3-1 節中所探討的 Pt 電極為片狀電極，其反應電流雖然比 Pt-Ir(電鍍)電極小(Table 3-1.1)，但由於此片狀電極之活性面積較小，故其反應電流較小；若利用電鍍法製備所得之析鍍 Pt 電極，預計其電化學活性面積將大為增加，可使氨在電極上之氧化電流大為提升；故本節中吾人亦嘗試利用電鍍法製備 Pt 至 Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板上，探討其電化學活性與感測特性。

3-3-1 氨於 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板與 Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極上之電化學反應特性

為了了解氨分子在不同 Pt-Ir 組成電極上之反應特性，我們分別測試氨在 1.20Pt-Ir 電極、4.49Pt-Ir 電極及電鍍 Pt 電極上電化學反應之特性。

3-3-1-1 循環伏安圖譜

固定掃描速率為 2mV s^{-1} ，在 1.0M KOH 水溶液中，溶液中氨分子濃度為 2000ppm，以 1.20Pt-Ir 電極、4.49Pt-Ir 電極及電鍍 Pt 電極進行循環伏安掃描，其圖譜分別如 Fig. 3-3.1、Fig. 3-3.2 及 Fig. 3-3.3 所示。觀察 Fig. 3-3.1，當溶液中不存在 NH_3 ，電位為 0.36V(vs. rhe)時，發現有一氧化波峰，推測此應為吸附在電極上的氫原子或氫氣其氧化所得之電流。當溶液中氨之濃度為 2000ppm 時，原來在 0.36V 之氫原子或氫氣氧化電位與電流並沒有明顯變化，但另外在電位為 0.85V 處，發現一明顯之氧化波峰，此應為溶液中氨分子氧化之電流，其波峰電流值為 $8500 \mu\text{A cm}^{-2}$ ；減去在相同電位下之背景電流(0ppm NH_3)，可得氨分子氧化之淨電流，其值為 $6500 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。

在相同的實驗條件下，將工作電極改為 4.49Pt-Ir 電極，在不存在 NH_3 之 1.0M KOH 水溶液中之循環伏安圖譜與 1.20Pt-Ir 電極所得之結果相似，如 Fig 3-3.2 所示。但吾人發現在 0.45V 處之還原波峰相較於 1.20Pt-Ir 電極之結果有增大之趨勢，推測此處之反應為 Pt 氧化物之還原。由於 4.49Pt-Ir 電極中所含之 Pt 成分較高，故其還原波峰之電流較大。當電位為 1.15V(vs. rhe)時有一顯著之氧化波峰，此應為氨分子之氧化波峰，將波峰電流($13500 \mu\text{A cm}^{-2}$)與同電位下之背景電流($2790 \mu\text{A cm}^{-2}$)相減得其氧化淨電流為 $10710 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。與 1.20Pt-Ir 電極相較，我們發現在 4.49Pt-Ir 電極上氧化 NH_3 之電位會往正方向偏移，由 0.85V 改變為 1.15V，且氧化之淨電流液顯著的增加(由 $6500 \mu\text{A cm}^{-2}$ 增加至 $10710 \mu\text{A cm}^{-2}$)。

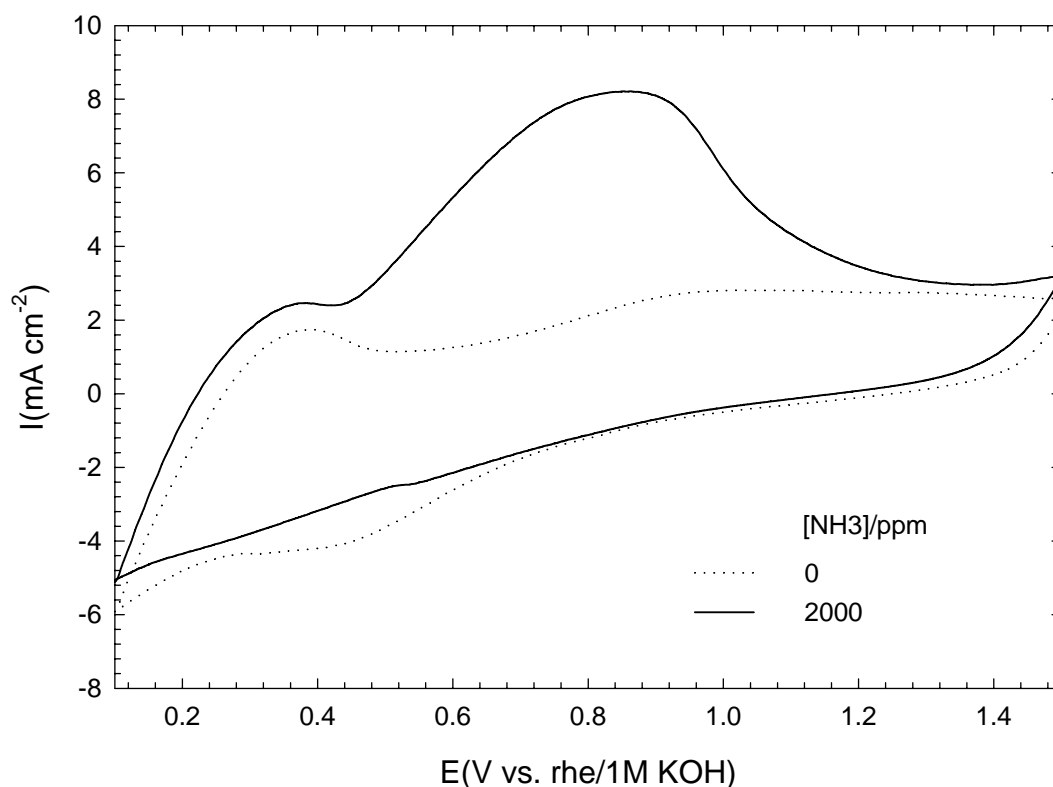


Fig. 3-3.1 The cyclic voltammogram of NH_3 aqueous solution on 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate

WE: 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt wire, RE: rHe (with 1.0M KOH), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, sweep rate = 2mV s^{-1} , sweep range = $0.1\text{V} \sim 1.5\text{V}$

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rHe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$, $[\text{IrCl}_3]=0.06317\text{M}$

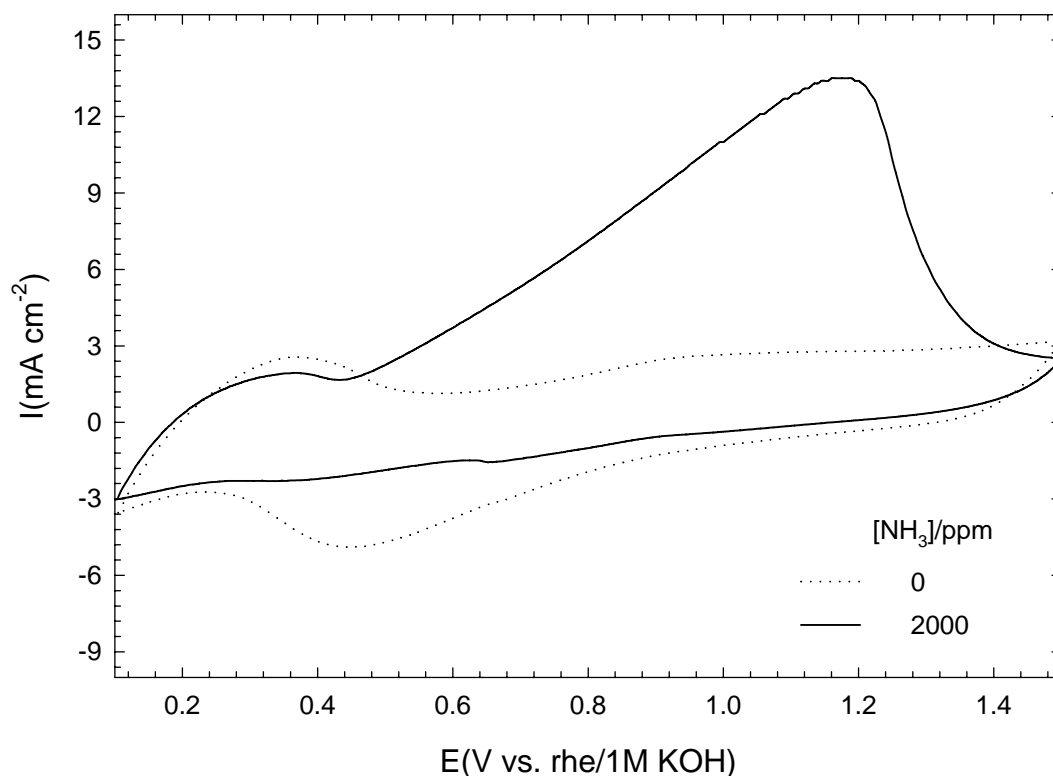


Fig. 3-3.2 The cyclic voltammogram of NH_3 aqueous solution on 4.49Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate

WE: 4.49Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt wire, RE: rHe (with 1.0M KOH), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, sweep rate = 2mV s^{-1} , sweep range = $0.1\text{V} \sim 1.5\text{V}$

Conditions for preparing 4.49Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rHe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 0.1135\text{M}$, $[\text{IrCl}_3] = 0.02527\text{M}$

Fig. 3-3.3 則是以電鍍法製備所得之Pt電極，固定掃描速率為 2mV s^{-1} ，掃描範圍為 $0.1\text{V}\sim 2.3\text{V}$ 之循環伏安掃描結果。與前述之 1.20Pt-Ir 電極及 4.49Pt-Ir 電極所得之結果比較，發現利用電鍍法所得之Pt電極在不含有 NH_3 之 1.0M KOH 水溶液中所得之白金氧化物還原波峰電流值為最大，其值為 $9300\ \mu\text{A cm}^{-2}$ 。當溶液中加入 2000ppm 之 NH_3 時，在電鍍白金電極上氧化 NH_3 之電位進一步地往正電位方向偏移至 2.1V 處，且其氧化氮分子之波峰電流值則增加為 $28846\ \mu\text{A cm}^{-2}$ ，減去背景電流值為 $13077\ \mu\text{A cm}^{-2}$ ，可得其氧化淨電流值為 $28840\ \mu\text{A cm}^{-2}$ 。

吾將三種不同電極所得之循環伏安掃描結果列表，如Table 3-3.4 所示，當電極中Pt之成分比例越高時，其循環伏安所得氧化淨電流值也越高，且其波峰電位有往正電位偏移之趨勢。觀察Fig3-3.1~3-3.3，系統中加入氨水所得之循環伏安掃描波峰其為一寬廣之波峰型態，而非一般較陡峭、銳利之波峰形狀；其原因可能是氮氧化為一多步驟之反應過程，在反應過程中氮會先與白金形成吸附態之物質(Pt-NH 、 Pt-NH_2)，而後再氧化成為氮氣或其他氮氧化物，因此在掃描過程中，在較接近之不同電位發生不同氧化反應，導致掃所得之描波峰電流互相重疊，因此呈一較寬闊之型態，而相關之反應機構將在綜合討論中做較詳細之描述。

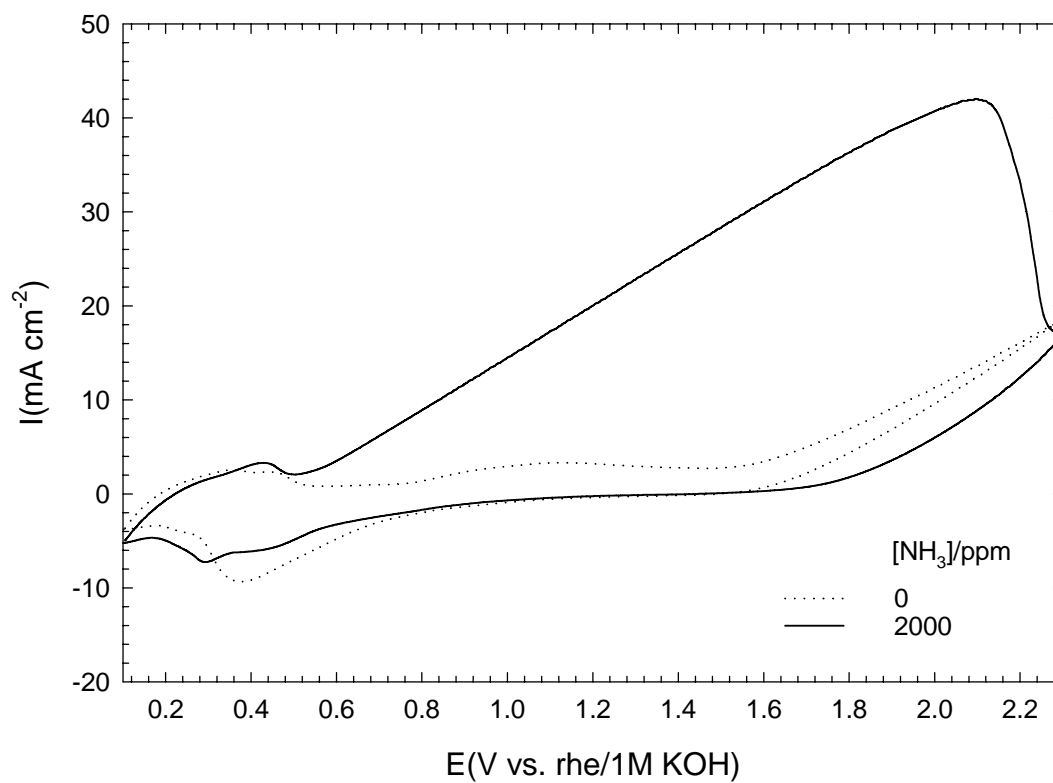


Fig. 3-3.3 The cyclic voltammogram of NH₃ aqueous solution on Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt wire, RE: rHe (with 1.0M KOH), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, sweep rate = 2mV s⁻¹, sweep range = 0.1V ~ 2.3V

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rHe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C, [H₂PtCl₆] = 0.07564M

Table 3-3.1 Effect of working electrode on the peak potential and current of the anodic oxidation of ammonia

Electrolyte: 1.0M KOH, room temperature, sweep rate = 2mV s^{-1} , geometric area of WE = 0.64cm^2

Working electrode	Peak potential (V)	Net peak current ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
1.20Pt-Ir	0.85	6500
4.49Pt-Ir	1.15	10710
Electroplating Pt	2.10	28840

3-3-1-2 極化曲線

A. 以可逆氫電極為參考電極

以電鍍 1.20Pt-Ir電極為工作電極，白金絲為相對電極，可逆氫電極為參考電極，電解質為 1.0M KOH水溶液，固定攪拌速率為 300rpm，通以適當之反應電位，分別紀錄 0ppm NH₃溶液之電流與 350ppm NH₃之氧化應答電流值，我們可藉由計算兩者之差值獲得反應淨電流，其結果如Fig. 3-3.4所示。在不存在NH₃之 1.0M KOH溶液中，電位介於 0.40~0.8V之間時存在有一還原電流，此還原電流值隨著電位的增加而有緩慢減少的趨勢，當電位由 0.40V增加至 0.8V時，其還原電流由 $-328 \mu\text{A cm}^{-2}$ 減少至 $-127 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。推測此還原電流應是電解還原水生成氫氣反應所造成的。當水溶液中氫之濃度為 350ppm，工作電位由 0.40V 增加至 0.57V時，其氧化電流由 $261 \mu\text{A cm}^{-2}$ 增加至 $1345 \mu\text{A cm}^{-2}$ ；當電位大於 0.57V時，其氧化電流之增加速率隨著電位的上升而趨緩，氧化電流值由 $1345 \mu\text{A cm}^{-2}$ 增加至 $1448 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。當電位大於 0.65V時，其氧化電流隨著電位的增加而減少。將各電位下之氧化電流值減去其背景電流值，可得淨極化曲線，如Fig3-3.4所示，其趨勢與氧化電流極化曲線相同。當工作電位為 0.65V ~ 0.8V時，氧化氫之電流隨著電位之增加而減少之原因推測是由於工作電位越往正電位移動，增加氫之氧化，而氧化生成之中間物或產物在電極上產生不可逆的吸附現象增多，使電極產生毒化之情形也越明顯。相關的機構將在綜合討論中做詳細之描述。

B. 以白金電極為參考電極在 1.20Pt-Ir 電極上之極化曲線

為了製備平板式感測電極於氣相系統中感測氫氣，在此平板電極中，吾人將以濺鍍法製備白金於陶瓷基材上作為參考電極。為了測試白金參考電極之可行性，我們首先於液相系統中，以白金絲為參考電極，以電鍍 1.20Pt-Ir電極為工作電極，進行電解氧化NH₃之極化曲線。Fig. 3-3.5 是以白金絲為參考電極所得之氫分子陽極氧化極化曲線。當電位由-0.60V增加至-0.4V時，其淨氧化電流由 $18 \mu\text{A cm}^{-2}$ 快速的增加至 $937 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，但當電位大於-0.40V時，其淨氧化電流開始緩慢的減少。如同前述，此應為氧化NH₃過程中產生毒化電極之不可逆吸附作用，使電極活性面積下降之結果。其趨勢與Fig. 3-3.4 中以可逆氫電極為參考電極之結果相似。根據Fig. 3-3.5 之結果，吾人選擇-0.4V (vs. Pt electrode)作為工作電位，在液相系統中進行定電位感測NH₃之行為探討。

C. 以 Pt (電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基板為工作電極之極化曲線

對於氫氧化之反應，由 3-3-1 節之循環伏安法測試，我們可知電鍍Pt電極具有較佳之電化學反應能力。相關文獻中亦記載[29]，氮原子在白金上之吸附能(-394 kJ mol^{-1})低於在鈹金屬上之吸附能(-453 kJ mol^{-1})；由於吸附態之氮可能會對電極產生毒化之影響，因此，吾人亦以電鍍Pt電極為工作電極，以定電位法探討氫於電鍍Pt電極上氧化之特性。

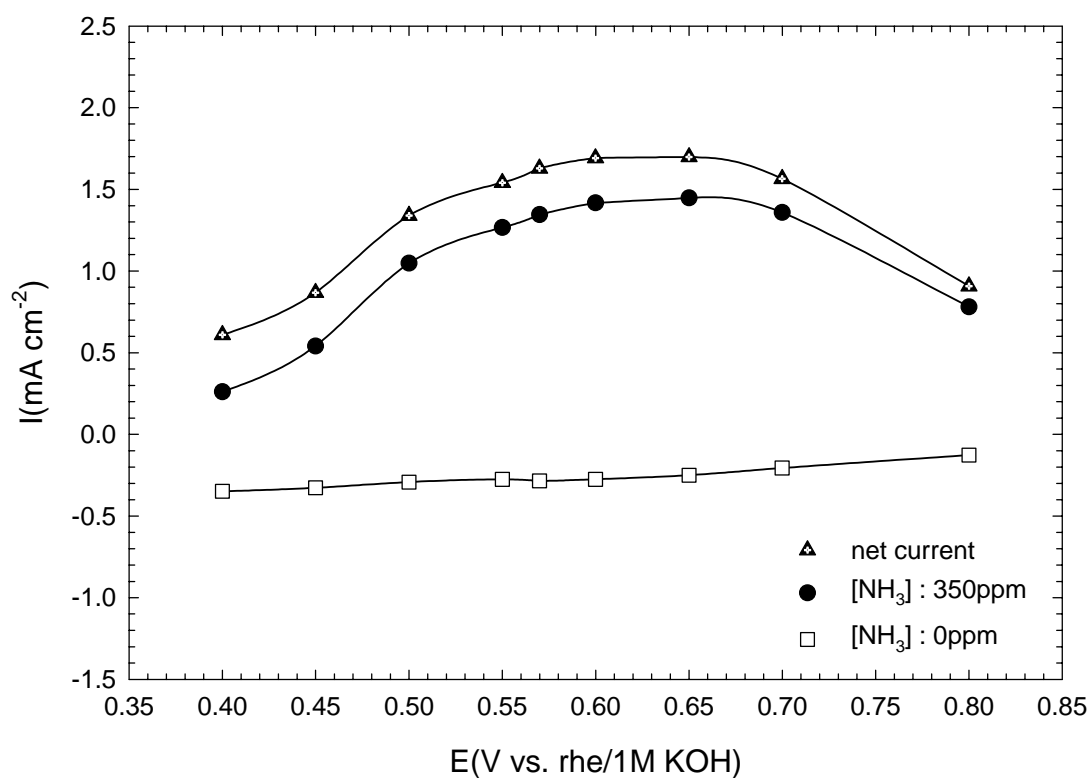


Fig. 3-3.4 The IE curve of ammonia oxidation in the aqueous solution on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate

WE: 1.2 Pt-Ir (electroplating)/ Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt wire, RE: rHe (with 1.0M KOH), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt foil, RE: rHe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature= 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 0.07564\text{M}$, $[\text{IrCl}_3] = 0.06317\text{M}$

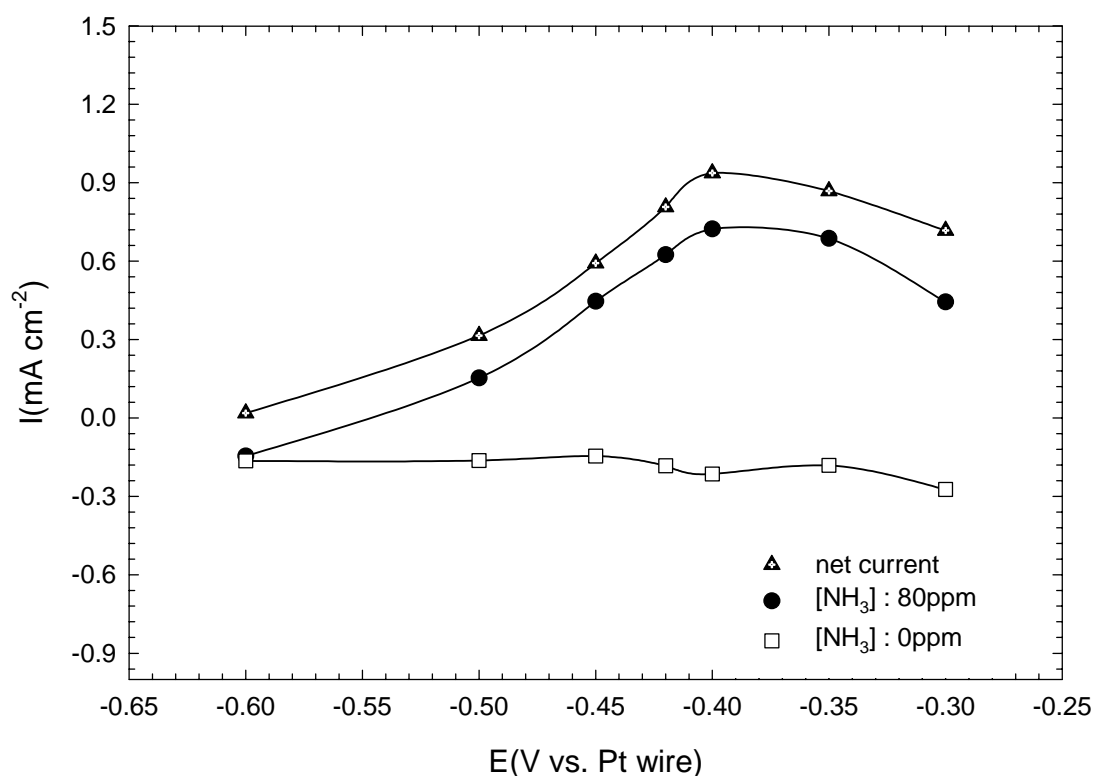


Fig3-3.5 The IE curve of ammonia oxidation in the aqueous solution on 1.20Pt-Ir(electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate

WE: 1.2 Pt-Ir (electroplating)/ Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm², CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature=60°C, [H₂PtCl₆] = 0.07564M, [IrCl₃] = 0.06317M

我們以電鍍 Pt 電極為工作電極，白金絲為相對電極，參考電極為白金絲，1.0M KOH 溶液為電解液，固定溶液中氨分子之濃度為 80 ppm，攪拌速率為 300rpm，施以適當之電位，紀錄該電位下，背景電流(1.0M KOH)與氨分子陽極氧化之應答電流；將工作電位與應答電流作圖，所得即為氨分子於電鍍 Pt 電極上陽極氧化之極化曲線。

如 Fig. 3-3.6 所示，當工作之電位為-0.5V ~ -0.23V 時，氧化氨分子之淨電流隨著電位而增加；當工作電位為-0.23V ~ -0.1V 時，氧化氨氣之淨電流隨著電位之增加逐漸減少。根據 Fig. 3-3.6，我們選擇-0.23V 為工作電壓，以定電位法測試電鍍 Pt 電極對不同濃度氨之反應。

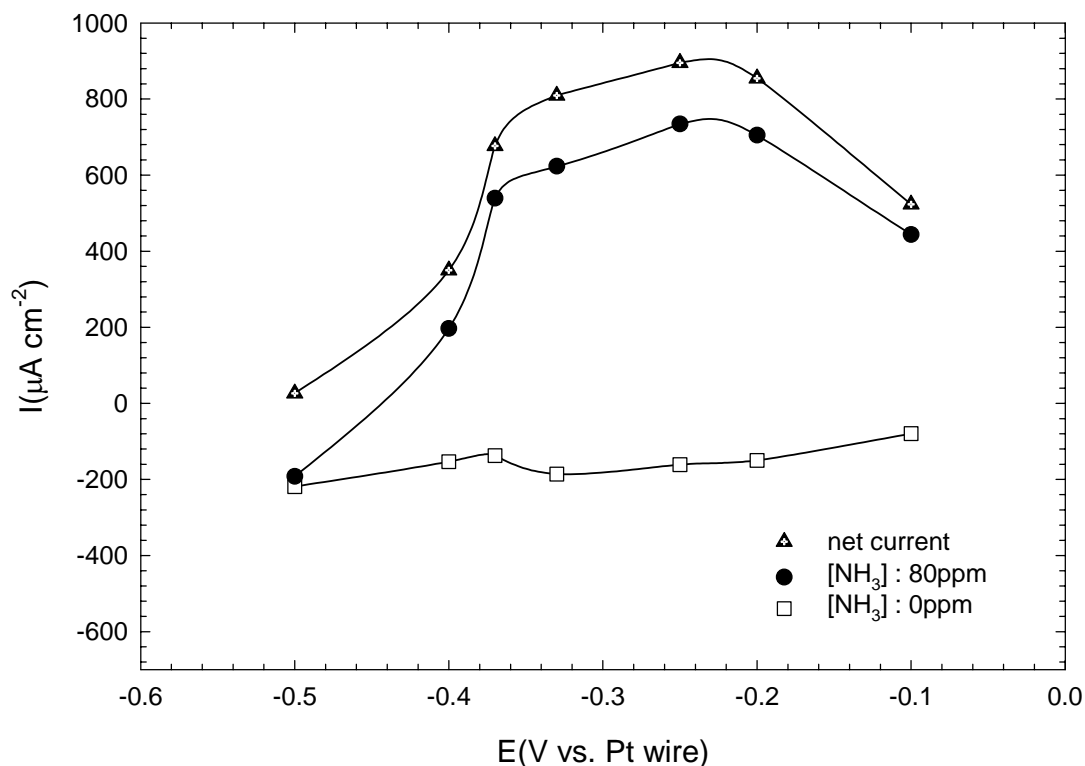


Fig. 3-3.6 The IE curve of ammonia oxidation in the aqueous solution on Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt foil, RE: rHe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature= 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 0.07564\text{M}$

3-3-2 液相中氮分子之感測特性

3-3-2-1 以 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板為工作電極之感測特性

A. 回應時間與靈敏度

Fig. 3-3.7 為在室溫下，以白金絲為參考電極，1.20Pt-Ir電極為工作電極，固定攪拌速率為 300rpm，滴入不同濃度之氮，紀錄其應答電流與時間之關係曲線。觀察 Fig. 3-3.6，滴入NH₃使溶液中濃度分別為 0ppm、31.1ppm、62.2ppm、93.3ppm、124.4ppm、155.5ppm，發現其應答電流達 90%穩定電流所需之時間約為 2 分鐘。

將所得之應答淨電流與濃度作圖，可得在液相系統中之濃度校正曲線，如 Fig. 3-3.8 所示，當NH₃濃度由 0ppm增加至 155.5ppm時，其應答淨電流由 0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 增加至 1240 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ，其斜率表示為此液相氮感測器之靈敏度，其值為 7.8 $\mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 。

B. 電極之活化對靈敏度之影響

氮分子在氧化反應過程中可能產生吸附態之氮原子(N_{ads})，N_{ads}吸附於電極表面，由於其吸附速率大於脫附速率，故將對電極產生毒化。根據文獻[29]，在較大的還原電位下，電極上氮原子之吸附量較少，因此吾人嘗試將感測後之Pt-Ir電極通予-0.8V之電位進行電極之再活化，期望能去除電極上所吸附之氮，以回復電極之活性。

為了測試在長時間下感測氮分子之電極穩定度，我們在液相系統中選擇 1.20Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板為工作電極，連續感測溶液中之氮。Fig. 3-3.9 為在以-0.4V為反應電位時所得之連續感測I-t圖。當加入液相中之NH₃濃度為 800ppm之電流達平衡時(t = 920 sec)，其應答值為 2.56 mA cm⁻²；使其繼續反應，我們可發現在 t = 4500 sec時，其應答電流值降為 2.39 mA cm⁻²，減少了 6.64%。由於在連續之操作後，電極可能因氮原子之吸附而毒化，因此以下吾人嘗試於每次感測完溶液中之氮分子後，將電極置於 1.0M KOH水溶液中通以負電位活化，期望能使感測後之毒化電極回復到原來之狀態；接著再以同樣步驟感測不同濃度之氮，以得到經由活化程序所得之濃度校正曲線。

首先選擇-0.4V為反應電位，同樣以 1.0M KOH為電解液，固定攪拌速率，通入定電位(-0.4V)待背景電達穩定後，滴入NH₃，使應答電流達穩定；隨後終止反應，更換溶液為 1.0M KOH，通予定電位-0.8V，其目的是為除去電極上可能之毒化物質(N_{ads})，待電流達穩定後表示再活化之程序已完成。接著重複上述步驟，通予工作電位-0.4V，依次滴入NH₃，紀錄其氧化之應答淨電流；各濃度之應答電流與時間之關係圖如 Fig. 3-3.10 所示。

如圖 Fig. 3-3.11 所示，經由再活化之程序後所得之濃度校正曲線圖，其 1.20Pt-Ir電極陽極氧化氮分子之靈敏度較經未活化程序所得之濃度校正曲線高，其靈敏度為 9.9 $\mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 。結果顯示，經再活化程序後，可除去吸附在電極上之毒化物質(N_{ads})，使得Pt-Ir電極之感測能力提昇。

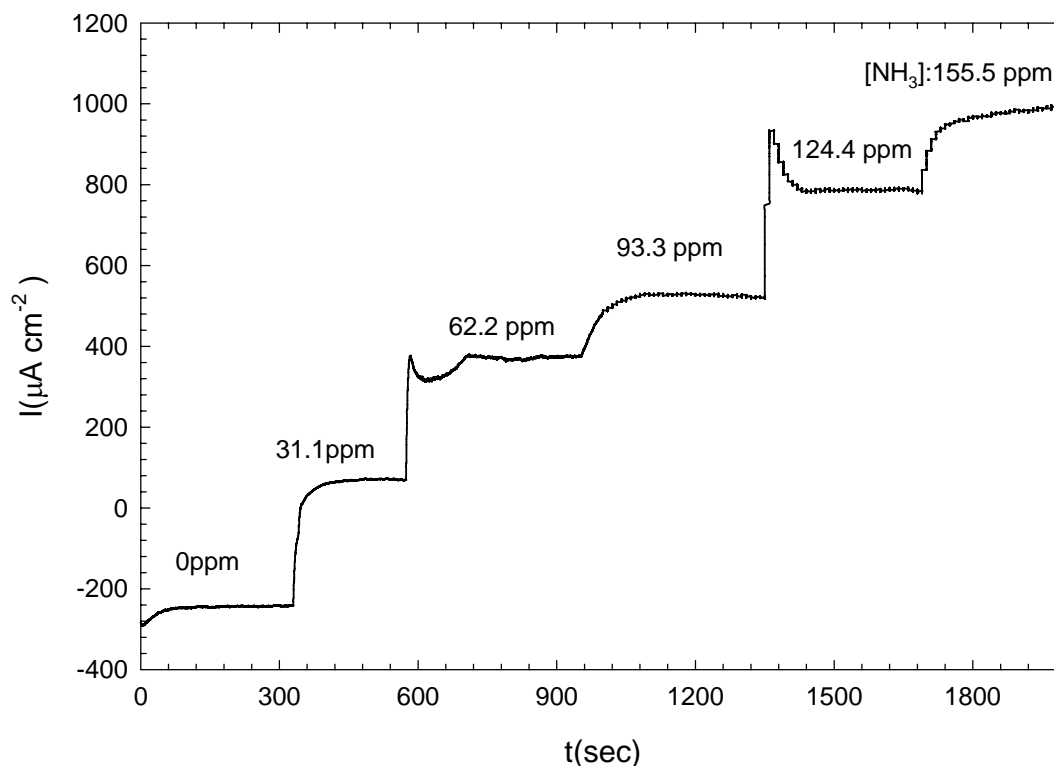


Fig. 3-3.7 The response currents of the anodic oxidation of NH_3 on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate for various concentration of NH_3

WE: 1.2 Pt-Ir (electroplating)/ Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature= 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 0.07564\text{M}$, $[\text{IrCl}_3] = 0.06317\text{M}$

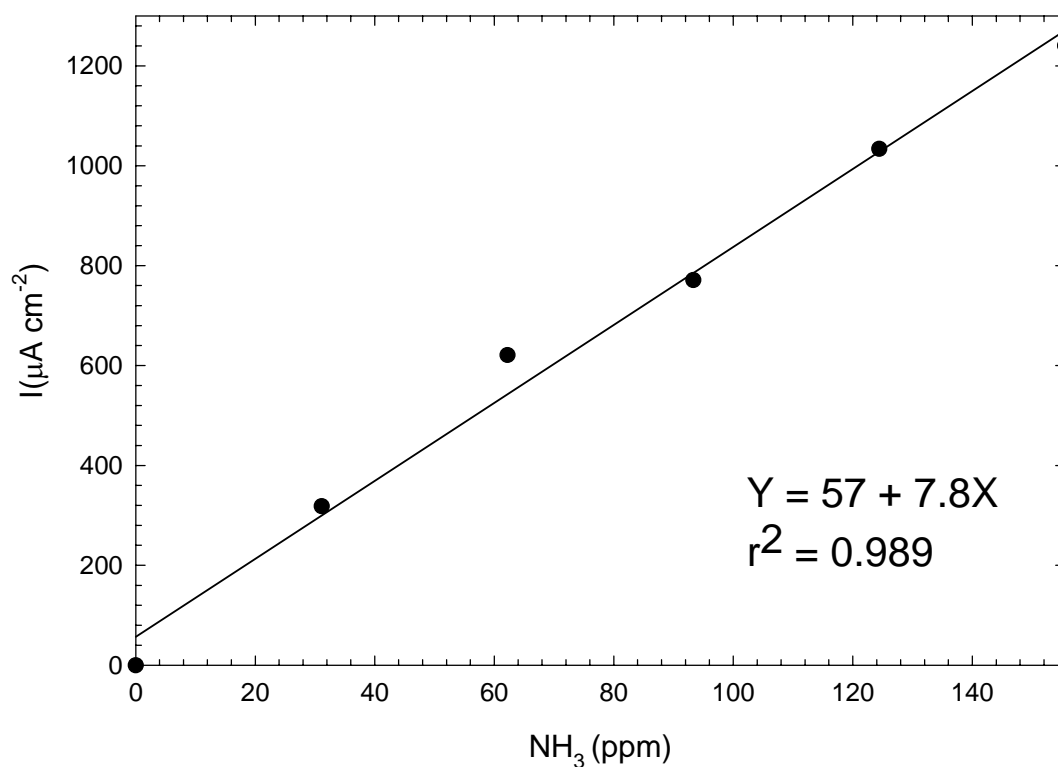


Fig. 3-3.8 Effect of the concentration of NH₃ on the response current of 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate electrode

WE: 1.2 Pt-Ir (electroplating)/ Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm², CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature=60°C, [H₂PtCl₆] = 0.07564M, [IrCl₃] = 0.06317M

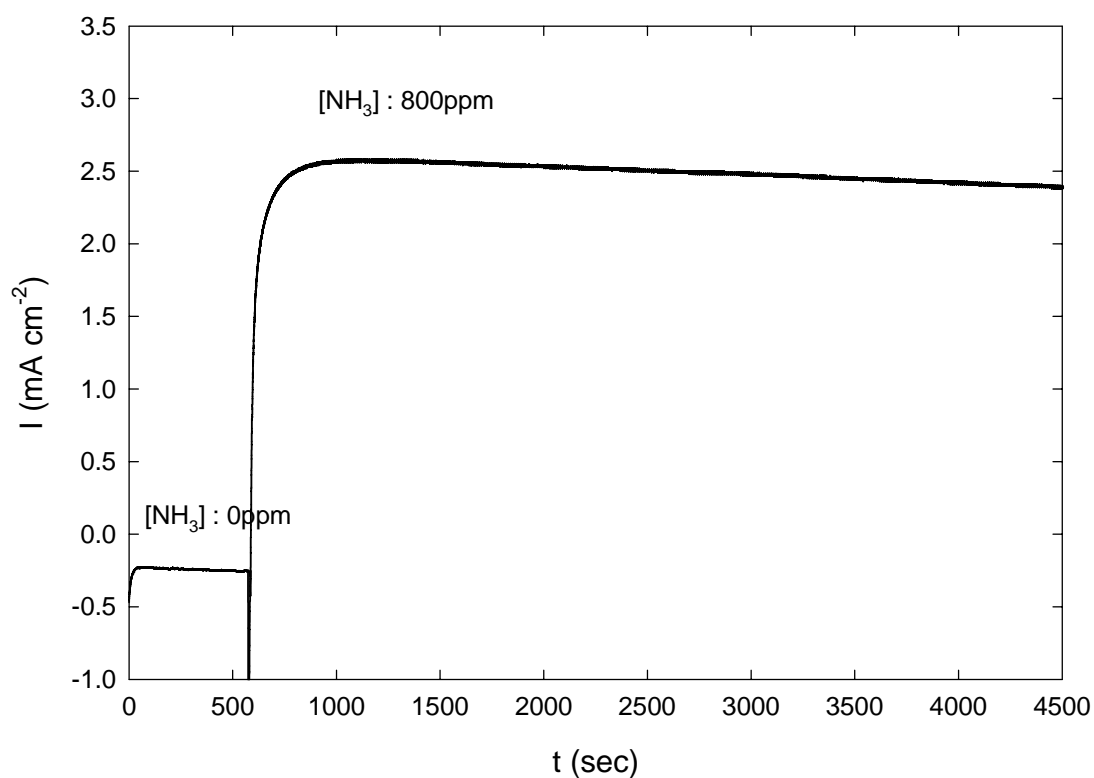
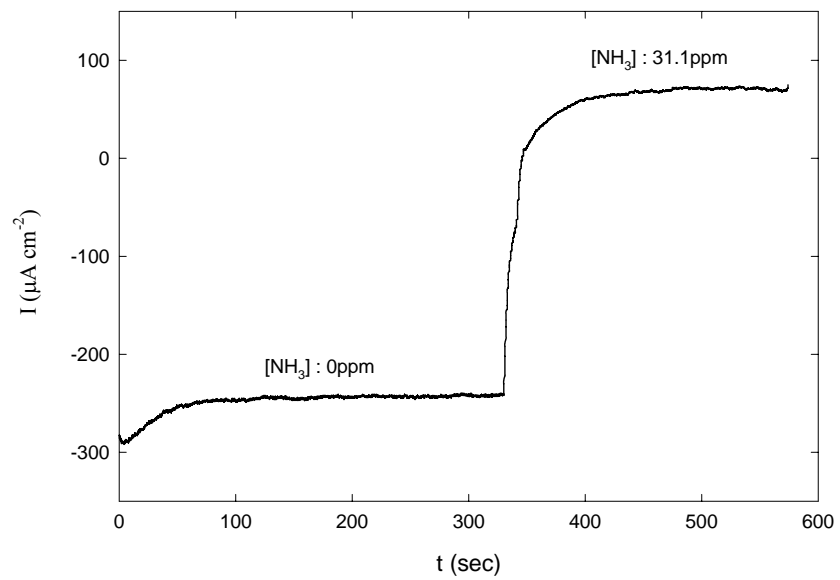


Fig.3-3.9 The I-t current of the anodic oxidation of NH_3 on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate

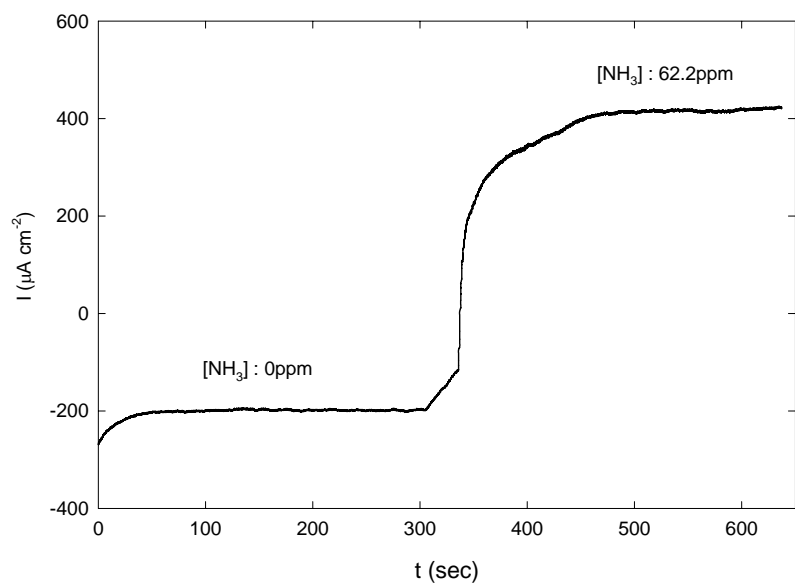
WE: 1.2 Pt-Ir (electroplating)/ Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

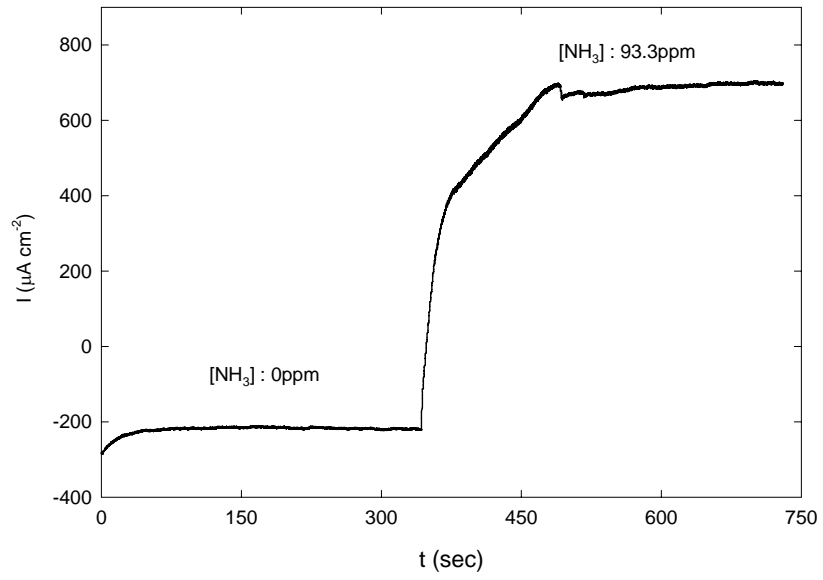
WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature= 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 0.07564\text{M}$, $[\text{IrCl}_3] = 0.06317\text{M}$



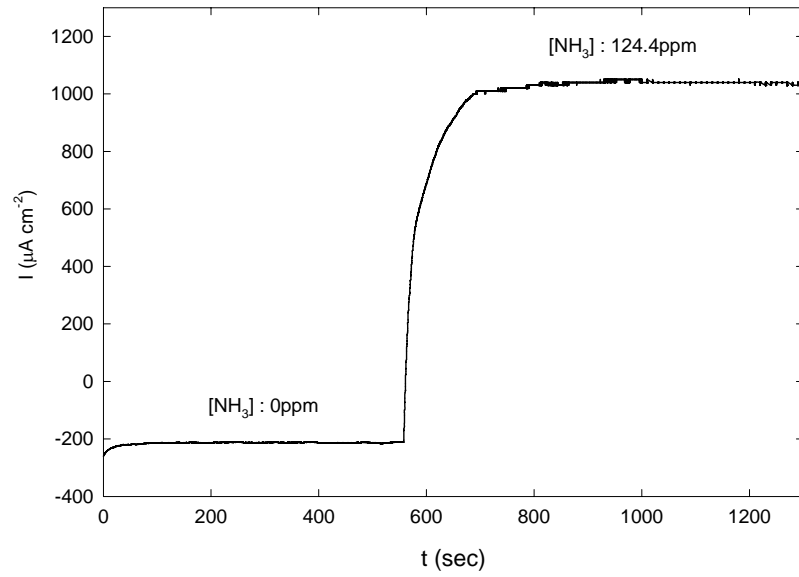
(a)



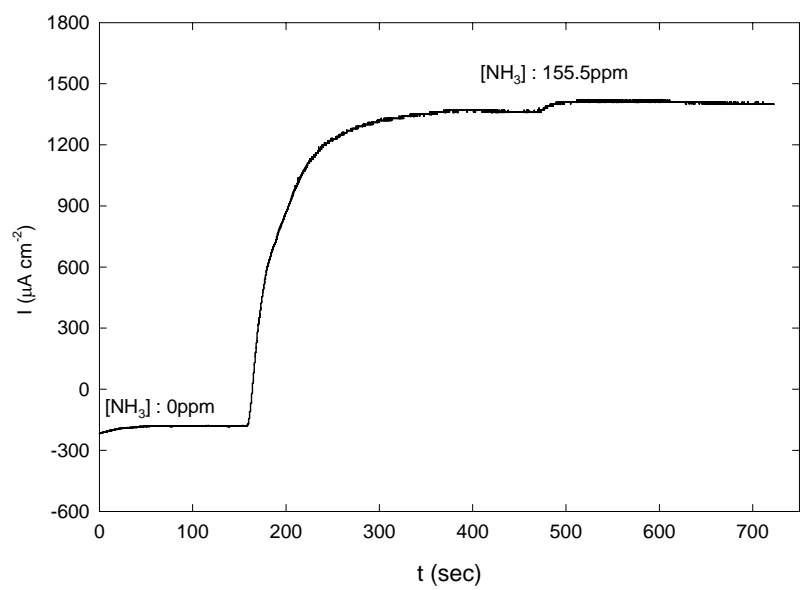
(b)



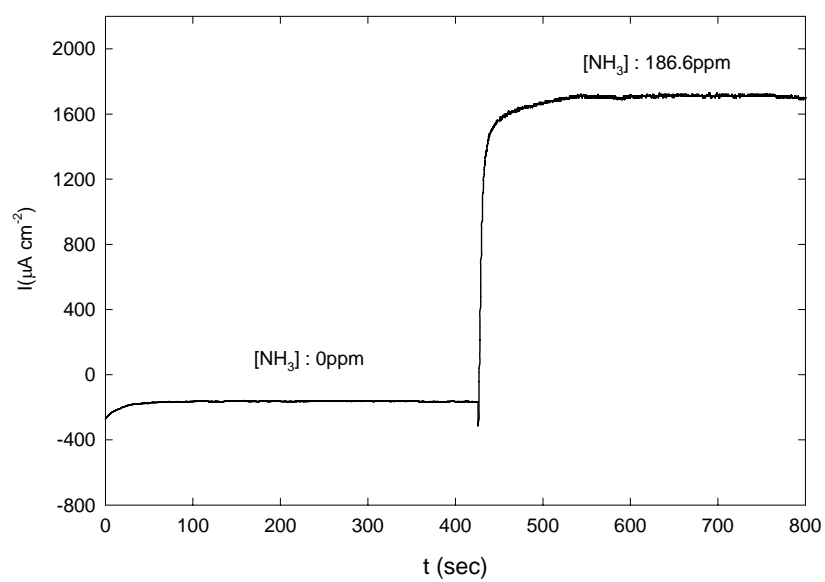
(c)



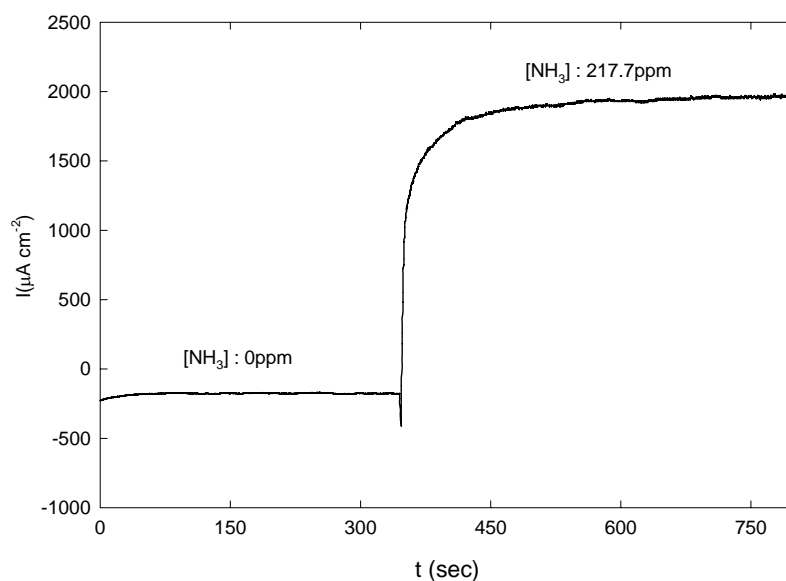
(d)



(e)



(f)



(g)

Fig. 3-3.10 The response curve of the anodic oxidation of NH_3 on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate regeneration electrode for the concentration of NH_3 of (a) 31.1ppm (b) 62.2ppm (c) 93.3ppm (d) 124.4ppm (e) 155.5ppm (f) 186.6ppm (g) 217.7ppm

WE: 1.2 Pt-Ir (electroplating)/ Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature= 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 0.07564\text{M}$, $[\text{IrCl}_3] = 0.06317\text{M}$

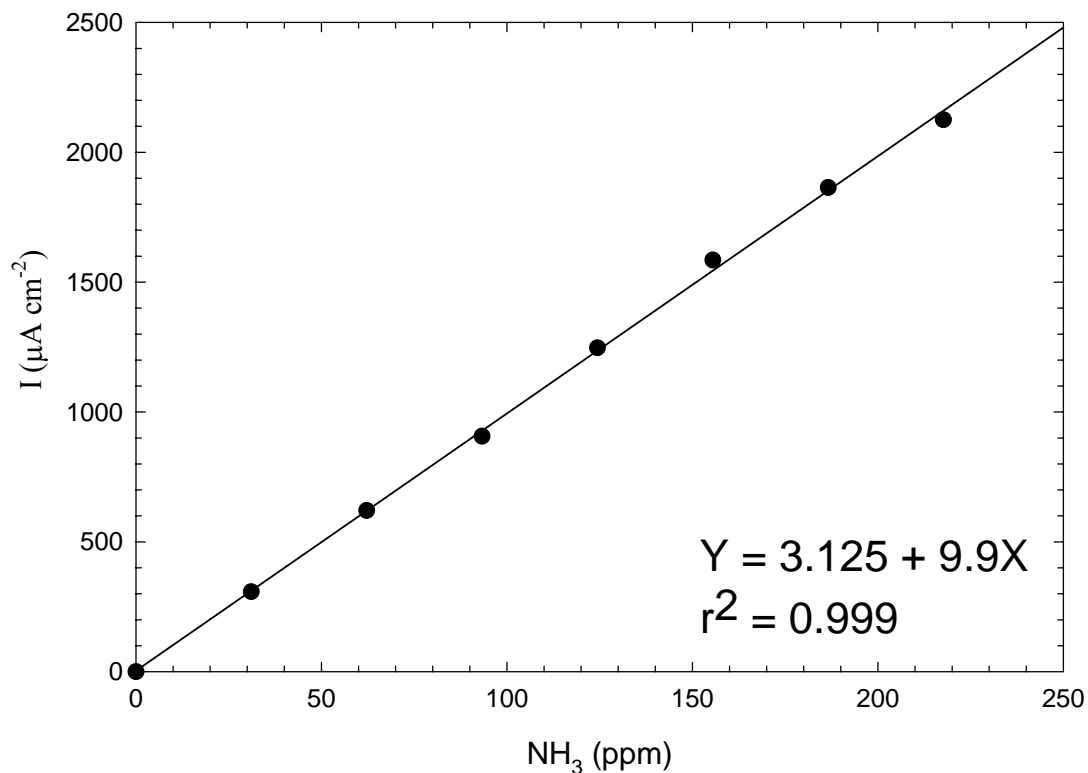


Fig. 3-3.11 The correlation curve between ammonia concentration and response current of 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in liquid phase by reactivate procedure

WE: 1.2 Pt-Ir (electroplating)/ Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm², CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature=60°C, [H₂PtCl₆] = 0.07564M, [IrCl₃] = 0.06317M

3-3-2-2 以 Pt(電鍍)/ Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板為工作電極之感測特性

A. 回應時間與靈敏度

Fig. 3-3.12 為在室溫之環境下，固定攪拌速率為 300rpm，依序滴入NH₃所得之I-t圖。觀察Fig. 3-3.12，滴入NH₃使其濃度分別為 0ppm、31.1ppm、62.2ppm、93.3ppm、124.4ppm、155.5ppm、186.6ppm，其電流達平衡所需之時間約為 1 分鐘。

將所得之應答淨電流與濃度作圖，可得在液相系統中之濃度校正曲線。如Fig. 3-3.13 所示，電鍍Pt電極在 1.0M KOH電解液中感測氨分子之靈敏度為 $8.27 \mu\text{A ppm}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 。

B. 電極之活化與對靈敏度之影響

如同 3-3-2-1 B節所述，通予一較負之電位使電極再生後，可除去氨氧化反應所生成吸附在電極上之N_{ads}，回復電極之活性。根據電鍍白金電極之極化曲線Fig 3-3.5，吾人選擇-0.23V為反應電位，以 1.0M KOH為電解液，固定攪拌速率為 300rpm，通以定電位(-0.23V)待背景電達穩定後，滴入NH₃，使應答電流達穩定；隨後終止反應，更換溶液為 1.0M KOH，通予定電位-0.8V，其目的是為除去電極上可能之毒化物質-N_{ads}，待電流達穩定後表示再活化之程序已完成。接著重複上述步驟，通予工作電位-0.23V，依次感測不同濃度之NH₃，紀錄其氧化之應答淨電流與氨分子濃度之關係。

圖Fig. 3-3.14 所示為經由再活化之程序後所得之濃度校正曲線圖，其Pt(電鍍)/ Pt(濺鍍)/ 多孔陶瓷基板電極陽極氧化氨分子之靈敏度較未經活化程序所得之感測靈敏度高，其值為 $0.011\text{mA ppm}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 。結果顯示，經再活化程序後，可除去吸附在電極上之毒化物質(N_{ads})，使得Pt-Ir電極回復原本之狀態，以提升電極之感測能力。

綜合 3-3-2-1 節與 3-3-2-2 之結果，將其製表成Table 3-3.2，我們可發現經由再生之程序，不論 1.20Pt-Ir(電鍍)/ Pt(濺鍍)/ 多孔陶瓷基板或者是 Pt(電鍍)/ Pt(濺鍍)/ 多孔陶瓷基板，其靈敏度皆較未經活化程序所得之靈敏度佳。其結果顯示在氧化氨分子之反應中，的確可能產生氮之吸附物(N_{ads})毒化電極；當氨分子之濃度越高或者連續操作之時間越長，若無經由適當之活化程序，其靈敏度可能會隨著操作時間以及操作次數而下降。

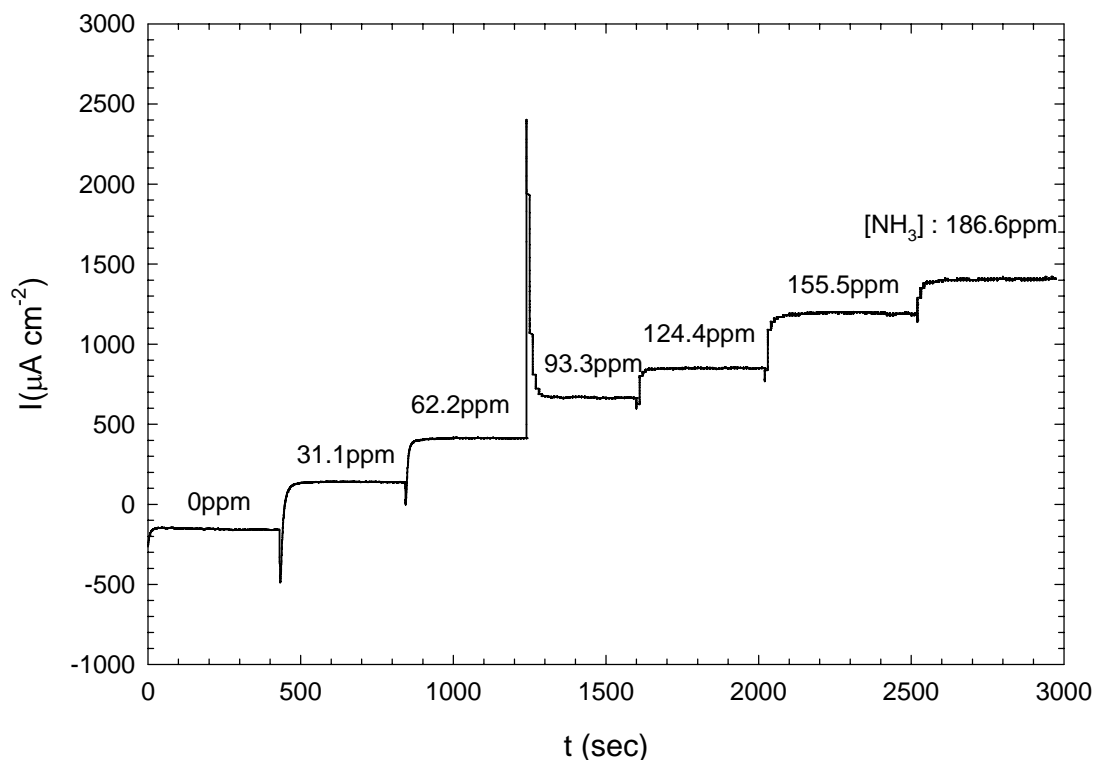


Fig. 3-3.12 The response currents of the anodic oxidation of NH₃ on Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate for various concentration of NH₃

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm², CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C, [H₂PtCl₆] = 0.07564M

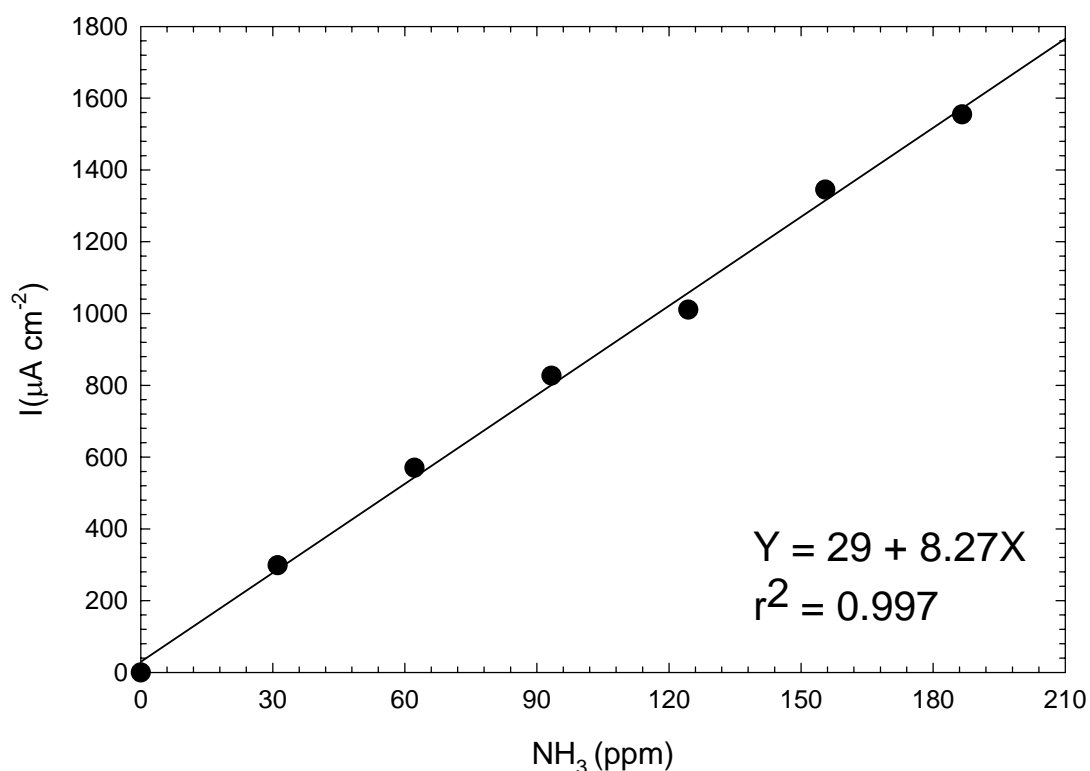
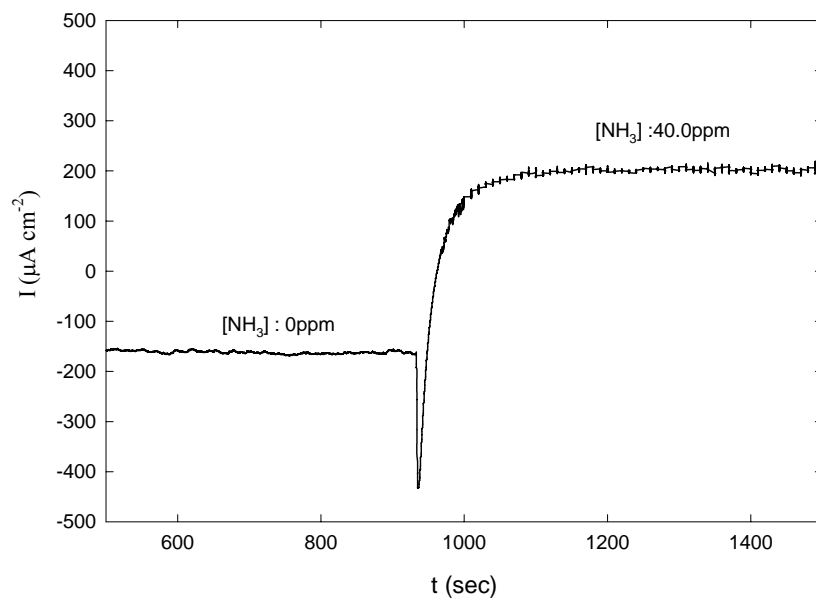


Fig. 3-3.13 The correlation curve between ammonia concentration and response current of Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in liquid phase

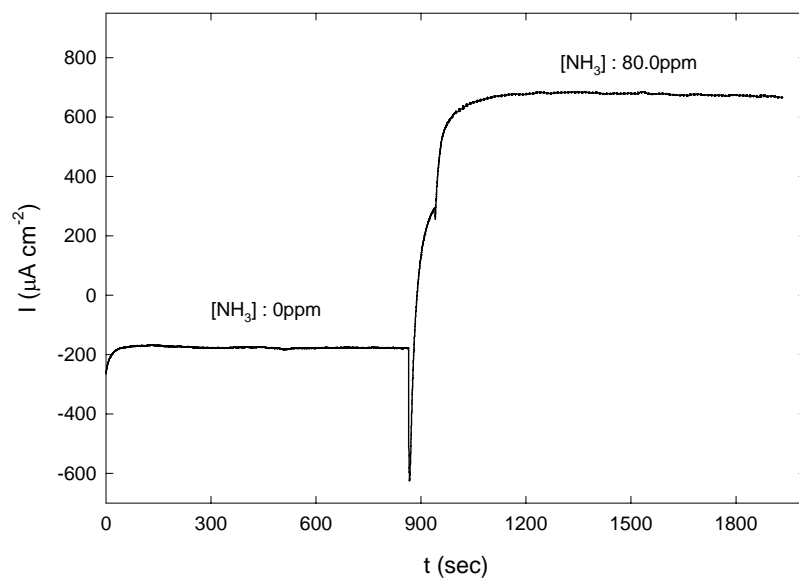
WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm², CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing Pt electrode:

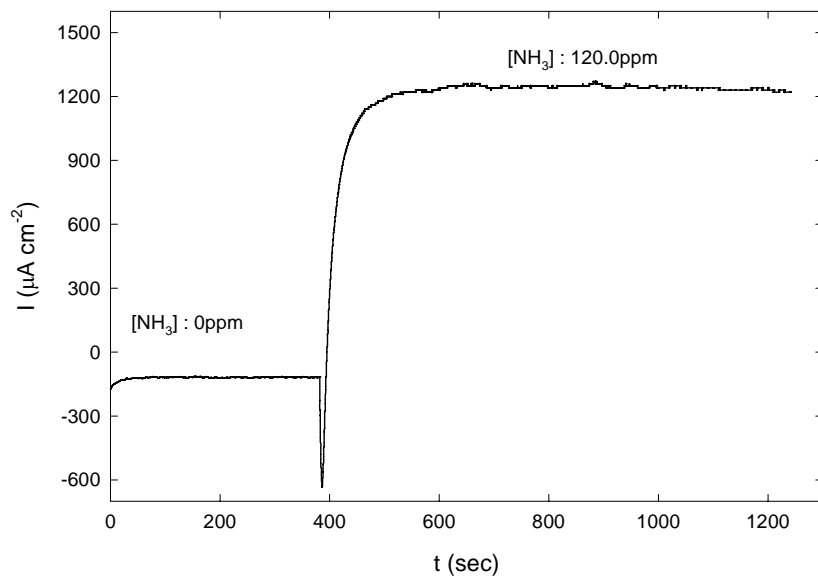
WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C, [H₂PtCl₆] = 0.07564M



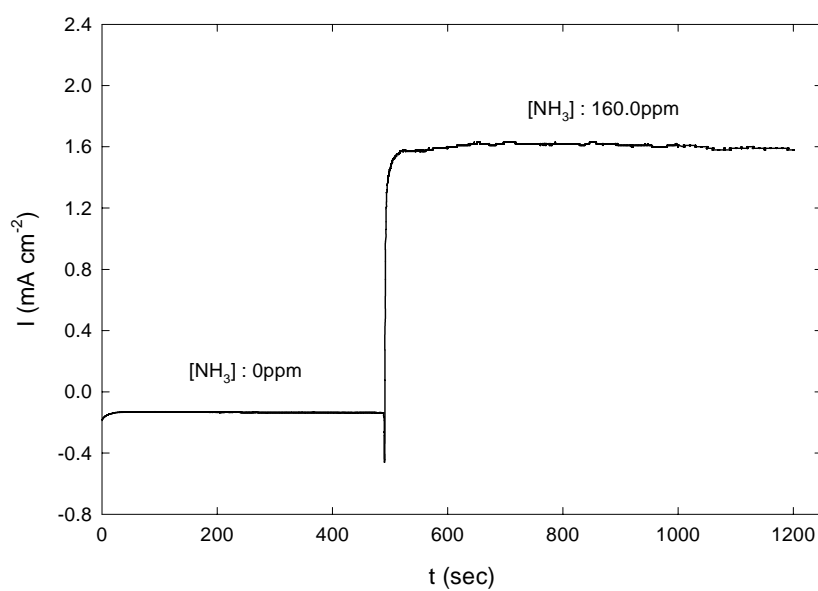
(a)



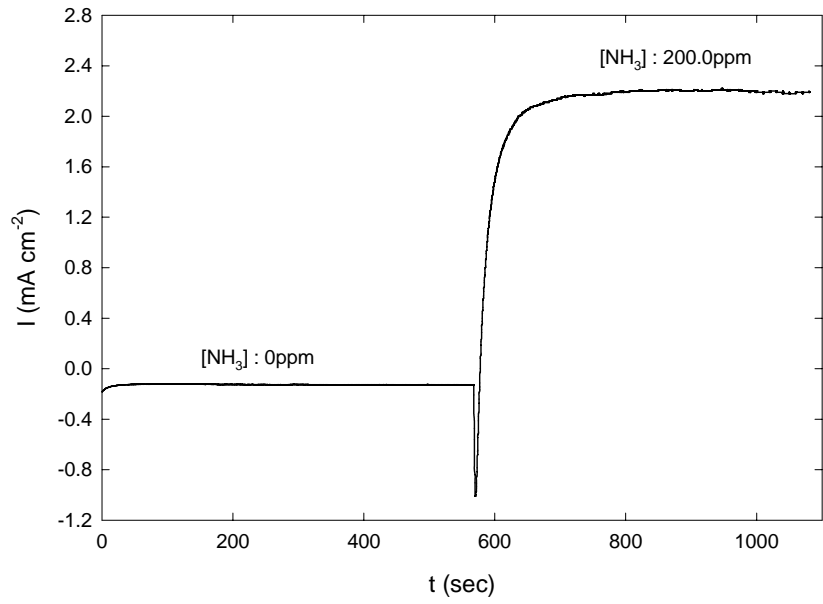
(b)



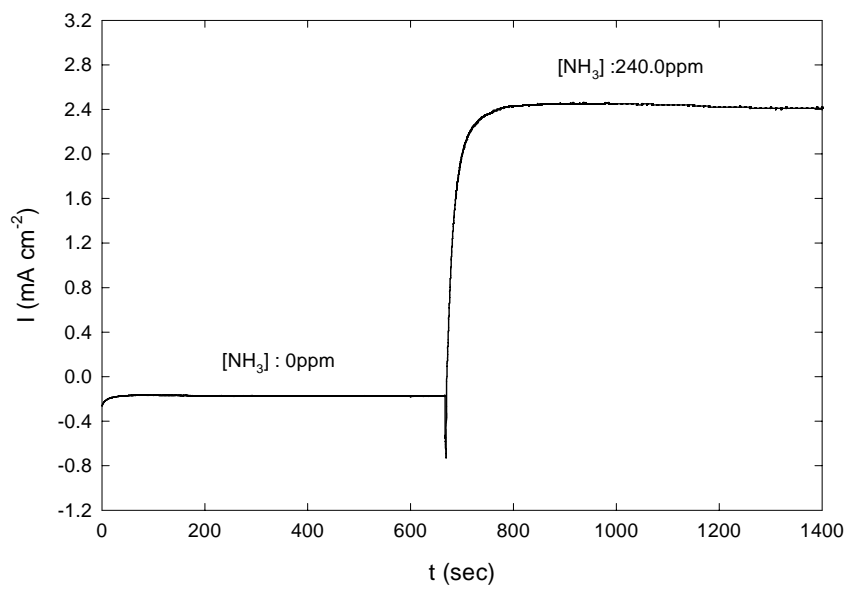
(c)



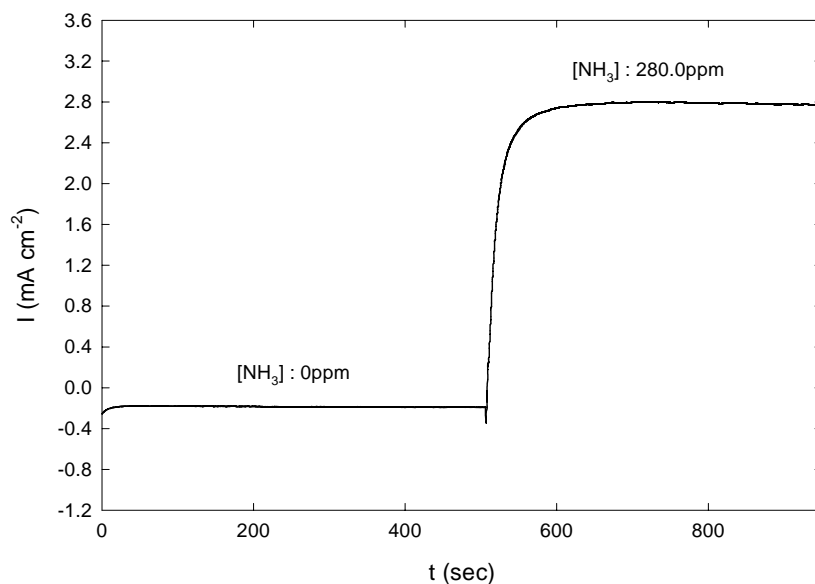
(d)



(e)



(f)



(g)

Fig. 3-3.14 The response curve of the anodic oxidation of NH_3 on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate regeneration electrode for the concentration of NH_3 of (a) 40.0ppm (b) 80.0ppm (c) 120.0ppm (d) 160.0ppm (e) 200.0ppm (f) 240.0ppm (g) 280.0ppm

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature= 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 0.07564\text{M}$

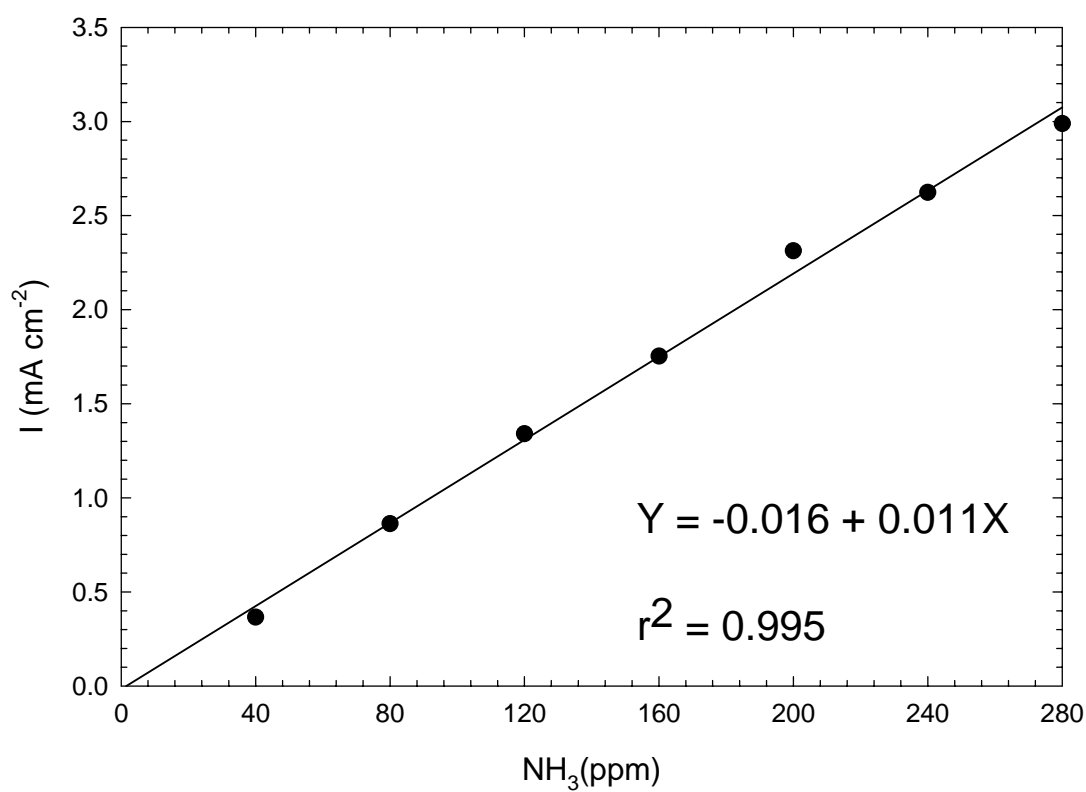


Fig. 3-3.15 The correlation curve between ammonia concentration and response current of Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in liquid phase

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm², CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C, [H₂PtCl₆] = 0.07564M

Table 3-3.2 Effect of regeneration process on the sensitivity of the anodic oxidation of ammonia by different working electrode

Geometric area of WE = 0.64 cm², CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH, room temperature, agitation rate = 300rpm

	Sensitivity (μ A ppm ⁻¹ cm ⁻²)	
	1.20Pt-Ir(electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate	Pt (electroplating) Pt (sputtering) / porous ceramic plate
Without regeneration	7.8	8.3
With regeneration	9.9	11.0

3-4 氣相系統中氨之電化學反應與感測性質

根據前述之討論，吾人發現以電鍍方式將 Pt 與 Pt-Ir 製備於 Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材上之電極，在液相中氧化氨之電化學活性最高，且感測靈敏度最好。因此於本節中將選擇電鍍 Pt-Ir 電極與電鍍 Pt 電極為工作電極，在氣相系統中，利用極化曲線探討其電化學反應特性與極限電流；並據以設定反應電位，改變氣相中氨之濃度，探討此電極之靈敏度，並嘗試增加系統之含水量以改善電極老化之現象。

3-4-1 氨氣在 1.20Pt-Ir(電鍍)/ Pt (濺鍍) /多孔陶瓷基材電極上電化學反應特性

Fig. 3-4.1 為在室溫條件下，在氣相系統中，當氣體流速為 200ml min^{-1} 、氨氣濃度為 400ppm 時之極化曲線圖。其背景電流為通入 99.9% 氮氣所得之電流，當電位介於 $-0.5\text{V} \sim -0.2\text{V}$ (vs. Pt) 之間時，其背景反應電流之變化不大，其值介於 13 與 $23 \mu\text{A cm}^{-2}$ 之間。當氣體改通入 400ppm 氨氣之後，當電位由 -0.50V 增加至 -0.40V 時，其電流值由 $38.1 \mu\text{A cm}^{-2}$ 增加至 $156.6 \mu\text{A cm}^{-2}$ ；但當電位進一步的由 -0.40V 增加至 -0.20V 時，其電流值由 $156.6 \mu\text{A cm}^{-2}$ 減少至 $80.3 \mu\text{A cm}^{-2}$ ；利用在各電位下之氧化氨之電流值與背景電流值，可計算得其在各電位下之淨電流值。

觀察 Fig. 3-4.1，在氣相系統中極化曲線趨勢與在液相系統中之趨勢相同 (Fig. 3-3.5)，當工作之電位為 $-0.5\text{V} \sim -0.4\text{V}$ 時，氧化氨氣之淨電流隨著電位而增加，其原因是在此電位範圍為電化學反應動力控制區，故增加反應電位可加速其反應速率(電流)；當工作電位為 $-0.4\text{V} \sim -0.2\text{V}$ 時，氧化氨氣之淨電流隨著電位之增加而減少，推測其原因與在液相系統中相同，由於施予之工作電位越往正電位移動，氨氣氧化之反應越劇烈，於電極上產生的吸附態氨 (N_{ads}) 增多，由於此吸附為一不可逆之強吸附，故電極毒化之現象較低電位時更明顯，使得氧化氨氣之淨電流下降。於此，為了使 Pt-Ir 電極氧化氨氣之應答電流有較佳值，我們選擇 -0.4V (vs. Pt electrode) 為工作電位，在氣相系統中進行 NH_3 感測性質之探討。

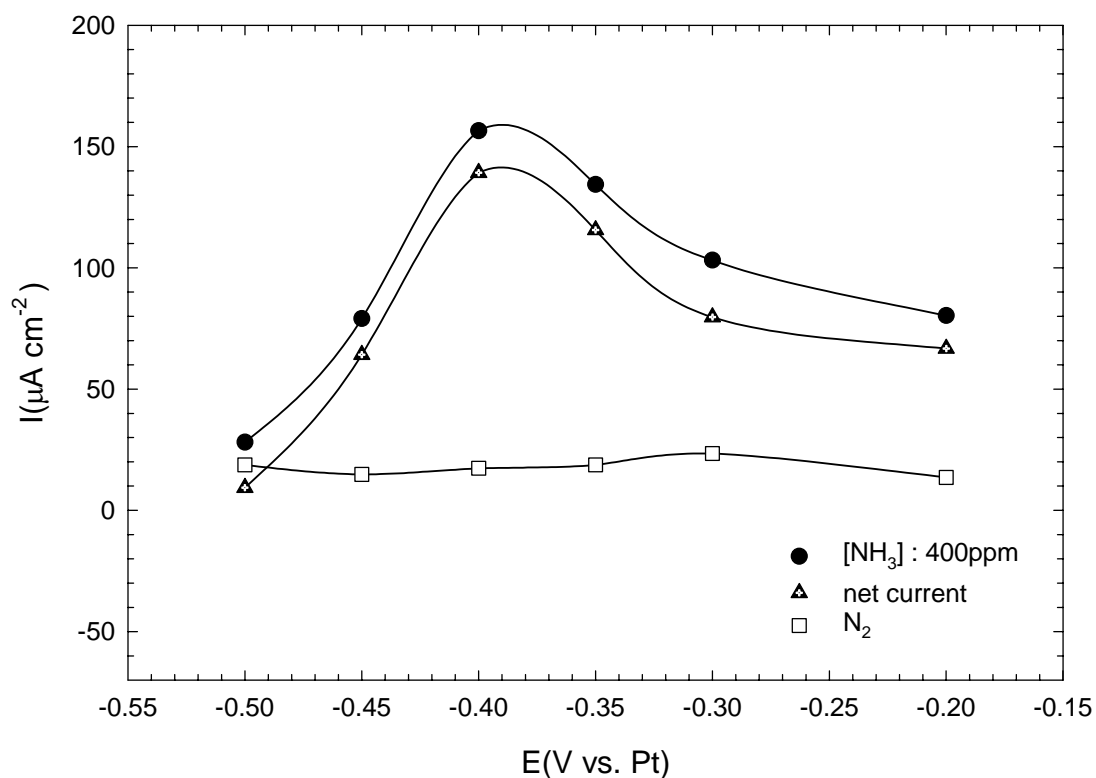


Fig. 3-4.1 The IE curve of the anodic oxidation of NH₃ on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in gas system

WE: 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min⁻¹, relative humidity: 0%, background gas: N₂

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C, [H₂PtCl₆]=0.07564M, [IrCl₃]= 0.06317M

3-4-2 氮氣在 1.20Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極之感測老化現象

Fig. 3-4.2 為在室溫環境下，於-0.4V(vs. Pt) 下，連續感測 80ppm 氮氣之 I-t 圖。首先先通入背景氣體氮氣，待背景電流達穩定後，通入 80ppm 之氮氣，得到一氮氣氧化之感測電流。當氮氣之應答電流達穩定時，切換氣體閥通入 99.9% 氮氣，使電流回到基線(約為 $20 \mu\text{A cm}^{-2}$)。接著再通入 80ppm 氮氣，重複上述步驟，紀錄 80ppm 氮氣氧化反應之淨電流。

觀察 Fig. 3-4.2 我們可發現，第一次通入 80ppm 氮氣所得之感測淨電流為 $119 \mu\text{A cm}^{-2}$ ；當第二次通入 80ppm 氮氣時，其感測淨電流下降為 $72 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，較第一次通入 80ppm 氮氣時減少了 39.5%(如 Table 3-4.1 中所示)；而第三次通入 80ppm 氮氣時所得之感測淨電流為 $45 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，其值更較第一次之感測淨電流值減少了 62.2%。此結果顯示在氣相系統中，當其相對溼度為 0% 時，Pt-Ir 電極老化得非常快速，而在前述 3-3-2 節中發現在液相系統時，同樣的電極其老化現象並不明顯。與在液相系統中感測氮分子相較，氣相系統中之背景電流約為 $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，但在液相系統之背景電流(1.0M KOH)值約為 $-250 \mu\text{A cm}^{-2}$ (還原電流)。因此，吾人推測由於系統中電極上含水量較多，造成在液相系統時於-0.40V 電位下進行了水的電解還原反應，而此電解還原反應使電極上生成氫氣(H_2)與吸附態之氫(H_{ads})，此類吸附物似乎對於電極老化之現象有抑制之效果。

文獻中探討氮氣氧化反應，發現在氧化過程中除了產生氮氣外，期間將產生吸附態之氮(N_{ads})，由於其強吸附作用使電極老化[29]。由上述之液相與氣相系統中，在相同的操作電壓下，其電極之老化具有完全不同的特性。因此推測在-0.40V 時，電極上除了電解氧化氮之反應外，同時亦進行水的還原反應；而電解水反應所產生之吸附態氫(H_{ads})，可能與毒化電極之吸附態氮(N_{ads})結合成氮氫吸附態(NH_{ads} 、 $\text{NH}_{2,\text{ads}}$)；根據文獻指出，吸附態之氮氫為較佳之脫附物，較容易被氧化成氮氣[29]，而不會吸附在電極上成為毒化物質。有關詳細之反應機構吾人將於後述之第五章綜合討論中做較詳盡之探討。

為了改善電極老化之現象，吾人嘗試提高氣相系統中之含水量，即提高進料氣體之相對溼度，期望使電極能夠電解足夠之水而產生氫之吸附物，以改善電極老化之情形。

在氣相系統中，我們將氮氣通入水浴，水浴後之氮氣以溼度計測量其溼度。Fig. 3-4.3 則為在相對溼度 80% 之環境下，連續感測 80ppm 之氮氣所得之 I-t 圖。觀察 Fig. 3-4.3，第一次通入 80ppm 氮氣所得之感測淨電流為 $667 \mu\text{A cm}^{-2}$ ；第二次通入 80ppm 氮氣時，其氧化氮氣之淨電流為 $602 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，較第一次通入氮氣時減少了 10.04%(如 Table 3-4-1 中所示)，而第三次通入 80ppm 氮氣時，其氧化氮氣之淨電流為 $540 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，其值較第一次通入氮氣時減少了 19.04%。比較 Fig. 3-4.2 與 Fig. 3-4.3 之結果，我們可發現淨電流之衰退率有明顯之改善，且在相對溼度為 80% 下之環境感

測，其淨電流與相對溼度為 0%時比較，提升了 460%。於氣相系統中導入水蒸氣，其抑制電極老化現象效果顯著，間接印證上述推論的正確性。而感測電流的顯著改善，亦可能是由於水蒸氣之存在，使得電極上被 N_{ads} 佔據的活性反應面積顯著的減少，因此提升感測電流。

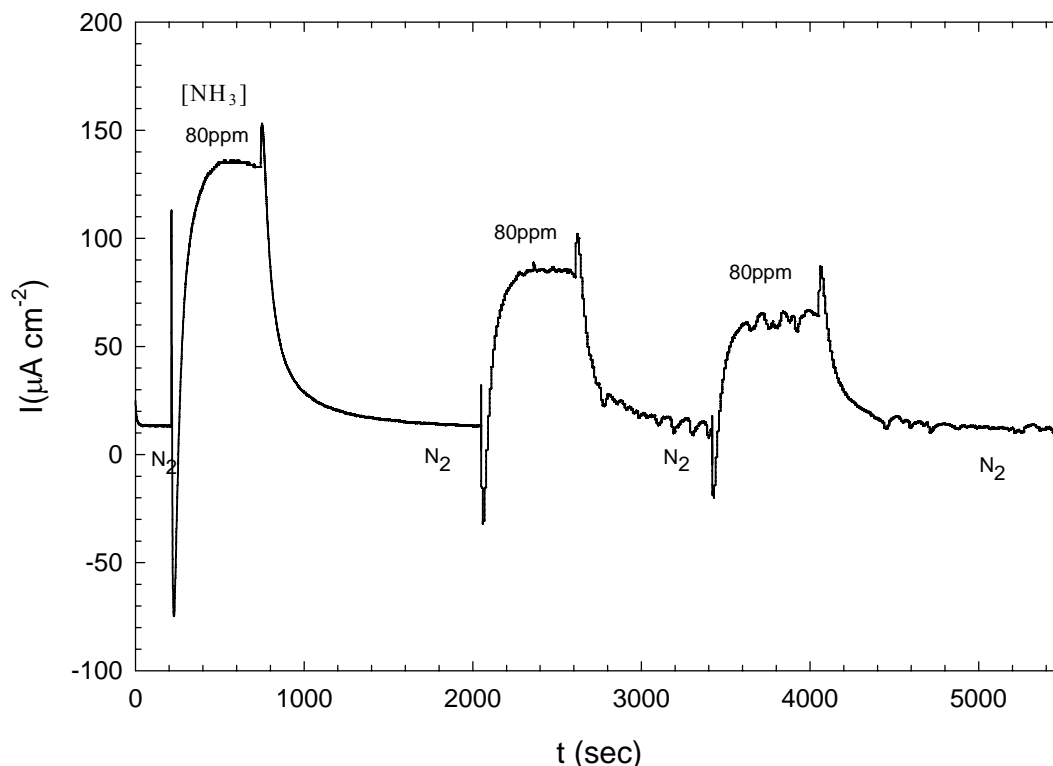


Fig. 3-4.2 The I-t curve for sensing ammonia on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate in 0%R.H. gas phase

WE: 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min^{-1} , relative humidity: 0%, background gas: N_2 , applied potential: -0.40V

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$, $[\text{IrCl}_3]=0.06317\text{M}$

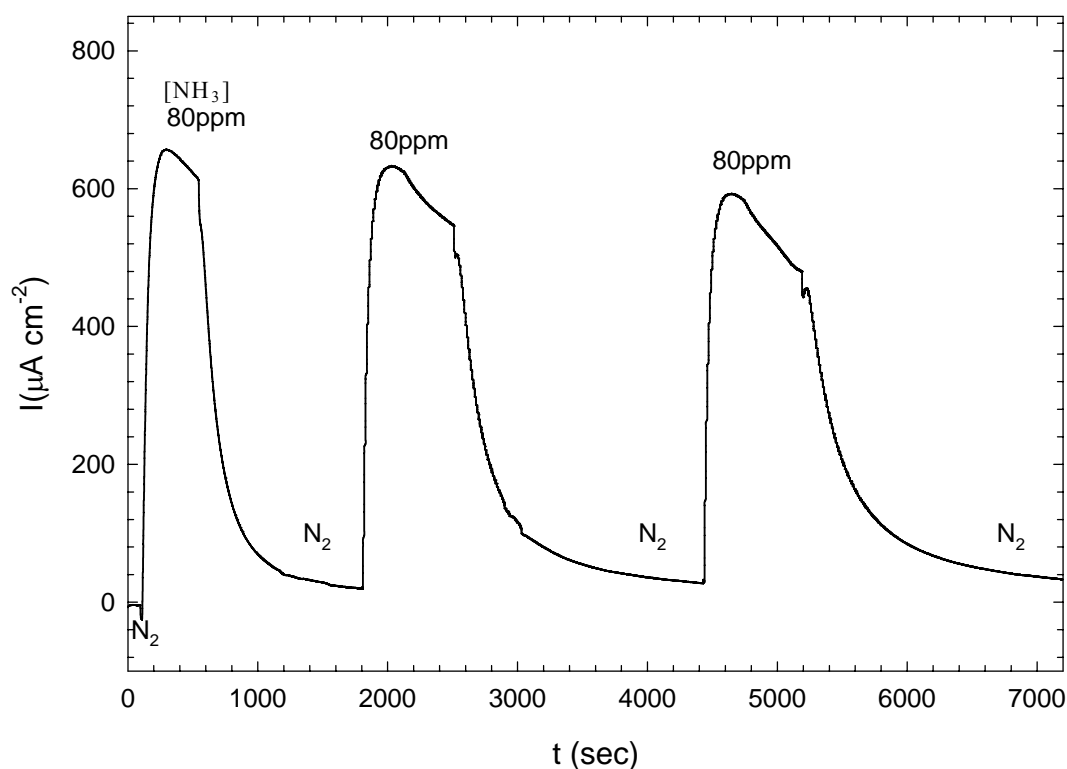


Fig. 3-4. 3 The I-t curve for sensing ammonia on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase

WE: 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min^{-1} , relative humidity: 80%, background gas: N_2 , applied potential: -0.40V

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V , temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$, $[\text{IrCl}_3]=0.06317\text{M}$

Table 3-4.1 The degradation of sensing current on 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrode in the presence and absence of water vapor

WE: 1.20Pt-Ir (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic electrode, CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH, room temperature, gas flow rate: 200ml min⁻¹

Run No.	R.H. (%)	Sensing current (μ A cm ⁻²)	Fading rate (%)
1	0	119	—
	80	667	—
2	0	72	39.50
	80	602	10.04
3	0	45	62.18
	80	540	19.04

3-4-3 氣相系統中NH₃在 1.20Pt-Ir (電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷基材電極上之靈敏度

在室溫且相對溼度為 0%之環境下，連續通入不同濃度之氨氣，測試其應答電流達穩定時之電流與時間之關係曲線，如Fig. 3-4. 4 中所示。當分別通入濃度為 1ppm、2ppm、4ppm、6ppm、8ppm之氨氣其應答電流分別為-1.31、0.0154、2.21、4.63、6.93 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ，若以穩定電流之 90%作為應答時間，則各濃度之應答時間差異不大，均為 5 分鐘。最後轉換氣體閥，通入 99.9%氮氣，使氨氣濃度為 0ppm，背景電流可回到基線約為-2.8 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 。Fig. 3-4.4 顯示，雖然本系統之相對溼度為 0%，但電極在連續操作的過程中，並沒有快速的老化，顯示此電極在感測低濃度之氨氣時，可能由於較少之反應物 (NH₃) 產生較少量之毒化吸附物質N_{ads}，使得電極不容易因大量N_{ads}吸附而急速老化。

將各NH₃濃度下所得之應答電流與濃度作圖，結果顯示具有良好的線性關係，如Fig. 3-4.5 所示。計算圖中回歸直線之斜率可獲得在相對溼度為 0%之環境下，以Pt-Ir為感測電極於 0 ~ 8 ppm NH₃濃度範圍下之靈敏度，其值為 1.14 $\mu\text{A ppm}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 。

Fig. 3-4. 6 則為在室溫下，控制氣相中相對溼度為 98%，連續通入不同濃度之氨氣，其應答電流與時間之關係曲線圖。觀察Fig. 3-4. 6，通入濃度分別為 1ppm、2ppm、4ppm、6ppm與 8ppm之氨氣，其穩定之應答電流值分別為-23.4、-10.9、12.3、37.0 與 60.0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ，而扣除背景電流所得之應答淨電流分別為 13.1、25.6、48.8、73.5 以及 96.5 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ，同樣可得 90%應答電流之回應時間，其值分別為.23、20、25、21 與 28 分鐘；最後轉換氣體閥，使氨氣濃度為 0ppm，並通入氮氣 200ml min⁻¹，回復後之背景電流約為-20 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ，與初始之背景電流（約為-37 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ）相較，電流有減少之現象，電極似乎無法完全回復到初始之狀態。推論其原因，於 98%R.H.系統中之水分增加，增加了電極有效的活性面積，使其感測電流明顯的增加，但也因此產生之不可逆吸附之N_{ads}在反應前後有明顯增多的情況，因此在連續感測之後，電極狀態偏離初始狀態較大，故最後在氨氣環境下之電流值與初始狀態相比較具有較大的偏離值。

如同前述吾人利用感測電流與氣體濃度作圖，與 0%相對溼度之系統結果相同，均可得一回歸直線(Fig 3-4.7)，其斜率即為此電極在 98%R.H.環境下，於 0~8ppm NH₃濃度下之靈敏度，其值為 12.06 $\mu\text{A ppm}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ，約為相對溼度 0%之系統之 10.6 倍。

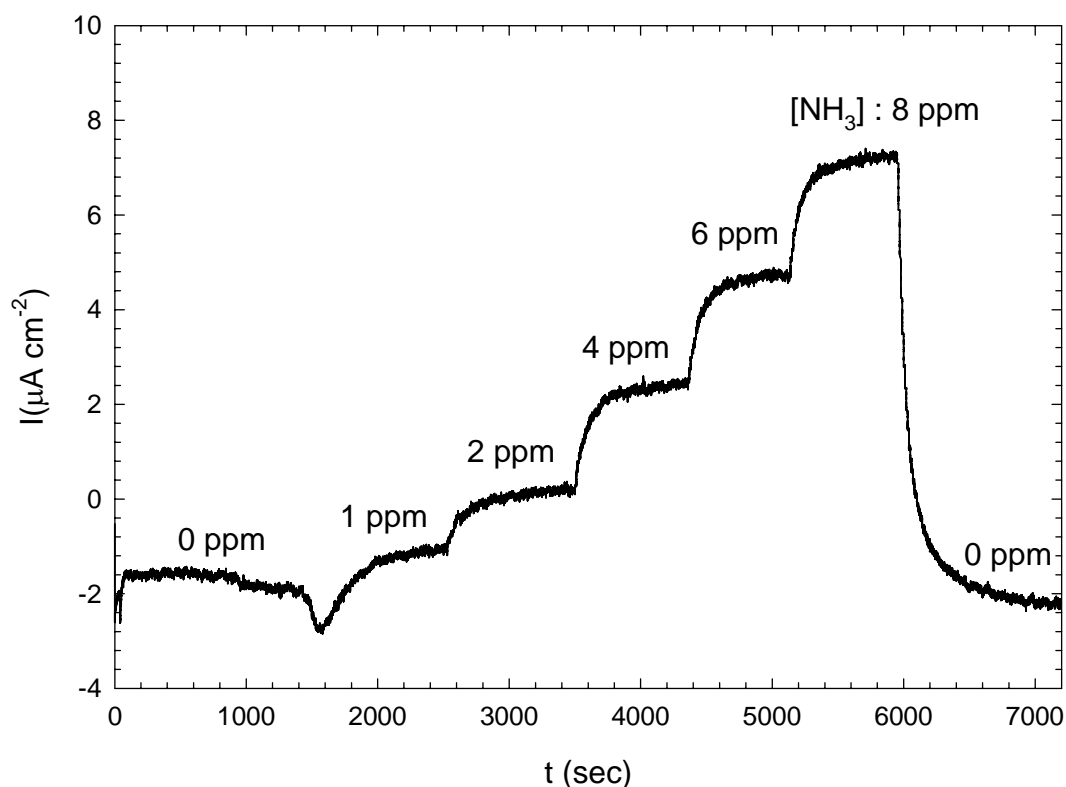


Fig. 3-4.4 The I-t curve for sensing ammonia in 0% RH gas phase by using 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate as sensing electrode

WE: 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min^{-1} , relative humidity: 0%, background gas: N_2 , applied potential: -0.40V

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$, $[\text{IrCl}_3]=0.06317\text{M}$

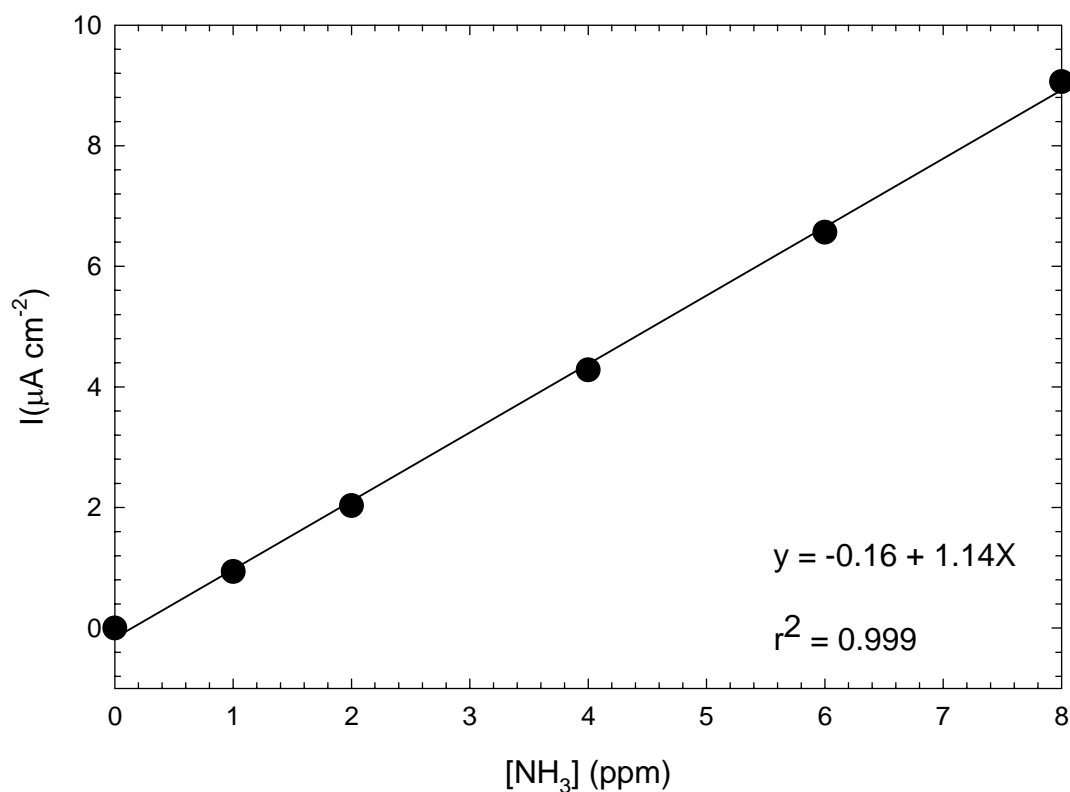


Fig. 3-4.5 Effect of the concentration of NH₃ on sensing current in 0% R.H. gas phase

WE: 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min⁻¹, relative humidity: 0%, background gas: N₂, applied potential: -0.40V

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C, [H₂PtCl₆]=0.07564M, [IrCl₃]= 0.06317M

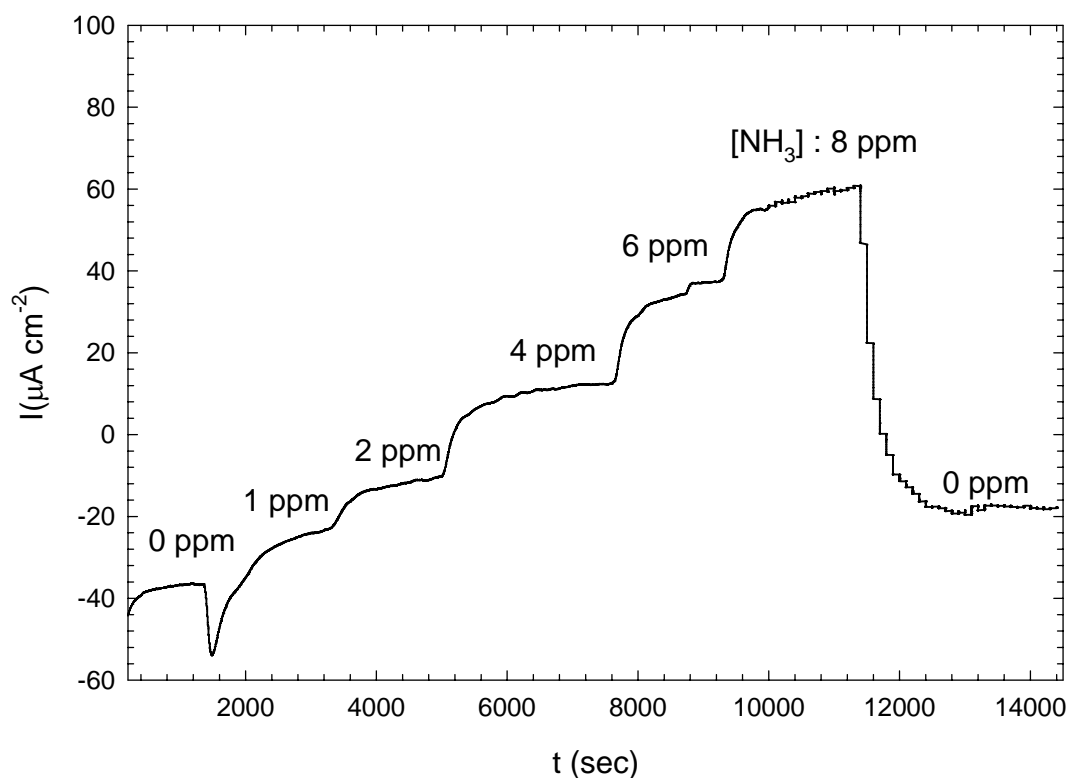


Fig. 3-4. 6 The I-t curve for sensing ammonia in 98% RH gas phase by using 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate as sensing electrode

WE: 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min^{-1} , relative humidity: 98%, background gas: N_2 , applied potential: -0.40V

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$, $[\text{IrCl}_3]= 0.06317\text{M}$

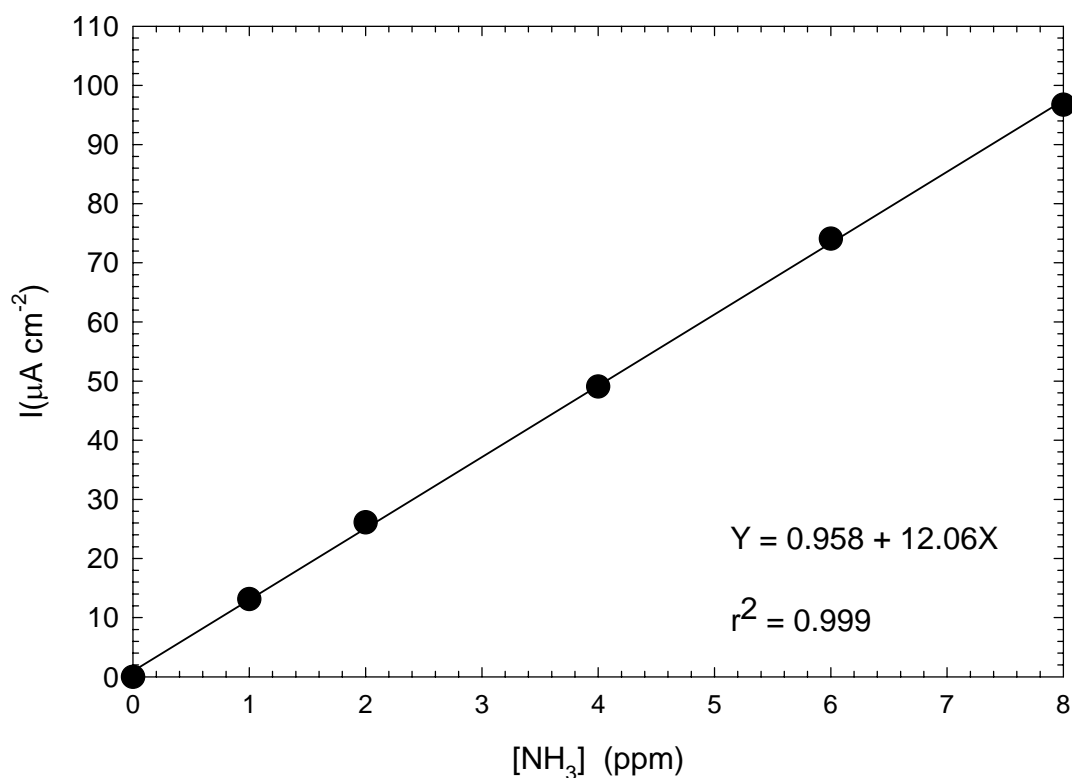


Fig. 3-4.7 Effect of the concentration of NH₃ on sensing current in 98% R.H. gas phase

WE: 1.20Pt-Ir(electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min⁻¹, relative humidity: 98%, background gas: N₂, applied potential: -0.40V

Conditions for preparing 1.20Pt-Ir electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C, [H₂PtCl₆]=0.07564M, [IrCl₃]= 0.06317M

3-4-4 於氣相系統中，氨氣在 Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基材電極上感測之老化現象

根據氨在液相系統中於Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基材電極上陽極氧化所得到的極化曲線圖(Fig 3-3.6)，吾人發現在液相系統中，氧化氨分子之最大電流發生在-0.23V處，因此吾人選擇以-0.23V(vs. Pt)作為在氣相系統下之感測電位，在氣相系統中觀察氨氣於Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基材電極上之感測特性。Fig. 3-4.8 為在 0%相對溼度環境下，設定工作電壓為-0.23V，通以 80ppm氨氣，當電流達穩定後，再通入 99.9%氮氣使電流回到基線；連續 3 次操作下，其應答電流與時間之關係圖。Fig. 3-4.8 之結果顯示，第一次通入 80ppm氨氣所得之應答淨電流為 $223 \mu\text{A cm}^{-2}$ ；第二次通入氨氣所得之淨電流為 $138 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，其值較第一次所得之淨電流減少 38.1% (Table 3-4.2)，而第三次之應答淨電流值與第一次相較更減少了 55.2%。由Fig. 3-4.8 可知，氨在Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基材電極上感測氨氣其老化之情形與氨在Pt-Ir(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基材電極上反應之現象相似；在相對溼度為 0%之環境下，其淨電流衰退十分快速。

因此，吾人提高氣相系統中的含水量，以減緩電極因不可逆吸附之毒化現象而造成氨氣氧化應答淨電流之衰退。在同樣的感測電極及相同操作電壓下，我們提高系統的相對溼度為 80%，Fig. 3-4.9 為其結果。通以 80ppm氨氣，當電流達穩定後，再通入 99.9%氮氣使電流回到基線；連續 3 次操作下，第二、三次通入 80ppm 氨氣所得之應答淨電流分別較第一次通入 80ppm 氨氣所得之應答淨電流減少 14.5%及 25.9% (Table 3-4.2)。與相對溼度為 0%之系統相較，其淨電流衰退率有減緩之趨勢，但仍大於 10%。推測雖然系統中之含水量增加，但由於施予之工作電壓(-0.23V)，與 Pt-Ir 電極比較，較偏正電壓，因此電解還原水之反應太小，造成即使在相對溼度為 80%時，電極老化現象仍然明顯，其電流衰退率仍大於 10%。因此後續，吾人分別選擇電位為-0.30V、-0.32V、-0.35V 與-0.40V，進行相同之實驗，探討不同感測電位對於電極老化現象之影響。

Fig 3-4.10 ~ Fig 3-4.13 分別為以-0.30V、-0.32V、-0.35V與-0.40V為工作電壓，在 80%R.H.之環境下，連續感測 80ppm氨氣所得之應答電流與時間之關係圖。吾人將Fig 3-4.8~ Fig 3-4.13 之結果整理成表，如Table 2 所示，當工作電壓由-0.23V增加至-0.30V時，感測淨電流由 $561 \mu\text{A cm}^{-2}$ 增加至 $740 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。在液相系統中，Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基材電極之最大感測電流發生在電位為-0.23V(vs. Pt)處，而在氣相系統中最大感測電流之電位為-0.30V，往負電位偏移。推測原因為在氣相系統中，即使提高系統之相對溼度至 80%，若電位不夠負使得電解還原水之反應太小，而無法生成足夠之吸附態氫(H_{ads})與吸附態之氮(N_{ads})結合，會導致電極持續毒化而造成感測電流變小。因此往負調整適當之電位可提高感測之電流。但若感測電位過於負，則會使氧化氨之能力下降，降低感測電流，因此當工作電壓由-0.30V增加至-0.40V時，其感測淨電流降低至 $44 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。另外若工作電位較負，電解水產生之吸附態氫 H_{ads} 與可能毒化電極之吸附態氮(N_{ads})所形成之 NH_{ads} 或 $\text{NH}_{2,\text{ads}}$ ，無法氧化成氮氣脫附，因此當電位由-0.30增加至-0.40V時，電流衰退率由 0.13%增加至 26.67%。

由以上之結果與推論可知，在氣相系統中感測氨氣時，為了同時考慮電極感測之能力與抑制老化之條件，必須選擇一適中之感測電壓方能得到最佳之感測性能。

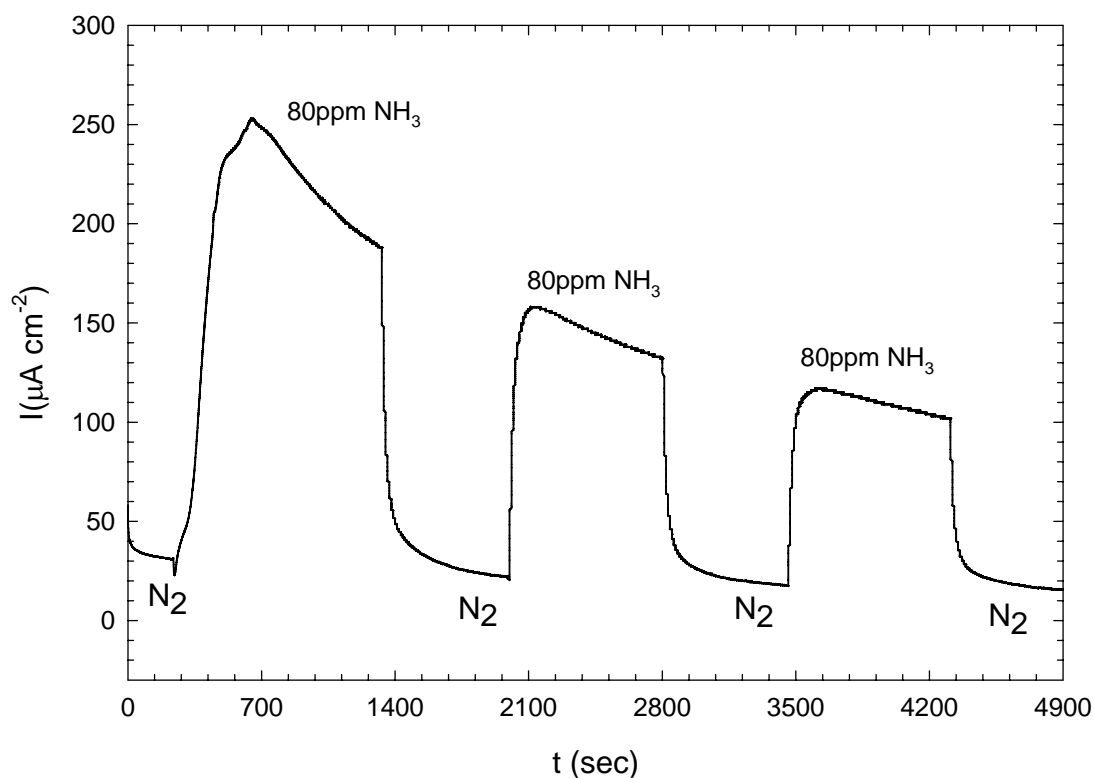


Fig. 3-4. 8 The I-t curve for sensing ammonia on Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 0%R.H. gas phase with -0.23V working potential

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min^{-1} , relative humidity: 0%, background gas: N_2 , applied potential: -0.23V

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V , temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$

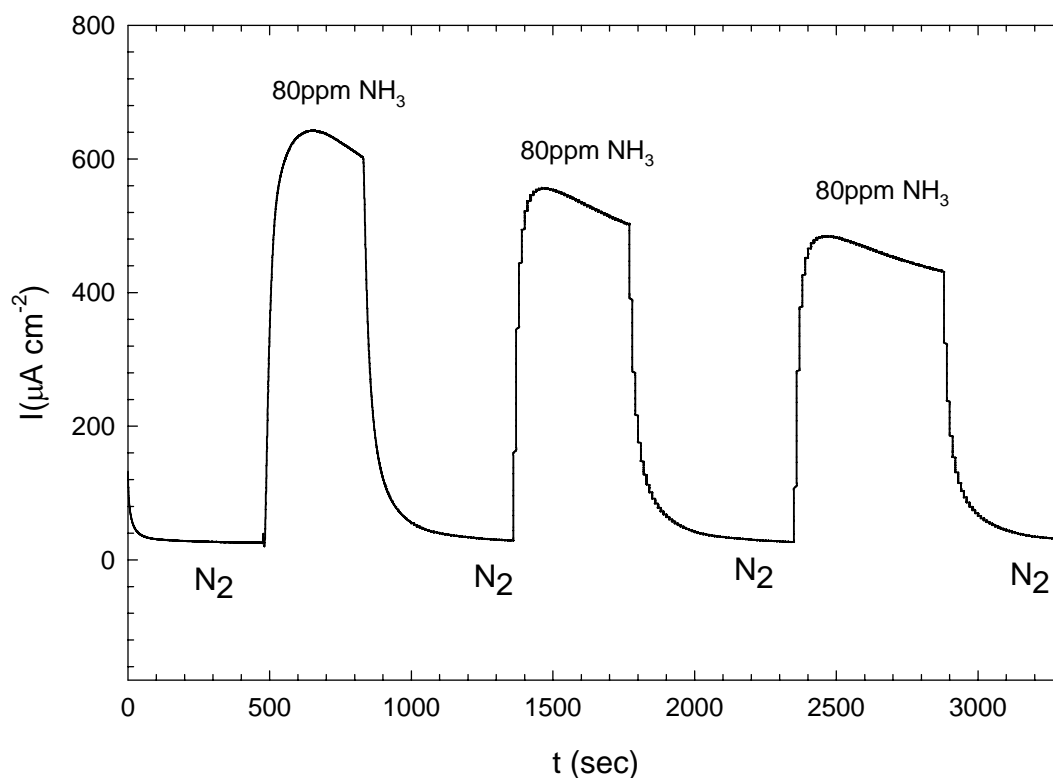


Fig. 3-4.9 The I-t curve for sensing ammonia on Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase with -0.23V working potential

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min^{-1} , relative humidity: 80%, background gas: N_2 , applied potential: -0.23V

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V , temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$

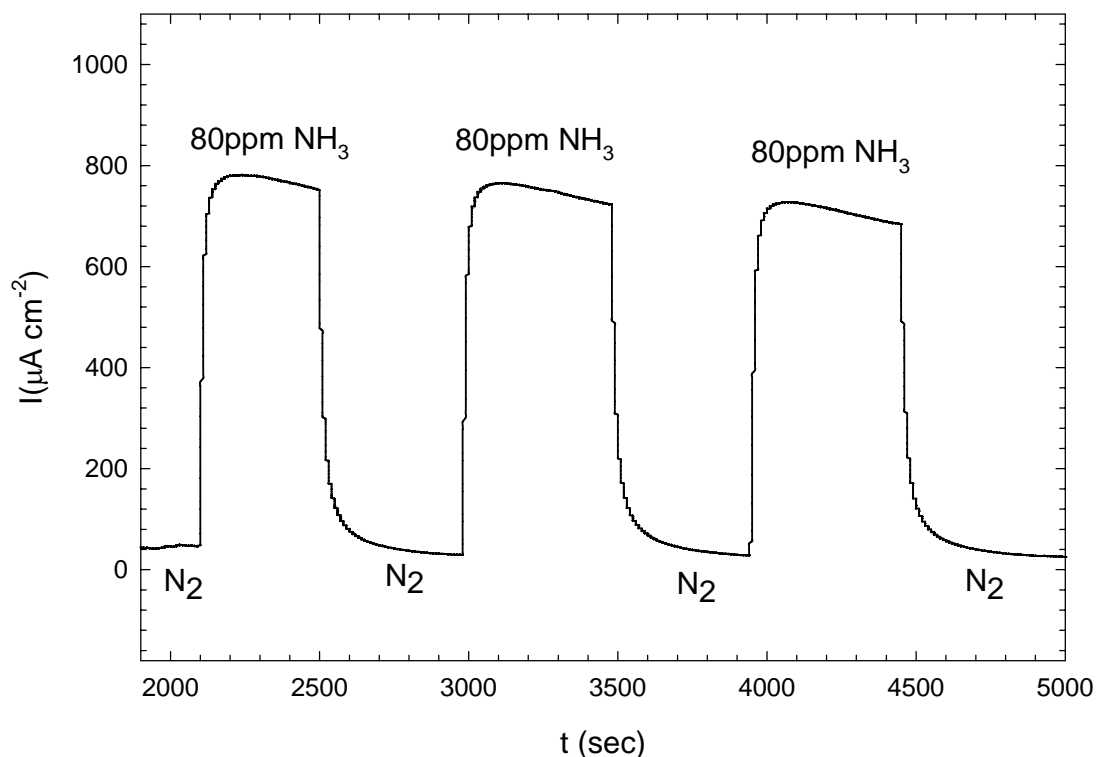


Fig. 3-4.10 The I-t curve for sensing ammonia on Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase with -0.30V working potential

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min^{-1} , relative humidity: 80%, background gas: N_2 , applied potential: -0.30V

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V , temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$

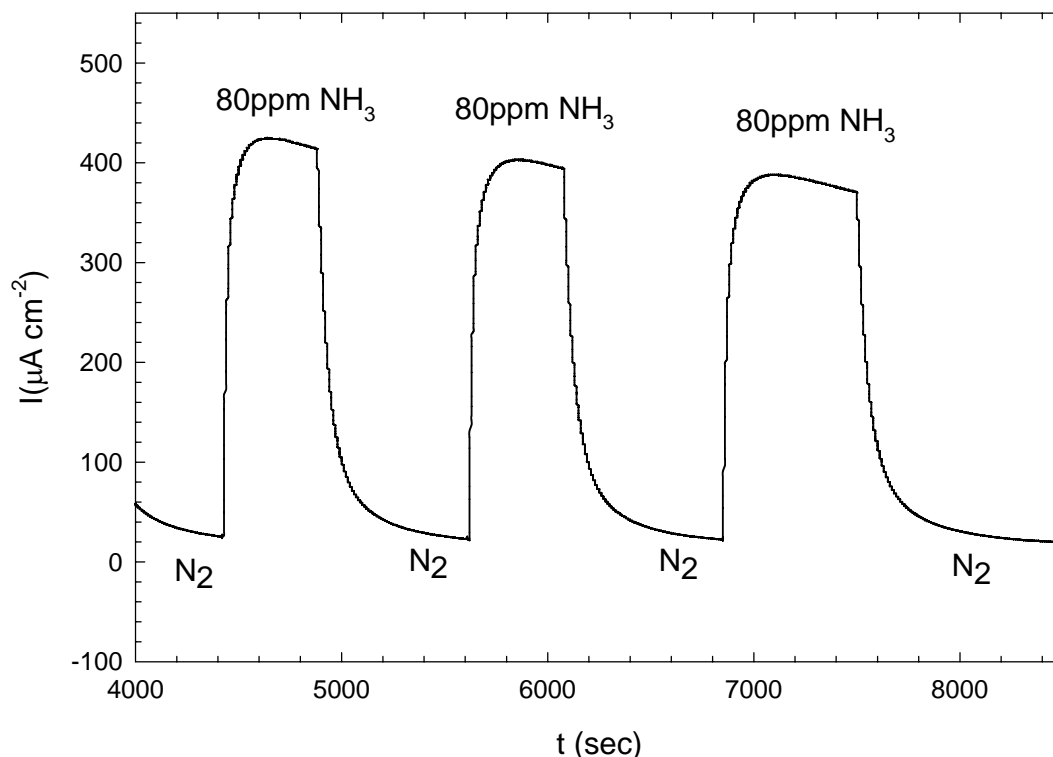


Fig. 3-4.11 The I-t curve for sensing ammonia on Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase with -0.32V working potential

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min^{-1} , relative humidity: 80%, background gas: N_2 , applied potential: -0.32V

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rre (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V , temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$

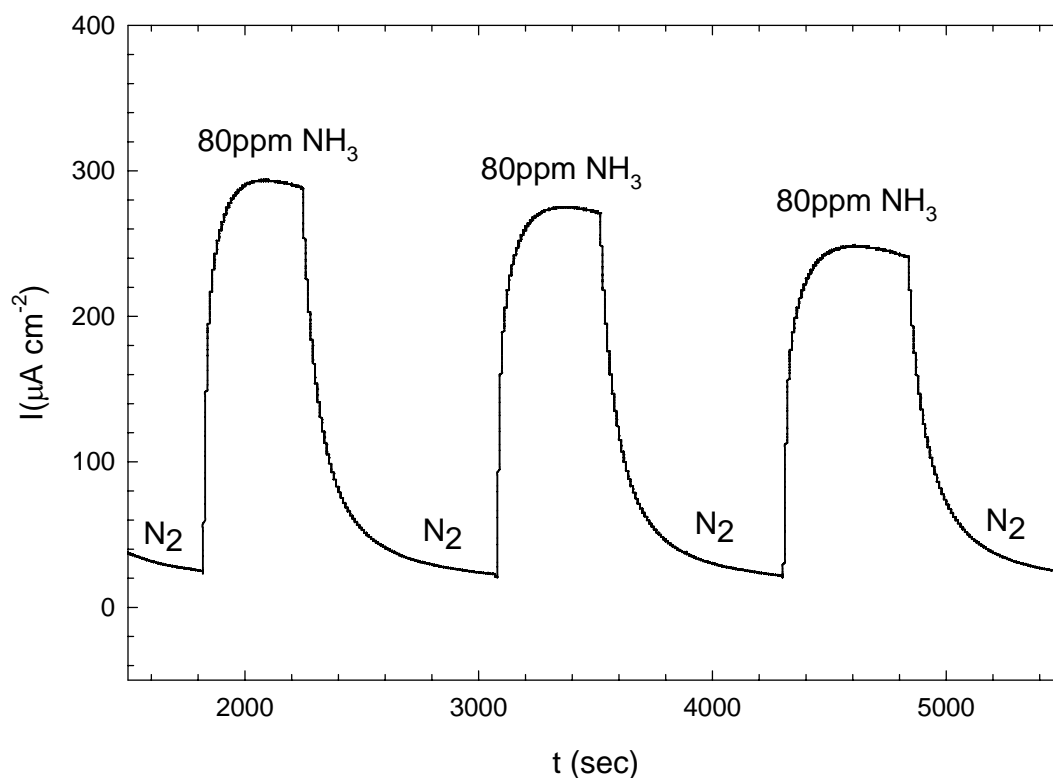


Fig. 3-4.12 The I-t curve for sensing ammonia on Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase with -0.35V working potential

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min^{-1} , relative humidity: 80%, background gas: N_2 , applied potential: -0.35V

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rHe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V , temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$

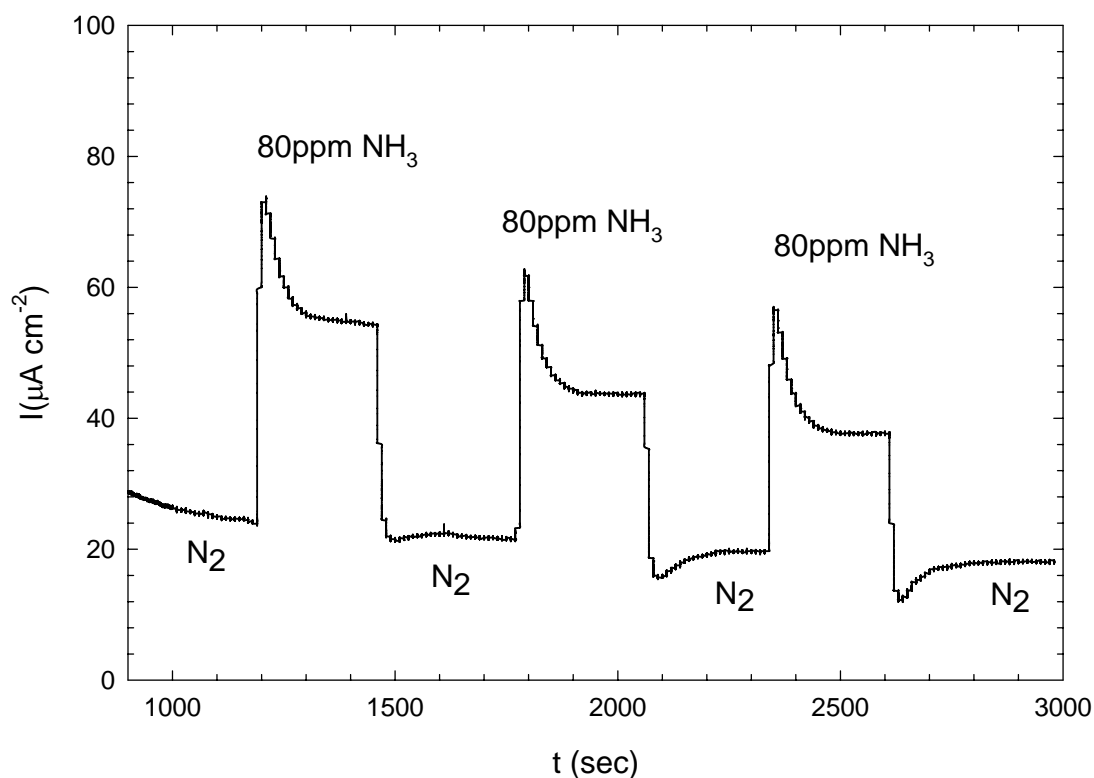


Fig. 3-4.13 The I-t curve for sensing ammonia on Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase with -0.40V working potential

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min^{-1} , relative humidity: 80%, background gas: N_2 , applied potential: -0.40V

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V , temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$

Table 3-4.2 The degradation of sensing current on Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrode in the presence and absence of water vapor

WE: Pt(electroplating)/ Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrode, CE: Pt(sputtering), RE: Pt(sputtering) , electrolyte: 1.0M KOH, room temperature, gas flow rate: 200ml min⁻¹

E (V)	RH (%)	Run No.	Net current (μ A)	Fading percentage (%)
-0.23	0	1	222	—
		2	136	38.74
		3	98	55.86
-0.23	80	1	621	—
		2	532	14.33
		3	461	25.76
-0.3	80	1	741	—
		2	740	0.13
		3	704	4.99
-0.32	80	1	401	—
		2	381	4.99
		3	369	7.98
-0.35	80	1	268	—
		2	254	5.43
		3	229	14.55
-0.4	80	1	30	—
		2	22	26.67
		3	18	40.00

3-4-5 氣相系統中氨氣在 Pt(電鍍) /Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極上之感測靈敏度

根據上節之結果，在氣相系統中我們發現選擇-0.3V 為工作電位，電鍍法所得之 Pt 電極，其可得感測氨氣之最大應答淨電流值，而且在此工作電位下，能有效的抑制電極老化的情形。因此，在本節選定此電位，吾人改變不同進料氨氣之濃度，紀錄其應答電流與時間之關係，其結果如 Fig 3-4.14 所示。觀察 Fig 3-4.14 並與電鍍 Pt-Ir 電極氧化氨氣之結果比較，發現當通入之氨氣濃度為 1ppm 時，我們並無法得到氨氣氧化之淨電流，推測其原因可能是氨在 Pt 電極上之吸附力較弱，因此雖然電鍍 Pt 電極之電化學反應性較電鍍 Pt-Ir 電極好，但電鍍 Pt-Ir 電極擁有較低之偵測下限。

同樣的，吾人定義達到穩定感測電流之 90% 之時間為應答時間，則以 Pt(電鍍) /Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材為工作電極感測氨氣，其應答時間與濃度間之關係如 Table 3-4.3 所示，當濃度由 2ppm 增加至 12ppm 時，其應答時間隨氨氣濃度越高，所需之時間越短。將氨氣濃度由 2ppm 至 12ppm 之應答電流與氨氣濃度由 12ppm 減少至 2ppm 之應答電流分別與氨氣濃度作圖，其結果如 Fig 3-4.14 所示，濃度遞增之靈敏度為 $9.02 \mu A \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ；而氨氣濃度遞減所得之應答電流為 $8.9 \mu A \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ，兩者差異不大。其中濃度遞減所得之靈敏度較小且回覆時間較長，可能是因為電極表面強吸附之 N_{ads} 所造成的，雖然影響程度不大，但仍可見其影響。

為了了解進料氣體流速對感測靈敏度之影響，吾人在相同反應條件下，改變進料氨氣之氣體流量為 150 ml min^{-1} 與 250 ml min^{-1} ，其結果如 Fig 3-4.16 及 Fig 3-4.17 所示，分別將各進料氣體流量下所得之氨氣同度與應答電流作圖為 Fig 3-4.18。Fig 3-4.18 之結果顯示，當氣體流量分別為 150 ml min^{-1} 、 200 ml min^{-1} 、 250 ml min^{-1} 時，氨氣感測器之靈敏度分別為 4.94、8.93 與 $5.31 \mu A \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ，其中氣體流量為 200 ml min^{-1} ，系統擁有最佳之感測應答電流。推測其原因若氣體流量太小，在電極表面所形成之氣體擴散膜過厚，導致擴散阻力增加，而使應答電極靈敏度減少。若氣體流量增加，雖然可以減少氣體擴散膜之厚度，降低質傳阻力，但電極片背後之 1.0MKOH 水溶液擴散至電極側之水分雖不至因為氣體流量之增加而減少，但因在較高的氣體流量下，將使擴散至電極側之水分蒸發速率增加，故使電極表面之水分含量減少，由前述之討論，吾人得知電極表面之含水量對感測器之靈敏度影響甚鉅，水分含量越少則電極表面之感測靈敏度下降。

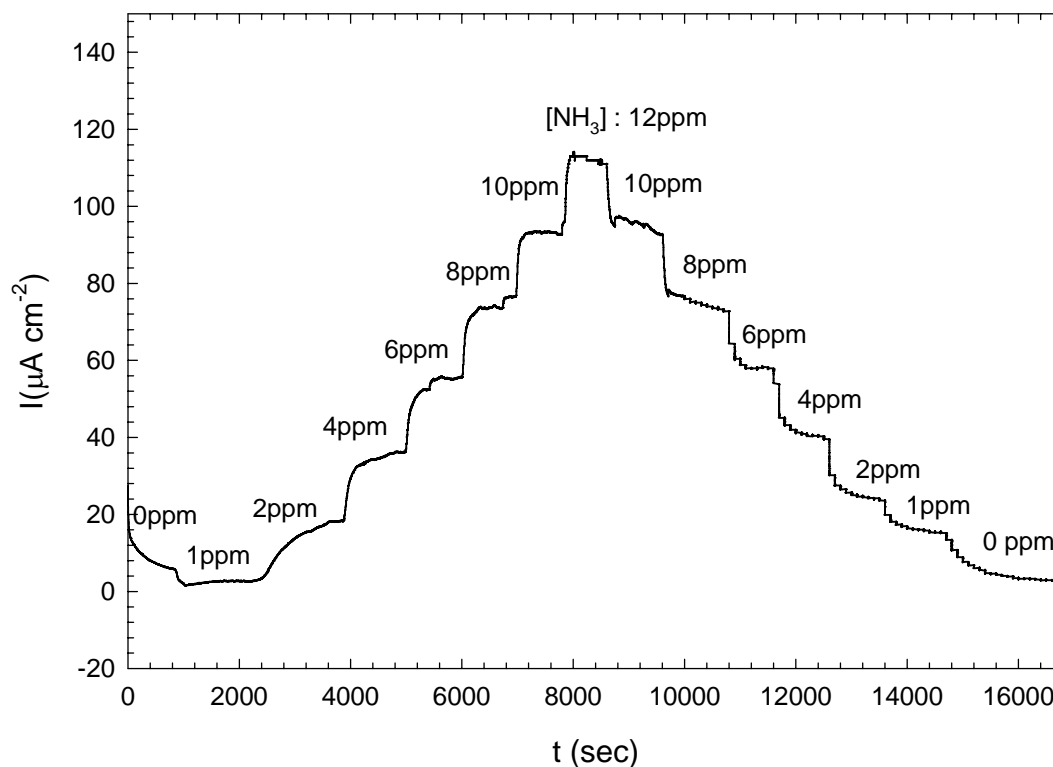


Fig. 3-4.14 The response curve of different NH₃ concentration and response current on Pt(electroplating) /Pt(sputtering) /porous ceramic plate electrode of 97% RH

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min⁻¹, relative humidity: 97%, background gas: N₂, applied potential: -0.30V

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C, [H₂PtCl₆]=0.07564M

Table 3-4.3 The response and recover time for sensing NH₃ on Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrode

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, room temperature, gas flow rate: 200ml min⁻¹, relative humidity: 97%, background gas: N₂, applied potential: -0.30V

NH ₃ (ppm)	Net current* (μ A cm ⁻²)	t ₉₀ * (Min.)	Net current@ (μ A cm ⁻²)	t@ (Min.)
0	0.00	—	0.00	25.8
2	13.05	18.0	20.44	17.4
4	31.02	8.7	37.01	12.6
6	50.05	7.0	54.62	11.2
8	68.38	4.4	69.05	18.9
10	88.46	5.9	89.50	14.6
12	107.49	1.6	109.24	—

* : Response time (90% the steady state current)

@ : Recover time (the time to steady current)

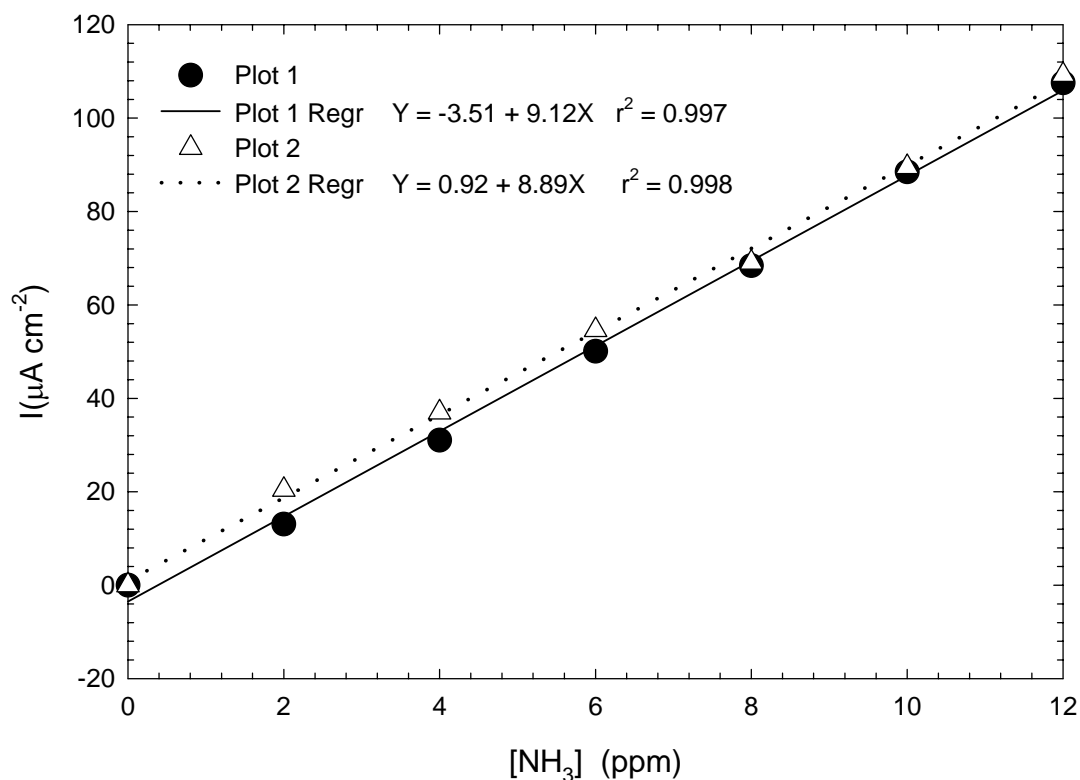


Fig. 3-4.15 Effect of the concentration of NH₃ on sensing current in 80% R.H. gas phase on Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min⁻¹, relative humidity: 80%, background gas: N₂, applied potential: -0.30V

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C, [H₂PtCl₆]=0.07564M

- : increasing the concentration of NH₃ from 2ppm to 12ppm
- △ : decreasing the concentration of NH₃ from 12ppm to 2ppm

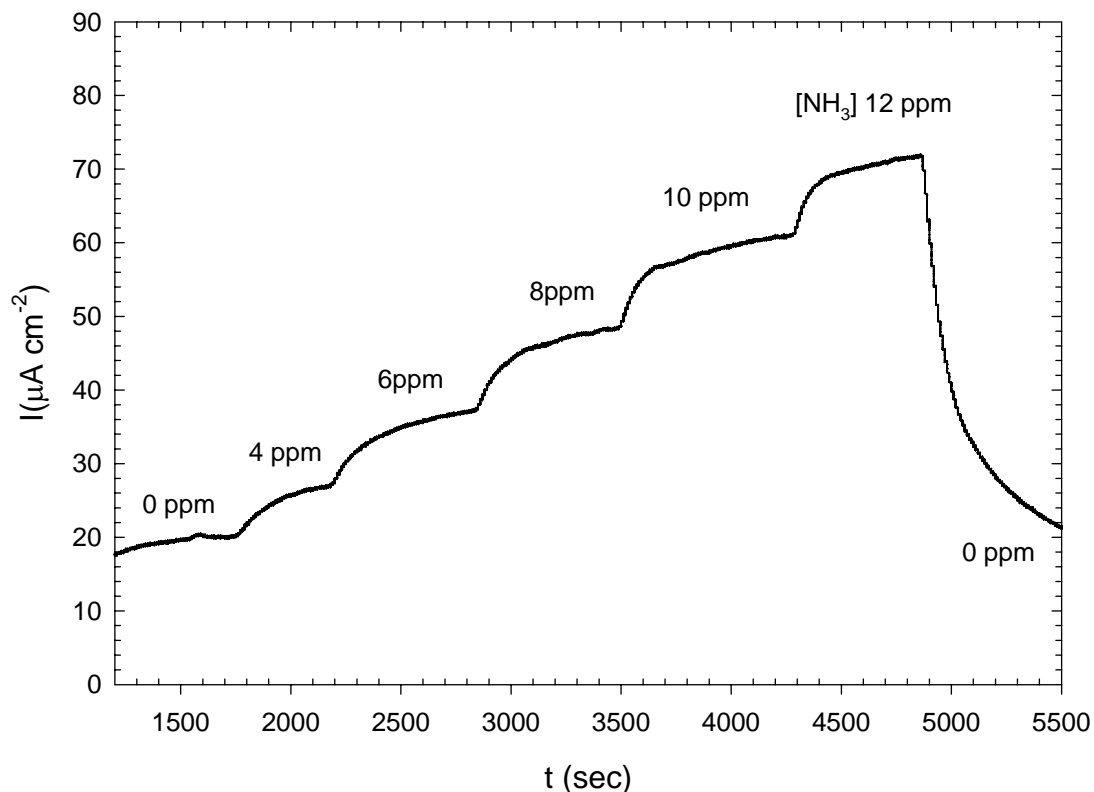


Fig. 3-4.16 The response curve of different NH_3 concentration and response current on Pt (electroplating) /Pt (sputtering) /porous ceramic plate electrode of 80% RH

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 150ml min^{-1} , relative humidity: 80%, background gas: N_2 , applied potential: -0.30V

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V , temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$

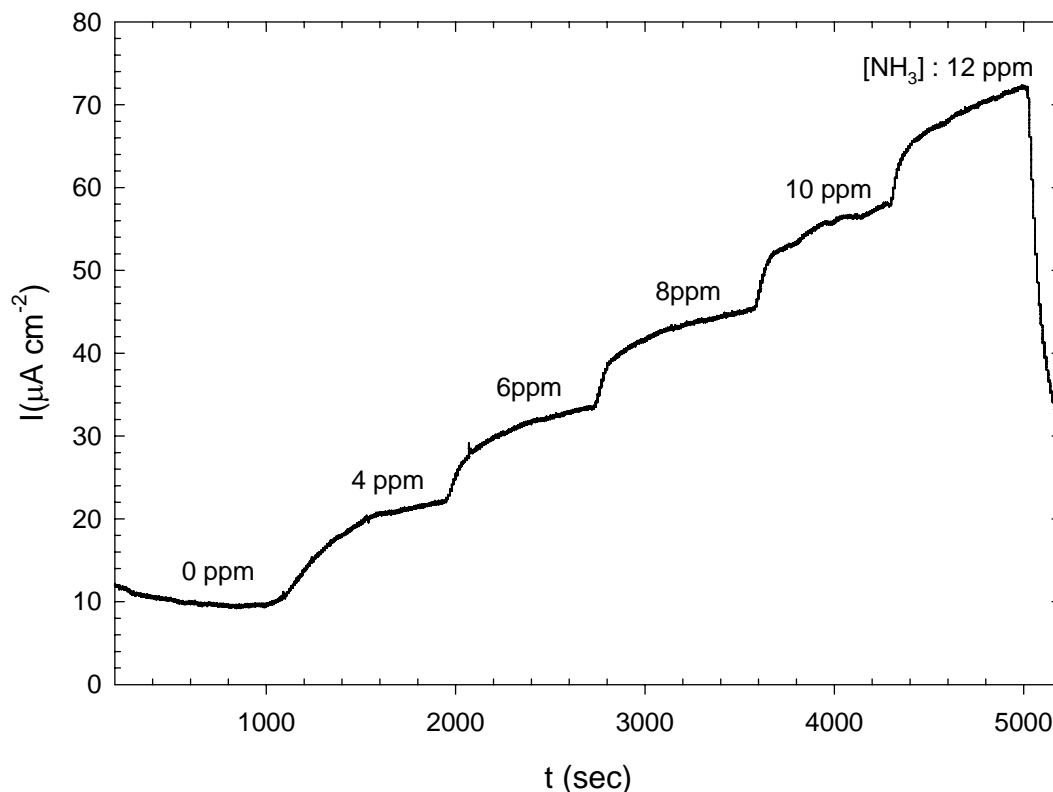


Fig. 3-4.17 The response curve of different NH_3 concentration and response current on Pt(electroplating) /Pt(sputtering) /porous ceramic plate electrode of 80% RH

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 250ml min^{-1} , relative humidity: 80%, background gas: N_2 , applied potential: -0.30V

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rHe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$

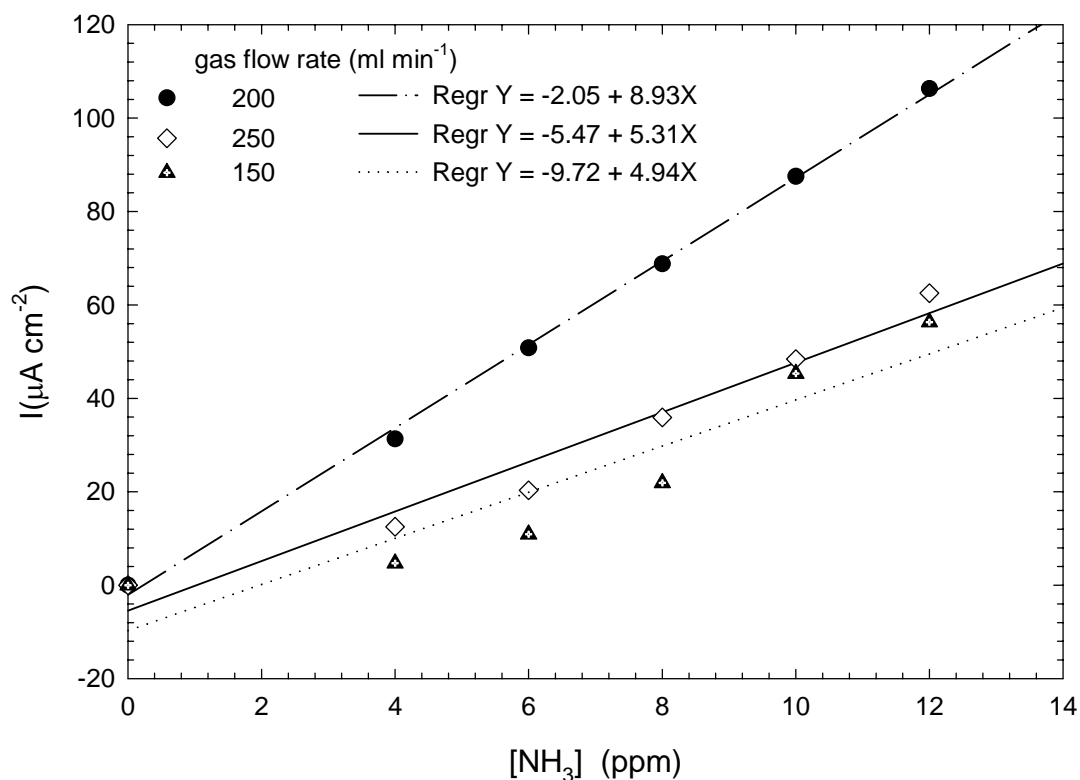


Fig. 3-4.18 Effect of the gas flow rate on the response current on Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate electrode for various gas flow rate

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, relative humidity: 80%, background gas: N₂, applied potential: -0.30V

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.135M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature = 60°C, $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0.07564\text{M}$

第四章 綜合討論

4-1 電極性質對感測特性之影響

於本實驗中，我們使用不同組成之電極材料感測氨分子，不論是在液相系統或是氣相系統中，不同之電極材料皆顯現出不同的感測特性。以下我們將不同電極材料對於感測靈敏度、應答時間及其抑制老化之結果作綜合性之討論。

4-1-1 不同電極組成對於感測靈敏度及應答時間之影響

吾人將在液相系統與在氣相系統中，不同電極組成在各種反應條件下所得之感測靈敏度與應答時間之結果整理成 Table 4-1.1。表中所謂再活化之程序是指當電極感測某一濃度之氨後，吾人將電極置於 1.0M KOH 溶液中，以白金絲為相對電極極參考電極，通以 -0.8V 之電位，待其電流達穩定後，即達成電極之再活化。我們可發現在液相系統中，不論是否經由再活化的程序，Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板電極之靈敏度均較 1.20Pt-Ir(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板電極佳；而未經再活化與經由再活化程序比較，電鍍所得 Pt 與電鍍所得 1.20Pt-Ir 電極，其靈敏度分別提高了 32.5% 與 26.9%。然而在氣相感測系統中，1.20Pt-Ir(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板電極反而擁有較佳之感測靈敏度，在 97~98% 相對溼度環境下，1.20Pt-Ir 電極其靈敏度較電鍍 Pt 電極高了約 33.7%。

在液相系統中，觀察 Fig 3-3.5，1.20Pt-Ir(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板電極，在不含有反應物氨之環境下，電極電位為 -0.6V~-0.3V 之間，其電解水之電流約為 -210~-310 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ；而由 Fig 3-3.6 可知，電極電位為 -0.5V~-0.2V 之間時，Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板電極電解水之電流約為 -140~-190 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ，電鍍 Pt-Ir 電極在液相中電解水的電流大於電鍍 Pt 電極所得，其原因可能有二：第一可能是電鍍 Pt-Ir 電極之活性面積大於電鍍 Pt 電極；另一方面可能是電鍍 Pt-Ir 之電極活性在電解還原水分子上大於電鍍 Pt 電極。根據前述 Table 3-2-1 中比較其 CV 所得 q^* 值，吾人發現電鍍 Pt 電極之 q^* 值大於電鍍 Pt-Ir 電極之 q^* 值，可知電鍍 Pt 電極之電化學活性面積較大；然而電鍍 Pt-Ir 電極卻擁有較大之還原電流，因此吾人推論電鍍 Pt-Ir 電極活性在電解還原水分子上大於電鍍 Pt 電極。在液相中，雖然 Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板電極電解水生成 H_{ads} 或 H_2 之電流略少，但由於在液相系統中，水分子含量充足，故其電解水生成吸附態氫 (H_{ads}) 仍足夠以抑制電極老化。再者電鍍 Pt 電極之電化學活性面積較大 (Table 3-2-1)，因此以 Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板電極在液相中感測氨分子之靈敏度仍高於 1.20Pt-Ir(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板電極。

Table 4-1.1 Effect of working electrode on the sensing properties of NH₃ sensor

Working electrode	Liquid phase				Gas phase			
	Sensitivity(μ A ppm ⁻¹ cm ⁻²)		Response time (min)		Sensitivity (μ A ppm ⁻¹ cm ⁻²)		Response time (min)	
	Without*	With*	Without	With	R.H. = 97~98%		R.H. = 97~98%	
	regeneration	regeneration	regeneration	regeneration	R.H. = 0%	R.H. = 0%	R.H. = 0%	R.H. = 0%
1.20Pt-Ir(electroplating) [#]	7.8	9.9	1.9	2.2	1.1	12.1	5.0	24.0
Pt (electroplating) [#]	8.3	11.0	0.9	1.4	—	9.0	—	7.6

* Regeneration condition: E = -0.8V(vs. Pt wire), electrolyte: 1.0M KOH

All of the working electrode are prepared on the Pt (sputtering)/ porous ceramic plate

在氣相系統中，由於系統中之水含量較少，電極是否能電解足夠水，產生吸附態氫(H_{ads})，用於抑制電極老化，將成為決定步驟，因此成為影響氣相中感測之決定因素。觀察Fig3-4.6及Fig3-4.14，當以1.20Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷板為工作電極，於氣相系統，當氨氣濃度為0ppm時，此時所得之背景電流為電極電解水分子所得之反應電流，於圖中可發現其電流為 $-36 \mu A cm^{-2}$ 。但另一方面以Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷板為感測電極所得之值為 $5 \mu A cm^{-2}$ ；此結果顯示1.20Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷板感測電極在氣相系統中，可提供較多之吸附態氫(H_{ads})，用以抑制電極之老化。因此，在氣相系統中，1.20Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷板電極反而擁有較佳之感測靈敏度。

Table 4-1.1 中，發現以1.20Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷板為感測電極時，當氣相中相對溼度為0%時，其感測靈敏度為 $1.14 \mu A ppm^{-1} cm^{-2}$ ；但當系統相對溼度為97~98%時，其感測靈敏度為 $12.06 \mu A ppm^{-1} cm^{-2}$ ，此值為0%R.H.系統之10.6倍，如同上述討論其主要影響因素為感測電極上是否能生成吸附態氫(H_{ads})，以抑制電極之老化而提升感測靈敏度。

就回應時間而言，吾人發現液相系統之應答較快速。一般而言，物質在氣相系統中之擴散速率應大於在液相系統中之擴散速率，故其應答時間應較短，但本實驗之結果剛好相反。吾人推測在氣相中之主要反應應發生在氣-液-固三相共存區。在氣相反應系統中，此區域主要存在於電極靠近基材之部分，因在此部份可得到背面液相電解質補充液態水，如同Fig 4-1.1所示，氣相系統中反應物由主體相(bulk phase)至此三相區，必須擴散經過氣相中之氣體擴散層(Fig 4-1.1之L1)與多孔電極層(Fig 4-1.1之L2)，而其多孔電極在孔隙極小的形況下，氫分子在其中的擴散係數往往會比較小，因此其擴散阻力大於在液相系統中，故其回應時間較液相系統中長。

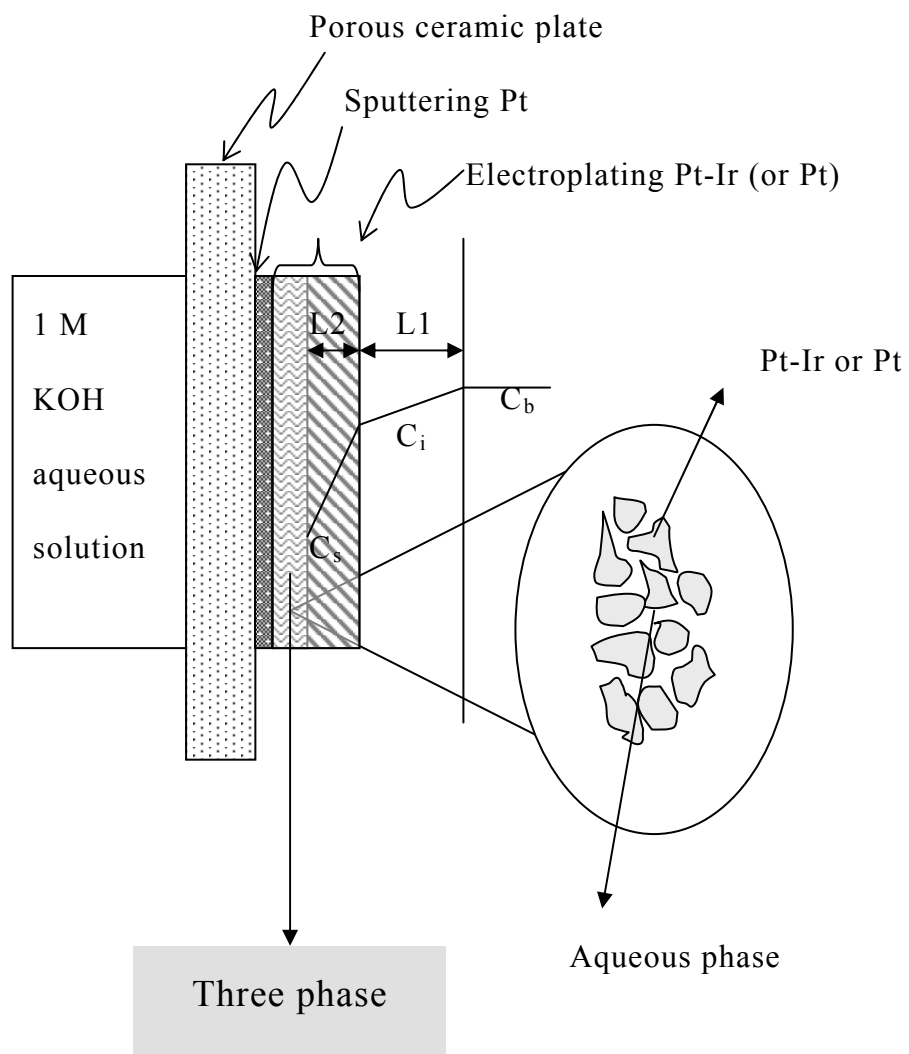


Fig 4-1.1 The scheme of sensing electrode in the gas phase system

4-1-2 電極製備方式對感測特性之影響

本研究前述中，吾人使用定電位電鍍的方式製備電極於Pt(濺鍍)/多孔陶瓷板上，用以感測氨分子。於3-3-2-2節之結果顯示，氨分子於Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷板電極上有不錯的感測電流，文獻亦提出以白金電極感測NH₃有不錯之效果[27]，因此本節中，吾人將嘗試直接以Pt(濺鍍)/多孔陶瓷板電極感測氨分子，並將以不同製備方法(濺鍍及電鍍)所得之白金電極感測氨分子之結果相比較。

首先以Pt(濺鍍)/多孔陶瓷板為工作電極，白金絲為相對電極，設定反應電位為-0.23V(vs. Pt wire)，固定攪拌速率為300rpm，於1.0M KOH電解液中進行感測，當背景電流達穩定後，加入NH₃，觀察其應答電流，其結果如Fig. 4-1.2所示，當時間為600s時，吾人於反應槽中加入NH₃，使溶液中氨濃度為80ppm，測定其應答電流，發現直至1300s時，仍無回應電流。接著吾人再以Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷板為工作電極，在同樣的反應條件下，測試其對NH₃之感測電流，其結果如Fig. 4-1.3所示，當時間為700s時，吾人將NH₃加入反應槽，使其濃度為80ppm後，可迅速得一應答電流，其應答電流值為 $365 \mu\text{A ppm}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 。

從上述之比較，吾人發現濺鍍所得之Pt電極其感測活性極小，而電鍍白金卻顯現出相當好之感測靈敏度，其原因主要是濺鍍所得之白金電化學活性面積為 4.24cm^2 (幾何面積為 0.64cm^2)，其遠小於電鍍所得之Pt電極之電化學活性面積(其值為 2418cm^2 ，幾何面積為 0.64cm^2)，電鍍白金之電化學活性面積為濺鍍白金電極電化學活性面積之570倍，故電鍍所得之Pt活性遠大於濺鍍Pt電極；除此之外，不同晶型之Pt具有不同之電化學活性[25]，除了上述電化學活性面積之差異外，亦可能因為電鍍所得之Pt晶型較濺鍍Pt具更高之感測NH₃電化學活性。

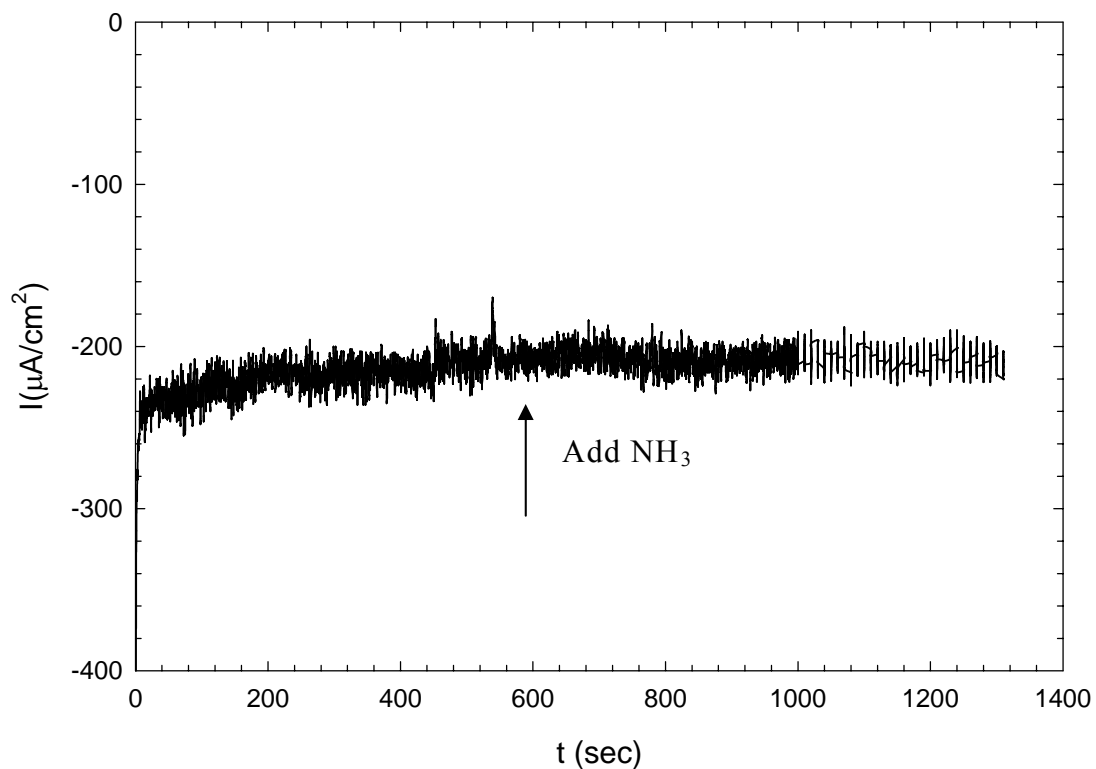


Fig. 4-1.2 The response currents on Pt (sputtering) / porous ceramic plate for 80ppm NH_3

WE: Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing Pt (sputtering) electrode:

Substrate: porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , sputtering time = 20min

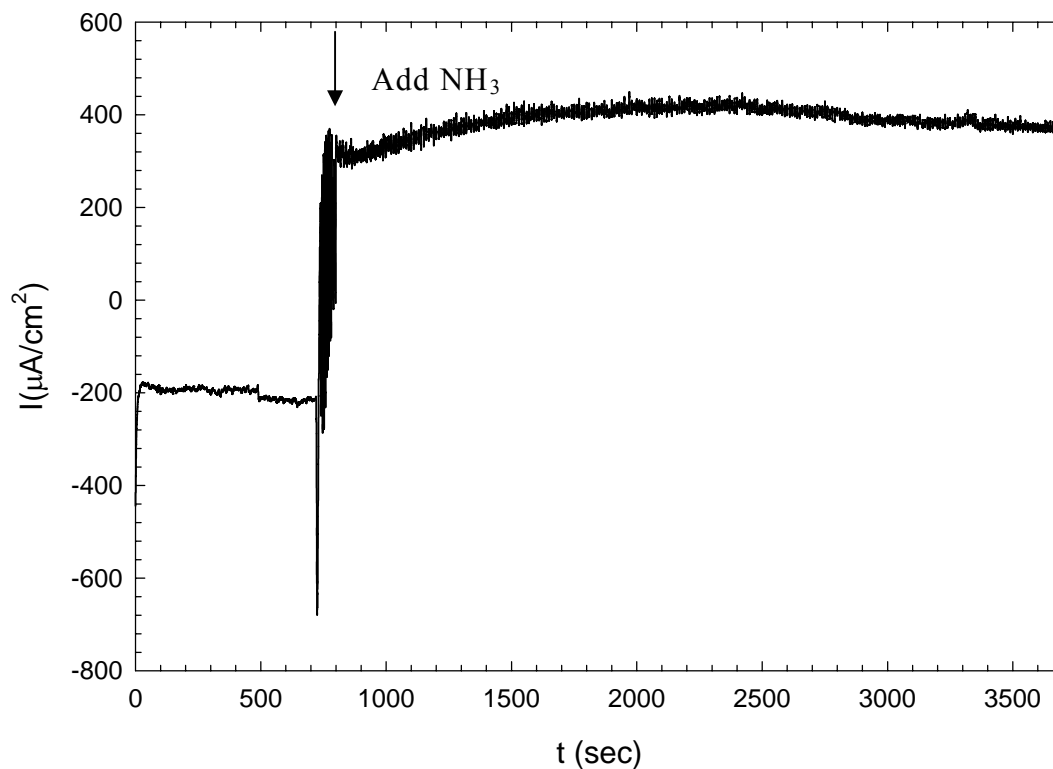


Fig 4-1.3 The response currents on Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate for 80ppm NH_3

WE: Pt (electroplating)/ Pt (sputtering) /porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt wire, RE: Pt wire, electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, agitation rate = 300rpm

Conditions for preparing Pt electrode:

WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64 cm^2 , CE: Pt foil, RE: rhe (with 0.133M HCl), electroplating potential = 0.05V, temperature= 60°C , $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 0.07564\text{M}$

4-1-3 感測電極組成對老化之影響

於本文研究之系統中，水分對於電極老化與提升電流均有明顯之影響，尤其在氣相系統中，其影響更為重要。吾人將不同組成之電極(包括電鍍Pt與電鍍所得之 1.20Pt-Ir電極)，置於相對溼度為 80%之環境下，於系統中通入 80ppm之氨氣探討其感測淨電流與連續操作下其電流衰退率。結果如Table 4-1.2 所示，當氨氣濃度為 80ppm時，在Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板電極所得之感測淨電流為 $741 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，但在 1.20Pt-Ir(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板電極所得之淨電流為 $667 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，結果顯示電鍍白金之感測電流大於電鍍Pt-Ir電極，此結果與 4-1-1 節中之Table 4-1.1 結果不同。推論其原因，可能由於Pt-Ir電極對於反應生成之 N_{ads} 吸附力較Pt電極強。在較低濃度之 NH_3 環境中，電解氧化氨生成 N_{ads} 之量較少，故其毒化現象較不顯著；前述Table 4-1.1 中所述氣相系統中靈敏度測定之氨氣濃度範圍為 0-12ppm，但在此比較的 NH_3 濃度為 80ppm，故反應所產生之 N_{ads} 較多，因此電極之毒化現象較為顯著。在較高濃度之 NH_3 (80ppm)環境下，由於 1.20Pt-Ir (電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板電極對 N_{ads} 之吸附能力較強，故其感測電流較小，同時其感測電流之衰退率亦較大。由Table 4-1.2 發現，以 1.20Pt-Ir電極為感測電極時，在連續操作感測 80ppm氨之過程中，吾人發現第二次與第三次連續通入 80ppm氨氣時，與第一次之感測電流相較分別衰退了 10.04%與 19.04%，其感測電流與時間之關係圖如Fig 3-4.3 中所示。由Fig 3-4.10 與Table 4-1.2 中之結果同時顯示，當感測電極為電鍍Pt電極時，其第二次與第三次之感測電流衰退率較 1.20Pt-Ir電極小，其值分別為 0.13%與 4.99%。以上結果顯示，當感測低濃度之氨時(0-12ppm)，在 97~98%相對溼度環境下，以電鍍Pt電極感測氨似乎能得到較佳之回應電流值，且其電流衰退率亦較低。

4-1-4 PANi / Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷基板電極之感測

由上述之討論，吾人得知含水量對於氣相系統中 NH_3 之感測靈敏度與老化現象具有決定性之影響，吾人將聚苯胺膜製備於Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板電極上，嘗試利用聚苯胺膜親水之特性，希望能提升電極表面之含水量，以進一步改善在連續操作之過程中電極老化之情形。

Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板為工作電極，白金絲為相對電極， $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M NaCl}$ 為參考電極，在苯胺濃度為 0.1M之 1M鹽酸溶液中，利用循環伏安法製備聚苯胺高分子膜於Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板上，設定製備掃描速率為 20mV s^{-1} ，製備圈數分別為 5 圈及 10 圈。

吾人將製備所得之PANi(5cycle) / Pt(電鍍) / Pt(濺鍍) / 多孔陶瓷板電極，置於氣相系統中感測氨氣。Fig. 4-1.4 為在室溫條件下，當氣體流速為 200ml min^{-1} 、氨氣濃度為 100ppm時所得之極化曲線圖。其背景電流為通入 99.9%氨氣所得之電流，當電位介於-0.45V ~ -0.25V (vs. Pt)之間時，其背景反應電流之變化不大，其值介於 39 與 46 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 之間。當氣體改通入 100ppm氨氣後，電位由-0.45V增加至-0.35V時，其電流值由

Table 4-1.2 The sensing current and fading rate for sensing NH₃ on the various electrodes in the gas phase

Geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min⁻¹, relative humidity: 80%, background gas: N₂

Run	1.20Pt-Ir (electroplating)		Pt (electroplating)	
	Net current (μ A cm ⁻²)	Fading rate (%)	Net current (μ A cm ⁻²)	Fading rate (%)
1	667	—	741	—
2	602	10.04	740	0.13
3	540	19.04	704	4.99

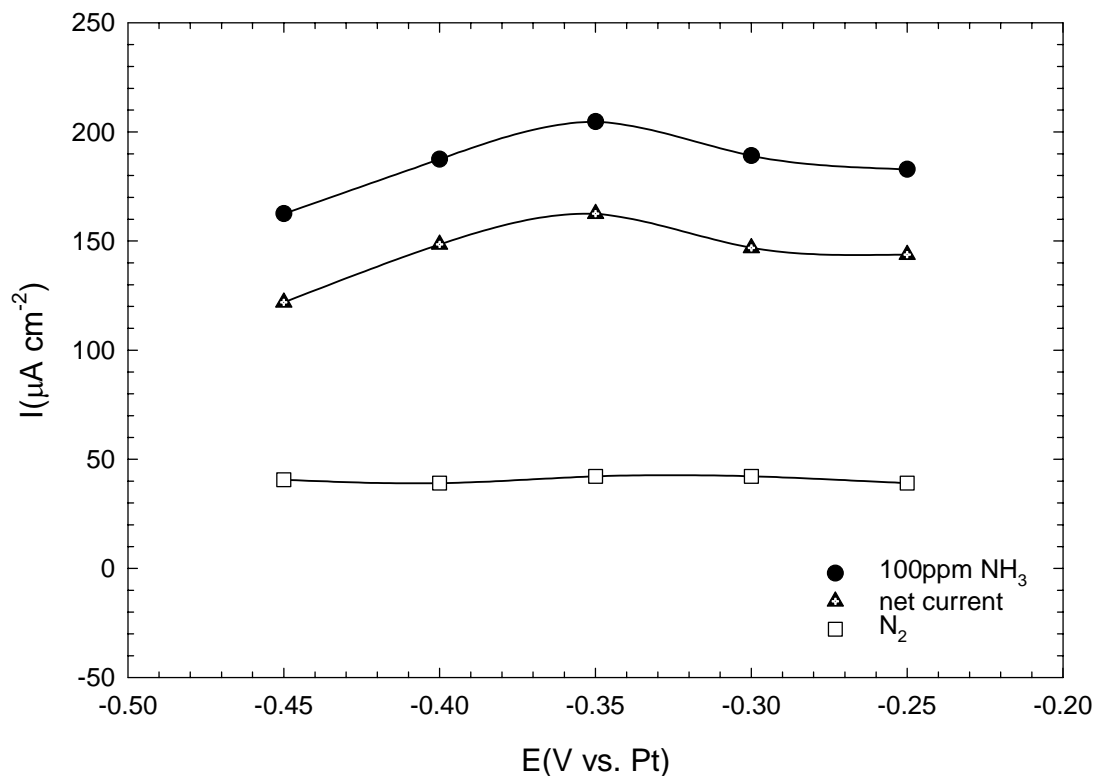


Fig. 4-1.4 The IE curve of the anodic oxidation of NH₃ on PANi (5cycle) / Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in gas system

WE: PANi (5cycle) / Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min⁻¹, relative humidity: 0%, background gas: N₂

Conditions for preparing PANI on Pt (electroplating) electrode:
 WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt wire, RE: Ag/AgCl/3M NaCl, sweep range: -0.3V ~ 1.0V, sweep rate=20mV sec⁻¹, sweep cycle=5cycle

162 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 增加至 204 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 但當電位進一步的由 -0.35V 增加至 -0.25V 時, 其電流值由 204 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 減少至 182 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 利用在各電位下之氧化氮之電流值與背景電流值, 可計算得其在各電位下之淨電流值, 如 Fig 4-1.4 中所示。

根據 Fig. 4-1.4, 選擇以 -0.35V 為工作電位, 進行 NH_3 之連續感測實驗。Fig. 4-1.5 是在相對溼度 80% 之環境下, 以 PANi (5cycle) / Pt (電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷板電極連續感測 80ppm 之氮氣所得之 I-t 圖。第一次通入 80ppm 氮氣所得之感測淨電流為 1070 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 第二次通入 80ppm 氮氣時, 其氧化氮之淨電流為 1032 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 較第一次通入氮氣時減少了 3.55% (如 Table 4-1.3 中所示), 而第 3 次通入 80ppm 氮氣時, 其氧化氮之淨電流為 952 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 其值較第一次通入氮氣時減少了 11.03%。

Fig. 4-1.6 則為 PANi(10cycle) / Pt (電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷板電極所得之極化曲線圖。於此電極系統通入 N_2 後, 電極電位由 -0.50V 增加至 -0.25V (vs. Pt), 其氧化電流由 8 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 增加至 58 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 當氣相中通入 100ppm 之氮氣時, 利用其電流值減去氮氣之背景電流值, 可得反應淨電流值, 當電位由 -0.5V 增加至 -0.3V 時, 其淨電流由 12 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 增加至最大值 74 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 繼續增加電位至 -0.25V, 其淨電流則減少為 59 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 。因此選擇 -0.30V 為感測電位。Fig. 4-1.7 則是以 PANi(10cycle) / Pt (電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷板電極為感測電極, 於相對溼度 80% 之環境下, 連續感測 80ppm 氮氣所得之 I-t 圖。第一次通入 80ppm 氮氣所得之感測淨電流為 32 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 第二次通入 80ppm 氮氣時, 其氧化氮之淨電流為 16 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 較第一次通入氮氣時減少了 50.00% (如 Table 4-1.3 中所示), 而第 3 次通入 80ppm 氮氣時, 其氧化氮之淨電流為 10 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 其值較第一次通入氮氣時減少了 68.75%。

與 Pt(電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷板電極之結果相較 (Table 4-1.3), 以製備圈數 5 圈之聚苯胺膜修飾電極來感測氮氣, 其電流衰退率雖然沒有如預期中有良好的改善, 但在氣相系統中氮在, PANi(5cycle) / Pt(電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷板電極上擁有較大之感測淨電流, 推測電極上之聚苯胺, 對於 NH_3 亦具有電化學活性, 可參與 NH_3 之氧化反應, 因此其反應淨電流較 Pt(電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷板大。另一方面, PANi(10cycle) / Pt(電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷板電極不論在反應活性或減緩電流衰退上, 均沒有明顯之幫助, 可能是在此條件下製備於電極上之聚苯胺膜過於緻密, 導致有效之反應面積減少, 造成反應電流下降。

於本節中, 感測氮氣之電流衰退率並無如預期得到良好之改善, 推測可能是由於系統之含水量主要來自於電極背測電解液之提供, 因此雖然嘗試以聚苯胺修飾電極表面以提升含水量, 但可能由於基材之孔隙度或者電解液室之體積過小, 導致水分無法充分供應, 聚苯胺膜並無法發揮其功用, 因此電流衰退率並無明顯之改善。

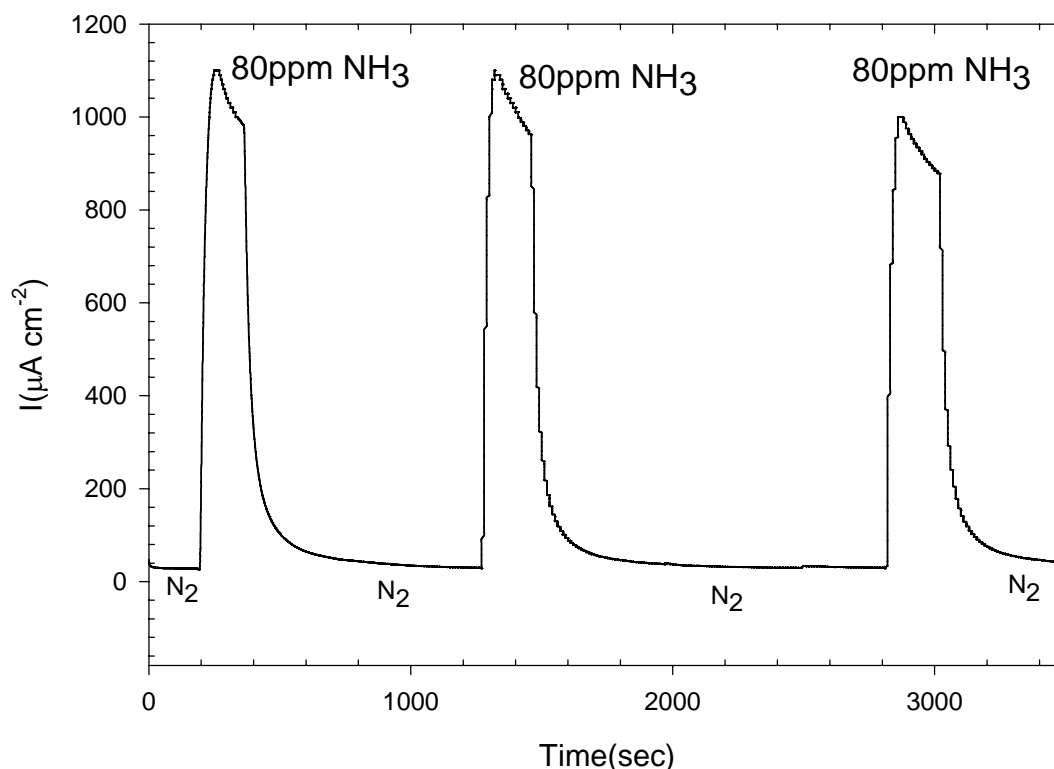


Fig. 4-1.5 The I-t curve for sensing ammonia on PANi (5cycle) / Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase

WE: PANi (5cycle) / Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min^{-1} , relative humidity: 80%, background gas: N₂, applied potential: -0.35V

Conditions for preparing PANI on Pt (electroplating) electrode:
 WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt wire, RE: Ag/AgCl/3M NaCl, sweep range: -0.3V ~ 1.0V, sweep rate= 20mV sec^{-1} , sweep cycle=5cycle

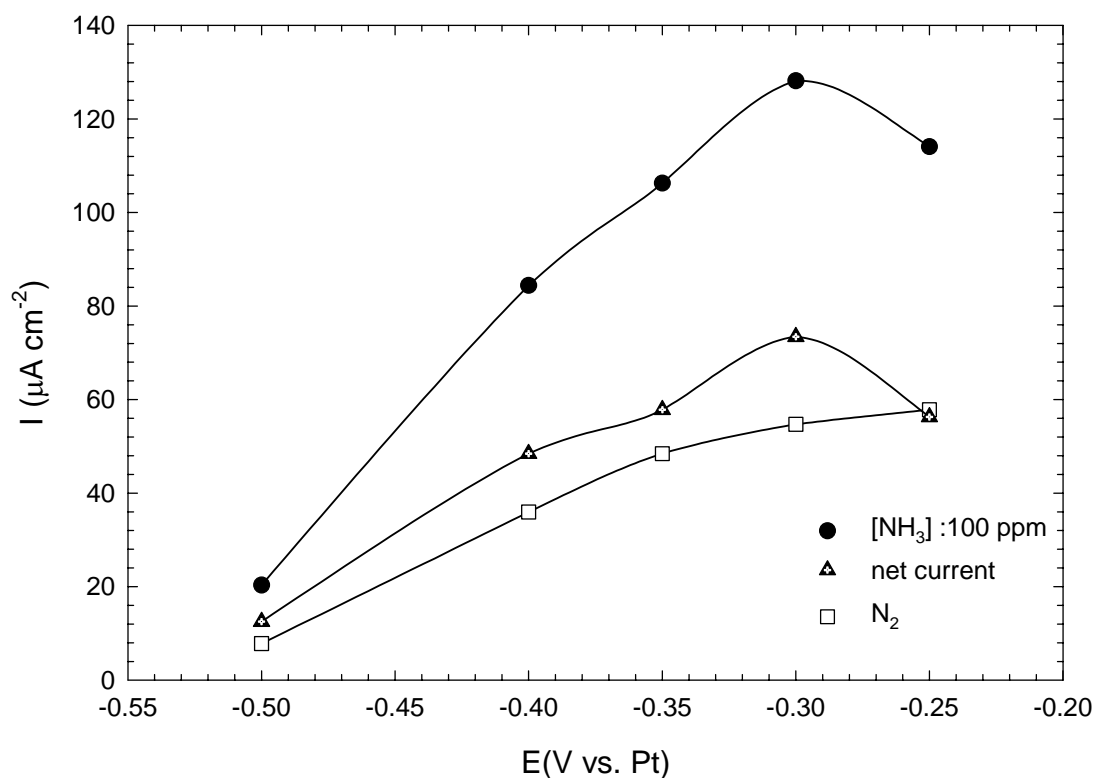


Fig. 4-1.6 The IE curve of the anodic oxidation of NH_3 on PANi (10cycle) / Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate in gas system

WE: PANi (5cycle) / Pt (electroplating) / Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min^{-1} , relative humidity: 0%, background gas: N_2

Conditions for preparing PANI on Pt (electroplating) electrode:
 WE: Pt (sputtering)/ porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt wire, RE: Ag/AgCl/3M NaCl, sweep range: $-0.3\text{V} \sim 1.0\text{V}$, sweep rate= 20mV sec^{-1} , sweep cycle=10cycle

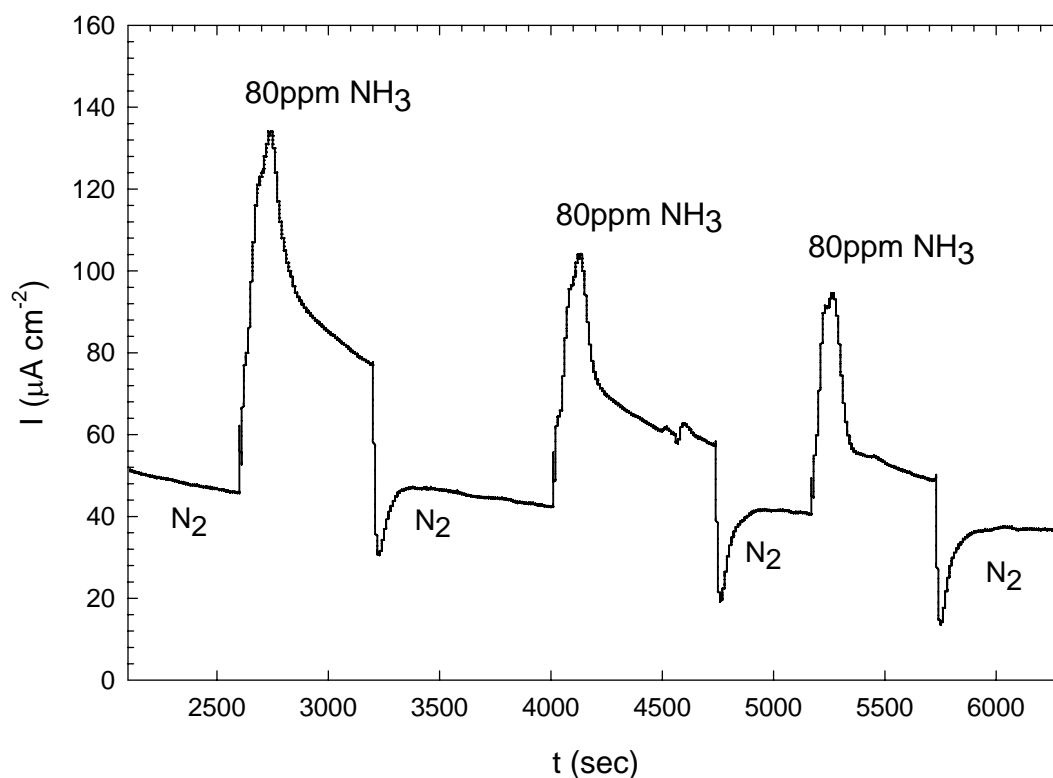


Fig. 4-1.7 The I-t curve for sensing ammonia on PANi (10cycle) / Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate in 80%R.H. gas phase

WE: PANi (10cycle) / Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min^{-1} , relative humidity: 80%, background gas: N₂, applied potential: -0.30V

Conditions for preparing PANi on Pt (electroplating) electrode:
 WE: Pt (sputtering) / porous ceramic plate, geometric area of WE = 0.64cm^2 , CE: Pt wire, RE: Ag/AgCl/3M NaCl, sweep range: -0.3V ~ 1.0V, sweep rate= 20mV sec^{-1} , sweep cycle=10cycle

Table 4-1.3 Effect of the cycle no. of PANi / Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrode on the sensing current and fading rate of NH₃ sensor

Geometric area of WE = 0.64cm², CE: Pt (sputtering), RE: Pt (sputtering), electrolyte: 1.0M KOH aqueous solution, room temperature, gas flow rate: 200ml min⁻¹, relative humidity: 80%, background gas: N₂,

PANi / Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate						
Run	0 cycle (Fig 3-4.10)*		5 cycle (Fig 4-1.2)		10 cycle (Fig 4-1.4)	
	Net current (μ A cm ⁻²)	Fading rate (%)	Net current (μ A cm ⁻²)	Fading rate (%)	Net current (μ A cm ⁻²)	Fading rate (%)
1	741	—	1070	—	32	—
2	740	0.13	1032	3.55	16	50.00
3	704	4.99	952	11.03	10	68.75

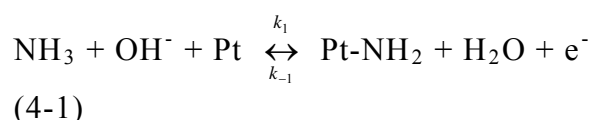
* Sensing electrode: Pt (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate

4-2 反應機構

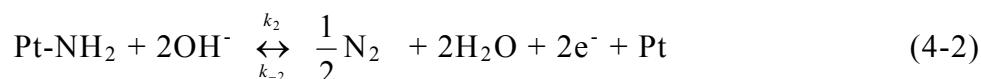
於本研究中，吾人使用電鍍法製備電極，感測液相及氣相中之氮分子。氮分子於電極上之反應機構影響反應特性甚深，以下吾人將討論氮在製備電極上之反應機構。

由前述第一章中之敘述，對於氮在白金電極上之氧化機構在文獻中已有多人進行相關之討論[23, 24, 25, 26]，而其中多根源於Oswin(1963)等人[21]及Gerischer(1970)等人[22]一開始所提出之反應機構，作部分之修改或增減；而吾人綜合Oswin等人及Wasmus[23]等人所提出之反應機構式，提出本系統之反應機構與架構，如Fig4-2.1中所述。Fig4-2.1中主要有4個反應途徑，其中途徑1與2均由NH₃反應成氮氣；而途徑3中所生成之Pt≡N吾人認為其為不可逆吸附，使電極產生老化；而途徑4則為電極再生之反應，其為電極之副反應---電解水生成吸附態之氫(H_{ads})，與吸附態之氮(N_{ads})反應使電極再生，此部份至下述再作較詳細之說明。

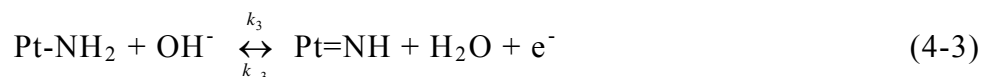
氮氧化之產物為氮氣，其主要反應途徑如Fig 4-2.1所示可分為兩個路徑。首先氮分子至白金電極上與溶液中之氫氧根反應，生成Pt-NH₂



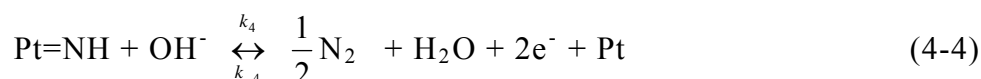
吸附於電極上之Pt-NH₂將近一步的與溶液中的2個氫氧根，於電極上進行氧化反應，失去兩個電子後生成產物N₂。如下式：



以上敘述為Fig4-2.1中之途徑1；另外於4-2式中生成之Pt-NH₂亦可與溶液中一個氫氧根在電極上進行一個電子轉移之氧化反應；此氫氧根將由Pt-NH₂中脫去一個氫，生成H₂O，而Pt-NH₂則反應為Pt-NH，如下式：



Pt-NH進一步與溶液中之氫氧根反應，進行一個電子轉移之氧化反應，產生N₂，如4-4式所述：



以上(4-1)、(4-3)與(4-4)為氮氣氧化成氮氣之第2途徑。

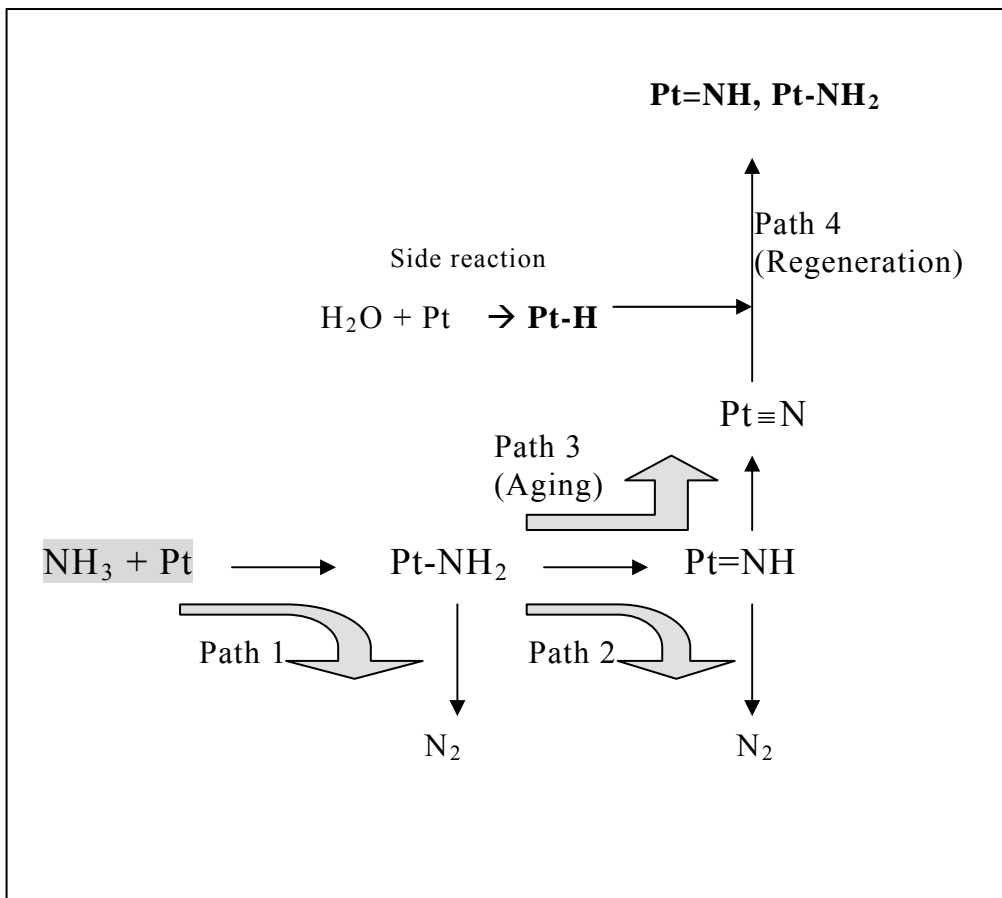
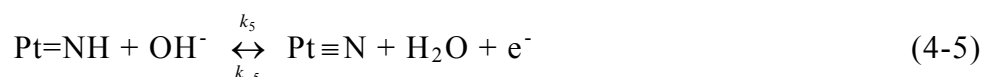


Fig 4-2.1 The diagram of reaction path for NH₃ oxidation

於 3-3-2 節之討論中，我們可發現感測氨分子時，感測電流隨感測時間之增加而減少，電極在連續感測的過程中的確會產生老化現象，尤其是在設定之反應電位下進行長時間之連續操作，感測電極之毒化現象更為明顯。文獻中討論在白金電極上進行氧化氨之反應中指出[25,29]，在電極上氧化氨所產生之吸附態氮(N_{ads})，可能為毒化電極之物質，即電極活性基座於N_{ads}存在時，此活性基座呈現”去活化狀態”(deactivates)，但於NH_{ads}或NH_{2,ads}之存在時則不會有去活化的效應。因此當Pt=NH與溶液中之氫氧根進行一個電子轉移之氧化反應時，氮原子並沒有順利的脫離電極表面，反而生成強吸附之Pt≡N，造成電極之老化，如下式所示：



此即為 Fig5-2.1 中所述老化之第 3 個反應途徑。

於 3-2-2 節中之結果我們可發現，相較於液相系統，氣相系統中感測氨氣之過程中電極老化之速度遠大於液相系統，比較液相系統與氣相系統最大的差別在於水分的含量，因此在液相系統中，可產生較多之電解還原水反應，生成吸附態之氫(H_{ads})，推測此吸附態的氫可與Pt≡N結合生成Pt-NH₂與Pt=NH；而此兩種吸附態如前述 4-2 與 4-2 可進一步的被氧化生成氮氣，因此可去除電極上不可逆之吸附物Pt≡N，吾人稱之為電極之再活化途徑，如下式中(4-6)~(4-8)式所述：



經過上述再生步驟將失活之白金基座再度轉換成具有活性之白金基座，使得電極之老化能得到有效之抑制。此再生途徑本人於前述實驗中(4-4-2)，在氣相系統中將進料氣體進行增濕，使其相對溼度達到 80%與 97~98%時，發現電極之老化現象可得到相當好之抑制作用，故印證了上述途徑之可信度。

4-2-1 利用 X 光光電子能譜儀分析反應前後電極表面之組成

為了進一步證實電極老化之機構，吾人利用 X 光光電子能譜儀分析電極於反應前及進行長時間反應失活後電極之表面特性。

Fig. 4-2.2 為反應前與老化後之 1.20Pt-Ir (電鍍) / Pt (濺鍍) / 多孔陶瓷板電極之 X 光光電子全能譜圖。由於 XPS 分析會因為光電子脫離試片表面，造成試片電荷蓄積效應，使得訊號朝高束縛能方向偏移，因此吾人利用 C(1s)對分析出之鍵結能做校正。為了了解感測氬前後之電極表面狀態，我們分別針對 Pt (4f) 、Ir (4f) 及 N (1s) 做細部之能譜掃描，其能譜圖分別如 Fig 4-2.3 ~ Fig 4-2.5 所示。由 Fig 4-2.3 之 a 可發現，於鍵結能為 71.2 eV 與 74.4 eV 處有明顯之波峰；而由 Fig 4-2.3 之 b 可於鍵結能為 70.8 eV 及 74.2 eV 處發現明顯之波峰；參照 X 光光電子全能譜圖手冊，吾人可知 Pt(4f)之鍵結能為 71.0 eV 與 71.2 eV；PtO(4f)之鍵結能為 73.8 eV 與 74.2 eV；因此可知新電極與老化電極上之白金多以 Pt 及 PtO 之形式存在，於感測前後並沒有顯著之改變。

觀察 Fig 4-2.4 之 a(新電極) 與 b(老化電極)同樣可分別發現於鍵結能 60.8eV 及 60.4eV 處可發現一明顯波峰，此應為 Ir(4f)之鍵結能；而於新電極與老化電極上 63.2eV 及 62.8eV 處所發現之波峰應為 IrCl₃(62.7eV)，存在於電極上之 IrCl₃推測可能是於製備電極時，電鍍液成分中所含 IrCl₃被包埋之結果；由以上結果可知感測前後鉱之形式多以 Ir 及 IrCl₃ 存在，並無改變。Fig 4-2.5 為 N (1s)之 X 光光電子能譜圖。圖中新電極分析圖譜中並無顯示出任何鍵結波峰，故新電極上無法偵測到有 N(1s)之存在。而老化電極之圖譜中，於鍵結能 397.5 處發現一波峰，此為 nitride (N 1s)之鍵結能波峰，而其可能是由於毒化電極之氮化物所產生之鍵結波峰。

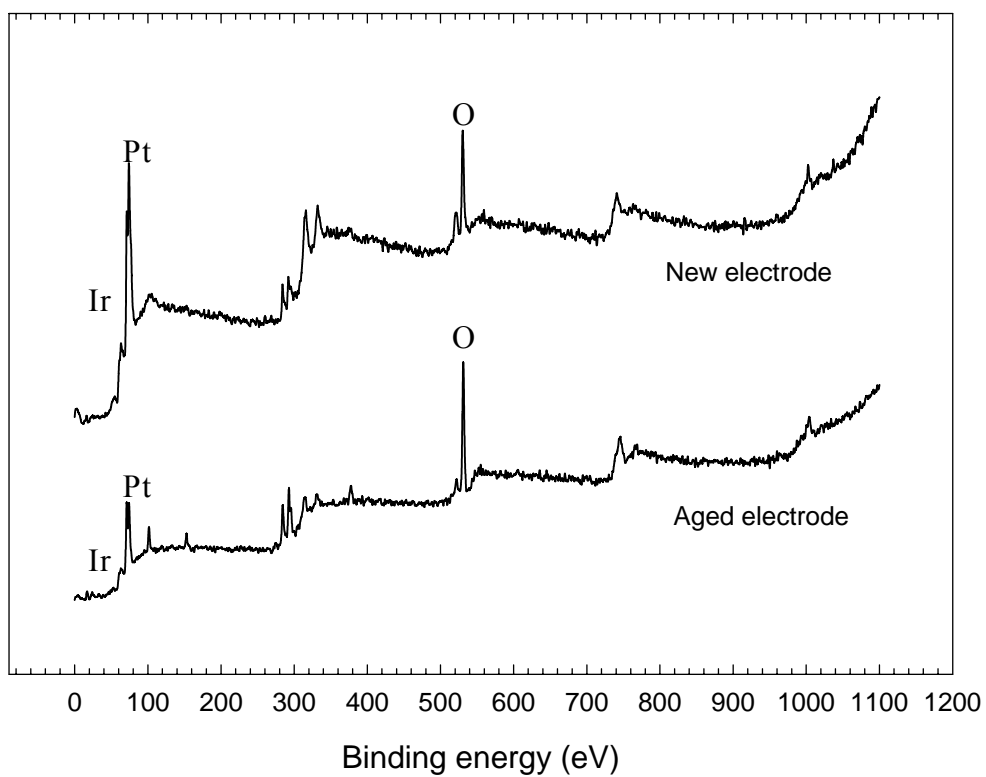


Fig. 4-2.2 Survey scan XPS spectra for new and poisoned 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate

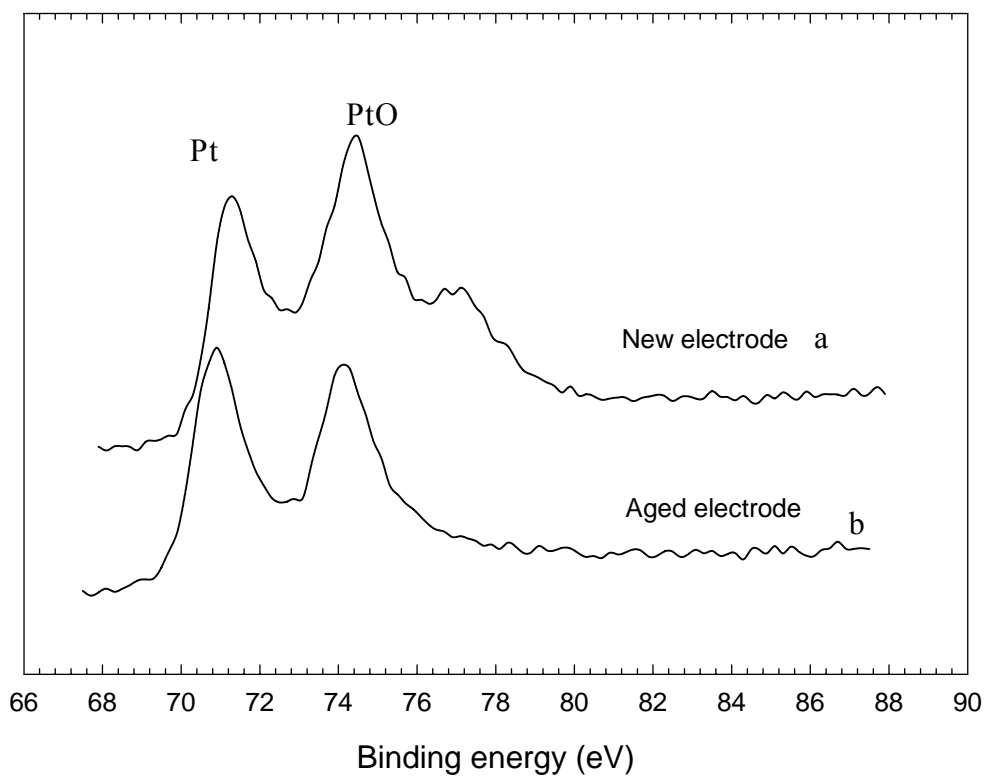


Fig. 4-2.3 XPS Pt 4f spectra for new and poisoned 1.20Pt-Ir (electroplating)
/ Pt (sputtering) / porous ceramic plate

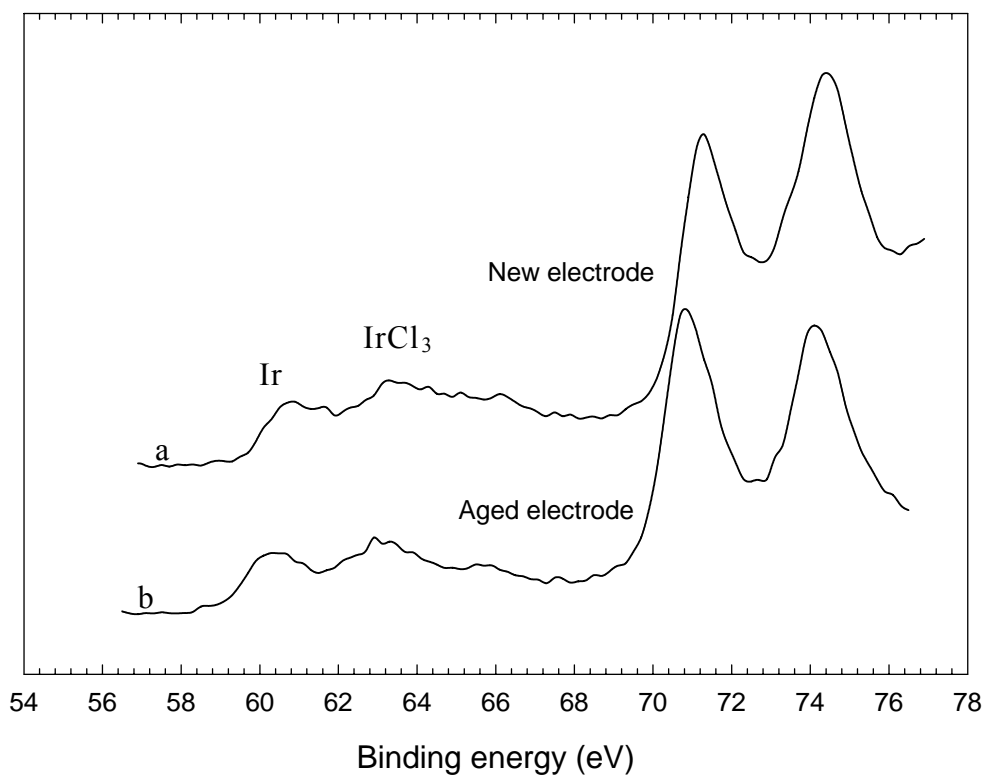


Fig. 4-2.4 XPS Ir 4f spectra for new and poisoned 1.20Pt-Ir (electroplating)
/ Pt (sputtering) / porous ceramic plate

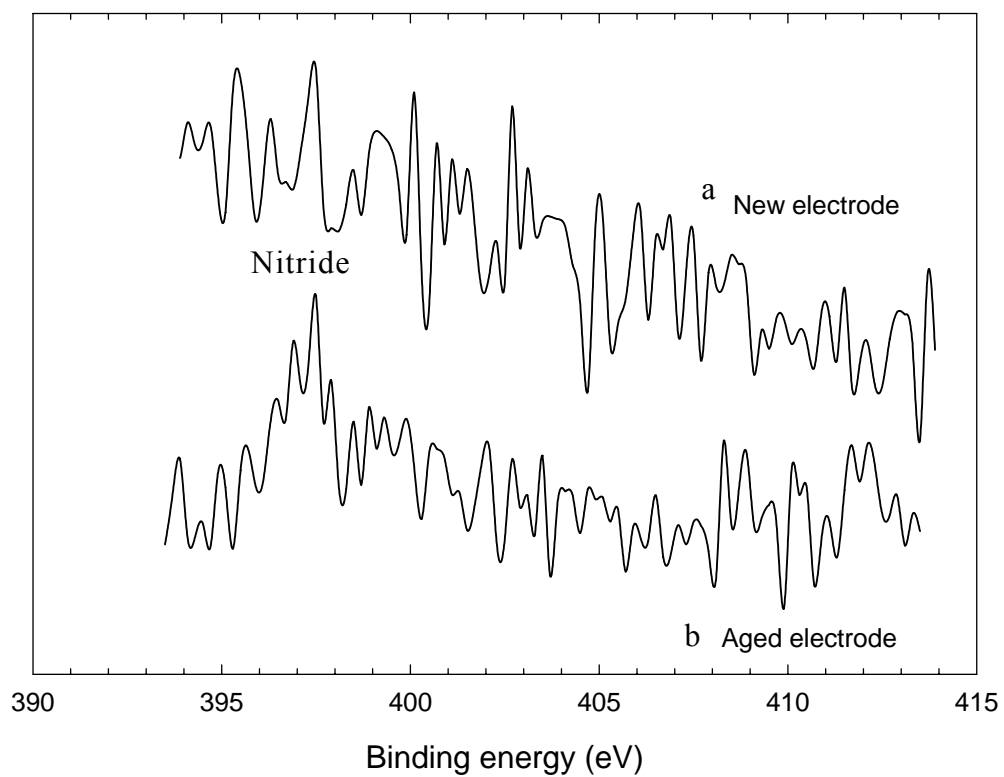


Fig. 4-2.5 XPS N 1s spectra for new and poisoned 1.20Pt-Ir (electroplating) / Pt (sputtering) / porous ceramic plate

Table 4-2.1 The binding energy of various componts on electrode

Components	Binding energy (eV)		
	New electrode	Aged electrode	Date from Perkin-Elmer corporation
Pt	71.2	74.4	71.0, 71.2
PtO	74.4	74.2	73.8, 74.2
Ir	60.8	63.2	60.8, 60.9
IrCl ₃	60.4	62.8	62.7
Nitride	—	397.5	397.4

4-3 NH₃感測器感測特性比較

由前述第一章之文獻回顧中得知，目前氨感測器主要可分為下列三大類：光學式氨感測器[31, 32]、電導式氨感測器[33~40]及電流式氨感測器[27,42,43,44]。光學式氨感測器是利用對氨具吸附能力之活性物質吸附氨後，改變此活性物質在特定光波長下之吸收度，利用此吸附度的改變，進而感測氨之濃度。如 Table4-3.1 中所整理，在此使用之感測活性物質為聚苯胺，應用於氣相中之感測，其偵測範圍較大，為 180~1800ppm，感測應答時間相當短，為 15 秒。電導式氨感測器中多為利用金屬氧化物或金屬化合物 [37,38,39] 作為感測活性物質，其可運用之濃度範圍較廣 (0-2000ppm)，但濃度與感測應答值多呈非線性之關係；另有電導式感測器以導電性高分子[33,34,35,36]及沸石[40]作為感測之活性物質，如 Table 5-3.1 中所列。而電流式氨感測器則是以導電性高分子/金屬之複合電極 [42,43,44]與金屬電極[25,41]為主。

由 Table4-3.1 中可發現，在電流式氨感測器中，本研究之感測器不論在液相或氣相中，均具有良好之靈敏度，於液相中每平方公分每 ppm 之應答電流可達 11.0 μ A，於氣相中每平方公分每 ppm 之應答電流可達 12.06 μ A。而於氣相中之應答時間較長，此為感測器可再著手改進之處。

Table 4-3.1 The sensing properties of the ammonia sensors

Sensing principle	Sensing phase	Electrodes (or sensing materials)	Electrodes (or sensing materials) preparing method	Sensing range	Sensitivity	Response time	Ref.
Optical	Gas	PANI	Chemical polymerization	180~18000ppm	$\text{Log}[\ln(A/A_0)] = 0.0714\text{log}[\text{NH}_3] - 0.51$	15 sec	[31]
Conductivity	Gas	Zeolite film	—	0~124ppm	$S_{\text{NH}_3} = (R-R_0)/R_0 = 78$	Few seconds	[40]
	Gas	PANI/Au	Electro polymerization	5~2000ppm	$\text{Log}[\ln(R/R_0)] = 0.54\text{log}[\text{NH}_3] + 1.12$	2 min	[34]
Amperometric	Liq.	Ir Pt-Ir (3:1)	Electroplating	50~200ppm	$0.3 \mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$	1 min	[27]
				50~200ppm	$1.67 \mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$	1 min	
	Liq. Gas	Pt/Nafion Pt/Nafion	T-T method Sputtering method	17ppm	$3.5 \mu\text{A ppm}^{-1}$	<5 sec	[41]
				3%~100%	$0.1921 \mu\text{A \%}^{-1}$	<5 sec	
	Liq.	Ppy/Pt	Electro polymerization	0~5.3ppm	$1.97 \mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$	<30 sec	[43]
	Liq.	Pt	Electroplating	0~186.6ppm	$11.0 \mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$	1 min	This
Gas	Pt-Ir (1.2:1)		0~12ppm	$12.06 \mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$	24 min	work	

第五章 結 論

由本研究實驗結果可獲得以下結論：

1. 與濺鍍法製備電極比較，電鍍法製備所得之感測電極具有較佳之感測活性。於 0.5M 硫酸溶液中，以 CV 法測定電極氧化氫(吸附於電極表面之氫)之電量(q^*)，結果發現 Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極之 q^* 值為 0.508 coul(電極幾何面積為 0.64cm^2)，其值為 Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極之 570 倍；而 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極之 q^* 值為 0.395 coul(電極幾何面積為 0.64cm^2)，其值為 Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極之 444 倍。
2. 於液相系統中，以電鍍所得之 Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極，作為氨感測器之感測電極，其活性較 1.20Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極好；若在連續感測之過程中不進行電極之再活化程序，於室溫下，固定攪拌速率為 300 rpm，於 0 ~ 186.6 ppm 之氨分子濃度範圍內，可得 Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極感測靈敏度為 $8.3 \mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ，應答時間為 2 分鐘；若固定上述條件，但經由電極之再活化程序，則可得其感測靈敏度為 $11.0 \mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ；電極之再活之程序可提升 Pt(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極感測靈敏度 33%。
3. 在氣相系統中含水量對感測性質具有極大的影響，若以 1.20Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材為工作電極，在相對溼度為 0% 之環境下感測氨氣，控制氣體流量為 200ml min^{-1} ，氨氣濃度範圍為 0~8 ppm，電極之感測靈敏度為 $1.14 \mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ，感測濃度之下限為 1 ppm；若於相對溼度為 97~98% 之環境，相同之氣體流量下，氨氣濃度範圍為 0~12 ppm，進行氨氣之感測，感測靈敏度為 $12.06 \mu\text{A ppm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 。將相對溼度由 0% 提昇到 97~98% 時，電極感測靈敏度提升 10.6 倍；相對溼度增加的同時，會使得感測器之應答時間增長，當系統相對溼度為 0% 時，其應答時間為 5 分鐘，系統增加相對溼度為 97~98% 時，應答時間增加為 24 分鐘。
4. 在感測電極上氧化氫所產生之吸附態氫(N_{ads})，由於其強吸附特性，因此造成電極之去活化，產生老化之現象。電極電解水所產生之吸附態氫(H_{ads})，可與吸附態氫(N_{ads})形成 NH_{ads} 或 $\text{NH}_{2,\text{ads}}$ ，而 NH_{ads} 或 $\text{NH}_{2,\text{ads}}$ 容易被氧化成氨氣，因此可使電極之活性基再生，產生電極再活化之效用。

參考文獻

- [1] 吳朗, 感測與轉換:原理、原件與應用, 全欣資訊, **1992**
- [2] 葉陶淵, 化學感測器中氣體感測器的新動向, 科儀新知, 第二十卷, 第四期, **1999**
- [3] 曾明漢, 陳一誠, 顧志鴻, 感測器總論, 氣體感測材料與元件講習會, 工業技術研究院, **1992**
- [4] Schuetzle, D. and R. Hammerle, Fundamentals and Application of Chemical Sensors, Maple Presss Cp., New York, PA, **1986**
- [5] Azad, A. H., S. A. Akbar, Nhaisalkar, S. G. and K. S. Goto, Solid State Gas Sensor : A Review., *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, 3690-3725
- [6] Armata, A. K. and Ohnishi, Metal Electrodes Bonded on Solid Polymer Electrolyte for Electro-Oxidation of Methanol in Perchloric Acid Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 658-662
- [7] Aramata, A. K., H. Nakajima, K. Fujima, K. Wa, and H. Kita, , Metal Electrodes Bonded on Solid Polymer Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, 136, 534-540
- [8] Manolis, A., The Diagnostic Potential of Breath Analysis, *Clinical Chemistry*, **1983**, 29(1) 5-15
- [9] Fleischer, M., E. Simon, E. Rumpel, H. Ulmer, M. Herbeck, M. Wandel, C. Fietzek, U. Weimer, and H. Meixner, Detection of Volatile Compounds Correlated to Human Disease Through Breath Analysis with Chemical Sensors, *Sensors and Actuators B*, **2002**, 83(1-3), 245-249
- [10]Zhang, Q., P. Wang, J. Li, and X. Gao, Diagnosis of Diabetes by Image Detection of Breath Using Gas-Sensitive Laps, *Biosensors and Bioelectronics*, **2000**, 15(5-6) 249-256
- [11]Narasimhan L. R., W. Goodman, and C. K. N. Patel, Correlation of Breath Ammonia with Blood Urea Nitrogen and Creatinine During Hemodialysis, *Proceedings of the national academy of sciences of the united states of America*, **2001**, 98(8), 4617-4621
- [12]柯芳圓、吳子聰, 呼氣試驗在腸胃疾病診斷的應用, 臨床醫學, 第 33 卷, 121-126, **1994**
- [13]Witshi, A., F. A. Schwarzenbach and B. H. Lauterburg, Mitochondrial function assessed by in vivo decarboxylation of α -Ketoisocaproate is normal in Patients with Primary Biliary Cirrhosis, *International Hepatology Communications*, **1995**, 3, 316-321

- [14]Kaji, H., M. Hisamura, N. Saito, H. Sakia, T. Aikawa, T. Kondo, H. Ide, and M. Murao, Clinical Application of Breath Analysis for Dimethyl Sulfide Following Ingestion of DL-Methionine, *Clin. Chim. Acta*, **1979**, 93(3), 377-380
- [15]Watanabe, T., T. Nakamura, A. Kaji, A. Terada, N. Yamada, Y. Tando, N. Hasegawa, Y. Qgawa, and T. Suda, Usefulness of Expiratory Hydrogen Concentration Measurement for Diagnosing Carbohydrate Malabsorption in Patients with Pancreatic Insufficient, *Shoka to Kyushu*, **1998**, 21(2), 45-48
- [16]Lin, L-H and M. See, Breath Hydrogen Test for Assessment of Lactose Malabsorption Following Rotavirus Gastroenteritis, *J. Formosan Med. Assoc.*, **1990**, 89(12), 1072-1076
- [17]King, C. E. and P. P. Toskes, The Use of Breath Test in the Study of Malabsorption, *Clinics in Gastroenterology*, **1983**, 12(2), 591-610
- [18]Simenhoff, M. L., J. F. Burke, J. J. Saukkonen, A. T. Ordinario and R. Doty, Biochemical Profile of Uremic Breath, *New England Journal of Medicine*, **1997**, 297(3), 132-135
- [19]Davies, S., P. Spanel, and D. Smith, A New Online Method to Measure Increased Exhaled Isoprene in End-Stage Renal Failure, *Nephrology, Dialysis, Transplantation*, **2001**, 16(4), 836-839
- [20]Kneepkens, C. M. F., G. Lepage, and C. C. Roy, The Potential of the Hydrocarbon Breath Test as a Measure of Lipid Peroxidation, *Free Radical Biology and medicine*, **1994**, 17, 127-160
- [21]Oswin, H. G. and M. Salomon, The Anodic Oxidation of Ammonia at Platinum Black Electrodes in Aqueous KOH Electrolyte, *Canad. J. Chem.*, 1963, 41, 1686-1694
- [22]Gerischer, H. and A. Mauerer, Anodic Oxidation of Ammonia at Platinum Electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1970, 25, 421-433
- [23]Wasmus, S., E. J. Vasini, M. Krausa, H. T. Mishima, and W. Vielstich, DEMS-Cyclic Voltammetry Investigation of the Electrochemistry of Nitrogen Compounds in 0.5M Potassium Hydroxide, *Electrochimica Acta*, **1994**, 39, 23-31
- [24]Gootzen, J. F. E., A. H. W. Visscher, R. A. Santen, and J. A. R. Veen, A DEMS and Cyclic Voltammetry Study of NH₃ Oxidation on Platinized Platinum, *Electrochimica Acta*, **1998**, 43(12-13), 1851-1861
- [25]Vidal-Iglesias, F. J., N. Garcia-Araez, V. Montiel, J. M. Feliu, and A. Aldaz, Selective Electrocatalysis of ammonia oxidation on Pt (100) Sites

in Alkaline Solution, *Electrochemistry Communications* **2003**, 5, 22-26

- [26] Qin, J. and Ken-ichi Aika, Catalytic Wet Air Oxidation of Ammonia Over Alumina Supported Metals, *Applied Catalysis B: Environmental*, **1998**, 16, 261-268
- [27] Mishima, B. A. L., D. Lescano, T. M. Holgado, and H. T. Mishima, Electrochemical Oxidation of Ammonia in Alkaline Solutions: Its Application to an Amperometric Sensor, *Electrochimica Acta*, **1998**, 43, 395-404
- [28] Mayo, N., R. Harth, U. Mor, D. Marouani, J Hayon, and A. Bettelheim, Electrochemical Response to H₂, O₂ and NH₃ of a Solid-State Cell Based on a Cation- or Anion-Exchange Membrane Serving as a Solid Polymer Electrolyte, *Analytical Chimica Acta*, **1995**, 310, 139-144
- [29] Vooyo, A.C.A., M. T. M. Koper, R. A. Santen, and J. A. R. Veen, The Role of Adsorbates in the Electrochemical Oxidation of Ammonia on Noble and Transition Metal Electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 506, 127-137
- [30] Kobayashi, T., H. Yoneyama and H. Tamura, "Polyaniline Film-Coated Electrode as Electrochromic Display Devices," *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 161, 419-423
- [31] Jin, Z., Y. Su, and Y. Duan, Development of a Polyaniline - Based Optical Ammonia Sensor, *Sensors and Actuators B*, **2001**, 72, 75-79
- [32] Christie, S., E. Scorsone, K. Persaud, and F. Kvasnik, Remote detection of gaseous ammonia using the near infrared transmission properties of polyaniline, *Sensors and Actuators B*, **2003**, 90, 163-169
- [33] Lin, C.W., B. J. Hwang, and C. R. Lee, Sensing Behaviors of the Electrochemically Co-Deposited Polypyrrole-Poly (vinyl alcohol) Thin Film Exposed to Ammonia Gas, *Materials Chemistry and Physics*, **1999**, 58, 114-120
- [34] Kukla, A. L., M. Y. Shirshov, and S. A. Piletsky, Ammonia Sensors Based on Sensitive Polyaniline Films, *Sensors and Actuators B*, **1996**, 37, 135-140
- [35] Koul, S., R. Chandra, and S. K. Dhawan, Conducting Polyaniline Composite: A Reusable Sensor Material for Aqueous Ammonia, *Sensors and Actuators B*, **2001**, 75, 151-159
- [36] Brie, M., R. Turcu, C. Neamtu, and S. Pruneanu, The Effect of Initial Conductivity and Doping Anions on Gas Sensitivity of Conducting Polypyrrole Films to NH₃, *Sensors and Actuators B*, **1996**, 37, 119-122
- [37] Aslam, M., V. A. Chaudhary, I. S. Mulla, S. R. Sainkar, A. B. Mandale,

- and A. A. Belehkar, A Highly Selective Ammonia Gas Sensor Using Surface-Ruthenated Zinc, *Sensors and Actuators A*, **1999**, 75, 162-167
- [38]Galdikas, A., A. Mironas, V. Strazdizns, A. Setkus, I. Ancutiene, and V. Janickis, Room-Temperature-Functioning Ammonia Sensor Based on Solid-State Cu_xS Films, *Sensors and Actuators B*, **2000**, 67, 76-83
- [39]Bendahan, M., P. Lauque, C. Lambert-Mauriat, H. Carchano, and J. L. Seguin, Sputtered Thin Films of CuBr for Ammonia Microsensors: Morphology, Composition and Ageing, *Sensors and Actuators B*, **2002**, 84, 6-11
- [40]Moos, R., M. Muller, C. Plog, A. Knezevic, H. Leye, E. Irion, T. Braun, K. J. Marquardt, and K. Binder, Selective Ammonia Exhaust Gas Sensor for Automotive Applications, *Sensors and Actuators B*, **2002**, 83, 181-189
- [41]涂泓先，以超音波與濺鍍法製備電化學式銨離子與氨氣感測器，國立成功大學化工所論文，2000
- [42]Ilkka, L., W. W. Kubiak, A. Lewenstam, and A. Ivaska, Inferences in a polypyrrole-based amperometric ammonia sensor, *Talanta*, **2000**, 52, 269-275.
- [43]Lahdesmaki, I., A. Lewenstam, and A. Ivaska, A polypyrrole-based amperometric ammonia sensor, *Talanta*, **1996**, 43, 125-134.
- [44]Heiduschka, P., M. Preschel, M. Rosch, and W. Gopel, Regeneration of an electropolymerised polypyrrole layer for the amperometric detection of ammonia, *Biosensors & Bioelectronics*, **1997**, 12, 1227-1231.
- [45]Katayama-Aramata, A., H. Nakajima, K. Fujikama, and H. Kita, Metal Electrode Bonded On Solid Polymer Electrolyte Membranes (SPE) - The Behavior Of Platinum Bonded On SPE For Hydrogen And Oxygen Electrode Processes, *Electrochimica Acta*, **1987**, 28, 777-780