

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

電流式氨氣感測器(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2214-E-029-007-

執行期間：93年08月01日至94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：精簡報告

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 94 年 7 月 11 日

電流式氨氣感測器(1/2)

Amperometric Ammonia Gas Sensor(1/2)

計畫編號：NSC 93-2214-E-029-007

執行期限：93/08/01~94/07/31

主持人：杜景順 執行機關：東海大學化工系

共同主持人：

一、摘要

本年度計畫乃利用高溫燒結法製備陶瓷基板，再於自製的陶瓷基板上以離子濺鍍法製備 Pt/陶瓷基板電極，並於 Pt/陶瓷基板上分別製備 RuO₂與 Pt-Ir 電極，利用 SEM 與 XRD 分析製備所得電極材料之表面形態與晶相，以循環伏安法分析白金系列電極之電化學活性面積與電極上氨之電化學反應特性，並分析氨在製備電極上之極化曲線，完成電極材料之評估。

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(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極與 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極之 q* 值分別為 8.9×10⁻⁴ 與 0.395 coul (電極幾何面積為 0.64cm²)，故 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極之 q* 值為 Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極之 444 倍。

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 圖中發現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。Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極呈顆粒型態分佈於表面其大小約為 0.7 ~ 1.7 μm。利用 Pt 片狀電極、RuO₂/Pt/多孔陶瓷基板與 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板分別為電極進行氨的循環伏安掃描，結果發現以 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極所得之氨氧化波峰電流最大，在氨水溶液濃度為 2800ppm 其值為 26.1 mA cm⁻²，故評估為其可作為氨感測電極材料。

關鍵詞：電流式，氨氣感測器，電極材料，感測特性

ABSTRACT

In the first year of this project, Pt/ceramic plate was prepared by ion sputtering Pt on ceramic plate prepared by calcination method. The surface

morphologies and the crystallinity of the preparing RuO₂/Pt/ceramic plate and Pt-Ir/Pt/ceramic plate electrodes were analyzed by SEM and XRD, respectively. The electroactive area of Pt on Pt-Ir/Pt/ceramic plate was obtained by using the cyclic voltammetry (CV) method. Using CV method and I-E polarization curves, the electrochemical properties of ammonia on the preparing electrodes were analyzed. The electrode materials for using as the sensing electrodes of the ammonia gas sensor were evaluated based on the electrochemical properties of ammonia on the preparing electrodes.

In 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution, the charges of the oxidation of hydrogen adsorbed on the electrode (q*) obtained by integration the area of the cyclic voltammograms were found to be 8.9×10⁻⁴ and 0.395 coul for Pt (sputtering)/ceramic plate and Pt-Ir(electroplating)/Pt (sputtering)/ceramic plate, respectively. The q* of Pt-Ir(electroplating)/Pt(sputtering)/ceramic plate was 444 fold of Pt (sputtering)/ ceramic plate.

The surface morphology of Pt (sputtering)/ceramic plate found from SEM photograph was similar to the ceramic plate. The granular structure of Pt-Ir(electroplating)/Pt(sputtering)/ceramic plate with particle size of 0.7 ~ 1.7 μm. Compared with Pt plate and RuO₂/Pt/ceramic plate electrodes, the maximum peak current on Pt-Ir(electroplating)/Pt(sputtering)/ceramic plate was found to be 26.1 mA cm⁻² from the cyclic voltammograms of the anodic oxidation of ammonia with concentration of 2800 ppm. Hence Pt-Ir(electroplating)/Pt(sputtering)/ceramic plate was evaluated as a suitable electrode for use in amperometric ammonia gas sensor.

Keywords: amperometric, ammonia sensor, electrode materials, sensing characteristics

二、計畫緣由與目的

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)，氮氣之排放標準為 1ppm(周界)。人體所能忍耐之濃度為大氣中含氮濃度 25-50ppm；如果氮的濃度升高至 2500ppm，且暴露半個時辰，則會造成傷亡。氮氣會引起呼吸道輕、中、重三種程度之傷害。除了急性傷害外，氮亦會在急性傷害後引起慢性呼吸系統疾病。又尿毒症患者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，呼氣中氮氣濃度會由 1500 ppb – 2000 ppb 降至 150ppb – 200ppb[1]。

由於電流式感測器訊號與濃度間呈現性關係，因此本計畫擬以氮氣為目標氣體，發展出一電流式電化學氮氣感測器，除了可偵測腎臟病人呼出之氮氣濃度(1.0ppm ~ 2.0ppm)外，亦可運用於污染性空氣排放之氮氣檢測(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氮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[2]。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氮之檢測[3]，其感測濃度範圍為 3%~100%。為了偵測較低濃度之氮且維持電極之穩定性，在本計畫中擬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氮之能力，而後將電極組裝成氣相系統感測氮氣，期望能達到較低濃度氮之感測。

在計畫第一年的計畫中，乃利用高溫燒結法製備陶瓷基板，再於自製的陶瓷基板上以離子濺鍍法製備 Pt/陶瓷基板電極，並於 Pt/陶瓷基板上分別製備 RuO₂ 與 Pt-Ir 電極，利用 SEM 與 XRD 分析製備所得電極材料之表面形態與晶相，以循環伏安法分析白金系列電極之電化學活性面積與電極上氮之電化學反應特性，並分析氮在製備電極上之極化曲線，完成電極材料

之評估。

三、研究方法與步驟

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板上(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。

3.1 陣列式微電極感測器之製備

將陶瓷基板在丙酮與甲醇溶劑中浸洗後，於 150°C 烘箱中乾燥。利用旋轉塗佈機將光阻劑塗佈於陶瓷板上，利用微影程序(photolithography)將陣列式感測器之電極組線路轉印至陶瓷基板上，並焊接外導線如圖 1 中所示。將所得之陣列式感測器利用澆鑄法將 Nafion[®] 製備在電極組上即完成。電化學電解槽如下圖 1 中所示。

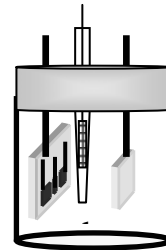


圖 1 電解槽示意圖

四、結果與討論

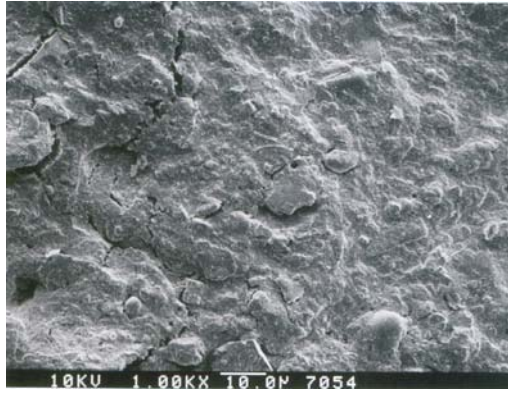
4-1 電極之電化學活性面積

下表一中利用循環伏安法測定濺鍍所得之 Pt 與電鍍所得之 Pt-Ir 電極上吸附氮之氧化(脫附)電量(q^*)與面積，結果顯示電鍍 Pt-Ir 電極的 q^* 為濺鍍白金之 444 倍。

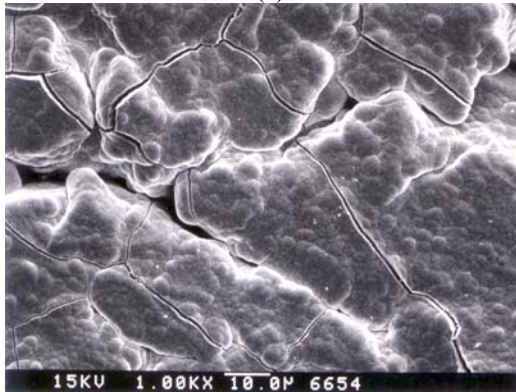
表 1 電極材料對 q^* 的影響 Geometric area of WE = 0.64cm², RE: Ag/AgCl/3M NaCl, CE: Pt wire, electrolyte: 0.5M H₂SO₄, room temperature, Scan rate= 1mV sec⁻¹, Scan range= -0.2V ~ 0.3V

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

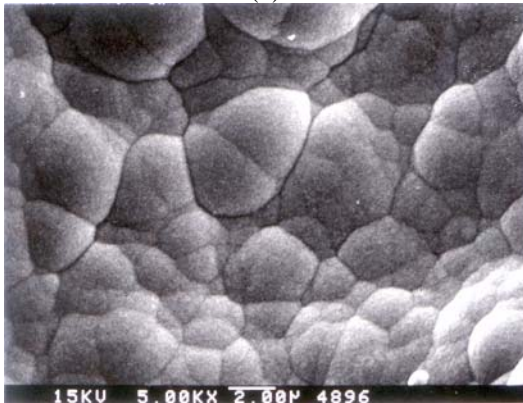
4-2 電極之表面組態



(a)



(b)



(c)

Fig. 1 SEM photographs of (a) Pt (sputtering)/porous plate, (b), (c)Pt-Ir (electroplating)/Pt (sputtering) /porous ceramic plate

如上圖(Fig. 1)中所示，濺鍍白金的面形態相當接近多孔陶瓷基材的形，其原為為濺鍍白金較薄；另一方面，電鍍所得之 Pt-Ir 電極較厚且呈顆粒狀的形態，大小在 $0.7\sim 1.7\mu\text{m}$ 之間。

4-3 電極之 XRD 分析

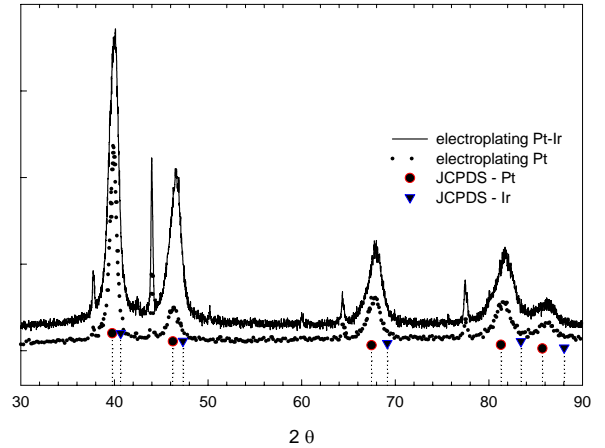
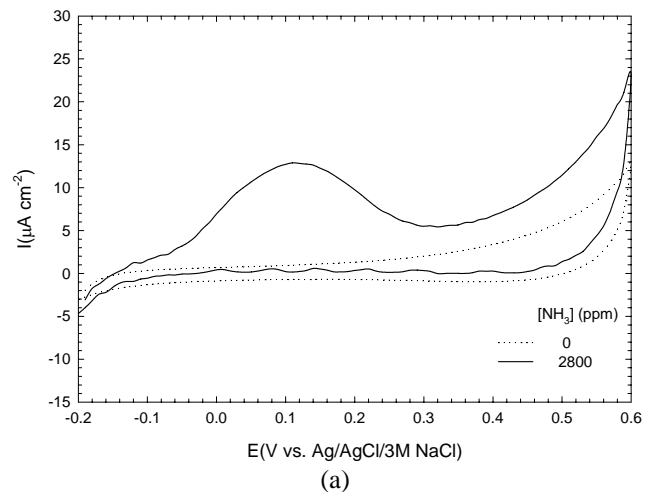


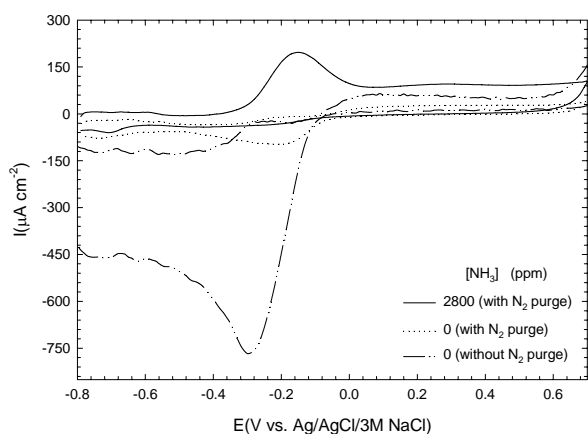
Fig. 2 The XRD spectra of the Pt (electroplating) /Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrodes and Pt-Ir (electroplating) /Pt (sputtering) / porous ceramic plate electrodes

Fig. 2 中所示分別為電鍍 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 波峰角度與電鍍所得之 Pt-Ir 及電鍍 Pt 波峰角度比較，發現在 Pt-Ir 中的 Pt 波峰角度較電鍍 Pt 電極之波峰角度向右平移，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。

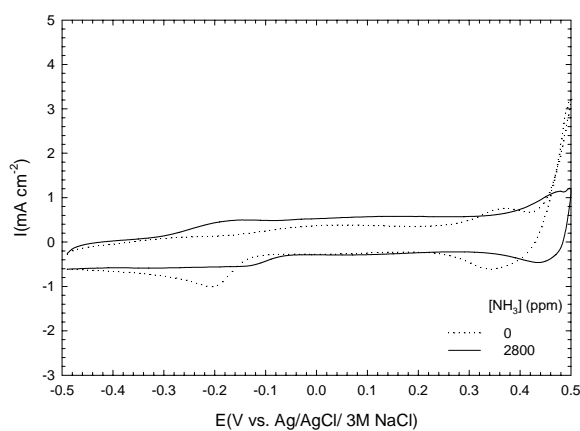
4-4 氮在不同電極材料上之電化學反應特性



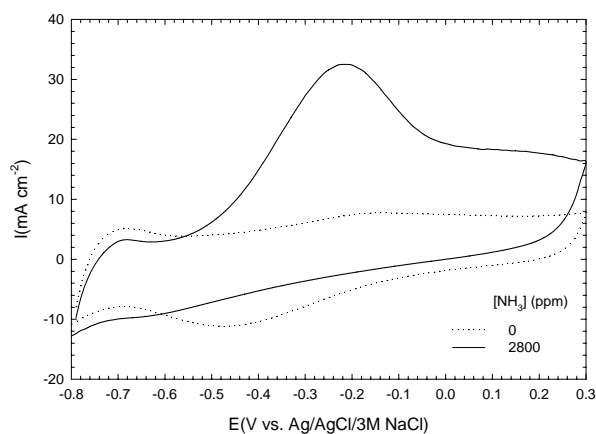
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3 The cycle voltammograms of (a) Cu foil, (b) Pt foil, (c) RuO₂/Pt(sputtering)/ceramic plate, and (d) Pt-Ir (electroplating)/Pt(sputtering)/ceramic plate electrodes in 0.01M KOH. 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

Fig. 3 中為各種電極材料；包括 Cu 片狀電極，Pt 片狀電極，RuO₂ 與電鍍之 Pt-Ir 電極，在 2800 ppm NH₃ 之 0.01M KOH 水溶液以及其 0.01M KOH 背景水溶液中的循環伏安圖，將其

氮的氧化波峰電位與電流整理在下表 2 中，吾人發現以電鍍之 Pt-Ir 電極對氮的氧化活性最大，其氧化波峰電流可達 26.1 mA cm⁻²。

Table 2 The net peak current for anodic oxidation of 2800ppm ammonia in 0.01 M KOH aqueous solution

Electrode	Peak potential (V)	Peak current (μA cm ⁻²)
Pt foil	-0.15	205
Cu foil	0.117	12
RuO ₂	-0.155	372
Electroplating Pt-Ir	-0.208	26071

5、結論

在本計畫第一年度的研究中得到以下之結論：

以 CV 法測定電極氧化氮之電量(q*)，結果發現 Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極與 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極之 q* 值分別為 8.9×10⁻⁴ 與 0.395 coul，兩電極之電極幾何面積為 0.64cm⁻²，故 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極之 q* 值遠大於 Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基材電極，其比值為 444。

以 SEM 分析 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表面形態，發現兩者大為不同。其中以濺鍍法製備所得之 Pt 電極表面組態；由於其較薄，故與多孔陶瓷基材較為接近。Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極，由於其負載量較大，使其表面形態迥異於基材。

利用 Pt 片狀電極、RuO₂/Pt/多孔陶瓷基板與 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板分別為電極進行氮的循環伏安掃描，結果發現以 Pt-Ir(電鍍)/Pt(濺鍍)/多孔陶瓷基板電極所得之氮氧化波峰電流最大，在氨水溶液濃度為 2800ppm 其值為 26.1 mA cm⁻²，故評估為其可作為氮感測電極材料。

六、參考文獻

- [1] Simenhoff, M. L., J. F. Burke, J. J. Saukkonen, A. T. Ordinario and R. Doty, *New England Journal of Medicine*, **1997**, 297(3), 132-135
- [2] Heiduschka, P., M. Preschel, M. Rosch, and W. Gopel, *Biosensors & Bioelectronics*, **1997**, 12, 1227-1231
- [3] 涂泓先，以超音波與濺鍍法製被電化學式銨離子與氮氣感測器，國立成功大學化工所論文，2000