

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

感測器技術被已廣泛地應用在日常生活上，例如資訊、通訊、汽車、醫療、電子產品等週邊設備上。感測的種類包括溫度、氣體、液體、和壓力等，氣體感測器是其中一種，常用於防災、居家安全、病理研究、製程控制、及環境污染防治等領域上。由於近年來工業發展快速，工廠、汽機車等的廢棄排放量，遠遠超過大自然的負荷，導致空氣污染產生。雖然世界各國已開始設法改善，但目前污染氣體增加的速度遠高於改善的速度，故控制排放量以維持空氣品質，是相當重要的課題。要控制排放量，就要先知道所排放的氣體是什麼，傳統的分析儀器如氣像層析儀(GC)或原子吸收光譜儀(AAS)，可以分析出氣體的種類，並且具有高靈敏度、高準確性、和低濃度偵測極限等優點。但其因體積龐大、價格昂貴、不易攜帶、和需要人工採集等缺點，最重要的是不能連續及即時偵測，並不符合當前需求。

在居家、工作場所、或其他較封閉的場所中，一氧化碳、氯氣、氯化氫等有毒氣體，在低濃度下就對人體身體健康會有影響，甚至有致命的危險。部分有毒氣體如果沒有明顯氣味或是顏色，人體本身很

難去察覺到，所以感測器技術在氣體監測方面的應用就顯得相當重要。

## 1.2 一氧化碳簡介

在大自然的環境下一氧化碳的濃度大約在 0.01~0.2 ppm 左右，雖然很微量，但因為它是一種無色無味的氣體，所以很難被人所察覺，其詳細的物理性質如表 1-1 所示。一氧化碳一旦進入血液中，其與血液中血紅素的結合能力是氧氣的 200 倍以上，會大量取代氧氣和血紅素結合，依濃度不同和暴露時間的長短，可能會有下列的情況發生，例如頭痛、耳鳴、嘔吐、血壓降低等不同程度的症狀，嚴重的話可能導致死亡，詳細狀況如表 1-2 所示。如果情況嚴重但未致命，在康復復原的過程中，可能會有頭昏眼花、喪失記憶或引發視覺及精神上的障礙，嚴重傷害到腦部的話，則不能完全復原<sup>[1]</sup>。圖 1-1 為人體暴露於一氧化碳的環境中，在不同的暴露時間、不同的一氧化碳濃度下對人體可能會造成的影響<sup>[2,3,4]</sup>。

表 1-1 一氧化碳的物理性質

外觀、氣味	無色無味的可燃性有毒氣體
分子式	CO
分子量	28.01 g/mol
密度	1.25 Kg/m <sup>3</sup> at 0 °C 1atm
沸點	-192 °C
熔點	-205 °C
自燃點	609 °C
臨界溫度	-136 °C
臨界壓力	35 大氣壓力
密度(at 0°C, 1 atm)	1.25 g/liter
水中溶解度	26 mg/l at 20 °C
爆炸上下限	12.5 ~ 74 %
在其他物質中的溶解性	能溶於甲醇、乙醇、氨水

表 1-2 一氧化碳的危害性

CO 濃度	暴露時間	危害性
0.5 %	數分鐘	致命
0.4 %	數十分鐘內	致命
0.2 ~ 0.25 %	0.5 小時	失去意識
0.1 ~ 0.2 %	2 小時	噁心、頭痛、神智不清
0.1 ~ 0.2 %	1.5 小時	反應遲鈍
0.1 ~ 0.2 %	0.5 小時	心跳加速且不規則
800 ppm	45 分鐘	頭暈、反胃、抽筋(痙攣)
400 ppm	2-3 小時	頭痛、不適
100 ppm	2-3 小時	輕微頭痛
50 ppm	6 週	動物的心臟及腦組織改變
50 ppm	8-12 小時	心智測驗表現差
50 ppm	1.5-4 小時	工作效率降低
9 ppm	8 小時	降低週邊空氣品質

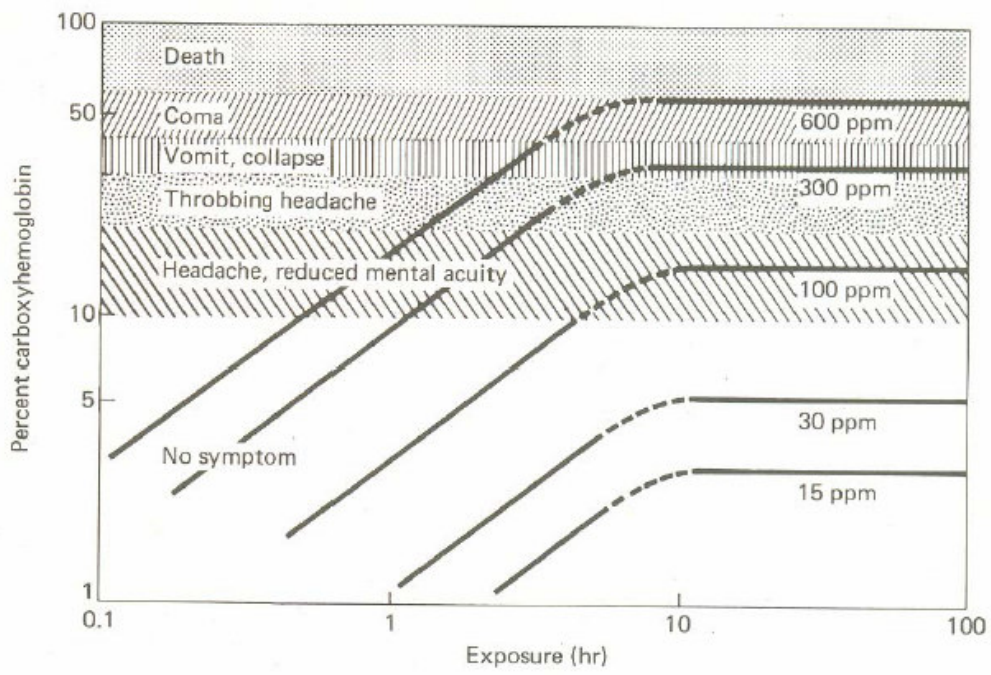


圖 1-1 暴露於一氧化碳的環境下，時間、濃度對人體的影響<sup>[2,3,4]</sup>。

如何證實一氧化碳中毒：

一、鹼液試驗：

取稀釋成 5 % 之血液 5 ml，加入 40 % 之 NaOH 5 ml，若血液顏色能維持鮮紅色，表示有 hemoglobin carbon monoxide( HbCO)存在。正常之氧基紅血球素(oxyhemoglobin) 應為暗褐色。此為快速之定性分析法。

二、Katayama 試驗：

取血 5 滴，加入 10 ml 水之試管中輕盪後；加入 5 滴黃色硫化氫，在振盪後，逐滴加入 30 % 醋酸，使呈弱酸性，若呈美麗之薔薇紅色，表示有一氧化碳存在，正常血液則呈骯髒之棕綠色。此法相當靈敏，約 10 % 之 HbCO 即能測出。

三、光譜分析法：

利用(hemoglobin oxygen, HbO<sub>2</sub>)和 HbCO 吸收不同光譜之特性，可以在光譜儀上察知 HbCO 是否存在，並可準確測量其含量<sup>[5]</sup>。

目前國內對於一氧化碳的規範，是依據空氣污染防治法對於作業環境空氣中有害物質容許濃度標準，八小時之日時量平均容許濃度(TWA)為 35 ppm，上限濃度訂為 50 ppm，短時間之時量平均容許濃度(STEL)為 52.5 ppm，其他國家對於呼吸空氣中的一氧化碳也有相

關的規範，如表 1-3<sup>[6]</sup>所示。而在一般人的家中，因為烹調、加熱、取暖或、抽菸等因素，一氧化碳的平均濃度約為 0.5-5 ppm，但使用氣體爐時可達 5-15 ppm，如果燃燒不完全時則可能達到 30 ppm 以上。當空氣中氧氣含量低於 17 %時就容易燃燒不完全，長時間下會有慢性中毒的危險，加上一氧化碳是無色無味的氣體，很難察覺，所以可以準確分析、偵測、並提出警報的一氧化碳感測器是有必要的。

一般市面上販售的一氧化碳警報器，CO 濃度在 30 ppm 以下時不會發出警報。在濃度達到 70 ppm 且暴露時間達到一小時以上，才會發出警報聲響，警報聲響音量約為 85 分貝<sup>[7]</sup>。

表 1-3 其他國家呼吸空氣中一氧化碳的標準<sup>[6]</sup>

國家	規範	CO 最大容許濃度
澳洲	AS 2299-1979	10 ppm
英國	BS 4275	5 ppm
紐西蘭	NZSS 2190	10 ppm
荷蘭	Law NO.48721980	10 ppm
南非		10 ppm
美國	Fed. Sp(a)B-B-A-1034	10 ppm
	OSHA	20 ppm
	CGA Grade D	20 ppm
	CGA Grade E	10 ppm
	US Coastguard	20 ppm



### 1.3 氣體感測器

一般來說，感測器 (sensor) 的組成主要有兩個基本部分：一是分子辨識單元 (molecular recognition unit)、二是信號轉換單元 (signal transduction unit)。其中分子辨識單元是用來與待測受質 (即分析物) 產生交互作用 (interaction) 的部分，也就是類似一個「陷阱」，可以吸引受質並將其「捕獲」住，再接著引起後續的信號傳遞。設計分子辨識單元有兩項指標，即愈高的選擇性 (selectivity) 及愈強的親和力 (affinity) 愈好。基本上從生物分子中，如酵素 (enzyme)、抗體 (antibody) 等所取得的辨識單元，是經千萬年演化，具有極高的選擇性及很強親和力。科學家們利用它們來建構感測器，因此常通稱為生物感測器 (biosensor)。也有研究者自行設計或是類比天然的生物分子，利用合成技術製造出感測器，通稱為化學感測器 (chemosensor)。

而信號轉換單元是由於我們無法看到受質是否被分子辨識單元所「辨識」，因此感測器中需要有告訴我們的讀出單元 (readout unit)，將分子的辨識行為直接 (direct) 轉換為可被讀出的訊號。常用的轉換信號方式有兩種：可轉換成電化學訊號 (electrochemical signal) 或光學信號 (optical signal)。電化學訊號可能以導電度 (conductivity) 改變或電位 (electric potential) 變化來表現；而光學信號則有顏色變

化或莫耳吸收係數 (molar absorption coefficient) 的改變，或是更靈敏的螢光強度 (fluorescence intensity) 的增減或波長的移動。感測器的整個作用流程可由圖 1-2 來解釋<sup>[8]</sup>。

最早的氣體感測器可溯至 1923 年由 Jonson 提出的接觸燃燒式氣體感測器，自此開啟了氣體感測器的研究風潮。目前氣體感測器主要可以分為金屬氧化物半導體型、固態電解質型、光學型、場效電晶體型、固態高分子電解質型、石英振動型和觸媒燃燒型等不同類型，上述各種氣體感測器比較整理如表 1-4 所示。

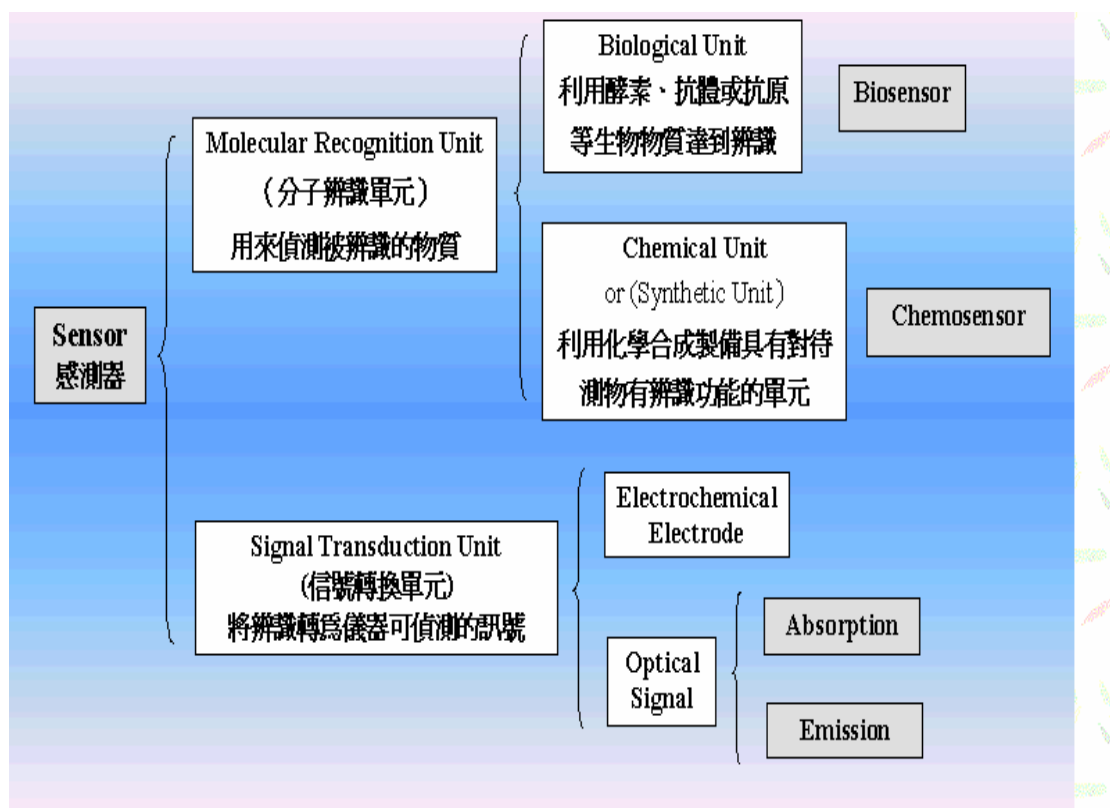


圖 1-2 感測器整個作用流程<sup>[8]</sup>。

表 1-4 各種氣體感測器的比較

感測器種類	利用原理	使用的材料	感測的氣體	優點和缺點
金屬氧化物半導體型	氣體吸附	SnO <sub>2</sub> 、ZnO	CO、NO <sub>2</sub> 、 SO <sub>2</sub>	穩定性高/操作溫度高
固態電解質型	電極反應	LaF <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> 、O <sub>2</sub> 、SO <sub>x</sub>	可測低濃度/ 易被污染老化
光學型	光線吸收	特定光源	有毒氣體	準確度高/ 價錢高
場效電晶體型	氣體吸附	Pd-MOSFET	H <sub>2</sub> 、NH <sub>3</sub> 、 O <sub>2</sub>	穩定性高/ 靈敏度低
固態高分子電解質型	電極反應	離子交換膜 + 電極	可燃性 氣體	耐強酸/ 靈敏度差
石英振動型	氣體吸附	塗佈膜 + 石英振動子	H <sub>2</sub> O、 有毒氣體	準確度高/ 受溼度影響
觸媒燃燒型	氧化反應	Pt、Pd 線圈	可燃性 氣體	不受溫度影響/ 無選擇性

## 1.4 研究動機與目的

目前應用於偵測一氧化碳之金屬氧化物半導體型氣體感測器的材料，例如  $\text{SnO}_2$  和  $\text{ZnO}$  等，雖然有材料成本低廉、元件製備簡單、易與微處理器組合、使用壽命長等優點，但是其操作溫度過高(300 °C 以上)，若長期使用來監測一氧化碳的話，不符合操作成本效益。所以研發一操作溫度低(或是在室溫下就可以感測 CO)，並且具有一定感測靈敏度之感測材料，是本研究改進的方向。

實用的氣體感測器應該有(1)具有良好的選擇性(selectivity)；(2)在低濃度時還能保持高靈敏度(sensitivity)；(3)自動操作、具穩定性、電量消耗少；(4)容易大量生產使價錢便宜；(5)與微機電製程(MEMS)相容等特性。根據前人的研究發現，含有過渡元素(鈾錒鈷系)的鈣鈦礦結構(perovskite structure)氧化物，對於一氧化碳有很好的催化反應。1988 年 T. Arakawa 等人首先發現這個結果，尤其是  $\text{La}_{0.8}\text{SrCoO}_3$  效果最好。更深入的探討研究發現，以過渡元素取代部分 Co 位置(B 位置)所形成鈣鈦礦結構，可以大幅降低對一氧化碳偵測的操作溫度<sup>[8]</sup>。此外，添加金屬元素取代鈣鈦礦結構中的 B 位置亦可以改善催化活性，P. K. Gallagher 等人發現  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  中，以 Cu 取代 B 位置的 Mn 有助於催化活性改善，在  $0.4 \leq X \leq 0.7$  的範圍內具有最大的

活性<sup>[10,11]</sup>。且將  $\text{Al}_2\text{O}_3$  混入  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  中，對於 CO 催化性質也有明顯的改善。

本研究先以溶膠-凝膠法製備鑰鋁鈷銅溶膠，再利用旋轉塗佈法將其製成一氧化碳氣體感測薄膜，希望此薄膜可以達到降低操作溫度的目的，但仍是具有一定感測靈敏度的感測材料。