



(21)申請案號：106118413

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 03 日

(51)Int. Cl. : G01N27/26 (2006.01)

(30)優先權：2016/10/17 美國

62/408,924

(71)申請人：誠映股份有限公司 (中華民國) AKUBIC CO., LTD (TW)

臺北市文山區新光路 1 段 32 巷 4 弄 19 號

(72)發明人：陳冠榮 CHEN, KUAN-JUNG (TW)；葛士豪 KO, SHIH-HAO (TW)；曾智勇 TSENG, CHIN-YUNG (TW)；于小涵 YU, HSIAO-HAN (TW)

(74)代理人：李秋成；曾國軒

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：8 共 33 頁

(54)名稱

平面型溶氧感測電極及其製法

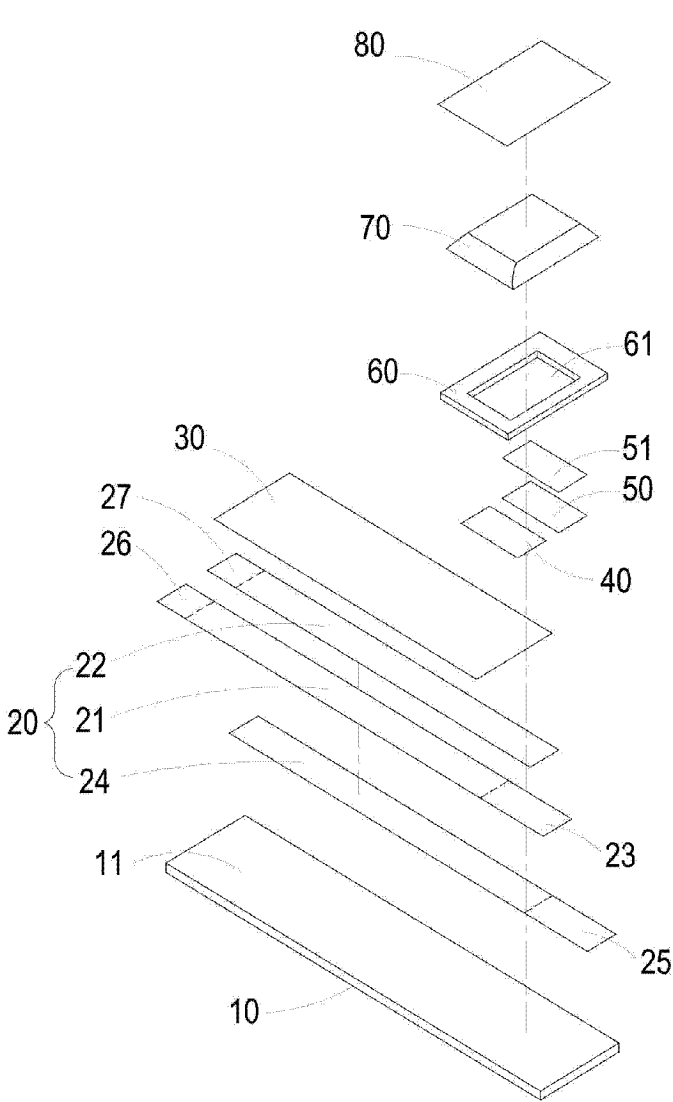
PLANAR DISSOLVED OXYGEN SENSING ELECTRODE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)摘要

本案係關於一種應用於水質監測之平面型溶氧感測電極及其製法。其結構包括電絕緣基板、導電層、氧氣感測層、參考感測層及電解質層。電絕緣基板具有一平面。導電層設置於電絕緣基板之平面上。導電層具有第一導電部、第二導電部、第一反應區及第二反應區，第一導電部及第二導電部彼此絕緣隔離，且分別連接至第一反應區及第二反應區。氧氣感測層設置於第一反應區之上。氧氣感測層包括有複數個觸媒顆粒及高分子基體，且複數個觸媒顆粒分散於高分子基體中。參考感測層設置於第二反應區之上。電解質層設置且覆蓋於氧氣感測層及參考感測層之上。

A planar dissolved oxygen sensing electrode and a manufacturing method thereof are provided for water quality monitoring. The structure includes an insulating base plate, an electric-conductive layer, an oxygen sensing layer, a reference sensing layer, and an electrolyte layer. The insulating base plate includes a planar surface. The electric-conductive layer is disposed on the planar surface of the insulating base plate. The electric-conductive layer includes a first conductive part, a second conductive part, a first reaction zone and a second reaction zone. The first conductive part and the second conductive part are insulated and apart from each other, and further connected to the first reaction zone and the second reaction zone, respectively. The oxygen sensing layer is disposed on the first reaction zone. The oxygen sensing layer includes plural catalyst particles and a polymer matrix, and the plural catalyst particles are dispersed in the polymer matrix. The reference sensing layer is disposed on the second reaction zone. The electrolyte layer is disposed on the oxygen sensing layer and the reference layer to cover thereon.

指定代表圖：



第1圖

- 符號簡單說明：
- 1 . . . 平面型溶氧感測電極(簡稱感測電極)
 - 10 . . . 電絕緣基板
 - 11 . . . 平面
 - 20 . . . 導電層
 - 21 . . . 第一導電部
 - 22 . . . 第二導電部
 - 23 . . . 第一反應區
 - 24 . . . 導電銀層
 - 25 . . . 第二反應區
 - 26 . . . 工作電極連接區域
 - 27 . . . 對電極連接區域
 - 30 . . . 絕緣防水層
 - 40 . . . 氧氣感測層
 - 50 . . . 參考感測層
 - 51 . . . 固態氯離子保護層
 - 60 . . . 中隔片
 - 61 . . . 開口
 - 70 . . . 電解質層
 - 80 . . . 氣體透氣層

【發明說明書】

【中文發明名稱】 平面型溶氧感測電極及其製法

【英文發明名稱】 PLANAR DISSOLVED OXYGEN SENSING

ELECTRODE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本案係關於一種應用於水質監測之感測電極，尤指一種平面型溶氧感測電極及其製法。

【先前技術】

【0002】 傳統水質監測的採樣與分析往往需耗費許多時間及人力，也無法即刻有效的反應出廢水處理成效不彰或是處理水水質異常等問題，進而使排放廢水影響到河川的水質。為符合實際需求，水質監測裝置必須能即時分析水質，以有效掌握水處理成效與水質變動的狀況，進而改善應對處理程序之操作。另一方面，對於水回收再利用的需求，也使水質監測裝置必須能進行線上即時監測之需求大幅提升。

【0003】 然而傳統的水質監測裝置係採用玻璃電極作為其離子感測電極。雖然玻璃電極可穩定的測定水質中的離子濃度，但其結構複雜、成本昂貴，也不利於小型化。此外，受限於水質監測裝置之玻璃電極與參考電極之結構，亦無法有效提昇感測之靈敏度。傳統極譜式溶氧感測電極所使用的塊材狀貴金屬(例如白金、金以及銀)等電極材料，由於用量較多，所以電極成本相對較昂貴，並且靈敏度較差。

【0004】 有鑑於前述需求和問題，實有必要提供一種平面型溶氧感測電極及其製法，以應用於水質監測。

【發明內容】

【0005】 本案之目的在於提供一種平面型溶氧感測電極及其製法。透過平面化及觸媒顆粒與高分子基體的複合材料來改善溶氧感測電極之感測靈敏度。其中氧氣感測層採用觸媒顆粒與高分子基體之複合材料改善了傳統極譜式(polarographic)溶氧量測的靈敏度問題，平面化的感測層結構使整體感測電極的體積縮小以及降低製作原物料成本，進而使平面型溶氧感測電極具有高選擇性以及靈敏度，以應用於醫學、生化、化學、農業、環境等領域，如應用於監測水耕植物種植過程的溶氧濃度變化、血液中溶氧量、眼球溶氧量、水產養殖之水質溶氧量或是結合特定酵素即可監測出特定生物指標(例如是葡萄糖)等。

【0006】 本案另一目的在於提供一種平面型溶氧感測電極及其製法。其結構小巧精簡、製程簡單、成本低廉，更利於達成提供拋棄型感測電極之目的。

【0007】 為達前述目的，本案提供一種平面型溶氧感測電極，包括電絕緣基板、導電層、氧氣感測層、參考感測層以及電解質層。電絕緣基板具有至少一平面。導電層設置於電絕緣基板之至少一平面上。其中導電層具有第一導電部、第二導電部、第一反應區及第二反應區，第一導電部及第二導電部彼此絕緣隔離，且分別連接至第一反應區及第二反應區。氧氣感測層設置於與第一導電部連接之第一反應區之上。氧氣感測層包括有複數個觸媒顆粒及一高分子基體，且複數個觸媒顆粒分散於高分子基體中。參考感測層設置於第二反應區之上。電解質層設置且覆蓋於氧氣感測層及參考感測層之上。

【0008】 為達前述目的，本案另提供一種平面型溶氧感測電極之製法，包括步驟：(a)提供電絕緣基板具有至少一平面，並於電絕緣基板之至少一平面上形成導電層，其中導電層具有第一導電部、第二導電部、第一反應區及第二反應區，第一導電部及第二導電部彼此絕緣隔離，且分別連接至第一反應區及第二反應區；(b)分別形成氧氣感測層及參考感測層覆蓋於第一反應區與第二反應區之上，其中氧氣感測層包括有複數個觸媒顆粒及一高分子基體，且複數個觸媒顆粒分散於高分子基體中；以及(c)形成電解質層，覆蓋於氧氣感測層及參考感測層之上。

【圖式簡單說明】

【0009】 第1圖係揭示本案較佳實施例之平面型溶氧感測電極之結構分解圖。

【0010】 第2圖係揭示本案較佳實施例平面型溶氧感測電極之氧氣感測層之剖面結構示意圖。

【0011】 第3圖係揭示本案平面型溶氧感測電極電極之一示範性電化學循環伏安結果圖。

【0012】 第4圖係揭示傳統溶氧感測電極之電化學循環伏安結果圖。

【0013】 第5圖及第6圖係分別揭示將第3圖與第4圖電化學循環伏安計之施加電位同時固定於-0.2 V的條件下進行電流靈敏度感測結果。

【0014】 第7圖係揭示本案較佳實施平面型溶氧感測電極與傳統感測電極之靈敏度感測結果比較圖。

【0015】 第8圖係揭示本案較佳實施例之平面型溶氧感測電極之製法流程圖。

【實施方式】

【0016】 體現本案特徵與優點的一些典型實施例將在後段的說明中詳細敘述。應理解的是本案能夠在不同的態樣上具有各種的變化，其皆不脫離本案的範圍，且其中的說明及圖式在本質上係當作說明之用，而非用於限制本案。

【0017】 本案揭露一種平面型溶氧感測電極(planar dissolved oxygen (DO) sensing electrode)1，其結構主要包括電絕緣基板(insulating base plate)、導電層(electric-conductive layer)、氧氣感測層(oxygen sensing layer)、參考感測層(reference sensing layer)以及電解質層(electrolyte layer)。於本案中，參考感測層可例如是但不受限於一銀/氯化銀參考感測層(silver/silver chloride reference sensing layer)。導電層設置於電絕緣基板之該至少一平面上，其中導電層具有第一導電部、第二導電部、第一反應區及第二反應區，第一導電部及第二導電部彼此絕緣隔離，且分別連接至第一反應區及第二反應區。氧氣感測層設置於第一反應區。銀/氯化銀參考感測層設置於第二反應區。電解質層設置且覆蓋於氧氣感測層及銀/氯化銀參考感測層之上。利用電泳、電聚合、液滴塗布或網印的方式將複數個觸媒顆粒及高分子基體之複合材料構成之平面型氧氣感測層設置於導電層上，並且能夠在不失準確度的情況下，大幅縮小平面型溶氧感測電極體積，且使平面型溶氧感測電極具有高選擇性以及靈敏度。

【0018】 請參閱第 1 圖，其係揭示本案較佳實施例之平面型溶氧感測電極之結構分解圖。如圖所示，本案平面型溶氧感測電極(於後簡稱感測電極)1，包

括有電絕緣基板 10、導電層 20、絕緣防水層 30、氧氣感測層 40、參考感測層 50、中隔片 60、電解質層 70 以及氣體透氣層 80。其中電絕緣基板 10 具有至少一平面 11。導電層 20 包括第一導電部 21 及第二導電部 22，分別設置於電絕緣基板 10 之至少一平面 11 上，且彼此絕緣隔離。於本實施例中，第一導電部 21 及第二導電部 22 以設置於同一平面 11 為較佳。第一導電部 21 具有第一反應區 23。於本實施例中，由於使用之參考感測層 50 可例如是但不受限於銀/氯化銀參考感測層，對應銀/氯化銀構成之參考感測層 50，導電層 20 更包括導電銀層 24，設置於第二導電部 22 與電絕緣基板 10 之間，其中導電層 20 之第二導電部 22 部份覆蓋導電銀層 24，且將導電銀層 24 未為第二導電部 22 所覆蓋之部份組配架構為第二反應區 25。絕緣防水層 30 設置於導電層 20 上，至少部份覆蓋導電層 20 之第一導電部 21，且覆蓋第二導電部 22。其中第一導電部 21 未為絕緣防水層 30 覆蓋之部份即組配構成第一反應區 23，而導電銀層 24 之第二反應區 25 亦未為絕緣防水層 30 所覆蓋或遮蔽。於本實施例中，第一導電部 21 之第一反應區 23 與導電銀層 24 之第二反應區 25 更以一微細間隔而相對鄰設，俾利於整體結構之小型化。更佳者，第一反應區 23 及第二反應區 24 係分別位於第一導電部 21 及導電銀層 24 之各端部。氧氣感測層 40 及參考感測層 50 分別對應設置於第一導電部 21 之第一反應區 23 及導電銀層 24 之第二反應區 25。換言之，絕緣防水層 30 以及氧氣感測層 40 共同覆蓋於第一導電部 21 之上，參考感測層 50 則覆蓋於導電銀層 24 之第二反應區 25 之上。於一實施例中，感測電極 1 更包括一固態氫離子保護層 51，設置於參考感測層 50 之上，用以維持參考感測層 50 之表面氫離子濃度於一固定值，其中固態氫離子保護層 50 係利用例如是但不受限於瓊脂糖凝膠(Agarose)、聚丙烯醯胺凝膠(Polyacrylamide)、白明膠(Gelatin)、海藻

酸鈣(Calcium alginate)或聚乙炔醇縮丁醛樹脂(Polyvinyl butyral resin, PVB BUTVAR B-98,)等凝膠材料去附著含氯離子之液態電解質而構成於參考感測層 50 的表面，其中該液態電解質可例如是但不受限於為氯化鉀、氯化鈉、鹽酸。於一較佳實施例中，固態氯離子保護層 51 更係利用 3M 氯化鉀水溶液與 2 %聚乙炔醇縮丁醛樹脂(Polyvinyl butyral resin, PVB, BUTVAR B-98)甲醇水溶液均勻混合後，透過液滴塗部法將此凝膠層固定在參考電極表面並乾燥使之成膜。值得注意的是，絕緣防水層 30、氧氣感測層 40 以及參考感測層 50 可例如但不受限於構成在相同的平面上，且構成順序可視實際需求而調變，本案並不限於三者之構成順序。於一較佳實施例中，第一反應區 23 及第二反應區 25 係分別連接於第一導電部 21 及第二導電部 22 之各端部，且第一導電部 21 與第二導電部 22 在相對於第一反應區 23 及第二反應區 25 之另一端更分別具有一工作電極連接區域 26 與一對電極連接區域 27，未被絕緣防水層 30 覆蓋而曝露，且連接至量測連接線路(未圖示)，以形成感測電路，惟其非限制本案之必要技術特徵，於此不再贅述。另外，電解質層 70 設置於氧氣感測層 40 及參考感測層 50 之上，且同時覆蓋於氧氣感測層 40 及參考感測層 50 之上。於本實施例中，感測電極 1 更包含一中隔片 60，具有一開口 61，中隔片 60 環設於氧氣感測層 40、參考感測層 50 以及電解質層 70 周圍，俾使電解質層 70 貫穿開口 61 且容置於開口 61 的內周面內並與氧氣感測層 40 及參考感測層 50 接觸。另外，感測電極 1 更包含氣體透氣層 80，設置於電解質層 70 之上，並與中隔片 60 貼合，俾使電解質層 70 保持於氣體透氣層 80 與離子感測層 40 及參考感測層 50 之間，用以將自氣體透氣層 80 處產生之目標感測離子透過電解質層 70 分別傳遞至氧氣感測層 40 及參考感測層 50。於一較佳實施例中，電解質層 70 更為一 0.1 M 三羥甲基氨基甲烷

(Tris (hydroxymethyl) aminomethane, Tris)水溶液，利用膠機將固定點膠體積設定為 250 μL ，且將中隔片 60 之開口 61 內之電解質填充區域填滿後，即可完成該電解質層 70 的製作，進而構成本案之感測電極 1。

【0019】 於前述實施例中，氧氣感測層40構成於導電層20之第一導電部21之第一反應區23之上。第2圖係揭示本案較佳實施例平面型溶氧感測電極之氧氣感測層之剖面結構示意圖。如圖所示，氧氣感測層40更係由複數個觸媒顆粒41與一高分子基體42所組成，其中高分子基體42可由例如是但不受限於聚苯胺(Polyaniline)、聚吡咯(Polypyrrole)、聚苯胺與聚吡咯複合材料、磺酸化四氟乙基共聚物(Sulfonated tetrafluorethylene copolymer, Nafion)、甲殼素(Chitosan)或羥乙基纖維素(Hydroxyethyl-cellulose)所構成。另一方面，觸媒顆粒41可例如但不受限於一選自一單一金屬元素 M_1 、一二元金屬 M_1-M_2 、一三元金屬 $M_1-M_2-M_3$ 、一單一金屬氧化物 M_1O_x 、一二元金屬氧化物 $M_1O_x-M_2O_x$ 及一金屬-金屬氧化物複合材料 $M_1-M_1O_x$ 所組成之族群之至少一者所構成。其中， x 係小於3，而 M_1 、 M_2 與 M_3 可分別選自由鉑(Pt)、金(Au)、鈀(Pd)、銀(Ag)、銱(Ir)、鉍(Bi)、鋰(Li)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋁(Al)、鉻(Cr)、鈦(Ti)、錳(Mn)、銻(Sb)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鎵(Ga)、鉬(Mo)、鈳(Ru)、銠(Rh)、錫(Sn)、銦(In)、銱(Os)、鉭(Ta)、鎢(W)、鈾(Ce)及釔(Y)所組成之群組之一。於一實施例中，此觸媒顆粒41包含有二元、三元金屬與二元金屬氧化物，且其金屬元素莫耳比係大於0小於100 %。於一較佳實施例中，觸媒顆粒41更係由複數個Pt-Pd-Au三元奈米金屬顆粒所組成，其觸媒顆粒41之平均粒徑範圍介於0.5 nm 至100 μm 之間，與高分子基體42，藉由電泳、電聚合、液滴塗布以及網印的方式使具觸媒顆粒41與高分子基體42之氧氣感測層40構成於導電層20之第一導電部21之第一反應區23之上。

【0020】 於本實施例中，感測電極 1 藉由極譜分析法（polarographic analysis method）即可進行水溶液中溶氧量的監測。其感測原理係於陰極及陽極間給予一施加電位，電位範圍介於 1V 至-1V 之間。當氧氣分子到達陰極平面時，會進行電化學氧氣還原反應(如式 1 所示)，而陽極的參考電極則進行電化學氧化反應(如式 2 所示)。



【0021】 第 3 圖係揭示本案平面型溶氧感測電極之一示範性電化學循環伏安結果圖，其中感測電極 1 之氧氣感測層 40 結構即如第 2 圖所示，係於網印碳導電層 20(參考第 1 圖)上形成 Pt-Pd-Au 三元奈米之金屬觸媒顆粒 41 與磺酸化四氟乙基共聚物(Nafion)之高分子基體 42 構成之氧氣感測層 40(參考第 2 圖)。第 4 圖係揭示傳統溶氧感測電極之電化學循環伏安結果圖，其中感測電極之氧氣感測層係於網印碳導電層上濺鍍金薄膜(厚度 30 nm)而構成其氧氣感測層。比較第 3 圖與第 4 圖之結果可知，於感測不同氣氛(氮氣 N₂、空氣 Air、氧氣 O₂)下水溶液中溶氧含量(0 ppm、6 ppm、20 ppm)時，本案氧氣感測層 40 具有 Pt-Pd-Au 三元奈米之金屬觸媒顆粒 41 與磺酸化四氟乙基共聚物(Nafion)之高分子基體 42 構成之特殊感測結構，藉由電化學循環伏安法對於氧氣還原的施加電位可以降低至-0.2 V，代表氧氣感測層 40 具有 Pt-Pd-Au 三元奈米之金屬觸媒顆粒 41 與磺酸化四氟乙基共聚物(Nafion)之高分子基體 42 催化了氧氣還原的反應，降低活學能與所需驅動力。相較之下，傳統濺鍍金薄膜構成之氧氣感測層在-0.2 V 的條件下，其還原氧氣的能力甚差，因此靈敏度不佳。

【0022】 另一方面，第 5 圖及第 6 圖係分別揭示將第 3 圖與第 4 圖電化學循環伏安計之施加電位同時固定於-0.2 V 的條件下進行電流靈敏度感測結果。比較第 5 圖與第 6 圖可知，本案由 Pt-Pd-Au 三元奈米之金屬觸媒顆粒 41 與磺酸化四氟乙基共聚物(Nafion)之高分子基體 42 構成之氧氣感測層 40 所獲致的氧氣還原電流訊號比傳統濺鍍金薄膜構成之氧氣感測層的氧氣還原電流訊號大了近 100 倍之多。

【0023】 第 7 圖係揭示本案較佳實施平面型溶氧感測電極與傳統感測電極之靈敏度感測結果比較圖，同樣地，本案感測電極 1 由 Pt-Pd-Au 三元奈米之金屬觸媒顆粒 41 與磺酸化四氟乙基共聚物(Nafion)之高分子基體 42 構成氧氣感測層 40，而傳統感測電極則由濺鍍金薄膜(厚度 30 nm)構成氧氣感測層。由第 7 圖及下列表 1 所示之結果可知，本案由 Pt-Pd-Au 三元奈米之金屬觸媒顆粒 41 與磺酸化四氟乙基共聚物(Nafion)之高分子基體 42 構成氧氣感測層 40 之感測電極 1，其溶氧感測靈敏度為-2.39 $\mu\text{A/ppm}$ ，而傳統濺鍍金薄膜之感測電極之溶氧感測靈敏度則是-0.0059 $\mu\text{A/ppm}$ 。本案平面型溶氧感測電極 1 確實能有效的增加感測水溶液中溶氧之靈敏度。

表 1: 本案平面型溶氧感測電極與傳統濺鍍金薄膜感測電極的性能比較表。

本案平面型溶氧感測電極		傳統之薄膜金電極	
線性範圍	0 – 13 ppm	線性範圍	0 – 20 ppm
線性度	$R^2 = 0.98575$	線性度	$R^2 = 0.99998$
靈敏度	-2.387 $\mu\text{A/ppm}$	靈敏度	-0.00591 $\mu\text{A/ppm}$

【0024】 應強調的是，本案感測電極 1，藉由平面化及以觸媒顆粒 41 與高分子基層 42 構成氧氣感測層 40，可有效的提昇感測靈敏度，同時使感測電極 1 的整體體積縮小，並降低製作原物料成本。本案平面型溶氧感測電極具有高選

擇性以及靈敏度，更可應用於醫學、生化、化學、農業、環境等領域，如應用於監測水耕植物種植過程的溶氧濃度變化、血液中溶氧量、眼球溶氧量、水產養殖之水質溶氧量或是結合特定酵素即可監測出特定生物指標(例如是葡萄糖)等。

【0025】 此外，根據前述較佳實施例之平面型溶氧感測電極結構，本案同時也揭示一種平面型溶氧感測電極之製法。第 8 圖係揭示本案較佳實施例之平面型溶氧感測電極之製法流程圖。請參考圖第 1 圖及第 8 圖，首先於步驟 S1 中，提供電絕緣基板 10 具有至少一平面 11，並於電絕緣基板 10 之至少一平面 11 上形成導電層 20。導電層 20 包括第一導電部 21 及第二導電部 22，分別利用例如是但不受限於網版印刷或濺鍍技術之方式設置於電絕緣基板 10 之至少一平面 11 上，且彼此絕緣隔離。第一導電部 21 具有第一反應區 23。於本實施例中，步驟 S1 於形成導電層 20 之第一導電部 21 及第二導電部 22 之前更預先利用例如是但不受限於網版印刷或濺鍍技術之方式形成一導電銀層 24，設置於該導電層 20 之第二導電部 22 與電絕緣基板 10 之間，其中導電層 20 之第二導電部 22 部份覆蓋導電銀層 24 且與導電銀層 24 連接，且將導電銀層 24 未為導電層 20 之第二導電部 22 所覆蓋之部份組配架構為第二反應區 25，且第二反應區 25 透過導電銀層 24 連接至第二導電部 22。因此，藉由步驟 S1，於電絕緣基板 10 的平面 11 上組配形成第一導電部 21、第二導電部 22、第一反應區 23 及第二反應區 25。接著，於步驟 S2 中，於導電層 20 上形成一絕緣防水層 30，部份覆蓋導電層 20 之第一導電部 21，使第一導電部 21 部份曝露而組配為第一反應區 23，同時絕緣防水層 30 也覆蓋第二導電部 22，但未覆蓋第二反應區 25。於本實施例中，絕緣防水層 30 係利用例如是但不受限於網印或是化學氣相沉積技術之方式而覆蓋於導電層 20 之上，使未覆蓋的導電層 20 部份組配形成第一導電部 21 之第一反應區 23，

且未覆蓋導電銀層 24 之第二反應區 25。其中，第一導電部 21 的第一反應區 23 及導電銀層 24 之第二反應區 25 更以一微細間隔而相對鄰設，俾利於整體結構之小型化。於一較佳實施例中，第一反應區 23 及第二反應區 25 係分別連接於第一導電部 21 及第二導電部 22 之各端部，且第一導電部 21 與第二導電部 22 在相對於第一反應區 23 及第二反應區 25 之另一端更分別具有一工作電極連接區域 26 與一對電極連接區域 27，未被絕緣防水層 30 覆蓋而曝露，且連接至量測連接線路(未圖示)，以形成感測電路，惟其非限制本案之必要技術特徵，於此不再贅述。同時，於步驟 S3 中，分別於第一反應區 23 及第二反應區 25 上形成氧氣感測層 40 以及參考感測層 50。其中參考感測層 50 可例如但不受限於一銀/氯化銀感測層。於本實施例中，絕緣防水層 30、氧氣感測層 40 及參考感測層 50 共同覆蓋於導電層 20 及導電銀層 24 之上，因此絕緣防水層 30、氧氣感測層 40 及參考感測層 50 形成於導電層 20 之順序並不受限，可視實際應用需求而進行最佳化調整，於此不再贅述。接著，於步驟 S4 中，形成一電解質層 70 覆蓋於氧氣感測層 40 及參考感測層 50 之上。於本實施例中，更係以中隔片 60 之開口 61 定義出電解質填充區，其中中隔片 60 環設於氧氣感測層 40、參考感測層 50 以及電解質層 70 外圍，俾使電解質層 70 貫穿開口 61 且容置於開口 61 的內周面內並與氧氣感測層 40 及參考感測層 50 接觸。中隔片 60 可由例如是但不受限於聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)的材質所構成。另外，電解質層 70 則可以例如是但不受限於 1 M 氯化鉀水溶液填充於中隔片 60 之開口 61 之內周面內所定義出電解質填充區而構成。最後，於步驟 S5 中，形成氣體透氣層 80 於電解質層 70 上，並與中隔片 60 貼合，俾使電解質層 70 保持於氣體透氣層 80 與氧氣感測層 40 及參考感測層 50 之間，即使電解質層 70 容置於中隔片 60 之開口

61 之內周面內所定義出之電解質填充區內。於本實施例中，氣體透氣層 80 可例如是但不受限於一多孔性陶瓷膜。

【0026】 於本實施例中，導電銀層 24 之材料可例如是但不受限於網印導電銀漿料或是銀濺鍍金屬薄膜所構成，而電絕緣基板 10 之材料可例如是但不受限於聚對苯二甲酸乙二酯(PET)或陶瓷基板。於一實施例中，步驟 S1 中導電銀層 24 可先印刷於電絕緣基板 10 後，再置於例如 60 °C 至 140 °C 下烘乾 40 至 80 分鐘而形成。另一方面，導電層 20 可例如是但不受限於一濺鍍金屬薄膜，其材料可選自網印銀碳導電混合漿料、金膠、白金膠、銀膠、導電碳漿、金、鈀、白金、金鈀合金及銀所構成之族群之至少一者。於一實施例中，步驟 S1 中之導電層 20 可印刷於電絕緣基板 10 時，部份覆蓋導電銀層 24，且部份曝露出導電銀層 24 而組配構成第二反應區 25，再於例如 60 °C 至 140 °C 下烘乾 40 至 80 分鐘即可使導電層 20 與導電銀層 24 構成於電絕緣基板 10 之上。

【0027】 於本實施例中，導電層20之第一導電部21的第一反應區23被氧氣感測層40所覆蓋，而導電銀層24的第二反應區25被參考感測層50所覆蓋，則第一反應區23及第二反應區25分別形成氧氣還原反應及銀氧化反應電極區，用以傳遞該氧氣感測層40以及參考感測層50間所量測之電化學膜電位所產生的電壓變化，並分別經由導電層20之第一導電部21及第二導電部22將電訊號傳遞至量測連接線路。於一實施例中，量測連接線路更連接至一量測儀(未圖示)，此量測儀可顯示並計算出相對應的感測電壓變化之氧濃度，以供後續使用者方便使用。於較佳的實施例中，被氧氣感測層40及參考感測層50所覆蓋的第一反應區23及第二反應區25係彼此絕緣隔離，且以微小間距彼此相鄰設置，以利於感測電極1之小型化。

【0028】 此外，於本實施例中，絕緣防水層 30 可由例如但不受限於具有電絕緣以及防水之材質，如對二甲苯聚合物(Poly-para-xylylene)、網印絕緣膠、網印 UV 絕緣膠等材料構成於導電層 20 之上。於一實施例中，絕緣防水層 30 係由一網印絕緣膠塗佈形成，並於例如 60 °C 至 140 °C 下烘乾 40 至 80 分鐘製得。由於絕緣防水層 30 部份覆蓋導電層 20 而將第一導電部 21 未被覆蓋的部份組配架構為第一反應區 23，且未覆蓋導電銀層 24 之第二反應區 25，相對於第一反應區 23 及第二反應區 25，絕緣防水層 30 更可調變覆蓋導電層 20 之部份而於第一導電部 21 及第二導電部 22 之另一端形成一工作電極連接區域 26 與一對電極連接區域 27，且連接至量測連接線路(未圖示)，以形成感測電路，惟此非限制本案之必要技術特徵，於此不再贅述。

【0029】 於本案實施例中，氧氣感測層 40 可透過例如是但不受限於電泳、電聚合、液滴塗布以及網印的方式所構成。且如第 2 圖所示，氧氣感測層 40 更係由複數個觸媒顆粒 41 與一高分子基體 42 所組成，其中高分子基體 42 可例如但不受限於為聚苯胺(Polyaniline)、聚吡咯(Polypyrrole)、聚苯胺與聚吡咯複合材料、磺酸化四氟乙基共聚物(Sulfonated tetrafluorethylene copolymer, Nafion)、甲殼素(Chitosan)以及羥乙基纖維素(Hydroxyethyl-cellulose)。另一方面，觸媒顆粒 41 可例如但不受限於一選自一單一金屬元素 M_1 、一二元金屬 M_1-M_2 、一三元金屬 $M_1-M_2-M_3$ 、一單一金屬氧化物 M_1O_x 、一二元金屬氧化物 $M_1O_x-M_2O_x$ 及一金屬-金屬氧化物複合材料 $M_1-M_1O_x$ 所組成之族群之至少一者所構成。其中，X 係小於 3，而 M_1 、 M_2 與 M_3 可選自由鉑(Pt)、金(Au)、鈀(Pd)、銀(Ag)、銥(Ir)、鉍(Bi)、鋰(Li)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋁(Al)、鉻(Cr)、鈦(Ti)、錳(Mn)、銻(Sb)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鎵(Ga)、鉬(Mo)、鈳(Ru)、銩(Rh)、錫(Sn)、銲(In)、鐵

(Os)、鉭(Ta)、鎢(W)、鈰(Ce)及釔(Y)所組成之群組之一者。於一實施例中，此觸媒顆粒 41 包含有二元、三元金屬與二元金屬氧化物，且其金屬元素莫耳比係大於 0 小於 100 %。於一較佳實施例中，觸媒顆粒 41 更係由複數個 Pt-Pd-Au 三元奈米金屬顆粒所組成，其觸媒顆粒 41 之平均粒徑範圍介於 0.5 奈米至 100 微米之間，與高分子基體 42，藉由電泳、電聚合、液滴塗布或網印的方式使具觸媒顆粒 41 與高分子基體 42 之氧氣感測層 40 構成於導電層 20 之第一導電部 21 之第一反應區 23 之上。於一較佳實施例中，選用磺酸化四氟乙基共聚物(Nafion)作為高分子基體 42 並與去離子水混合，形成高分子基體 42 之水溶液，濃度範圍介於 0.1 wt%至 2 wt%之間。另一方面，觸媒顆粒 41 則由複數個 Pt-Pd-Au 三元奈米金屬觸媒顆粒所組成，其觸媒顆粒 41 之平均粒徑範圍為 0.5 奈米至 100 微米，與高分子基體 42 之水溶液混合濃度範圍為 0.01 mg/mL 至 2 mg/mL。經過混合之觸媒顆粒 41 與高分子基體 42 之懸浮漿料，在 4 °C 冰浴下以超音波震盪器使觸媒顆粒 41 在高分子基體 42 之水溶液中分散均勻後備用。最後以液滴塗佈法將觸媒顆粒 41 與高分子基體 42 之懸浮漿料滴覆於第一反應區 23 上，液滴體積為 20 μ L 至 60 μ L，並置於例如 30 °C 至 60 °C 下乾燥 2 至 10 小時後，再於例如 40 °C 至 60 °C 下真空乾燥 6 至 18 小時，即可完成氧氣感測層 40 之製作。

【0030】 又本案實施例中之參考感測層 50 可透過例如是但不受限於液滴塗覆法、濺鍍法、電沉積法或是網印厚膜技術構成於導電銀層 24 之第二反應區 25 上。參考感測層 50 的材料可例如是但不受限於銀氯化銀(Ag/AgCl)、汞/氯化亞汞或是其他金屬氧化物，例如氧化銱(IrO₂)、氧化釕(RuO₂)、氧化鉑(PtO_x)、氧化鈀(PdO_x)、氧化錫(SnO₂)、氧化鉭(Ta₂O₅)、氧化銻(RhO₂)、氧化鐵(OsO₂)、氧化鈦(TiO₂)、氧化汞(Hg₂O)或氧化銻(Sb₂O₃)。於一實施例中，以銀/氯化銀(Ag/AgCl)

構成參考感測層 50，可透過例如是但不受限於電化學恆電壓法進行製作，施加電壓範圍介於 0.6 V 至 1.0 V 之間，氧化時間 60 秒至 180 秒，氧化後所得之參考感測層 50 可再以前離子水進行清洗，並置於 80 °C 的環境下，乾燥 1 小時，將多餘水分烘乾，即可完成銀氯化銀(Ag/AgCl)之參考電極 50 的製作。其中電氧化處理液可例如是但不受限於氯化鉀水溶液，濃度範圍為 0.1 M 至 3 M，惟此非限制本案之必要技術特徵，於此不再贅述。

【0031】 於一實施例中，感測電極 1 更包括一保護層，例如是但不受限於一固態氯離子保護層 51，設置於參考感測層 50 之上。其中該固態氯離子保護層 51 係由一凝膠材料與一含氯離子之液態電解質所構成，將液態電解質附著於凝膠材料後，透過例如是但不受限於液滴塗覆法、網印厚膜技術而構成於參考感測層 50 之表面上。固態氯離子保護層 51 中的凝膠材料可例如是但不受限於瓊脂糖凝膠(Agarose)、聚丙烯醯胺凝膠(Polyacrylamide)、白明膠(Gelatin)、海藻酸鈣(Calcium alginate)或聚乙烯醇縮丁醛樹脂(Polyvinyl butyral resin, PVB, BUTVAR B-98)等凝膠材料。固態氯離子保護層 51 中的液態電解質可例如是但不受限於鹽酸水溶液、氯化鉀水溶液、氯化鈉水溶液，濃度範圍介於 0.5 M 至 3 M 之間。含氯離子之液態電解質附著於凝膠材料而構成於參考感測層 50 之表面上，液態電解質所佔比例之濃度範圍介於 0.5 wt.% 至 5 wt.%。於一較佳實施例中，更利用 3M 氯化鈉水溶液與 2 wt% 聚乙烯醇縮丁醛樹脂(Polyvinyl butyral resin, PVB, BUTVAR B-98)甲醇溶液均勻混合後，透過液滴塗覆法將此固態氯離子保護層 51 固定在參考感測層 50 之表面，並置於 60 °C 的環境下，乾燥 1 小時使，即可於參考感測層 50 之表面上完成固態氯離子保護層 51 的製作。

【0032】 於前述實施例中，中隔片60環設於氧氣感測層40以及參考感測層50外圍，中隔片60之開口61之內周面內更組配定義為一電解質填充區，以填充電解質層70。於一實施例中，中隔片60可例如是但不受限於由聚對苯二甲酸乙二酯(PET)或是聚氯乙烯(PVC)等材料所構成。於一較佳實施例中，中隔片60係以聚對苯二甲酸乙二酯(PET)構成，厚度為0.35 mm，並於其背面塗上背膠，將其貼合於電絕緣基板10之平面11，並環設於氧氣感測層40以及參考感測層50之外圍，後以滾壓機進行壓合並放置12小時，使黏貼區更牢固，而中隔片60之開口61之內周面內即組配定義出一電解質填充區域，用以填充電解質層70。

【0033】 於前述實施例中，電解質層70之材料為液態電解質所構成，可例如是但不受限於鹽酸水溶液、氯化鉀水溶液、氫氧化鉀水溶液、氯化鈉水溶液、磷酸鹽緩衝水溶液、三羥甲基氨基甲烷(Tris (hydroxymethyl) aminomethane, Tris)水溶液、過氯酸溶液或硫酸溶液，濃度範圍介於0.01 M至1 M之間。於一較佳實施例中，更利用0.1 M三羥甲基氨基甲烷(Tris (hydroxymethyl) aminomethane, Tris)水溶液，透過點膠機將固定點膠體積設定為250 μ L，且將中隔片60之開口61內之電解質填充區域填滿後，即可完成該電解質層70的製作。

【0034】 另外，前述實施例中氣體透氣層80之材料可由例如是但不受限於醋酸纖維素、矽橡膠、聚四氟乙烯(PTFE)、氟化乙烯丙烯共聚物(FEP)、聚雙甲基矽氧烷(PDMS)、聚氯乙烯(PVC)、天然橡膠或其組合所構成。於本實施例中，氣體透氣層80的厚度可介於0.1 μ m至30 μ m之間。於一較佳實施例中，氣體透氣層80係利用厚度為10 μ m之聚四氟乙烯薄膜所構成，將其背面塗上背膠，並以貼合治具將聚四氟乙烯薄膜貼覆於中隔片60上方並覆蓋電解質層70，將電解質層70封裝於中隔片60之開口61中，即構成本案之感測電極1。此外，氣體透氣層80

之材料亦可由例如是但不受限於矽酸鹽礦物、鋁矽酸鹽礦物、矽藻土、碳化矽、金剛砂、二氧化矽、金屬氧化物或其組合所構成，透過煅燒製備成多孔性陶瓷膜而作為氣體透氣層80之結構。於一較佳實施例中，氣體透氣層80以碳化矽煅燒而成後，以一O型環(O-ring)(未圖示)固定氣體透氣層80之外圍，同時固定在以中隔片60之開口61內周面定義出來的電解質填充區上，再以環氧樹脂進行封裝，以達到防止漏水的效果，惟此非限制本案必要技術之特徵，於此不再贅述。

【0035】 綜上所述，本案提供一種平面型溶氧感測電極及其製法。透過平面化及觸媒顆粒與高分子基體來改善溶氧感測電極之感測靈敏度。其中氧氣感測層利用觸媒顆粒與高分子基體之複合材料改善傳統極譜式量測溶氧的靈敏度問題，平面化的感測層結構使整體感測電極的體積縮小以及降低製作原物料成本，進而使平面型溶氧感測電極具有高選擇性以及靈敏度，以應用於醫學、生化、化學、農業、環境等領域，如應用於監測水耕植物種植過程的溶氧濃度變化、血液中溶氧量、眼球溶氧量、水產養殖之水質溶氧量或是結合特定酵素即可監測出特定生物指標(例如是葡萄糖)等。且其結構小巧精簡、成本低廉，更利於達成提供拋棄型感測電極之目的。

【符號說明】

【0036】

1：平面型溶氧感測電極(簡稱感測電極)

10：電絕緣基板

11：平面

20：導電層

21：第一導電部

22：第二導電部

23：第一反應區

24：導電銀層

25：第二反應區

26：工作電極連接區域

27：對電極連接區域

30：絕緣防水層

40：氧氣感測層

41：觸媒顆粒

42：高分子基體

50：參考感測層

51：固態氫離子保護層

60：中隔片

61：開口

70：電解質層

80：氣體透氣層

S1~S5：步驟



201816396

申請日: 106/06/03

IPC分類: G01N 27/26 (2006.01)

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 平面型溶氧感測電極及其製法**【英文發明名稱】** PLANAR DISSOLVED OXYGEN SENSING

ELECTRODE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】

本案係關於一種應用於水質監測之平面型溶氧感測電極及其製法。其結構包括電絕緣基板、導電層、氧氣感測層、參考感測層及電解質層。電絕緣基板具有一平面。導電層設置於電絕緣基板之平面上。導電層具有第一導電部、第二導電部、第一反應區及第二反應區，第一導電部及第二導電部彼此絕緣隔離，且分別連接至第一反應區及第二反應區。氧氣感測層設置於第一反應區之上。氧氣感測層包括有複數個觸媒顆粒及高分子基體，且複數個觸媒顆粒分散於高分子基體中。參考感測層設置於第二反應區之上。電解質層設置且覆蓋於氧氣感測層及參考感測層之上。

【英文】

A planar dissolved oxygen sensing electrode and a manufacturing method thereof are provided for water quality monitoring. The structure includes an insulating base plate, an electric-conductive layer, an oxygen sensing layer, a reference sensing layer, and an electrolyte layer. The insulating base plate includes a planar surface. The electric-conductive layer is disposed on the planar surface of the insulating base plate. The electric-conductive layer includes a first conductive part, a second conductive part,

a first reaction zone and a second reaction zone. The first conductive part and the second conductive part are insulated and apart from each other, and further connected to the first reaction zone and the second reaction zone, respectively. The oxygen sensing layer is disposed on the first reaction zone. The oxygen sensing layer includes plural catalyst particles and a polymer matrix, and the plural catalyst particles are dispersed in the polymer matrix. The reference sensing layer is disposed on the second reaction zone. The electrolyte layer is disposed on the oxygen sensing layer and the reference layer to cover thereon.

【指定代表圖】 第1圖

【代表圖之符號簡單說明】

1：平面型溶氧感測電極(簡稱感測電極)

10：電絕緣基板

11：平面

20：導電層

21：第一導電部

22：第二導電部

23：第一反應區

24：導電銀層

25：第二反應區

26：工作電極連接區域

27：對電極連接區域

30：絕緣防水層

40：氧氣感測層

50：參考感測層

51：固態氬離子保護層

60：中隔片

61：開口

70：電解質層

80：氣體透氣層

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種平面型溶氧感測電極，包括：

一電絕緣基板，具有至少一平面；

一導電層，設置於該電絕緣基板之該至少一平面上，其中該導電層具有一第一導電部、一第二導電部、一第一反應區及一第二反應區，該第一導電部及該第二導電部彼此絕緣隔離，且分別連接至該第一反應區及該第二反應區；

一氧氣感測層，設置於該第一反應區之上，其中該氧氣感測層包括有複數個觸媒顆粒及一高分子基體，且該複數個觸媒顆粒分散於該高分子基體中；

一參考感測層，設置於該第二反應區之上；以及

一電解質層，設置且覆蓋於該氧氣感測層及該參考感測層之上。

【第2項】如請求項1所述之平面型溶氧感測電極，其中該觸媒顆粒係由選自一單一金屬元素 M_1 、一二元金屬 M_1-M_2 、一三元金屬 $M_1-M_2-M_3$ 、一單一金屬氧化物 M_1O_x 、一二元金屬氧化物 $M_1O_x-M_2O_x$ 及一金屬-金屬氧化物複合材料 $M_1-M_1O_x$ 所組成之族群之至少一者所構成，其中 $0 < X < 3$ ， M_1 、 M_2 與 M_3 係選自由鉑、金、鈮、銀、銥、銻、鋰、鐵、鈷、鎳、銅、鋁、鉻、鈦、錳、銻、鋅、銦、鎵、鉬、鈳、鎘、錫、銮、銲、鉭、鎢、鈾及釷所組成之群組之一者。

【第3項】如請求項1所述之平面型溶氧感測電極，其中該觸媒顆粒之平均粒徑範圍介於0.5 nm至100 μm 之間。

【第4項】如請求項1所述之平面型溶氧感測電極，其中該高分子基體係選自由聚苯胺、聚吡咯、聚苯胺與聚吡咯複合材料、磺酸化四氟乙基共聚物、甲殼素及羥乙基纖維素所組成之群組之至少一者所構成。

【第5項】如請求項1所述之平面型溶氧感測電極，其中該導電層更包括一導電銀層，設置於該電絕緣基板與該第二導電部之間，且部份曝露於該第二導電部之外，以組配架構為該第二反應區，其中該參考電極層係選自由銀、氯化銀、汞、氯化汞、氧化銻、氧化釐、氧化鉑、氧化鈮、氧化錫、氧化鋇、氧化銻、氧化鐵、氧化鈦、氧化汞及氧化銻所組成之族群之至少一者所構成，其中該平面型溶氧感測電極，更包含一保護層，設置於該參考感測層之上。

【第6項】如請求項1所述之平面型溶氧感測電極，更包含一絕緣防水層，設置於該導電層之上，覆蓋該第二導電部，且部份覆蓋該第一導電部，使該第一導電部曝露於該絕緣防水層外之部份組配架構成該第一反應區。

【第7項】如請求項1所述之平面型溶氧感測電極，更包含一中隔片，設置於該電絕緣基板之該至少一平面上，其中該中隔片具有一開口，該中隔片設置於該氧氣感測層以及該參考感測層之外圍，且該電解質層容置於該開口之內周面內。

【第8項】如請求項7所述之平面型溶氧感測電極，更包含一氣體透氣層，設置且覆蓋於該電解質層之上，且與該中隔片貼合，俾使該電解質層保持於該氣體透氣層與該氧氣感測層及該參考感測層之間。

【第9項】一種平面型溶氧感測電極之製法，包括步驟：

(a) 提供一電絕緣基板具有至少一平面，並於該電絕緣基板之該至少一平面上形成一導電層，其中該導電層具有一第一導電部、一第二導電部、一第一反應區及一第二反應區，該第一導電部及該第二導電部彼此絕緣隔離，且分別連接至該第一反應區及該第二反應區；

(b) 分別形成一氧氣感測層及一參考感測層覆蓋於該第一反應區與該第二反應區，其中該氧氣感測層包括有複數個觸媒顆粒及一高分子基體，且該複數個觸媒顆粒分散於該高分子基體中；以及

(c) 形成一電解質層，覆蓋於該氧氣感測層及該參考感測層之上。

【第10項】如請求項9所述之平面型溶氧感測電極之製法，其中該觸媒顆粒係由選自一單一金屬元素 M_1 、一二元金屬 M_1-M_2 、一三元金屬 $M_1-M_2-M_3$ 、一單一金屬氧化物 M_1O_x 、一二元金屬氧化物 $M_1O_x-M_2O_x$ 及一金屬-金屬氧化物複合材料 $M_1-M_1O_x$ 所組成之族群之至少一者所構成，其中 $0 < X < 3$ ， M_1 、 M_2 與 M_3 係選自由鉑、金、鈮、銀、銥、銻、鋰、鐵、鈷、鎳、銅、鋁、鉻、鈦、錳、銻、鋅、銨、鎵、鉬、鈦、鎳、錫、銻、銻、鎢、銻及鉕所組成之群組之一者。

【第11項】如請求項9所述之平面型溶氧感測電極之製法，其中該觸媒顆粒之平均粒徑範圍介於0.5 nm至100 μm 之間。

【第12項】如請求項9所述之平面型溶氧感測電極之製法，其中該高分子基體係選自由聚苯胺、聚吡咯、聚苯胺與聚吡咯複合材料、磺酸化四氟乙基共聚物、甲殼素及羥乙基纖維素所組成之群組之至少一者所構成。

【第13項】如請求項9所述之平面型溶氧感測電極之製法，其中該步驟(a)更包括一步驟(a1)形成一導電銀層，設置於該電緣絕基板與該第二導電部之間，且部份曝露於該第二導電部之外，以組配架構為該第二反應區，其中該參考電極層係選自由銀、氯化銀、汞、氯化汞、氧化銻、氧化鈦、氧化鉑、氧化鈮、氧化錫、氧化鉍、氧化銻、氧化鐵、氧化鈦、氧化汞及氧化銻所組成之族群之至少一者所構成，其中該平面型溶氧感測電極，更包含一保護層，設置於該參考感測層之上。

【第14項】如請求項9所述之平面型溶氧感測電極之製法，其中該步驟(b)中該氧氣感測層之該複數個觸媒顆粒及該高分子基體係利用電泳、電聚合、液滴塗布或網印的方式形成於該第一反應區之上。

【第15項】如請求項9所述之平面型溶氧感測電極之製法，其中該步驟(b)更包括步驟(b1)形成一絕緣防水層於該導電層之上，覆蓋該第二導電部，且部份覆蓋該第一導電部，使該第一導電部曝露於該絕緣防水層外之部份組配架構成該第一反應區。

【第16項】如請求項9所述之平面型溶氧感測電極之製法，其中該步驟(c)更包括步驟(c1)提供一中隔片具有一開口，且將該中隔片貼合至該電絕緣基板之該至少一平面，使中隔片設置於該氧氣感測層以及該參考感測層之外圍，且該電解質層容置於該開口之內周面內。

【第17項】如請求項16所述之平面型溶氧感測電極之製法，更包括一步驟(d)形成一氣體透氣層於該電解質層之上，並與該中隔片貼合，使該電解質層保持於該中隔片之該開口之內周面內。

