



(21)申請案號：112144525 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 17 日

(51)Int. Cl. : C25B11/04 (2021.01) G01N27/30 (2006.01)
B32B7/025 (2019.01) B32B15/08 (2006.01)
B32B27/06 (2006.01)

(30)優先權：2022/11/21 日本 2022-185810

(71)申請人：日商日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：片桐正義 KATAGIRI, MASAYOSHI (JP) ； 十島彩樺 TOSHIMA, AYAKA (JP)

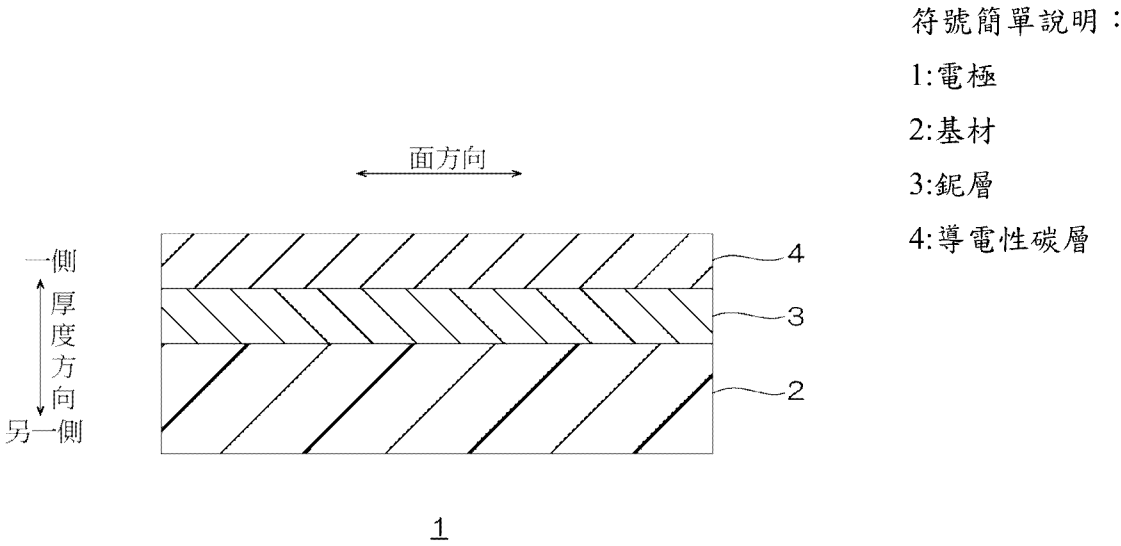
(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 22 頁

(54)名稱
電極及電化學測定系統

(57)摘要
本發明之電極 1 朝向厚度方向之一側依序具備基材 2、鈳層 3、及導電性碳層 4。鈳層 3 之厚度為 5 nm 以上。電極 1 係電化學測定用電極。電化學測定系統 10 具備電極 1。

指定代表圖：



【圖1】



【發明摘要】

【中文發明名稱】

電極及電化學測定系統

【中文】

本發明之電極1朝向厚度方向之一側依序具備基材2、鈮層3、及導電性碳層4。鈮層3之厚度為5 nm以上。電極1係電化學測定用電極。電化學測定系統10具備電極1。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:電極
- 2:基材
- 3:鈮層
- 4:導電性碳層

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電極及電化學測定系統

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種電極及電化學測定系統。

【先前技術】

【0002】

已知一種電極，其具備基材、金屬基底層、及導電性碳層(例如，參考下述專利文獻1)。專利文獻1中，作為金屬基底層之材料，例舉了鎢、鉻、鋁、鈦。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]WO2021/193631號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】

電極係用作電化學測定用電極，要求其具有對於鐵氰化合物之優異之活性。

【0005】

又，要求電極經過長時間之表面電阻之變化量得到抑制。

【0006】

本發明提供一種對於鐵氰化合物之活性優異，且可抑制經過長時間後之表面電阻之變化量之電極及電化學測定系統。

[解決問題之技術手段]

【0007】

本發明[1]包括一種電極，其朝向厚度方向之一側依序具備基材、鈦層、及導電性碳層，且上述鈦層之厚度為5 nm以上。

【0008】

本發明[2]包括如[1]所記載之電極，其中上述鈦層之厚度為10 nm以上。

【0009】

本發明[3]包括如[1]所記載之電極，其中上述鈦層之厚度為20 nm以上。

【0010】

本發明[4]包括如[1]至[3]中任一項所記載之電極，其中自將上述電極於40℃、92%RH之條件下放置240小時後之厚度方向上之上述電極之一面之表面電阻R1減去上述一面之表面電阻R0所得之值相對於上述表面電阻R0之比($(R1 - R0)/R0$)為0.10以下。

【0011】

本發明[5]包括如[1]至[4]中任一項所記載之電極，其中上述基材係樹脂膜。

【0012】

本發明[6]包括如[5]所記載之電極，其係電化學測定用電極。

【0013】

本發明[7]包括一種電化學測定系統，其具備如[6]所記載之電極。

[發明之效果]

【0014】

本發明之電極由於在基材與導電性碳層之間具備鈮層，因此對於鐵氰化合物之活性優異。

【0015】

由於鈮層之厚度為5 nm以上，因此可抑制經過長時間後之表面電阻之變化量。

【0016】

電化學測定系統對於鐵氰化合物之感度優異，並且長時間之感度可靠性優異。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖1係表示本發明之電極之一實施方式之剖視圖。

圖2係本發明之電化學測定系統之一實施方式之概略圖。

圖3之圖3A～圖3B係對擦傷後導通試驗進行說明。圖3A係電極被鉛筆擦傷之態樣。圖3B係由圖3A所示之電極製作樣品，對樣品進行導通試驗之態樣。

【實施方式】

【0018】

參考圖1，對本發明之電極之一實施方式進行說明。

【0019】

1.電極1

如圖1所示，電極1具有厚度。電極1在面方向上延伸。面方向與厚度方向正交。電極1具有薄膜形狀或薄片形狀。薄膜及薄片未作區分。電極1之厚度例如為2 μm 以上，較佳為10 μm 以上，又，例如為1000 μm 以下，較佳為500 μm 以下。

於本實施方式中，電極1朝向厚度方向之一側依序具備基材2、鋳層3、及導電性碳層4。

【0020】

1.1 基材2

基材2配置於厚度方向上之電極1之另一端部。基材2在面方向上延伸。基材2具有薄膜形狀或薄片形狀。作為基材2之材料，例如可例舉：樹脂、陶瓷、及金屬。作為基材2之材料，基於確保基材2之可撓性之觀點而言，可較佳地例舉樹脂。換言之，基材2較佳為樹脂膜。再者，若材料為陶瓷，則基材2為陶瓷箔。若材料為金屬，則基材2為金屬箔。基材2具有可撓性。

作為樹脂，例如可例舉：聚酯樹脂、乙酸酯樹脂、聚醚砜樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚烯烴樹脂、(甲基)丙烯酸樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚偏二氯乙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚乙烯醇樹脂、聚芳酯樹脂、及聚苯硫醚樹脂。樹脂可單獨使用或併用。作為樹脂，可較佳地例舉聚酯樹脂，可較佳地例舉聚對苯二甲酸乙二酯。基材2之厚度例如為1.9 μm 以上，較佳為9 μm 以上，又，例如為999 μm 以下，較佳為499 μm 以下。

【0021】

1.2 鋳層3

鈮層3配置於厚度方向上之基材2之一面。鈮層3與厚度方向上之基材2之一面接觸。鈮層3在面方向上延伸。鈮層3係基底層。基底層對導電性碳層4之導電性起到輔助作用。

【0022】

鈮層3之厚度為5 nm以上。若鈮層3之厚度未達5 nm，則對於鐵氰化合物之活性下降。

【0023】

鈮層3之厚度較佳為8 nm以上，更佳為10 nm以上，進而較佳為15 nm以上，尤佳為20 nm以上，進一步而言為25 nm以上，進而較佳為45 nm以上，特佳為60 nm以上。若鈮層3之厚度為上述下限以上，則擦傷性優異，長時間之感度可靠性優異，且可降低表面電阻。擦傷性包含儘管被較硬之異物摩擦，但仍可確保導電性碳層4之導電性之性質。

【0024】

鈮層3之厚度之上限並無限定。鈮層3之厚度之上限例如為1,000 nm，進一步而言為500 nm，進一步而言為100 nm。鈮層3之厚度例如與導電性碳層4一併以下述方式求出。

【0025】

以下示出鈮層3之厚度、及導電性碳層4之厚度之測定方法。具體而言，藉由將X射線反射率法作為測定原理，使用粉末X射線繞射裝置(Rigaku公司製造，「RINT-2200」)，於下述〈測定條件〉下測定X射線反射率，並利用解析軟體(Rigaku公司製造，「GXRR3」)對所獲取之測定資料進行解析，從而算出鈮層3之厚度、及導電性碳層4之厚度。

【0026】

關於解析，於下述〈解析條件〉下，採用基材2、鈮層3、及導電性碳層4之三層模型，輸入鈮層3之目標厚度及密度 8.57 g/cm^3 作為初始值，且輸入導電性碳層4之目標厚度及密度 1.95 g/cm^3 作為初始值。其後，實施與實測值之最小平方擬合，藉此分別算出鈮層3之厚度、及導電性碳層4之厚度。

【0027】

〈測定條件〉

測定裝置：粉末X射線繞射裝置(Rigaku公司製造，「RINT-2000」)

光源：Cu-K α 射線(波長： $1.5418 \text{ \AA}$)、40 kV、40 mA

光學系統：平行光束光學系統

發散狹縫： 0.05 mm

受光狹縫： 0.05 mm

單色化・平行化：使用多層反射膜鏡

測定模式： $\theta/2\theta$ 掃描模式

測定範圍(2θ)： $0.3 \sim 2.0^\circ$

【0028】

〈解析條件〉

解析軟體：Rigaku公司製造，「GXRR3」

解析方法：最小平方擬合

解析範圍(2θ)： $2\theta = 0.3 \sim 2.0^\circ$

【0029】

1.3 導電性碳層4

導電性碳層4配置於厚度方向上之電極1之一端部。導電性碳層4配置

於厚度方向上之鈮層3之一面。導電性碳層4與厚度方向上之鈮層3之一面接觸。導電性碳層4在厚度方向上配置於鈮層3之與基材2之相反側。

【0030】

導電性碳層4例如亦可具備 sp^2 鍵及 sp^3 鍵。於導電性碳層4具備 sp^2 鍵及 sp^3 鍵之情形時，導電性碳層4具有石墨型結構及金剛石結構。導電性碳層4例如除了含有碳以外，還可含有氧。進而，導電性碳層4中容許混入除了氧以外之不可避免之微量之雜質。

【0031】

導電性碳層4之厚度例如為0.1 nm以上，較佳為0.2 nm以上，又，為100 nm以下，較佳為50 nm以下。

【0032】

1.4 電極1之物性

自將電極1於40℃、92%RH之條件下放置240小時後之厚度方向上之電極1之一面之表面電阻R1減去上述一面之表面電阻R0所得之值相對於表面電阻R0之比($[R1 - R0]/R0$)例如為2.00以下，較佳為1.0以下，更佳為0.50以下，進而較佳為0.20以下，進一步而言為0.10以下、0.04以下、0.02以下、0.01以下、未達0.01，又，例如為-0.10以上，較佳為-0.05以上。若上述比($[R1 - R0]/R0$)為上述上限以下，則長時間之感度可靠性優異。表面電阻R0、R1係以如下方式求出。

【0033】

將電極1切割成50×50 mm尺寸，使用NAPSON公司製造之NC-80LINE，藉由渦電流法測定而測定電阻絕對值。使非接觸測定探針單元進行掃描，使用去掉兩端10 mm之資料之薄片電阻值之平均值作為表面電

阻R0、R1。

【0034】

1.5 電極1之製造方法

該方法中，首先，準備基材2。

【0035】

該方法中，接下來，於厚度方向上之基材2之一面形成鈮層3。鈮層3之形成方法並無特別限定。作為鈮層3之形成方法，例如可例舉：乾式方法、及濕式方法。作為鈮層3之形成方法，可較佳地例舉乾式方法。作為乾式方法，例如可例舉：PVD法(物理蒸鍍法)、CVD法(化學氣相沉積法)，可較佳地例舉PVD法。作為PVD法，例如可例舉：濺鍍、真空蒸鍍、雷射蒸鍍、及離子鍍覆。作為PVD，可較佳地例舉濺鍍。濺鍍中之靶例如為鈮。對於靶，可施加電力。靶例如具有板狀。電力係根據鈮層3之厚度而適當設定。作為濺鍍氣體，例如可例舉惰性氣體。作為惰性氣體，例如可例舉Ar。濺鍍中之壓力例如為0.01 Pa以上5 Pa以下。成膜溫度例如為-10℃以上，較佳為20℃以上，例如為200℃以下，較佳為150℃以下。

【0036】

該方法中，其後，於厚度方向上之鈮層3之一面形成導電性碳層4。導電性碳層4之形成方法並無特別限定。關於導電性碳層4，可例舉與鈮層3之形成方法相同之方法，可較佳地例舉濺鍍。濺鍍中之靶例如為燒結碳。

【0037】

1.6 用途

電極1之用途並無限定。電極1可較佳地用作實施電化學測定法之電化學測定用電極，具體而言，可較佳地用作實施循環伏安法(CV)之工作電極(working electrode)。

【0038】

作為電化學測定之對象(測定對象)，例如可例舉鐵氰化合物。作為鐵氰化合物，例如可例舉：鐵氰化鉀、及鐵氰化鈉。

【0039】

1.7 電化學測定系統

參考圖2，對本發明之電化學測定系統之一實施方式進行說明。

【0040】

電化學測定系統10具備工作電極11、參考電極12、相對電極13、恆電位器14、及未圖示之電流計。

【0041】

工作電極11包含上述電極1。換言之，電化學測定系統10具備上述電極1。即，電極1係用於電化學測定。

【0042】

作為參考電極12，例如可例舉：銀/氯化銀電極、飽和甘汞電極、及標準氫電極。

【0043】

作為相對電極13，例如可例舉：鉑電極、金電極、及鎳電極。

【0044】

上述工作電極11、參考電極12及相對電極13可浸漬於對象液15中。對象液15包含上述測定對象。例如，當實施CV時，向工作電極11(碳電極

1)施加電位，使其進行掃描。

【0045】

1.8 一實施方式之作用效果

如圖1所示，電極1於基材2與導電性碳層4之間具備鈮層3。因此，電極1對於鐵氰化合物之活性優異。

【0046】

由於鈮層3之厚度為5 nm以上，因此可抑制經過長時間後之表面電阻之變化量。

【0047】

若鈮層3之厚度為10 nm以上，則擦傷性優異，長時間之感度可靠性優異，且可降低表面電阻。只要鈮層3之厚度為10 nm以上，則可尤其顯著地降低表面電阻。

【0048】

若鈮層3之厚度為20 nm以上，則擦傷性優異，長時間之感度可靠性優異，且可降低表面電阻。

【0049】

如圖2所示，由於電化學測定系統10包含上述電極1(參考圖1)，因此對於鐵氰化合物之感度優異，並且長時間之感度可靠性優異。

【0050】

2.變化例

雖未進行圖示，但電極1可進一步具備硬塗層。硬塗層例如配置於厚度方向上之基材2之另一面。

[實施例]

【0051】

以下，示出實施例及比較例，對本發明進一步具體地進行說明。再者，本發明並不受任何實施例及比較例所限定。又，以下記載中所使用之調配比率(含有比率)、物性值、參數等具體之數值可代替為上述「實施方式」中所記載之與該等對應之調配比率(含有比率)、物性值、參數等相關記載之上限值(定義為「以下」、「未達」之數值)或下限值(定義為「以上」、「超過」之數值)。

【0052】**實施例1**

首先，準備厚度100 μm 之包含聚對苯二甲酸乙二酯之基材2。

【0053】

接下來，藉由濺鍍於厚度方向上之基材2之一面形成鈮層3。鈮層3之厚度為5 nm。濺鍍條件係如下所述。

【0054】

靶材：鈮(Nb)

濺鍍氣體：Ar

濺鍍壓力：0.2 Pa

靶電力：0.4 W/cm²

成膜溫度：40°C

【0055】

其後，藉由濺鍍於厚度方向上之鈮層3之一面形成導電性碳層4。導電性碳層4之厚度為10 nm。濺鍍條件係如下所述。

【0056】

濺鍍氣體：Ar

濺鍍壓力：0.2 Pa

靶電力：3 W/cm²

成膜溫度：40℃

【0057】

藉此，製造電極1。

【0058】

實施例2～實施例7及比較例3

與實施例1同樣地進行處理，獲得電極1。但是，依據表1之記載，變更鈮層3之厚度。

【0059】

比較例1及比較例2

與實施例1同樣地進行處理，獲得電極1。但是，依據表1之記載，形成鈦層來代替鈮層3，亦變更鈦層之厚度。

【0060】

[評價]

1.1 對於鐵氰化鉀之活性

針對實施例1至比較例3之各電極1，評價對於鐵氰化鉀之活性。將其結果記載於表1中。

【0061】

詳細而言，將具有直徑2 mm之孔之絕緣膠帶貼附於導電性碳層4之一面而製作已知電極面積之樣品電極。將該樣品電極作為工作電極來實施循環伏安法(CV)。詳細而言，將樣品電極浸漬於1 M之KCl水溶液中。

又，於水溶液中加入 1 mM 之 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (鐵氰化離子) 作為電極活性物質。CV 測定中，電位之掃描係自 0 V 開始，使電位在 -0.1 至 0.5 V 之範圍內自正向向負向進行掃描。電位之掃描速度為 0.1 V/s。CV 測定係於 23°C 下實施。CV 之測定數設為 3。獲取 CV 測定中之 3 次之 ΔE_p 值之平均值作為初始 ΔE_p 。將此時之 ΔE_p 作為電極 1 對於鐵氰化鉀之活性。

【0062】

1.2 表面電阻 R_0

針對實施例 1 至比較例 3 之各電極 1，求出表面電阻 R_0 。將其結果記載於表 1 中。

【0063】

詳細而言，測定厚度方向上之電極 1 之一面之表面電阻 R_0 。表面電阻 R_0 係將實施例及比較例之各電極 1 切割成 50×50 mm 尺寸，使用 NAPSON 公司製造之 NC-80LINE，藉由渦電流法測定來測定電阻絕對值。

使非接觸測定探針單元進行掃描，將去掉兩端 10 mm 之資料之薄片電阻值之平均值作為表面電阻。

【0064】

1.3 比(經過長時間之表面電阻之變化量之比)

針對實施例 1 至比較例 3 之各電極 1，求出經過長時間之表面電阻之變化量之比。將其結果記載於表 1 中。

【0065】

(1) 首先，使用上述「1.2 表面電阻 R_0 」之表面電阻 R_0 作為表面電阻之變化量之基準。

(2) 接下來，將電極 1 於 40°C、92%RH 之條件下放置 240 小時。其後，

測定放置後之電極1之一面之表面電阻R1。表面電阻R1係與表面電阻R0同樣地進行測定而求出。

(3)將R0、R1分別代入下述式中，求出比(經過長時間之表面電阻之變化量之比)。

$$\text{比} = ([R1 - R0]/R0)$$

【0066】

1.4 鉛筆擦傷後之導通試驗

如圖3A所示，使鉛筆在實施例1至實施例7之各電極1之一面沿著一方向摩擦。摩擦條件係如下所述。

【0067】

負載：500 g

摩擦速度：1 mm/sec

摩擦長度：10 mm

鉛筆硬度：F、H、2H、3H

【0068】

摩擦後，如圖3B所示，以包含摩擦方向(相當於一方向)上之摩擦部分之中間部在內之方式，對電極1進行外形加工，獲得樣品1S。於摩擦方向上之樣品1S之一端部、中間部及另一端部連續地存在摩擦部分1R。藉此，在與摩擦方向及厚度方向正交之方向上，2個非摩擦區域1A、1B被摩擦部分1R隔開。即，2個非摩擦區域1A、1B間之電路徑通過(橫穿)摩擦部分1R。

【0069】

於鉛筆硬度F、H、2H、3H之各情況下，利用測試器T確認到2個非

摩擦區域1A、1B間之導通。

【0070】

於鉛筆硬度F、H、2H、3H之各條件下進行5次試驗。如下所述，對鉛筆摩擦後之導通進行評價。

【0071】

- ：導通3個以上。
- △：導通1個或2個。
- ×：導通0個。

【0072】

將結果示於表2中。

【0073】

[表1]

表1

	金屬基底層		對於鐵氰化鉀之 活性	表面電阻可靠性之變化量 40℃、92%RH(240 h)	表面電阻 R0(Ω/□)
	種類	厚度(nm)			
實施例1	鈮層	5	0.10	1.96	588
實施例2	鈮層	7	0.10	0.86	262
實施例3	鈮層	9	0.09	0.23	143
實施例4	鈮層	18	0.09	0.04	35.5
實施例5	鈮層	27	0.09	0.02	20.2
實施例6	鈮層	41	0.09	0.01	11.9
實施例7	鈮層	81	0.09	0.02	5.1
比較例1	鈦層	9	0.12	1.17	270
比較例2	鈦層	65	0.12	0.01	10
比較例3	鈮層	3	0.14	無法測定	1733

【0074】

[表2]

表2

	金屬基底層		鉛筆擦傷後之導通試驗			
	種類	厚度(nm)	F	H	2H	3H
實施例1	鈮層	5	○	○	×	×
實施例2	鈮層	7	○	○	×	×
實施例3	鈮層	9	○	○	×	×
實施例4	鈮層	18	○	○	×	×
實施例5	鈮層	27	○	○	△	×
實施例6	鈮層	41	○	○	△	△
實施例7	鈮層	81	○	○	○	△

【0075】

再者，上述發明雖作為本發明之例示之實施方式提供，但其僅為例示，並非限定地進行解釋。本技術領域之從業者所明瞭之本發明之變化例包含於後述申請專利範圍中。

[產業上之可利用性]

【0076】

本發明之電極及電化學測定系統適宜用於各種電化學測定領域。

【符號說明】

【0077】

- 1:電極
 - 1A:非摩擦區域
 - 1B:非摩擦區域
 - 1R:摩擦部分
 - 1S:樣品
- 2:基材
- 3:鈮層

4:導電性碳層

10:電化學測定系統

11:工作電極

12:參考電極

13:相對電極

14:恆電位器

15:對象液

R0:放置前之電極之一面之表面電阻

R1:將電極於40℃、92%RH之條件下放置240小時後之電極之一面之
表面電阻

R0:表面電阻

T:測試器

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種電極，其朝向厚度方向之一側依序具備基材、銱層、及導電性碳層，且

上述銱層之厚度為5 nm以上。

【請求項2】

如請求項1之電極，其中上述銱層之厚度為10 nm以上。

【請求項3】

如請求項1之電極，其中上述銱層之厚度為20 nm以上。

【請求項4】

如請求項3之電極，其中自將上述電極於40℃、92%RH之條件下放置240小時後之厚度方向上之上述電極之一面之表面電阻R1減去上述一面之表面電阻R0所得之值相對於上述表面電阻R0之比 $([R1 - R0]/R0)$ 為0.10以下。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之電極，其中上述基材係樹脂膜。

【請求項6】

如請求項5之電極，其係電化學測定用電極。

【請求項7】

一種電化學測定系統，其具備如請求項6之電極。

