


修正 90.6.17
本 年 月 日
補充

公 告 本

申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		461925
一、 發明名稱	中文	超音波用於銨離子感測電極製程之改良
	英文	An electrode preparation process improved by applying ultrasound for ammonia ion detection
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 涂泓先 2. 周澤川 3. 林宗榮
	姓名 (英文)	1. 2. 3.
	國籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國
	住、居所	1. 台北市敦化南路2段63巷28號7樓 2. 台南市東平路252巷22號 3. 桃園縣大溪鎮復興路127號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 周澤川 2. 涂泓先 3. 林宗榮
	姓名 (名稱) (英文)	1. 2. 3.
	國籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 台南市東平路252巷22號 2. 台北市敦化南路2段63巷28號7樓 3. 桃園縣大溪鎮復興路127號
	代表人 姓名 (中文)	1. 2. 3.
	代表人 姓名 (英文)	1. 2. 3.
		

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

五、發明說明 (1)

發明領域

本案係有關於一種電極的製程，尤其是使用含浸還原法製備一銨離子感測電極。

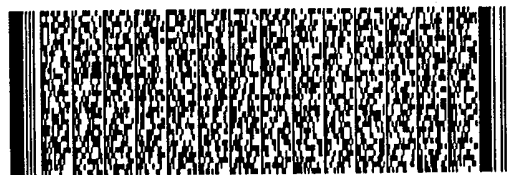
發明背景

使用含浸還原法(impregnation-reduction method)將金屬形成於一離子交換膜上，以製備成電極是一廣為應用的技術；因為所製備的電極是以膜狀的形體存在，屬平面結構，且可以任意扭轉彎曲，即使遭遇結構特殊之裝置或環境，亦能適用，所以在使用上有其方便性，此外，由於離子交換膜本身即具有讓特定離子通過的特性，因此，該類電極廣泛用於如感測器、燃料電池、電解水以及電化學分析等。然而，由於質量傳送的限制，使得應用傳統含浸還原法所製備之電極的效能無法有效提升。

超音波對於促進質量傳送有良好的效果，而且也成功地被應用在超音波洗淨槽等產品上；有鑑於此，本發明將超音波之應用導入傳統含浸還原製備電極方法中，利用超音波的質傳促進作用，彌補傳統含浸還原法先天之缺陷，進而增進所製備電極的效能。

發明概要

本案在於提供一種製備電極的製程，該製程使用一超音波以增加一金屬膜的活性表面面積形成於該電極之上，並且提高該電極之一感測能力，該製程包括：使用一離子交



五、發明說明 (2)

換膜；使用一含浸還原方法，形成該金屬膜於該離子交換膜之上；以及使用該超音波在該含浸還原法進行中，該超音波具有一頻率與一能量。

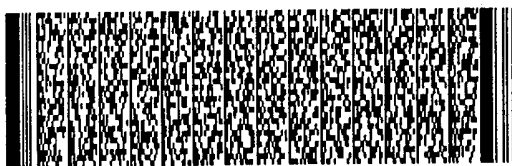
上述該電極之感測能力包括一電流靈敏度 (sensitivity) 與一應答回復時間 (recovery time)。該離子交換膜為一 Nafion 系列，包括：一 Nafion^(R) NR50、一 Nafion^(R) 117、一 Nafion^(R) 324、一 Nafion^(R) 417 以及一 Nafion^(R) 423。

上述電極的製程，其中該含浸還原方法包括：調製一金屬溶液，該金屬溶液包括：白金、金以及銀溶液等，將該離子交換膜浸泡於該金屬溶液中持續一段時間，該第一段時間為 0 到 120 分鐘，進行離子交換作用，產生一金屬離子交換薄膜；以及製備一還原溶液，將該金屬離子交換薄膜浸泡到該還原溶液中持續一第二段時間，該第二段時間為 0 到 120 分鐘，該還原溶液為一 NaBH₄ 溶液，進行還原反應，於該離子交換膜之上產生該金屬薄膜以形成該電極。

上述電極的製程，其中該超音波的頻率範圍為 5 到 100 kHz，能量範圍為 0 到 1000 watts；該電極係為一導電體，可應用在一感測器、一燃料電池、一水電解以及一電化學分析。

本案得藉由下列圖表及詳細說明，俾得一更深入之了解：

圖一：本案製備電極的裝置圖；



五、發明說明 (3)

圖二：本案與傳統方法製備之電極的循環伏安圖。進行循環伏安實驗的條件為：1M H_2SO_4 ，25°C，-0.4到1.2V(vs. Ag/AgCl)，100mV/s 以及 10 cycles。

圖三：本案與傳統方法製備之電極應用作為感測器時，偵測胺離子感測裝置圖；

圖四：本案與傳統方法製備之電極應用作為感測器時，分別偵測胺離子，所得電流變化情形。感測條件：0.001M NH_4OH ，25°C，1atm，0.03V(vs. Ag/AgCl)與10ml/min flow rate；

圖五：本案改變超音波能量製備之電極與傳統方法製備之電極應用作為感測器時，分別偵測胺離子，所得電流變化情形。感測條件：0.001M NH_4OH ，25°C，1atm，0.03V(vs. Ag/AgCl)與10ml/min flow rate。製備條件：45°C下，使用Pt(II)(NH_4^+)Cl₂ 0.01M含浸， $NaBH_4$ 還原，傳統方法電極：a-製程中未加超音波，本案電極（製程中有施加超音波）：b-187.5 watts；c-225.0 watts；d-262.5 watts；e-300.0 watts；f-337.5 watts；

表一：-本案改變超音波能量製備之電極與傳統方法製備之電極，進行循環伏安實驗的結果。該循環伏安實驗的條件為1M H_2SO_4 ，25°C，-0.4到1.2V(vs. Ag/AgCl)，100mV/s



五、發明說明 (4)

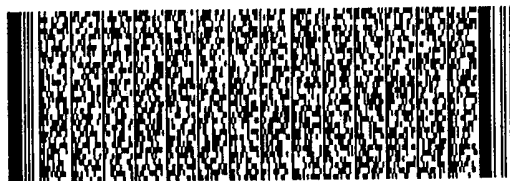
以及 10 cycles。

內容說明：

以含浸還原法所製備之金屬-離子交換膜電極廣泛應用於如感測器、燃料電池、電解水以及電化學分析等。然而，由於無論是金屬離子交換到離子交換膜或是還原溶液中還原劑還原金屬離子的過程，均受到質量傳送的限制，使得應用原始含浸還原法所製備電極的活性表面面積的增加受限，因而使效能無法有效提升。本發明在使用超音波增進製程中的質傳效果，以提高電極之活性表面面積，進而增進所製備電極的效能。以較佳實施例結果說明。

實施例之一、

使用美國杜邦公司出產之離子交換膜Nafion 117，如圖一所示，取一片Nafion 117夾於一含浸還原槽內，自物料口注入 $0.01M Pt(II)(NH_4^+)Cl_2$ 溶液，並且將該槽置於一 $45^\circ C$ 水浴內30分鐘，使金屬離子交換至該Nafion 117表面，而後，將該槽自水域中取出，排掉 $Pt(II)(NH_4^+)Cl_2$ 溶液，以去離子水沖洗後，注入 $NaBH_4$ ，進行還原反應，使交換至Nafion 117表面之金屬離子在該膜上還原成一金屬薄膜，即製備成一金屬-離子交換膜電極；在上述反應進行之中，依設計施加超音波，傳統方法電極：a-製程中未加超音波，本案電極（製程中有施加超音波）：b-187.5 watts；c-225.0 watts；d-262.5 watts；e-300.0



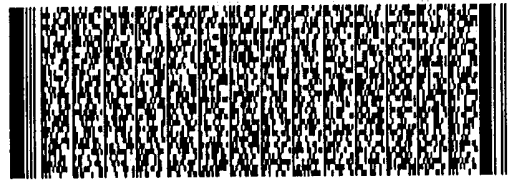
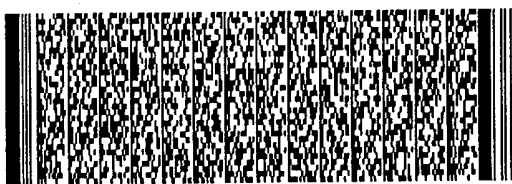
五、發明說明 (5)

watts ; f-337.5 watts; 其中，超音波之能量大小可能因系統的大小、溫度、幾何構型、超音波發射裝置、金屬溶液、還原溶液與製程進行時間等因素的不同而有所差異。

金屬-離子交換膜電極之活性表面面積的測量常使用循環伏安法(cyclic voltammetry)，該循環伏安法的條件為1M H₂SO₄，25℃，-0.4到1.2V(vs. Ag/AgCl)，100mV/s以及10 cycles。結果如圖二所示，其於電位0.0V所對應之尖峰即氧化峰，該氧化峰與橫軸之間面積代表氧化物氧化所提供之電荷(charge)數量，該電荷數量的多寡，取決於氧化物氧化的數量，該數量正比於一反應進行面積，該反應進行面積即為該電極活性表面面積(active surface area)，在相同實驗情況下，該氧化峰越高，與橫軸之間面積越大，則氧化物氧化所提供之電荷數量越多，氧化物氧化的數量越大，所以該電極活性表面面積越大，如該圖所示，本案方法所製之電極之氧化峰，明顯高於傳統方法所製電極之氧化峰，由此可知，本案方法所製之電極，其活性表面面積大於傳統方法所製電極，較精確的數字可由以下公式計算[J. H. Ye and P. S. Fedkiw. Electrochim. Acta, 41, 221 (1996)]：

活性表面面積(cm²)

$$= \text{表面電荷數(C)} \times 1(\text{cm}^2) / 210(\mu\text{C}) \quad (1)$$



五、發明說明 (6)

比活性表面面積則是將活性表面面積除以 3.8cm^2 而得，詳細計算結果列於表一。

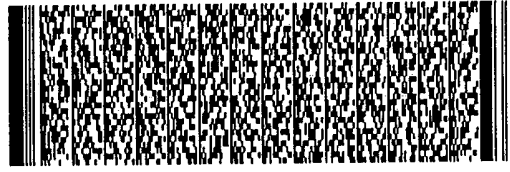
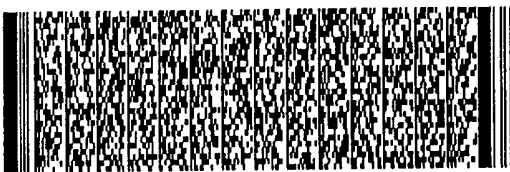
實施例之二、

如圖三所示。將金屬-離子交換膜電極組裝成一感測器，金屬薄膜面為工作電極，膜的另一面所接槽中置有白金棒是對電極以及Ag/AgCl作參考電極，並且使用 0.001M NaOH為電解質。導入相同濃度之 0.001M NH_4OH 溶液，所得感測結果如圖四所示，由此圖可知，本案方法所製之電極應用作為感測器時，其電流靈敏度(sensitivity)($18.4\ \mu\text{A}$)明顯高於傳統方法所製電極($4.2\ \mu\text{A}$)，而應答回復時間(recovery time)(211s)則顯著少於傳統方法所製電極(396s)。

實施例之三、

將使用本案方法製備，但製備時所加超音波能量不同的電極，依實施例一之方法組裝成感測器並依同例之方法進行感測，所得結果如圖四。由此圖可知，雖然電極感測效能增進的大小隨超音波的能量而變化，然而，使用本案製程，亦即製備電極時施加超音波，所製備出來之電極無論是在較大電流靈敏度或是較短應答回復時間方面，均優於傳統方法所製備出來的電極。

如上所述，本發明之製程係使用一超音波於含浸還原



五、發明說明 (7)

法製備一金屬-離子交換膜電極，由於該超音波具有促進質量傳送的功用，使得該製程所製備之電極具有較大之活性表面面積，如此可增進此電極之性能，此乃本發明重點之所在，為保護本創作心血於萬一，本案得由熟悉本技藝之人士任施匠思而為諸般修飾，然皆不脫如附申請專利範圍所欲保護者。

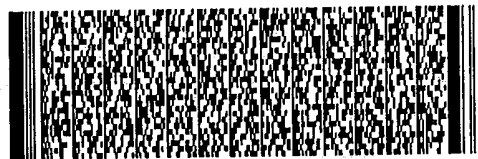
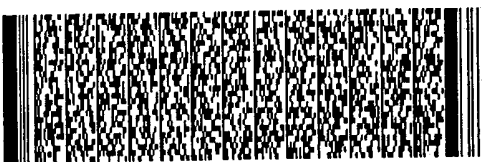


四、中文發明摘要 (發明之名稱：超音波用於銨離子感測電極製程之改良)

一種電極的製程，該製程使用一超音波以增加形成於該電極之一金屬膜的活性表面面積，並提高一銨離子感測能力，該製程包括：使用一Nafion^(R)系列離子交換膜；調製一金屬溶液，將該Nafion^(R)系列離子交換膜浸泡於該金屬溶液中，施加超音波持續一第一段時間，進行離子交換作用，產生一金屬離子交換薄膜；以及製備一還原溶液，將該金屬離子交換薄膜浸泡到該還原溶液中，施加超音波持續一第二段時間，進行還原反應，產生該金屬薄膜以形成該電極。

英文發明摘要 (發明之名稱：An electrode preparation process improved by applying ultrasound for ammonia ion detection)

An electrode preparation process is improved by applying ultrasound to increase active surface area of a metal film formed on the electrode and enhance its sensing ability for ammonia ion. The preparation process includes: using an ion exchange membrane of Nafion^(R), and forming the metal film on the ion exchange membrane of Nafion^(R) by impregnation-reduction method applying ultrasound in the meantime.



六、申請專利範圍

1. 一種電極的製程，該製程使用一超音波以增加形成於該電極之一金屬膜的活性表面面積，並提高一銨離子感測能力，該製程包括：

使用一Nafion^(R)系列離子交換膜；

調製一金屬溶液，將該Nafion^(R)系列離子交換膜浸泡於該金屬溶液中，施加超音波持續一第一時間，進行離子交換作用，產生一金屬離子交換薄膜；以及

製備一還原溶液，將該金屬離子交換薄膜浸泡到該還原溶液中，施加超音波持續一第二時間，進行還原反應，產生該金屬薄膜以形成該電極。

2. 如申請專利範圍第1項所述電極的製程，其中該銨離子感測能力包括一電流靈敏度(sensitivity)與一應答回復時間(recovery time)。

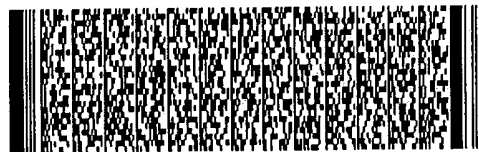
3. 如申請專利範圍第1項所述電極的製程，其中該Nafion^(R)系列包括：一Nafion^(R)NR50、一Nafion^(R)117、一Nafion^(R)324、一Nafion^(R)417以及一Nafion^(R)423。

4. 如申請專利範圍第1項所述電極的製程，其中該金屬溶液包括：白金、金、銀以及鈳等溶液。

5. 如申請專利範圍第4項所述電極的製程，其中該金屬溶液包括白金溶液。

6. 如申請專利範圍第1項所述電極的製程，其中該第一時間為0到120分鐘。

7. 如申請專利範圍第1項所述電極的製程，其中該還原溶液為一NaBH₄水溶液。

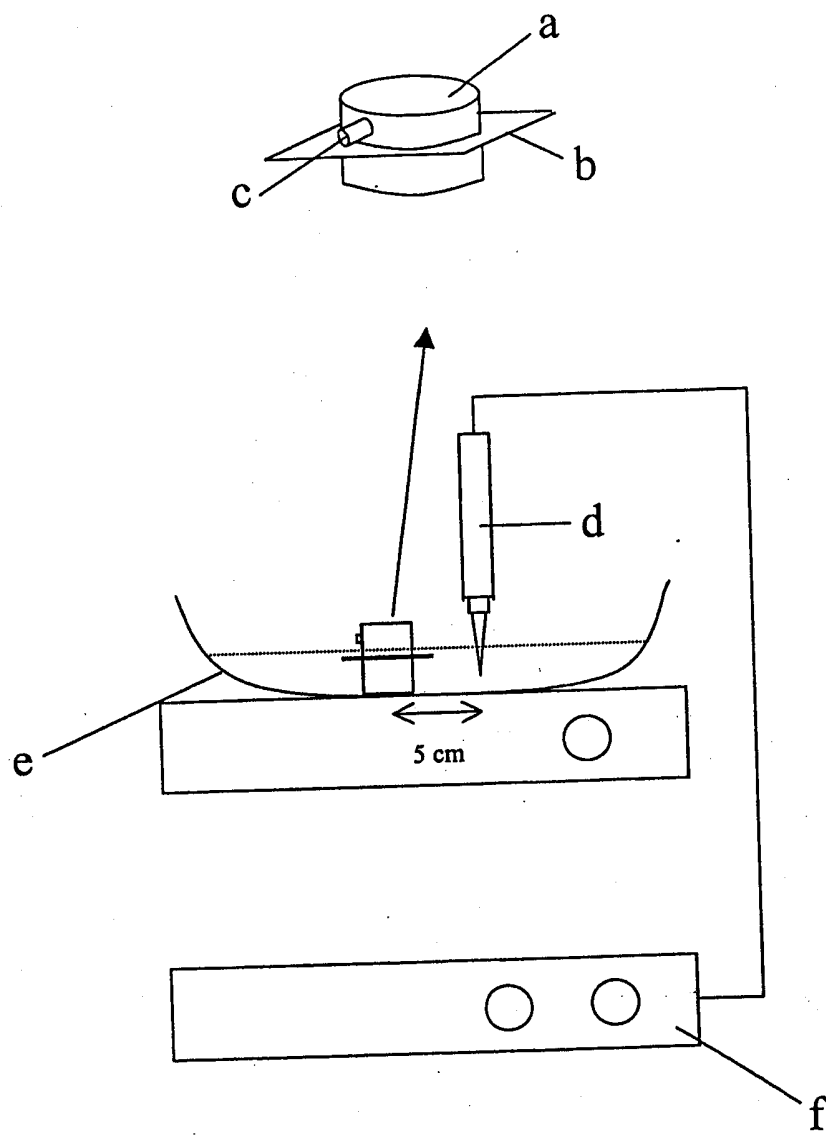


六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第1項所述電極的製程，其中該第二段時間為0到120分鐘。
9. 如申請專利範圍第1項所述電極的製程，其中該超音波的頻率範圍為5到100 kHz。
10. 如申請專利範圍第1項所述電化學溶氧感測器的構造，其中該能量範圍為0到1000 watts。
11. 如申請專利範圍第1項所述電極的製程，該電極係為一導電體，可應用在一感測器、一燃料電池、一水電解以及一電化學分析。



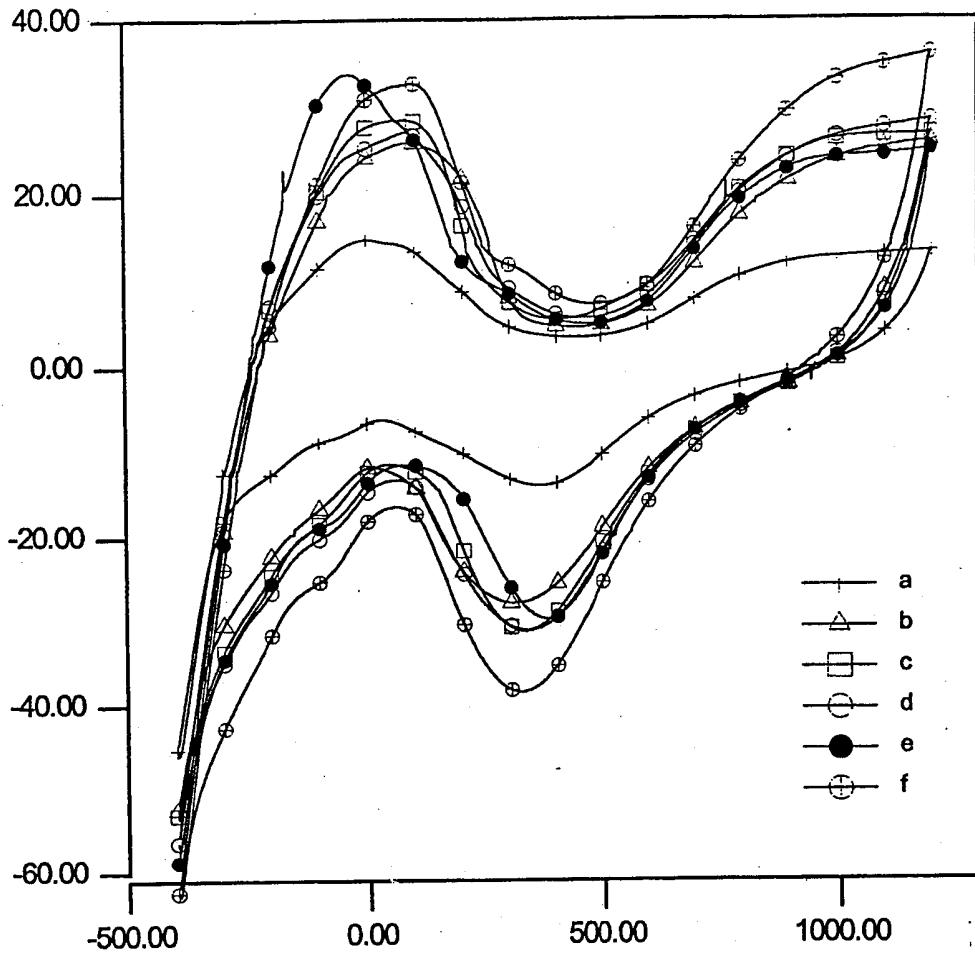
圖式



圖一 本案製備電極的裝置圖

a: 含浸還原槽； b: Nafion[®] 117； c: 物料口； d: 超音波發射器； e: 水浴槽；
f: 超音波控制器。

圖式

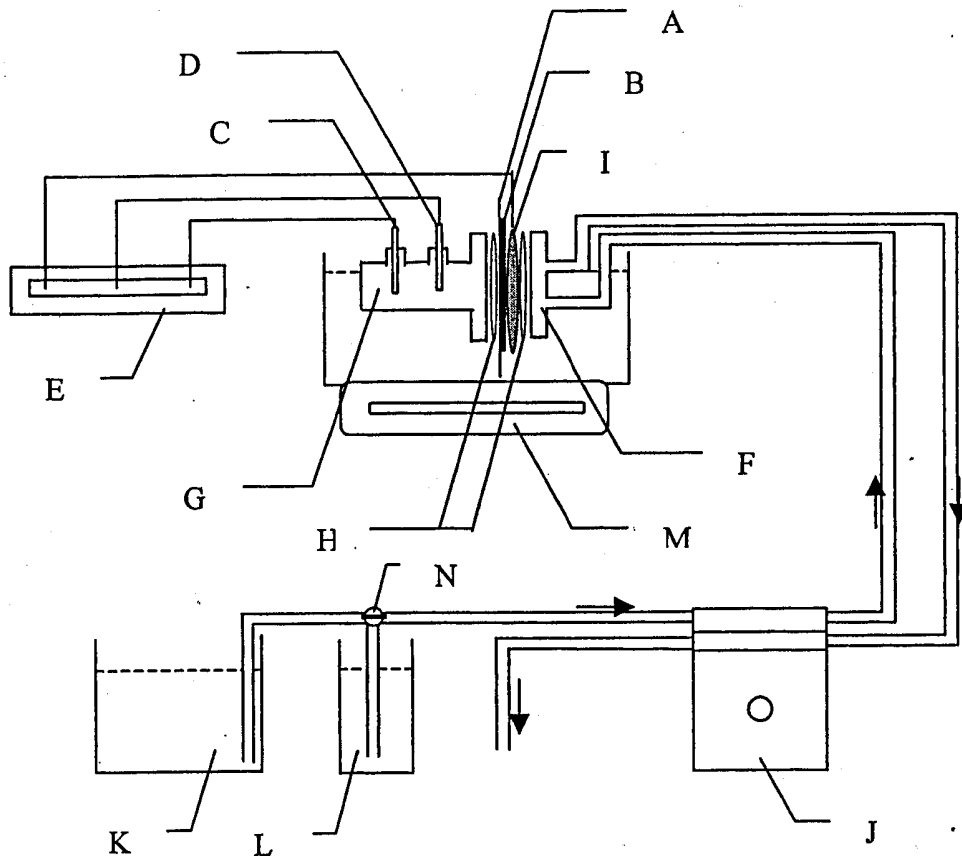


圖二 本案與傳統方法製備之電極的循環伏安圖。

進行循環伏安實驗的條件為： $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, 25°C , -0.4 到 1.2V (vs. Ag/AgCl), $100\text{mV}/\text{s}$ 以及 10 cycles。

- a: 傳統含浸還原法製備之電極。
- b: 使用本案方法製備之電極，其中，超音波能量為 187.5watts 。
- c: 使用本案方法製備之電極，其中，超音波能量為 225.0watts 。
- d: 使用本案方法製備之電極，其中，超音波能量為 262.5watts 。
- e: 使用本案方法製備之電極，其中，超音波能量為 300.0watts 。
- f: 使用本案方法製備之電極，其中，超音波能量為 337.5watts 。

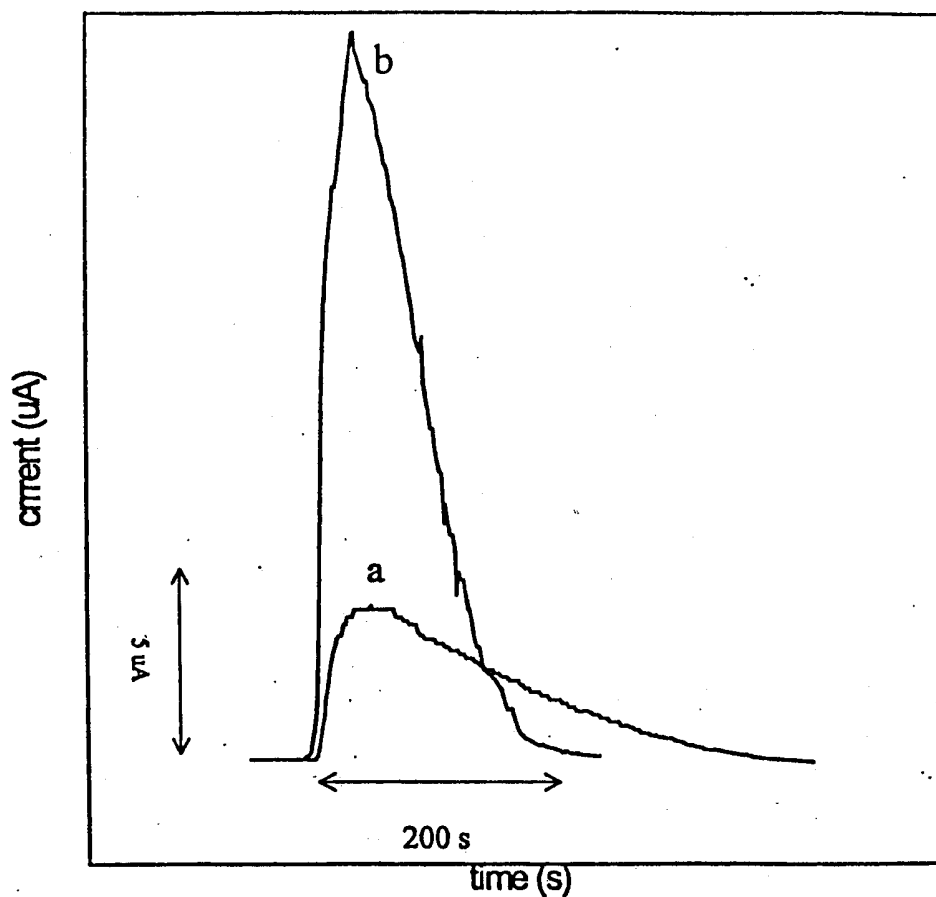
圖式



圖三 本案與傳統方法製備之電極應用作為感測器時，偵測銨離子離子感測裝置圖。

A: 金屬—離子交換膜電極; B: 金屬薄膜面; C: 對電極 (白金棒; 直徑 1mm); D: 參考電極 (Ag/AgCl); E: 電化學分析儀; F: 樣品偵測槽; G: 電解液槽; H: 防漏墊片; I: 電流收集環 (白金環); J: 流量控制幫浦; K: 去離子水槽; L: 待測樣品槽; M: 水浴槽; N: 流向控制閥

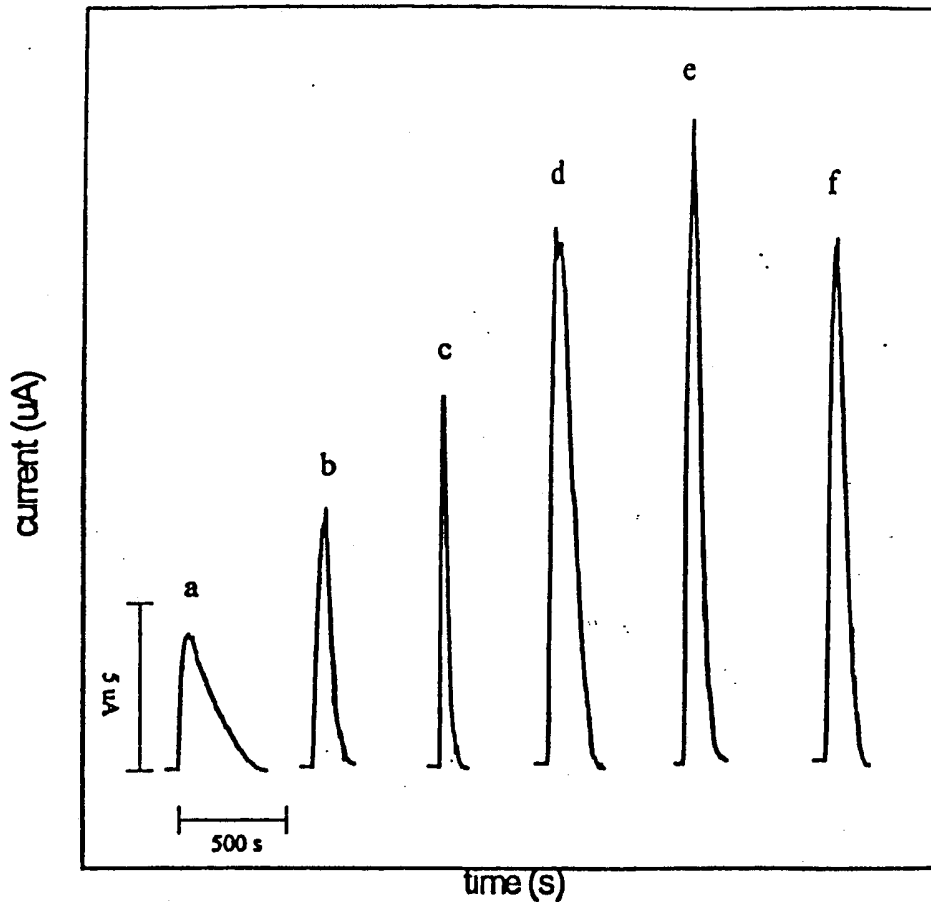
圖式



圖四 本案與傳統方法製備之電極應用作為感測器時，分別偵測銨離子，所得電流變化情形。

感測條件： $0.001\text{M NH}_4\text{OH}$, 25°C , 1atm , 0.03V (vs. Ag/AgCl)與 $10\text{ml}/\text{min}$ flow rate。
a-製程中未加超音波，b-本案電極（製程中有施加超音波）

圖式



圖五 本案改變超音波能量製備之電極與傳統方法製備之電極應用作為感測器時，分別偵測銨離子，所得電流變化情形。

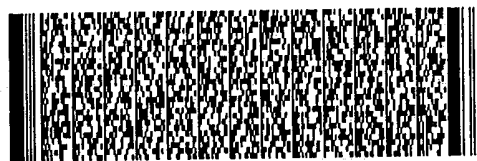
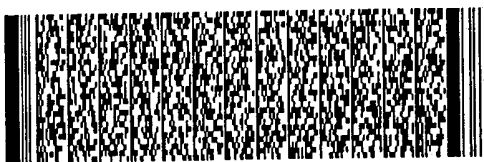
感測條件： $0.001\text{M NH}_4\text{OH}$, 25°C , 1atm , 0.03V (vs. Ag/AgCl)與 $10\text{ml}/\text{min}$ flow rate。
 製備條件： 45°C 下，使用 $\text{Pt}(\text{II})(\text{NH}_4^+)\text{Cl}_2$ 0.01M 含液， NaBH_4 還原，傳統方法電極：a-製程中未加超音波，本案電極（製程中有施加超音波）：b- 187.5watts ;c- 225.0watts ;d- 262.5watts ;e- 300.0watts ;f- 337.5watts 。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：超音波用於銨離子感測電極製程之改良)

一種電極的製程，該製程使用一超音波以增加形成於該電極之一金屬膜的活性表面面積，並提高一銨離子感測能力，該製程包括：使用一Nafion^(R)系列離子交換膜；調製一金屬溶液，將該Nafion^(R)系列離子交換膜浸泡於該金屬溶液中，施加超音波持續一第一段時間，進行離子交換作用，產生一金屬離子交換薄膜；以及製備一還原溶液，將該金屬離子交換薄膜浸泡到該還原溶液中，施加超音波持續一第二段時間，進行還原反應，產生該金屬薄膜以形成該電極。

英文發明摘要 (發明之名稱：An electrode preparation process improved by applying ultrasound for ammonia ion detection)

An electrode preparation process is improved by applying ultrasound to increase active surface area of a metal film formed on the electrode and enhance its sensing ability for ammonia ion. The preparation process includes: using an ion exchange membrane of Nafion^(R), and forming the metal film on the ion exchange membrane of Nafion^(R) by impregnation-reduction method applying ultrasound in the meantime.



六、申請專利範圍

1. 一種電極的製程，該製程使用一超音波以增加形成於該電極之一金屬膜的活性表面面積，並提高一銨離子感測能力，該製程包括：

使用一Nafion^(R)系列離子交換膜；

調製一金屬溶液，將該Nafion^(R)系列離子交換膜浸泡於該金屬溶液中，施加超音波持續一第一時間，進行離子交換作用，產生一金屬離子交換薄膜；以及

製備一還原溶液，將該金屬離子交換薄膜浸泡到該還原溶液中，施加超音波持續一第二時間，進行還原反應，產生該金屬薄膜以形成該電極。

2. 如申請專利範圍第1項所述電極的製程，其中該銨離子感測能力包括一電流靈敏度(sensitivity)與一應答回復時間(recovery time)。

3. 如申請專利範圍第1項所述電極的製程，其中該Nafion^(R)系列包括：一Nafion^(R)NR50、一Nafion^(R)117、一Nafion^(R)324、一Nafion^(R)417以及一Nafion^(R)423。

4. 如申請專利範圍第1項所述電極的製程，其中該金屬溶液包括：白金、金、銀以及鈳等溶液。

5. 如申請專利範圍第4項所述電極的製程，其中該金屬溶液包括白金溶液。

6. 如申請專利範圍第1項所述電極的製程，其中該第一時間為0到120分鐘。

7. 如申請專利範圍第1項所述電極的製程，其中該還原溶液為一NaBH₄水溶液。

