

# Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> 材料應用於生醫一氧化氮氣體感測

## Application of Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> Material for Biomedical Nitric Oxide Gas Sensor

吳仁彰、張貝瑜、柴梅熙、吳仁光

Ren-Jang Wu, Pei-Yu Chang, Murthy Chavali, Ren-Guang Wu

本研究以含浸法製備雙金屬氧化物複合材料 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>，將感測材料塗附於網印金電極的氧化鋁基板上作為一氧化氮感測器。在實驗中，藉由混合 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 時重量百分比的改變，以及摻雜鉑金屬的量與鍛燒溫度的變化，以得到對一氧化氮有最佳感測效果的材料。本研究也利用了穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 對感測材料進行定性分析。

This study was using impregnation method to fabricate bimetal oxides In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>, the sensing materials were covered in a screen printing gold electrode on alumina substrate as a nitric oxide sensor. In the experiment by change the amount of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> to get various weight ratios and we change the amount of platinum doping and calcinations temperature to get the sensing material which has the best sensor response of nitric oxide sensing. The prepared samples were characterized by transmission electron microscope (TEM) techniques.

### 一、前言

#### 1. 氣喘的盛行率

由於空氣汙染所造成的人體疾病日益漸增。氣喘一直是全球性的慢性疾病，其盛行率在 20 到 44 歲，而成年人達 5%，兒童更超過 10%，由於患者經由口或鼻子呼出的一氧化氮含量和氣喘疾病具有高相關性，且患者的肺容積及呼氣流速都比一般正常人差，藉由本研究的檢測可以做為患者的氣喘評估指標。據目前估計，氣喘影響世界上將近上億的人口，特別在年輕人中其盛行率有上升的趨勢，其

對社會、醫療、經濟的影響一直在增加，而因為此疾病所產生的花費也粗估有數十億美元<sup>(1,2)</sup>。

近年來有研究發現在氣喘病患呼出的氣體中含有大量的一氧化氮 (NO)，而且在氣喘病發前一週內呼氣 NO 濃度會升高至正常人的 3 倍左右<sup>(2,3)</sup>。在氣喘的評估上，方法有很多種，主要可分為物理性及化學性偵測，前者為測量呼出氣流大小或肺部容積，後者為分析呼出氣體的成份及濃度為何。在物理性的偵測上，由於氣喘發作時，肺內呼吸道逐漸變窄，因此吐出來的氣流及容積也逐漸減少，且速度變慢。過去常用的測量指標是「尖峰呼氣流量

計 (peak expiratory flow, PEF)」，尖峰呼氣流量計可用於測試受測者的肺中吐出多少氣及氣流的流速 (及順暢與否)。尖峰呼氣流量計可以在症狀發生前的幾小時或幾天內即已經開始降低，如果病患能在症狀發生前給予治療，就可以防止氣喘的發作。

目前尚有其他方法可以使用，例如切片檢查或是支氣管肺泡沖洗液檢查等，但這些方法均為侵入式檢查，耗費時間，而且需要專業人員操作。呼出 NO 的偵測則是簡單、快速且非侵入式的檢測方法。偵測指標為一氧化氮的濃度，目前許多研究也指出氣喘患者的一氧化氮含量確實高於一般人<sup>(4,5)</sup>。根據 J. Saito 等人的研究，由 278 位 10 至 12 歲的兒童進行吐氣一氧化氮 (fraction of exhaled nitric oxide, FENO) 測量，結果顯示非特異性體質者 (nonatopic subjects) 和特異性體質者 (atopic subjects) 呼出一氧化氮濃度分別為 15.3 ppb 與 37.2 ppb。研究結果顯示呼吸道過敏性發炎者較非呼吸道過敏性發炎者吐氣之一氧化氮濃度高<sup>(4)</sup>。根據 O. Torre 等人的研究，選取 92 位氣喘病患進行吐氣一氧化氮測量，結果顯示持續性的輕度和中度氣喘患者之 FENO 值分別為 24 ppb 與 64.5 ppb，而接受 ICS (inhaled corticosteroid) 治療之持續性中度和重度氣喘患者之 FENO 值分別為 31.8 ppb 與 31 ppb，而非氣喘患者之平均 FENO 值為 16 ppb。研究結果顯示可能可用於區別正常人與氣喘患者與監控氣喘治療之成效<sup>(5)</sup>。

## 2. 開發可預測及偵測氣喘的感測器

一氧化氮的濃度常作為評估氣喘的指標。如果能方便簡易的方式，研發能居家量測 NO 濃度的感測器，就可以達到事先預知且預防的目的。文獻上另一種成本較低、較適合一般大眾居家檢測使用的是固態半導體式的感測器，有許多研究團隊在進行相關研究<sup>(6-10)</sup>，所使用的感測材料分別為  $\text{WO}_3$ <sup>(6)</sup>、 $\text{MoO}_3$ <sup>(7)</sup>、1% Al-ZnO<sup>(8)</sup>、 $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>(9)</sup> 及  $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO<sup>(10)</sup>。上述文獻所用的 NO 固態半導體式感測材料需要在高溫下 (> 200 °C) 的工作溫度下使用，不利節能減碳及方便攜帶，而且在低濃度下 (< 100 ppb)，NO 的感測信號極低。本研究在室溫的工作溫度下偵測低濃度 (25 – 100 ppb) 一氧化氮氣體，

利用材料與氣體之間吸附及脫附的作用所產生的電性變化，得知感測的效果。若能於室溫下偵測低濃度一氧化氮氣體且對於一氧化氮選擇性高，將來能利用此材料來製作隨身偵測氣喘是否發作的依據。 $\text{WO}_3$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$  在偵測氮氧化物上有許多的研究，因此將上述兩材料以水熱程序製作  $\text{WO}_3$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  材料，且於材料中摻雜鉑金屬離子，改變  $\text{WO}_3$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  和摻雜鉑金屬的比例測試對於一氧化氮氣體的感測能力，希望找出最佳的材料組合以偵測低濃度的一氧化氮。希望可以研發做為氣喘評估的感測器，並且可以即時呼出的氣體濃度，做為評估病患是否需要進行治療的依據。相信這樣的一套系統，在未來於醫療器材應用於臨床或居家監測領域會有相當大的潛力。

## 二、實驗部分

### 1. $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$ 樣品製備

如圖 1 所示，取  $\text{In}_2\text{O}_3$  0.20 g 後，秤取不同重量比例的  $\text{H}_2\text{WO}_4$  與  $\text{In}_2\text{O}_3$  混合，鍛燒後得到不同比例的  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$ 。如比例為 1:1 的話，則  $\text{H}_2\text{WO}_4$  秤取 0.22 g。將兩者置於燒杯中並加入 50 mL 超純水，以加熱攪拌器均勻充分攪拌並加熱，直到溶液全部蒸發，置入高溫爐以 400 °C 鍛燒 2 小時，取出後得到不同比例的  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$ 。

以材料加入 Pt 為例，利用含浸法加入不同重量的金屬。取 50 mL 超純水置於燒杯中，再將

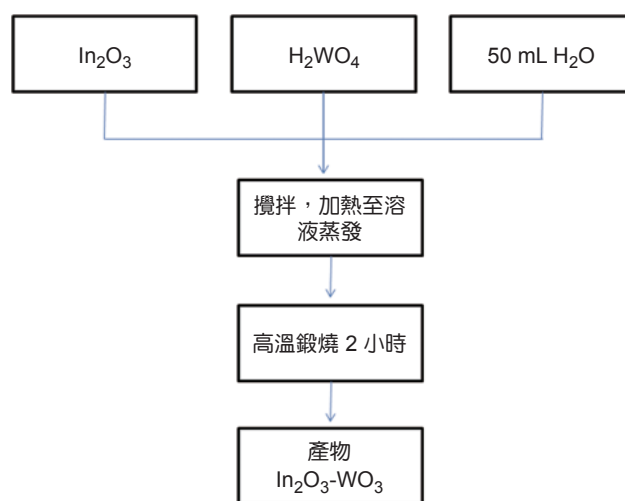


圖 1.  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$  材料製備流程。

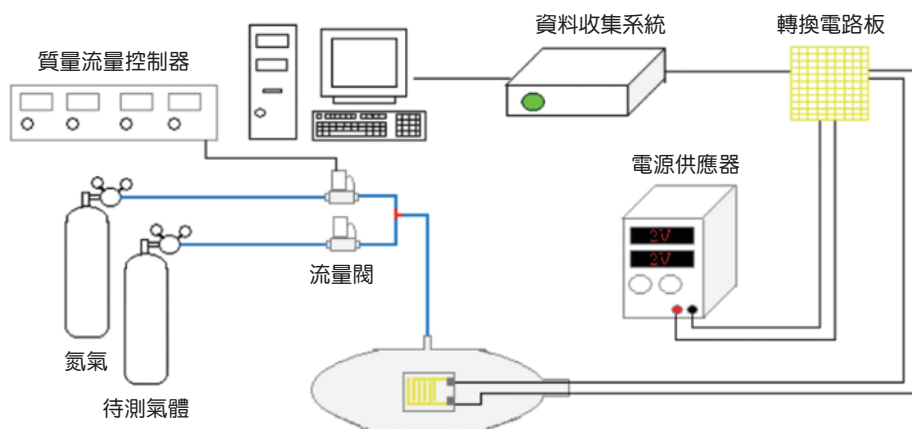


圖 2. NO 感測實驗之裝置圖。

$\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  粉末與  $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液以特定比例加入超純水中。加熱攪拌器充分攪拌均勻並加熱，直到溶液全部蒸發，置入高溫爐以  $400\text{ }^\circ\text{C}$  鍛燒 2 小時，即可得到摻鉑的粉末材料  $\text{Pt}/\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 。

## 2. 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 測量操作

將稀釋好之樣品放入 185 W 功率、40 kHz 頻率之超音波震盪器中，振盪約 10 分鐘。從超音波震盪器取出後，用一般的滴管取出適當容量，然後滴 5 滴在穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 用的碳膜銅網上，藉以利用碳膜承載粉末樣品。之後樣品經過日光燈乾化 20 分鐘以清除剩餘水分後，放入電子防潮箱保存。將經過一天乾化處理之樣品放入 TEM 中開始進行觀察。

## 3. NO 氣體感測器製作

準備氧化鋁基板，在基板上網印金電極。將準備好的材料與 5% 聚乙醇 (binder) 充分混合後均勻塗到基板上，將塗附好的基板置於室溫下乾燥 1 小時，再置於高溫爐以  $400\text{ }^\circ\text{C}$  鍛燒 2 小時後，完成感測器製作。

## 4. NO 體測試系統

如圖 2 所示，實驗時將基板插在感測電路上，放入測量槽後持續通入氮氣，利用偵測器接收訊號並以電腦記錄電壓或電阻值的變化，等到電壓或電阻值趨於穩定時，通入待測氣體 (NO) 與氮氣調配成所要之濃度。以質流控制器控制氣體流量，在實驗中流量控制為  $100\text{--}2000\text{ mL/min}$ 。

在實驗中，材料測得的電阻會隨還原性氣體存在而升高，電阻升高電壓降低。因此感測信號 (sensor response,  $S$ ) 的定義為  $S = R_{\text{gas}}/R_{\text{N}_2}$ 。 $R_{\text{gas}}$  為通入待測氣體 NO 的電阻值， $R_{\text{N}_2}$  為在氮氣中的電阻值。

## 三、結果與討論

### 1. TEM 結果

將 Pt 摻雜於 4:1  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  的粉末，如圖 3 所示，材料表面凸出物為 Pt 摻雜於材料表面，並計算 Pt 粒子的大小皆小於 5 nm，計算其晶格間距為 0.23 nm，此為 Pt 的 (111) 晶面，可以確認 Pt 摻雜

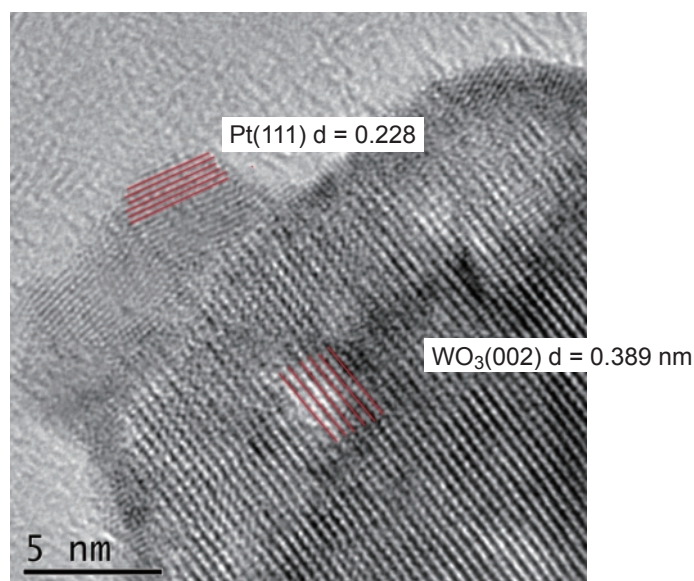


圖 3. 0.25%  $\text{Pt}/\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  (4:1) 的 TEM 圖譜。

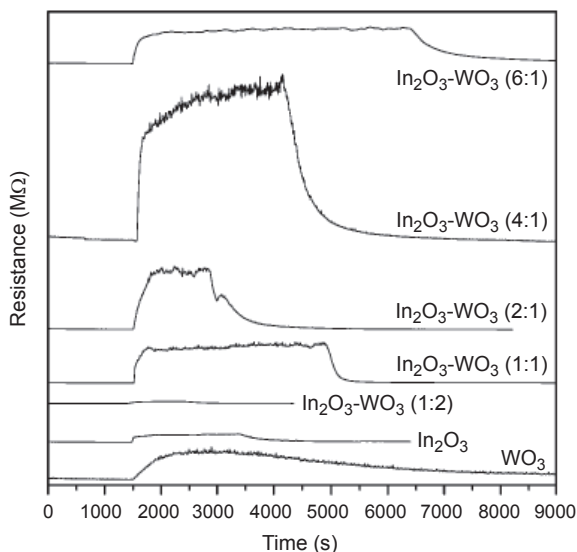


圖 4. 不同比例之  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  室溫下對 1000 ppm NO 的感測情形。

於材料中。圖 3 中  $\text{WO}_3$  的 (002) 晶面其晶格間距為 0.38 nm，並發現 Pt 粒子鍵結於  $\text{WO}_3$  之上。

## 2. 不同比例 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 感測訊號比較

圖 4 顯示不同重量比例的  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  於室溫中偵測 1000 ppm NO 氣體的反應情形，如圖所示，重量比例為 2:1 和純  $\text{In}_2\text{O}_3$  的樣品在通入 NO 氣體時，感測訊號經計算分別為 1.0 與 1.54，並無明顯的電阻變化。而重量比例為 1:1、2:1、4:1、6:1 和純  $\text{WO}_3$  的樣品，感測訊號分別為 10.15、15.05、23.9、4.04 與 2.03，可明顯看出在室溫下電阻變化的情形，其中以  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  重量比為 4:1 的感測訊號最佳 ( $S = 23.9$ )。

## 3. 不同 Pt 摻雜比例比較

如果改變加入的 Pt 比例，實驗中，加入 0.125%、0.25% 與 0.5% 的 Pt 於  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  (4:1) 材料中，並於室溫中偵測 0.5 ppm 的一氧化氮氣體，結果如表 1 所列，感測訊號分別為 38.8、330 與 110。其中摻雜量為 0.25% 的 Pt 有最佳的感測訊號 ( $S = 330$ )，當 Pt 摻雜於材料表面可以對氣體進行催化作用與幫助吸附偵測氣體使感測效果上升<sup>(11, 12)</sup>，所以 Pt 摻雜量上升時，材料吸附的一氧化氮增加，使感測的訊號隨著摻雜量上升，但是 Pt

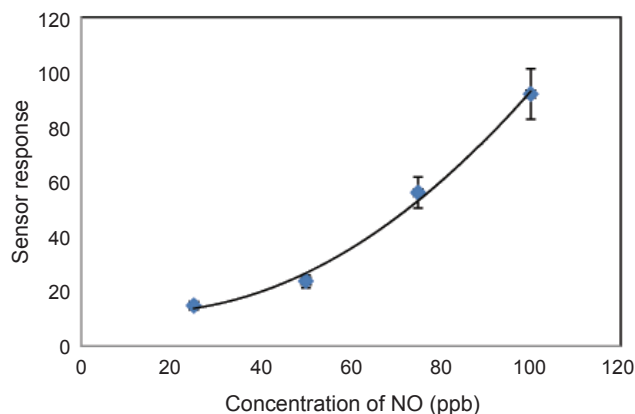


圖 5. 感測訊號對 NO 濃度的變化。

摻雜過量時，會使過多的 Pt 覆蓋於材料表面或造成 Pt 堆積，則造成能吸附氣體的表面積減小，使得感測的信號下降。

## 4. 0.25% Pt/ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ (4:1) 於不同濃度的感測結果

偵測濃度範圍 25–100 ppb 的 NO，於室溫下偵測的結果如圖 5 所示，25、50、75 與 100 ppb 的感測訊號分別為 15.19、25.62、58.8 與 90.8。當 0.25% Pt/ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  (4:1) 偵測不同濃度的一氧化氮，感測訊號也不同，感測訊號隨著一氧化氮濃度的提高而跟著提高。對於各濃度之感測數據如表 2 所列。

表 1. 不同 Pt 摻雜比例感測一氧化氮之數據。

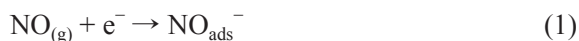
Pt 摻雜比例 (%)	感測訊號	$T_{90}$ (min)	$T_{R90}$ (min)
0.125	38.8	15	54
0.25	330	10.5	132
0.5	110	174	162

表 2. 0.25% Pt/ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  (4:1) 材料偵測不同 NO 濃度範圍之數據。

氣體濃度 (ppb)	感測訊號	$T_{90}$ (min)	$TR_{90}$ (min)
100	90.8	17.7	36.5
75	58.8	15.2	51.67
50	25.62	6.83	65.83
25	15.19	41.6	19.17

## 5. 氣體感測的反應機構探討

當環境中有一氧化氮的存在時，一氧化氮會吸附於材料表面和兩材料的接合面，而摻雜鉑金屬也會使一氧化氮吸附於鉑金屬，其反應如下：



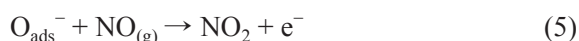
當材料吸附的兩個一氧化氮距離接近時，兩氮原子會生成 N-N 鍵，形成  $\text{N}_2\text{O}_{\text{ads}}^{2-}$  吸附於材料上<sup>(13)</sup>，反應如下：



當吸附於材料上的一氧化氮要進行脫附時，會由 N-O 鍵上的電子轉移至氧原子上，使材料生成  $\text{N}_2\text{O}$  離開材料表面<sup>(14)</sup>，反應如下：



最後吸附於材料表面的  $\text{O}^-$  會與直接進行脫附的 NO 反應，使  $\text{NO}_2$  生成並由材料表面進行脫附，反應如下：



半導體型感測器工作原理，是利用材料吸附一氧化氮後放出電子使電阻改變，並偵測此一改變所得。本實驗的材料為 *n* 型半導體，其導電能力主要靠電子傳導，如圖 6 所示，故一開始一氧化氮吸附於鉑金屬、金屬氧化物或兩材料接面時，一氧化氮會奪取材料中的電子形成  $\text{NO}_{\text{ads}}^-$ ，如公式 (1) 所示，因此造成表面電阻升高。單純的  $\text{In}_2\text{O}_3$  或  $\text{WO}_3$  雖然有吸附一氧化氮的效果，但感測能力比複合材料  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$  差，如圖 4 因兩材料複合形成的接面比單純的材料對一氧化氮有更強的吸附效果，當接近的一氧化氮形成  $\text{N}_2\text{O}_{\text{ads}}^{2-}$  時所需時間較長，造成反應時間  $T_{90}$  增加。當  $\text{N}_2\text{O}_{\text{ads}}^{2-}$  形成  $\text{N}_2\text{O}$  與  $\text{NO}_2$  脫附，並放出電子使電阻值下降，如公式 (3)、公

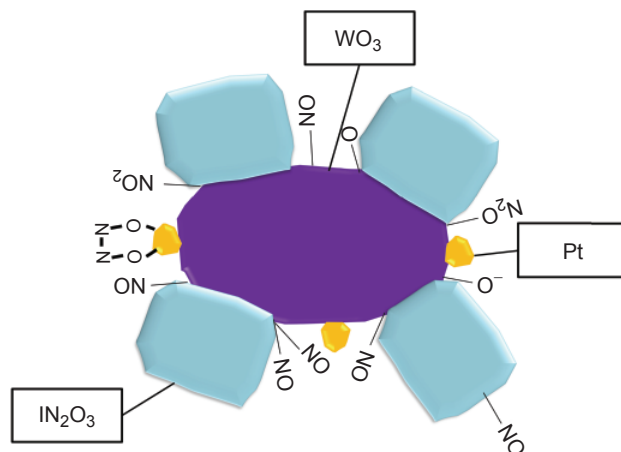


圖 6. NO 氣體在 Pt/ $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$  材料上之感測機構。

式 (4) 及公式 (5) 所示，以上反應在高溫中會更有利於氣體的脫附，本實驗工作溫度在室溫中進行，所以需要較長的時間才可使  $\text{N}_2\text{O}$  與  $\text{NO}_2$  脫附，而造成  $T_{R90}$  的時間增加。

## 四、結論

由 TEM 圖可以確定摻雜 Pt 後可見到 Pt(111) 的晶面，確認實驗中是以 Pt 摻雜於  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$  材料。 $\text{In}_2\text{O}_3$  與  $\text{WO}_3$  的複合材料於重量百分比為 4:1 時，偵測一氧化氮的能力最佳，在室溫對 1000 ppm 濃度的一氧化氮感測訊號為 23.9。摻雜 Pt 於  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$  中，分別以摻雜 Pt 重量比例為 0.125%、0.25% 及 0.5% 探討其感測信號，結果以 Pt 摻雜 0.25% 於  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$ ，得到最佳的感測效果，在室溫對 0.5 ppm 濃度的一氧化氮感測訊號為 330。偵測不同濃度的一氧化氮 (25–100 ppb)，所得的感測訊號也不同 ( $S = 15.19 - 90.8$ )，證明此感測材料可偵測低濃度的 NO 氣體，是極有潛力的呼氣 NO 感測器。

## 參考文獻

1. S. Moncada, R. M. Palmer, and E. A. Higgs, *Pharmacological Reviews*, **43** (2), 109 (1991).
2. 洪仁宇, 黃吉志, “氣喘的定義及診斷”, 高醫醫訊月刊, **19** (10), (1999).

3. 方文輝, 莊明憲, 陳永煌, 劉紹興, 周稚傑, 中華職業醫學雜誌, **14** (2), 77 (2007).
4. J. Saito, K. Inoue, A. Sugawara, M. Yoshikawa, K. Watanabe, T. Ishida, Y. Ohtsuka, and M. Munakata, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, **14**, 512 (2004).
5. O. Torre, D. Olivieri, P. J. Barnes, and S. A. Kharitonov, *Respiratory Medicine*, **102**, 1417 (2008).
6. T. S. Kim, Y. B. Kim, K. S. Yoo, G. S. Sung, and H. J. Jung, *Sensors and Actuators B*, **62**, 102 (2000).
7. S. Barazzouk, R. P. Tandon, and S. Hotchandani, *Sensors and Actuators B*, **119**, 691 (2006).
8. S. C. Navale, V. Ravi, I. S. Mulla, S. W. Gosavi, S. K. Kulkarni, *Sensors and Actuators B*, **126**, 382 (2007).
9. C. Y. Lin, Y. Y. Fang, C. W. Lin, J. J. Tunney, and K.-C. Ho, *Sensors and Actuators B*, **146**, 28 (2010).
10. S. Kannan, H. Steinebach, L. Rieth, and F. Solzbacher, *Sensors and Actuators B*, **148**, 126 (2010).
11. I. Kocemba and J. Rynkowski, *Sensors and Actuators B*, in press (2011).
12. M. Zhang, Z. Yuan, J. Song, and C. Zheng, *Sensors and Actuators B*, **148**, 87 (2010).
13. B. Klingenberg and M. A. Vannice, *Applied Catalysis B: Environmental*, **21**, 19 (1999).
14. S. J. Huang, A. B. Walters, and M. A. Vannice, *Journal of Catalysis*, **192**, 29 (2000).



吳仁彰先生為國立清華大學化學博士，現任靜宜大學應用化學系教授。

Ren-Jang Wu received his Ph.D. in chemistry from National Tsing Hua University. He is currently a professor in the Department of Applied Chemistry at Providence University.



張貝瑜小姐為靜宜大學應用化學系碩士。

Pei-Yu Chang is a graduate student in the Department of Applied Chemistry at Providence University.



柴梅熙先生為奧地利維也納大學化學博士，現任印度 Noorul 伊斯蘭大學奈米技術學系主任暨教授。

Murthy Chavali received his Ph. D in chemistry from Wien University, Austria. He is currently the head and a professor in Noorul Islam University, India.



吳仁光先生畢業於國立台灣大學醫學系，現任台中澄清醫院內科主任暨胸腔內科主任。

Ren-Guang Wu received his BS. in medicine from National Taiwan University. He is currently the chair in Internal Medicine and Chest Medicine at Taichung Cheng Ching Hospital.