

# 基于固态高聚物电解质一氧化碳传感器研究

贾 超<sup>1</sup> 李雅莉<sup>2</sup> 马丽景<sup>1</sup> 杨 明<sup>1</sup> 陈霭璠<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 唐山职业技术学院, 河北 唐山 063000)

**摘 要:** 以固态高聚物膜为电解质, 用化学沉积法和浸渍-还原法制备了金属/聚合物的复合膜电极为气敏电极, 组装成分别以电流型和电位型的 CO 电化学传感器, 研究发现传感器的稳态输出电位与 CO 体积分数的对数呈线性关系; 应用恒电位电解技术研究电流型传感器的传感性能, 按电流-电压曲线确定其合适的外控电位, 探讨了稳态扩散电流的产生, 并在此外控电位下测定了传感器的线性应答。文中也研究了传感器的温度和湿度特性, 研究表明在检测环境温度范围为 30 ~ 45 °C 时传感器的温度系数为 0.84  $\mu\text{A}/^\circ\text{C}$ , 从湿度特性发现在给定水蒸气分压下, 输出电流与 CO 的体积分数之间具有线性关系, 同时也随水蒸气分压增加而增大。

**关键词:** 高聚物电解质; 一氧化碳传感器; 温度湿度特性; 灵敏度

**中图分类号:** O646.22

## 引言

CO 最主要的危害就是污染大气, 其主要来源于燃料的不完全燃烧和汽车尾气。随着工业的发展和汽车数量的增加, CO 的污染问题日趋严重, 许多国家对 CO 的排放法规越来越严格。用电化学传感器检测气体不仅可做到原位测量, 而且测量耗费时间短, 分析结果也比较准确可靠, 特别是易于实现微型化。CO 传感器对大气质量监测, 燃烧过程和汽车尾气排放的控制都有着广泛的应用前景。

固态电解质是以离子为电荷的载体, 依靠离子在固体中移动传输电荷, 如基于氧离子导电的  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{LaF}_3$  等, 其离子传导率较低, 适用于高温下检测气体; 另一类传导质子的称为质子固体电解质, 如高聚物 Nafion 膜, 磷酸氢锆, 锑酸等<sup>[1]</sup>, 他们在室温下具有良好的导电性, 将他们作为电解质可降低传感器操作温度, 简化传感器结构, 可用小功率电源做成携带式无线装置。本文研究和开发以 Nafion 膜为固体电解质的 CO 电化学传感器, 研究电极催化材料和复合膜电极制备方法, 测定不同温度和不同湿度下传感器的输出电流, 温度系数及环境湿度的

影响, 并初步探讨影响灵敏度的因素及敏感原理。

## 1 实验部分

### 1.1 固体高聚物膜电解质电导测定

本文采用聚四氟磺酸盐阳离子交换膜作固体电解质 (Nafion 膜), 骨架是聚四氟乙烯, 支链磺酸根基 ( $-\text{SO}_3\text{M}^+$ ) 很易水解形成酸性的磺酸离子交换位传导质子, 除较好质子导通性外, 还具有热稳定性、化学稳定性和一定的机械强度。用双电极交流阻抗法测定了 Nafion 117 在不同温度和不同相对湿度下的电导率<sup>[1]</sup>。实验结果显示, 膜的电导率随温度升高而升高, 随相对湿度的增加而增加。

### 1.2 复合膜电极制备和传感器结构

以 Pd 作为催化电极材料采用化学还原法<sup>[2]</sup>和浸渍-还原法<sup>[3]</sup>制成 Pd/Nafion 复合膜电极, 经扫描探针式显微镜观察, Pd 都能均匀密集地沉积于 Nafion 膜表面, 但后者表面金属镀层稍薄约 400 ~ 600 nm 之间, 浸渍-还原法还能降低贵金属的担载量。将复合电极作为传感器的工作电极与对/参比电极构成小巧轻便的传感器并分隔成阳极和阴极气室, 图 1 为固态电化学 CO 传感器装置示意图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电流型全固态 CO 传感器的应答

恒电位电解式气体传感器由于它具有检测气体种类多, 检测浓度范围广, 测量精度高和可用于原位测量等优点而被广泛使用。应用恒电位仪控制敏感

收稿日期: 2004-12-16

基金项目: 北京市自然科学基金 (2032014)

第一作者: 男, 1980 年生, 硕士生

E-mail: chenaf@mail.buct.edu.cn

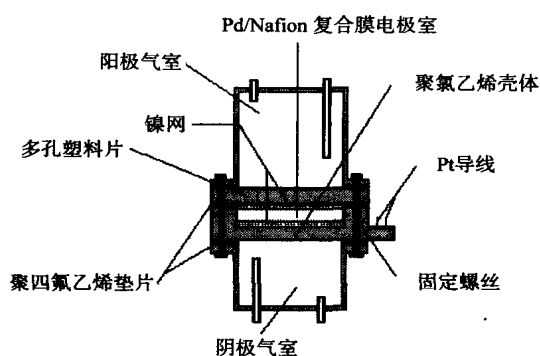
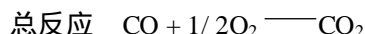


图 1 CO 传感器示意图

Fig. 1 Schematic structure of the electrochemical CO sensor based on solid polymer electrolyte

电极与参比电极之间的电位差为某一确定值,在此电位下,在阳极发生电氧化反应产生的质子通过 Nafion 膜电解质传递到阴极,与  $O_2$  发生还原反应形成电流,根据反应的响应电流来确定待测气氛中 CO 的体积分数  $\phi(CO)$ 。



首先要确定敏感电极与参比电极之间的控制电位,因为每种物质的氧化-还原反应的电位并不一样,合适的控制电位不仅可以有选择性地电极上发生 CO 的电化学反应,避免其它气体的干扰,而且还可以提高电化学传感器测量的灵敏度,一般是通过研究 CO 在 Pd/Nafion 复合膜电极上的电流-电压曲线来实现的。

研究发现,当传感器阳极气室通入  $N_2$  气,阴极气室通入  $O_2$  气时,在外加电压的作用下,传感器仍有一定的输出电流,此时的电流称为底电流,通常以符号  $i_b$  表示,图 2 是逐点测定的底电流和响应电流随外加电压  $U$  的变化曲线,敏感电极采用化学还原法制备的 Pd/Nafion 复合膜电极。

同样方法当阳极气室通入以一定体积分数的  $N_2$ 、CO 气体,测出传感器的响应输出电流  $i$  随外加电压显著增加(见图 2)。由图 2 可知,在进行传感器响应性能研究实验时,选择控制外加电压(vs. Pd/air)在 0.9 ~ 1.2 V 之间,这样 CO 有选择性地 Pd/Nafion 电极上进行电氧化反应,同时能提高测量灵敏度。此时传感器的信噪比数值较大,实际传感器的输出电流( $i$ )包含两部分, $i = i_s + i_b$ , $i_s$  为净应答电流, $i/i_b$  的值称传感器输出信号的信噪比,研究

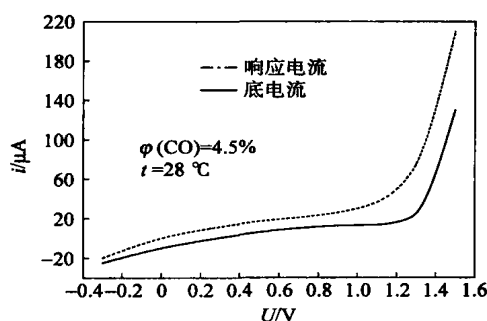


图 2 电流型 CO 传感器的电流-外加电压关系曲线

Fig. 2 Relationship between current and applied potential for the amperometric CO sensor

发现信噪比与底电流和应答电流一样也是传感器外加电压的函数,当外电压在 0.9 ~ 1.2 V 之间其信噪比数值较大,也就是此时底电流对传感应答输出电流的影响较小。在常温和此控制电压下,  $\phi(CO) < 4\%$  时测得的输出电流与  $\phi(CO)$  之间关系如图 3 所示,基本具有线性关系,这正是广泛采用电流型 CO 传感器进行检测气体的主要原因。

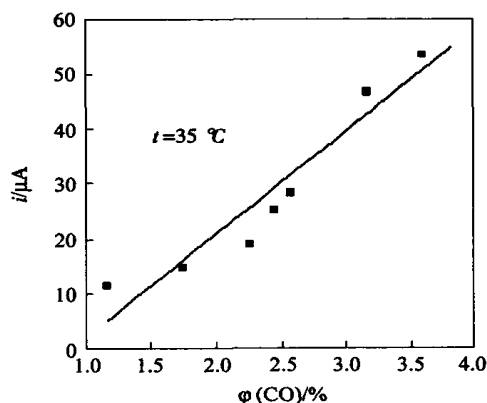


图 3 电流型 CO 传感器响应电流-体积分数关系曲线

Fig. 3 Relationship between response of the amperometric CO sensor and volume fraction of CO in  $N_2$ 

## 2.2 电流型一氧化碳传感器应答的温度特性

影响气体传感器应答性能的环境因素中,最普遍而又重要的影响因素是检测环境的温度,表征传感器温度特性的指标是传感器的温度系数,其定义为传感器的应答输出电流随温度的变化率。温度主要影响 Nafion 膜的质子传导率,由文献[1]得知,在恒定相对湿度下,膜的电导随温度升高而增加。从 Chen 和 Verbrugge<sup>[4-5]</sup>等人对高聚物膜燃料电池的研究中发现了在 20 ~ 90 温度范围内 Nafion 膜的质子传导率随温度增加,进而对传感器的应答性能也产生相当的影响。分别测定了  $\phi(CO) = 1.18\%$

时,环境温度( $t$ )为 30, 35, 45, 55, 和 65 下的应答输出电流,如图 4 所示。温度在 30~45 范围内,

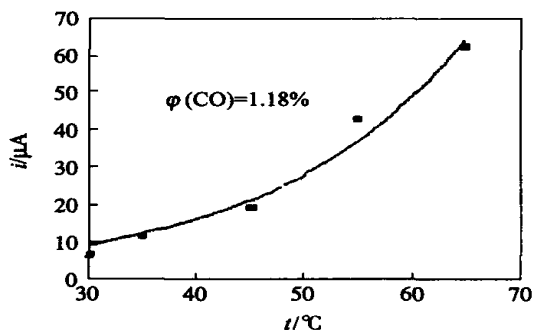


图 4 电流型 CO 传感器响应电流-温度关系曲线

Fig. 4 Temperature dependence on response of the amperometric CO sensor

传感器的温度系数较小,为  $0.84 \mu\text{A}/^\circ\text{C}$ ,说明此传感器在实测过程中因温度波动而带来的测量误差比较小。分析温度的影响,归结于 CO 在复合膜电极上的电催化氧化速率一方面受电极表面气体浓度的影响,也同时与 CO 氧化后电极表面氧化物浓度有关,前者与 CO 到达电极表面的速度有关,它使温度系数为正值,后者则是电位函数使其温度系数为负值,实验测定值是两者造成的综合结果。

根据温度特性曲线,应用最小二乘法处理实验数据,得出传感器的输出电流  $i$  与温度之间具有正指数关系,以  $\ln i$  对  $T^{-1}$  作图为一曲线(见图 5)。此

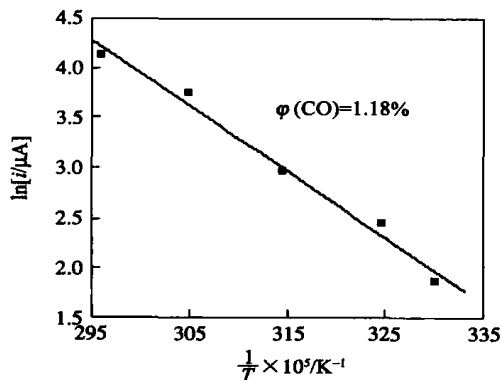


图 5 传感器的响应电流与温度的关系

Fig. 5 Relationship between  $\ln i$  and  $1/T$  for the amperometric CO sensor

实验结果与阿累尼乌斯按动力学理论,化学反应的速率常数  $k$  与温度间的指数关系相一致。

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0$$

式中,  $k_0$  是指前因子,  $E_a$  为反应的表观活化能,一般认为其为常数,从图 5 斜率可求得反应的表

观活化能  $E_a = 54 \text{ kJ/mol}$ 。张慧心等人<sup>[6]</sup>研究硫酸溶液中一氧化碳的电催化氧化反应机理,得出活化能为  $52.3 \text{ kJ/mol}$ 。

### 2.3 电流型一氧化碳传感器应答的湿度特性

固态高聚物 Nafion 膜为电解质的一氧化碳传感器对湿度比较敏感,湿度对 Nafion 膜的电导有较大影响,因为聚合物分子中的氟化磺酸基团很容易发生水解形成酸性较强的磺酸离子交换位,据此传递  $\text{H}^+$ , Anantaraman<sup>[7]</sup>等人研究了膜的含水量和质子传导率的关系,气体在膜内的渗透率也依赖于膜的水含量<sup>[8]</sup>。由此可见,环境相对湿度会影响膜的含水量,从而影响膜的质子导通性和气体渗透性。为了了解环境湿度变化对传感应答影响,在 16 温度下测定不同水蒸气分压( $p(\text{H}_2\text{O})$ )下的输出电流与 CO 体积分数关系如图 6 所示,在某一确定的 CO 体积分数的条件下,输出电流随气体中水蒸气分压

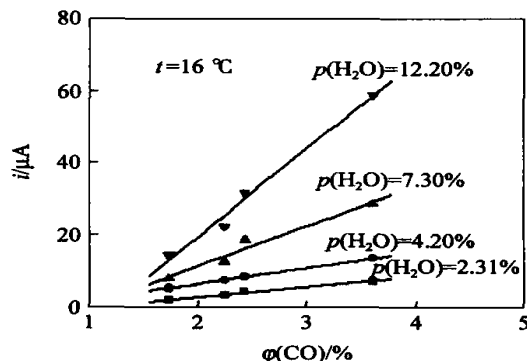


图 6 不同水分压下响应电流与体积分数的关系

Fig. 6 Relationship between response current and volume fraction of CO at different  $\text{H}_2\text{O}$  pressures

的增加而增大,而且呈较好的线性关系。再结合输出电流与 CO 浓度的线性依赖关系,这对 CO 电催化反应的速率方程提供重要的信息,而且可测定已知一定湿度环境下 CO 的体积分数。

### 3 结论

1) 应用恒电位电解方法研究电流型一氧化碳传感器,在适宜外加电压(vs Pd/air)  $0.9 \sim 1.2 \text{ V}$  之间,此时传感器的信噪比较大(3.17~3.27),表明底电流对传感器响应输出电流的影响较小。

2) 传感器的应答机制在外加控制电位条件下,气氛中水的电解及氧的电化学还原导致在电极表面积累了过多的吸附中间态(OHad), OHad 在电极表面进行扩散,当其达到 CO 吸附位时,与 COad 发生

电化学反应产生稳态输出电流。

3) 应答时间是传感器的重要性能指标, 它反映当待测气体浓度发生跃迁时, 传感器输出信号值发生变化的快慢, 一般选取输出信号到达最终值 90 % 所需时间 ( $t_{90}$ ), 本实验研究的电流型一氧化碳传感器,  $t_{90} = 6 \text{ min}$ , 而电位型一氧化碳传感器。其应答时间较长为 14 min。

### 参 考 文 献

- [1] 陈霭璠, 张麦红, 崔梅生, 等. 固体质子电介质  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  气体传感器的研究[J]. 化工学报, 2003, 54(2): 236
- [2] Kucernak A R, Muir B. Analysis of the electrical and mechanical time response of solid polymer-platinum composite membranes [J]. J Electrochemical Acta, 2001, 46:1313 - 1322
- [3] Liu Raymond, Her Weihwa, Fedkiw Peter S. In situ electrode formation on a Nafion membrane by chemical plating [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992, 139:15
- [4] Chen Aifan, Cui Meisheng, Liu Chung Chiun, *et al.* SPE membrane electrode and application to chemical sensors[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2001, 9(2):186
- [5] Verbrugge M W, Schneider E W, Conell R S, *et al.* The effect of temperature on the equilibrium and transport properties of Nafion membrane[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139:3421
- [6] 张慧心, 徐兴中, 李作骏. 微量一氧化碳电催化氧化的研究[J]. 高等学校化学学报, 1985, 6(2):156
- [7] Anantaraman A V, Gardner C L. Studies on ion-exchange membrane: Effect of humidity on the conductivity of Nafion [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, 414(2): 115
- [8] Sakai T, Takenaka H, Wakabayashi N, *et al.* Gas permeation properties of solid polymer electrolyte membranes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1985, 132: 1328

## Carbon monoxide sensor based on solid polymer electrolyte

JIA Chao<sup>1</sup> LI Ya-li<sup>2</sup> MA Li-jing<sup>1</sup> YANG Ming<sup>1</sup> CHEN Ai-fan<sup>1</sup>

(1. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Tangshan Institute of Professional Technology, Hebei Tangshan 063000, China)

**Abstract:** The electrochemical carbon monoxide sensor based on polymer solid electrolyte, which could be operated not only on amperometric mode but also on potentiometric mode, was reported. The metal/polymer composite membrane electrode served as sensing electrode was prepared either by a chemical deposition method or by an in situ impregnation-reduction method. It was found that there was a linear relationship between the stable output voltage of the sensor and the logarithm of the volume fraction of the  $\text{CO}$  from the research of the potentiometric sensor. The suitable manipulative voltage of the amperometric carbon monoxide sensor was studied according to the current-voltage curve and the cause of the formation of stable diffusion current was also discussed. The sensing capability such as linearity response and response time, etc, was obtained. The investigation on the temperature and humidity characteristics of the amperometric  $\text{CO}$  sensor indicated that there was a positive exponential relationship between the velocity of the  $\text{CO}$  electrochemical oxidation reaction and the Kelvin thermometric scale, and that it also had a linearity relationship between sensor sensitivity and the volume fraction of  $\text{CO}$  and by which we could gain the total progression of the electrochemical reaction of  $\text{CO}$  and  $\text{O}_2$ .

**Key words:** polymer electrolyte;  $\text{CO}$  sensor; characteristics of temperature and humidity; sensitivity

(责任编辑 曾宪玉)