

2004-11-28

## Investigation of Pulse Potential-modulated Coulometry for CO<sub>2</sub> Detection

Hai-chuan WANG

Bing-liang WU

---

### Recommended Citation

Hai-chuan WANG, Bing-liang WU. Investigation of Pulse Potential-modulated Coulometry for CO<sub>2</sub> Detection[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(4): 379-383.

DOI: 10.61558/2993-074X.1589

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss4/2>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2004)04-0379-05

## 检测 CO<sub>2</sub> 的脉冲电势调制库仑技术

汪海川, 吴秉亮\*

(武汉大学化学系, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 应用脉冲电势调制技术, 通过控制电极电势可将 CO<sub>2</sub> 还原为以吸附 CO<sub>ads</sub> 为主的中间物; 之后再将电极电势阶跃到该物种能发生电化学氧化的电势, 测量它的暂态氧化电流, 得到积分电量  $Q$  随被测 CO<sub>2</sub> 浓度  $c$  的变化关系. 对给定的还原时间, 在 CO<sub>2</sub> 浓度为 0.015% ~ 20% 的范围内, 氧化电量  $Q$  与 CO<sub>2</sub> 浓度  $c$  有确定的对应关系. 其中, 当还原时间较短及 CO<sub>2</sub> 浓度较低情况下, 两者有近似线性关系. 这是一种可在较宽浓度范围内测定 CO<sub>2</sub> 的简便有效方法.

**关键词:** 传感器; CO<sub>2</sub>; 脉冲电势调制; 固体聚合物电解质; 铂黑电极

**中图分类号:** O 646.5

**文献标识码:** A

CO<sub>2</sub> 是自然界大气循环及生命运行过程的重要组分, 在工农业生产、人类生存环境及生命运行的本身都对 CO<sub>2</sub> 的快速检测提出了广泛的要求. 虽然现有的 CO<sub>2</sub> 传感器很多, 但在灵敏度、选择性、测量速率上, 或在仪器的复杂性及成本上, 都还存在不同程度的问题. 其中, 对非电化学类传感器, 如光谱类传感器 (包括红外、激光拉曼以及荧光效应传感器) 一般都具有高灵敏度和高选择性, 但它们需要配置复杂的光学系统, 制造成本较高, 难以推广. 而热导池类、电导类、以及石英晶体微天平类传感器等, 虽然结构简单, 也有较高的灵敏度, 但选择性比较差, 容易受到环境的干扰.

现有的电化学 CO<sub>2</sub> 传感器, 一般分为电位型和电流型两种. 前者如 Severinghaus 型传感器<sup>[1]</sup>. 其商业化较早, 但往往受酸碱气体的干扰, 而且, 玻璃电极的高内阻使传感器易受电磁波干扰. 而电流型传感器虽通常具有较高的灵敏度和选择性<sup>[2]</sup>, 较短的响应时间<sup>[3]</sup>. 但由于 CO<sub>2</sub> 的阴极还原的高超电势<sup>[4]</sup>, 以致很难避免其它还原性物种的干扰, 例如, 水溶液中析氢反应的干扰; 非质子性溶液中 O<sub>2</sub> 还原的干扰等.

Roberts 和 Sawyer 等<sup>[5,6]</sup>曾采用 DMSO + TEAP 等非水体系, 研制成电流型 CO<sub>2</sub> 传感器, 但也存在两个问题, 即低电势下 O<sub>2</sub> 还原的干扰和 DMSO 吸水性. 前者, 虽可用耗尽电解法去除气样中的 O<sub>2</sub>, 但测量系统难免更加复杂. 而后者, 至今还未见有好的解决方案, 只能是定期

收稿日期: 2004-01-26, 修订日期: 2004-04-16

\*通讯联系人, Tel: (86-27) 87218354, E-mail: blwujin@whu.edu.cn

国家自然科学基金(20273048)资助

更换电解液.

A. K $\ddot{u}$ er 和 W. Iclstich 以 CO<sub>2</sub>可在电极上还原形成吸附物种为前提,研究了吸附-脱附型 CO<sub>2</sub>测量技术<sup>[7]</sup>.认为在合适的电势和一定的实验条件下,CO<sub>2</sub>在铂黑电极上发生还原吸附,并且吸附量正比于 CO<sub>2</sub>的分压.当电极阶跃到适当的电势时,吸附的“还原 CO<sub>2</sub>”全部氧化,其氧化电量与 CO<sub>2</sub>浓度之间存在一定的变化关系.之后,M. C. Arevalo 及其合作者<sup>[8]</sup>利用电化学和光谱方法研究了 CO<sub>2</sub>在铂电极表面形成的还原吸附物种以及其还原机理,认为还原吸附产物为 CO<sub>ads</sub>. A. C. C. Tseung 及其合作者<sup>[9]</sup>使用 Pt/WO<sub>3</sub>电极上由循环伏安法测得还原性中间物的氧化电流,且其重现性优于铂电极,当 CO<sub>2</sub>浓度 < 4%时,该氧化电量和浓度之间有良好的线性关系.

本文应用脉冲电势调制方法,先将 CO<sub>2</sub>在铂黑电极表面上还原为主要以吸附方式存在的反应中间物,随后,控制电势从双层区阶跃到吸附中间物氧化电势区,同时测量还原吸附物的氧化电流(或电量),研究该电量随 CO<sub>2</sub>浓度之间的变化关系,并在测量和数据处理过程中扣除背景电流的影响,从而测量灵敏度大为提高.

## 1 实验部分

图 1 为脉冲电势调制法电解池结构示意图.其中,工作电极是表观面积 0.02 cm<sup>2</sup>的镀铂黑铂网,制备方法如下:将直径 60 μm 的铂丝编织成的铂微丝团,用 769 YP-15A 粉末压片机(天津科器高新公司)于 10MPa 下压制制成厚约 250 μm 的铂网,然后,在 1%氯铂酸溶液中以恒电流 1 mA 镀铂 10 min,再置于二次蒸馏水中煮沸 30 min,由此可得到良好稳定的铂黑镀层.以 Nafion<sup>®</sup>-117 膜作固体电解质,将对电极(铂黑气体扩散电极)和上述工作电极分别安放在 Nafion<sup>®</sup>-117 膜的上下两面,膜的一端延伸到 PTFE 基座之外,插在 0.5 mol/L

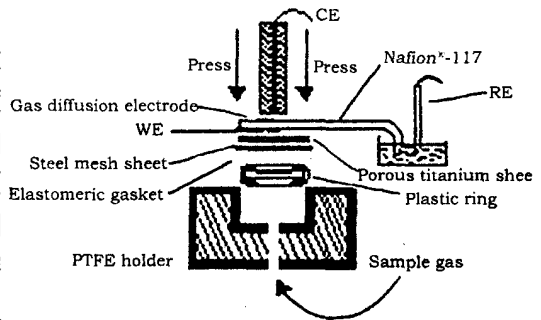


图 1 脉冲电势调制法电解池结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device for the pulse potential-modulated coulometry

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中,该溶液中同时置入参比电极,即饱和甘汞电极(以下所有电势均相对 SCE 而言).对电极面通过玻璃柱,工作电极面通过多孔钛片,用螺旋压力装置将电极构件压紧在 PTFE 基座上,这就构成如图 1 所示的半密闭式固体电解质电解池.不同浓度的 CO<sub>2</sub>气体均经空气混合配置,由基座下部通入.所用试剂均为分析纯,气体纯度为 99.99%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环伏安测试

CO<sub>2</sub>于不同电势下电还原可能生成 CO、甲酸和乙醇等不同产物,本实验还原阶段选择的电势为 -0.15 V.在此电势下,还原生成的吸附中间物能有效地取代吸附氢所占据的位点,使氢析出反应不对 CO<sub>2</sub>还原造成严重影响.图 2 为浓度 30%的 CO<sub>2</sub>气体样品经 -0.15 V 还原

300 s 后,测得的伏安曲线.图中,正电势扫描在 0.44 V 处有一明显的氧化峰,与文献[8~10]报告的,CO<sub>2</sub>在 0.5 mol L<sup>-1</sup>硫酸溶液中测试的结果基本相同.基于硫酸根与磺酸根的相似性,表明固体电解质 Nafion<sup>®</sup>-117 膜与铂黑电极接触良好,并且,在界面上已经发生了 CO<sub>2</sub>的电化学还原及后续的阳极氧化过程.

## 2.2 电势阶跃实验

按 A. K<sub>ü</sub>er 和 W. Ielstich 方法,先控制电势使 CO<sub>2</sub>还原成吸附中间物,再将其氧化.而后根据吸附物被全部氧化后的电量  $Q$  来确定 CO<sub>2</sub>浓度 ( $C$ ) 随  $Q$  的变化关系;但在这里,CO<sub>2</sub>浓度测量下限仅为 0.5%. 作者认为,如果能于氧化过程中先将有机物杂质和氧化物种产生的干扰电流,以及因电势阶跃所引起的充电电流作有效的扣除,那么,相应的测量在精度上便会有较大的提高.实验过程脉冲电势调制波形如图 3 所示,共含 5 个阶段:1) 首先在 1.5 V 处停留 10s,以清除电极表面的有机污

染物;2) 然后将电极电势阶跃至 -0.15 V,铂电极表面氧化物被还原清除,同时 CO<sub>2</sub>被还原为吸附中间物(CO<sub>ads</sub>);3) 再阶跃到不发生电化学反应的双层区——0.3 V,停留 5s 以消除上一阶段产生的溶解氢及吸附氢的影响;4) 接着阶跃到 0.32 V,停留 0.06 s;5) 最后阶跃到 0.5 V,停留 0.2s. 据图 3,在还原吸附物的氧化电势区,前后连续进行了两次阶跃(见图 3, ).

由于电势阶跃所引起的充电电流衰减速率很快,而还原吸附物 CO<sub>ads</sub>在还原阶段生成后又立即分布在铂黑各处(包括未与 Nafion 膜接触的各处表面),当电极继续氧化时,尽管 CO<sub>ads</sub>的扩散路径很短,但因它在铂黑表面的扩散系数很小<sup>[10]</sup>,其氧化电流衰减比充电电流的衰减慢很多.实验表明,每次阶跃脉冲发生 20ms 后,充电电流已基本衰减至零,而电解电流仍然甚大,此时由程序采集的给定时间内的暂态氧化电流,已可消除充电电流影响.图 3 中,第 电势阶段的后期电流是体系的背景电流,主要是残余有机物及溶解氧反应引起的电流,取前后两者之差就基本上扣除了背景电流的影响.图 4 给出按上述方法处理得出的,各不同浓度的 CO<sub>2</sub>积分电量随还原时间的变化关系.图中,  $Q$

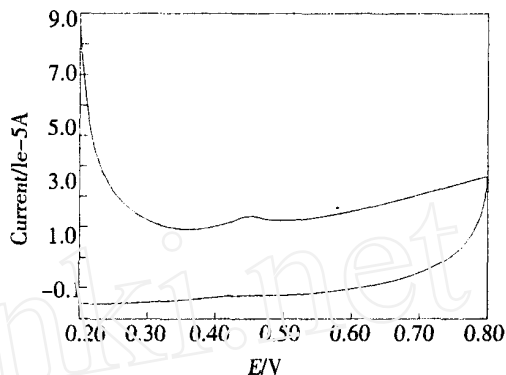


图 2 30% CO<sub>2</sub>(空气稀释)在 -0.15 V 还原 300s 后的 CV 图 扫速:20mV/s

Fig. 2 Typical voltammogram obtained experimentally with CO<sub>2</sub> (30% in air) after electrolysis 300s at -0.15 V scan rate: 20 mV/s

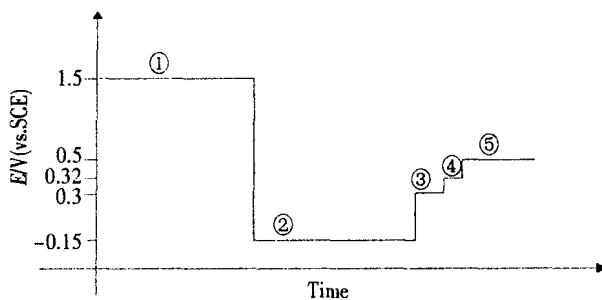


图 3 脉冲电势调制波形

Fig. 3 The experimental potential waveform

为上述电势调制(见图 3)第 阶段第 2 个 20ms 时段的积分电量与第 阶段末期 20ms 时段的积分电量之差. 可以看到, 即使在很低 (0.015 %) 的 CO<sub>2</sub> 浓度下, 依然有较好的响应; 随着还原时间的延长, 响应信号明显增强. 图 5 是不同还原时间下积分电量  $Q$  随 CO<sub>2</sub> 浓度  $C$  的变化关系. 如图, 在 0.015 % ~ 20 % 的较宽浓度范围内, 对不同的还原时间,  $Q$  与 CO<sub>2</sub> 浓度之间都存在确定的对应关系. 其中, 还原时间较短的 15 ~ 30s, 有近似线性关系. 在 CO<sub>2</sub> 浓度较低场合下, 如果要得到更高的测量精度, 可以适当的延长还原时间. 一般情况下, 虽两者之间呈现非线性关系, 但仍可通过绘制工作曲线, 或者程序查表方式予以解决.

此外, 本实验还分别以氩气和空气作为稀释气体进行测定, 证明在使用 Pt 气体扩散电极条件下, 空气对 CO<sub>2</sub> 的还原以及随后氧化过程的影响皆可忽略不计.

### 3 结 论

应用脉冲电势调制固体电解质 CO<sub>2</sub> 测量技术, 不仅易于获得重现性好的电极表面, 也能够较好地消除杂质电流和充电电流的影响, 提高测量灵敏度和重现性, CO<sub>2</sub> 浓度测量下限比文献报道的电化学方法降低了一个数量级, 并在较宽的浓度范围内, 积分电量  $Q$  与 CO<sub>2</sub> 浓度  $C$  之间呈现确定的对应关系. 在 CO<sub>2</sub> 浓度较低的场合下,  $Q$  ~  $C$  有近似的线性关系. 该电极结构简单, 便于维护和小型化.

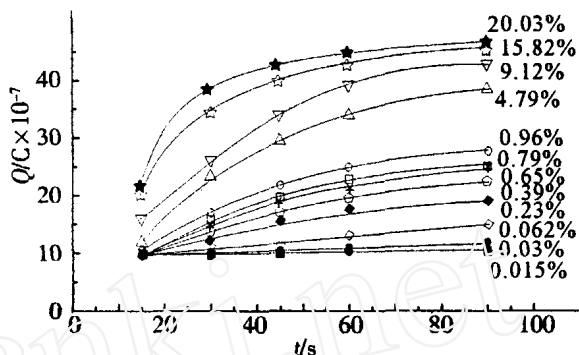


图 4 不同 CO<sub>2</sub> 浓度下, 氧化电量与吸附时间的关系图

Fig. 4 Schematic relations of the desorption charge vs. time of adsorption

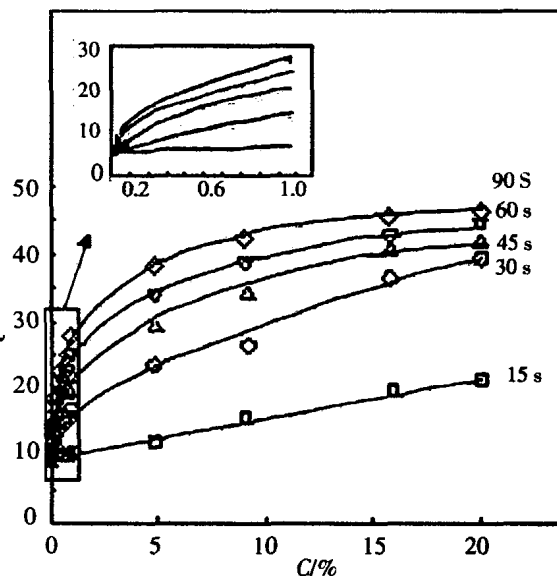


图 5 不同还原时间下 CO<sub>2</sub> 浓度对积分电量的关系  
Fig. 5 Schematic relations of desorption charge vs. CO<sub>2</sub> concentration with various time of adsorption

## Investigation of Pulse Potential-modulated Coulometry for CO<sub>2</sub> Detection

WANG Hai-chuan, WU Bing-liang\*

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract :** A pulse potential-modulated technique was applied to measure the concentration of CO<sub>2</sub> in gas samples. In the first step, an anodic pulse and a consequent cathodic pulse were used to remove the organic pollutant and surface oxide on the surface of the platinized Pt gauze electrode before each experiment. As following, a given potential step was used to reduce the CO<sub>2</sub> into adsorbed intermediate on Pt surface, and the adsorbates produced were oxidized by a following anodic potential step. At same time the oxidation current of adsorbates were measured. A certain relation exists between the concentration of CO<sub>2</sub> and the oxidation charge within the concentration range of 0.015% to 20%. The approximate linear concentration-charge relation appears during a shorter reduction period and at a lower concentration of CO<sub>2</sub>. It is wide convenient and effective for the detection of CO<sub>2</sub> in a relatively wide concentration range.

**Key words :** Sensor, Carbon dioxide, Pulse potential-modulated, Solid polymer electrolyte, Pt electrode

## References :

- [1] Severinghaus J W, Bradley A F. Electrodes for blood pO<sub>2</sub> and pCO<sub>2</sub> determination [J]. J. Appl. Physiol, 1958, 13:515.
- [2] Chang S C, Steffer J R, Cha C S. Amperometric gas sensors [J]. Talanta, 1993, 40(4):461.
- [3] Cao Z, Buttner W J, Stetter J R. The properties and applications of amperometric gas sensors [J]. Electroanalysis, 1992, 4:253.
- [4] Taniguchi I. Modern Aspects of Electrochemistry[M]. No. 20. Bockris J OM, White R E, Conway B E, Ed. New York: Plenum Press, 1980.
- [5] Sawyer D T, Roberts J L. Electrochemistry of oxygen and superoxide ion in dimethylsulfoxide at platinum, gold and mercury electrodes [J]. J. Electroanal Chem., 1966, 12:90.
- [6] Qian F, Lu J T, Zhou Z B, et al. Combined amperometric sensors for simultaneous measurement of carbon dioxide and oxygen [J]. Sensors and Actuators B., 1993, 17:77.
- [7] Küer A, Vielstich W. On the quantitative determination of carbon dioxide in air. A new sensor technique using anodic adsorbate stripping [J]. J. Electroanal Chem., 1993, 353:255
- [8] Arevalo M C, Gómez-Bas C, Hahn F, et al. A contribution to the mechanism of "reduced" CO<sub>2</sub> adsorbates electro-oxidation from combined spectroelectrochemical and voltammetric data [J]. Electrochim Acta., 1994, 39(6):793.
- [9] Hui Chi Chiu, Tseung A C C. Electrochemical CO<sub>2</sub> sensor based on CO<sub>2</sub> reduction and subsequent CO oxidation on Pt/WO<sub>3</sub> electrode [J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 1999, 2(10):540.
- [10] Kwasniewski V J, Schmidt L D. Surface diffusion of CO on Pt (111) [J]. Surface Science, 1992, 274:329.