

氧化钴催化薄膜的制备及在 微量氨检测中的应用

董汉鹏, 陈庆永, 夏善红

(中国科学院电子学研究所传感技术国家重点实验室北方基地, 北京 100871)

摘要:利用溅射法在多孔聚四氟乙烯薄膜上制备了铂金属和金属钴, 利用阳极氧化法将金属钴氧化成氧化钴, 并将氧化钴制成工作电极; 在相同的聚四氟乙烯薄膜上制备了铂黑电极, 以氢气为参比气体。选择电极工作电位为 0.33 V, 检测合成氨联醇工艺原料气中微量氨的含量。检测器对体积分数 1.0×10^{-6} 的氨气输出电流 27.8 μA , 检出限为体积分数 0.08×10^{-6} , 响应速度 45 s, 恢复速度 100 s, 氨气浓度在 $0 \sim 2.0 \times 10^{-6}$ 范围内, 检测器电流输出与氨气浓度呈线性关系。

关键词:微量氨气检测器; 氧化钴; 催化电极; 控制电位电解池

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)03-0051-03

Preparation of cobalt oxide catalyst film and its application in trace ammonia detection

DONG Han-peng, CHEN Qing-yong, XIA Shan-hong

(Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Platinum and cobalt film is sputtered on the surface of a porous PTFE film, and then the cobalt is anodic oxidized to cobalt oxide. The film is employed as working electrode with cobalt oxide acting as catalyst. On the other PTFE film Pt film is sputtered and then Pt black is electroplated, which is used as a reference electrode with hydrogen reference gas. The potential of the working electrode is setup at 0.33 V to detect the concentration of trace ammonia. The output current of the detector to 1×10^{-6} of volume fraction of ammonia is 27.8 μA ; the detecting limit is about 0.08×10^{-6} of volume fraction. The response time of the detector is about 45 s, and the recovery time is about 100 s. It shows a linear relationship between the output current and the concentration of ammonia at range of $0 \sim 2.0 \times 10^{-6}$ of volume fraction.

Key words: electrochemical ammonia sensor; cobalt oxide; catalytic electrode; solid state electrolyte

在合成氨联合生产甲醇工艺中, 原料气质量控制技术是关键技术, 目前使用脱氨剂对原料气进行处理, 可以将氨的浓度控制在体积分数 0.5×10^{-6} 以下^[1], 当氨气浓度大于这一数值时, 视为脱氨剂失效, 因此需要对氨的浓度进行实时的在线检测。目前原料气中微量氨的检测主要采用比色法、光度法、色谱法、氨敏电极法, 这些方法或灵敏度不够、或间歇式工作, 不能满足稳定的在线检测的需要^[2]。电化学库仑分析法可以用于微量氨的在线分析, 早期加入微量的二价钴盐作为催化剂^[3], 但是二价钴盐在长期工作条件下, 会与氨反应生成氢氧化物沉淀, 检测器参数漂移严重。使用氧化钴电极代替二价钴盐^[4]的核心问题在于催化电极的制备工艺, 采用传统方式即将氧化钴粉末与导电碳粉混合涂浆, 制备催化电极, 催化剂活性很低, 而用电化学沉积法^[5]制备的高活性催化电极噪音较大^[6]。为解决上述问题, 笔者以溅射法为基础在多孔聚四氟乙烯薄膜表

面制备钽电极层和金属钴层, 然后再在中性电解液中利用阳极氧化法将金属钴氧化成氧化钴。利用溅射法制备均匀一致的薄膜, 同时利用交替溅射法制备铂与钴之间的过渡层, 以增大氧化钴与铂的接触面积, 可提高催化效率。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在经过除油、除湿处理的多孔聚四氟乙烯薄膜(北京市塑料研究所提供, 厚度 0.5 mm, 空隙率 65%, 平均孔径 2.0 μm)的一侧, 溅射 80 nm 钽、300 nm 铂, 交替溅射钴和铂, 每层约 60 ~ 100 nm, 直至形成 300 nm 左右的过渡层, 最后溅射纯钴层 400 nm。

在带有冷却装置的电解槽中, 将上述薄膜置于 0.1 mol/L NaNO_3 溶液中, 将 pH 调整到大于 10, 将恒流电源调节到 0.4 A, 电压大于 10 V 以后, 在恒压 15 V 下保持 4 h。

收稿日期: 2008-12-17

基金项目: 国家“863”重点项目资助(2006AA040101)

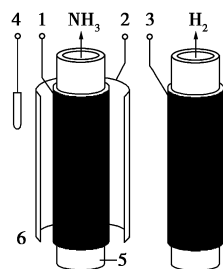
作者简介: 董汉鹏(1968-), 男, 博士, 副研究员, 现在主要从事气体传感器研究, bjdhp@126.com。

1.2 参比电极及其催化剂的制备

如上所述的多孔聚四氟乙烯薄膜上溅射 80 nm 钽,然后溅射 300 nm 铂,以该铂电极为阴极,在 0.1 mol/L 氯铂酸(含 0.02 mol/L 醋酸铅)中电镀铂黑。在稀盐酸中清洗 4 h,洗去附着的铅离子,然后在去离子水中反复洗涤至无氯离子后备用。

1.3 检测器的制备

将上述氧化钴催化膜附着在管状骨架材料上面,疏水面向里,电极面向外。内腔直径 8 mm,催化剂层高度 25 mm,被测气体从管中间通过。另一铂黑电极按同样方法制备成筒状,用作氢电极,体积分数不小于 1.0% 氢气/氮气混合气从管中流过,流速约 200 mL/h 以上。以上述氧化钴催化电极为工作电极,以铂丝网为对电极,以氢电极为参比电极组成三电极库仑分析池(见图 1)。并在电化池上配备恒温控制装置,使检测器始终工作在恒定的温度下。



1—催化电极;2—铂网对电极;3—参比电极;
4—温度传感器;5—管状支撑体;6—电解液

图 1 检测器的结构示意图

1.4 测试

在 Camry Reference 600 综合电化学工作站上测试检测器的响应和性能。其中标准浓度氨气/氮气混合气体由中国计量研究院提供,标准气体用氢气/氮气混合气体稀释后,用于催化电极性能考察。其中氢气浓度在体积分数 1.0% 以上。

2 结果与讨论

2.1 氧化钴催化剂制备工艺的优化

溅射在多孔聚四氟乙烯薄膜上的金属受聚四氟乙烯骨架结构的影响,依然保持了多孔结构,这是气

体化学反应能够顺利发生的关键。金属电极的溅射厚度应在保证金属网络连续性的前提下,不能堵塞气体扩散通道。因此金属总厚度不能超过平均孔径的一半。从图 2 中可看出,制备了催化剂层的多孔聚四氟乙烯保持了一定的空隙率。

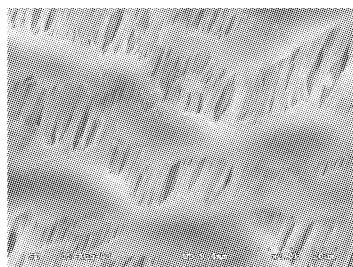
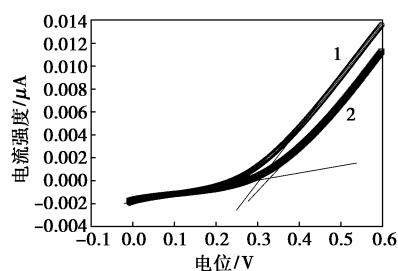


图 2 电极催化剂侧的 SEM 照片

由于金属钴厚度很薄,且产物氧化钴结构疏松,阳极氧化电压相对较低,但过渡层里的钴由于受铂的阻碍作用,因此不易完全氧化,实验表明前期阳极氧化结束后,催化薄膜必须在一定电压下保持数小时,以使埋在铂下面的钴能够完全氧化。

2.2 催化电极工作电位的选择

从图 3 氧化钴电极的伏安特性曲线上可看出,在小于 0.25 V 的条件下,氧化钴电极上电流特征在有氨和无氨的条件下几乎完全相同,这说明在这一条件下氨没有发生氧化反应,电极上的电流只与电压有关;随着电位的进一步上升,氧化钴电极上出现一个拐点,这可能与钴的价态进一步升高有关,R. N. Singh 等^[7]认为这时生成了“Co(III)/Co(IV)离子对”,而这个离子对对氨的氧化有催化活性。



1— $[\text{NH}_3] = 10 \times 10^{-6}$; 2— $[\text{NH}_3] = 0$

图 3 氧化钴电极伏安特性分析

(上接第 50 页)

- [7] 张延霖,邱学青,王卫星. 水煤浆添加剂的发展动向[J]. 现代化工, 2004, 24(3): 16-19.
- [8] 吴晓华,朱书全,王奇,等. 聚羧酸系水煤浆添加剂的合成研究[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(1): 40-43.
- [9] 齐从丽,马喜平,吴建军. 新型两性离子聚合物在油田的应用现

状[J]. 化工时刊, 2004, 18(6): 20-24.

- [10] Funk, James E. Coal-water slurry and methods for its preparation: US, 4282006[P]. 1981-08-04.
- [11] Kaji R, Muranaka Y, Otsuka K, et al. Effect of ions on the rheology of CWM[C]//Proceedings-Seventh International Symposium on Coal Slurry Fuels Preparation and Utilization. New Orleans: Louisiana Press, 1985: 16-23. ■

将图3中曲线1和曲线2上半部分和下半部分的交点中较大的一个取为氨气检测器的工作电压,即0.33 V,在这一点即保证了氨的催化反应发生,也避免了其他副反应的发生。

2.3 检测器对氨的响应

氨气空气混合气体以400 mL/min的速度流经检测器中心管,其中氨分子通过多孔聚四氟乙烯薄膜渗透到催化电极表面,在那里被电化学氧化,氧化电流与氨气的浓度直接相关。图4是检测器对体积分数 1.0×10^{-6} 的氨气的响应曲线。检测器响应速度约45 s,恢复速度约100 s。平均噪音幅度0.22 μA ,相当于 0.08×10^{-6} 的氨气的响应,零点漂移不大于1.0%。

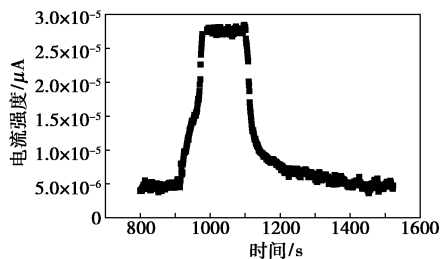


图4 体积分数 1.0×10^{-6} 的氨气在检测器上的响应曲线

催化电极上较大的信号噪音产生于检测过氨气之后,恢复时间达到5~10 min时,噪音幅度达到最大,随着恢复时间延长而逐渐减弱,大约1 h以后减弱到 $0.095 \times 10^{-6} \mu\text{A}$ 以下。这个频率大约在0.1 Hz噪音的产生可能与电化学反应的副反应和氨气在电解质中的溶解和渗出有关,噪声造成检测器最低检出限指标降低。如图5所示,体积分数0~ 2.0×10^{-6} 的之间氨气检测器输出电流与氨气浓度之间呈

线性关系。其中 0.2×10^{-6} 的氨气电极输出电流为0.54 μA 。

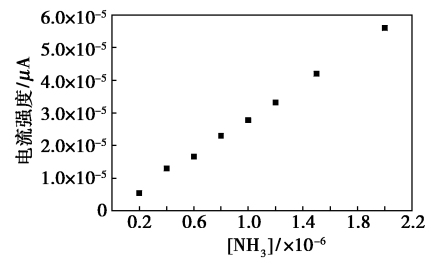


图5 氨气浓度与催化电极上输出电流之间关系

3 结语

氧化钴催化剂用作氨气电化学氧化的催化剂,能够满足体积分数 1.0×10^{-6} 以下的浓度检测需要,检出限 0.08×10^{-6} ,作为原料气中微量氨浓度的检测,在 0.5×10^{-6} 附近发出报警信号,其精度可以达到 $\pm 5\%$,传感器响应速度快,重现性好。

参考文献

- [1] 张文效.合成氨联产甲醇工艺的进展[J].现代化工,2004,24(8):23-25.
- [2] 章小林,李新怀,吕小婉,等.甲醇生产中微量氨的危害及脱氨剂的研究[J].工业催化,2005,13(S1):235-236.
- [3] City Technology Ltd. (GB). Gas sensor: EP,0496527[P]. 1992-07-29.
- [4] Christian H. Ammonia sensor: WO,9522055[P]. 1995-08-17.
- [5] Draegerwerk A G. (DE). Electrochemical sensor for measuring ammonia and hydrazine: EP,0395927[P]. 1990-11-07.
- [6] Palmas S, Ferrara F, Vacca A, et al. Behavior of cobalt oxide electrodes during oxidative processes in alkaline medium[J]. Electrochimica Acta, 2007,53(2):400-406. ■

第十届全国化学工艺学术年会征文通知

由太原理工大学和《现代化工》共同主办,太原理工大学化学化工学院和煤科学与技术教育部重点实验室承办第十届全国化学工艺学术年会将于2009年9月下旬在太原召开。本次学术年会的主题是“能源、资源可持续发展中的化学工艺”,现征集与会议主题相关的学术论文。应征论文需是尚未正式发表的煤化工、石油化工、生物化工、碳一化工、环境化工以及新能源化工领域的详细的扩展论文摘要(篇幅不超过2页A4),中英文均可。请网上投稿(<http://cnct2009.tyut.edu.cn>)。录用摘要要求提供论文全文,经同行专家评审后,在《现代化工》增刊上正式发表。论文摘要截止日期为2009年2月15日。

征文内容范围包括:

1. 资源、能源高效利用技术;
2. “原子经济性”合成技术;
3. 不使用和不产生对人类健康和环境有毒有害物质的化工过程;
4. 在温和条件下,低能耗生产过程;
5. 可再生原料的利用,特别是用生物质代替一次性矿物原料;
6. 高效催化材料和高效催化过程。

联系地址:太原市迎泽西大街79号 太原理工大学化学化工学院(邮编:030024)

联系人:于峰,刘世斌,李瑞丰

电话/传真:0351-6010121

e-mail: cnct2009@tyut.edu.cn