

# 第十五屆旺宏科學獎

## 成果報告書

參賽編號：SA15-164

作品名稱：氣體偵測電極與電極電位現象

Voltage Variation of self-made Gas  
Sensor in Electrolytic Cell

姓名：謝易成

關鍵字：氣體氧化、薄膜式輸氣幫浦、電雙層現象

# 氣體偵測電極與電極電位現象

## Voltage Variation of self-made Gas Sensor in Electrolytic Cell

內文：

摘要	第 03 頁
壹、研究動機	第 04 頁
貳、研究目的	第 04 頁
參、研究設備與器材	第 05 頁
肆、研究過程與方法	第 06 頁
伍、研究結果與討論	第 09 頁
陸、結論	第 23 頁
捌、參考資料	第 25 頁

## 摘要

本研究主要目標是發展能偵測出可燃性氣體(正丁烷)濃度的裝置。運用製作七碳棒氣體細化器電極；以薄膜式輸氣幫浦定量輸送氣體；以數位儲存式三用電表(UT71D USB 款)量測最小到 0.01mv 的電壓；以高濃度(2M)的氫氧化鉀溶液作為電解質水溶液，並做為正丁烷電化學氧化反應的過量試劑。這樣組成裝置後，就可以在正丁烷氣體濃度與電壓變化關係的實驗中，以不同的電壓數據處理方式，得到下列三組有高度線性關係的正丁烷濃度檢量線：

一. 以能偵測到的最低電壓(下降的最大電壓差)對丁烷濃度做濃度檢量線：

$$\text{電壓最大下降值(mv)} = 12.236 \times \text{正丁烷濃度(\%)} + 2.4964 \quad R^2 \text{ 為 } 0.9658$$

二. 以丁烷打入後的某一時段的電壓下降速率對丁烷濃度做濃度檢量線：

$$0\sim 15 \text{ 秒: 電壓下降速率(mv/s)} = -0.9866 \times \text{正丁烷濃度(\%)} - 0.0035$$

$$0\sim 20 \text{ 秒: 電壓下降速率(mv/s)} = -0.7093 \times \text{正丁烷濃度(\%)} + 0.0229$$

兩組的  $R^2$  均超過 0.98

石墨電極因為兩電極表面性質差異，可量到穩定電壓來作為偵測基準。高濃度的氫氧化鉀溶液，有助於正丁烷氧化，濃度愈高電壓下降愈快。乙炔、正丁烷都具有低氧化態碳原子，在裝置中都能夠偵測到電壓下降。在確定了本裝置對偵測丁烷濃度是有效的以後，如何將它變成規格化的測量套組，並找出所有可燃性氣體通入本套組的電壓下降特徵與到達爆炸濃度的最低電壓訊號，是未來的研究方向。希望在這次研究的基礎上，發明在價格與便利度上，更具競爭優勢的氣相偵測器。讓高雄氣爆這一類型的災禍，永遠不再發生。

## 壹、研究動機

由於前年 8 月的高雄氣爆事件，半夜的一個巨響，震破了那祥和的寧靜 也震碎了人們的希望，看著電視上的哀鴻遍野 一戶戶家庭的破碎使我內心淌血，原本的熱鬧市集，被一個個找到的遺體，一個個殘磚破瓦散落一地的畫面所代替，令人感受到可燃性氣體爆炸的恐怖。上網查資料後，得知這次事件是丙烯氣體在數個小時內擴散到將近 3 平方公里遠，導致 31 死亡、321 人受傷，令高雄被劃了一條傷痕。身為在氣爆地點附近學校的學生，更該有責任把禍害的源頭找出來。因此我想做可以偵測出可燃性氣體的儀器。但對於氣體相關的反應，除了電解產生氣體以外，我學過的也只有燃料電池的概念。因此本研究把目標放在電化學的範圍內，想用電極與可燃性氣體是否會發生反應，與其反應條件的探討，來進行設計能偵測出可燃性氣體的儀器。期望能有效的即時偵測氣體外漏的危險，事先告知民眾撤離，預防悲劇的發生，也期望能為我的家鄉付出一點心力。

## 貳、研究目的:

本研究主要的目標是利用電化學的理論，發展能偵測出可燃性氣體的設計與裝置。最後希望能對可燃性氣體的種類與濃度作有效的偵測，預防氣爆的發生。

一.測量金屬與石墨電極在水(溶液)中產生電壓的電化學現象，證明正丁烷氣體在石墨電極上是發生氧化反應，而降低電壓：

(一)在靜止的水槽中裝入以下五種電極組合，測量長時間的電壓變化。進而選擇能用在可燃性氣體偵測的電化學裝置所需的電極種類。

- 1.同長度石墨電極
- 2.不同長度石墨電極
- 3.不同粗細筆芯石墨電極
- 4.正負極均為銅片電極
- 5.正負極均為鋅片電極

(二)石墨電極放入水槽後，加以不同程度的攪拌，觀察測量電壓變化。研究目標在模擬打入氣體對水溶液造成的擾動，會不會對電壓變化造成影響，來決定可燃性氣體偵測的電化學裝置需不需要加入攪拌裝置。

(三)使用石墨電極，電雙層現象在一段時間後會使電壓穩定下來，攪拌也無法造成太大的電壓誤差，依正丁烷氧化半反應方程式推想，氫氧根離子濃度越高，半反應反應速率應該越快，電壓會下降的越明顯。為了證明這個想法，設計配製不同濃度的氫氧化鉀溶液(1M, 0.5M, 0.1M, 0.05M, 0.01M)，作為電解液，利用氣體細化器與幫浦，打入固定速率的正丁烷量，來測量石墨電極間電壓的變化。

二.正丁烷能在正極氧化降低電壓，那麼其他氣體會不會有類似的效果？能不能進行可燃性氣體的特徵與濃度分析，而設計出簡便的氣體偵測器，防止氣爆的發生。

- (一)將實驗室能取得的四種氣體：空氣、正丁烷、乙炔、二氧化碳(鋼瓶)，以固定速率打入電極裝置，測量氣體輸入前後 30 秒的電壓變化速率。來探討不同氣體(原子氧化態不同)與電壓變化大小的關係。
- (二)探討 0.1M 氫氧化鉀溶液中的石墨雙電極裝置，電壓隨時間變化的測量，是否能區分出空氣與正丁烷可燃性氣體有所不同。因此設計了四段輸氣流程(無輸氣→打入空氣→打入正丁烷與空氣→打入正丁烷)，每時程 30 秒，測量每個時程切換操作中所產生電壓變化。
- (三)高濃度氫氧化鉀溶液，氣體細化器，薄膜輸氣幫浦，可以使石墨雙電極裝置在打入正丁烷時的電壓，下降的十分明顯。進行實驗設計：混合不同比例的正丁烷與空氣，以固定速率打入電極裝置，測量氣體輸入前後 30 秒的電壓變化速率。來探討不同正丁烷氣體濃度與電壓變化大小的關係。

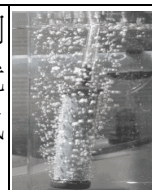
## 參、研究設備及器材

### 一.普通器材與藥品：

電極架	石墨碳棒	排水集器儲氣槽	扁式 2B 筆芯	三通活栓
橡皮管	轉接管	阻氣夾	橡皮塞	燒杯 500、250ml
刮勺	導線	溫度計	注射筒 60 ml	量瓶 1000 ml
蒸餾水	氫氧化鉀	碳化鈣	二氧化碳(鋼瓶)	正丁烷(瓦斯罐)
鋅片	銅片	紡錘型攪拌子	圓柱型攪拌子	魚缸水槽 1500 ml
電子天平	筆記型電腦	整流變壓器(3~12V)	瓦斯罐噴嘴管	磁性加熱攪拌器

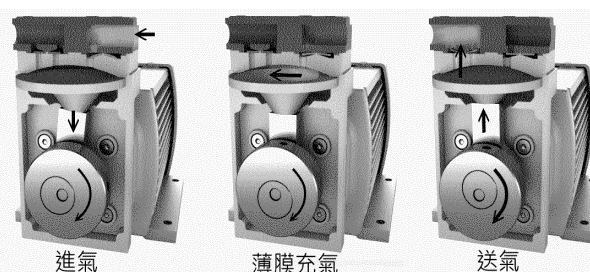
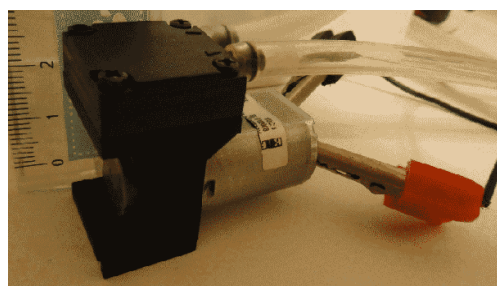
### 二.特殊器材：

(一)氣體細化器(氣泡石)：製作七碳棒氣體細化器電極，應用陶瓷上細小的洞和氣體壓力差，讓輸入的氣體細化成小氣泡。所以氣體接觸到水的面積就相對的變大。因為接觸面積大，可以增加溶在水中的速率，也可以增加氣體與電極接觸的面積。避免氣體來不及反應就已經逸散在空氣中。



(二)薄膜式輸氣幫浦：(KnF pump DC 6V NMP015S)

工作電壓 3~6 伏特，輸氣量 3~1.4 升/min，真空度 400mbar

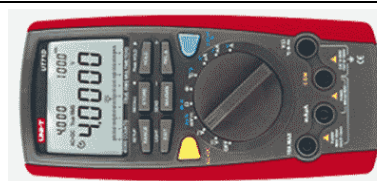


(三)數位儲存式三用電表(UT71D USB 款)

直流電壓: 400mV/4V/40V/400V/1000 V。

精度±(0.025%+5)，usb 接頭接電腦儲存

最小量取電壓 0.01 mV



## 肆、研究過程及方法

### 一、研究過程思考邏輯架構：

由於高雄氣爆事件，令我想要製作氣體偵測器。但因能力與材料不足，只好先轉探討**電極電位與氣體與電極槽中電極可能發生的反應與現象。**

查閱氣體感測器原理，對比已學理論，決定發展以電化學為基礎的氣體感測器



實驗發現：純水中兩石墨電極差異，會造成兩電極接成的迴路上產生微弱電壓



試做正丁烷氣體打入石墨電極電解槽中，迴路上原本穩定的電壓出現下降現象



在無氣體打入時，研究電極種類與石墨電極的長短，粗細，如何造成電壓的變化  
**發現只有長度相近的兩石墨電極能形成穩定電壓**



打入氣體會造成水溶液中液體分子的擾動，使氣體撞擊電極的頻率增加，以不同程度的攪拌，模擬打入氣體造成的攪動，是否會影響石墨電極穩定電壓的形成  
**發現在電雙層形成期的電壓上升過程中，攪拌速率變大會造成電壓的起起伏伏(<1mv) 但整體趨勢來看：電壓維持上升，攪拌不能完全去除電雙層的效應，也無法造成 1 毫伏以上的電壓誤差，將氣體打入石墨電極上，因攪動所造成的電壓影響應該可以忽略。**



利用可燃性氣體的低氧化態與碳酸根離子高氧化態的氧化數差異，推論正丁烷氧化需要高濃度的氫氧根離子，進行以不同濃度氫氧根離子為電解液，測量石墨雙電極在打入正丁烷氣體後電壓變化  
**發現電解液-氫氧化鉀溶液的濃度越高，電解槽迴路電壓隨時間的下降速率越快 證明正丁烷在電極上的確發生氧化反應**



測量含不同碳氧化態氣體，在電極上的氧化反應產生的電壓下降速率  
**打入氣體分子中含碳氧化數愈低 電壓下降速率越快**



測量正丁烷與空氣混合前後，在電極上的氧化反應產生的電壓變化  
**打入氣體後 5~10 秒間，電壓陡降(15~22 毫伏)，每秒下降速率在 0.2~0.4(毫伏/秒)間**



測量在高濃度氫氧化鉀溶液中，不同正丁烷濃度，在電極上的氧化反應產生的電壓變化  
**電壓下降速率與正丁烷濃度線性關係中，打入氣體後取 15~20 秒，可計算相關係數平方達 0.98 以上 研究發現正丁烷氣體濃度與電壓變化間有高度線性關係 本研究自行發展的裝置，對於空氣中正丁烷濃度的偵測，有良好的效果。**



## 二、文獻中有關氣體感測器簡介：

氣體感測器，就是待測氣體以適當的電訊號轉換成可以監測的元件。目前市面上常見的氣體感測器有半導體氣體感測器、固態電解質氣體感測器、觸媒燃燒式氣體感測器、電化學氣體感測器(Liquid Electrolyte Gas Sensor)。其中電化學氣體感測器利用電化學氧化還原反應,分辨氣體成分,檢測濃度。又可以區分為以下兩種：

- (一) 原電池型氣體感測器：以氧氣為例,氧在陰極被還原,陽極鉛金屬被氧化。電流大小與氧氣濃度有關。利用輸出電壓的高低變化,代表氧氣濃度。
- (二) 恆定電位電解槽型氣體感測器: (如圖 01) 利用待測氣體在電解槽中工作電極上的電化學氧化過程，通過電子線路將電解槽的工作電極和參考電極恒定在一個適當的電位，化學反應在電壓強制下發生，在該電位下可以發生待測氣體的電化學氧化，由於氧氣在還原反應時所產生的電流變化率很小可以忽略，於是待測氣體電化學反應所產生的電流與其濃度成正比，且遵循法拉第定律。這樣，通過測定電流的大小就可以確定待測氣體的濃度,主要可以用來檢測還原性氣體。

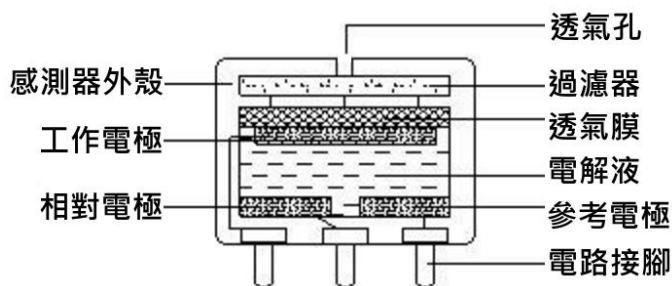


圖 01：美國華瑞集團（RAE systems）恆定電位電解槽型一氧化碳氣體感測器結構示意圖

三、可燃性氣體產生爆炸需要達到爆炸限度範圍(可燃物與空氣比例)與閃點等條件(如下表)，必須要在有爆炸疑慮的環境下，藉由氣體感測器對氣體濃度的偵測，來作及時疏散、降低氣體濃度、灑水等措施來避免爆炸傷亡。

物質	最小爆炸限度空氣 體積百分比 %	最大爆炸限度空氣 體積百分比 %	閃點
甲烷 (天然氣)	4.4 - 5	15 - 17	-188 °C
乙烷	3	12 - 12.4	-135 °C
丙烷	2.1	9.5 - 10.1	-104 °C
丁烷,正丁烷	1.6	8.4	-60°C
乙烯	2.5	82	-18°C
丙烯	2	11.1	-108°C
甲醇	6 - 6.7	36	11°C
乙醇、酒精	3 - 3.3	19	12.8°C (55°F)
丙酮	2.6 - 3	12.8 - 13	-17°C
苯	1.2	7.8	-11°C
汽油 (100 辛烷值)	1.4	7.6	< -40°C (-40°F)

三、原始設計構想-由可燃性氣體燃料電池原理到氣體感測器電壓偵測（如圖 02）：

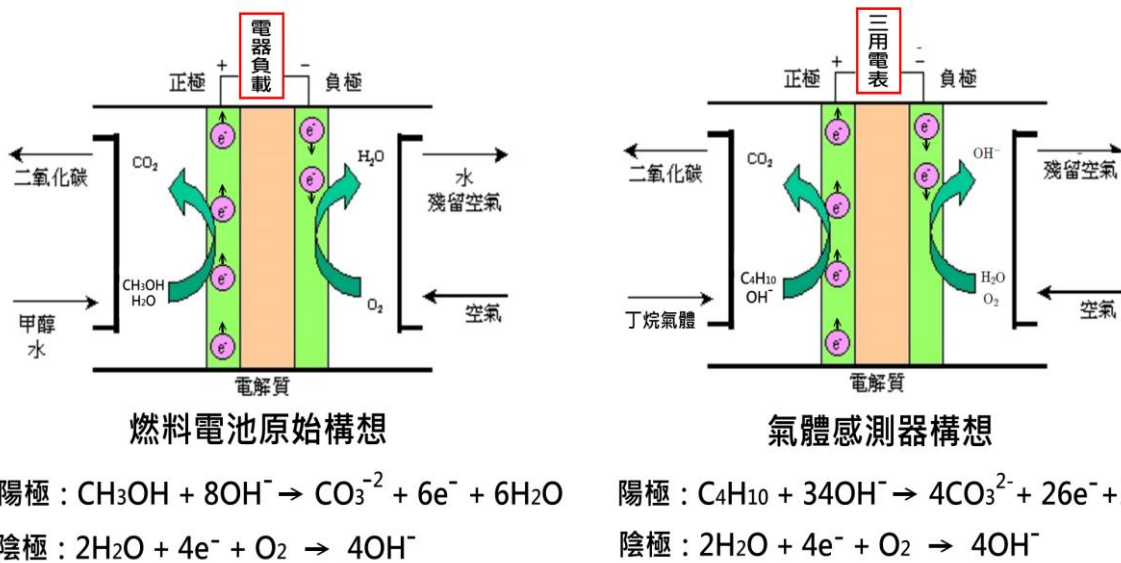
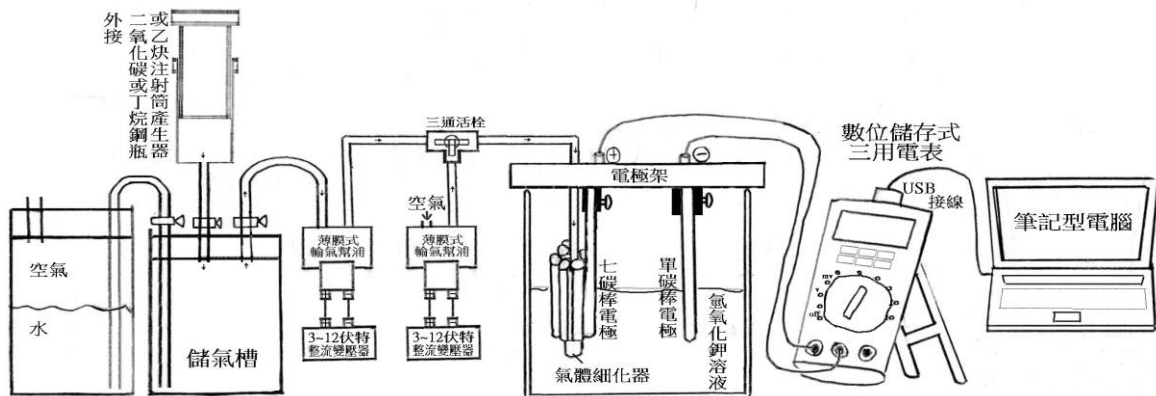


圖 02：本研究原始構想-運用燃料電池原理轉換成自製氣體感測器,以電壓偵測可燃性氣體濃度

- (一) 燃料電池是一個電化學系統。它能將燃料分子氧化產生的化學能直接轉化為電能，運用其原理轉換成自製氣體感測器,並將其四個主要部分以簡單電化學材料取代：
- 1.電極：原應為具有電化學催化活性的材料的多孔結構物質，改以有高吸附特性的石墨棒取代，作為電化學反應電流的導體。
  - 2.電解質：運用氧化還原半反應方程式推導,陽極半反應需要高濃度氫氧根離子,故以氫氧化鉀溶液取代,並以實驗驗證電解濃度高低影響效果。
  - 3.燃料：以家用攜帶型瓦斯罐內丁烷為主要研究對象。並以乙炔（碳化鈣+水）與二氧化碳作為對照組,比較氧化數不同對測得電壓的影響。
  - 4.氧化劑：打入空氣撞擊石墨電極,電極吸附氧氣,並使電解質溶液中的溶氧增加。
- (二) 由燃料電池原理轉換成自製氣體感測器,較類似恆定電位電解槽型氣體感測器原理，但並不外加額外的電源電壓，而是直接測量打入可燃性氣體後的電壓變化，並試圖找出電壓變化與可燃性氣體濃度的檢量線關係，來達成本研究的主要目的。為將氣體輸送速率與其他裝置控制變因設定好，於是設計了以下的自製裝置（如圖 03）。





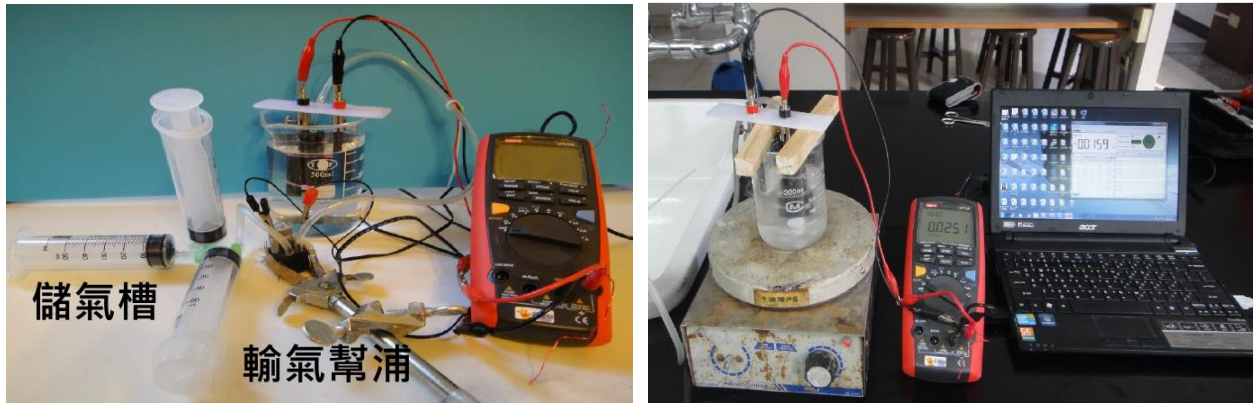


圖 03 :器材裝置：上為裝置總示意圖，左下為輸儲氣系統與電解槽，右下為電壓測量系統

#### 四、研究方法步驟，裝置如圖 03：

- (一)電極與三用電表操作：將所選的電極鎖在電極架上，電極槽放在磁性攪拌器上，倒入 500ml 純水，放入電極架。連接三用電表與電腦，在電極架上接上三用電表導線，轉盤選擇「mV」,按「send」。導線相觸，使讀數歸零。在電腦上操作與三用電表連線，控制數據是否讀取。電腦自動讀取記錄數據，存成 excel 檔，再作後續數據處理。
- (二)氣體製備：正丁烷由瓦斯罐壓注入 60ml 注射筒。二氧化碳由鋼瓶注入注射筒中。在 60ml 注射筒放入碳化鈣，直接吸水生成乙炔於注射筒中，之後再將多個注射筒並聯，接上輸氣幫浦。
- (三)氣體注入薄膜式輸氣幫浦：利用多個三通活栓相接，形成多個注入孔，一個輸出孔。每個注入孔接 60ml 注射筒，輸出孔接輸氣幫浦。將電源供應器接在輸氣幫浦上，依輸氣速率選擇適當電壓(3~6V)。啟動電源，薄膜式輸氣幫浦自動將多個 60ml 注射筒內含氣體輸送到電極槽。
- (四)薄膜式輸氣幫浦將氣體注入陶瓷氣體細化器，開始反應：七根碳棒繞成圈綁在陶瓷氣體細化器週圍，其中一根較長的碳棒鎖在電極架上。啟動電源，輸氣幫浦將氣體注入陶瓷氣體細化器，產生細微氣泡。細微氣泡撞擊石墨棒產生氧化，使電壓變化。三用電表導線相觸，使讀數歸零後，藉由三用電表與電腦，讀取記錄數據。

## 伍、研究結果與討論

### 一.測量電極在水(溶液)中產生的電壓，證明正丁烷在石墨電極上發生氧化反應，降低電壓：

在進行將正丁烷打入水中電極的初步實驗中，研究發現了電壓隨時間而逐步下降，但這樣的訊號到底是由什麼原因造成？在觀察與文獻資料查閱後，找出了三個可能的原因：

- (一)電極表面本身與水分子發生吸附反應，在文獻上稱為電雙層的現象。
- (二)氣體衝入水中，會造成水溶液的流動，水溶液的流動(攪拌)可能會影響電壓變化。
- (三)正丁烷或空氣撞擊石墨電極，可能會造成正丁烷或碳棒的氧化而放出電子影響電壓。

為了避免在測量可燃性氣體的電壓變化中，受到其它變因的影響，於是本研究開始進行以上這些相關原因的設計實驗，作為氣體偵測電極研究的變因參考。

(研究 1-1)在靜止的水槽中裝入以下五種電極組合，觀察長時間的電壓變化

1.控制變因:裝置如圖 04

溶液種類	純水	液量	500ml	溫度	23°C
電極距離	3.5cm	氣體灌入	無	攪拌	無

2.操縱變因：

- (1)同長度石墨電極  
正極:石墨棒(接觸液體面積 9.40cm<sup>2</sup>)  
負極:石墨棒(接觸液體面積 9.18cm<sup>2</sup>)
- (2)不同長度石墨電極(如圖 03)  
正極:石墨棒(接觸液體面積 25.23cm<sup>2</sup>)  
負極:石墨棒(接觸液體面積 9.18cm<sup>2</sup>)
- (3)扁形筆芯電極(如圖 03)  
正極:扁形筆芯電極(接觸液體面積 1.26cm<sup>2</sup>)  
負極:石墨棒(接觸液體面積 9.18cm<sup>2</sup>)
- (4)正負極均為銅片電極(接觸面積 6.60cm<sup>2</sup>)
- (5)正負極為鋅片電極(接觸面積 6.60cm<sup>2</sup>) 如(圖 03)

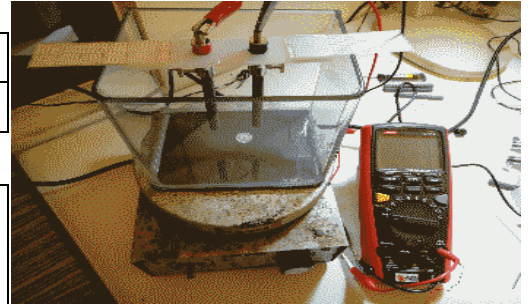


圖 04：實驗裝置

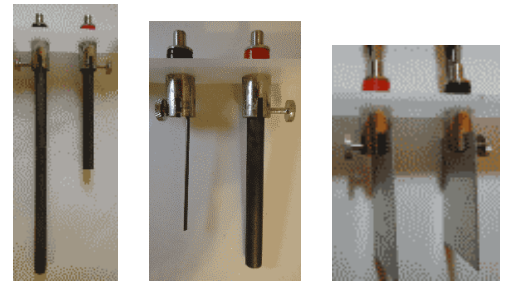


圖 05：各種不同電極

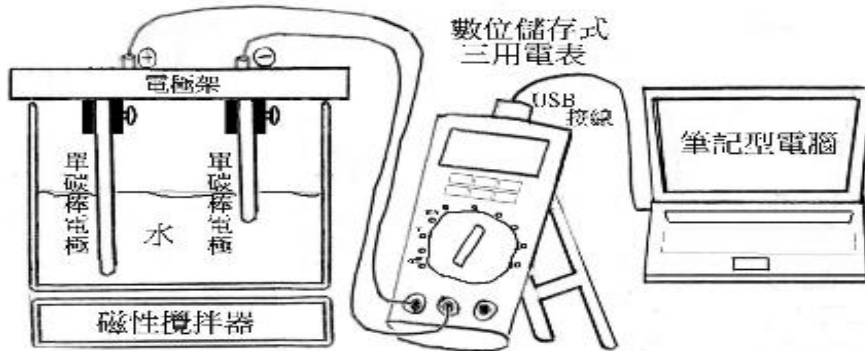


圖 06 :研究 1-1 ; 1-2 實驗裝置示意圖(電壓偵測極限=0.01mV)

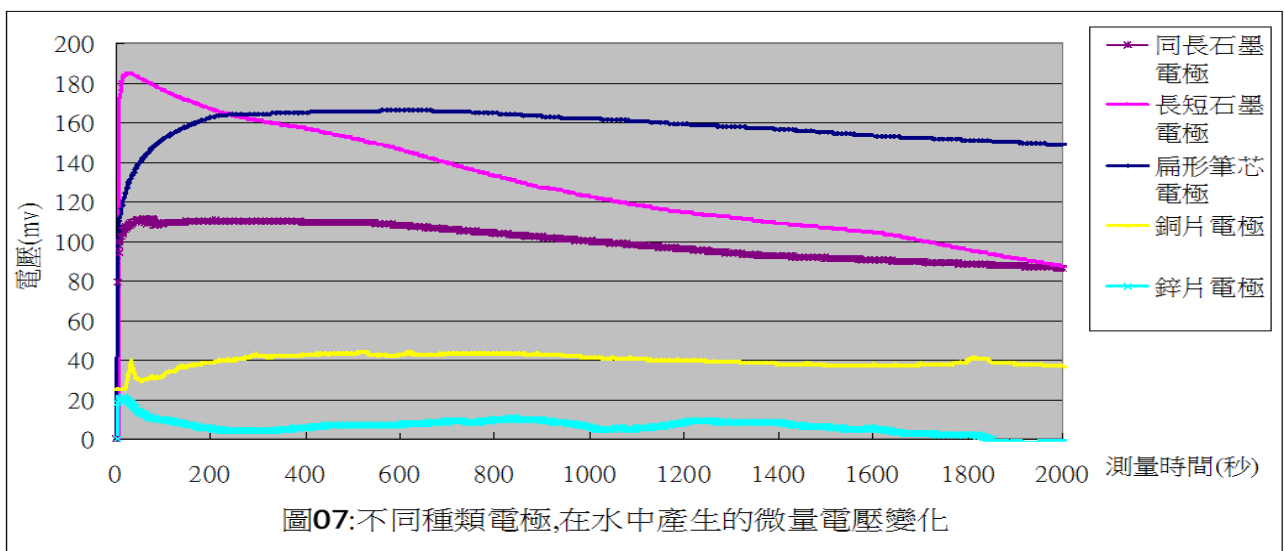


圖07:不同種類電極,在水中產生的微量電壓變化

3.研究結果顯示：兩極均為同材質，在水中還是會有 10~200 毫伏數量級的相當微小的電壓產生，而且都呈現先上升後略為下降或穩定的趨勢。電壓出現最大值的時間如下：

同長度石墨電極	不同長度石墨電極	扁形筆芯電極	正負極均為銅片	正負極均為鋅片
317 秒	27 秒	737 秒	622 秒	17 秒

文獻中說明：當電極與溶液接觸時，不管外界是否有施予電壓在電極上，電極表面上的電荷會與溶液中的偶極分子與離子，逐漸達成平衡狀態，形成內、外兩個 Helmholtz 面(或 stern 面)與更外面的擴散層，不均勻的偶極分子與離子分布，會形成一個電位差。本研究的數據顯示，越長，越細的碳棒吸附水分子後，會產生越大的電位差，只要兩個石墨電極的長短、粗細不同，就可以在外接電表上量到電壓，兩個石墨電極表面性質差異越大，電壓越大。

4. 電極放入水中產生電壓上升的原因，應該是兩個電極性質差異造成。結果顯示：接觸水的面積差異愈大，產生電壓越大。根據文獻推理，這應是兩個電極表面性質不同，產生不同程度的電雙層現象，而導致的電位差。石墨分子結構中，有許多  $\pi$  電子，對水分子中帶部分正電的氫原子端有強吸附效果，因此造成很明顯的吸附電雙層，而金屬電極則未有這種吸附力，所以電雙層現象不明顯，電壓也較小。
5. 鋅片與銅片電極，電極表面無特殊吸附作用力，兩個電極表面性質差異不大，產生的電雙層電壓差少於 40mV，不列入後續實驗考量，而且長時間有電壓不穩定的現象發生，表面也出現氧化，會影響氣體偵測。

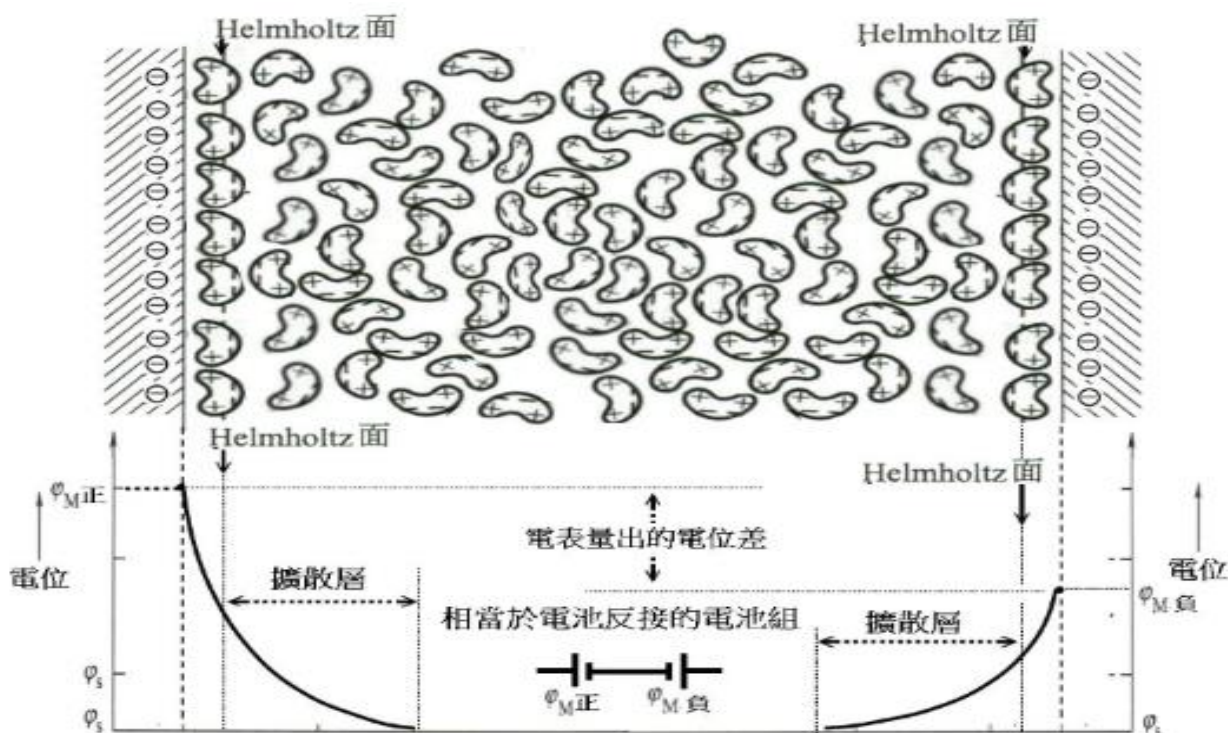
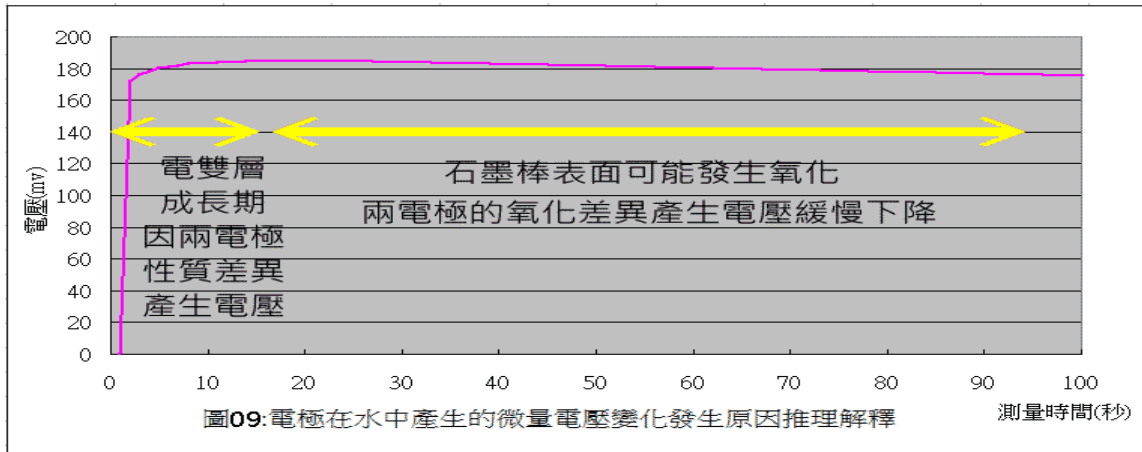


圖 08 : 石墨電極對放入水中產生電壓上升的原因

6. 只要石墨電極接觸溶液面積差距不大，在電壓開始測量 5 分鐘後都會進入相對穩定的狀態，可以利用這段時間進行將氣體打入電極表面，看看電壓是否有變化。
7. 當電雙層現象穩定後，電壓應該穩定。但實驗發現，接觸水面積差距最大長短碳棒，有電壓下降最多的趨勢，討論後推理，可能是碳棒(非最高氧化態)，長期在水中產生極緩慢氧化反應，其電壓下降速率在 0.04~0.05(mV/sec)範圍內。





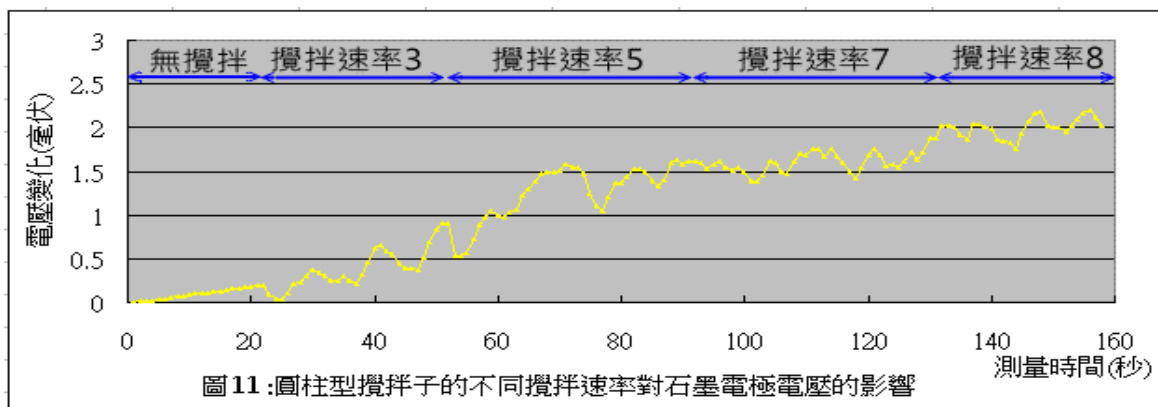
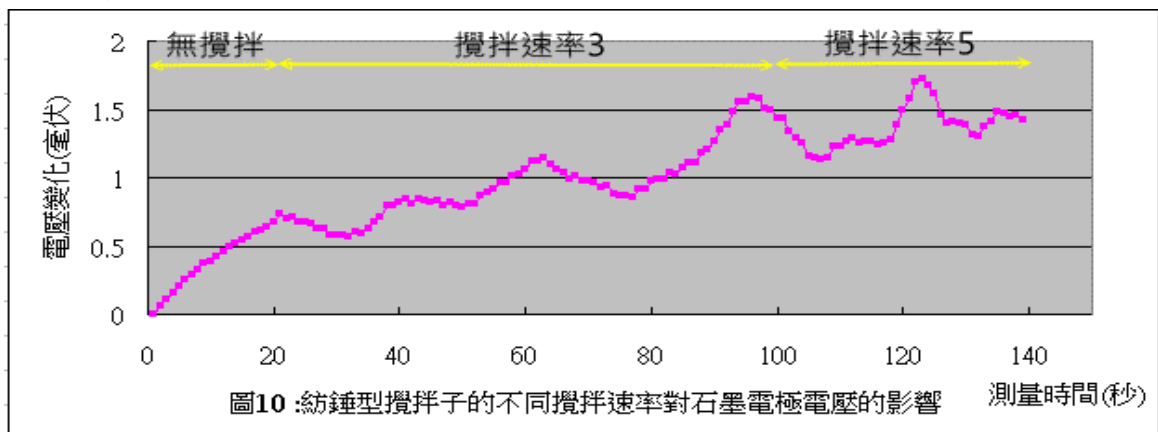
(研究 1-2)石墨電極放入水槽後，在未達到最大電壓前，加以不同程度的攪拌，觀察電壓變化目標在模擬打入氣體對水溶液造成的擾動，對電壓變化的影響

1.控制變因:

溶液種類	純水	液量	500ml	溫度 22°C
電極距離	3.5cm	氣體灌入	無	同長度石墨電極

2.操縱變因：攪拌速率與形狀不同的攪拌子

3.研究結果：



4.從無攪拌到開始攪拌，都造成的電壓的下降，攪拌速率變大則會造成電壓的起起伏伏，但整體趨勢來看：電壓維持上升，攪拌不能完全去除電雙層的效應，也無法造成 1 毫伏以上的電壓誤差，將氣體打入石墨電極上，因攪動所造成的電壓影響應該可以忽略，實驗設計也可以排除攪動這項因素。

(研究 1-3)電雙層現象在一段時間後會使電壓穩定下來，攪拌也無法造成太大的電壓誤差，那麼，將正丁烷打入水中造成的電壓下降現象應該就是正丁烷與石墨電極的反應了。為驗證這個假設，若將未達碳最高氧化態的正丁烷氧化到最高氧化態的碳酸根離子，可以寫出下列這一個半反應方程式：



依此推想，氫氧根離子濃度越高，這個半反應反應速率應該越快，電壓會下降的越明顯，為了證明這個想法，設計配製不同濃度的氫氧化鉀溶液，作為電解液，來測量石墨電極間電壓的變化。

溶液種類	氫氧化鉀溶液	液量	400ml	溫度 22°C
電極距離	3.5cm	氣體灌入	純正丁烷	不攪拌
氣體灌入速率	薄膜式輸氣幫浦 11.47(ml/秒)注入細化器石墨電極中			
電極設計	正極:七根碳棒+氣體細化器		負極:單支石墨棒	
輸氣流程	前三十秒不輸氣，穩定電壓，觀察後 30 秒輸氣電壓變化			

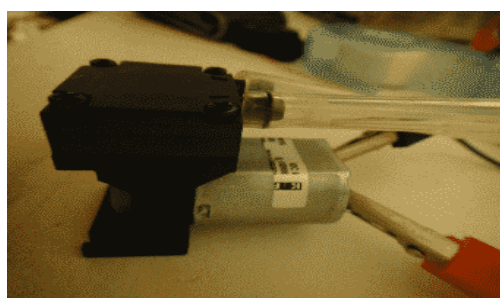


圖 12 :薄膜式輸氣幫浦

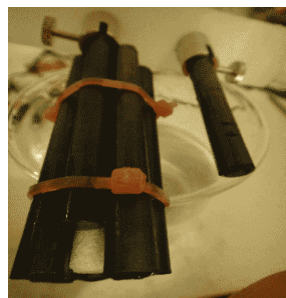


圖 13 :細化器電極

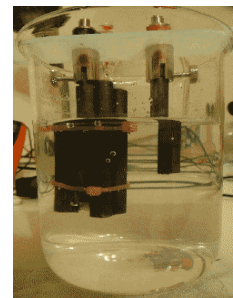


圖 14 :電解槽

3.研究結果:如圖 15，濃度越高的氫氧化鉀溶液，在打入正丁烷氣體後，的瞬間電壓急劇下降的程度越明顯。打入正丁烷前 30 秒，碳棒的電雙層因為兩個電極表面性質的差異，產生的電位差是穩定的，而且濃度越高的氫氧化鉀溶液，會造成越大的起始水平穩定電壓。

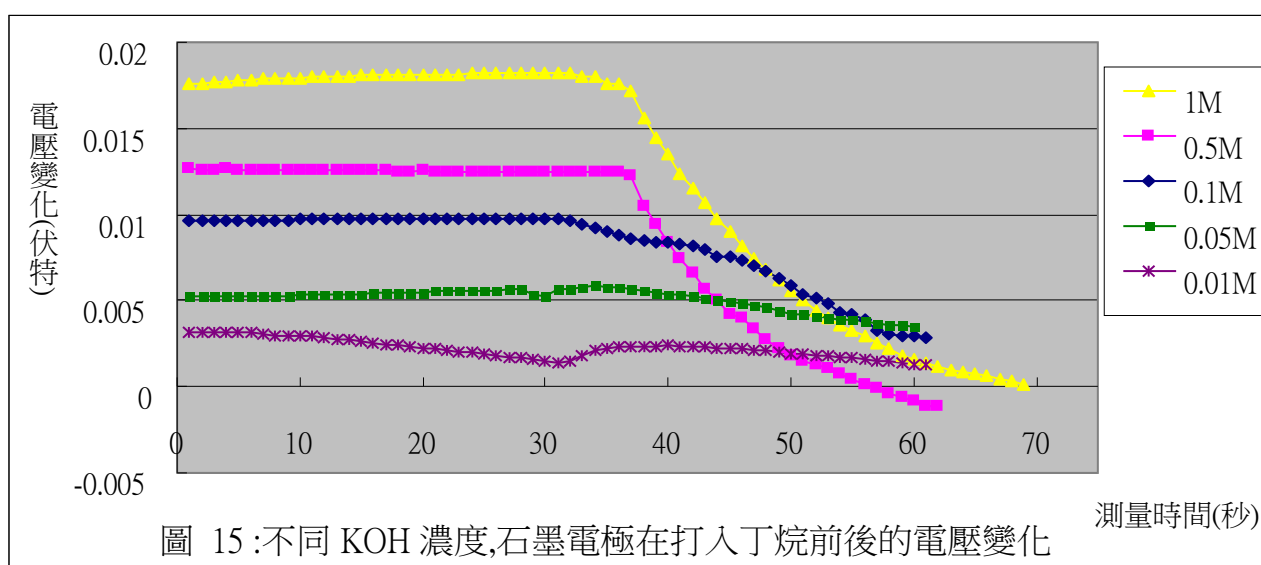
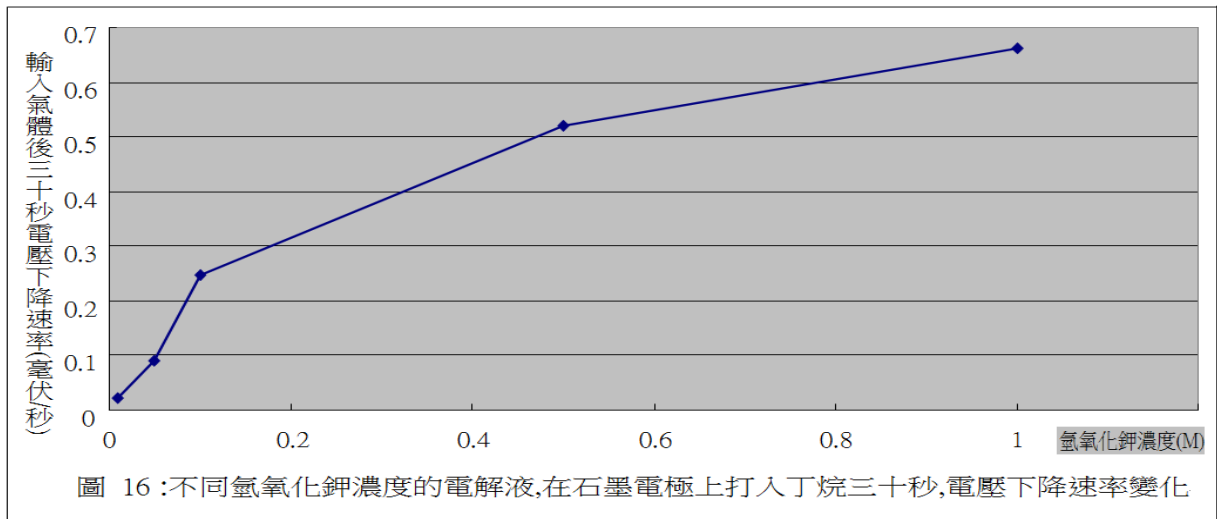


圖 15 :不同 KOH 濃度,石墨電極在打入丁烷前後的電壓變化

4.針對 30 秒到 60 秒(持續注入正丁烷)的電壓下降，求出電壓與時間的趨勢線斜率值：

氫氧化鉀濃度(M)	1	0.5	0.1	0.05	0.01
以輸氣幫浦將正丁烷注入細化器電極中三十秒內電壓下降速率(毫伏/秒)	0.6617	0.5194	0.2485	0.0914	0.0216

5.發現氫氧化鉀濃度的濃度越高，電壓下降越快。如圖 16。原本有穩定電壓的正負極電極對，因為正極輸入正丁烷，而使電壓下降，表示正丁烷在正極上發生氧化反應，放出電子，降低了原本穩定的電壓。因為一莫耳正丁烷氧化成碳酸根需要 34 莫耳的氫氧根離子，反應物(OH<sup>-</sup>)濃度越高，反應越快，低濃度的氫氧化鉀無法提供足夠的反應物，使反應較難發生，也證明了正丁烷能在水溶液電極上發生氧化。



二.正丁烷能在正極氧化降低電壓，那麼其他氣體會不會有類似的效果？正丁烷的碳原子平均氧化數為-2.5，未達碳的最高氧化態(+4)，所以能在電極上被氧化。那麼平均碳原子氧化數-1 的乙炔都可能因被氧化，放出電子，降低電壓而能夠被數位儲存式三用電表測出這些可燃性氣體的存在。如果這個假設成立，就可以進行更精確的測量。搭配電腦軟體計算，進行可燃性氣體的特徵與濃度分析，而設計出簡便的氣體偵測器，防止氣爆的發生。

(研究 2-1)將實驗室能取得的四種氣體：空氣、正丁烷、乙炔、二氧化碳(鋼瓶)，以薄膜式輸氣幫浦將氣體注入氣體細化器石墨電極中，測量氣體輸入前後 30 秒的電壓變化，來探討不同氣體(原子氧化態不同)與電壓變化大小的關係。

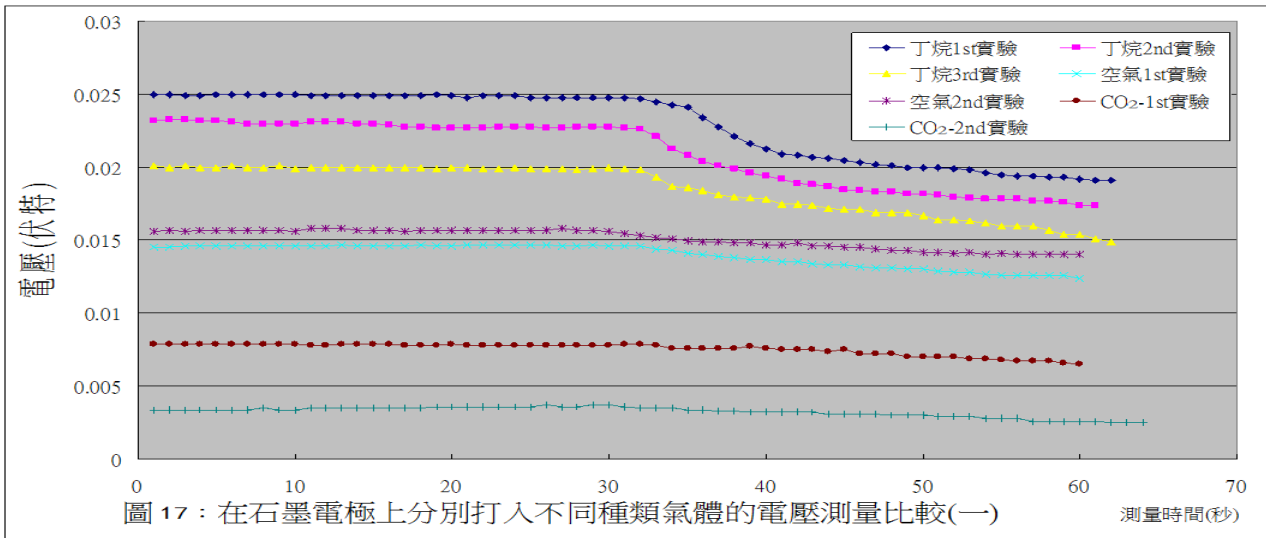
1.控制變因:

溶液種類	氫氧化鉀溶液	濃度	0.1M	溫度 25°C
電極距離	3.5cm	液量	400ml	不攪拌
氣體灌入速率	薄膜式輸氣幫浦 11.47(ml/秒)注入細化器石墨電極中			
電極設計	正極:七根碳棒+氣體細化器 負極:單支石墨棒			
輸氣流程	前三十秒不輸氣，穩定電壓，觀察後 30 秒輸氣電壓變化			

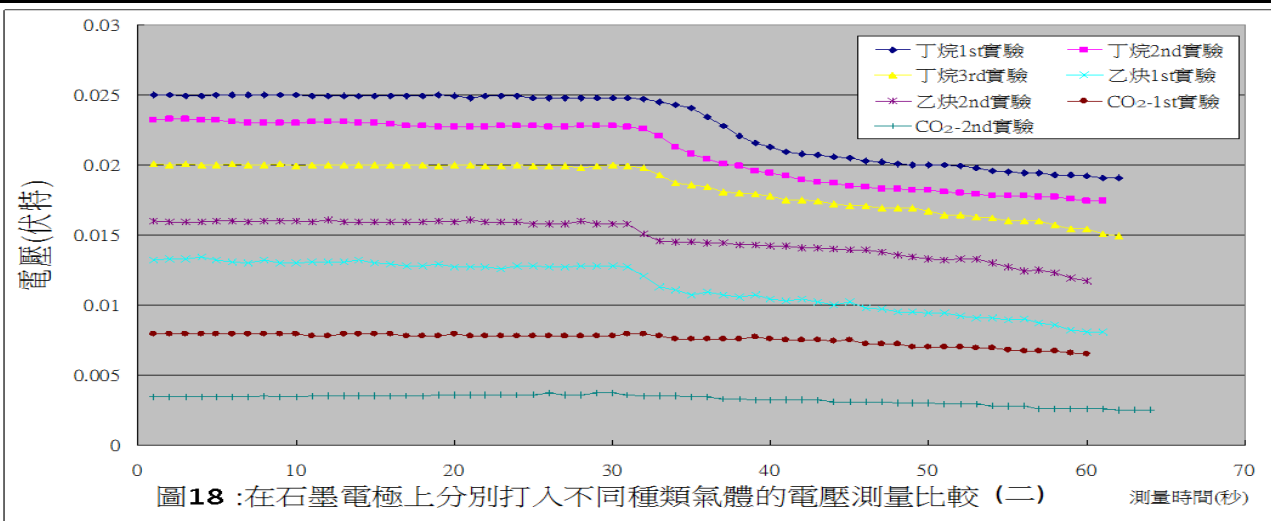
2.操縱變因：不同種類的氣體：空氣、正丁烷、乙炔、二氧化碳

3.結果：含有碳原子氧化態越低的氣體，在第 30 秒打入氣體時,電壓下降的程度越明顯。

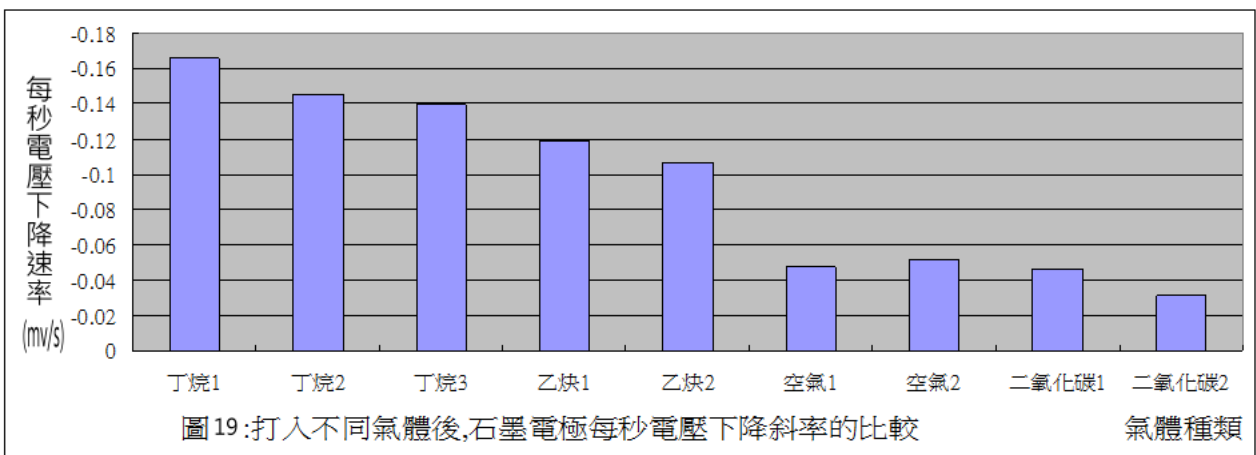




氣體種類	正丁烷			乙炔		空氣		二氧化碳	
實驗次數	1	2	3	1	2	1	2	1	2
輸氣幫浦將氣體注入電解槽中三十秒內電壓下降速率(毫伏/秒)	-0.165	-0.145	-0.140	-0.119	-0.106	-0.048	-0.052	-0.046	-0.031



4. 針對 30 秒到 60 秒(持續注入氣體期間)的電壓下降，求出電壓與時間的趨勢線斜率值：



5.不同的可燃性氣體，碳原子會具有不同的低氧化態，進行在碳電極氫氧化鉀溶液電解槽中的氧化反應，產生的電壓下降速率有明顯差異，如圖 19~20。正丁烷與乙炔電壓下降速率超過 0.1(mV/sec)。若這兩種分子被氧化到最高氧化態的碳酸根離子，可以寫出以下這兩個半反應方程式：而可解釋為這兩種氣體發生氧化產生的電位差使總電壓降低。

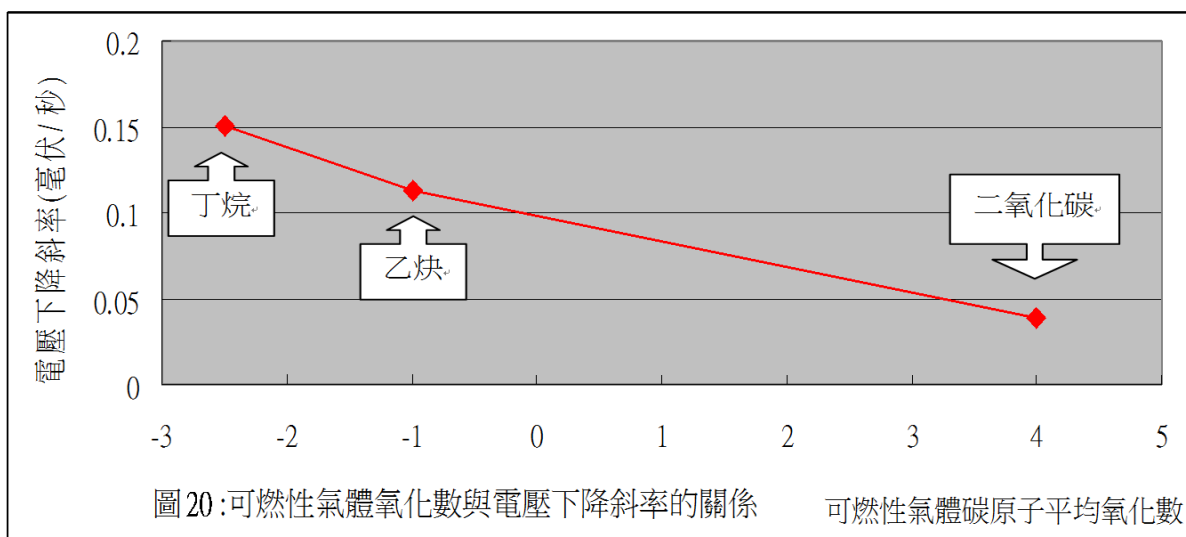


圖 20:可燃性氣體氧化數與電壓下降斜率的關係

可燃性氣體碳原子平均氧化數

6.空氣中的氧氣與氮氣，鋼瓶中的二氧化碳，都已經達到原子最高氧化態，無法進行氧化放出電子，但還是有 0.03~0.05(mV/sec)的電壓下降速率，與研究 1-1 碳棒長時間在水中產生電位差的實驗相符，推論是碳棒本身極為緩慢的氧化導致。



7.文獻中可以查到四種不同碳原子氧化態化合物，在鹼性條件下進行氧化反應的電位下降數值（如下表）：有氧化數差距愈小，標準氧化電位愈小的趨勢。

可燃性氣體氧化半反應方程式	碳原子氧化態變化	標準氧化電位
$\text{CH}_4 + 10 \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 8\text{e}^- + 7\text{H}_2\text{O}$	-4→+4	2.87 伏特
$\text{CH}_3\text{OH} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 6\text{e}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	-2→+4	2.67 伏特
$\text{HCHO} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 4\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	0→+4	2.08 伏特
$\text{HCO}_2^- + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+2→+4	1.01 伏特

8.在還沒有打入氣體的時候，兩極碳棒表面會形成不同程度的電雙層現象，由於電荷積存形成電容，造成穩定的起始電壓，使其維持不變 30 秒。接下來在 30~60 秒氣體的打入，氧化產生的電壓抵扣起始穩定電壓後造成電壓下降的效果（如圖 20）。

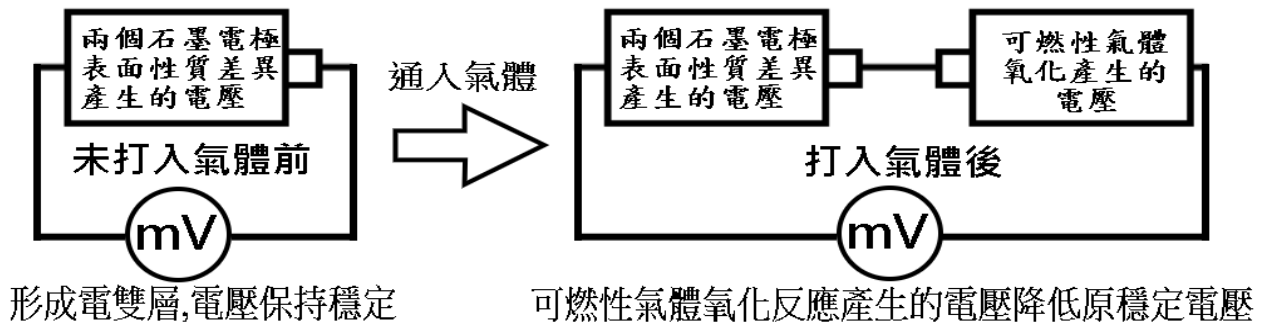


圖 21：打入可燃性氣體到電解槽中,導致測量到的電壓值下降的原因示意圖

(研究 2-2)在一般氣體外洩的現場，可燃性氣體是混合空氣飄散在空氣中，隨洩漏程度與距源頭遠近，而有不同濃度。石墨雙電極裝置是否能區分出空氣與可燃性氣體，甚至偵測出不同可燃性氣體的濃度所造成的電壓變化。因此進行設計（如圖 22）將氫氧化鉀溶液中，碳棒電極的電壓測量分為四個時程，每時程 30 秒：

無輸氣 → 打入空氣 → 打入正丁烷與空氣 → 打入正丁烷

測量每個時程切換操作中產生電壓變化。

1.控制變因:

溶液種類	氫氧化鉀溶液	濃度	0.1M	溫度 23°C
電極距離	3.5cm	液量	400ml	不攪拌
氣體灌入速率	6 伏特電壓-薄膜式輸氣幫浦，流量 11.47(ml/秒)注入細化器石墨電極中			
電極設計	正極:七根碳棒+氣體細化器 負極:單支石墨棒			
輸氣流程 <sup>18</sup>	前三十秒不輸氣，穩定電壓，觀察後 30 秒輸氣電壓變化			

2.操縱變因：輸入氣體時程：

0~30 秒 → 31~60 秒 → 61~90 秒 → 91~120 秒  
 無輸氣 → 打入空氣 → 打入正丁烷,空氣 → 打入正丁烷

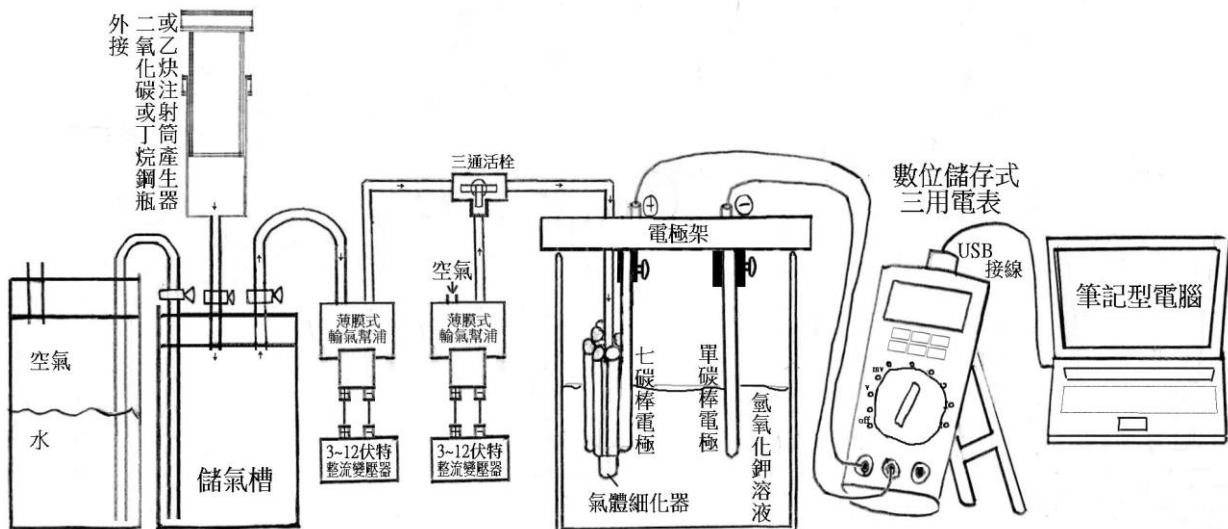
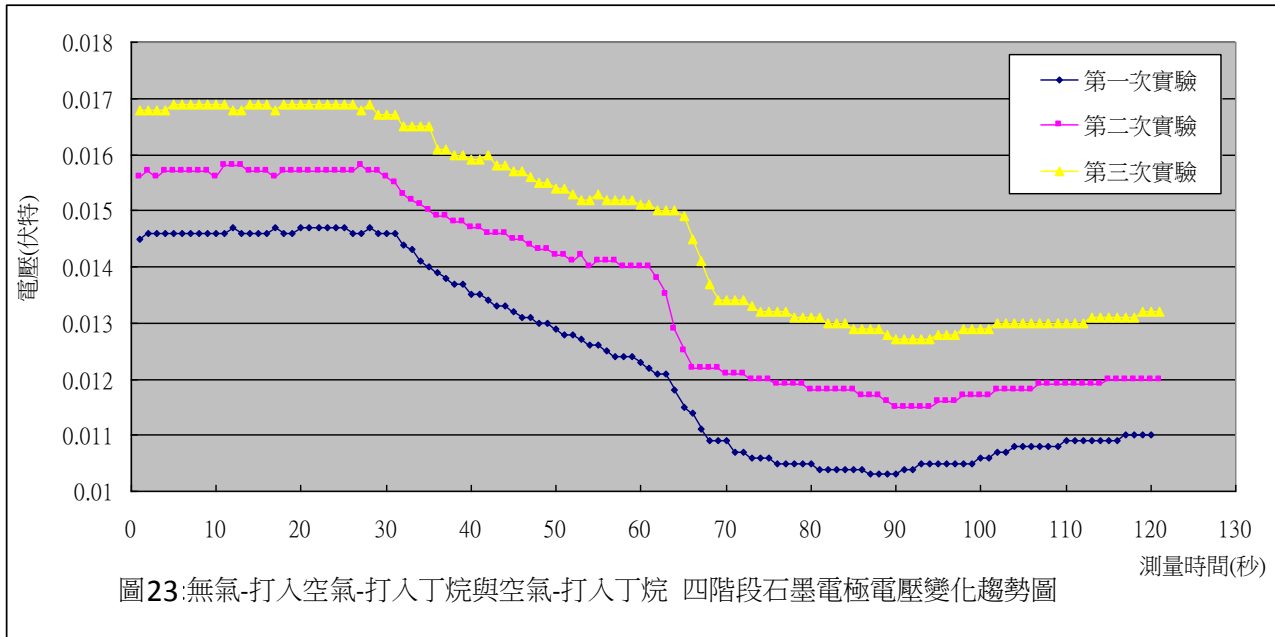


圖 22 :研究 1-3 ; 2-1 ; 2-2 ; 2-3 實驗裝置示意圖

3.研究結果：四個階段出現四種不同的電壓變化，如圖 23。



4.無氣-打入空氣-打入正丁烷與空氣-打入正丁烷四階段電壓變化之實驗顯示:

- (1)在前 30 秒沒有打任何氣體的情況下,電極的電壓是穩定的。
- (2)在 31~60 秒我打入定量的空氣,電極的電壓呈現持續的下降。電壓每秒下降速率在 0.03~0.05 毫伏/秒之間,與研究 2-1 空氣輸入實驗相似。
- (3)在 61~90 秒,同時打入正丁烷跟空氣,這時發現,電壓在前 5~10 秒間出現陡降(15~22 毫伏)的現象,電壓每秒下降速率在 0.2~0.4 毫伏/秒之間。但約從第 70 秒開始,電壓又回復到緩緩下降的趨勢,電壓每秒下降速率在 0.026~0.031 毫伏/秒之間。
- (4)在 90 秒之後,停止打入空氣,只打入正丁烷。在這 30 秒,發現電壓有緩慢上升的趨勢。

5.在氧化還原反應的理論中,能士特方程式(Nernst equation),可以計算出某個反應的標準電位與在其他濃度的電位值。假設一電池反應  $aA + bB \rightarrow yY + zZ$ 。反應物 A, B 進行氧化還原反應形成產物 Y, Z, 反應的電位變化與反應物, 產物濃度的關係為;

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

$$\frac{[Y]^y [Z]^z}{[A]^a [B]^b} = Q \text{ (反應商數)}$$

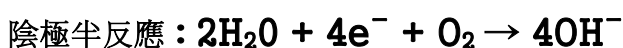
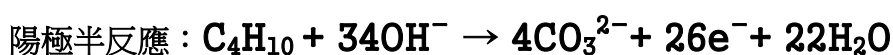
$E^{\circ}$  為可以查到的標準電位

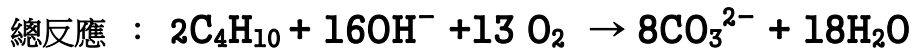
E 為在不同溫度(T), 反應物、產物濃度下的實際電位

n 為轉移的電子數; R 為理想氣體常數

F 為法拉第常數

以假設打入正丁烷到電解槽產生完全氧化的反應為例:

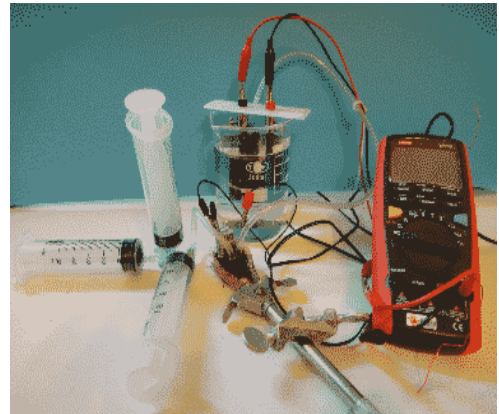




$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{CO}_3^{2-})^8 (\text{H}_2\text{O})^{18}}{(\text{C}_4\text{H}_{10})^2 (\text{OH}^-)^{16} (\text{O}_2)^{13}}$$

本研究的電壓陡降，正丁烷反應進行在降低電壓，陡降後的不穩定，應該是代表反應物，產物濃度發生變化，導致反應商數改變，對標準電位 ( $E^{\circ}$ ) 進行的增減。只要讓反應物之一（如：水與高濃度的氫氧根離子）大幅過量，反應過程中濃度變化量少，就可以減少這個因素(水與高濃度的氫氧根離子)的變化。而讓其他的濃度因素變成影響反應電位的主因。

(研究 2-3) 將正丁烷與空氣混合，打入石墨電極，可以看出電壓的下降，但電壓是不穩定的。藉由提高氫氧化鉀濃度(過量)，再將正丁烷與空氣混合，形成不同濃度的正丁烷混合物，打入電極中，觀察電壓是否更穩定，也測量電壓下降與濃度的關係，有沒有可能作出電壓與正丁烷濃度的檢量線。如果檢量線的品質夠好(例如:三用電表測量電壓精準到 0.01mv)，那就可以直接應用在正丁烷氣體外洩的現場，來測量可燃性氣體濃度了。



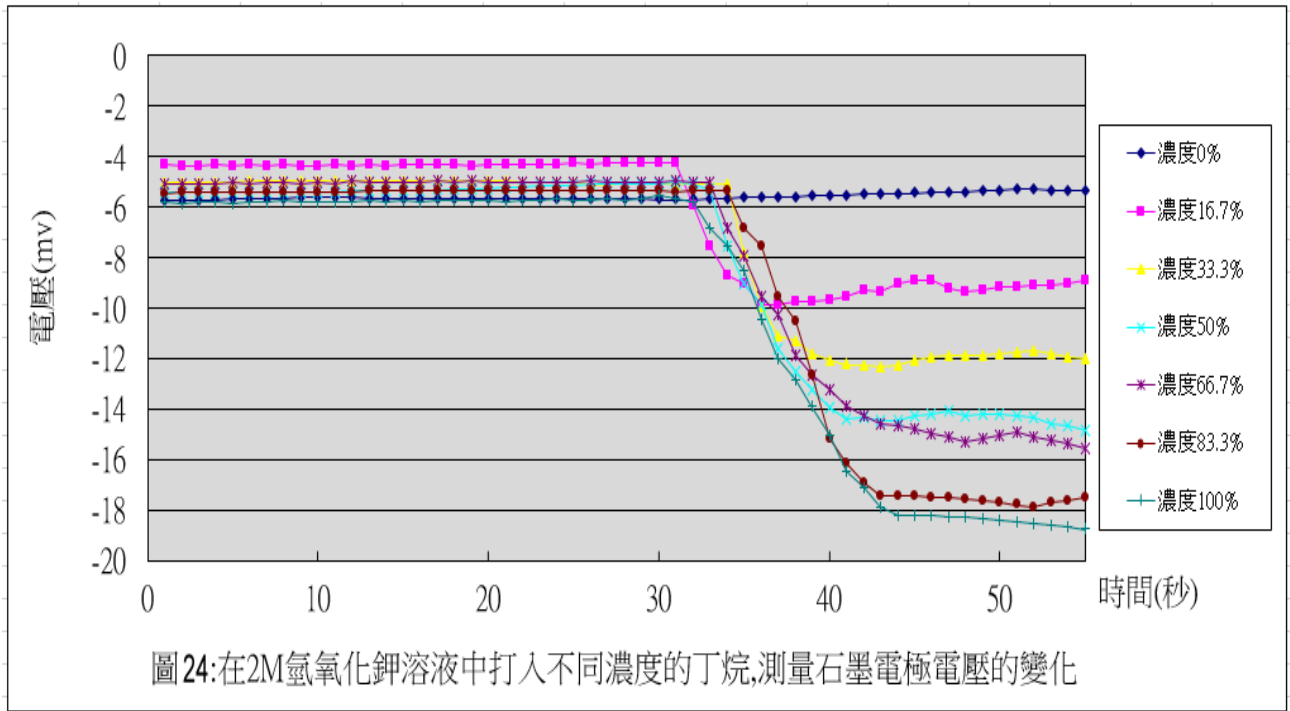
### 1.控制變因:

溶液種類	氫氧化鉀溶液	濃度	2M	溫度 26°C
電極距離	3.5cm	液量	500ml	不攪拌
氣體灌入速率	3 伏特電壓，薄膜式輸氣幫浦 流量 6.43(ml/秒)注入細化器石墨電極中			
電極設計	正極:七根碳棒+氣體細化器 負極:單支石墨棒			
輸氣流程	前三十秒不輸氣，穩定電壓，觀察後 30 秒輸氣(輸氣量 180ml)電壓變化			

### 2.操縱變因：輸入正丁烷混合空氣的氣體濃度：

**0% ; 16.7% ; 33.3% ; 50% ; 66.7% ; 83.3% ; 100%**

3.研究結果：在第 30 秒時,打入不同濃度的丁烷氣體,使原本穩定的電壓開始出現不同快慢程度的下降,不同濃度的丁烷氣體所能降低的電壓也不同,如圖 24。於是採用兩種進一步分析數據的方法，來研究丁烷濃度是否與電壓下降之間能出現良好的濃度檢量線，來作為偵測丁烷濃度之用。



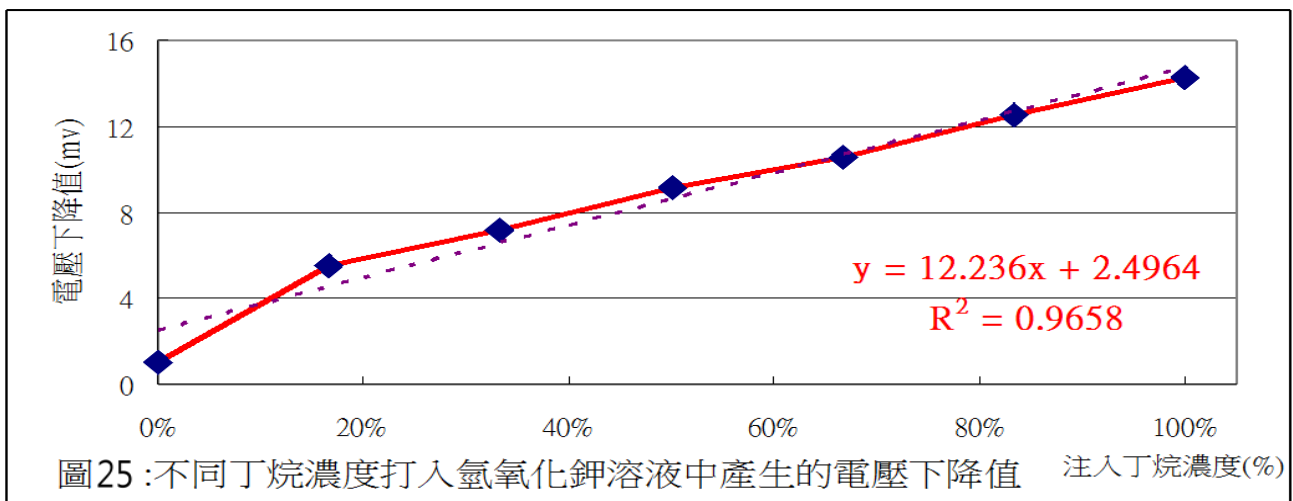
(1) 以能偵測到的最低電壓(下降的最大電壓差)對丁烷濃度做濃度檢量線:

將每次實驗的打入正丁烷前穩定的電壓值(第 30 秒) , 與下降後的最小電壓(最大電壓差) 整理(如圖 25)後, 結果得到一組相關係數平方為 **0.9658** 的檢量線:

$$\text{電壓下降值(mv)} = 12.236 \times (\text{正丁烷濃度}\%) + 2.4964$$

所使用的三用電表 UT71D, 電壓測量可以準確到 0.01mv, 代入檢量線換算: **正丁烷濃度可偵測到的最低濃度差為 0.0817%**, 而正丁烷會在空氣中爆炸的濃度, 與空氣混合的氣體體積百分比為 1.6%~8.4%, 本研究發展的裝置, 能偵測出正丁烷可能爆炸的濃度。

正丁烷濃度(%)	0	16.7%	33.3%	50%	66.7%	83.3%	100%
30 秒時的電壓(mv)	-5.69	-4.32	-5.06	-5.1	-5.03	-5.35	-5.54
最低電壓(mv)	-6.71	-9.84	-12.27	-14.27	-15.63	-17.88	-19.79
最大電壓下降差值(mv)	1.02	5.52	7.21	9.17	10.6	12.53	14.25





(2) 以丁烷打入後的某一時段的電壓下降速率對丁烷濃度做濃度檢量線: 將每次實驗打入正丁烷後取 5,10, 15, 20, 25 秒的電壓隨時間的下降速率(作法如圖 26), 並將電壓隨時間的下降速率對丁烷濃度做濃度檢量線, 結果得到在 15 秒, 20 秒取電壓下降速率對丁烷濃度做濃度檢量線, 有最佳線性關係, 相關係數平方超過 0.98, 分別為:

0~15 秒: 電壓下降速率(毫伏/秒) =  $-0.9866x$  正丁烷濃度(%) - 0.0035

0~20 秒: 電壓下降速率(毫伏/秒) =  $-0.7093x$  正丁烷濃度(%) + 0.0229

由於所使用的三用電表 UT71D, 電壓的測量可以準確到 0.01mv, 時間測量的最小間隔為 1 秒, 代入檢量線換算: 正丁烷濃度可偵測到的最低濃度差為 0.01~0.015%。

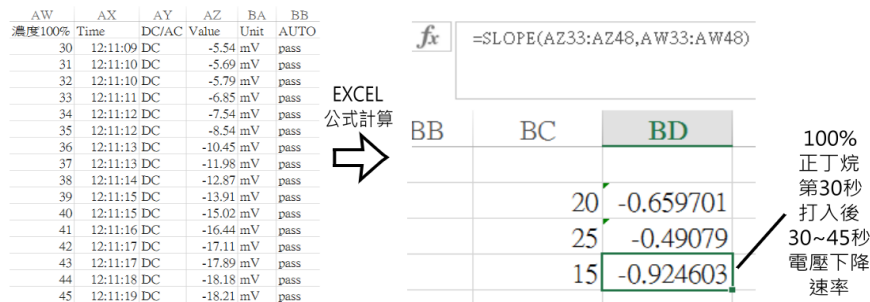
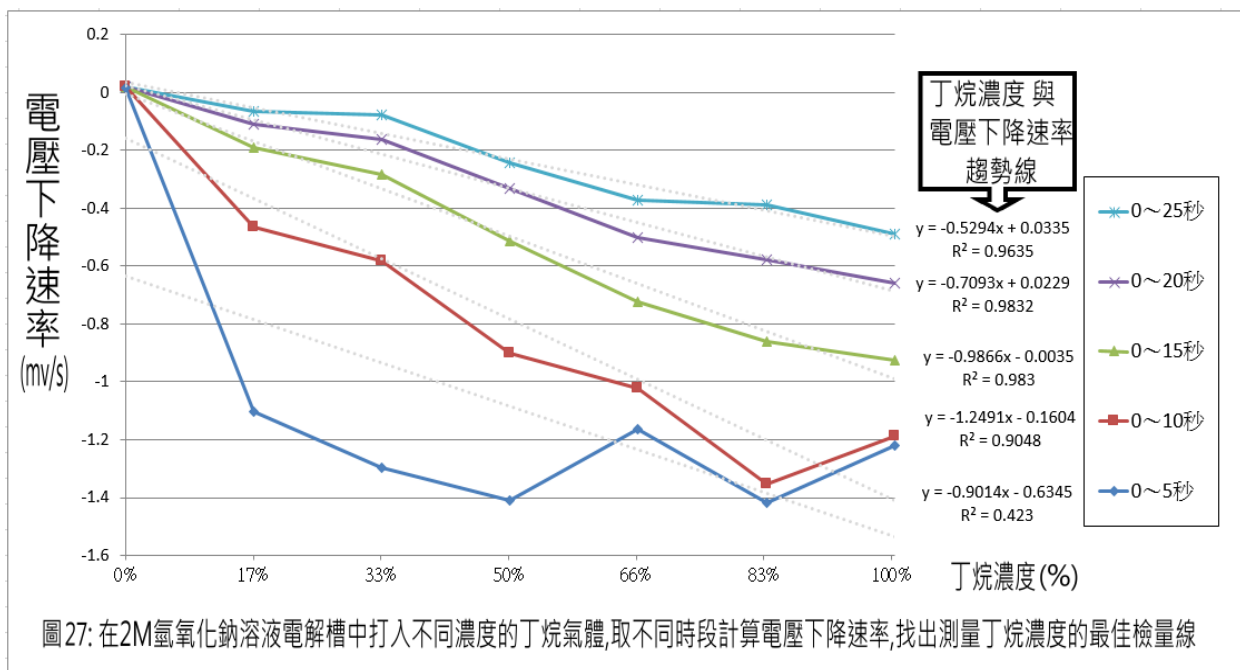


圖 26: 在 EXCEL 中操作 30~45 秒(注入 15 秒後)的電壓隨時間的下降速率作法



4. 使用最低電壓差與電壓下降速率, 兩種分析數據的方法, 丁烷濃度與這兩種都有良好的線性關係, 只要將獲得的下降電壓值(或電壓下降速率)代入檢量線, 就可以用來偵測丁烷濃度。由於其他可燃性氣體獲取不易, 故無法進行其他相關的研究。但理論上可燃性氣體都是由低氧化態碳原子組成, 一定會與電極發生氧化反應, 放出電子, 降低電壓。利用這樣簡單的電極槽與三用電表, 在一分鐘的時間裡, 比較打入氣體後電壓是否下降, 來判斷環境中可燃性氣體的危險性, 是本研究最大的目的。

5.在確定了基本電化學原理對偵測丁烷濃度是有效的以後，如何將它變成規格化的測量機器，則需要相關電子學的知識與操作，將原本多功能的電表轉變成能將電壓變化轉變成丁烷濃度的電子數據處理電路與顯示幕。可以將其設想為如圖 28 的系統，再藉由實作測試將其發明出來。再針對石化工業與家用瓦斯等可燃性氣體作測量，找出共同危險爆炸電壓下降值(或電壓下降速率)範圍，提醒救災人員與民眾是否已處於可能高爆炸氣體濃度區域，以避免傷亡。

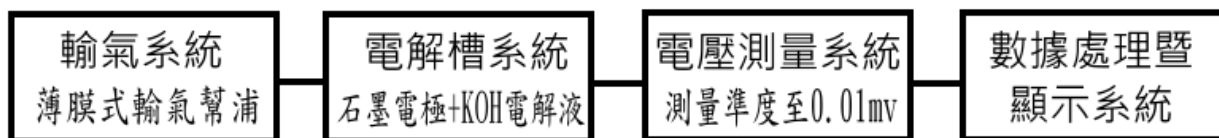


圖 28: 將本研究結果轉變為偵測可燃性氣體規格化的測量機器概念圖

## 柒、結論:

一. 本研究主要的目標是想利用電化學的理論，發展能偵測出可燃性氣體濃度的設計與裝置。運用氣體細化器製作七碳棒氣體細化器電極；以薄膜式輸氣幫浦定量輸送氣體；以數位儲存式三用電表(UT71D USB 款)量測到最小 0.01mv 的電壓。以高濃度(2M)的氫氧化鉀溶液作為電解質水溶液，並做為正丁烷電化學氧化反應的過量試劑。這樣組成裝置後，就可以在正丁烷氣體濃度與電壓變化關係的實驗中，以不同的電壓數據處理方式，得到下列三組有高度線性關係的正丁烷濃度檢量線:

一. 以能偵測到的最低電壓(下降的最大電壓差)對丁烷濃度做濃度檢量線:

$$\text{電壓最大下降值(mv)} = 12.236 \times \text{正丁烷濃度(\%)} + 2.4964 \quad R^2 \text{ 為 } 0.9658$$

二. 以丁烷打入後的某一時段的電壓下降速率對丁烷濃度做濃度檢量線:

$$0\sim 15 \text{ 秒: 電壓下降速率(mv/s)} = -0.9866 \times \text{正丁烷濃度(\%)} - 0.0035$$

$$0\sim 20 \text{ 秒: 電壓下降速率(mv/s)} = -0.7093 \times \text{正丁烷濃度(\%)} + 0.0229$$

**兩組的  $R^2$  均超過 0.98**

二. 本研究使用石墨棒作為電極材料，石墨具有  $\pi$  電子，有吸附特性，與溶液中的偶極分子與離子，形成電雙層的現象，平衡時會出現一定的電位差。研究顯示:只要兩個石墨電極的長短、粗細不同，就可以在外接電表上量到電壓，兩個石墨電極表面性質差異越大，電壓越大。

三. 在電極槽的正極輸入正丁烷氣體時，氫氧化鉀溶液濃度越高，測得電壓下降越快。與半反應方程式相互印證:當正丁烷在正極上發生氧化反應，降

低了原本穩定的電壓時，是需要大量的氫氧根離子的，氣體感測器電極槽電解液需要以高濃度的氫氧化鉀溶液作為過量試劑，測得的電壓變化的程度才會愈顯著。

四. 不同種類氣體注入電極槽正極。碳氧化數低的正丁烷與乙炔有較大的電壓下降速率(7.2~10.2mV/min)，證明會在正極發生氧化。氧氣與氮氣穩定，二氧化碳已達到原子最高氧化態無法氧化，打入空氣與二氧化碳，電壓下降速率都比較小。

五. 高雄氣爆是難忘的慘痛回憶，常常發生的瓦斯氣爆也總讓人不勝唏噓，利用可燃性氣體都是由低氧化態碳組成，會在電極上發生氧化而降低電壓。配合由課堂中學到的燃料電池的觀念，所設計出來的自製裝置。但還要進一步研究找出各種可燃性氣體，到達爆炸濃度的最低電壓訊號。才能來判斷環境中可燃性氣體的危險性。雖然只是初步的成果，雖然市面上有更好的氣相層析質譜儀或 VOC 氣體偵測器。但未來希望能在這次研究的基礎上，發明在價格與便利度上，更具優勢的氣相偵測器。讓家鄉這一次的災禍，永遠不再發生。

## 捌、參考資料:

- 一.曾國輝（1998）•化學•臺北市：藝軒。
- 二.陳艷霞（2010）•電化學•北京市：化學工業出版社。
- 三.胡啟章•電化學方法與原理•臺北市：五南。
- 四.氣體感測器原理與應用（2004年8月3日）•三聯科技•取自  
[http://www.sanlien.com/ad/san\\_tech.nsf/foundationview/836522106181709A482577A5002C8968/\\$FILE/77-25-31.pdf](http://www.sanlien.com/ad/san_tech.nsf/foundationview/836522106181709A482577A5002C8968/$FILE/77-25-31.pdf)