

电化学传感器在土木工程监测中的应用研究综述^{*}

王启琪 彭述权^{**} 樊玲 包卓冉
(中南大学资源与安全工程学院,长沙 410083)

摘要:与传统的监测方法相比,利用电化学传感器对土木工程结构进行实时监测具有一系列优势,能够及时有效地发现问题并提出相应的防护与解决措施,为经济的可持续发展提供保障,是现阶段最符合我国国情与经济发

关键词:电化学传感器;土木工程;监测;研究综述

中图分类号:TU18 文献标识码:A doi:10.16507/j.issn.1006-6055.2017.03.021

Reviews of Application about Electrochemical Sensor in Civil Engineering Monitoring^{*}

WANG Qiqi PENG Shuquan^{**} FAN Ling BAO Zhuoran

(School of Resource and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Compared with the traditional monitoring methods, the use of electrochemical sensors for real-time monitoring of civil engineering structure has a series of advantages. The real-time monitoring of civil engineering structure by using electrochemical sensor can find out the problems timely and effectively and put forward the corresponding protective and resolving measures to provide guarantee for the sustainable development of the economy. It is one of the most suitable ways for China's national conditions and economic development at this stage. In order to clarify the research status and development space of electrochemical sensor in civil engineering monitoring, combined with the engineering monitoring requirement of structural engineering durability, geotechnical contaminant and soluble salt ion concentration and the problems that need to be solved at present, the application and research of the electrochemical sensors at home and abroad are analyzed comprehensively, and the effects of current manufacturing methods on the performance of electrochemical sensors are summarized in detail. Results demonstrate that the selection of suitable materials, the development of reasonable manufacturing processes, and the research and development of electrochemical sensors with long-term stability, high efficiency and cost-effective need to be based on the requirements of research field.

Key words: electrochemical sensor; civil engineering; monitoring; research overview

1 引言

电化学传感器是将待测对象中一个或多个物质的化学量转换为电学量(电位、电流或电导)的一种装置或器件^[1-3]。其工作原理可以概括为:将被测物与传感器上敏感材料间相互作用产生的化学信息,通过转变为可直接测量的电学量表达出来,从而能够定性或定量地分析检测目标物质。与传统的化学滴定方法相比,电化学传感器测量具有较快速、灵

敏、准确、操作便捷以及易于小型化和网络化等一系列特性。随着现如今基础学科与新型技术越来越多地应用于工程实际中,电化学传感器在结构工程耐久性监测^[4-7]、环境岩土工程中污染物离子浓度和污染物浓度监测^[8-10]、岩土工程中可溶盐离子浓度监测^[11,12]的研究方面起着重要作用。

中国建设部的一项调查显示,由于混凝土材料本身的耐久能力有限,中国的大多数建筑物需要定期维护,寿命易受周围环境影响^[13,14]。例如,三峡库区江段沉积物中的重金属离子已经对附近沿岸城市造成了严重的影响^[15,16]。倘若可以充分发挥电化学传感器的优势,对土木工程进行实时监测,及时有效地评估结构的安全性及耐久性,以及周围环境中有害污染物的浓度,并提出相应的防护与解决措

2016-10-24 收稿,2016-11-30 接受,2017-03-22 网络发表

^{*}国家自然科学基金(51674287, 51508579),长沙市科技计划(k1403047-11)资助

^{**}通讯作者,E-mail:pqr97linger@163.com;Tel:13007499089

施,就能够为经济的可持续发展提供保障。

本文分析了电化学传感器的分类、制作方法及其对性能的影响,归纳了电化学传感器在土木工程监测中现有的相关应用研究及其存在的一些问题,并提出了未来的合理发展趋势,以便于研究者能够针对制约土木工程监测发展的瓶颈问题寻求更合适的解决方法,促进土木行业进一步发展。

2 电化学传感器概述

电化学传感器通常由 2 个或 2 个以上的电极组成,可分为参比电极、工作电极和辅助电极。

根据电极/溶液(电解质)界面间电子或离子的交换,电化学传感器分为电子交换型电极和离子交换型电极(也称为膜电极,没有电子交换,但有离子交换)。其中,根据电子交换界面特征,电子交换型电极又可进一步细分为:金属/金属离子溶液组成的电极(第一类电极),如饱和甘汞电极(Hg/HgCl₂、KCl)、饱和铜硫酸铜电极(Cu/CuSO₄);金属/金属难溶盐(或配合物)组成的电极(第二类电极),如 Ag/AgCl 电极;金属/两种具有相同阴离子难溶盐(配合物)组成的电极(第三类电极),如 Ag/Ag₂C₂O₄ 电极;惰性材料/氧化还原电池组成的电极(零类电极),如铂铁电极。以上四类电极均为金属基电极^[17]。通常还有石墨电极^[18]、钢筋电极^[19]和高纯锌电极等单质电极,而目前正在研究的 MnO₂ 电极和 SiC 电极、MMO 电极、NiFe₂O₄ 电极、Ti/PtO 电极则不能归入以上分类中,可定义为化合物电极。根据基本构造敏感膜材料及性质的区别,膜电极可以分为原电极和敏化电极^[20]。

按照电解质的不同存在状态,电化学传感器可以分为液态电解质型和纯固态电解质型^[21,22]。根据分析,电化学传感器的基本结构形式是以粗细不同的圆柱状类电极为基础(见图 1),并可根据需求进行不同的设计与修饰^[23-27],如在氯离子传感器监测中,可添加一些其它材料和填充物进行修饰,使其更适合于工程应用(见图 2)。

进行土木工程监测的过程,就是对环境中某一种或几种离子浓度进行测量与控制。这时,对于离子浓度(亦称活度)与电极之间的电位关系,电子交换型电极和膜电极的测量原理方程形式上均用 Nernst 方程^[30]来表达。

$$E = E^0 + \left(2.303 \frac{RT}{nF} \right) \times \log(A)$$

(1)

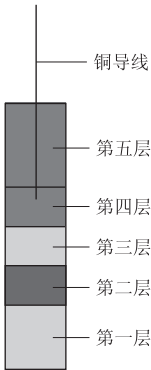


图 1 一种含分层的圆柱状参比电极结构图^[28]

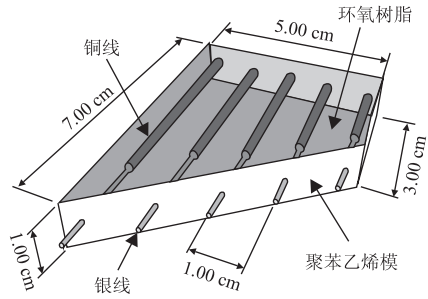


图 2 一种可埋入混凝土的氯离子传感器^[29]

式中, E 为敏感电极与参比电极之间的总电位(以 mV 表示); E^0 为特定离子选择电极/参比电极对的特征常数(它是电化学电池中所有液接电位的总和);2.303 为自然数转换为以 10 为底数的对数的因子; R 为气体参数(8.314 J/D/M); T 为绝对温度; n 为离子电荷(含标记); F 为法拉第常数(96500 C/mol); $\log(A)$ 为被测离子活度的对数。

3 电化学传感器制作方法对其性能的影响

电化学传感器的性能主要由组成基础电极的材料性能所决定,因此不同材料构成的电极会导致相应的电化学传感器表现出性能上的差异。通过查阅整理现有的几种常见可应用于土木工程监测电极的研究文献,它们的性能对比如表 1 所示。

3.1 金属基电极

Ag/AgCl 电极具有良好的性能及较为简便的多种制作工艺,在金属基电极的研究进程中始终扮演着相当重要的角色。随着电化学传感器的不断发展,研究者们逐渐掌握规律,根据工程实际的需要,研究出各种不同的制备方法,得到的电极性能也存在差异。

Ag/AgCl 电极的制作方法主要包括电解氯化法^[66]、直接混合法^[67]、热浸涂法^[40]、涂敷法^[68]、粉末压片法^[69]和粉末烧结法^[34]。按照以上各种方法

表 1 几种用于土木工程监测的电化学电极性能对比表

分类	电极名称	优缺点
金属基电极	Ag/AgCl 电极	1) 性能稳定,耐碱腐蚀,相对较小的极化电阻和温度系数 ^[29,38] 2) 制备工艺简单,抗恒电流极化性能较好 ^[39,40] 3) 使用寿命较长,具有良好的重现性、可逆性 ^[41-45] 4) 直接应用于海水中,避免液接电位的产生 ^[22] 5) 电解液只能选择 KCl 溶液或者固体电解质,容易对混凝土造成污染 ^[30] 6) 是裸露型电极,失去镀层后功能性降低 ^[46]
	Ag/Ag ₂ SO ₄ 电极	1) 安全无毒,使用方便,电位稳定,准确度高 ^[47] 2) 岩土工程中可应用于周围富硫酸根环境 ^[48]
	MnO ₂ 电极	1) 性能良好,在混凝土结构无损检测方面具有重要意义 ^[28] 2) 为开发可埋置型电极,封装和校准处理还需进一步完善 ^[49] 3) 广阔的开发前景,目前在混凝土中的研究相对较少 ^[50]
化合物电极	SiC 电极	1) 制备工艺简单,无需电镀,减少了汞的二次污染 2) 内阻低,能够在较高温度及压力下保持良好性能,优于甘汞电极 ^[50]
	MMO 电极	1) 具有很好的稳定性,且抗干扰能力较强 ^[51] 2) 在废水中盐离子电吸附脱除和回收方面有很大应用前景 ^[52] 3) 作为最新报道的新材料电极,其性能尚在初步研究中 ^[53]
	NiFe ₂ O ₄ 电极	1) 优良的电催化活性,良好的耐腐蚀性能 ^[28] 2) 原料来源丰富,生产成本较低 ^[54,55]
单质电极	石墨电极	1) 原料资源丰富,易于加工,化学性能稳定,且理论比容量较高 ^[56,57] 2) 高温下易被氧化 ^[58] ,不能用作参比电极 ^[28]
	钢筋电极	1) 导电性能好,作为工作电极,直接模拟钢筋腐蚀研究 2) 氢氧根离子与硫酸根离子环境下,抗腐蚀能力提高 ^[59]
	高纯锌电极	1) 具有较高的精度,坚固可靠 2) 不易发生冻结,无需添加电解液,不存在液接问题,更适合在工程中使用 ^[60,61]
膜电极	基于 PVC 膜	1) 对碱、碱性金属和一些重金属离子具有很强的抗干扰作用,体现出较好的性能 ^[62] 2) 易于制备和使用,可用于测定有毒重金属离子含量 ^[63]
	基于硫系玻璃膜	1) 电极较稳定,其选择性在磨蚀性溶液中依然保持良好 ^[64] 2) 电极性能得到了优化,在环境监测中的应用性能更好 ^[65]

制作的 Ag/AgCl 电极,均具有较好的极化性能、稳定性和重现性。Ag/AgCl 电极制作方法对其性能影响的对比分析见表 2。由表 2 可知:电解氯化法、直接混合法、热浸涂法和涂敷法的制作过程较为简单,但存在电极覆盖层易脱落、机械强度较低等问题。而粉末压片法和粉末烧结法工艺较复杂,制成的 Ag/AgCl 电极具有外观形貌好、材料混合均匀、电位

稳定性好、耐碱腐蚀能力强、耐久性好、机械强度高等优点^[34,69]。

表 2 Ag/AgCl 电化学传感器制作方法优劣对比

制作方法	制作方法对电极性能的影响分析
电解氯化法	1) 影响因素较多,电解时间长短、电流大小、镀层均匀程度均会影响电极性能 ^[34] ,实际运用较少 2) 强度较低,活性镀层容易脱落 3) 相比其他方法,减少电极使用寿命 ^[34]
直接混合法	1) 工艺简单,无需电镀,可代替饱和甘汞电极进行工作 ^[44] 2) 强度较低,活性镀层容易脱落
热浸涂法	1) 制作工艺简单,与粉末压片法相比,热浸涂法制备的 Ag/AgCl 参比电极极化性能更优 2) 对温度变化较为敏感 ^[70]
涂敷法	1) 易于操作执行,且制备出的电极具有良好的稳定性,较长的寿命,满足使用要求 2) 存在适宜工作温度范围 ^[68]
粉末压片法	1) 长期使用过程中产生的粉化现象会影响电极的使用寿命 ^[40] 2) 全固态电极 3) 外观形貌好、材料混合均匀、电位稳定性好,耐久性能好
粉末烧结法	1) 耐碱腐蚀能力强,致密的结构使传感器具有良好的耐久性能,机械强度高 ^[34] 2) 全固态电极

理论上 Ag/Ag₂SO₄ 电极具有与 Ag/AgCl 电极相类似的制作方法,但是这方面的研究报道较少。文献[47]报道了利用银粉、粉和硫酸在电极容器内进行化学反应生成胶体,然后插入银丝制成电极的过程,根据胶体制备方法,该过程可称为氧化还原反应溶胶法。但该方法制备的电极仍存在一些问 题,如制备过程较为复杂、电极精度有待提高等。因此,还有必要进一步研究电极的其他制备方法。

3.2 化合物电极

MnO₂ 电极和 SiC 电极都是固态电极,一般可以将它们归纳为化合物电极。巴恒静^[70]用粉末压片法来制作 MnO₂ 电极。樊玲^[28]将 MnO₂、石墨分别与混凝土模拟液搅拌成胶体,再分层填筑制成 MnO₂ 电极。根据胶体制备方法,该方法可称为机械溶胶制备法,其可根据模具的不同来制备不同外形特征的电极,但通常为圆柱状。樊玲等^[71]发现电极制备材料组合以及电极内部电解质碱性环境对 MnO₂ 电极的稳定性(见图 3)、重现性(见图 4)、极化性能和温度敏感性(见图 5)具有较大的影响,因此为了进一步提高 MnO₂ 电极的综合性能,有必要进一步深入研究 MnO₂ 电极添加剂对其性能的改善规律。例如,石墨烯是一种具备高导热、高导电、高强度等特性的粉末材料,而其对 MnO₂ 电极性能的影响特性的相关研究尚未见报道。

SiC 电极的制备是利用 SiC 粉末、分散剂和饱和

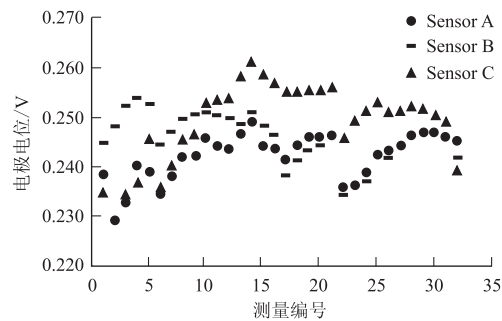


图3 MnO₂ 电极电位稳定性^[71]

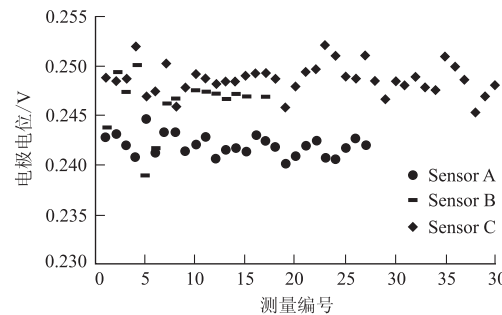


图4 MnO₂ 电极电位重现性^[71]

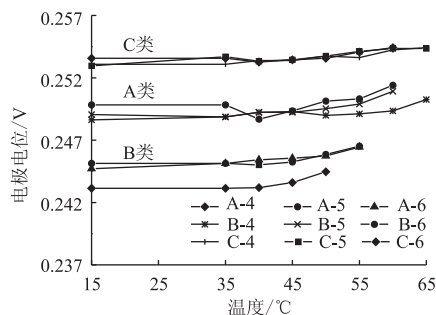


图5 MnO₂ 电极温度敏感性分析图^[28]

KCl 溶液混合搅拌均匀后进行超声分散,再加入丙 烯酰胺、琼脂粉末以及催化剂等,加热沸腾后装入玻 璃管,插入铂丝后密封制备而成^[50],该方法可称为 超声溶胶制备法。这种方法制备的 SiC 电极具有工 艺简单、无需进行电镀、减少二次污染、内阻低、在较 高温度和较高压力条件下仍能保持良好性能的优点,突破了甘汞电极的使用极限^[51]。

3.3 单质电极

石墨电极^[18]、钢筋电极^[19]和高纯锌电极^[60]等 均属于单质电极。石墨电极可采用粉末压制法制 作,但是其稳定性能较差,精度较低。针对这个问 题,目前的研究方法主要是通过提高石墨电极的抗 氧化能力,从而提高其稳定性,如浸渍电极和涂层电 极^[58]。钢筋电极和高纯锌电极采用机械加工成合 适形状,然后磨光去污制得,其制备工艺较为简单, 且稳定性较好。

3.4 膜电极

离子交换型电极是一种非常重要的电化学传感 器,具有相对较为复杂的内部结构。根据存在状态 的不同,电极内部敏感膜与 Ag/AgCl 内参比电极之 间的填充物可主要分为两种:其中一种为内参比溶 液,溶液中含有响应离子;另一种为导电固态接触 层,连接敏感膜与内参比电极形成固态膜电极^[72]。 敏感膜具有离子选择性,能检测出多种无机物离子 和有机物浓度,包括重金属离子和可溶盐离子浓度, 但是电极的重复使用性较低,多数为一次性或有限 次使用。敏感膜具有高度选择性,测试对象范围非 常广泛,但是强度低,尤其是高分子晶体膜在空气 中易失水开裂^[73]。因此,今后的研究方向可多关注 于提高电极强度以及增加使用率等方面,使得膜电 极能够更好地用于土木工程相关监测中。

4 电化学传感器在土木工程监测中的应用 研究

4.1 电化学传感器在结构工程耐久性监测中的应 用研究

在码头、水闸等近海岸结构工程中,海水中氯离 子会诱发钢筋腐蚀和混凝土碳化,从而导致钢筋混 凝土结构的耐久性降低,严重影响了建(构)筑物的 使用寿命。为减小耐久性损失,学者们进行了一系 列的耐久性防护和监测研究^[74]。

外加电流阴极保护和牺牲阳极保护方法都是减 小钢筋腐蚀的有效方法^[75]。前者通常采用 Ag/ AgCl 电极作为阴极保护系统中的参比电极^[21]。Ag 与 AgCl 镀层之间、AgCl 镀层与电解质溶液之间的 液接电势对阴极保护系统性能影响较大,基于此,研 究者们对 Ag/AgCl 参比电极进行了改进与优化研 究。张燕等^[35]设计制备了零液接电势的 Ag/AgCl 电极,可用于高精度测量装置敏感元件。黄芳丽 等^[69]研制出可以直接插入被测海水中的 Ag/AgCl 全固态电极,从而也可避免产生液接电位。石小燕 等^[76]运用粉末压片法研制出了可用于海洋工程 中金属结构水下阴极保护多功能检测装置的 Ag/AgCl 参比电极。

针对已建的重大工程和基础设施,研制可进行 混凝土内部钢筋服役状态实时监测及健康隐患预警 报告的传感器系统是土木工程领域势在必行的研究 方向^[77],对合理评价与修复结构工程耐久性具有重 要意义^[39]。

众多学者正在研发可应用于混凝土内部环境中的电化学传感器,并且用其进行钢筋混凝土结构耐久性预测研究。考虑到混凝土内部较为不利的环境,最有可能使用的为固态金属基、化合物、单质和固态膜电极,而非液态电极。目前尚未见用于混凝土监测的固态膜电极,故可考虑对此展开研究。张鹤^[34]、巴恒静^[70]和樊玲^[78]分别运用了由 Ag/AgCl 电极、钢筋电极、pH 电极和 MnO₂ 参比电极构成的电化学传感器,监测混凝土中氯离子的时空分布规律、钢筋腐蚀速率和混凝土碳化速率,进而预测钢筋混凝土耐久性。

4.2 电化学传感器在环境岩土工程中污染物监测方面的应用研究

近年来,城市化与工业化为全球范围内经济的持续进步提供了强劲的动力。但是过程中产生的 Pb²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Hg⁺等多种重金属离子,以及三氯乙烯、四氯乙烷、苯和四氯化碳等多种有机物会严重污染人类赖以生存的水和土体,形成污染水和污染土,诱发极其严峻的环境岩土工程问题。

为了缓解形势,目前多采用石灰固化的方法来治理污染土,同时在微生物治理污染水和污染土的相关领域也有不少学者进行着研究。但是上述两种治理方法均需要对污染物浓度进行测量,以为后续过程的顺利开展提供依据。经研究发现,运用由膜电极构成的离子传感器是一种可以检测环境岩土工程中污染物离子和污染物浓度的重要方法。它能够测定污染水和污染土中包括卤素离子、氰化物、各类金属离子、酸根离子、有机污染物等在内的多种离子和有机物的浓度。

近 20 年以来,国际与国内的研究者们愈发强调化学与土体及周围溶液的作用关系,进一步丰富了环境岩土工程的研究内涵^[79]。在土壤环境的酸碱度监测方面,陈东初等^[46]基于溶胶凝胶法研制出一种 H⁺ 选择膜,测量溶液中 pH 值。杜海军等^[80]研发了一种基于石墨烯的 PH 传感器,借助于材料比表面积大的特点,使得电极对于 PH 变化的响应更为灵敏。在重金属离子监测方面,一些国外学者^[81,82]利用溶出伏安法,成功实现了对海水中 Pb²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Hg⁺、As³⁺、Mn²⁺、Zn²⁺等多种重金属离子的同时检测。但是需要指出的是,倘若能够减缓甚至消除检测中的振动敏感、溶解氧量干扰等问题,此方法将更好地运用到重金属监测研究中。在有机物污染物监测方面,Pumera 等^[83,84]通过将石

墨烯的优良性能引入到玻碳电极中,成功实现了对海水中 2,4,6—三硝基甲苯(TNT)的直接检测。中国的研究者^[85]以待测的电中性有机分子为模板,利用与模板分子具有相似结构的有机离子化合物传导电位信号,实现膜电极对电中性有机污染物分子的高选择性、高灵敏度检测,进而可以扩展到各种有机污染物的检测。

4.3 电化学传感器在岩土工程中可溶盐离子浓度监测方面的应用研究

岩土体中一般含有 Cl⁻、SO₄²⁻、Mg²⁺、Na⁺、CO₃²⁻等多种可溶盐离子,但是研究表明:这些可溶盐离子对其性能具有一定的负面影响,具体表现为产生盐胀和腐蚀等不良特性。岩土体中 SO₄²⁻与 Na⁺结合形成的硫酸钠结晶膨胀导致盐胀,引起结构工程发生变形和破坏;Cl⁻及 CO₃²⁻通过对流扩散机制迁移到地下混凝土结构中,从而引起钢筋腐蚀^[86]。在监测可溶盐离子浓度的研究发展过程中,电化学传感器因其结果准确、能够有效测量且制作方法较简单等优点而被广泛运用。根据理论分析,以石墨电极、高纯锌电极、SiC 电极以及 MnO₂ 作为参比电极,将 Ag/AgCl 和 Ag/Ag₂SO₄ 电极作为工作电极,或者相应固态膜电极作为工作电极的电化学传感器都能够发挥这一作用。

石墨电极可以测量岩土体各种可溶盐离子的总浓度,缺点是不能具体细化某一种离子的浓度,区分度较差;同时测量量程较小,当盐离子浓度超过一定值,测量误差显著增加。室内模拟实验证明,高纯锌电极耐腐蚀能力强、稳定性好,能够对单一种离子浓度做出反应,是岩土工程可溶盐离子电化学传感器中重要的参比电极^[60]。宋文璟等^[87]研制了一种新型海水中金属电化学传感器流动分析系统,其中的高灵敏离子选择性电极系统如图 6 所示,最终测定结果与溶出伏安法一致,在可溶盐离子浓度的分析与监测中有良好的应用前景。根据大量的文献查阅,尚未见以 MnO₂ 为参比电极,采用电子交换型电

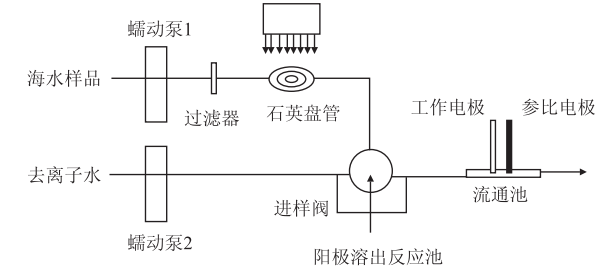


图6 检测海水重金属污染物的高灵敏离子选择性电极系统^[87]

极或离子交换型电极测试岩土中流动离子浓度的相关研究。因此,在开展岩土工程中可溶盐离子浓度电化学传感器监测研究方面,仍然存在很大的进步空间。

5 结束语

本文研究了由金属基电极、化合物电极、单质电极以及膜电极等构成电化学传感器的制备方法及其性能对比,综述了其在结构工程耐久性监测、环境岩土工程污染物监测、可溶盐离子浓度监测方面的应用研究现状,分析了其在土木工程中应用的优势所在,得到如下结论:

1) 电化学传感器作为一种较为新型的技术,集检测、控制于一体,受到广泛的关注,为土木工程相关监测工作提供了新的思路。

2) 电化学电极的制作方法对其性能具有重要的影响,进而影响电化学传感器的性能,因此可以按需进行制作方法以及材料的选择,这为研发新型的电化学传感器提供了指导。

3) 电化学传感器是一种监测结构工程耐久性监测、环境岩土工程污染物监测、可溶盐离子浓度监测的高效、快速方法,但是在其相关应用中还存在着一些缺陷和限制,需要展开更深入的研究或研发新型电化学传感器。未来的土木工程中电化学传感器将会有更加广泛的市场应用与发展空间。

参考文献

[1] 王化正. 电化学传感器[J]. 计测技术, 1990(2): 26-29.
[2] 贾伯年, 俞朴. 传感器技术[M]. 3版. 南京: 东南大学出版社, 1997: 105-106.
[3] 郭萌, 姚素薇, 张卫国, 等. 电化学传感器的研究和进展[C]// 2004年全国电子电镀学术研讨会论文集. 北京: 中国电子学会电子制造与封装技术学会, 2004: 45-49.
[4] ANDRADE C, MARTÍNEZ I, CASTELLOTE M, et al. Some Principles of Service Life Calculation of Reinforcements and in Situ Corrosion Monitoring by Sensors in the Radioactive Waste Containers of El Cabril Disposal (Spain)[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 358(2-3): 82-95.
[5] GARCIA L A C J, JOIA C J B M, CARDOSO E M, et al. Electrochemical Methods in Corrosion on Petroleum Industry: Laboratory and Field Results[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(24-25): 3879-3886.
[6] SUN Z. Application of Electrochemical Methods in Corrosion and Battery Research[D]. Los Angeles: University of Southern California, 2001.
[7] 杜荣归, 刘玉, 林昌健. 氯离子对钢筋腐蚀机理的影响及其研究

进展[J]. 材料保护, 2006, 39(6): 45-50.
[8] ECONOMOU A, FIELDEN P R. Mercury Film Electrodes: Developments, Trends and Potentialities for Electroanalysis[J]. Analyst, 2003, 128(3): 205-213.
[9] ECONOMOU A. Bismuth-Film Electrodes: Recent Developments and Potentialities for Electroanalysis[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24(4): 334-340.
[10] ŠTULÍK K. Activation of Solid Electrodes[J]. Electroanalysis, 2005, 4(9): 829-834.
[11] BRAVEN J, EBDON L, FRAMPTON N C, et al. Mechanistic Aspects of Nitrate-Selective Electrodes with Immobilised Ion Exchangers in a Rubbery Membrane[J]. Analyst, 2003, 128(8): 1067-1072.
[12] GOFF T L, BRAVEN J, EBDON L, et al. Automatic Continuous River Monitoring of Nitrate Using a Novel Ion-Selective Electrode[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2003, 5(2): 353-358.
[13] 刘西拉. 重大土木与水利工程安全性及耐久性的基础研究[J]. 土木工程学报, 2001, 34(6): 1-7.
[14] 董必钦, 罗帅, 邢锋. 多因素作用对混凝土硫酸盐腐蚀的影响研究[J]. 混凝土, 2007(9): 33-36.
[15] 刘松玉, 詹良通, 胡黎明, 等. 环境岩土工程研究进展[J]. 土木工程学报, 2016, 49(3): 6-30.
[16] 付静. 水环境重金属检测的电化学传感器的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
[17] 吴世杰. 几种金属电极制备及在重金属检测中心的应用[D]. 济南: 山东师范大学, 2013.
[18] 褚小燕. 石墨电极产业的现状与发展[J]. 现代冶金, 2010, 38(1): 76-78.
[19] 侯作富, 李卓球, 王建军. 钢筋电极导电发热混凝土的研究[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2007, 31(3): 480-483.
[20] 马钰华. 金属离子选择性电极的研究及应用[D]. 重庆: 西南大学, 2010.
[21] 程聪鹏, 高荣杰, 王传秀, 等. 全固态银/卤化银参比电极的性能[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(1): 11-13.
[22] 苗燕. 深海用全固态参比电极的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2003.
[23] 陈东初, 郑家桢, 傅朝阳. Nafion 修饰 Ag/AgCl 参比电极的研制及其在 pH 电化学传感器中的应用[J]. 分析科学学报, 2005, 21(4): 432-434.
[24] 黄超伦, 任聚杰, 冀国荣, 等. 一种双固体树脂接界的参比电极的研究[J]. 分析科学学报, 2004, 20(1): 29-31.
[25] MANGOLD K M, SCHÄFER S, JÜTTNER K. Reference Electrodes Based on Conducting Polymer Bilayers[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2000, 367(4): 340-342.
[26] EINE K, KJELSTRUP S, NAGY K, et al. Towards a Solid State Reference Electrode[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 1997, 44(1): 381-388.
[27] THOMAS J M. Student Construction of a Gel-Filled Ag/AgCl Reference Electrode for Use in a Potentiometric Titration[J]. Journal of Chemical Education, 1999, 76(1): 97-98.

- [28] 樊玲,卫军,彭述权,等.一种可用于混凝土内部固态 Mn 参比电极研究[J].传感技术学报,2014,27(6):709-714.
- [29] 胡一雯,孙熾,李春生,等.能斯特方程在电化学分析法中的分析研究[J].化工管理,2014,(24):21-21.
- [30] 卢爽,巴恒静.钢筋混凝土腐蚀监测的电化学传感器及其应用[C].全国高强与高性能混凝土学术交流会.沈阳:[出版者不祥],2010:143-153.
- [31] 赵炜璇,巴恒静. Ag/AgCl 氯离子传感器在混凝土中的应用[J].功能材料,2010,41(22):371-374.
- [32] SUZUKI H,HIRAKAWA T,SASAKI S,et al. Micromachined Liquid-Junction Ag/AgCl Reference Electrode[J].Sensors & Actuators B Chemical,1998,46(46):146-154.
- [33] 尹鹏飞,侯文涛,许立坤,等.热浸涂银/氯化银和银/卤化银参比电极对比研究[J].腐蚀科学与防护技术,2010,22(5):407-411.
- [34] 张鹤,赵炜璇.全固态 Ag/AgCl 氯离子传感器在混凝土模拟孔溶液中的电化学性能[J].混凝土,2014(12):39-42.
- [35] 张燕,宋玉苏,王源升. Ag/AgCl 参比电极性能研究[J].中国腐蚀与防护学报,2007,27(3):176-180.
- [36] 赵炜璇,巴恒静.埋入式 Ag/AgCl 氯离子传感器在混凝土模拟孔溶液中的电化学性能[C].全国高强与高性能混凝土学术交流会.沈阳:[出版者不祥],2010:154-161.
- [37] 田斌,胡明,李春福,等.高温高压水溶液用 Ag/AgCl 参比电极研究现状及发展趋势[J].中国腐蚀与防护学报,2003,23(6):370-374.
- [38] MAGAR I J,MORRIS P E. The Construction and Performance of a Silver/Silver Chloride Reference Electrode for High Temperature Aqueous Environments[J].Corrosion,1976,32(9):374-377.
- [39] 高国福,徐金霞,蒋林华,等.用于混凝土中钢筋腐蚀监测的固态 Ag/AgCl 参比电极的制作及其性能[J].材料保护,2005,48(1):27-29.
- [40] 何霖,许立坤,王均涛,等.热浸涂银/氯化银参比电极性能研究[J].腐蚀科学与防护技术,2009,21(5):482-485.
- [41] 钱霞,蒋林华,金鸣.混凝土腐蚀监测用参比电极制作及电化学性能研究[J].材料导报,2016,30(2):111-114.
- [42] 任呈强,刘道新,白真权.高温高压环境腐蚀电化学研究用参比电极的制备及性能[J].材料保护,2004,37(4):35-37.
- [43] 杨渝,李龙,刘红伟,等.全固态裸露式 Ag/AgCl 参比电极的研制及应用[J].化学传感器,2011,31(3):45-48.
- [44] 杨百勤,左芳.全固态 Ag/AgCl 参比电极的制备及性能测试[J].陕西科技大学学报,2010,28(3):75-77.
- [45] 王金龙,王佳,贾红刚,等. Ag/AgCl 固体参比电极研究与应用的现状与进展[J].中国腐蚀与防护学报,2013,33(2):81-89.
- [46] 陈东初,李文芳,黄金营.基于固态 Ag/AgCl 参比电极的氧化钨 pH 电化学传感器的研究[J].传感技术学报,2007,20(7):1483-1487.
- [47] 华寿南,王平,朱教伟,等.银/硫酸银(Ag/S)参比电极的性能及其应用[J].蓄电池,2005(3):99-102.
- [48] RUETSCHI P. Silver-Silver Sulfate Reference Electrodes for Lead-Acid Batteries[J].Journal of Power Sources,2003,113(2):363-370.
- [49] 卢爽,巴恒静,杨英姿.用于混凝土结构腐蚀监测的二氧化锰参比电极[J].武汉理工大学学报,2009,31(2):42-45.
- [50] 李向阳,杜宝中,周长强.全固态 SiC 参比电极的研制及应用[J].化学传感器,2006,26(3):39-42.
- [51] 李琳娜,姜涛钦,杨慧中.双层膜固态磷酸根离子选择电极研究[J].传感器与微系统,2016,35(1):43-48.
- [52] 王婷,朱春山,胡承志.镍铝层状氧化物薄膜电极的制备及其除盐性能[J].环境科学,2016,37(2):602-608.
- [53] MURALIDHARAN S,HA T H,BAE J H,et al. Electrochemical Studies on the Performance Characteristics of Solid Metal-Metal Oxide Reference Sensor for Concrete Environments[J].Sensors & Actuators B Chemical,2006,113(1):187-193.
- [54] 王丽品,王森林,段钱花.复合电沉积制备 Ni/NiFe₂O₄ 电极及其电催化析氧性能[J].应用化学,2013,30(6):690-697.
- [55] ANINDITA,SINGH A,SINGH R N. Effect of V Substitution at B-Site on the Physicochemical and Electrocatalytic Properties of Spinel-Type NiFe₂O₄ Towards O₂ Evolution in Alkaline Solutions[J].International Journal of Hydrogen Energy,2010,35(8):3243-3248.
- [56] 庄全超,魏国祯,董全峰,等.温度对石墨电极性能的影响[J].物理化学学报,2009,25(3):406-410.
- [57] 瞿墨,瞿国瑞,胡冠昱.石墨电极的研究与实践[J].金属热处理,2003,28(11):56-59.
- [58] 曾桂生,杨大锦,谢刚.石墨电极高温抗氧化技术研究现状[J].南方金属,2003(3):17-20.
- [59] 曹承伟,赵铁军,马志鸣.模拟氯盐和硫酸盐环境下钢筋的腐蚀行为研究[J].公路,2016(5):157-161.
- [60] 王增娣,王兴浩.土壤中高纯锌参比电极电化学行为研究[J].全面腐蚀控制,2008,22(3):18-20.
- [61] 王增娣,闫永贵,马力,等.高纯锌参比电极电位稳定性研究[J].腐蚀与防护,2006,27(9):450-453.
- [62] MAHAJAN R K,KAUR I,LOBANA T S. A Mercury(II) Ion-Selective Electrode Based on Neutral Salicylaldehyde Thiosemicarbazone[J].Talanta,2003,59(1):101-105.
- [63] MAZLOUM M,AMINI M K,MOHAMMADPOOR-BALTORK I. Mercury Selective Membrane Electrodes Using 2-Mercaptobenzimidazole,2-Mercaptobenzothiazole,and Hexathiacyclooctadecane Carriers[J].Sensors & Actuators B Chemical,2000,63(1):80-85.
- [64] MORTENSEN J,LEGIN A,IPATOV A,et al. A Flow Injection System Based on Chalcogenide Glass Sensors for the Determination of Heavy Metals[J].Analytica Chimica Acta,2000,403(1-2):273-277.
- [65] PLASCHKE M,CZOLK R,ACHE H J. Fluorimetric Determination of Mercury with a Water-Soluble Porphyrin and Porphyrin-Doped Sol-Gel Films[J].Analytica Chimica Acta,1995,304(1):107-113.
- [66] JIN X,LU J,LIU P,et al. The Electrochemical Formation and Reduction of a Thick AgCl Deposition Layer on a Silver Substrate[J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2003,542:85-96.
- [67] 唐红卫,杨林楚.固体参比电极的研制[J].分析仪器,1993(4):13-16.

- [68] 张新坤. 涂敷法制备 Ag-AgCl 参比电极及其性能[J]. 材料保护, 2011, 44(10): 63-64.
- [69] 黄芳丽, 曹全喜, 卫云鸽, 等. Ag/AgCl 电极的制备及电化学性能[J]. 电子科技, 2010, 23(6): 29-31.
- [70] 巴恒静, 赵炜璇. 混凝土埋入式固体参比电极制作及电化学研究[J]. 武汉理工大学, 2009, 31(2): 25-27.
- [71] 贾晋中, 李桂保, 樊玲, 等. 一种参比传感器用电极材料组合物及参比传感器: 中国, 201110065313.1[P]. 2011-09-14.
- [72] 黄美荣, 丁永波, 李新贵. PVC 膜离子选择电极检测下限的优化[J]. 化学进展, 2012, 24(8): 1560-1571.
- [73] 付志军, 罗桂娟, 李雅妍, 等. 离子选择电极法测定水中氯化物[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(1): 49-52.
- [74] 张洁, 庞雪辉, 隋卫平, 等. 电化学传感器在腐蚀检测中的应用[J]. 海洋科学, 2010, 34(12): 96-101.
- [75] 胡士信. 阴极保护工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [76] 石小燕, 邱富荣, 郑伟希. 海水中高稳定性参比电极的研制[J]. 中国海洋平台, 1999, 14(3): 13-16.
- [77] 欧进萍. 土木工程结构用智能感知材料、传感器与健康监测系统的研发现状[J]. 功能材料信息, 2005, 2(5): 13-22.
- [78] 樊玲, 卫军, 彭述权, 等. 碱性电解质溶液对埋入式 Mn 参比电极性能试验[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(12): 130-134.
- [79] 陈云敏, 施建勇, 朱伟, 等. 环境岩土工程研究综述[J]. 土木工程学报, 2012, 45(4): 165-182.
- [80] 杜海军. 石墨烯和荧光碳纳米颗粒的制备及其电化学特性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [81] GÜELL R, ARAGAY G, FONTÀS C, et al. Sensitive and Stable Monitoring of Lead and Cadmium in Seawater Using Screen-Printed Electrode and Electrochemical Stripping Analysis [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 627(2): 219-224.
- [82] SALAÜN P, CM V D B. Voltammetric Detection of Mercury and Copper in Seawater Using a Gold Microwire Electrode[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(14): 5052-5060.
- [83] GOH M S, PUMERA M. Graphene-Based Electrochemical Sensor for Detection of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) in Seawater; the Comparison of Single-, Few-, and Multilayer Graphene Nanoribbons and Graphite Microparticles[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2011, 399(1): 127-131.
- [84] ONG B K, POH H L, CHUA C K, et al. Graphenes Prepared by Hummers, Staudenmaier and Hofmann Methods for Analysis of TNT-Based Nitroaromatic Explosives in Seawater[J]. Electroanalysis, 2012, 24(11): 2085-2093.
- [85] LIANG R, SONG D, ZHANG R, et al. Potentiometric Sensing of Neutral Species Based on a Uniform-Sized Molecularly Imprinted Polymer as a Receptor[J]. Angewandte Chemie, 2010, 49(14): 2556-2559.
- [86] 刘诗群, 孙丛涛, 牛荻涛. 钢筋腐蚀临界氯离子浓度研究综述[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 83-91.
- [87] 宋文璟, 王学伟, 丁家旺, 等. 海水重金属电化学传感器检测系统[J]. 分析化学, 2012, 40(5): 670-674.

日本新型企业生存率与专利之间的关系研究

2017 年 3 月, 日本文部科学省科技政策研究所(NISTEP)发布专利与企业生存率关系研究报告, 将专利申请作为创新计量指标, 针对创立不满 5 年的新型企业, 利用日本企业经济普查和知识产权研究所专利数据库(Institute of Intellectual Property Patent Database, IIP-DB)调查专利申请与新型企业生存率之间的关系。分析结果显示:

1) 专利申请对企业生存率具有积极的影响, 且当专利具有较大的潜在市场价值时, 这种积极的影响会更加突出。所申请专利在一年以内成功授权的企业的生存率比没有申请专利的企业高了约 8%, 而所申请专利在一年以内未成功授权的企业的生存率与没有申请专利的企业差距极小。

2) 与没有合作专利申请的企业相比, 与其他企业合作申请专利的企业的生存率高出约 1%, 与大学合作申请专利的企业的生存率高出约 5%。

3) 企业规模越大, 与其他企业及大学合作申请专利对生存率带来的效应也越大。员工人数在 50 人以下的小型企业是否与其他企业或大学合作申请专利, 对其生存率基本无影响; 50 人以上的大中型企业若与大学合作申请专利, 生存率会提高 20%, 若与其他企业合作申请专利, 生存率会提高约 6%。

由此可知, 将鼓励高科技初创企业积极创新作为政策目标是妥善之举, 尤其是对于大中型企业, 但开放创新并不一定会给所有企业带来积极影响。有必要出台政策, 增强小型企业与其他企业或大学的外部合作效果。

黄未(西南交通大学) 编译自

<http://www.nistep.go.jp/archives/31998>

原文标题: 日本企業における特許出願が生存率に与える効果の実証分析 ~ オープンイノベーション時代の創造的破壊に関する一考察 ~