

工程用 Ag/AgCl 参比电极性能对比研究

尹鹏飞¹, 马长江¹, 许立坤²

(1. 钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071;

2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 青岛分部, 山东 青岛 266101)

摘要: 使用热浸涂法和粉压法制备了工程用 Ag/AgCl 参比电极。电化学性能测试表明热浸涂法和粉压法制备的 Ag/AgCl 参比电极的电位稳定性都比较好, 但热浸涂法制备的 Ag/AgCl 参比电极的耐极化性能优于粉压法制备的 Ag/AgCl 参比电极。热浸涂法和粉压法制备的 Ag/AgCl 参比电极的温度系数都比较小, 温度响应特性较好。海水流速对热浸涂法和粉压法制备的 Ag/AgCl 参比电极的电位有明显影响, 参比电极封装外壳可改善电极在流动海水中的电位稳定性。

关键词: 参比电极; 粉压法; 热浸涂法; Ag/AgCl

中图分类号: TG 174.41 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)03-0027-03

Comparative Study on Performance of Engineering Ag/AgCl Reference Electrode

YIN Peng-fei¹, MA Chang-jiang¹, XU Li-kun²

(1. Qingdao Research Institute for Marine Corrosion, Qingdao 266071, China;

2. Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China)

Abstract: Ag/AgCl reference electrodes for engineering were prepared with powder press and thermal dip-coating method. The electrochemical test result showed that the potential stability of them were both good; the Ag/AgCl reference electrode prepared with thermal dip-coating method has smaller polarization resistance than the one prepared with powder press method; the temperature coefficient of Ag/AgCl reference electrodes prepared with thermal dip-coating and powder press method are both small. It showed that the relative flow velocity of seawater has obvious effect on the electrode potential; encapsulation of reference electrodes can improve their potential stability in flowing seawater.

Key words: reference electrode; powder press method; thermal dip-coating method; Ag/AgCl

在海洋金属结构物如海上采油平台、海底管线、用参比电极对电位进行测量以监测保护状况, 同时
舰船、码头、水闸等设施的阴极保护系统中, 需要使 为恒电位仪提供控制信号。阴极保护工程中使用的

收稿日期: 2010-09-28

作者简介: 尹鹏飞(1983—), 男, 河北邢台人, 硕士研究生, 研究方向为金属腐蚀与防护。

参比电极不仅应具有良好的电位稳定性和抗极化性能,还应具有足够长的使用寿命^[1-2]。Ag/AgCl参比电极长期以来被认为是海洋环境阴极保护中较为理想的参比电极^[3-6]。海洋环境阴极保护工程中常用的Ag/AgCl参比电极通常使用热浸涂法和粉压法制备。笔者采用粉压法和热浸涂法制备了Ag/AgCl参比电极,并对其性能进行了对比研究。

1 实验

1.1 电极制备

Ag/AgCl参比电极采用粉压法和热浸涂法制备。粉压法制备Ag/AgCl参比电极是将高纯银粉和氯化银按配比混合均匀,研磨后利用粉末压片机在专用模具中将导电用银丝压制成一定大小的圆柱状电极,经打磨、清洗后放入盐酸中活化1周待用^[7-8]。热浸涂法制备Ag/AgCl参比电极是将银电极基体浸入熔融的AgCl中,冷却后以浸涂后的电极为阴极,在一定电流密度下将部分AgCl还原为Ag即可。还原后将制备好的电极在3.5%(质量分数,后同)NaCl溶液中活化48 h待用^[9]。

1.2 电化学性能测试

电化学测试都在天然海水中进行,采用三电极体系,参比电极使用带鲁金毛细管的饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。使用2273电化学工作站进行线性极化测试和耐极化性能测试。

电位稳定性测量:将粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极分别放入25℃恒温的天然海水中,连续浸泡60 d,每天用高阻抗数字万用表定时测量电极电位,每7 d更换1次海水。

线性极化测试:扫描范围为-10~+10 mV,扫描速率为0.033 mV/s

耐极化性能测试:阳极和阴极极化电流分别为+10 μ A和-10 μ A,极化时间为8 h。

温度系数测量:温度测试范围为10~60℃,每隔5℃测量1次电极电位。

1.3 流速对参比电极电位的影响

为了研究海水流速对Ag/AgCl参比电极电位的

影响,利用模拟海水流动装置测试了粉压法制备的Ag/AgCl电极和热浸涂法制备的Ag/AgCl电极在不同流速海水中的电极电位。流速范围为0~4 m/s,采用高阻抗数字万用表测量电极电位。

2 结果与讨论

2.1 电极电位稳定性

粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极在海水中浸泡60 d,其电极电位随时间的变化情况如图1所示。

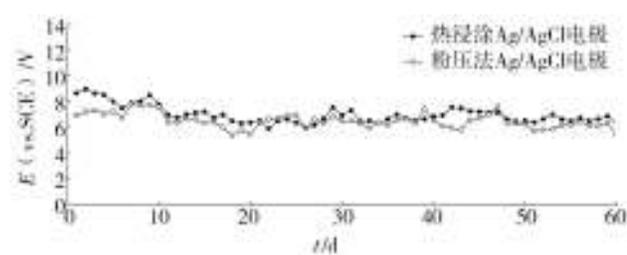


图1 海水浸泡60 d的Ag/AgCl电极电位-时间关系曲线

Fig. 1 $E-t$ curves of Ag/AgCl electrodes in seawater for 60 days

从图1可以看出粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极电位在最初几天波动较大,随后趋于稳定,电极电位有小幅波动,波动范围在 ± 1 mV左右。在60 d的测试中,2种Ag/AgCl参比电极电位稳定性都比较好,皆符合GB/T 7387—1999中参比电极电位稳定性的要求^[10]。

2.2 极化电阻测试

通过线性极化曲线的测量可得到电极的极化电阻 R_p 。 R_p 的大小反映了电极的抗极化程度, R_p 越小表示电极越难以被极化。

图2为粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极的线性极化曲线。表1为对线性极化曲线分别进行拟合所求得极化电阻 R_p 。

表1 粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极的极化电阻

Table 1 R_p of Ag/AgCl reference electrode

| Ag/AgCl电极 | 粉压法制备 | 热浸涂法制备 |
|------------------------------------|-------|--------|
| $R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | 13.6 | 7.9 |

由表1可以看出,热浸涂法比粉压法制备的Ag/

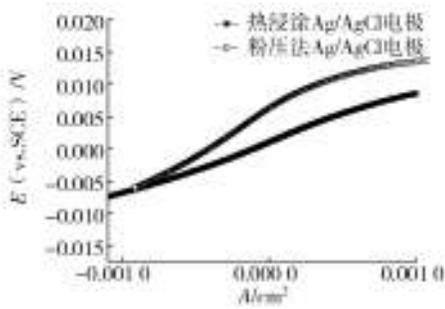


图2 Ag/AgCl参比电极的线性极化曲线

Fig. 2 Linear polarization curves of Ag/AgCl reference electrodes

AgCl参比电极的极化电阻小,相应的热浸涂法比粉压法制备的Ag/AgCl参比电极的交换电流密度大,耐极化性能要好。

2.3 耐极化性能测试

图3为粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极的恒电流极化电位-时间曲线。

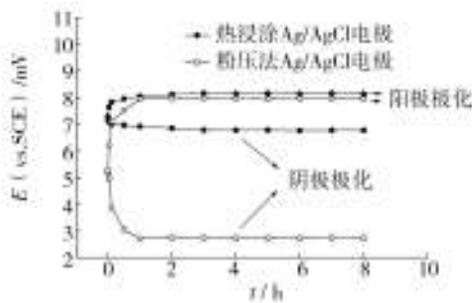


图3 恒电流极化电位-时间曲线

Fig. 3 $E-t$ curves with polarization at a constant current density

由图3可以看出:热浸涂法制备的Ag/AgCl的阳极极化值小于1 mV,阴极极化值小于-1 mV,抗极化性能很好;粉压法制备的Ag/AgCl参比电极的阳极极化值达到了3 mV,阴极极化值达到了-2.5 mV,耐极化性能较热浸涂法制备的Ag/AgCl差。

2.4 温度系数测试

测量参比电极电位时,作为参比电极的SCE通过盐桥插入海水中,可以认为SCE的电位不随温度的变化而变化。由试验电极的电位-温度曲线(如图4所示)可以看出,粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极的电位均随温度变化呈线性变化,温度响应特性较好。将电极的 $E-\theta$ 曲线进行线性拟合,得到的温度系数分别为0.29,0.38 mV/°C,说明温度对

电极电位的影响是很小的。从温度系数来看,热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极对温度的变化更敏感一些。

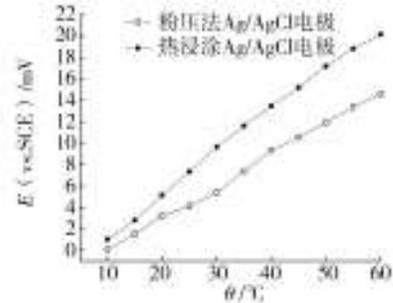


图4 电极电位-温度曲线

Fig. 4 $E-\theta$ curves of the reference electrodes

2.5 水流流速对电极电位的影响

利用模拟海水流动装置测量了粉压法和热浸涂法制备的未加装外壳的Ag/AgCl参比电极和加装外壳的Ag/AgCl参比电极在不同流速海水中的电极电位。电极电位与海水流速关系如图5所示。

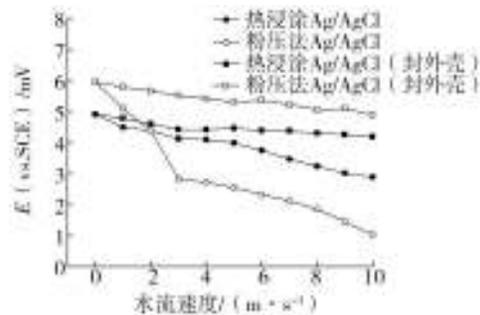


图5 电极电位-水流速度关系曲线

Fig. 5 Curves of relationship between electrical potential and velocity of seawater

从图5可以观察到水流速度从0 m/s变化到3 m/s,未封装外壳的参比电极电位呈下降趋势。这是由于海水流动时,电极表面溶解平衡被打破, a_{Ag} 迅速降低,从而使电极标准电极电位降低,所以电极电位随海水流速增加呈下降趋势。水流速度大于3 m/s后,未封装外壳的电极电位下降趋势减缓,这是因为当模拟装置的流速大于3 m/s时,由于水流速度太大产生了一些泡沫,影响了参比电极表面电极平衡的建立。封装外壳的参比电极电位随水流速度增加也呈下降趋势,但电位变化小于1 mV,符合GB/T

(下转第53页)

- Sol-Gel Science and Technology, 2002, 25(2): 137—145.
- [25] GAMBHIRE A B, LANDE M K, MANDALE A B. Photocatalytic Activity And Characterization of Sol-Gel-Derived Cr(III)-doped TiO₂-coated Active Carbon Composites[J]. Philosophical Magazine, 2008, 88(5): 767—779.
- [26] ZHANG Li-ping, GUO Li, ZHAO Qiao-mei. Study on Preparation of Titanium Dioxide Supported on Active Carbon and Photocatalysis Degradation of Methyl-Orange on It[J]. Huaxue Yu Nianhe, 2006, 28(4): 239—241, 245.
- [27] 刘守新, 陈孝云. 活性炭孔结构对TiO₂/AC复合光催化剂光催化活性的影响[J]. 物理化学学报, 2008, 24(3): 533—538.
- [28] LIU S X, CHEN X Y, CHEN X. A TiO₂/AC Composite Photocatalyst with High Activity and Easy Separation Prepared by a Hydrothermal Method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1—2): 257—263.
- [29] 张显球, 王力友, 贾国正, 等. 硫酸钛水解沉淀法在活性炭上制备纳米TiO₂膜[J]. 南京师范大学学报(工程技术版), 2002, 4(2): 10—12.
- [30] 徐甦, 周明华, 张兴旺, 等. 金属有机物化学气相沉积法制备负载型纳米TiO₂光催化剂及性能评价[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(1): 119—123.
- [31] 羊俊. 仿生合成在无机分体制备技术中的应用[J]. 江苏陶瓷, 2007, 40(2): 26—28.
- [32] HIRAI Takayuki, HARIGUCHI Shuichi, KOMASAWA Isao. Biomimetic Synthesis of Calcium Carbonate Particles in a Pseudovesicular Double Emulsion[J]. Langmuir, 1997, 13: 6650—6653.
- [33] ZHANG Xu, CHEN Jin-chun, YANG Peng. Biomimetic Synthesis Silver Crystallite by Peptide AYSSGAPP M PPF Immobilized on PET Film in Vitro[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2005, 99: 1692—1697.
- [34] RICHARD L Brutchey, DANIEL E Morse. Template-free, Low-temperature Synthesis of Crystalline Barium Titanate Nanoparticles under Bio-Inspired Conditions[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 6564—6566.

(上接第29页)

7387—1999中参比电极电位稳定性的要求^[10]。从以上结果可以看出海水流动速度对热浸涂法和粉压法制备的Ag/AgCl参比电极的电极电位的影响很大,因此当电极在流动的海水中使用时封装外壳是十分必要的。

3 结论

1) 粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极都具有良好的电位稳定性,但热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极的耐极化性能优于粉压法制备的Ag/AgCl参比电极。

2) 粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极的温度系数都比较小,温度响应特性较好。从温度系数来看,热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极对温度的变化更敏感一些。

3) 随海水流速增加,粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极的电位都呈下降趋势,但对电极封装外壳可以明显改善粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极在流动海水中的电位稳定性能,因此,电极在流动的海水中使用时应封装外壳。

参考文献:

- [1] 胡士信. 阴极保护工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 295.
- [2] 贝克曼 W V, 施文克 W. 阴极保护手册[M]. 北京: 人民邮电出版社, 1990: 306—307.
- [3] MATSUMOTO T, OHASHI A, ITO N. Development of a Micro-Planar Ag/AgCl Quasi-Reference Electrode with Long-Term Stability for an Amperometric Glucose Sensor [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 462: 253—259.
- [4] 周海晖, 陈范才, 张小华, 等. Ag/AgCl固体参比电极的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 234—235.
- [5] 向斌, 粟京, 李焰, 等. Ag/AgCl固体参比电极性能研究[J]. 高技术通讯, 2006, 16(12): 1265—1268.
- [6] NOLAN M A, TAN S H, KOUNAVES S P. Fabrication and Characterization of a Solid State Reference Electrode for Electroanalysis of Natural Waters with Ultramicroelectrodes [J]. Analytical Chemistry, 1997, 69(6): 1244—1247.
- [7] 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.
- [8] 向斌, 粟京, 李焰, 等. 全固态参比电极: 中国, 03138856.6 [P]. 2004—07—21.
- [9] 尹鹏飞, 薛桂林, 王均涛, 等. 还原方法对热浸涂银卤化银参比电极的影响研究[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(10): 696—700.
- [10] GB/T 7387—1999, 船用参比电极技术标准[S].