

两电极，三电极和四电极实验介绍

介绍

电化学通过控制单一类型的化学反应并测量其产生的多种物理现象来研究和发展各种应用。就其本身而言，多年来已有大量各种实验，有益于此类研究。实验从简单的恒电位（计时电流），到循环伏安（动电位），到复杂的交流技术如阻抗谱。不仅如此，每个独立技术都有多种可能的实验设置，其中都有一最好的选项。这篇技术报告讨论实验设置的一部分：使用电极的个数。

四电极恒电位仪

Gamry恒电位仪都是4电极体系。这意味着在给定的实验中需要放置四个相关的电极。工作电极（绿）和辅助电极（红）用来加载电流，工作传感电极（蓝）和参比电极（白）测量电位（电势）。

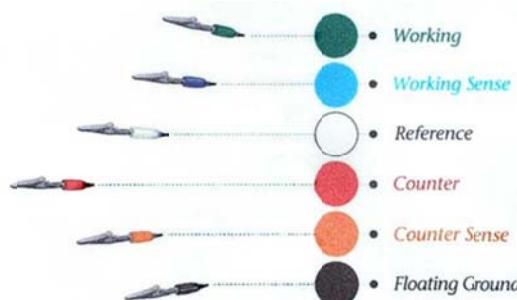


Figure 1: Gamry color-coded leads.

图1 Gamry电极的颜色编码

四电极仪器可以简单改变设置来实现2电极、3电极和4电极测试。

电极

几电极实验的讨论需要弄清楚电极是什么。电极是一导体或半导体，并与溶液接触形成界面。通常的设计为工作电极，参比电极和对电极（或辅助电极）。

工作电极连接的是被研究的电极。在电池测试中可能是电极材料，在腐蚀实验中，很可能是发生腐蚀的金属材料。在物理分析实验中，常常是惰性材料-通常是金，铂金或者石墨，可以将电流传输至其他分子而自身不受影响。

对电极或辅助电极是电池中的电流通道。所有电化学实验都有一对工作电极和对电极。大多数实验中对电极是简单的导体，相对惰性

材料如石墨或铂金是理想电极，尽管没有必要。一些实验中，对电极也是研究的一部分，其材料组成和设计会相应的有所不同。

参比电极，顾名思义，是用来当作实验参考点。它们是电势的参照物。因此，在试验中参比电极必须保持一个恒定的电势，在一个绝对标度。这样可以有两种途径获得，其一没有电流经过时，其平衡性很好，即使电流通过电位也不会改变。许多电极能够很好的保持电位稳定，常用的有： Ag/AgCl 电极，饱和甘汞电极，汞/氧化汞电极，汞/硫酸汞电极，铜/硫酸铜电极等等。也有其他如今不常用的参比电极，如标准氢电极。

两电极试验

两电极试验的设置最简单，但常有更为复杂的结果和相对应的分析。两电极试验设置中负载电流的电极也用来敏感度测试。

两电极电池的物理设置是将测电流端和电位端连在一起： W 和 WS 连接在工作电极上，参比电极和对电极连接在第二个电极上，如图2所示。

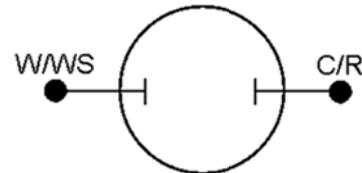


Figure 2: 2-electrode cell setup

图2 两电极电池的连接

两电极试验测的是这个电池，也就是说，电位端测电流流过整个电池时的电位降：工作电极，溶液和对电极。如果整个电池的电势图如图3所示，则两电极体系是将 WS 端连在A点，参比电极端连在E点，所以测得的是整个电池的电位降。

四电极体系中由发生在工作电极或者对电极表面的电化学反应产生的电位降都不会被测到。只测量在溶液中通过的电流或溶液中的障碍引起的电位降。

四电极体系测量的是图3中B和D之间的电位降，而且C点有可能产生影响。这种体系在电化学试验中相对用的较少，但仍然有其用处。

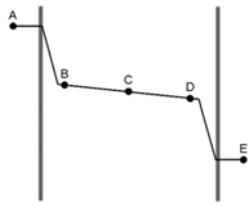


Figure 3: Measured (sample) potential map across a whole cell. The Working lead is at point A and the Counter lead at point E

图3 整个电池的电势图。工作电极端连在A点，对电极端连在E点。

两电极体系可用与下列情况。一种情况是想得到整个电池的电压降，例如电化学能源装置（电池，燃料电池，太阳能电池）。另一种情况就是，在试验整个过程中对电极的电位不漂移。通常出现在低电流或者相对较短的时间范围，对电极的电势要非常稳定，如微小的工作电极和相对较大的银电极。

三电极试验

三电极模式下，参比电极与对电极分开，连接在第三个电极上。这一电极通常放置在于工作电极很近的位置，工作电极连接W和WS。三电极体系的设置如图4所示。

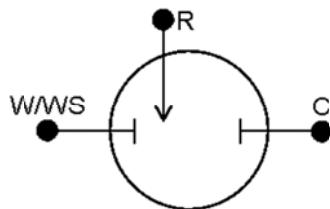


Figure 4: 3-electrode cell setup

图4 三电极体系的设置

图3中电位端在A和粗略的B点。3电极体系较2电极体系有很大优点：3电极体系只测量电池的一半，也就是说测量工作电极电势的改变，使其不受由对电极引起的电势影响。

这种将参比电极和对电极分开的方式更加准确的研究电化学反应。因此，在电化学试验中三电极体系是最常用的方法。

四电极试验

四电极体系就是将WS和W分开，与参比电极类似。四电极体系如图5所示。

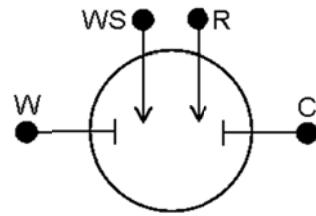


Figure 5: 4-electrode cell setup

图5 四电极体系图

四电极体系通常应用在测量溶液相界面的阻抗值。如膜或液-液相界处。也可以用来精确测量溶液电阻，或者金属表面的电阻（固态电池）

特殊情况设置：ZRA模式

零电阻电流计试验是一个特殊例子。简要提一下。ZRA模式下，工作电极和对电极短路连接，如整个电池没有电位降。在Gamry仪器中，此模式跟3电极体系相似，多出一橙色CS端与对电极连接。在此试验中参比电极不重要，但是电位可以加在工作和对电极上

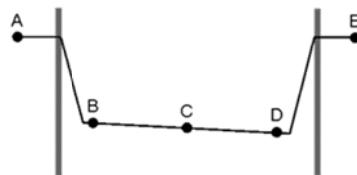


Figure 6: Measured potential map across a ZRA mode Cell. W/WS at A, C/CS at E. Note that this is not an accurate potential map within the Helmholtz layers. B and D represent closest measurable approaches.

图6 ZRA模式下电池的电势图。W/WS连载A点，C/CS连在E点。注意在Helmholtz层中此电势图是不正确的。B和D代表最近可测值

ZRA模式是按照图6重新表示的图3。A点的电势与E点相等。参比电极可以连接在B, C或者D点。溶液中的参比电极可以测得由位置，电流和溶液电阻引起的电位降。

ZRA模式应用于电偶腐蚀，电化学噪声和少数特殊试验。

两电极, 三电极和四电极实验介绍 Rev. 1.0 3/17/2015 © Copyright 1990-2015 Gamry Instruments, Inc.

