

### 介绍

这篇应用报告假设您对电化学工作站有基本了解。如果您不是很了解电化学仪器方面的知识，请在阅读此报告前先阅读Gamry的应用报告“[电化学工作站基础](#)”。经验丰富的电化学工作站使用者可以跳过基础介绍，接着继续阅读。电化学专家关注工作电极是自然的事情。毕竟，他们研究工作电极上发生的反应。然而，参比电极不能被忽视。它的特性会极大的影响电化学反应的测试。在一些情况下，表面“良好”的参比电极会导致测试体系完全失败。

为了得到具有可靠性能的参比电极，需要选配一个“实验室参比电极”，要小心的保护它，这样以它作为其他参比电极的标准。不要用这个“实验室参比电极”做任何试验。这支参比电极只有一个目的，评估其他参比电极性能是否可靠。如果怀疑某个参比电极是坏的，可以跟“实验室参比电极”比较一下电位。可以用电位计来测量，或者用Gamry的电化学工作站来进行开路电位测试。如果某一参比电极跟“实验室参比电极”之间的电位差小于2-3 mV，说明该参比电极正常。如果大于5 mV，则需要重新处理一下或者弃用。

### 理想的参比电极

每个人都同意理想的参比电极具有稳定性，即明确的电化学电势。常见的参比电极，例如SCE，Ag/AgCl，Cu/CuSO<sub>4</sub>，在正常工作时都符合这个标准。许多工作人员不曾意识到参比电极多久会失效，因此造成电位上巨大的变化。许多关于电化学工作站故障的抱怨往往是参比电极失效引起的。

一个理想的参比电极也该具有零阻抗。在以下讨论中，参比电极的阻抗强烈影响着电化学工作站的性能。

### 实验室参比电极的阻抗

标准实验室参比电极的阻抗往往是由隔离结膜的电阻决定。这个结将参比电极内部填充的溶液和测试溶液分开。这种结有各种类型的材料制成，包括陶瓷，石英玻璃，石棉。填充溶液缓慢流过结对于正确处理电极来说是必要的。这种流动会有不好的影响，会影响测试溶液的成分，所以这种流动的流速需要保持在最小。

不幸的是，降低流速需要限制流动路径，这些限制会提高通道中电解质的电阻。在电极阻抗和泄漏率之间存在基本权衡。带有石英玻璃结的SCE（以Gamry电化学仪器公司的P/N 930-03为例），通常阻抗在1000 Ohm左右。陶瓷结的阻抗小一些，而石棉会大一些。我们有一篇应用报告介绍如何检测参比电极的阻抗。

参比电极的结的阻塞，经常没有任何征兆而影响参比电极直流电位的漂移。有机材料的吸附，难溶性盐沉积在结上，都可能造成堵塞。堵塞的结的阻抗会超过1 MΩ。

带有双结的参比电极常被用来最大可能的减小填充溶液对测试溶液的污染。在尤其注意氯离子污染的试验中，需要用到带有双结的参比电极。通常参比电极的填充溶液是饱和的KCl溶液。即使很少的泄漏也会导致测试溶液中氯离子浓度显著增大。双结参比电极有两个结。第一个结将参比电极和中间电解液分开，另一个将中间电解液和测试溶液分开。中间电解液没有参比电极内部的KCl溶液导电性好。因此，双结参比电极的阻抗比单结参比电极两倍还多。

电化学家经常使用Luggin毛细管来控制参比电极到工作电极的位置。Luggin毛细管内充满电解质溶液，用于将参比电极感应点放置在电解池中期望的位置。实验室电解池中的Luggin毛细管由玻璃或者塑料制成。Luggin毛细管中放置参比电极如图1所示。Luggin毛细管的尖端靠近工作电极表面。参比电极就在这开放的尖端测试感应溶液电位。

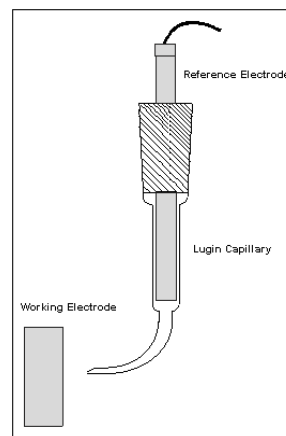


Figure 1. Luggin毛细管

请注意Luggin毛细管的尖端要比参比电极本身明显小很多。当大的参比电极被放置的位置靠近工作电极时，Luggin毛细管允许参比电极靠近工作电极表面感应溶液电阻，而没有产生不良影响。电解质电阻会增加在参比电极的阻抗上。半径越大，Luggin毛细管越短，阻抗越小，相比于孔窄，越长的毛细管。

腐蚀电化学家经常在腐蚀电化学测试中使用参比电极。参比电极就是第二块工作电极材料浸入在同一溶液中。如果工作电极和参比电极腐蚀类似，它们应该具有类似的电位。大多数情况是，参比电极的阻抗比标准参比电极的阻抗小很多。

### 气泡和参比电极阻抗

参比电极内部有气泡，会阻断电解质通路，产生很大的阻抗。气泡是由电解产生，从除气气体，加热电解质除气，或者滞留空气。应经常检查电化学装置从工作电极表面到参比电极内部是否有阻断的电解液路径。

当你使用平的玻璃塞时尤其注意。如果在电解池中平放，特别溶液捕获气泡。该表面呈45°角，可通过自然对流除去试图粘附在表面上的任何气泡。

Luggin毛细管很容易捕获气泡。

### 参比电极与直流误差

参比电极阻抗过高会引起直流误差。直流时，大多数现代电化学工作站静电流的输入电流小于50 pA。通过欧姆定律可以计算出20 kΩ的参比电极阻抗会产生的直流电位测试误差低于1 μV。1mV内参比电极的电位是重要的，因此1 μV的误差可以忽略。参比电极阻抗很大时直流误差才会很明显。

### 参比电极与交流误差

交流信号的情况完全不一样。通常参比电极的输入电容大约为5 pF。一个阻抗20 kΩ的参比电极连接到此输入电容，形成一个如图2所示的RC低通滤波器，低频信号输入到滤波器中，毫无改变的输出。高频则被过滤。这种装置形成一个具有100ns时间常数的RC低通滤波器。这一滤波器会严重减弱频率超过1.5 MHz的sine信号。也会造成在100 kHz时接近4°的相移。

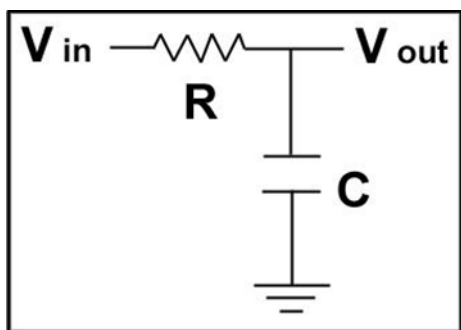


Figure 2. RC Low Pass Filter.

当参比电极阻抗越大这种影响越严重。Mansfeld, Lin, Chen和Shih (1)展示了在此影响下严重扭曲的EIS相角数据。他们建议将参比电极与

串有电容的Pt丝并联来减小这些误差。有关连接方式的深入讨论，请见下文。

### 电容性电池和电化学工作站的稳定性

高阻抗的参比电极也会降低电化学工作站的稳定性。

与电容性电池连接时，所有的电化学工作站都会变的不稳定。电容性电池会增加电化学工作站已做好相移补偿的信号相移。这额外的相移会将电化学工作站的功率放大器转换成功率振荡器。电化学工作站是一个专业的伺服系统，负反馈机制调节系统的输出，直到被测值与输入值相同。使用负反馈机制是因为被测值的正扰动会引起系统输出的改变，驱动被测值变负。

如果反馈的符号变正，被测值的扰动就会被放大，而不是尽可能的减小。正反馈能够导致系统宽范围重复摆动，被称作振荡。通常，振荡在系统输出的最正和最负之间一直摆动。多数情况，这些摆动的平均值与系统没有振荡时的DC值一样。反馈信号的相移会导致反馈符号的改变。负反馈相移180°会变成正反馈。不幸的是，多数电化学池在高频时都是有电容性。

电化学工作站振荡是一种交流现象。然而，会影响交流和直流的测试。振荡会引起多余的噪音或者在系统图形输出上有急剧的直流漂移。电化学工作站通常在较不敏感的电流范围内比较稳定，在敏感的电流范围不稳定。该影响是由电流测试电路中电池电位的相移引起的。这些相移会使得电流敏感性增大。

Gamry PCI4型电化学工作站能够在电池电容10 pF~750 F内测试稳定。除了将控制放大器模式设置为最快，在所有电容范围都能够测试稳定，只要参比电极的阻抗不超过20 kΩ。超过20 kΩ，PCI4型电化学工作站就会振荡。有参比电极阻抗和电化学工作站输入电容形成的RC滤波器也会增加反馈信号的相移，从而影响电化学工作站的稳定性。

越长的电极引线增加了参比端有效的输入电容，产生的问题越严重。

大多数应用在电化学池上的波形是数字近似线性波形。波形是阶跃式变化的。即使在稳定的体系，电位阶跃时也会产生振荡。在慢速直流测试过程中，这种振荡不是问题。它会妨碍快速测试。消除电化学工作站振荡采取的步骤也可减小震动。

### 提高电化学工作站稳定性

可以采取一些措施来改善不稳定或接近不稳定的电化学工作站/电化学池/参比电极系统。任何或者所有这些步骤也许有帮助。

### 降低参比电极阻抗

确认参比电极的玻璃塞没有阻塞。避免石棉纤维的参比电极和双结电极。避免半径过小的Luggin毛细管。确保Luggin毛细管内的溶液导电率尽可能的高。

### 减慢电化学工作站控制放大器速度

Gamry PCI4有四种控制放大器模式，可以在软件中进行硬件设置。减慢设置可以提供稳定性。简单的软件操作可使使用者控制这些硬件设置。在改变电化学工作站控制放大器速度设置的应用报告中有详细阐述。

### 提高电化学工作站I/E稳定性设置

Gamry电化学工作站包含2-3个与电流测试电阻并联的电容。这些电容与继电器相连，可通过软件控制。接入这些电容可以提高系统稳定性，通过减小由电流测试电路引起的相移。

### 增加电容耦合低阻抗参比元器件与已有的参比电极并联

有一种快速连接参比电极的方式就是将Pt丝与SCE相连。如图3所示。电容是为了确保直流电压来自SCE，交流电压来自Pt丝。电容大小由不断尝试得到。

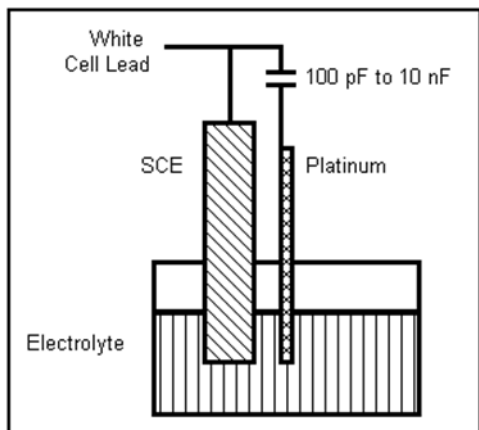


Figure 3. 参比电极的快速连接方式

### 在电化学池周围提供高频分流器

对电极和参比电极端之间的小电容能够允许高频信号绕过电化学池进行反馈。如图4所示。电容大小由不断尝试确定。1nF是一个好的开始。

在某种意义上来说，这是另一种AC耦合低阻抗参比电极的形式。当电极本身就是低阻抗电极，就不用再在溶液中增加电极。

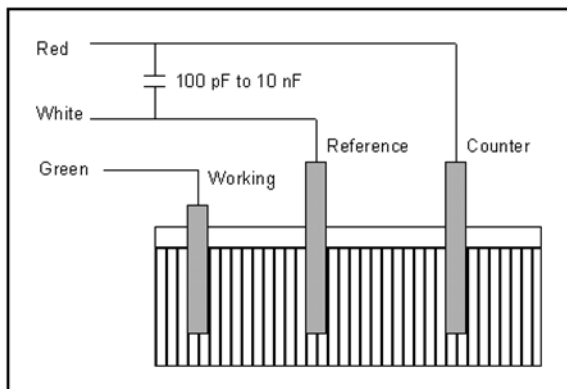


Figure 4. 高频分流器

### 在对电极端增加电阻

如图5所示，这一改变降低了控制放大器有效增益带宽乘积。根据经验，需要选择电阻在测试过程中电流最大值产生1V的压降。比如，最大电流大约为1mA，那需要增加1000Ω的电阻。

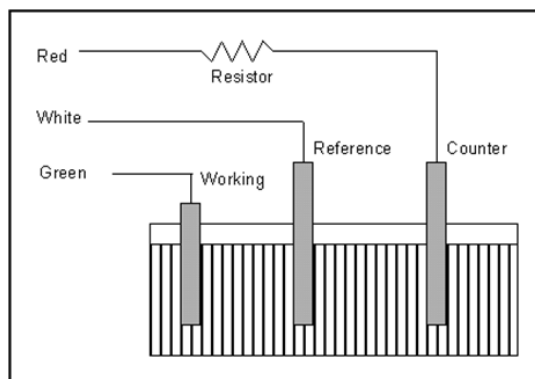


Figure 5. 增加电阻，提供稳定性

### 参考文献

- (1) F. Mansfeld, S. Lin, Y.C. Chen and H. Shih, "Minimization of High-Frequency Phase Shifts in Impedance Measurements", JES 135, 906 (1988)

Application Note Rev. 1.0 3/6/2017 © Copyright 1990-2015 Gamry Instruments, Inc.



734 Louis Drive • Warminster PA 18974 • Tel. 215 682 9330 Fax 215 682 9331 • [www.gamry.com](http://www.gamry.com) • info@gamry.com

Gamry Instruments Consulting (Shanghai) Co., Ltd. • 刚瑞（上海）商务信息咨询有限公司 • 上海市杨浦区逸仙路25号同济晶度310室

邮编：200437 • 电话：021-65686006 • 传真：021-65688389 Mob: 13811027502 • 微信公众号：Gamry电化学