中国腐蚀与防护学报
Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection

Ag/AgCl固体参比电极研究与应用的现状与进展[1]

王金龙[1] 王佳[1,2*] 贾红刚[3]

1.中国海洋大学化学化工学院 青岛 2661002

2.中国科学院金属研究所 金属与腐蚀国家重点实验室 沈阳 110016

3.海洋石油工程（青岛）有限公司 青岛 266520

摘要: 综述了 Ag/AgCl 固体参比电极研究与应用的现状与进展，包括常规尺寸与微尺寸固体参比电极的制作及应用。重点介绍影响固体参比电极电位稳定性及持久性的因素和对参比电极进行评价的技术，针对存在的问题讨论了改善参比电极性能的方法。

关键词: Ag/AgCl 固体参比电极 制备 性能 评价

REVIEW ON THE RESEARCH AND APPLICATION OF SOLID SILVER-SILVER CHLORIDE REFERENCE ELECTRODES

WANG Jinlong[1] ,WANG Jia[1,2]，JIA Honggang[3]

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100,China；

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection ,Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China；

3. Offshore Oil Engineering (Qingdao) Co. Ltd., Qingdao, 266520，China

Abstract: The paper summarized the research and application of solid silver -silver chloride reference electrodes, including the fabrication and application of the solid reference electrodes and the micro-size solid reference electrodes. The possible effects on

定稿日期：2012-05-21

[1]通讯作者：王佳，电话:0532-66781903，E-mail:jwang@ouc.edu.cn

chinaXiv:201611.00482v1

the stability and durability, as well as the evaluating technology, of the solid reference electrodes have been discussed. The improvements of the solid reference electrodes are proposed.

Key words: solid silver-silver chloride reference electrodes, fabrication, performance , evaluation

1 引言

多年前，参比电极主要是电化学实验室使用的电位标定工具。随着现代电化学技术的快速发展，电化学测量不仅限于实验室，已经扩展至工程现场检测与监测应用领域。参比电极是电化学测量必不可少的设备，它的应用环境和技术要求也与实验室不同，环境更为复杂，性能要求更高。使用环境已扩展至海洋环境、淡水环境、污水环境、熔盐环境、高温油气环境、土壤环境、干湿交替环境、油气水多相环境、食品介质、生物体液环境、钢筋混凝土环境和深海高压海水环境等。使用性能在长寿命、耐化学污染和生物污损、耐高温、耐高压和耐冲刷等方面具有较大进展。应用已不仅限于电位监测，也已用腐蚀速度、极化电阻、电化学阻抗、电化学噪声、渗氢、氯离子腐蚀性离子和组分的检测和监测。

测量电极电位的实质是将被测电极与参比电极构成原电池而测量其电动势，因此参比电极的性质直接影响到测量结果。常用的参比电极其内参比溶液常与被研究体系溶液的组成不同，因而不可避免的会造成液接电势，从而产生误差[1]。而且，电极溶液和待测溶液可能产生相互污染，还存在电极结构设计和机械密封的问题[2]。同时，实际工程应用环境复杂，对市售参比电极提出了巨大的挑战：高温高压环境中电极水解产物堵塞微孔造成溶液断路，高温使电极发生老化缩短寿命[3]；水泥环境，土壤环境及海泥容易使多孔陶瓷发生堵塞[4]；常规结构的电极难以承受深海环境的压力[5]。固体参比电极无液接电势，耐浸泡，使用寿命长，对苛刻的使用环境敏感性较低，在科学研究和工程使用上都显示出明显的优势。因此，需要针对以上情况开发不含内参比溶液的固体参比电极。实验室和工程上用的较多的是 Ag/AgCl 固体参比电极，本文对其进行了介绍。

目前应用最为广泛的是 Ag/AgCl 参比电极，它具有良好的性能，是海水阴极保

护系统中广泛采用的参比电极。近期电极的设计多为多膜结构的 Ag/AgCl 参比电极[6]，其具有低渗漏和不易受污染的特点。Suzuki 等[7]以 Cu 为骨架在 Ag/AgCl 的表面镀膜；Huang 等[8]又研制出了 Ti/Pd/Ag/AgCl 多膜结构参比电极，使其稳定性有了较大的改善。另外，用于海水中的 Ag/卤化银参比电极也是一种光敏抗干扰的膜电极，这是在我国八五期间开发的优质参比电极[9]。

2.常规尺寸 Ag/AgCl 固体参比电极

以往关于参比电极的文章多是介绍参比电极的制作及表征方法，而随着科技的进步和工程的需要，参比电极开始面临更多的挑战。本文综述参比电极的制作，应用，影响因素及性能评价等方面的最新进展。张玲玲等[4]按照使用环境综述了工程用参比电极的研究进展，包括海洋、土壤、高温、气相以及特殊环境，文章注重于应用，还需要在理论上深入探讨。田斌等[2]分类介绍了高温高压环境下使用的参比电极的研究现状，认为内置式参比电极比较适合用于热力学方面的研究，而外置式参比电极适合于动力学方面的研究。Ag/AgCl电极属于第二类参比电极，即金属，难溶盐及相应的阴离子环境。因此，制备该参比电极的实质就是将金属Ag紧密的包裹在AgCl当中，然后让其在稳定氯离子的环境中工作。视具体制备方法和工艺不同，分为电解氯化法、直接氯化法、粉末压片法和热浸涂法等等。

2.1电解氯化法

将银丝打磨干净，除去表面的硫化物及氧化物，进行除油、活化和清洗等表面预处理工作。然后将银丝放到盐酸或NaCl溶液中进行电解即可制得。也可以在铂丝表面先电镀一层Ag，或者在铂丝表面涂Ag_2O高温分解制得金属银层，再利用上述方法电解制得AgCl参比电极[10]。Jin等[11]系统地描述了AgCl薄膜的阳极氧化和阴极还原过程，并提出了一个模型来解释电极制作过程中观察到的过电位的波动和表面形态的多样性；研究了电流密度、通电量、膜的厚度及孔隙率等工艺条件对电极的影响。Eine等[12]给出了电极电位的理论推导。电极的制备一般采用恒电流方法，因为恒电流法比恒电位法有更高的产率[13]。制得的Ag/AgCl固体参比电极，对光敏感性较低[14]，使用比较普遍[1, 15-19]。对电极进行EPMA形貌观察，发现表面为疏松多孔的膜[1]，由文献[11, 20, 21]知，AgCl薄膜的导电机理可能随环境而不同。在低电流密度稀

溶液中，由AgCl孔隙中的电解质进行离子导电；在高电流密度浓溶液中，AgCl薄膜本身进行离子导电。AgCl薄膜不稳定就可能导致电极电位波动。电流的大小会影响AgCl晶粒的尺寸和AgCl薄膜的孔隙度，从而直接影响氯化过程中AgCl的吸附能力[13]，在制作过程中需要注意控制。氯化完成后对电极进行烧结，可以减少诱发电极噪声的体缺陷和晶体不均匀等因素，使电子能均匀的分布在电极的表面上，不会引发局部阴阳极反应活度的变化，增加电位稳定性[11, 22]。

2.2热分解法

在螺旋形铂丝上涂Ag_2O和$AgClO_3$的混合膏状物，然后在坩埚炉中650 ℃加热，使涂着物分解成Ag和AgCl，将制成的电极浸泡在稀盐酸中一段时间即可使电位稳定。涂料也可以采用90% Ag_2O+10% $AgClO_3$, 在650 ℃加热7 min制得[10]。

2.3 直接混合法

将表面光洁的银丝直接插入 Ag 粉和 AgCl 粉末的混合物中可以制得 AgCl 电极[23]。多次煮沸可以促进银丝与电极内部的固体粉末接触均匀，保持电位稳定。此种方法工艺简单，不需要电镀等繁琐工序，可代替饱和甘汞电极进行工作[24]。马樟源等[25]将银丝插入到 Ag/AgCl, NaCl, KCl 粉末的混合物密封于石英管中，使用致密陶瓷做隔膜，制作的电极可以用于 700～900 ℃的熔盐中。

2.4粉末压片法

粉压法是利用固相反应的原理制备参比电极。固相反应[26]一般需要经历成核及晶粒生长两个过程。若前者速度大于后者，则可以得到很细的颗粒。银离子和氯离子在室温水溶液中极易发生反应。因此，以固相形式发生反应的时候会极大提高有效碰撞机会，增大了成核速度，可以得到超细的AgCl颗粒。将固相反应制备的AgCl颗粒与银粉，银丝一起混合压片，银丝上焊接铜导线即可得到AgCl参比电极。得到的电极表面更加致密均匀，活性位点增加。因此，粉压法制备的固体参比电极可以有更高的稳定性。黄芳丽等[22]将研磨得到的AgCl颗粒在球磨机中研磨5h后粉压制成参比电极，随后进行烧结，得到的颗粒粉末只有0.5～1μm，可以很好的填充在较大颗粒的银粉中，避免了大气孔的产生，15d内极差电位小于0.1mV。石晓燕等[27]利用高纯银粉以粉压法制备的参比电极在海水中的电位精度可≤ 士0. 01mV / 4h。粉压

法的不足之处是容易粉化，这将会影响电极的使用寿命[28]。装样品的时候要轻拍样品，逐步增大压力，最后保压一段时间以减少压入电极内的空气，增加稳定性[29]。

2.5 热浸涂法

一般是将一定配比的难溶金属盐原料加热到某一温度，使之保持熔融状态，然后将该种盐的金属基体浸入熔融的原料中，取出冷却使一定量的金属盐附着在金属基体表面，然后再将部分金属盐还原为金属制得电极。热浸涂的温度对晶粒的尺寸，电极表面积，电极的内阻等都有影响。因此，需要通过实验确定最佳温度。温度越低，浸涂量越多，电极寿命越长[30]。热浸涂完成以后需要对电极进行还原，分为化学还原（氢还原）和电化学还原（通入阴极电流）。还原电流密度，还原时间等工艺条件需要试验确定。两种方法还原后都发现电极表面存在还原不均匀的现象，这是由电极表面存在晶体缺陷，其表面能不同所导致的。电化学还原方法得到的电极比表面积较大，耐极化性能优于氢还原方法得到的电极。热浸涂法制备的参比电极极化容量较大，可用于制作长寿命参比电极[31]。

在一般的电化学研究及工程应用中，常规尺寸的参比电极显示了良好的性能。当涉及到微观领域的研究时，普通带内参比电解质的参比电极则显示出许多不足之处，如体积较大无法安放，只能垂直安放，漏液会导致微样式样的严重污染以及造成电极本身电位不稳定等等。而微型固体参比电极不需要考虑电解质的影响，体积小，能够做成各种尺寸和形状，可以很容易的和集成电路连接制成传感器[7, 8, 32]。

3.Ag/AgCl固体微参比电极

Ag/AgCl固体微参比电极的电极芯的制备先按照要求做成银基体,然后采用电解氯化法制成电极芯,而且在其表面多会覆盖一层含有氯化钾溶液的薄膜以保持氯离子浓度从而保持电位稳定。下面介绍几种特殊的结构。

3.1 Ag/AgCl固体微参比电极的结构

近来，固体微参比电极发展较快。Suzuki等[7,33,34]开发了一种新型结构，先用疏水性的膜将Ag层表面覆盖，然后利用电解法使AgCl从Ag的四周预留的缝隙里开始生长。这种方法即有利于电极的微型化,很容易控制其形状和尺寸，并有较高的机械强

度。在饱和KCl中能够稳定工作。通过缩小缝隙可以使电极在更低的电流密度下保持较好的灵敏度和稳定性。这种电极可以集成到Clark氧电极上用于测量气体氧分压或者液体中氧含量。

Ag/AgCl参比电极上的AgCl层里的微孔是导致电极在高的Cl^-浓度中耐久性降低的重要因素[6]。为减少影响，可在Si基质上氧化得到SiO_2，然后在上面镀上Ti/Pd/Ag/AgCl。Ti层用于提高附着力，Pd层用于防止Ti的氧化和腐蚀。通过控制电流等氯化条件，可以使颗粒度控制在1μm左右，孔隙率接近于零[8, 13]。然而该电极在设计上仍存在一定的不足之处。金属Pd比较贵，而且可能吸收H而导致体积变化。Ni是很好的替代材料，它的晶体结构与Ag相似，较小的晶格常数能够有效的防止Ti向Ag中扩散。因此Kim等[6]采用Si/SiO_2/Ti/Ni/Ag/AgCl结构代替了Si/SiO_2/Ti/Pd/Ag/AgCl结构，得到了良好的使用效果。

3.2 微参比电极的应用

3.2.1在腐蚀研究中的应用

当电极的尺寸降低到一定程度以后，其电化学反应会呈现出许多不同于宏观电极的特点[35]，如极限扩散电流密度大，传质快，溶液电阻降低等。孔蚀是常见的金属腐蚀现象，其临界半径为30μm，因此可以用Ag/AgCl固体微参比电极进行研究。厦门大学自制了扫描微参比电极（SRET）[36]，其尖端可以达到1～5μm，研究了混凝土中钢筋腐蚀的临界Cl^-浓度[37, 38]，用三维图像直观地展现了钢筋表面的电位和电流分布，SRET技术被认为是研究金属局部腐蚀最为直接有效的电化学方法之一。类似的，还可以做成阵列参比电极[39, 40]，研究焊缝腐蚀及钝化膜的局部破坏表面氯离子的浓度分布[41]。应用微固体参比电极可测量电位分布状态[42]。

3.2.2在生物和医学中的应用

在生物和医学等领域固体微参比电极有着重要应用，如测量病人血液的葡萄糖含量[43]。AgCl在血液中的快速溶解会影响血管的平滑性和肌肉的收缩性[44]，而电极的尺寸也会对生物组织产生影响[45]。因此对植入生物体内的Ag/AgCl固体微参比电极需要加以保护以延长寿命，并减少对生物体的影响。Moussy等[46]用全氟磺酸涂层防

止Ag/AgCI参比电极的快速溶解并成功的植入老鼠皮下进行研究。苗文芳等[47]将自制的针形参比电极植入家兔体内，用于观察了药物对心率和氢离子浓度的影响。

电分析中的一个极端的例子是单个细胞的分析。微系统的应用可以大大降低本体溶液对微量分析物的稀释作用，而且由于扩散距离很短，信号响应也特别快。因此，甚至可以对单个细胞中的葡萄糖和离子等进行分析[48,49]。Suzukia等用固体微Ag/AgCl参比电极制作了集成的三电极体系，用于葡萄糖测定仪，对葡萄糖浓度有很好的响应，将制得的三电极体系与微移液管连用可以进行现场测试，无需将试样采集后再注入别的分析系统中[32]。

4 影响 Ag/AgCl 固体参比电极电位稳定性的因素

4.1影响固体参比电极电位稳定性的因素

使用参比电极时，希望其电位保持恒定，这样所测电位的变化就可以断定为来自待测体系。然而所观测到的电位变化也可能是参比电极引入的，这就需要探究影响参比电极电位稳定性的因素。

4.1.1温度的影响　（高温盐溶液中AgCl的水解）

对于可逆电极 $E=E^{\Theta}-\frac{RT}{nF}\ln a_{Cl^-}$，由Nernst方程可知，温度对电极电位产生线性的影响。不同的电极，其温度系数可能差别较大，甚至电极相同制作工艺不同也会产生较大误差。另外，不同温度下AgCl的溶解度不同，达到平衡后电极周围Cl^-浓度不同，也会对电极电位产生影响[14]。高温碱性盐溶液中发生AgCl的水解，$2AgCl + H_2O \rightarrow Ag_2O + 2HCl$，导致电极电位发生变化。在酸性电解质中使用会减弱这种影响[10]。不同的介质中，同一电极温度系数可能有正有负[5]。文献中给出的Ag/AgCl电极的温度系数为0.22，-0.21, -1.2 ,0.083,-0.6 mV/℃[15, 16, 50-52]。因此在温度变化较大的环境中，使用时需要对电极进行温度校正。固体参比电极虽然消除了由于气泡导致的电极断路问题和热扩散导致的表观液接电位[53],但是在高温高压环境下使用仍然需要注意材质稳定性。玻璃隔膜的参比电极受到玻璃软化温度的限制，只能在较低温度下使用；陶瓷隔膜的Ag/AgCl电极可以在900 ℃下使用，是高温环境下的

理想参比电极[25]。在测量参比电极的温度系数时，应注意将使用的标准参比电极通过盐桥与升温后的电解质溶液相连接，以保证标准参比电极的电位不受温度的影响[10]。

4.1.2离子浓度的影响

由Nernst方程可知，和电极相关的离子对电极电位有对数影响。含有内参比电解质的参比电极因为浸泡在饱和溶液中，相应的离子可以保持一定的浓度，其电位一般比较稳定。固体参比电极在使用时直接浸泡于待测溶液中，电极电位受电解质浓度影响较大，而且电位达到稳定所需要的时间也较长。因此，常用于特定的测定体系中，如海水当中，又被称为“准参比电极”[54] 。

4.1.3玷污杂质的影响；

固体参比电极因为内部离子浓度可以保持恒定因而电位稳定，若电极被污染，杂质离子可以和电极内离子发生竞争吸附，产生新的电极反应，而产物有自己的特征电位，因此最终测出的电位是几种电位复合的结果[14]。海水中存在的Br^-，I^-等可以和Cl^-发生竞争吸附，影响Ag/AgCl电极的稳定性以及寿命。以Br^- 为例，由于Br^-和Cl^-发生竞争，使电极表面的Cl^-浓度增大而Br-离子浓度降低，由Nernst方程可知E_{AgCl}逐渐降低，E_{AgBr}逐渐升高，两个过程达到平衡后电极电位达到稳定。由于Ag/AgCl的电极电位占主导地位，因此总的电极电位是下降的[28, 55]。

藻类的附着可能使电极表面结垢，其中包含有机物、粒土和灰尘等等会形成沉积物；微生物分泌的粘液包含高聚糖、蛋白质等具有较强的粘性，可吸附粘土、石膏、腐殖质和碎片等形成一层膜，直接影响电极正常工作[56, 57]。另外,SRB代谢会产生硫离子和硫酸根离子等直接对AgCl电极造成污染。例如，Ag_2S的Ksp远远小于AgCl[58]，具有更高的稳定性。因此，当溶液中具有S^{2-}的时候会发生反应$2AgCl+S^{2-}=Ag_2S+2Cl^-$,由于生Ag_2S导致电位发生波动甚至损坏电极。

4.1.4光线的影响

AgCl在水中见光发生分解反应，$2AgCl+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow Ag_2O+Cl_2$，使用时需要避光。

产物Cl_2的溶解可能使得电极表面Cl^-浓度增大，因此新制得的Ag/AgCl参比电极见光后会有电位降低的现象，一段时间后达到平衡，电极的主体仍然是Ag/AgCl，因此 电极电位达到稳定[31]。

4.1.5水流的影响

随着水流速度的增加电极电位降低。这是因为海水流动时，电极表面Ag^+浓度迅速降低，电极表面的溶解平衡被打破，从而电位降低。当水流速度增加到3m/s以后，电位变化缓慢，因为泡沫影响了表面电极平衡的建立。长期的水流冲刷会使电极表面的银盐脱落，造成电极的永久性失效。减小水流影响的方法是给电极增加外罩[31]。

4.1.6 海水压力的影响

随着科技的发展和人们对资源的需求的上升，海底管道和深海采油等工程日益增多，深海中金属的保护和监测越来越引起人们的重视。研究压力的影响时一般用压力釜进行模拟,标准参比电极要用压力接界器和鲁金毛细管等和连接到压力釜内，保证其电位不受高温高压的影响[10]。卢阿平等[52]模拟了海水压力对Ag/AgCl参比电极的影响，发现当压力从0.1 MPa增加到3 MPa的时候，AgCl电极电位漂移3.2～3.3mV，并指出这些变化可能是加压引起压力釜内氧溶解度的变化引起的。因此，Ag/AgCl电极受海水深度变化影响不大，研制的电极可以在海泥和高压海水中使用。苗燕[5]制备了可以在深海300 m深处使用的固体参比电极，应用于“不接触测量阴极保护电位技术”。

4.1.7漏电流的影响

由参比电极的工作原理可知，Ag/AgCl电极在海水中存在两个相界面，即Ag|AgCl|Cl^-，电极表面的Ag和AgCl分别作为阳极和阴极参与反应过程并趋于平衡，电极反应可表示为[59]$AgCl+e^- \rightleftharpoons Ag+Cl^-$，由于AgCl是一种难溶的盐,所以反应过程还存在着另一个平衡关系 $AgCl \rightleftharpoons Ag^++Cl^-$，当微量电流通过电极界面,上述平衡出现偏离,由氯离子浓度控制的双电层遭受破坏，双电层重新建立平衡导致电极电位发生变化[22]。当被还原的AgCl达到一定的比例时，电极就会失效。漏电流极化对

参比电极造成的影响是难以避免的[31]。

4.2 接界物质

为了降低外界环境因素对参比电极的影响，常常会选用一些接界物质，将Ag/AgCl电极同待测物质隔开，这些接界物质既起到隔离保护作用又起到导电作用。有内参比电解质的参比电极常采用多孔的陶瓷隔膜，但是存在漏液和内参比易受污染等问题,给电极的使用带来不便。Ag/AgCl固体参比电极有多种方法制备接界物质。一种简单的方法是将KCl、环氧树脂和水按比例混合制成，可以保持Cl^-浓度恒定，原料的比例对电极性能影响很大[60]。因为 AgCl在饱和KCl中可以形成络合物，具有较大的溶解度，因此需要加入一定的AgCl粉末以减少电极的溶解[61]。还可以用聚四氟乙烯， Al_2O_3和KCl为原料制备，其中聚四氟乙烯和Al_2O_3作为骨架，KCl作为亲水性材料，在模具中压制两种不同比例的隔膜供使用[62]。骨架微孔含有微量的束缚水，和KCl 组成特殊的溶液构成固体电极的内参比液,从而使Ag/AgCl 活化。 由于水含量很少且被束缚,不能形成液流,因而有利于电极的稳定[51]。杨云喜等[63]在此基础上又增加了一层纯KCl层以补充KCl的消耗。此方法制备的电极不能提供很稳定的电位，活化时间也较长。类似的方法还可以选用琼脂[13, 23, 38]和聚氨酯[54]等掺杂KCl做接界物质。

Nolan等[64]使用全氟磺酸作为覆盖膜，因为它是一种阳离子交换膜，可以避免阴离子交换，消除了外界Cl^-对AgCl电极的影响。用ZrO_2作为固体填料可以解决气泡的问题，同时可以很好的防止Cl^-的渗透，但是材料较贵，不易于推广使用[65]。高佩等[3]选用石英作为隔膜材料，将烧结密封的石英管置于NaCl和O_2的氛围中烧结两天，使石英掺杂了Na^+并发生了结构变化，由玻璃态转变为多晶态，这种变化有利于石英晶体的离子导电。

5. 参比电极的性能评价方法

参比电极的要求是可逆电极体系，它在规定的条件下应该具有稳定、重现、可逆的电极电位，参比电极的评价方法也是根据其性能要求而来的。其主要的要求如下[61]。

5.1 稳定性

对参比电极最基本的要求是电位稳定及可逆，因此在制作好电极以后都会测量电位随时间的变化关系，一般是将电极浸泡在电解质中测量短时间内电位达到稳定的时间以及长时间电位的波动性。稳定性测量还可以通过一组平行电极电位极差值的大小来表征[1, 50]。对参比电极进行小幅度±500 mV[24]的循环伏安扫描，通过曲线的重合情况可以直观的看出电极的可逆性。

5.2 耐极化性能

在测量过程中会有微量电流通过参比电极，电极会发生极化[66]，导致电极电位发生变化。GB/T 7387-1999 [67]要求，对船用参比电极通以10 μA电流分别进行阳极极化和阴极极化,8 h内AgCl电极的极化分别要小于正负5mV。因为时间较长，因此测量过程中要使用盐桥和溶液相连。良好电极的电极电位在0.5 h后可达到基本稳定[1]。

5.3响应时间

使用参比电极进行电位测量，要求电极响应要迅速。任呈强[68]制备的电极，对KCl浓度的响应时间为10s，对温度变化的响应时间为1min。杜宝中等[69]制作的AgCl参比电极在不同pH的缓冲溶液中的响应时间小于30s。在进行电化学阻抗谱的测量时高频段达到100 kHz，要求参比电极有很高的响应速度。

5.4 电极反应可逆性

电极通过溶解的 AgCl 对于 Cl 浓度的变化起反映，其表示式为 Ag/AgCl(S)/KCl（L），其电极电位由下式表示：$E=E^{\Theta}-\frac{RT}{nF}\ln a_{Cl^-}$，其中 E^{Θ} 为 Ag/AgCl 电极的标准电极电位。恒定温度下 Ag/AgCl 电极的 E 值大小由 E^{Θ} 和 Cl^- 活度两个因素决定，即不同的 Cl^- 活度应该具有不同的电极电位。良好电极的线性拟合方程的斜率应该与-0.0592接近[5]，实测的固体参比电极的斜率为-0.0591[51]，相关系数可达到0.99998。

5.5 内阻

电极内阻越小，有电流通过时电位变化越小。极化电阻数值的大小反映了电极的耐极化性能，较小的电极内阻对参比电极是十分有利的。电极内阻的测试可以采

用电化学阻抗方法和线性极化电阻法[28, 70, 71]。电极电阻过大不仅会导致较大的极化电位，还对测量仪器提出较高的要求。参比电极体系的内阻较大容易导致电化学阻抗谱的高频产生容抗性相移,这种变化在低电导率溶液中较强,而在高电导率溶液中较弱[72]。何霖等[55]研究发现，用电化学阻抗方法和线性极化电阻法得到的AgCl固体参比电极极化电阻的变化规律相同。通过增大电极的表面积可以增加电极的耐极化性能[14, 17]。

5.6 参比电极使用寿命

通常油品储罐设计使用寿命在20 a以上,而桥梁工程设计寿命更是长达上百年。工程上最常用的阴极保护有效期可以达到 15 a，这就对参比电极的寿命提出了较大的挑战[73]。王庆璋等[50] 根据化学海洋学中海水保守性和固液平衡原理以及海水中Ag 的溶存形式，计算并合成了与天然海水中卤离子呈热力学平衡的卤化银固体参比电极，在海水中浸泡 1415d 仍然具有良好的稳定性，这可能是长寿命参比电极的发展方向。

对电极寿命的评价常用到加速试验。加速试验需要考虑多种环境因子，具有良好的模拟性、重现性和较小的误差[19, 75]，以便在保证不改变产品失效机理的前提下短时间内评估产品的可靠性或寿命指标。有人用接界物质中氯离子的溶出速度[62]和电极电容量[31]对参比电极进行寿命评价,但是这是在简化实验条件的前提下进行的，未考虑水流、微生物和污损等作用对参比电极的影响，并且缺乏与电极真实寿命的对比分析，因此可靠性值得商榷。

Ag/AgCl参比电极在不用的时候需要保存在饱和氯化钾中,但是氯离子会和银离子形成络合物增大AgCl的溶解度，这会缩短电极的寿命。因此，需要在饱和氯化钾溶液中加入少量的AgCl使溶液中的银离子达到饱和以降低电极的溶解，延长使用寿命[61]。阴极保护中使用填包料可以有效防止电极被污染，延长使用寿命[75]。海水环境中给参比电极加外罩和接界物质可以对电极起到较好的保护作用。尹鹏飞[31]所研制的Ag/AgCl参比电极通过极化容量测试表明可使用20 a以上，漏电流可能导致电极中的AgCl还原为Ag而失效。失效后电极可使用阳极电流进行原位电极再生，但再生后的电极性能有所降低。

6.总结

随着新材料和新技术的涌现，人们会制备多种形式的固体参比电极用于科学研究和工程应用。然而，伴随着对新的问题的探索，参比电极会面临许多新的挑战，参比电极的性能还有待于进一步提升。如目前提到的深海参比电极只能运用到300 m水深，随着水压的增大，电极的寿命，稳定性，密封等问题尚待解决；工程上使用的参比电极其寿命远未达到使用要求，真正的长寿命参比电极将会有广泛应用前景；随着生命科学和纳米技术等等的发展，各种植入活体的高灵敏度、无排异反应的微型参比电极将会成为研究热点；出于对微观反应机理研究的需要，各种扫描和阵列微参比电极也会有较大的发展空间。

致谢:本工作得到海洋石油工程(青岛)有限公司的支持，在此表示感谢。

参考文献

[1] Zhang Y,Song Y S,Wang Y S. Performance of silver-silver chloride reference probe[J].J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2007,27(3):176-180
(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)

[2] Tian B,Hu M,Li C F,et al.State of the art and future trends of Ag/AgCl reference electrodes for high temperature and high pressure aqueous systems[J]. J.Chin. Soc. Corros. Prot.,2003,23(6);370-374
(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)

[3] Gao P,Jin X B,Wang D H, et al. Fabrication and studies of a novel Ag/AgCl reference electrode in high temperature molten chloride salts[J]. Electrochemistry, 2005,11(1):9-11
(高佩,金先波,汪的华等. 新型高温、长寿命氯化物熔盐参比电极的制备与研究[J].电化学,2005,11(1):9-11)

[4] Zhang L L,Du M,Yan M. Research progress of reference electrode for engineering[J]. Corros. Sci. Prot. Technol.,2006,18(6):433-435
(张玲玲,杜敏,颜民. 工程用参比电极的研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2006;18:433-435)

[5] Miao Y. Research on all solid-state reference electrode used in deep marine[D].Chongqing: Chongqing University,2003
(苗燕. 深海用全固态参比电极的研究[D]. 重庆:重庆大学硕士学位论文,2003)

[6] Kim H R, Kima Y D, Kima K I, et al. Enhancement of physical and chemical properties of thin film Ag/AgCl reference electrode using a Ni buffer layer[J].Sens. Actuators B , 2004,97: 348－354

[7] Suzuki H, Hiratsuka A, Sasaki S, et al. Problems associated with the thin-film Ag/AgCl reference electrode and a novel structure with improved durability[J]. Sens. Actuators B , 1998,46:104-113

[8] Huang I Y, Huang R S,Lo L H. Improvement of integrated Ag/AgCl thin-film electrodes

by KCl-gel coating for ISFET applications[J]. Sens. Actuators B ,2003,94: 53－64

[9] Liu Y. Research of long-life reference electrode[D]. Harbin :Harbin Engineering University,2006
(刘洋. 新型长寿命参比电极的研制[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学硕士学位论文,2006)

[10] Zhou W F. Electrochemical Measurement [M].Shanghai. Shanghai Science and Technology Press. 1985:213
(周伟舫. 电化学测量[M]，上海，上海科学技术出版社，1985:213)

[11] Jin X B, Lu J T, Liu P F, et al. The electrochemical formation and reduction of a thick AgCl deposition layer on a silver substrate[J].J. Electroanal. Chem., 2003,542:85-96

[12] Eine K , Kjelstrup S，Nagy K, et al. Towards a solid state reference electrode[J]. Sens. Actuators B ,1997,44:381-388

[13] Huang I Y, Huang R S. Fabrication and characterization of a new planar solid-state reference electrode for ISFET sensors[J]. Thin solid films,2002,406: 255－261

[14] Ansuini F J，Dimond J R. Factors affecting the accuracy of reference electrodes[J]. Mater. Perform. , 1994,33(11):14-17

[15] Xiao C R, He D L, Zhao C J. Research of solid reference electrode applied in corrosion measurement[J].J. Hunan Univ.,(Nat. Sci.), 1998,25(4):41-44
(肖称如,何德良,赵常就. 应用于腐蚀测量的固体参比电极研究[J]. 湖南大学学报:(自然科学版), 1998，25（4）:41-44)

[16] Huang C L,Ren J J, Xu D F. Preparation of a new solid state reference electrode[J].J. Chin. Anal. Chem., 1996,24(7): 816-819
(黄超伦, 任聚杰,徐达峰. 新型固体参比电极的研制[J]. 分析化学, 1996,24(7): 816-819)

[17] Li C B .On the possiblility of using solid-state electrode as rererence electrode in cathodic protection system[J]. Acta Petro. Sin., 1985,6(4):101-106
(李成保. 探讨固体电极用作阴极保护系统参比电极的可能性[J].石油学报, 1985,6(4):101-106)

[18] Qiao G F,Ou J P. A novel all solid-state reference electrode applied in civil engineering structure health monitoring[A]. The Sixth China Functional Materials and Their Application Academic Meeting[C]. 2007: 2923-2926
(乔国富,欧进萍. 全固态参比电极的制备及其在钢筋腐蚀监测中的应用[A]. 第六届中国功能材料及其应用学术会议[C].2007: 2923-2926

[19] Huang C L,Ren J J, Ji G R, et al. Studies of a Ag/AgCl reference electrode based on the double solid resin junction[J].J. Anal. Chem., 2004;20(1):29-31
(黄超伦, 任聚杰, 冀国荣. 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)

[20] Beck T R，Rice D E. Conductivity of anodic silver chloride during formation[J]. J. Electrochem. Soc., 1984,131: 89-93

[21] Briggs G，Thirsk H R. A study of the behaviour of polarized electrodes. Part 3.The behaviour of the silver/silver chloride system during electrolytic reduction[J]. Trans. Faraday Soc.,1952, 48:1171-1178

[22] Huang F L,Cao Q X, Wei Y G,et al. The preparation and electrochemica performance of Ag/AgCl electrodes[J]. Electron. Sci.Technol., 2010,23(6): 29-34
(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): 29-34)

[23] Tang W H,Yang L C. Preparation of solid reference electrode[J]. Anal. Instrum., 1993;(4):13-16
(唐红卫,杨林楚.固体参比电极的研制[J]. 分析仪器, 1993,(4):13-16)
[24] Yang B Q,Zuo F. Provention and performance test of all-solid Ag/AgCl reference electrode[J]. J. Shanxi Univ.Sci. Tec. 2010,28(3):75-77
(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(自然科学版), 2010,28(3):75-77
[25] Mang Z Y,Xu Z Q,Cao T R,Shi S T. A silver/silver chloride reference electrode with procelain diaphragm for use in molten salts at high temperature[J]. J.Chin. Soc. Corros. Prot., 1982,2(3):47-54
(马樟源，徐之强，李裕发，曹铁揉，石声泰. 高温熔盐中使用的陶瓷隔膜银-氯化银参比电极[J].中国腐蚀与防护学报, 1982,2(3):47-54)
[26] Huo Q S,Xu R R,Pang W Q. Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry[M].Beijing: Higher Education Press. 2009:563
(霍启升,徐如人,庞文琴. 无机合成与制备化学[M].北京: 高等教育出版社. 2009:563)
[27] Shi X Y,Qiu F R,Zheng W W. preparation of reference electrode with high stability in sea water[J].China Offshore Platform, 1999，14（3）:13-16
(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, 1994,14(3):13-16)
[28] Yin P F,Hou W T,Xu L K,et al. Comparative study on Ag/AgCl and Ag/AgX reference electrodes prepared by hot dip coating method[J].Corros. Sci. Prot. Technol., 2010,22(5):407-411
(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)
[29] Liu S H,Tao G Y,Ji A. Powder pellets preparation for X-ray fIuorescence Analysis[J]. J. Chin. Spectrosc. Lab.,1998,15(6):9-15
(刘尚华,陶光仪,吉昂. X射线荧光光谱分析中的粉末压片制样法[J].光谱实验室, 1998,15(6):9-15)
[30] Xue G L. Research of long-life Ag/AgX Reference electrode Material[D]. Harbin :Harbin Engineering University,2008
(薛桂林. 长寿命银/卤化银参比电极材料研究[D].哈尔滨工程大学硕士学位论文, 2008.)
[31]. Yin P F. Research on the performance of Ag/AgCl and Ag/AgX reference electrode prepared by thermal-dip coating method[D]. Shandong:Shandong University，2009
(尹鹏飞.热浸涂银/氯化银和银/卤化银参比电极性能研究[D]. 山东:山东大学硕士论文，2009)
[32] Suzuki H, Hirakawa T, Sasaki S, et al. An integrated three-electrode system with a micromachined liquid-junction Ag/AgCl reference electrode[J]. Anal. Chim. Acta, 1999,387:103-112
[33] Suzuki H, Ozawa H, Sasaki S, et al. A novel thin-film Ag/AgCl anode structure for microfabricated clark-type oxygen electrodes[J]. Sens. Actuators B , 1998;53:140-146)
[34] Suzuki H, Ozawa H, Sasaki S, et al. Micromachined liquid-junction Ag/AgCl reference electrode[J]. Sens. Actuators B , 1998;46:146-154
[35] Huang W J,Huang W H,Qiu Y B, et al. Effect of size on corrosion behavior of micro-electrodes[J]. J.Chin. Soc. Corros. Prot.,2010,30（2）:141-144
(黄文静, 黄文华，邱于兵等.尺寸效应对微电极腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学

报, 2010;30（2）:141-144)

[36] Tian Z W. Advances of Chemical Experimental Methods[M]. Xiamen:Xiamen University Press,1988
（田昭武, 电化学实验方法进展[M].厦门：厦门大学出版社. 1988)

[37] Liu Y,Du R G，Li Yan，et al. Determination of the chloride threshold concentration for reinforcing steel corrosion initiation in simulated concrete pore solution[J] .J. Chin. Anal. Chem.,2006,34(6):825-828)
（刘玉,杜荣归, 李彦等. 模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀的氯离子临界浓度[J].测试分析化学, 2006,34(6): 825-828)

[38] Wang Y, Shi Y X，Wei B M, et al. Pitting corrosion and its inhibition of rebar in alkaline solution containing chloride ions studied by scanning reference electrode technique[J]. Corros. Sci. Prot. Technol.,1998,10(3): 135-139
（汪鹰, 史苑芗,魏宝明等. 应用扫描微参比电极研究钢筋在含氯离子碱液中的点蚀及其被抑制行为 [J].腐蚀科学与防护技术, 1998,10(3): 135-139）

[39] Yang W H, Hu R G, Ye C Q, et al.Corrosion behavior of 316 stainless steel weldment studied by array reference electrodes[J]. Electrochemistry., 2011,17(4):373-379
（杨旺火,胡融刚，叶陈清等.阵列参比电极法研究316不锈钢焊缝腐蚀行为[J]. 电化学, 2011,17(4):373-379)

[40] Lin C J, Zhuo X D. Electrochemical techniques with spatial resolution in research of localized corrosion of metals[J]. Corros. Prot., 1999,20(4): 147-150
（林昌健,卓向东. 金属局部腐蚀研究中的空间分辨电化学技术[J].腐蚀与防护, 1999,20: 147)

[41] Lin C J, Zhuo X D,Tian Z W, et al. Novel electrochemical techniques with spatial resolution and its applications in the investigation of localized corrosions[J].J. Xiamen Univ.(Nat. Sci.), 2001,40(2):448-458)
（林昌健, 卓向东, 田昭武等. 空间分辨电化学研究新方法[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2001,40(2):448-458)

[42] Hamid I A, Atanasov P, Wilkins E. Development of a needle-type biosensor for intravascular glucose monitoring[J]. Anal. Chim. Acta,1995,313:45-54

[43] 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]. Anal. Chim. Acta. 2002, 462(2): 253-259.

[44] Jackson W F, Duling B R. Toxic effects of silver-silver chloride electrodes on vascular smooth muscle[J].J. Am. Heart Assoc., 1983,53(1):105-108

[45] Woodward S C . How fibroblasts and giant cells encapsulate implants: considerations in design of glucose sensors[J]. Diabetes Care, 1982,5: 278-281

[46] Moussy F,Harrison D J. Prevention of the rapid degradation of subcutaneously implanted Ag/AgCl reference electrodes using polymer coatings[J]. Anal. Chem., 1994, 66(5):674－679

[47] Miao W F, Guo Y. A needle-type reference electrode for body monitoring[J].Chem. Sens., 1996,16(4):303-306
（苗文方,郭义.用于在体监测的针形参比电极[J].化学传感器, 1996,16(4):303-306)

[48] Xin Q,Wightman R M. Simultaneous detection of catecholamine exocytosis and Ca^{2+} release from single bovine chromaffin cells using a dual microsensor[J].Anal. Chem., 1998,70(9):1677-1681

[49] Bratten C D T, Cobbold P H, Cooper J M. Single-cell measurements of purine release using a micromachined electroanalytical sensor[J]. Anal. Chem.,

1998,70(6):1164-1170

[50] Wang Q Z,Guo R S,Wei Q, et al.Silver-halogen silver solid solution reference electrode in seawater[J].Oceanol. Et Limnol, Sin., 1991，22（4）:347-352
（王庆璋, 郭润生,魏琼等. 海水中银-卤化银固溶体参比电极[J]. 海洋与湖沼, 1991，22（4）:347-352)

[51] Zhou H H, Chen F C, Zhang X H, et al. Research on Ag/AgCl reference electrode[J]. Corros. Sci. Prot.Technol.,2001,13(4): 234-235
（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)

[52] Lu A P, Guo J N, Xu B, et al. Investigation of long effective reference electrode in seawater and subsea mud[J]. Mar. Sci., 1990,(4):15-22
（卢阿平,郭津年,徐斌等. 海水和海泥中长效参比电极的研究[J]. 海洋科学, 1990,(4):15-22)

[53] MacDonald D D , Scott A C, Wentrcek P. External reference electrodes for use in high temperature aqueous systems[J]. J. Electrochem. Soc.:Elecrochemical Science And Technology, 1979,126(6): 908-911

[54] Mamińska R, A. Dybko,W. Wróblewski. All-solid-state miniaturized planar reference electrodes based on ionic liquids[J].Sens. Actuators B , 2006,115:552-557

[55] He L, Xu L K, Wang J T, et al.Performance of Ag/ Agcl reference electrode perpared by hot dip coating method[J]. Corros. Sci. Prot. Technol.,2009,21(5):482-485
（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)

[56].Guo Z H, Tang H Q, Zhang W Y. Polarization study of corrosion of carbon steel induced by sulfate-reducing bacteria in oil field sewage [J].J. Huazhong Univ. Sci.Technol,1992,20(1): 129-133
（郭稚弧,唐和清，张君华等. 用极化曲线法研究硫酸盐还原菌厌氧腐蚀[J].华中理工大学学报, 1992,20(1): 129-133)

[57] Lin J, Zhu G W, Sun C, et al. A review of microbiological induced corrosion of metals[J].Corros. Sci. Prot. Technol.,2001,13(5): 279-284
（林建,朱国文,孙成等. 金属的微生物腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001,13(5): 279-284)

[58] Wuhan University.Inorganic Chemistry[M].Wuhan. Higher Education Press ,2004:492
（武汉大学等校编. 无机化学[M].武汉：高等教育出版社, 2004:492)

[59] Guo H T, Yao S W. Basic electrochemistry and its measurement [M].Beijing: Chemical Industry Press, 2009:52
（郭鹤桐，姚素薇. 基础电化学及其测量[M]. 北京:化学工业出版社, 2009:52)

[60] Zhang Z Y. Preparation of the all solid-state reference electrode[J]. Light Ind. Environ. Prot.,1990,(1):43-45
（张自英, 全固态参比电极的试制[J]. 轻工环保, 1990,(1):43-45)

[61] Liu Y H. Electrochemical Measurement Technology[M].Beijing: Beijing Aviation Institute Press , 1987:503
（刘永辉. 电化学测试技术[M].北京: 北京航空学院出版社，1987:503)

[62] Zhao S X, Hu N. Study on solid state reference electrode[J].J. Chin. Univ. Sci. Technol., 1988,18(3):312-317
（赵叔稀,胡宁. 固体参比电极的研究[J].中国科学技术大学学报 [J].1988,18(3):312-317)

[63] Yang Y X, Chen F C. Study on probe used for corrosion inspection[J]. Sichuan Chem. Corros. Control,1999;2(1):6-9
(杨云喜,陈范才. 腐蚀检测用探头的研究[J].四川化工与腐蚀控制, 1999,2(1):6-9)
[64] Nolan M A, Tan S H, Samuel P, et al. Fabrication and characterization of a solid state reference electrode for electroanalysis of natural waters with ultramicroelectrodes[J].Anal. Chem.,1997, 69:1244-1247
[65] Staehle A K A R. A silver-silver chloride reference electrode for the high temperature and high pressure electrochemistry[J]. Corrosion/NACE, 1977;3(311): 418-419
[66] Cao C N. Principles of Electrochemistry of Corrosion[M] . 3 ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008:28
(曹楚南. 腐蚀电化学原理[M].第三版.北京:化学工业出版社, 2008:28)
[67] GB/T 7387-1999.Technical requirement of references on ship[S].
(GB/T 7387-1999.船用参比电极技术条件[S].)
[68] Ren C Q,Liu D X,Bai Z Q. Development and properties of reference electrode for electrochemical corrosion in high temperature and high pressure environment[J]. Mater. Prot., 2004,37(4):35-37
(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)
[69] Du B Z, Li X Y, Yan Y, et al. Development and application of non-liquid-junction exposed Ag/AgCl reference electrode[J]. Chem. Anal. and Meterage, 2006,15(5):58-60
(杜宝中,李向阳,闫烨等. 无液接裸露式 Ag/AgCl 参比电极的研制及应用[J].化学分析计量, 2006,15(5):58-60)
[70] Rhodes R K, Buck R P. Impedance characterization of anodized silver/silver chloride electrodes[J]. Anal. Chim. Acta, 1980,113:55-66
[71] Li M C, Zeng C L, Lin H C. Effect of internal resistance of reference electrode system on electrochemical impedance spectroscopy[J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2001,13(3):125-127
（李谋成, 曾潮流,林海潮. 参比电极体系内阻对电化学阻抗谱的影响[J].腐蚀科学与防护技术, 2001,13(3):125-127）
[72] He X S, Zhao J. Catholic protection of steel in concrete in salt atmosphere port[J]. Eng. Technol., 2009,46: 36-38
(何小松,赵娟. 盐雾环境下钢筋混凝土的阴极保护[J].港工技术, 2009,46: 36-38)
[73] Li M Z, Sun Z H, Li J G. Future of accelerated atmospheric corrosion testing of metal materials[J]. Mater. Eng., 1995,(12): 41-42,27
(李牧铮,孙志华,李金桂. 金属材料大气腐蚀加速试验研究的发展趋势[J].材料工程, 1995,(12):41-42,27)
[74] Mu X L,Tian Y E. The relativity of the simulated accelerated test of carbon steel and low alloy steel and atmospheric corrosion test[J].Environ. Technol., 2001,19:14-17,41
(牟献良,田月娥. 碳钢和低合金钢模拟加速试验与大气腐蚀试验的相关性[J].环境技术, 2001,19:14-17,41)
[75] Hu S X. Development and evaluation of long life copper sulfate reference electrode [J]. Mater. Prot., 1991,24(2):24-27
(胡士信. 长寿命硫酸铜参比电极的研制及性能评价[J]. 材料保护, 1991,24(2):24-27