



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102590303 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201110009222. 6

(22) 申请日 2011. 01. 17

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 王宏宇 殷娇 齐力

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.
G01N 27/30 (2006. 01)

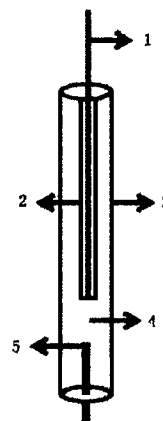
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 4 页

(54) 发明名称

一种防冻 Ag/AgCl 参比电极及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种防冻 Ag/AgCl 参比电极, 包括: 一种防冻 Ag/AgCl 参比电极, 其特征在于, 包括: Ag/AgCl 电极, 所述 Ag/AgCl 电极为表面具有 AgCl 镀层的 Ag 丝; 一端设置有铂丝的玻璃管; 所述 Ag/AgCl 电极封装于所述玻璃管的另一端, 且所述 AgCl 镀层处于所述玻璃管的内部; 所述玻璃管中填充有防冻内参比液; 所述内参比液为溶有 KCl 的水与乙二醇的混合溶液。本发明使用乙二醇作为内参比液的组分, 有效降低内参比液冰点的同时, 参比电极的电位在常温和低温下都较稳定, 能够在零下温度使用, 实验结果表明, 在温度为 $-40^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 下使用, 本发明提供的参比电极的稳定性和重现性好。本发明还提供了一种防冻 Ag/AgCl 参比电极的制备方法。



1. 一种防冻 Ag/AgCl 参比电极,其特征在于,包括:Ag/AgCl 电极,所述 Ag/AgCl 电极为表面具有 AgCl 镀层的 Ag 丝;一端设置有铂丝的玻璃管;所述 Ag/AgCl 电极封装于所述玻璃管的另一端,且所述 AgCl 镀层处于所述玻璃管的内部;所述玻璃管中填充有防冻内参比液;所述内参比液为溶有 KCl 的水与乙二醇的混合溶液。

2. 根据权利要求 1 所述的参比电极,其特征在于,所述内参比液中乙二醇与水按重量比为 0.01 ~ 99 : 1。

3. 根据权利要求 1 所述的参比电极,其特征在于,所述 Ag 丝直径为 0.3 ~ 0.8mm,长度为 5 ~ 9cm。

4. 根据权利要求 1 所述的参比电极,其特征在于,所述 AgCl 镀层面积为 $0.4\text{cm}^2 \sim 0.5\text{cm}^2$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的参比电极,其特征在于,所述防冻 Ag/AgCl 参比电极适用温度范围为 $-40^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 。

6. 一种防冻 Ag/AgCl 参比电极的制备方法,其特征在于,包括:

a) 利用阳极氧化法以 Ag 丝和 HCl 为原料,在 Ag 丝表面形成 AgCl 镀层,得到 Ag/AgCl 电极;

b) 配制乙二醇的水溶液,将 KCl 与所述乙二醇水溶液混合,得到内参比液;

c) 将所述内参比液注入一端设置有铂丝的玻璃管中;将步骤 a) 制备的 Ag/AgCl 电极封装在玻璃管另一端,所述 AgCl 镀层处于玻璃管内部,得到防冻 Ag/AgCl 参比电极。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,步骤 a) 具体为:

a1) 截取直径为 0.3 ~ 0.8mm,长度为 5 ~ 9cm 的 Ag 丝,去除表面氧化层,然后用 0.1mol/L 的稀硝酸浸洗 20 ~ 35min;

a2) 以步骤 a1) 得到的 Ag 丝为正极,铂丝为负极,0.1mol/L HCl 为电解液,施加 18 微安的电流氧化 22 ~ 26h,得到暗紫色的 Ag/AgCl 电极。

8. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述 Ag/AgCl 电极面积为 $0.4\text{cm}^2 \sim 0.5\text{cm}^2$ 。

9. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,还包括 d) 将制备好的防冻 Ag/AgCl 参比电极浸泡在饱和 KCl 溶液中。

10. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述内参比液中乙二醇与水按重量比为 0.01 ~ 99 : 1。

一种防冻 Ag/AgCl 参比电极及其制备方法

技术领域

[0001] 本法明涉及电化学领域,具体涉及一种防冻 Ag/AgCl 参比电极及其制备方法。

背景技术

[0002] 参比电极是指电位具有稳定性和重现性的电极。可以用它作为基准来测量其他电极的电位,即测量各种电极电势时作为参照比较的电极,可以为电化学体系提供一定的电位参考。因此,参比电极的电极反应必须为单一的可逆反应,电极电势稳定性和重现性好。目前常使用的参比电极及其在不同温度下电位如表 1 所示:

[0003] 表 1 各种温度下参比电极的电位 (V vs. NHE)

[0004]

参比电极	10℃	15℃	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃
饱和甘汞电极	0.2507	0.2477	0.2444	0.2412	0.2378	0.2344	0.2307
(Hg, Hg ₂ Cl ₂ /KCl 饱和)	V	V	V	V	V	V	V
Ag/氯化 Ag 电极	0.2341	0.2286	0.2256	0.2223	0.2190	0.2157	0.2121
(Ag/AgCl, Cl ⁻ a=1)	V	V	V	V	V	V	V
硫酸亚汞电极	0.6270	0.6231	0.6193	0.6152	0.6111	0.6070	0.6031
(Hg/Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻ a=1)	V	V	V	V	V	V	V

[0005] 在常见的参比电极中, Ag/AgCl 电极具有制作简单、电位重现性好、更加环保等特点,应用越来越广泛。目前使用的 Ag/AgCl 参比电极主要有液态和固态两种。液态 Ag/AgCl 参比电极使用的内参比液为液态溶液,例如氯化钾水溶液, 1-丁基-1-甲基-吡咯烷双(三氟甲磺酰)亚胺 (P₁₄TFSI) 等室温离子液体。固态 Ag/AgCl 参比电极使用的内参比液是固态的氯化钾琼脂凝胶或者含有氯化钾的聚合物等。

[0006] 大量文献调研表明,研究者们通常关注 Ag/AgCl 参比电极在常温或者稍高于常温条件下的性能,对于低温环境下测量电化学体系所需要的参比电极则极为罕见。众多液态参比电极在低温下容易冻结而导致电位漂移甚至不能提供恒定的电位,例如常见的饱和氯化钾水溶液,限制了在低温情况下的应用。室温离子液体作为内参比电解液的参比电极也仅能在室温离子液体测试液中适用,目前室温离子液体合成成本和不易提纯等缺点也会限制在实际应用中的推广。虽然固态 Ag/AgCl 参比电极在低温下可以使用,但是电极需要长时间活化而且其低温性能并没有被研究。其它有机溶剂(乙腈,四氢呋喃)为基础的非 Ag/AgCl 参比电极虽然在低温下可以使用,但是制作过程复杂,有机溶剂的毒性较大,通常仅适用于有机体系。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题在于提供一种防冻 Ag/AgCl 及其制备方法以及应用, 制作简单、电位重现性好、更加环保, 能够分别适用于常温和低温的水溶液和有机液的电化学体系。

[0008] 为了解决现有技术问题, 本发明提供了一种防冻 Ag/AgCl 参比电极, 包括: Ag/AgCl 电极, 所述 Ag/AgCl 电极为表面具有 AgCl 镀层的 Ag 丝; 一端设置有铂丝的玻璃管; 所述 Ag/AgCl 电极封装于所述玻璃管的另一端, 且所述 AgCl 镀层处于所述玻璃管的内部; 所述玻璃管中填充有防冻内参比液; 所述内参比液为溶有 KCl 的水与乙二醇的混合溶液。

[0009] 优选的, 所述内参比液中乙二醇与水按重量比为 0.01 ~ 99 : 1。

[0010] 优选的, 所述 Ag 丝直径为 0.3 ~ 0.8mm, 长度为 5 ~ 9cm。

[0011] 优选的, 所述 AgCl 镀层面积为 $0.4\text{cm}^2 \sim 0.5\text{cm}^2$ 。

[0012] 优选的, 所述防冻 Ag/AgCl 参比电极适用温度范围为 $-40^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 。

[0013] 本发明还提供了一种防冻 Ag/AgCl 参比电极的制备方法, 包括:

[0014] a) 利用阳极氧化法以 Ag 丝和 HCl 为原料, 在 Ag 丝表面形成 AgCl 镀层, 得到 Ag/AgCl 电极;

[0015] b) 配制乙二醇的水溶液, 将 KCl 与所述乙二醇水溶液混合, 得到内参比液;

[0016] c) 将所述内参比液注入一端设置有铂丝的玻璃管中; 将步骤 a) 制备的 Ag/AgCl 电极封装在玻璃管另一端, 所述 AgCl 镀层处于玻璃管内部, 得到防冻 Ag/AgCl 参比电极。

[0017] 优选的, 步骤 a) 具体为:

[0018] a1) 截取直径为 0.3 ~ 0.8mm, 长度为 5 ~ 9cm 的 Ag 丝, 去除表面氧化层, 然后用 0.1mol/L 的稀硝酸浸洗 20 ~ 35min;

[0019] a2) 以步骤 a1) 得到的 Ag 丝为正极, 铂丝为负极, 0.1mol/L HCl 为电解液, 施加 18 微安的电流氧化 22 ~ 26h, 得到暗紫色的 Ag/AgCl 电极。

[0020] 优选的, 所述 Ag/AgCl 电极面积为 $0.4\text{cm}^2 \sim 0.5\text{cm}^2$ 。

[0021] 优选的, 还包括 d) 将制备好的防冻 Ag/AgCl 参比电极浸泡在饱和 KCl 溶液中。

[0022] 优选的, 所述内参比液中乙二醇与水按重量比为 0.01 ~ 99 : 1。

[0023] 本发明提供了一种防冻 Ag/AgCl 参比电极, 包括 Ag/AgCl 电极, 所述 Ag/AgCl 电极为表面具有 AgCl 镀层的 Ag 丝; 一端设置有铂丝的玻璃管; 所述 Ag/AgCl 电极封装于所述玻璃管的另一端, 且所述 AgCl 镀层处于所述玻璃管的内部; 所述玻璃管中填充有防冻内参比液; 所述内参比液为溶有 KCl 的水与乙二醇的混合溶液。本发明使用乙二醇作为内参比液的组分, 有效降低内参比液冰点的同时, 参比电极的电位在常温和低温下都较稳定, 能够在零下温度使用, 实验结果表明, 在温度为 $-40^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 下使用, 本发明提供的参比电极的稳定性和重现性好。

[0024] 本发明还提供了一种防冻 Ag/AgCl 参比电极的制备方法, 包括: a) 利用阳极氧化法以 Ag 丝和 HCl 为原料, 在 Ag 丝表面形成 AgCl 镀层, 得到 Ag/AgCl 电极; b) 配制乙二醇的水溶液, 将 KCl 与所述乙二醇水溶液混合, 得到内参比液; c) 将所述内参比液注入一端设置有铂丝的玻璃管中; 将步骤 a) 制备的 Ag/AgCl 电极封装在玻璃管另一端, 所述 AgCl 镀层处于玻璃管内部, 得到防冻 Ag/AgCl 参比电极。本发明提供的制备方法, 操作简单, 不使用昂贵有毒的有机溶剂, 而使用廉价环保的乙二醇作为内参比液的组分, 大大降低了生产成本,

适合在实验室自行制备或大规模工业化生产。

附图说明

- [0025] 图 1 本发明提供的防冻 Ag/AgCl 参比电极的结构示意图；
- [0026] 图 2 本发明实施例 3 提供的防冻 Ag/AgCl 参比电极阳极极化曲线图；
- [0027] 图 3 本发明实施例 3 提供的防冻 Ag/AgCl 参比电极阴极极化曲线图；
- [0028] 图 4 本发明实施例 1～4 与比较例 1 提供的参比电极在 25℃ 下所表征的玻碳电极的电化学特性曲线；
- [0029] 图 5 本发明实施例 1～4 提供的参比电极在 -20℃ 下所表征的玻碳电极的电化学特性曲线；
- [0030] 图 6 本发明实施例 2～4 提供的参比电极在 -40℃ 下所表征的玻碳电极的电化学特性曲线；
- [0031] 图 7 本发明实施例 1～4 与比较例 1 提供的参比电极在 -40℃ 使用后再在 25℃ 下使用所表征的玻碳电极的电化学特性曲线。

具体实施方式

[0032] 为了进一步了解本发明,下面结合实施例对本发明的优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点而不是对本发明专利要求的限制。

[0033] 本发明提供了一种防冻 Ag/AgCl 参比电极,在内参比液中添加了乙二醇,降低内参比液的冰点,使内参比液在常温和低温下均具有良好的导电性,电位重现性,而且避免了使用有毒有机溶剂作为内参比液而带来的环境污染问题。

[0034] 按照本发明,图 1 为本发明提供的防冻 Ag/AgCl 参比电极结构示意图,如图 1 所示,本发明提供的防冻 Ag/AgCl 参比电极包括:Ag 丝 1、AgCl 镀层 2、玻璃管 3、内参比液 4、铂丝 5;其中所述玻璃管 3 的一端设置有铂丝 5,玻璃管中注有内参比液 3,所述 Ag 丝 1 镀有 AgCl 镀层 2 的部分浸泡在内参比液 3 中,并封装在所述玻璃管 3 的另一端,得到防冻 Ag/AgCl 参比电极。所述铂丝一部分放在玻璃管内部,在高温作用下,玻璃融化后将其固定,另一端插有 Ag 丝的玻璃管口优选使用封口膜封装。优选将所述防冻 Ag/AgCl 参比电极放置于 KCl 饱和的水溶液中保存,防止电极稳定而造成的检测电位漂移。

[0035] 按照本发明,所述内参比液中乙二醇与水按重量比为 0.01～99:1,更优选为 0.1～90:1,最优选为 32.3～72.2:27.8～67.7。所述 Ag 丝直径优选为 0.3～0.8mm,更优选为 0.4～0.6mm,最优选为 0.5mm。长度优选 5～9cm,更优选 7cm。所述 Ag/AgCl 电极表面积优选为 0.4cm²～0.5cm²。所述参比电极适用温度范围为 -40℃～25℃。

[0036] 按照本发明,所述 AgCl 镀层通过阳极氧化化获得,首先截取优选为 0.3～0.8mm,更优选为 0.4～0.6mm,最优选为 0.5mm,长度优选 5～9cm,更优选 7cm 的 Ag 丝,用 1500# 的砂纸打磨所述 Ag 丝表面,去除表面氧化层,然后用 0.1mol/L 的稀硝酸浸洗 20～35min;

[0037] 然后以稀硝酸浸洗后的 Ag 丝为正极,铂丝为负极,0.1mol/L HCl 为电解液,在 18 微安的电流作用下氧化 22～26h,所述 Ag 丝表面形成 AgCl 镀层,得到暗紫色的 Ag/AgCl 电极。

[0038] 按照本发明,将乙二醇与水混合得到乙二醇水溶液,然后将固体 KCl 溶于乙二醇和水混合溶液中得到内参比液;其中所述乙二醇占乙二醇与水的质量总和的百分数优选为 0.01%~100%,更优选为 10%~90%,最优选为 32.3%~72.2%。

[0039] 将所述内参比液注入一玻璃管中;将所述 Ag 丝表面镀有 AgCl 镀层的部分封装在玻璃管中,得到防冻 Ag/AgCl 参比电极;所述玻璃管另一端设置有铂丝。铂丝作为导线和测试液接触,铂丝处于玻璃管外部的部分浸泡在测试液中,可以检测测试液的电位。铂丝和 Ag/AgCl 组装在一起的,但是不接触,通过内参比液接触和导通,形成参比电极。

[0040] 实施例 1

[0041] 截取直径为 0.5mm,长度为 7cm 的 Ag 丝,用 1500[#] 砂纸打磨,去除表面氧化层,然后用 0.1mol/L 的稀硝酸浸洗 30min;以浸洗完的 Ag 丝为正极,铂丝为负极,0.1mol/L HCl 为电解液,施加 18 微安的电流氧化 24h,得到暗紫色的 Ag/AgCl 电极。

[0042] 将 32.3g 乙二醇与 67.7g 的水混合得到乙二醇的水溶液,向所述乙二醇的水溶液中加入 KCl 至 KCl 的浓度为 3mol/L,得到内参比液。

[0043] 将所述内参比液注入一端带有铂丝的玻璃管中,将 Ag 丝表面镀有 AgCl 的部分封装在玻璃管的另一端,得到防冻 Ag/AgCl 参比电极,并将所述参比电极浸泡在饱和 KCl 水溶液中保存。

[0044] 实施例 2

[0045] 截取直径为 0.5mm,长度为 7cm 的 Ag 丝,用 1500[#] 砂纸打磨,去除表面氧化层,然后用 0.1mol/L 的稀硝酸浸洗 30min;以浸洗完的 Ag 丝为正极,铂丝为负极,0.1mol/L HCl 为电解液,施加 18 微安的电流氧化 24h,得到暗紫色的 Ag/AgCl 电极。

[0046] 将 52.7g 乙二醇与 47.3g 的水混合得到乙二醇的水溶液,向所述乙二醇的水溶液中加入 KCl 至 KCl 的浓度为 2mol/L,得到内参比液。

[0047] 将所述内参比液注入一端带有铂丝的玻璃管中,将 Ag 丝表面镀有 AgCl 的部分封装在玻璃管的另一端,得到防冻 Ag/AgCl 参比电极,并将所述参比电极浸泡在饱和 KCl 水溶液中保存。

[0048] 实施例 3

[0049] 截取直径为 0.5mm,长度为 7cm 的 Ag 丝,用 1500[#] 砂纸打磨,去除表面氧化层,然后用 0.1mol/L 的稀硝酸浸洗 30min;以浸洗完的 Ag 丝为正极,铂丝为负极,0.1mol/L HCl 为电解液,施加 18 微安的电流氧化 24h,得到暗紫色的 Ag/AgCl 电极。

[0050] 将 72.2g 乙二醇与 27.8g 的水混合得到乙二醇的水溶液,向所述乙二醇的水溶液中加入 KCl 至 KCl 的浓度为 1mol/L,得到内参比液。

[0051] 将所述内参比液注入一端带有铂丝的玻璃管中,将 Ag 丝表面镀有 AgCl 的部分封装在玻璃管的另一端,得到防冻 Ag/AgCl 参比电极,并将所述参比电极浸泡在饱和 KCl 水溶液中保存。

[0052] 实施例 4

[0053] 截取直径为 0.5mm,长度为 7cm 的 Ag 丝,用 1500[#] 砂纸打磨,去除表面氧化层,然后用 0.1mol/L 的稀硝酸浸洗 30min;以浸洗完的 Ag 丝为正极,铂丝为负极,0.1mol/L HCl 为电解液,施加 18 微安的电流氧化 24h,得到暗紫色的 Ag/AgCl 电极。

[0054] 将 100g 乙二醇 KCl 混合,至 KCl 的浓度为 0.5mol/L,得到内参比液。

[0055] 将所述内参比液注入一端带有铂丝的玻璃管中,将 Ag 丝表面镀有 AgCl 的部分封装在玻璃管的另一端,得到防冻 Ag/AgCl 参比电极,并将所述参比电极浸泡在饱和 KCl 水溶液中保存。

[0056] 对比例 1

[0057] 截取直径为 0.5mm,长度为 7cm 的 Ag 丝,用 1500[#] 砂纸打磨,去除表面氧化层,然后用 0.1mol/L 的稀硝酸浸洗 30min;以浸洗完的 Ag 丝为正极,铂丝为负极,0.1mol/L HCl 为电解液,施加 18 微安的电流氧化 24h,得到暗紫色的 Ag/AgCl 电极。

[0058] 将 100g 水与 34gKCl 混合至溶液饱和,得到内参比液。

[0059] 将所述内参比液注入一端带有铂丝的玻璃管中,将 Ag 丝表面镀有 AgCl 的部分封装在玻璃管的另一端,得到防冻 Ag/AgCl 参比电极,并将所述参比电极浸泡在饱和 KCl 水溶液中保存。

[0060] 实施例 5

[0061] 常温下内参比液导电率测定

[0062] 采用 DJS-10C 型导电率仪分别测定实施例 1~4 与比较例 1 制备的内参比液的的导电率,结果如表 2 所示,随着乙二醇含量增加,内参比液的导电率减小。

[0063] 表 2 实施例 1~4 与比较例 1 提供的

[0064] 防冻 Ag/AgCl 参比电极的电导率测定结果

[0065]	电极	wt % EG	wt % H ₂ O	KCl 的最大浓度	导电率 / mScm ⁻¹
	比较例 1	0	100	饱和	178.7382
	实施例 1	32.3	67.7	3 M	104.5828
	实施例 2	52.7	47.3	2 M	54.0223
	实施例 3	72.2	27.8	1 M	25.9635
	实施例 4	100	0	0.5 M	2.0953

[0066] 实施例 6

[0067] 不同温度下电极电位测定

[0068] 在 25℃ 下,将实施例 1~4 制备的防冻 Ag/AgCl 参比电极,以及比较例 1 制备的参比电极与常用 Ag/AgCl 参比电极分别置于五种不同电解质中,并测量防冻参比电极与常用参比电极之间的电位差,以及防冻参比电极之间的电位差,电位差越小说明电极的重现性越好,低温电位检测稳定。其中,常用 Ag/AgCl 参比电极的内参比液为饱和 KCl 水溶液,五种电解质溶液分别为 1mol/L KCl 水溶液、32.3wt% 乙二醇 +67.7wt% 水 +1mol/L KCl 组成的混合溶液、52.6wt% 乙二醇 +47.4wt% 水 +1mol/L KCl 组成的混合溶液、72.2wt% 乙二醇 +27.8wt% 水 +1mol/L KCl 组成的混合溶液、100wt% 乙二醇 +1mol/L KCl 组成的混合溶液。

[0069] 表 3 为实施例 1~4 与比较例 1 制备的各电极在不同温度下相对于常用 Ag/AgCl 电极的电极电位,以及实施例 1~4 之间的电极电位差。由于常用 Ag/AgCl 电极内参比电解液在 -10℃ 以下冻结,因此不能作为低温下使用的参比电极,为了考察防冻参比电极的低温电极电位,分别测定了防冻参比电极之间在常温与低温下的电位差。由表格 3 数据可知,

在常温和低温下防冻参比电极与常用参比电极之间以及防冻参比电极之间的电位差不大，在允许的误差范围内，允许的误差范围为电位差值小于等于 11mV，说明本发明提供的防冻 Ag/AgCl 参比电极可以提供相对较好的电位参考。

[0070] 表 3 实施例 1～4 以及比较例 1 在不同温度和不同电解质中的电位检测
[0071]

电极 测试溶液	T/°C	比 较例 1	实 施 例 1	实 施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	
1mol/L KCl 水溶液	25	0.1	2.8	4.8	5.2	6.7	与常用 Ag/AgCl 参比 电极的电位差
		mV	mV	mV	mV	mV	
	-5	0.1	2.8	4.4	5	6.5	
		mV	mV	mV	mV	mV	
	-10	-1.8	0.3	1.6	3.5	5.8	
		mV	mV	mV	mV	mV	
1 mol/L KCl 水溶液	-20	电解质冻结无法检测					
32.3wt%EG+67.7wt%H ₂ O+1 mol/L KCl	25				1.4	2	与实施例 1 制 备的电极的电 位差
					mV	mV	
32.3wt%EG+67.7wt%H ₂ O+1 mol/L KCl	-20				-1.9	-1.5	
					mV	mV	
32.3wt%EG+67.7wt%H ₂ O+1 mol/L KCl	-30	电解质冻结无法检测					
52.6wt%EG+47.4wt%H ₂ O+1 mol/L KCl	25				0.3	2.3	与实施例 2 制 备的电极的电 位差
					mV	mV	
52.6wt%EG+47.4wt%H ₂ O+1 mol/L KCl	-30				1.0	5.3	
					mV	mV	
52.6wt%EG+47.4wt%H ₂ O+1 mol/L KCl	-40				-7.5	-8.4	
					mV	mV	

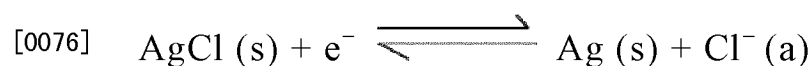
[0072]

[0073] 实施例 7

[0074] 防冻参比电极的去极化性能的表征。

[0075] 参比电极的去极化性能代表了电极在有电流条件下的电位偏移和参比电极的平衡可逆性。作为参比电极的半电池，要求电极可逆性好，在有电流通过时，电极电位不会产

生较大的漂移,且能迅速恢复到初始的开路电位。所述参比电极的半电池是指半电池是指的此参比电极的电极(半电池)反应:



[0077] 电极电势的计算公式为:

[0078]

$$\Phi_{\text{AgCl/Ag}} = \Phi_{\text{AgCl/Ag}}^{\theta} - RT/F \ln a_{\text{Cl}^-}$$

[0079] 可逆性就是指此参比电极反应的可逆性。当瞬间电流流过电极时,电极电位也相应增大,电流消失后,电极又能迅速恢复到原状。这是判断参比电极好坏的一个重要指标。

[0080] 二电极体系, 实施例 1~4 与比较例 1 提供的电极分别为工作电极,常用的 Ag/AgCl 电极为参比电极,分别对阳极和阴极施加 0.002mAcm^{-2} , 0.02mAcm^{-2} 、 0.2mAcm^{-2} 的电流密度。其阳极和阴极一秒的极化曲线如图 2、图 3 所示,其中图 2 为阳极极化曲线,图 3 为阴极极化曲线。图中 a 为比较例 1 制备的参比电极的极化曲线, b、c、d、e 分别为实施例 1~4 制备的参比电极的极化曲线, common Ag/AgCl 为常用 Ag/AgCl 电极的极化曲线,当在 $0.002\text{mAcm}^{-2} \sim 0.02\text{mAcm}^{-2}$ 的低电流密度下,使用实施例 1~4 提供的防冻参比电极时,其电位变化不大,并且能迅速恢复至开路电压,在 0.2mAcm^{-2} 的高电流密度下,实施例 1~4 提供的防冻参比电极电位变化稍大,但也能迅速恢复至开路电压。由此可知,防冻参比电极具有较好的去极化性能。

[0081] 实施例 8

[0082] 防冻 Ag/AgCl 参比电极对氯离子响应敏感度测试

[0083] 以常用 Ag/AgCl 电极为参比电极,实施例 1~4 提供的防冻参比电极分别为工作电极,测试不同浓度氯化钾水溶液两电极间电位差。

[0084] 测试结果如表 5 所示,随着氯离子浓度增加,各电极电位变化较小,说明防冻参比电极对 Cl^- 浓度变化的敏感度不大,因此可以为氯离子浓度为 $0.1\sim 3.0\text{mol/L}$ 间的溶液提供电位参照。

[0085] 表 4、防冻 Ag/AgCl 参比电极对氯离子响应敏感度测试结果

[0086]

电极 Cl ⁻ 浓度(mol/L)	a	b	c	d	e
0.1	1.4 mV	4.8 mV	7.1 mV	6.8 mV	9.7 mV
0.25	0.8 mV	4.4 mV	6.8 mV	6.3 mV	9.5 mV
0.5	0.5 mV	4.3 mV	6.1 mV	6.2 mV	9.3 mV
1	0.5 mV	3.6 mV	5.8 mV	5.8 mV	9 mV
1.5	0.4 mV	3.3 mV	5.5 mV	5.7 mV	8 mV
2	0.4 mV	3.2 mV	5.3 mV	5.5 mV	7.8 mV
2.5	0.3 mV	3.1 mV	5.1 mV	5.3 mV	7.4 mV
3	0.2 mV	3 mV	4.7 mV	5.1 mV	7.2 mV

[0087] 实施例 9

[0088] 防冻参比电极在常温和低温电化学中的应用

[0089] 在 25℃ 下, 分别以实施例 1 ~ 4 与对比例 1 提供防冻参比电极为参比电极, 铂片为对极, 玻碳电极为工作电极, 以 1mol/L KCl+0.01mol/LK₃[Fe(CN)₆] 水溶液电解液为探针, 表征玻碳电极的电化学性质。结果如图 4 所示, 其中 a 为比较例 1 制备的参比电极所表征的玻碳电极的电化学性能曲线, b、c、d、e 分别为实施例 1 ~ 4 制备的防冻参比电极所表征的玻碳电极的电化学性能曲线。通过曲线可知实施例 1 ~ 4 提供的参比电极与对比例 1 提供的参比电极之间并无明显的电位差异。

[0090] 在 -20℃ 下, 分别以实施例 1 ~ 4 提供的防冻参比电极为参比电极, 铂片为对极, 玻碳电极为工作电极, 以 1mol/L KCl+0.01mol/LK₃[Fe(CN)₆]+32.3wt% 乙二醇+67.7wt% 水的混合电解液为探针, 表征玻碳电极的电化学性质。结果如图 5 所示, 其中 a 为比较例 1 制备的参比电极所表征的玻碳电极的电化学性能曲线, b、c、d、e 分别为实施例 1 ~ 4 制备的防冻参比电极所表征的玻碳电极的电化学性能曲线。

[0091] 在 -40℃ 下, 分别以实施例 2 ~ 4 提供的防冻参比电极为参比电极, 铂片为对极, 玻碳电极为工作电极, 以 1mol/L KCl+0.01mol/LK₃[Fe(CN)₆]+52.6wt% 乙二醇+47.4wt% 水的混合电解液为探针, 表征玻碳电极的电化学性质。结果如图 6 所示, 其中 a 为比较例 1 制备的参比电极所表征的玻碳电极的电化学性能曲线, b、c、d、e 分别为实施例 1 ~ 4 制备的防冻参比电极所表征的玻碳电极的电化学性能曲线。

[0092] 在 -20℃ 以及 -40℃ 下, 对比例 1 提供的参比电极由于内参比液的结冻导致电位极度不稳, 无法提供恒定电位。而实施例 1 ~ 4 提供的防冻参比电极在 -20℃ 以及 -40℃ 的低温环境下仍然能提供稳定的电极电位, 并用于表征玻碳电极。

[0093] 实施例 10

[0094] 在 -40℃ 使用后的参比电极回复到常温下电极电位测定以及电化学特性

[0095] 各电极在 -40℃ 下使用后, 放入 25℃ 环境中表征其电化学特性。在 25℃ 下, 分别以对比例 1 与实施例 1 ~ 4 为参比电极, 铂片为对极, 玻碳电极为工作电极, 以 1mol/L

KCl+0.01mol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ 的水溶液电解液为探针,表征玻碳电极的电化学性质。结果如图 7 所示,其中 a 为比较例 1 制备的参比电极所表征的玻碳电极的电化学性能曲线,b、c、d、e 分别为实施例 1~4 制备的防冻参比电极所表征的玻碳电极的电化学性能曲线。由曲线可知在 $-40^{\circ}C$ 下使用后,实施例 1~4 制备的防冻参比电极并无明显的电位漂移。而对比例 1 提供的参比电极电位有所漂移。说明本发明提供的防冻参比电极即使在低温下使用下在室温下的电位漂移小,依然稳定,重现性和稳定性好。

[0096] 以上对本发明提供的一种 Ag/AgCl 参比电极及其制备方法进行了详细的介绍,本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

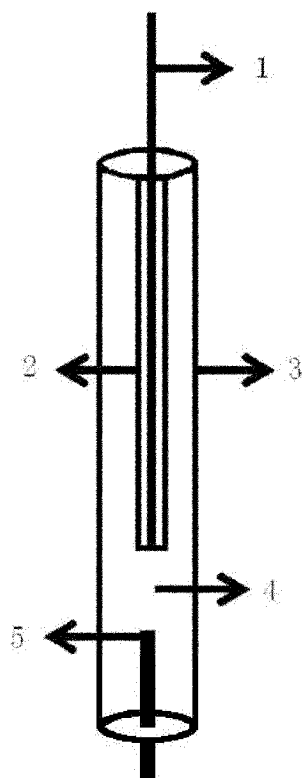


图 1

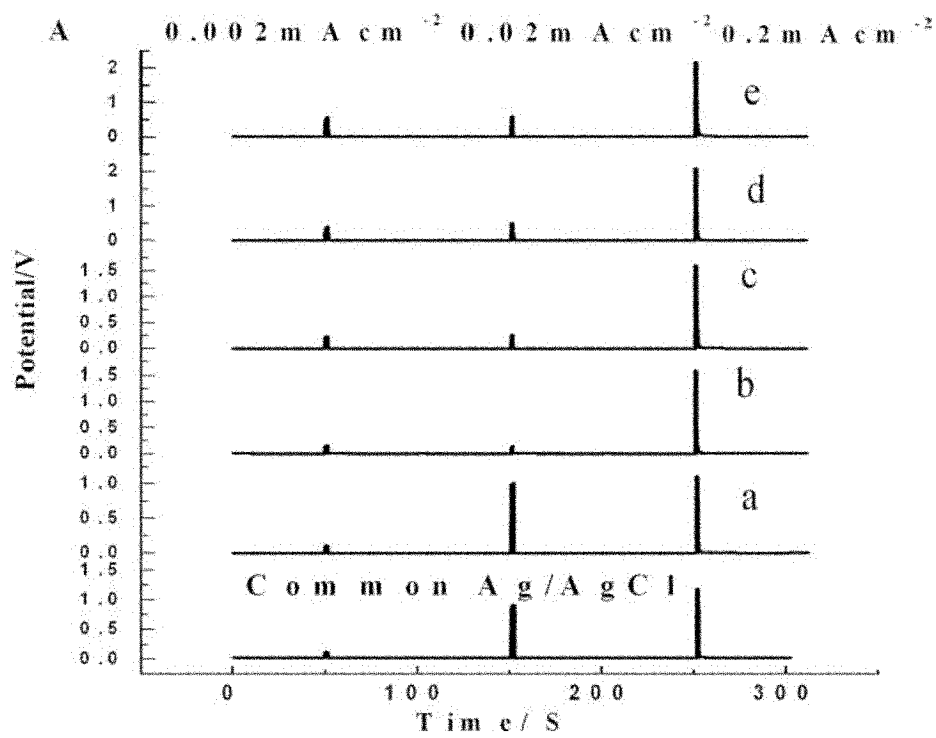


图 2

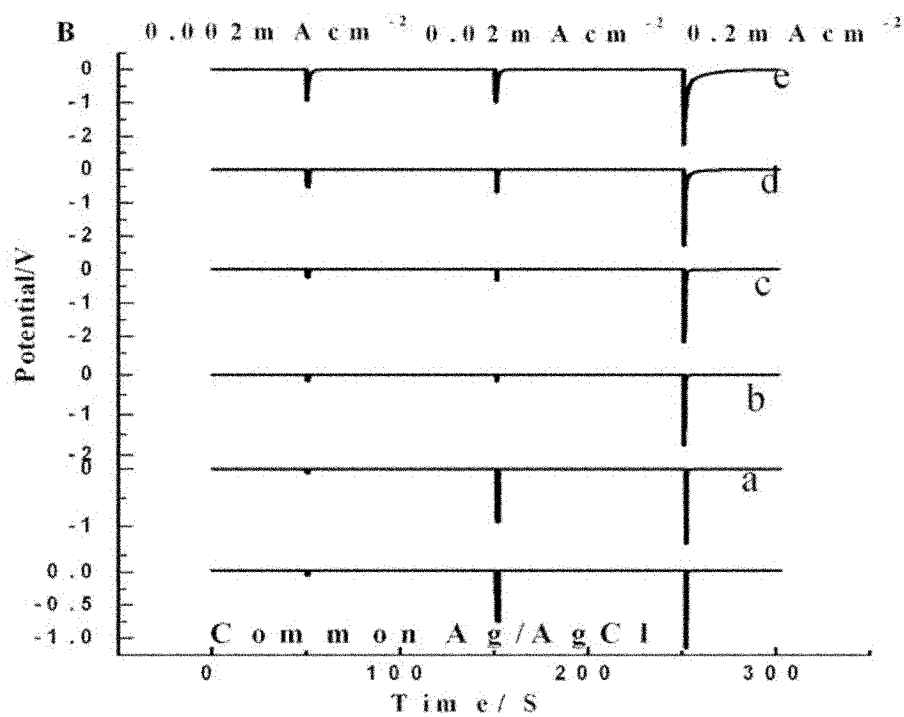


图 3

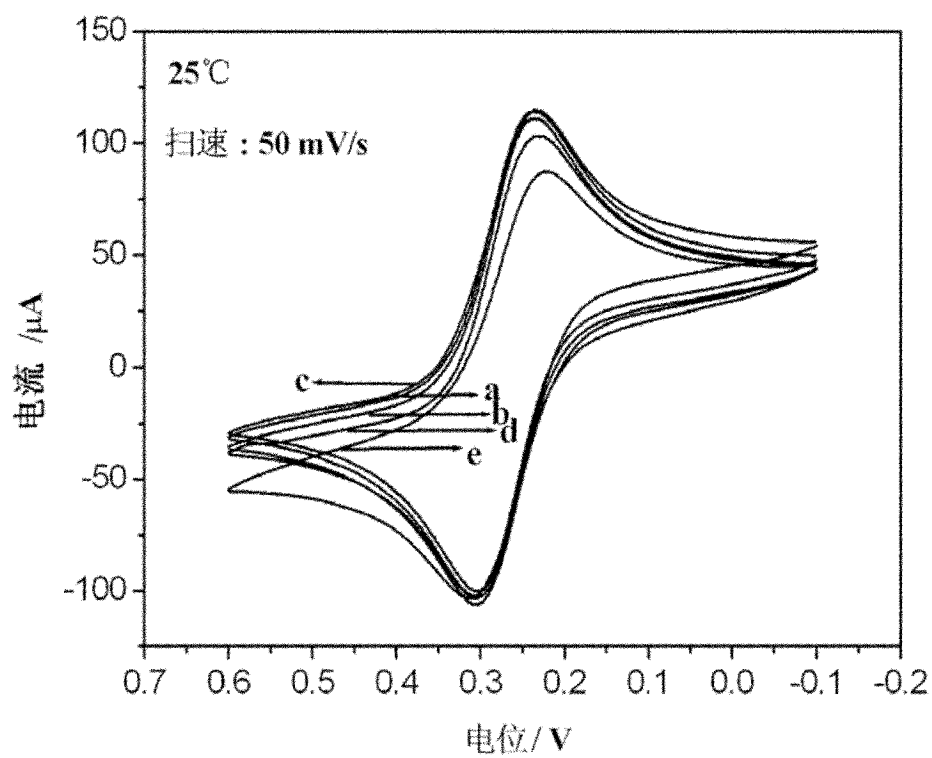


图 4

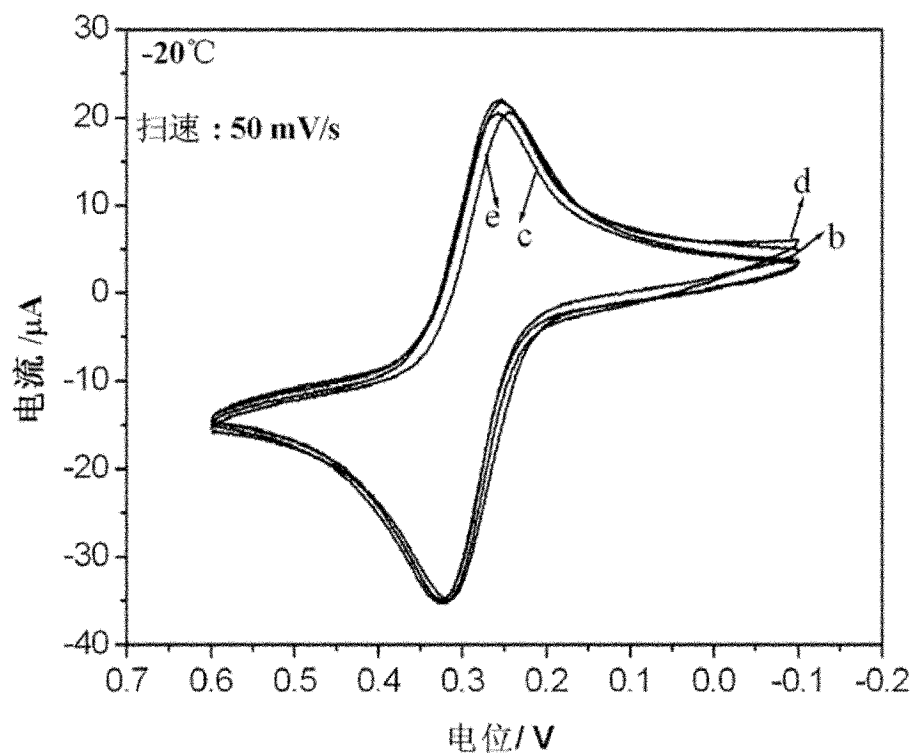


图 5

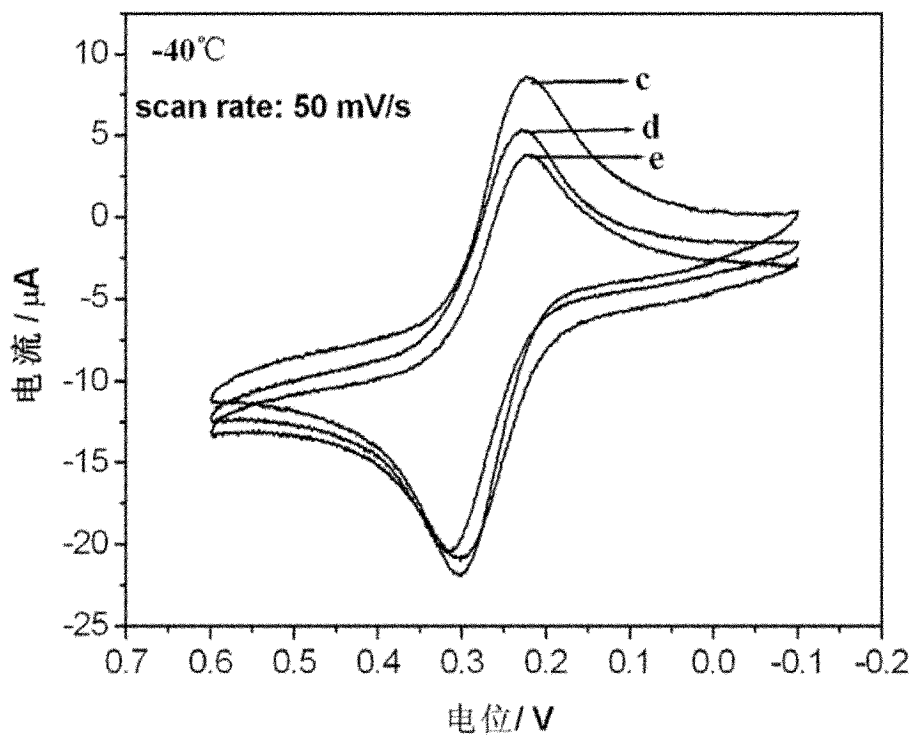


图 6

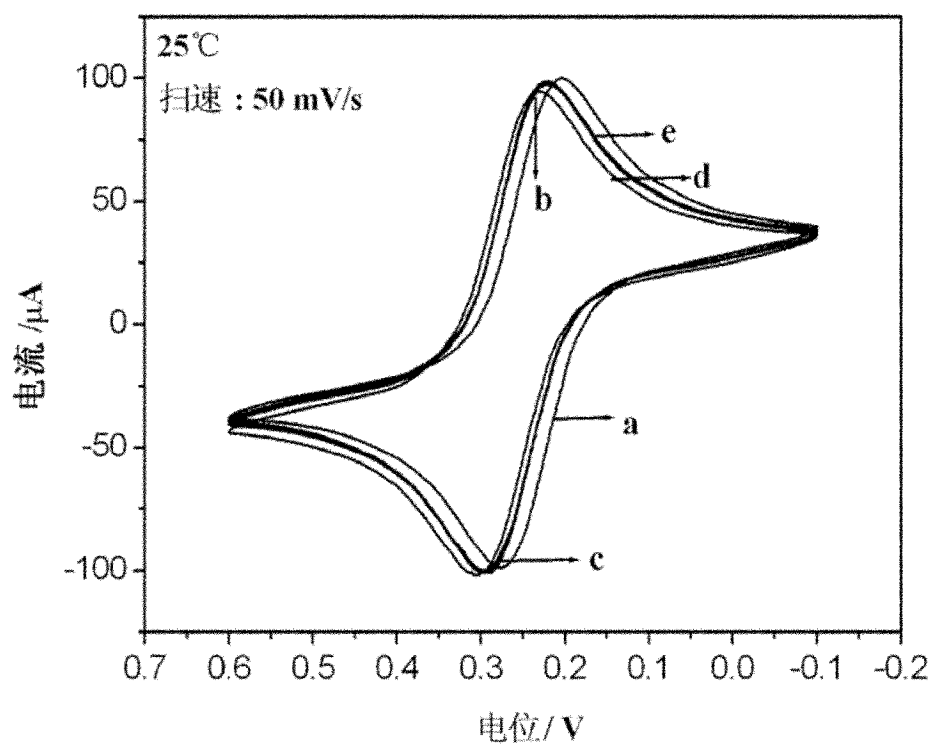


图 7