

# 参比电极体系内阻对电化学阻抗谱的影响

李谋成 曾潮流 林海潮

(金属腐蚀与防护国家重点实验室 中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

**摘要** 在参比电极体系有无鲁金毛细管的条件下,测定了316不锈钢在不同浓度NaCl溶液中的电化学阻抗谱.实验结果表明参比电极体系内阻和溶液电导率对电化学阻抗谱的高频相移均有较大的影响.

**关键词** 电化学阻抗谱 高频相移 参比电极体系 鲁金毛细管

**中图分类号** TG174.36 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)03-0125-03

## EFFECT OF INTERNAL RESISTANCE OF REFERENCE ELECTRODE SYSTEM ON ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY(EIS)

LI Moucheng, ZENG Chaoliu, LIN Haichao

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

**ABSTRACT** The extraneous high-frequency phase shifts in EIS can obscure experimental data and cloud the true analysis of a spectrum. So it is very important to discern the artifacts resulted from various factors during experiment and analysis. The EISs of 316 stainless steel in NaCl solutions of different concentrations were measured with and without Luggin capillary. The results showed that the large internal resistance of the reference electrode system induced capacitive high-frequency phase shift in impedance measurement. It was also observed that high-frequency phase shifts were reduced with the decrease of solution resistance and the internal resistance of reference electrode system.

**KEY WORDS** EIS, high-frequency phase shift, reference electrode system, luggin capillary

电化学阻抗谱(EIS)测量技术在电化学领域的应用十分广泛,尤其在腐蚀科学领域,它对腐蚀体系的扰动小且可获得丰富的电极表面信息,是研究腐蚀机理的有效工具<sup>[1,2]</sup>.近年来,计算机技术的发展已使EIS的测量变得非常简便,但阻抗谱的数据解析仍面临很多难题,其中,高频相移(高频伪阻抗谱)的出现甚至可能导致得出错误的结论<sup>[3]</sup>.在低电导率介质中电极的EIS常含有高频相移,它与参比电极、恒电位仪、电解池、盐桥及鲁金(Luggin)毛细管、导线等因素及其协同作用密切相关<sup>[4~9]</sup>.一般认为,高频相移是由测量电路中的杂散电容引起的.

在三电极电解池测量体系中,参比电极常与盐桥和Luggin管结合使用,而为了减小被测溶液、盐

桥溶液和参比电极溶液间的相互污染,采用多孔陶瓷等器件使其分隔,于是这些部件组成的参比电极体系的内阻有较大变化<sup>[10,11]</sup>,因此必须深入研究参比电极体系内阻对EIS的影响,为阻抗谱的测量和正确解析提供基本信息.Luggin管的内阻是参比电极体系内阻的组成之一,实际应用中其内阻非常小,但是,为了改变参比电极体系的内阻,本工作采用增大Luggin管内阻的途径以模拟不同内阻的参比电极体系来研究其对EIS的影响.

### 1 实验方法

实验介质为0.01、0.1及1 mol/L NaCl溶液和0.001 mol/L氨基磺酸溶液,未除氧,温度为40℃.实验采用三电极体系:研究电极为10 mm×10 mm的316不锈钢(316SS),非工作表面用环氧树脂封装.试验前,电极依次经360#~700#水磨砂纸打磨、丙酮和蒸馏水清洗.辅助电极为Pt片.参比电极

国家重点基础研究项目资助(G2000026409)

收到初稿:2000-10-13;收到修改稿:2000-11-09

作者简介:李谋成,男,1970年生,博士生,讲师

体系由饱和甘汞电极(SCE)和一端含 Luggin 管(内径 1 mm,长 40 mm)的 V 型玻璃元件组成,不同浓度的 NaCl 溶液进入 Luggin 管便形成了具有不同内阻的参比电极体系, Luggin 管口距研究电极表面约 2 mm;同时,为了比较,也将 SCE 单独用作参比电极,即在用上述参比电极体系测得 EIS 后,立即去掉 Luggin 管,把 SCE 直接插入同一被测体系中再次进行 EIS 测量。

EIS 的测量应用 EG&G 公司的 M263 恒电位仪、MS210 锁相放大器和 M398 测试软件以及 486 微机组成的测试系统,频率范围为 99.8 kHz~10 mHz,交流激励信号幅值为 5 mV.测量在研究电极浸入介质约 1 h 后的腐蚀电位下进行。

## 2 结果与讨论

图 1 为 316SS 在不同浓度 NaCl 溶液中腐蚀的 EIS,实线和虚线分别表示用 SCE 加 Luggin 管作参比电极体系和直接用 SCE 作参比电极测定的结果.其中,复平面阻抗谱的低频部分均为半径很大的一段圆弧,为了便于比较高频谱的变化,本图未给出低频谱,但可以从 Bode 图中查看全谱。

由图 1 可知,介质的浓度变化和 Luggin 管的使用都对 EIS 有较大的影响.实验结束取出研究电极时,其表面仍很光亮、无蚀点,结合 EIS 可知,电极在各种体系中均处于钝态。

3 种溶液中,直接用 SCE 作参比电极测得的 EIS 基本相同;在高频部分均存在一定的感抗性相移,这是由恒电位仪中电流采样电阻和/或 SCE 的内阻所决定的<sup>[4,7]</sup>.而用 SCE 加 Luggin 管作参比电极体系时,在 0.01 mol/L NaCl 溶液中测定的阻抗谱明显地呈现 2 个时间常数、高频部分还出现了一个完整的半圆;随着溶液浓度的增大,高频时间常数和半圆消失.2 种参比电极体系测得的低频 EIS 几乎重合,在 1 mol/L NaCl 溶液中,EIS 甚至近似全频重合.由于研究电极在被测体系中处于钝态,且 2 种参比电极体系的测量是在短时间内相继进行的,故而研究电极的表面及反应过程在此期间应无显著变化(2 种 EIS 低频的近似重合也说明了这一点).由此可知,上述高频半圆和时间常数的出现是不真实的,属于容抗性相移.高频感抗性相移容易辨认,在解析 EIS 时可以直接删除,而高频容抗性相移则不易分辨,会解析出错误的结果<sup>[3]</sup>。

NaCl 浓度从 0.01 mol/L 增大到 1 mol/L 时,溶

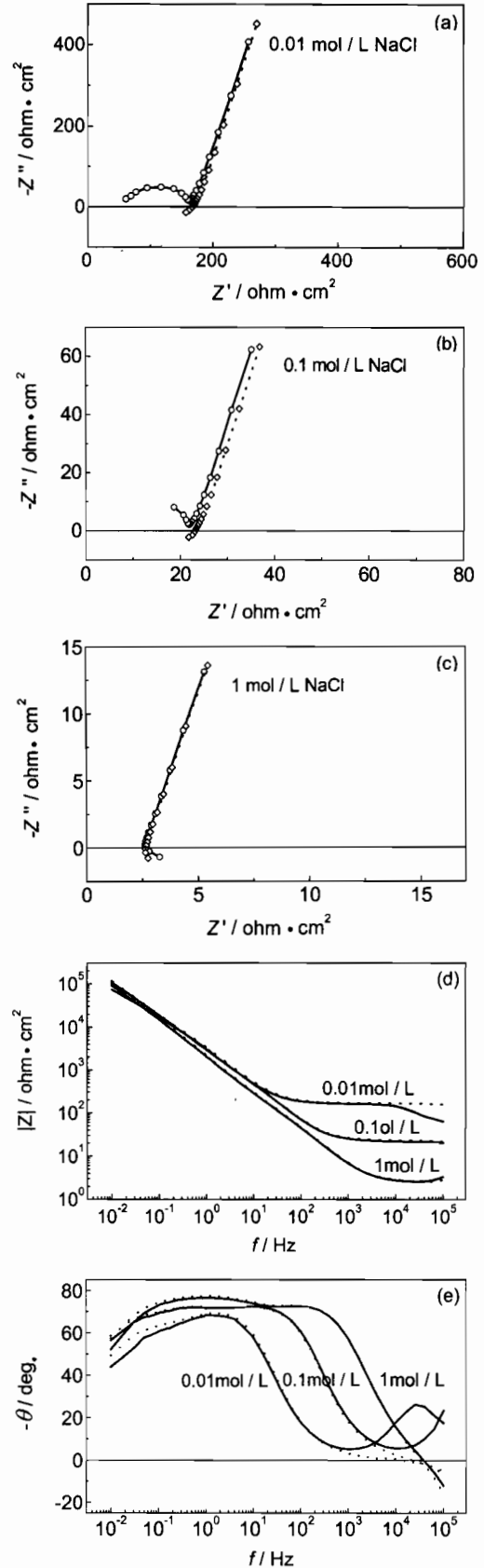


Fig.1 Impedance plots for 316SS in NaCl solutions measured with (○) and without (□) Luggin capillary

液电导率有较大的变化,如图 1(d)的高频水平段所示,参比电极(体系)至研究电极间的介质电阻相差约 70 倍;同时,Luggin 管的内阻也应有相应的变化,即比电极体系的内阻随着 NaCl 浓度的增大而减小.表 1 给出了图 1 中 EIS 上高频相移结束点频率,其中  $f$  和  $f'$  分别表示用 SCE 加 Luggin 管作参比电极体系和直接用 SCE 作参比电极测定的结果.由表 1 可知, $f'$  随 NaCl 浓度的增大而升高,即高频相移减弱,这是由溶液电导率的增大引起参比电极至研究电极、辅助电极间的溶液电阻减小所致<sup>[6,7]</sup>. $f$  也随 NaCl 浓度增大而升高,但其变化幅度明显比  $f'$  的变化幅度大,而 2 种参比电极体系至研究电极间的介质电阻在 3 种溶液中均分别近似相等(见图 1(d)).结合图 1(a)~(c)可推知,高频容抗性相移主要是由参比电极体系的内阻较大引起的,随其内阻的减小,高频相移逐渐减弱;在 1 mol/L NaCl 溶液中,Luggin 管的内阻非常小,这时相当于将 SCE 直接置于溶液中,故而 2 种参比电极体系测得的 EIS 几乎完全重合, $f'$  与  $f$  相等.但同时亦可看出,即使在 1 mol/L 这样的高电导率的溶液中,EIS 也含有高频相移.

此外,在 0.001 mol/L 氨基磺酸溶液中,用 SCE 加 Luggin 管参比电极体系测定 EIS 时也出现了较强容抗性高频相移;而当将 Luggin 管口用脱脂棉塞住并在管中加入饱和硝酸铵溶液时,强容抗性高频相移转变为弱感抗性相移,并且与直接用 SCE 测定的结果基本一致,这就进一步表明上述容抗性高频相移是由参比电极体系的内阻较大带来的.

Table 1 Frequency of the points where high - frequency phase shifts ended

NaCl/mol·L <sup>-1</sup>	$f$ /Hz	$f'$ /Hz
0.01	998	15817
0.1	9980	25069
1	38731	38731

### 3 结论

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,且高频相移随其内阻减小而减弱.电化学阻抗谱的高频相移在低电导率溶液中较强而在高电导率溶液中较弱.

### 参考文献:

- [1] Mansfeld F. Corrosion, 1988, 44(12):856
- [2] Lorenz W J, Mansfeld F. Corros. Sci., 1981, 21(9):647
- [3] Mansfeld F, Lin S, Chen Y C, et al. Electrochem. Soc., 1988, 135(4):906
- [4] Mansfeld F, Kendig M W, Tsai S. Corrosion, 1982, 38(11):570
- [5] Mansfeld F. Corrosion, 1981, 37(5):301
- [6] Chechirlian S, Keddani M, Takenouti H. Electrochemical Impedance Analysis and Interpretation. Scully J R, Silverman D C, Kendig M W. eds. Philadelphia: ASTM STP 118. 1993. 23
- [7] Stewart K C, Kolman D G, Taylor S R. ibid. 73
- [8] Feng Y Q, Zhou G D, Cai S M. Electrochim. Acta, 1991, 36(5/6):1093
- [9] Stoyanov B S, Stoyanov Z B. J. Appl. Electrochem., 1987, 17:1150
- [10] 周伟舫. 电化学测量. 上海:上海科技出版社, 1985. 185
- [11] 冯业铭, 朱成栋. 恒电位仪电路原理及其应用. 北京:中国矿业大学出版社, 1994. 92