



الکترود مرجع

**Reference Electrode**

[Farsi.msrpco.com](http://Farsi.msrpco.com)

07136364339

## مقدمه

الکتروود مرجع نوعی از الکتروود است که دارای ولتاژ پایدار و مشخص بوده و برای اندازه گیری اختلاف پتانسیل در یک سل الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد. واکنش های الکتروشیمیایی در یک سل، حاصل تغییرات دو نیم پیل مستقل هستند که یکی از آن ها الکتروود مرجع<sup>۱</sup> و دیگری الکتروود کاری<sup>۲</sup> است. به منظور تمرکز بر پتانسیل الکتروود کاری باید الکتروود مرجع در شرایط استاندارد ثابت باقی بماند.

در الکتروشیمی اتصال الکتریکی یک ماده رسانا با یک ماده ی رسانای یونی مثل یک محلول الکتروولیت، باعث تشکیل الکتروود<sup>۳</sup> می شود. در سطح تماس، یک لایه الکتروشیمیایی تشکیل می شود. از آنجایی که این دو فاز غیر قابل اختلاط هستند و خواص بسیار متفاوتی دارند، میدان های الکتریکی در مرز فازها ایجاد می شود. برخی از رسانای الکترونیکی اکسید می شوند و بارهای منفی را پشت سر می گذارند، برخی از رساناهای یونی نیز احیا می شوند و الکترون های فاز دیگر را می گیرند. در هر دو مورد تفاوت در پتانسیل های الکترواستاتیک در هر دو فاز (تفاوت پتانسیل گالوانی<sup>۴</sup>) ایجاد می شود و در نتیجه پتانسیل الکتروود ایجاد می شود.

اندازه گیری پتانسیل یک الکتروود منفرد (یا پتانسیل مطلق<sup>۵</sup>) امکان پذیر نیست. برای حل این مشکل، یک پتانسیل الکتروود تحت شرایط تعریف شده به طور دلخواه در تمام دماها صفر تعریف شده است. یک الکتروود مرجع دارای یک پتانسیل الکتروشیمیایی پایدار در دمای ثابت است که پتانسیل های اعمال شده یا اندازه گیری شده در یک سلول الکتروشیمیایی نسبت به آن ارجاع داده می شود. بنابراین یک الکتروود مرجع خوب، پایدار و غیرقابل پلاریزه شدن است. به عبارت دیگر پتانسیل چنین الکتروودی در محیط مورد استفاده و همچنین با عبور میزان کمی جریان پایدار می ماند. همچنین امپدانس<sup>۶</sup> یک الکتروود مرجع ایده آل باید صفر باشد. در عمل، غیرقطبی پذیر<sup>۷</sup>ی فقط در جریان های کوچک برقرار است، بنابراین امپدانس ورودی الکتروود مرجع روی یک پتانسیواستات<sup>۸</sup> باید تا حد امکان بالا باشد.

## کاربرد الکتروودهای مرجع

- مطالعات خوردگی
- اندازه گیری pH
- باتری ها
- پیل سوختی
- آبکاری
- رسوب دهی الکتریکی
- سنسورهای الکتروشیمیایی و مطالعات الکتروتحلیلی مانند پتانسیومتری، ولتامتری و آمپرومتری.

<sup>1</sup> Reference Electrode

<sup>2</sup> Working Electrode

<sup>3</sup> Electrode

<sup>4</sup> Galvani Potential

<sup>5</sup> Absolute

<sup>6</sup> Impedance

<sup>7</sup> non-polarizability

<sup>8</sup> Potentiostats

## انواع الکترودهای مرجع

در فرایندهای الکتروشیمیایی، الکتروده مرجع می تواند دو نقش را ایفا کند. بسته به الکترودهای خاصی که با آنها جفت می شود، می تواند به عنوان آند<sup>۱</sup> (محل اکسیداسیون) یا کاتد<sup>۲</sup> (محل کاهش) عمل کند. این انعطاف پذیری، آن را به ابزاری ارزشمند برای دانشمندان و مهندسان برای اندازه گیری و کنترل واکنش های الکتروشیمیایی که در آزمایش ها و کاربردهای مختلف، تبدیل می کند.

پتانسیل الکتروده با کمک معادله نرنست<sup>۳</sup> به دست می آید

$$E = -\frac{R.T}{z.F} \ln \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag}}$$

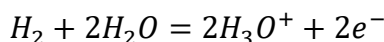
Z تعداد الکترون های منتقل شده (برابر با ۱/۰ ممکن است با n نشان داده شود). a، اکتیویته<sup>۴</sup> یون های نقره و نقره فلزی است. اکتیویته نقره فلزی برابر با یک است زیرا نقره به عنوان عنصر وجود دارد. بر این اساس، معادله را می توان به صورت ساده بیان کرد:

$$E = -\frac{R.T}{z.F} \ln a_{Ag^+}$$

### الکتروده هیدروژن استاندارد (SHE)

استاندارد مطلق برای اندازه گیری پتانسیل های الکتروشیمیایی در دسترس نیست. بنابراین، پتانسیل تعادل یا به اصطلاح الکتروده هیدروژن استاندارد (SHE) به عنوان ولتاژ<sup>۵</sup> تعریف شده است.

$$pH_2 = 105 Pa \text{ و } a_{H^+} = 1$$



این واکنش بر روی یک الکتروده پلاتین در ۱/۱۹ مولار HCl (فعالیت پروتون<sup>۵</sup>  $a_{H^+} = 1$ ) اتفاق می افتد. این الکترون دارای پتانسیل تعادل<sup>۵</sup> ولت است.

SHE استاندارد اولیه برای تعیین پتانسیل الکتروده است. سایر الکترودها همراه با SHE با دو اتصال دهنده الکتروکی یک سلول الکتروشیمیایی (ترکیب دو نیم پیل) تولید می کنند که امکان اندازه گیری ولتاژ، به ویژه ولتاژ سل را فراهم می کند. اتصالات الکتروکی هر دو پایانه باید یکسان باشند تا از هرگونه تبادل الکتروکی بین فلزات جلوگیری شود. اندازه گیری باید با جریان صفر انجام شود تا از هرگونه تغییر در پتانسیل الکتروده جلوگیری شود. از آنجایی که پتانسیل الکتروده SHE روی صفر تنظیم شده است، ولتاژ سل برابر با پتانسیل الکتروده دوم است. استفاده از SHE بدلیل حباب زدن گاز H<sub>2</sub> از طریق محلول دشوار است.

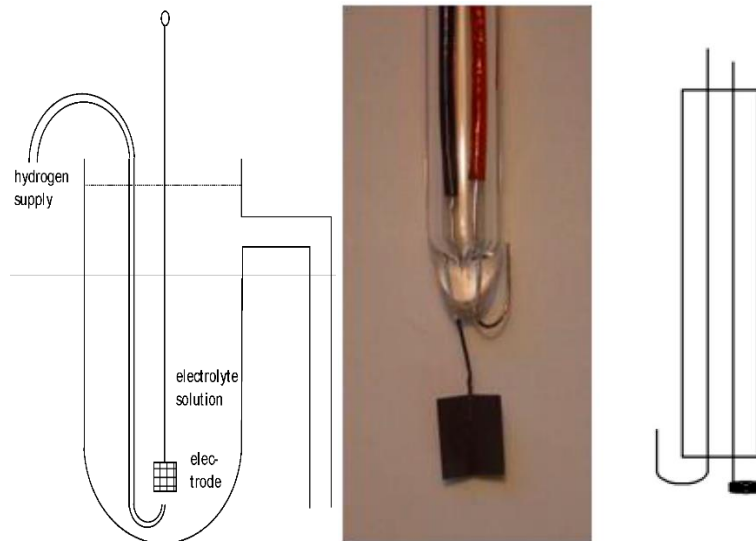
<sup>1</sup> anode

<sup>2</sup> cathode

<sup>3</sup> Nernst

<sup>4</sup> activities

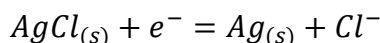
<sup>5</sup> proton activity



شکل ۱. طراحی شماتیک یک الکتروود مرجع هیدروژن.

### نقره/کلرید نقره (Ag/AgCl در KCl اشباع)

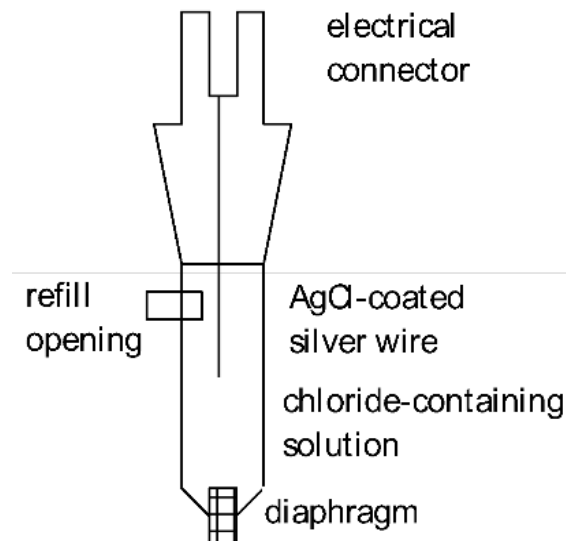
پس از محدودیت در استفاده از جیوه، الکتروود نقره / کلرید نقره به پر مصرف ترین الکتروود در دنیا تبدیل شده است. این الکتروود از یک سیم نقره در تماس با AgCl در محلول KCl اشباع تشکیل شده است. که منجر به پتانسیل الکتروود ۰/۱۹۷ نسبت به SHE در ۲۵ درجه سانتیگراد می شود. اگرچه اکثر الکتروودهای این نوع از KCl اشباع شده به عنوان الکتروولیت استفاده می کنند، محلول های KCl 1 M و KCl 3 M نیز استفاده می شود (پتانسیل الکتروود نیز تغییر می کند). عیب اصلی این الکتروود مرجع استفاده از کلرید است که در برخی موارد نامطلوب است. الکتروودهای این نوع را می توان تا دمای نسبتاً بالا (۸۰-۱۰۰ درجه) استفاده کرد. محلول مرجع توسط یک فریت سرامیکی یا با یک آستین شیشه ای از سلول الکتروشیمیایی جدا می شود و کمترین نشت الکتروولیت در تماس الکترونیکی را ممکن می کند.



مطالعات بیولوژیکی و فیزیولوژیکی: الکتروودهای Ag/AgCl معمولاً در تحقیقات زیست پزشکی و فیزیولوژیکی برای اندازه گیری فعالیت الکترونیکی سلول ها و بافت ها (به عنوان مثال، الکتروکاردیوگرافی) استفاده می شوند.

### مشخصات عمومی:

- استفاده از این الکتروودها برای محلول های دارای یون کلرید، مانند آب دریا یا محلول های شور، ایده آل هستند.
- سازگاری با محلول های حاوی کلرید.
- پتانسیل پایدار در طیف وسیعی از کاربردها.
- آلودگی یا رسوب کلرید نقره بر روی سطح الکتروود اثر منفی میگذارد.



شکل ۲. طراحی یک الکترود مرجع یون نقره- نقره

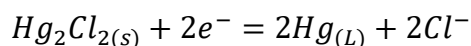
### الکترود کالومل اشباع<sup>۱</sup> ( $Hg/Hg_2Cl_2$ ) (SCE) در KCl اشباع شده

این الکترود در گذشته پرمصرفترین نوع الکترود بوده است (انتشارات دهه ۱۹۶۰-۱۹۷۰ تقریباً به طور انحصاری به این الکترود اشاره می‌کنند) تا زمانی که استفاده از جیوه در آزمایشگاه‌های تا حد زیادی ممنوع شد. در مقایسه با الکترود Ag/AgCl، این الکترود دارای این عیب است که به دلیل ناپایداری  $Hg_2Cl_2$ ، نمی‌توان از آن در دمای بالای ۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده کرد.

این الکترود شامل یک الکترود جیوه (Hg) است که در محلول اشباع کلرید پتاسیم (KCl) با کلرید جیوه ( $Hg_2Cl_2$ ) (I) به عنوان یک الکترولیت حالت جامد غوطه‌ور شده است.

پتانسیل: پتانسیل استاندارد ۷۲۴۲/۰+ در مقایسه با الکترود هیدروژن استاندارد (SHE) است.

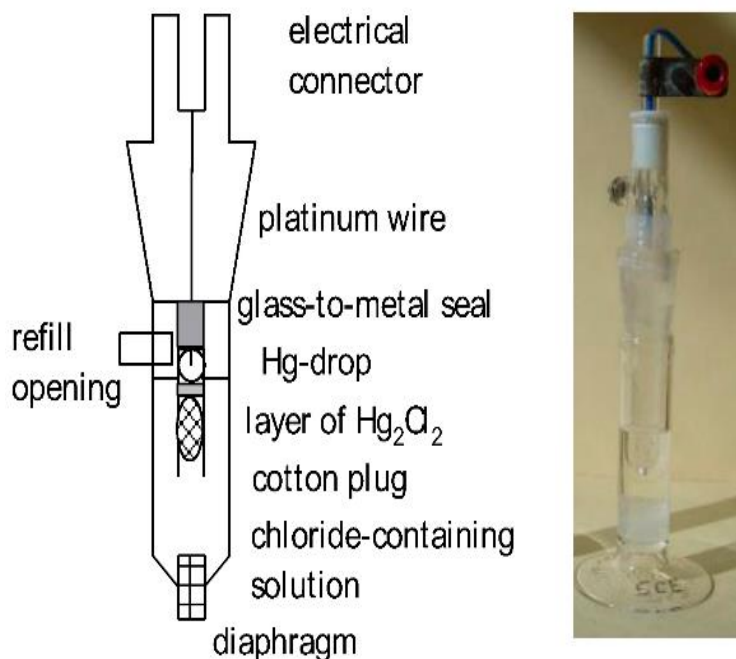
واکنش‌های الکترود را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



### مشخصات عمومی:

- SCE به دلیل پتانسیل پایدار آن به طور گسترده در بسیاری از آزمایش‌ها و اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی استفاده می‌شود و معمولاً در آزمایشگاه‌ها برای کاربردهای مختلف الکتروشیمیایی استفاده می‌شوند.
- پتانسیل قابل اعتماد و پایدار.
- مناسب برای طیف وسیعی از کاربردهای الکتروشیمیایی.
- حاوی جیوه سمی است که می‌تواند خطرناک باشد.

<sup>1</sup> Saturated Calomel Electrode



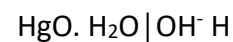
شکل ۳-مقطع شماتیک یک الکتروود مرجع کالومل

### جیوه/اکسید جیوه (Hg/HgO در 1 مولار NaOH)

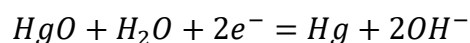
از این الکتروود فقط در محلول های قلیایی استفاده می شود. پتانسیل این الکتروود  $V = +0.140$  نسبت به SHE است.

این الکتروود شامل یک الکتروود جیوه (Hg) در تماس با اکسید جیوه (HgO) در محلول الکتروولیت هیدروکسید پتاسیم (KOH) می باشد. پتانسیل الکتروود Hg/HgO به pH الکتروولیت KOH بستگی دارد و با استفاده از معادله Nernst قابل محاسبه است.

واکنش های الکتروود را می توان به صورت زیر نشان داد:



واکنش نیم پیل الکتروود Ag/AgCl:



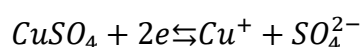
### مشخصات عمومی:

- در محلول های قلیایی الکتروودهای Hg/HgO ترجیح داده می شوند و اغلب برای اندازه گیری pH در این محیط ها استفاده می شوند.
- آنها در مطالعه فرآیندهای خوردگی، به ویژه در محیط های با pH بالا استفاده می شوند.
- برای محلول های قلیایی مناسب هستند، اما به علت اینکه پتانسیل وابسته به pH می باشد نیاز به کالیبراسیون دقیق دارد.
- الکتروودهای مبتنی بر جیوه دارای نگرانی های زیست محیطی بسیار بالایی می باشند.

## الکتروود Cu/CuSO<sub>4</sub>:

از الکتروود مرجع Cu/CuSO<sub>4</sub> معمولاً در مطالعات الکتروشیمیایی که شامل سیستم‌ها بر پایه مس یا نیاز به پتانسیل مرجع پایدار مبتنی بر مس است، استفاده می‌شود که شامل یک الکتروود مس (Cu) است که در محلول اشباع سولفات مس (CuSO<sub>4</sub>) غوطه ور شده است. این الکتروود به ویژه در هنگام کار با رسوب الکتریکی مس، خوردگی، یا هر فرآیند الکتروشیمیایی که در آن پتانسیل مرجع مس مورد نظر است، استفاده می‌شوند. پتانسیل استاندارد الکتروود مرجع Cu/CuSO<sub>4</sub> تقریباً  $+0.377\text{ V}$  نسبت به الکتروود هیدروژن استاندارد (SHE) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد است.

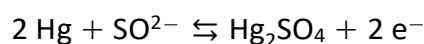
واکنش نیم پیل الکتروود Cu/CuSO<sub>4</sub>:



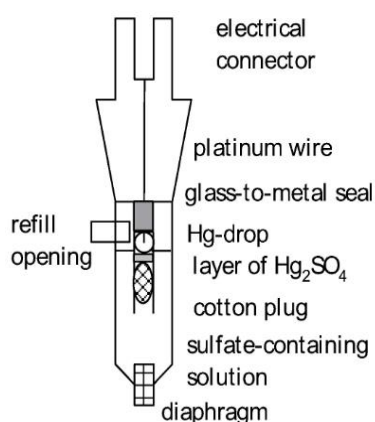
## الکتروود Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

الکتروود مرجع Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> در آزمایشات الکتروشیمیایی که به پتانسیل مرجع پایدار بر اساس جیوه نیاز دارند، استفاده می‌شود. در این الکتروودها از یک الکتروود جیوه (Hg) در تماس با محلول اشباع سولفات جیوه (Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) استفاده شده است. این الکتروود مرجع هنگام کار با موقعیت‌هایی که به پتانسیل مرجع مبتنی بر جیوه نیاز است، مورد استفاده قرار می‌گیرند.

پتانسیل استاندارد الکتروود مرجع Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> تقریباً  $+0.7\text{ V}$  نسبت به الکتروود هیدروژن استاندارد (SHE) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد است.



الکتروود مرجع Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> زمانی انتخاب می‌شود که یک پتانسیل مرجع پایدار بر اساس جیوه مورد نیاز باشد. این در آزمایشات مربوط به الکتروشیمی جیوه، مانند تحقیقات در مورد فرآیندهای ادغام و سایر واکنش‌های مرتبط با جیوه استفاده می‌شود.

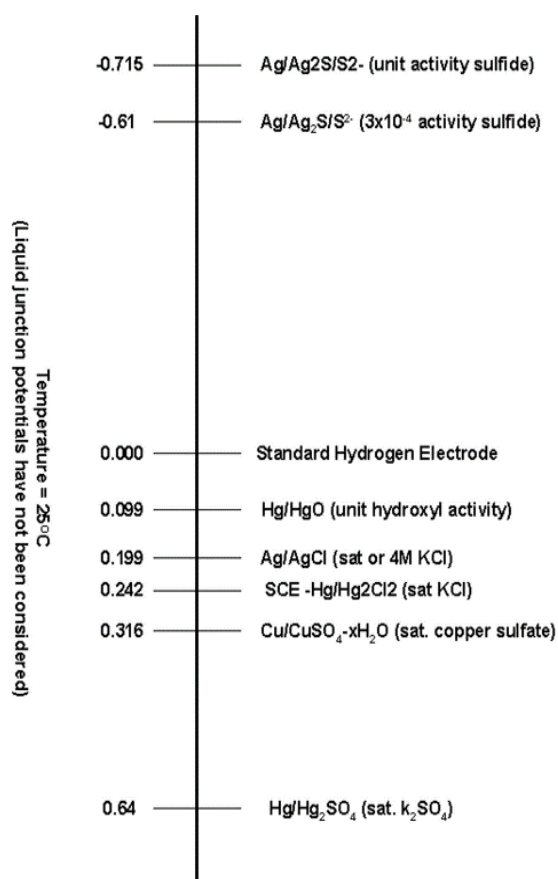


شکل ۴. مقطع شماتیک یک الکتروود مرجع ساده سولفات جیوه-جیوه

## الکترودهای مرجع غیر آبی

به منظور جلوگیری از تماس بین حلال‌های آلی و آب در الکتروود مرجع، در محلول‌های غیر آبی معمولاً از سیم نقره در تماس با  $\text{AgNO}_3$  به عنوان الکتروود مرجع استفاده می‌شود. هنگام استفاده از محلول  $0.1 \text{ AgNO}_3$  مولار، پتانسیل الکتروود در استونیتریل<sup>۱</sup> در حدود  $0.367 \text{ V}$  نسبت به SHE است.

یک روش دیگر استفاده از الکتروود دو لایه ای (دبل جانکشن<sup>۲</sup>)  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  است که در آن محفظه بیرونی با  $\text{LiCl}$  در اتانول پر شده است. از آنجایی که پتانسیل الکترودهای مرجع غیر آبی به خوبی تعریف نشده است، بهتر است از یک مرجع داخلی هنگام اندازه‌گیری در حلال‌های آلی استفاده شود. برای مثال می‌توان از کوپل اکسایش-کاهش (ردوکس<sup>۳</sup>) فروسن-فریسنیوم<sup>۴</sup> برای این منظور استفاده کرد. پتانسیل ردوکس اندازه‌گیری شده برای این کوپل می‌تواند به عنوان یک نقطه مرجع استفاده شود. پتانسیل الکترودهای مرجع در مقابل SHE در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵. پتانسیل الکترودهای مرجع در مقایسه با الکتروود مرجع هیدروژن

<sup>1</sup> acetonitrile

<sup>2</sup> double junction

<sup>3</sup> redox couple

<sup>4</sup> ferrocene-ferricenium



## تأثیر الکتروود مرجع بر پایداری پتانسیواستات

هرچند معمولاً کاربران توجه به عملکرد الکتروود کاری<sup>۱</sup> دارند اما الکتروود مرجع می تواند تأثیر قابل توجهی بر پایداری آزمون های پتانسیواستات داشته باشد. یک الکتروود مرجع ایده آل دارای امپدانس صفر است. اما در عمل، به دلیل استفاده از فریت های سرامیکی (یا Vycor) یا پل های نمکی، امپدانس ممکن است به طور قابل توجهی بالاتر باشد (تا ۲۰ کیلو اهم یا بیشتر). به منظور جلوگیری از مشکلات پایداری ناشی از الکتروودهای مرجع، توصیه می شود موارد زیر در نظر گرفته شود:

۱. مطمئن شوید که محفظه های الکتروود مرجع با محلول الکتروولیت پر شده است (به عنوان مثال، KCl در مورد الکتروود (Ag/AgCl)
۲. از استفاده از تیوپ های Luggin (Luggin capillaries) که در انتها بسیار باریک هستند خودداری کنید
۳. در صورت امکان، از استفاده از فریت های اضافی (امپدانس بالا) بین سلول و الکتروود مرجع خودداری کنید.
۴. از تنظیمات High Speed Auto lab فقط در صورت نیاز استفاده کنید (یعنی زمانی که سیگنال هایی با فرکانس های بالاتر از ۱۲.۵ کیلوهرتز درگیر هستند)

### پیامدهای اندازه گیری AC

در دستگاه های پتانسیواستات ها/گالوانوستات ورودی الکتروود مرجع معمولاً دارای ظرفیت ۸ pF است. امپدانس الکتروود مرجع در ترکیب با ظرفیت ورودی منجر به فیلتر پایین گذر RC<sup>۲</sup> می شود. معمولاً میزان ورود برای الکتروود مرجع Ag/AgCl یک کیلو اهم است، اما، هنگام استفاده از الکتروود دبل جانکشن با LiCl در اتانول به عنوان الکتروولیت خارجی، امپدانس الکتروود مرجع ممکن است تا ۱۰۰ کیلو اهم باشد که در ترکیب با ظرفیت ورودی ۸ pF، منجر به یک فیلتر RC با ثابت زمانی ۸۰۰ ns می شود. این فیلتر منجر به تغییر فاز ۲۷- درجه در ۱۰۰ کیلوهرتز می شود (شکل ۲).

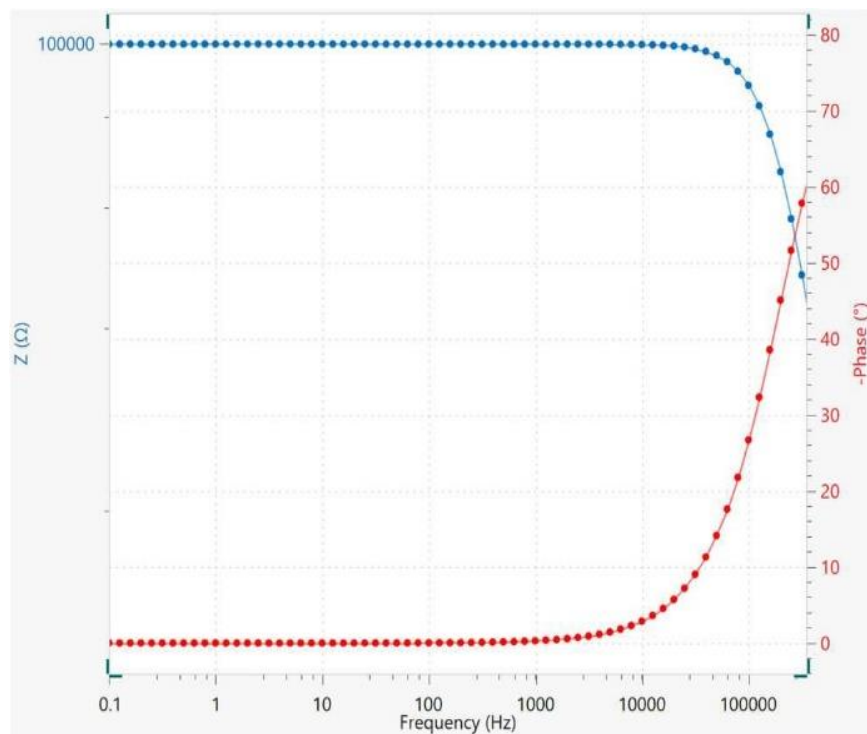
از آنجایی که این اثر به ویژه در فرکانس های بالاتر قابل توجه است، برای اندازه گیری امپدانس، توصیه می شود از سیم پلاتینیومی که از طریق یک خازن به الکتروود مرجع کوپل شده است (معمولاً  $0.1 \mu F - 1 \mu F$ ) استفاده شود. سیگنال AC فرکانس بالا الکتروود مرجع را دور می زند،<sup>۳</sup> در حالی که جزء DC از الکتروود مرجع عبور می کند.<sup>۴</sup>

<sup>1</sup> working electrode

<sup>2</sup> RC low pass filter

<sup>3</sup> will bypass

<sup>4</sup> will pass



شکل ۶- نمودار Bode شبیه سازی شده امپدانس (آبی) و تغییر زاویه فاز (قرمز)، به دلیل وجود یک الکترومد مرجع با امپدانس ۱۰۰ کیلو اهم در ترکیب با ظرفیت ورودی ۸ pF.

### پایداری در سل های خازنی

پتانسیواستات ها از یک سیستم به اصطلاح بازخورد منفی<sup>۱</sup> برای پایدار نگه داشتن پتانسیل مورد نظر بین WE و RE استفاده می کنند. به محض اینکه تغییری در پتانسیل مورد نظر در جهت مثبت ایجاد شود، سیستم بازخورد<sup>۲</sup> تغییر در جهت منفی را تضمین می کند، از این رو اصطلاح بازخورد منفی نامیده می شود. با این حال، ممکن است به محض اینکه تغییر فاز ۱۸۰ درجه شود، بازخورد مثبت ایجاد شود، برای مثال به دلیل سهم تغییر فاز خود سیستم بازخورد. اگر بازخورد مثبت رخ دهد، پتانسیواستات وارد نوسان می شود. در شرایط عادی این اتفاق نمی افتد، اما وجود یک الکترومد مرجع با امپدانس بالا منجر به تغییر فاز اضافی (اضافه شده به یکی از سیستم بازخورد) می شود که به نوبه خود می تواند منجر به ناپایداری شود.

پتانسیواستات های Autolab بر روی ظرفیت های مختلف از ۱۰ pF تا ۳۰۰۰ F، هر دو در تنظیمات High و High Stability Speed آزمایش شده اند، این مشکل پایداری ندارد. با این حال، به محض اینکه امپدانس الکترومد مرجع به مقادیر بالاتر از ۳۰ کیلو اهم برسد، سیستم در حالت سرعت بالا ناپایدار می شود. بنابراین توصیه می شود در صورت امکان از الکترومد های مرجع امپدانس کم در ترکیب با تنظیم پایداری بالا استفاده شود.

<sup>1</sup> negative feedback system

<sup>2</sup> feedback system