

DOI: 10.13208/j.electrochem.160328

Artical ID:1006-3471(2017)01-0036-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(1): 36-44

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 适用于钢筋混凝土腐蚀监测的 长效 $\text{MnO}_2$ 参比电极的研制

杨 莉<sup>1</sup>, 徐 兵<sup>2</sup>, 王 海<sup>1</sup>, 董泽华<sup>1,3\*</sup>

(1. 华中科技大学化学与化工学院材料服役失效湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 上海勘察设计院有限公司, 上海 200434; 3 湖北文理学院化工与食品学院, 湖北 襄阳 433500)

**摘要:** 以电解法制备的  $\text{MnO}_2$  粉体为原料, 研制了可用于混凝土环境中的固体  $\text{MnO}_2$  长效参比电极. 在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中近一年的监测数据显示, 该参比电极具有较好的电位稳定性和抗干扰能力, 其电极电位的漂移  $< 10 \text{ mV}$ . EIS 和极化曲线测试结果表明, 相对于化学法合成的  $\text{MnO}_2$  电极, 电解法制备的  $\text{MnO}_2$  参比电极具有较小的内阻、较大的交换电流密度、较强的抗极化能力和较低的温度系数 ( $\sim 0.68 \text{ mV} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ). 在硬化砂浆中的长期测试表明, 该电极在混凝土中的电极电位基本不受  $\text{Cl}^-$ 、有机胺阻锈剂的影响, 能作为埋入式参比电极, 满足混凝土中  $\text{Cl}^-$  浓度、pH 值和钢筋半电池电位的长期监测的要求, 这对于海洋混凝土工程的耐久性监测具有较高的应用价值.

**关键词:**  $\text{MnO}_2$ ; 参比电极; 混凝土; 电极电位

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

如何确保跨海大桥、海底隧道和码头等大型混凝土结构的耐久性是当前海洋工程的热点, 钢筋锈蚀和混凝土碳化是造成结构早期损伤的关键<sup>[1-3]</sup>. 监测混凝土中钢筋锈蚀速率、 $\text{Cl}^-$  浓度和 pH 值等参数是关系到钢筋混凝土结构安全性的重要指标<sup>[4-5]</sup>, 而上述参数的精确测量需要一种电位稳定、适用于强碱性混凝土环境的长效参比电极.

性能优良的参比电极必须满足电极反应可逆性好、抗极化能力强、具有良好电位重现性和稳定性<sup>[6-7]</sup>. 此外, 用于混凝土中的参比电极需要满足更高的要求, 例如必须能够适应强碱性环境以及混凝土内部化学环境的变化, 不受  $\text{Cl}^-$  以及其它混凝土外加剂的干扰, 温度系数小, 适应碳化引起的混凝土内部酸碱度的变化<sup>[8]</sup>.

当前, 固体参比电极<sup>[9]</sup>的研究主要集中在  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  电极<sup>[10]</sup>、 $\text{Ag}/\text{AgCl}$  固体电极<sup>[11]</sup>和  $\text{MnO}_2$  电极<sup>[12-14]</sup>.  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  电极在使用过程中, 内参比溶液易外渗, 污染混凝土环境, 影响电极使用寿命<sup>[12]</sup>.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  固体电极虽然具有良好的电位稳定性, 但对  $\text{Cl}^-$  敏感, 混凝土中的  $\text{Cl}^-$  会影响  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  固体电极的电位值, 因此目前  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  固体电极主要

作为  $\text{Cl}^-$  选择电极<sup>[15-16]</sup>. 而  $\text{MnO}_2$  电极电位由  $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$  平衡电位决定<sup>[17]</sup>, 不受  $\text{Cl}^-$  影响, 且在碱性环境中适用性好.

卢爽等<sup>[18]</sup>通过阳极沉积法在石墨棒上沉积  $\text{MnO}_2$  制备了  $\text{MnO}_2$  电极, 但电极电位重现性较差, 且电极表面  $\text{MnO}_2$  包覆层易产生裂缝, 致使电极稳定性下降. 由 Muralidharan 等<sup>[14]</sup>研制的  $\text{MnO}_2$  参比电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液及受氯盐侵蚀的混凝土中都表现出良好的稳定性, 但是该电极其内阻较大, 导致电极流过小电流时电位就出现大的偏移, 抗极化能力较差. 黄国胜等<sup>[19]</sup>制备了一种  $\text{MnO}_2$  固体参比电极, 与商用 ERE 20 (丹麦 nForce 公司) 电极对比, 电位稳定性、温度系数以及耐极化能力都表现出与 ERE 20 电极相当的性能, 但电极的 pH 系数以及抗干扰离子能力均不理想. 樊玲等<sup>[20-21]</sup>研究了内参比溶液对层状  $\text{MnO}_2$  参比电极的影响, 电极表现出较好的抗  $\text{Cl}^-$  能力, 但没有体现较好的抗极化能力.

本文以  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、乙炔黑混合粉末压制成的锰环体为电极主体, 研制了一种新型  $\text{MnO}_2$  参比电极, 通过 SEM、XRD 和电化学测试考察了不同

晶型  $\text{MnO}_2$  电极电位的长期稳定性和电化学可逆性。

## 1 实验

### 1.1 $\text{MnO}_2$ 粉体合成

采用电化学氧化法<sup>[22]</sup>以及化学法分别制备了微米粒径的电解  $\text{MnO}_2$  (EMD, Electrochemically Synthesized  $\text{MnO}_2$ )、化学  $\text{MnO}_2$  (CMD, Chemically Synthesized  $\text{MnO}_2$ )。EMD 的制法是采用 200 mm × 150 mm × 120 mm 的玻璃容器作为电解槽, 150 mm × 80 mm × 1.5 mm 的钛板作为阳极, 150 mm × 80 mm × 1.5 mm 石墨板作为阴极, 以  $\text{Mn}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$  体系为电解液, 电解液浓度为 1.5 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{MnSO}_4$ 、0.3 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。电解温度为 95 °C, 电流密度为 6 mA·cm<sup>-2</sup>, 电解时间为 1 h。钛板上的  $\text{MnO}_2$  沉积物剥离后, 经粉碎、洗涤、中和后, 在 120 °C 下干燥 4 h。

CMD 通过水热法制备<sup>[23]</sup>, 使用过硫酸铵  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  为氧化剂, 硫酸锰  $(\text{MnSO}_4)$  为还原剂。称取等量的硫酸锰  $(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, 0.008 \text{ 摩尔})$  与过硫酸铵  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ , 置于 20 mL 去离子水中, 搅拌至固体完全溶解。将溶液转移至高温高压反应釜中, 在 120 °C 条件下水热反应 12 h。反应结束后, 过滤所得的产物, 并用去离子水清洗, 以除去产物中残留的水溶性离子。所得黑色产物在 120 °C 下干燥 24 h。

$\text{Mn}_2\text{O}_3$  采用  $\text{MnCO}_3$  热分解法制备, 称取 1.5 g  $\text{MnCO}_3$  粉末置于石英方舟中, 在管式炉中加热, 560 °C 环境中保持 4 h, 冷却后得到的产物为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。

### 1.2 $\text{MnO}_2$ 固体参比电极制备

将所合成的  $\text{MnO}_2$  粉体与  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  粉末、乙炔黑 (上海汇普工业化学品有限公司生产) 粉末按摩尔比 1:1:0.2 的比例混合, 然后置于玛瑙研钵中充分研磨 0.5 h。研磨后的粉末加入少量无水乙醇, 超声 0.5 h 使固体粉末充分混合, 干燥之后继续研磨 5 min, 置于直径 26 mm、高 4 mm 的 316 不锈钢圆筒中压制成锰环体, 压片采用 FW-4A 型号压片机, 压力为 30 MPa。压制锰环体用的不锈钢套筒事进行内表面镀镍处理, 使其在碱性环境中较为稳定, 作为集流体使用。用点焊机在不锈钢圆筒外表面焊接一段直径为 2mm 镍线, 用以引出导线。

水泥砂浆底座采用标准砂材质 (IS0679 EN196-1), 其配方为普通硅酸盐水泥:水:MgO 膨胀剂:聚丙烯纤维 = 200:100:60:4:1 (质量比), 将材

料浇筑在直径 30 mm 的 PVC 管内, 固化成型后即得到水泥砂浆底座, 随后将其浸泡在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中待用。

碱性凝胶电解质采用共混法制备<sup>[24]</sup>, 通过将聚乙烯醇 PVA-7000 在 90 °C 条件下充分溶胀于 0.2 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液, 再加入羧甲基纤维素钠制备而成。

将压制好的锰环体和水泥基座以及碱性凝胶电解质一起固定在一个直径 30 mm、高 40 mm 不锈钢圆筒中, 不锈钢圆筒外侧用 FR985 高温环氧树脂进密封, 制备成  $\text{MnO}_2$  电极。由化学合成  $\text{MnO}_2$  制备的电极命名为 CMD 电极, 由电解  $\text{MnO}_2$  制备的命名为 EMD 电极。参比电极的结构示意图与实物如图 1 所示, 其上层为锰环体, 中间为碱性凝胶层, 底部为硬化砂浆半透膜。封装好的电极放入饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中养护 14 d。

### 1.3 电化学测试

电化学测试在 CS350 电化学工作站 (武汉科思特) 上进行, 采用三电极体系, 以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, Pt 片为辅助电极, 在室温 (25 °C) 下进行 (测试温度影响时除外)。测量  $\text{MnO}_2$  电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中的开路电位、电化学阻抗谱以及动电位扫描曲线。EIS 测试频率范围为 10<sup>5</sup> ~ 10<sup>-2</sup> Hz, 交流幅值为 10 mV。动电位扫描速度为 0.5 mV·s<sup>-1</sup>, 极化范围为相对开路电位 ± 200 mV。使用荷兰 FEI 公司 Sirion 200 场发射扫描电镜 (FESEM) 观察  $\text{MnO}_2$  粉末形貌, 使用荷兰 PANalytical B.V. 公司的 x'pert X-衍射分析仪测试  $\text{MnO}_2$  的晶型。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{MnO}_2$ 晶型测试

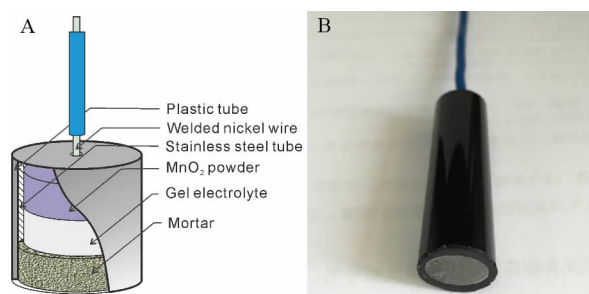


图 1  $\text{MnO}_2$  固体参比电极结构示意图 (A) 及实物 (B)

Fig. 1 The schematical illustration (A) and photo (B) of  $\text{MnO}_2$  solid reference electrode

使用 SEM 分析  $\text{MnO}_2$  粉末的微观形貌, 结果如图 2 所示. 图 2A、2B 分别显示了 CMD 以及 EMD 的微观结构. 从图中可以看到, CMD 为短棒状, 长度为  $\sim 1 \mu\text{m}$ , 直径  $\sim 100 \text{ nm}$ , 尺寸较均匀. EMD 没有规整的形貌, 表现出无定型特征. 使用 X-射线衍射(XRD)以分析  $\text{MnO}_2$  晶体形态, 并将与标准 PDF 比对, 发现得到的 CMD 主要为  $\beta\text{-MnO}_2$ , 而 EMD 主要为  $\gamma\text{-MnO}_2$ (图 3).

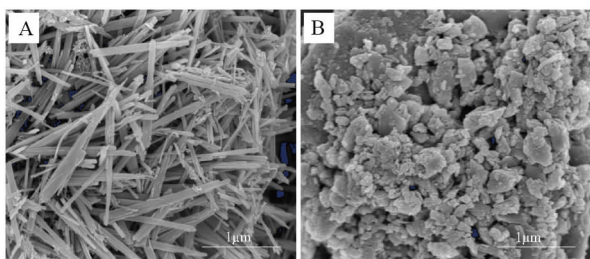


图 2 化学合成 CMD(A)与电化学合成 EMD(B)的SEM 照片

Fig. 2 SEM images of chemically synthesized  $\text{MnO}_2$  (A) and electrochemically synthesized  $\text{MnO}_2$  (B)

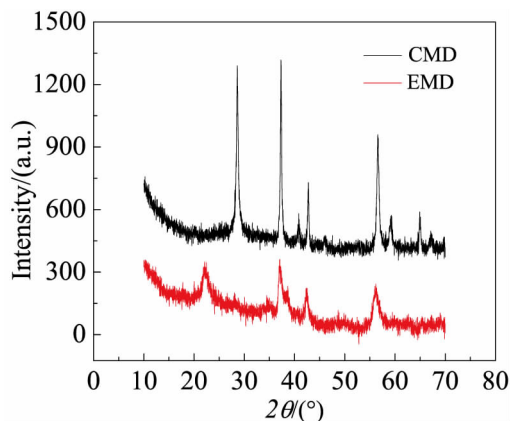


图 3 化学合成的  $\text{MnO}_2$ (CMD)与电化学合成的  $\text{MnO}_2$ (EMD)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of chemically and electrochemically synthesized  $\text{MnO}_2$

## 2.2 $\text{MnO}_2$ 粉体电化学测试

将  $\text{MnO}_2$  粉末涂覆在泡沫镍上压制成  $\text{MnO}_2$  电极, 在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中对其电化学性能进行测试.  $\text{MnO}_2$  电极的氧化还原反应一般认为按反应(1)进行, 其电极电位根据 Nernst 公式(2)计算, 要保证  $\text{MnO}_2$  参比电极的长效性, 反应(1)的可逆

性和电荷传递电阻( $R_{ct}$ )至关重要<sup>[17]</sup>. 电化学阻抗 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 可以用于研究电化学反应的可逆性及电荷传递电阻. 图 4 显示了两种  $\text{MnO}_2$  粉体电极和商用 ERE 20 电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中的对比测试结果, 根据图 4 的阻抗谱特征, 建立图 5 所示的等效电路. 其中,  $R_s$  代表参比电极与  $\text{MnO}_2$  电极间的溶液电阻,  $C_{dl}$  为  $\text{MnO}_2$  电极的双层电容,  $R_{ct}$  为电极反应的电荷传递电阻,  $W_f$  代表  $\text{OH}^-$  在  $\text{MnO}_2$  粉体微通道中的扩散阻力. 考虑到电极表面电流的不均匀性,  $C_{dl}$  和  $W_{pit}$  均以常相位角元件(CPE)表示, 其阻抗可表示为:  $Z_{CPE} = 1/Y_0(j\omega)^n$ , 其中  $Y_0$  具有电容量纲,  $\omega$  为角频率,  $n$  为弥散系数, 取值为  $0 \sim 1$ . 对于  $W_{pit}$ , 当  $n = 0.5$  时, 则有  $W_{pit} = \sigma\omega^{-1/2}(1-j)$ , 其中  $\sigma$  为 Warburg 阻抗系数.



$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{MnO}_2]}{[\text{MnOOH}][\text{OH}^-]} \quad (2)$$

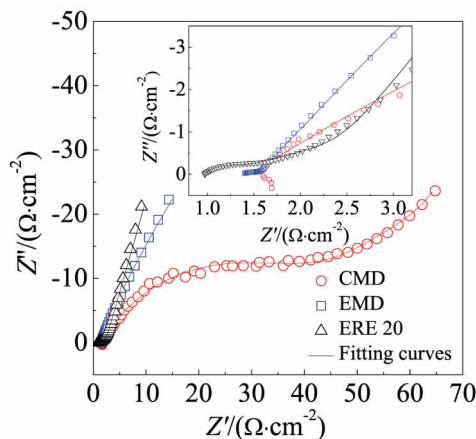


图 4  $\text{MnO}_2$  粉末及 ERE 20 电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液内的 EIS 曲线

Fig. 4 Comparisons in EIS curves of chemically and electrochemically synthesized  $\text{MnO}_2$  powders with ERE 20 electrode in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solutions

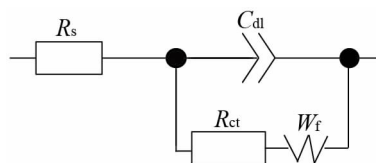


图 5 用于图 4 阻抗谱曲线拟合的等效电路

Fig. 5 Equivalent circuit model used for fitting the EIS data in Fig. 4

表 1  $\text{MnO}_2$  粉末在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液内的 EIS 曲线拟合结果  
Tab. 1 Fitting results of EIS plots for  $\text{MnO}_2$  powders in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solutions

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}\text{-}Y/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}\text{-}n$	$W_t\text{-}R/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
CMD	1.46	42.3	$5.58 \times 10^{-3}$	0.607	80.68
EMD	1.35	0.25	0.071	0.4928	231.1
ERE20	0.98	0.32	$8.0 \times 10^{-3}$	0.912	3.02

采用 Zview2 软件对阻抗谱进行拟合,结果如表 1.可见 EMD 电极的  $R_{ct}$  值与 ERE 20 商用电极基本接近,但仅为 CMD 电极的 1/170,这表明化学合成的  $\beta\text{-MnO}_2$ (CMD)表面的电化学反应速度较电解  $\text{MnO}_2$  (EMD) 的要慢很多.从  $C_{dl}\text{-}Y$  来看,CMD 的电容值仅为 EMD 的 1/14,表明 CMD 的孔隙率较低,比表面积较小,这与其较低的电化学反应活性是一致的.

极化曲线反映电化学反应电荷转移的难易程度,交换电流密度越大,代表  $\text{MnO}_2$  与  $\text{MOOH}$  之间交换电子的速率越快,则电极反应的可逆性越好,抗极化能力越强.图 6 为两种  $\text{MnO}_2$  粉体以及 ERE 20 电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中的极化曲线,Tafel 拟合结果显示,EMD 电极的交换电流密度( $8.4 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )与 ERE 20 接近 ( $6.3 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),较 CMD 电极( $4.3 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )大近 1 倍,表明 EMD 电极表面的电子传递过程较快,电极的抗极化能力更强.

2.3  $\text{MnO}_2$  固体参比电极测试

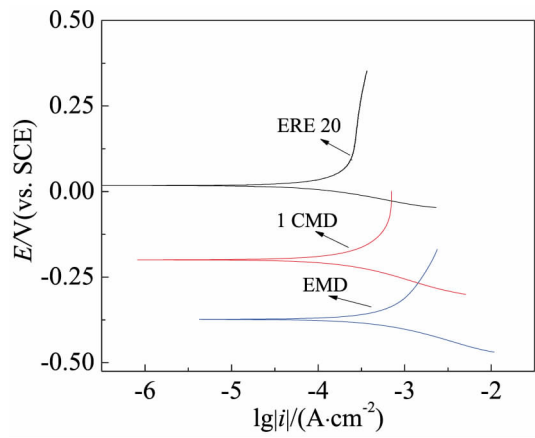


图 6  $\text{MnO}_2$  粉末及 ERE 20 电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液内的极化曲线  
Fig. 6 Polarization curves of  $\text{MnO}_2$  powders and ERE 20 electrode in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solutions

将 EMD 粉体按图 1 制作成 EMD 固体参比电极,为改善参比电极的电位稳定性,EMD 粉体中还加入乙炔黑来提高  $\text{MnO}_2$  粉体的导电性,而加入的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  粉体在碱性环境中会水解形成  $\text{MnOOH}$ <sup>[17]</sup>,并与  $\text{MnO}_2$  按反应(1)构成一个可逆电极反应,以提高电极电位的稳定性.电极底部的水泥砂浆半透膜中添加多孔性羧酸纤维素来增加离子扩散通道,以降低参比电极的内阻.在参比电极内部加入有碱性聚乙二醇(PVA)凝胶电解质,充当电解液的同时还具有保湿作用,使  $\text{MnO}_2$  电极能够适应混凝土中随季节变化的内部湿度<sup>[24]</sup>.

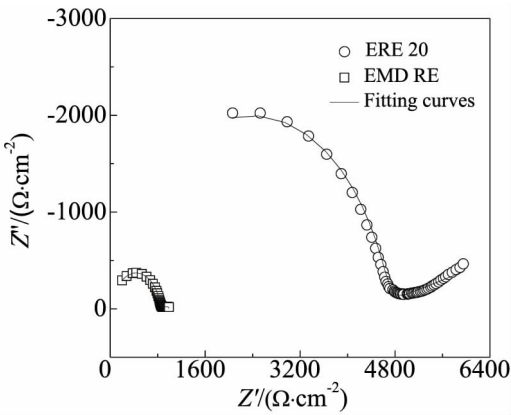


图 7 EMD 和 ERE 20 参比电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中的 EIS 曲线  
Fig. 7 EIS curves of EMD and ERE 20 reference electrode in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solutions

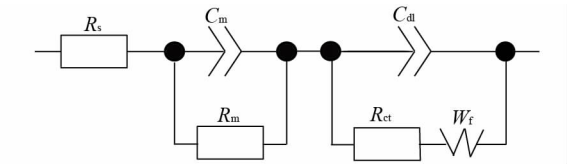


图 8 用于图 7 阻抗谱曲线拟合的等效电路  
Fig. 8 Equivalent circuit model used for fitting the EIS data in Fig. 7



表 2 EMD 固体参比电极与 ERE20 商用电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液内的 EIS 曲线拟合结果  
Tab. 2 Fitting results of EIS plots for  $\text{MnO}_2$  and ERE20 reference electrodes in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solutions

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_m \cdot T/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$C_m \cdot P$	$R_m/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_d \cdot T/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$C_d \cdot P$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
ERE 20	109.7	$1.16 \times 10^{-8}$	0.37	4297	$8.03 \times 10^{-4}$	0.21	432.1
EMD RE	21.8	$8.84 \times 10^{-9}$	0.93	904.7	$1.03 \times 10^{-3}$	0.40	321.3

利用 EIS 和极化曲线评价了 EMD 固体和 ERE 20 商用参比电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中的电化学性能. 通过等效电路对 EIS 曲线图 7 进行拟合 (图 8), 结果如表 2, 其中  $R_m, R_{ct}$  分别为固态砂浆层电阻和锰环体电荷传递电阻. 对比图 4 可见, 组装成电极后, EMD 参比电极的阻抗值增大了很多, 这是由于参比电极内与锰环体接触的是凝胶电解质, 其电阻远大于溶液电阻, 而且固体砂浆自身阻抗也较高 ( $\sim 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), 二者构成的外回路阻抗增加了固态参比电极的高频阻抗. 尽管如此, EMD 电极的  $R_{ct}$  较 ERE 20 的小  $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 表明其电化学活性要高于后者. 从 EIS 曲线可知, EMD 参比电极的综合阻抗主要来自于固态砂浆层.

由图 9 可知, 实验测量的极化电位与  $\lg|i|$  之间呈现良好线性关系. 通过 Tafel 拟合可知, EMD 固体参比电极的交换电流密度为  $2.82 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 比 ERE 20 商用电极的增加了 1 倍. 不过, 与 EMD 粉体电极的交换电流密度相比, 却减小了很多, 这主要是由于封装成固体参比电极后, 电极的内阻增大所致.

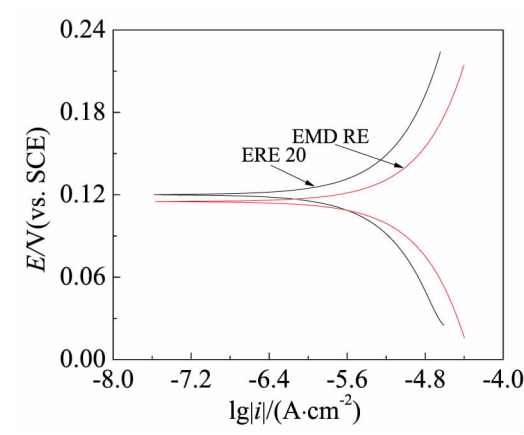


图 9 EMD 和 ERE 20 参比电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中的极化曲线  
Fig. 9 Polarization curves of EMD and ERE 20 reference electrodes in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solutions

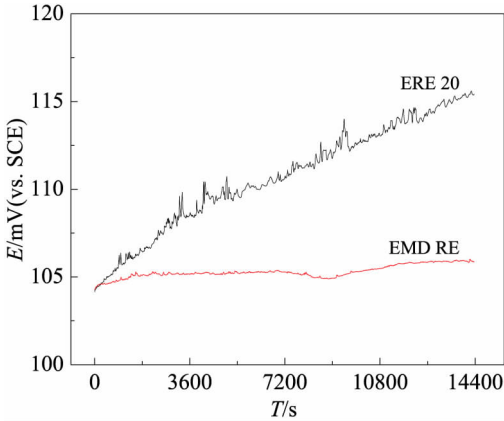


图 10 两种  $\text{MnO}_2$  固体参比电极在恒电流极化下的电位-时间的变化  
Fig. 10 Time dependence of potential for  $\text{MnO}_2$  and ERE 20 reference electrodes under galvanostatic polarization

2.4 电极耐极化能力测试

图 10 所示为 EMD 电极和 ERE 20 电极在小电流极化时的电位随时间的变化曲线. 实验中测试用极化电流为  $10 \mu\text{A}$ , 极化时间为 4 h. 从图中可以看出经过极化后, EMD 电极的电位偏移值分别为 3 mV, ERE 20 电极的电位偏移值为 10 mV. 可以看出 EMD 电极电位偏移值较小, 表现出较好的抗极化能力, 与 EIS 测试和极化曲线测试得出的结论一致.

2.5 电极温度敏感性

由 Nernst 方程可知, 电极电位是温度的函数, 温度的变化会引起电极电位的波动. 实验研究了  $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  温度区间内, EMD 固体参比电极的电位随温度的变化 (如图 11). 测试溶液为饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液, 温度梯度为  $4^\circ\text{C}$ . 实验数据显示随着温度的升高, 电极电位有一定升高, 通过对电极电位  $E$  与温度  $T$  的线性拟合表明, EMD 固体参比电极的温度系数为  $0.65 \text{ mV} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ , 与饱和甘汞电极 (SCE) 的温度系数 ( $0.659 \text{ mV} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ) 基本相当<sup>[29]</sup>. EMD 固体电极作为参比电极, 其较低的温度系数已经达到

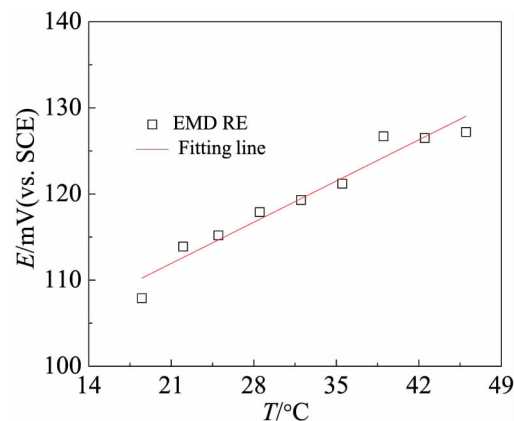


图 11 EMD 参比电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中的电位随温度的变化

Fig. 11 Potential-temperature plot of EMD electrode in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution

使用要求, 可适用于温度变化较大的混凝土工程应用. 从图 11 来看, 其  $E$ - $T$  曲线线性相关系数为 0.9035, 说明 EMD 固体参比电极电位与温度有着较好的线性关系.

2.6 电极 pH 值敏感性

由 Nernst 方程可知,  $\text{MnO}_2$  电极的电位与 pH 密切相关. 实验测试了 pH 值在 10 ~ 12.4 之间, EMD 固体参比电极电位随 pH 值的变化曲线(如图 12). 溶液 pH 值通过配制不同浓度的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液来调节, 同时通过在溶液中添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  来维持溶液的导电性, 避免出现溶液的导电性随  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  浓

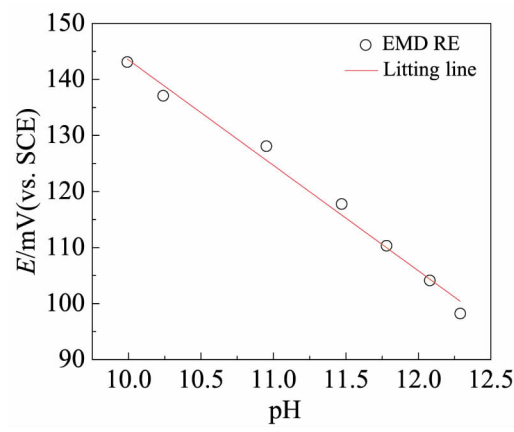


图 12 EMD 参比电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中的电位随 pH 值的变化

Fig. 12 Potential-pH plot of EMD electrode in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution

度降低而下降, 测试温度在保持在 25 °C. 图 12 表明随着 pH 值的增大, EMD 固体参比电极的电位值会降低. 对电位值  $E$  与 pH 值进行线性拟合, 结果表明, pH 值每升高 0.1, 电极电位会降低 1.8 mV. 由 Nernst 方程可知, pH 值每升高 0.1, 理论上电极电位值应降低 5.9 mV, 而 EMD 固体参比电极的 pH 系数更小, 这是由于电极底部的固态砂浆层空隙液内就含有  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 当 pH 值升高时, 溶解的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  会析出, pH 值减小时, 沉淀的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  则会溶解, 以降低 pH 值的变化, 这一弱缓冲体系减缓了电极电位的变化, 使得 EMD 固体参比电极的 pH 系数较理论值偏低.

2.7 电极抗  $\text{Cl}^-$  干扰能力

作为混凝土中  $\text{Cl}^-$  检测传感器的参考电极, EMD 固体参比电极不能受到  $\text{Cl}^-$  离子的影响. 实验研究了  $\text{Cl}^-$  对 EMD 固体参比电极电位的影响, 通过向饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中加入无水  $\text{CaCl}_2$  来引入  $\text{Cl}^-$ , 研究  $\text{Cl}^-$  浓度对电极电位的影响. 将电极浸泡在含有不同  $\text{Cl}^-$  的饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中 2 周后, 待电极内部与溶液环境达到平衡后对电极电位进行测试. 图 13 显示了  $\text{Cl}^-$  对  $\text{MnO}_2$  电极电位值的影响, 除电极电位自身的波动外, 表明  $\text{MnO}_2$  电极电位值几乎不受  $\text{Cl}^-$  浓度的影响.

2.8 电极抗外加剂干扰能力

混凝土中除了  $\text{Cl}^-$  是重要干扰离子外, 为防止钢筋腐蚀, 通常会加入阻锈剂、减水剂等外加剂<sup>[25-26]</sup>.  $\text{MnO}_2$  参比电极若在混凝土中长期使用, 就不能受

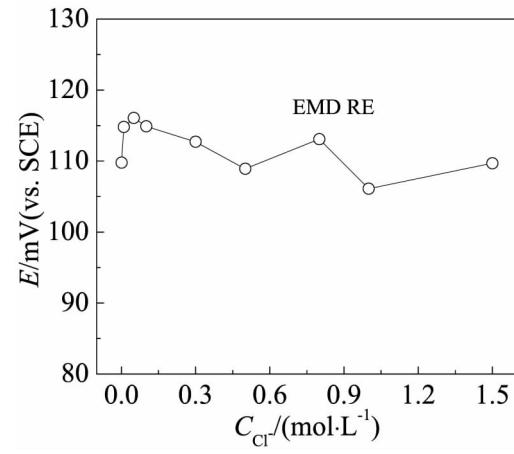


图 13 EMD 参比电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中对  $\text{Cl}^-$  的敏感性测试

Fig. 13 Sensitivity curves of  $\text{MnO}_2$  electrode to  $\text{Cl}^-$  in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution

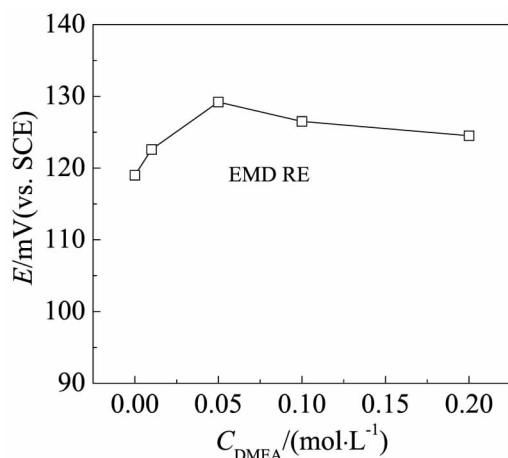


图 14 EMD 参比电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中对 DMEA 缓蚀剂的敏感性测试

Fig. 14 Sensitivity curves of  $\text{MnO}_2$  electrode to DMEA inhibitor in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution

到阻锈剂的影响. 实验研究了胺类缓蚀剂(二甲基乙醇胺、DMEA)对 EMD 电极电位的影响. 向饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中加入不同量的 DMEA 来研究缓蚀剂对电极电位的影响. 图 14 显示了 DMEA 对 EMD 电极电位值的影响, 可见除电极电位本身的波动外, 其电极电位值几乎不受 DMEA 浓度的影响.

## 2.9 电极长期稳定性测试

将由 EMD 粉末制成的  $\text{MnO}_2$  固体参比电极置于饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中养护, 在室温下测试电极

在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中浸泡 315 d 内电极电位随时间的变化, 结果如图 15 所示. 浸泡过程中, 溶液每周更换一次, 同时用保鲜膜封住容器口, 以防止水分挥发, 以保证溶液的 pH 值稳定. 由图 15 可知, EMD 固体参比电极的电位稳定性较好, 平均电极电位波动在 10 mV 以内, 与商业用 ERE 20 电极的稳定性相当. 而 CMD 固体参比电极的电位无法达到稳定, 在 315 d 负移达到 150 mV, 这可能是由于 CMD 在电极反应过程中电荷传递电阻较大, 反应的可逆性较差, 导致电极的电位值不稳定. 长期跟踪测试的数据表明, 电解法制备的 EMD 更适合制作成  $\text{MnO}_2$  固体参比电极, 其电位稳定性完全满足混凝土结构腐蚀监测的需要.

## 3 结 论

相比化学  $\text{MnO}_2$ , 电解  $\text{MnO}_2$  粉体具有更大的比表面积和更低的电化学反应电阻. 由电解  $\text{MnO}_2$  制备的固体参比电极具有较低的阻抗及较大的交换电流密度, 其抗极化能力好于化学法  $\text{MnO}_2$  电极. 电解  $\text{MnO}_2$  固体参比电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中表现出良好的电位稳定性、较低的温度系数和 pH 系数, 且线性相关度好, 可通过温度传感器以及 pH 传感器进行校正进一步提高电位精度. 同时, 电解  $\text{MnO}_2$  固体参比电极还具有较强的抗干扰能力,  $\text{Cl}^-$ 、胺类阻锈剂对其电位稳定性影响很小, 适合作为埋入式参比电极, 与  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  离子选择电极组合, 用于混凝土钢筋锈蚀和  $\text{Cl}^-$  浓度监测.

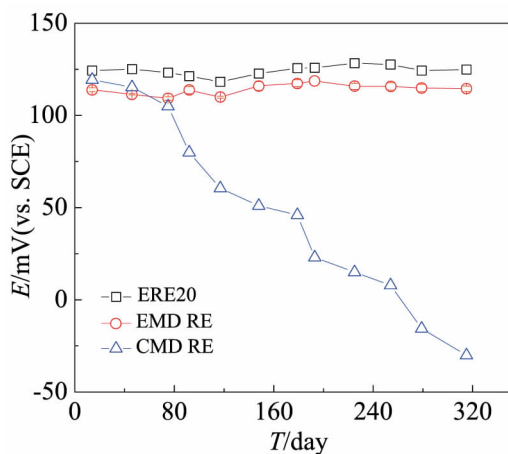


图 15 三种  $\text{MnO}_2$  固体参比电极在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中电位稳定性测试

Fig. 15 Long-term potential responses of three  $\text{MnO}_2$  reference electrodes in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solutions

## 参考文献(References):

- [1] Apostolopoulos C A, Demis S, Papadakis V G. Chloride-induced corrosion of steel reinforcement-Mechanical performance and pit depth analysis[J]. Construction and Building Materials, 2013, 38(2): 139-146.
- [2] Du R G(杜荣归), Hu R G(胡融刚), Feng Z D(冯祖德), et al. Corrosion behavior of reinforcing steel in concrete[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2000, 6(3): 305-310.
- [3] Hawileh R A, Rasheed H A, Abdalla J A, et al. Behavior of reinforced concrete beams strengthened with externally bonded hybrid fiber reinforced polymer systems[J]. Materials & Design, 2014, 53(1): 972-982.
- [4] Liu Y(刘玉), Du R G(杜荣归), Lin C J(林昌健). Effect of chloride ions on the corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2005, 11(3): 333-336.
- [5] Wang J J(王静静), Dong S G(董士刚), Zhang X J(张小)

- 娟), et al. *In situ* detection on electrochemical chloride removal of reinforcement in concrete by combined pH/Cl<sup>-</sup> probes[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2014, 20(2): 95-100.
- [6] Ansuini, J F, Dimond J R. Factors affecting the accuracy of reference electrodes[J]. Materials Performance, 1994, 33(11): 14-17.
- [7] Elsener B. Corrosion rate of steel in concrete—Measurements beyond the Tafel law[J]. Corrosion Science, 2005, 47(12): 3019-3033.
- [8] Duffo G S, Farina S B, Giordano C M. Characterization of solid embeddable reference electrodes for corrosion monitoring in reinforced concrete structures[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(3): 1010-1020.
- [9] Zhang L L(张玲玲), Du M(杜敏), Yan M(颜民). Research-progress of reference electrode for engineering[J]. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术), 2006, 18(6): 433-435.
- [10] Hu S X(胡士信). Development and performance evaluation of long life copper sulfate reference electrode[J]. Materials Protection(材料保护), 1991, 24(2): 24-27.
- [11] Jin M, Xu J, Jiang L, et al. Electrochemical characterization of a solid embeddable Ag/AgCl reference electrode for corrosion monitoring in reinforced concrete[J]. Electrochemistry, 2014, 82(12): 1040-1046.
- [12] Muralidharan S, Ha T, Bae J, et al. Electrochemical studies on the performance characteristics of solid metal-metal oxide reference sensor for concrete environments[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 113(1): 187-193.
- [13] Muralidharan S, Ha T H, Bae J H, et al. A promising potential embeddable sensor for corrosion monitoring application in concrete structures[J]. Measurement, 2007, 40(6): 600-606.
- [14] Muralidharan S, Saraswathy V, Madhavamayandi A, et al. Evaluation of embeddable potential sensor for corrosion monitoring in concrete structures[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(24): 7248-7254.
- [15] Gao Y J(高永晶), Hao J L(郝敬丽), Dong Z H(董泽华). Preparation and properties of solid-state chloride ion selective electrode for detecting chloride ions in concrete[J]. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术), 2015, 27(3): 211-218.
- [16] Montemor M F, Alves J H, Simões A M, et al. Multi-probe chloride sensor for *in situ* monitoring of reinforced concrete structures[J]. Cement and Concrete Composites, 2006, 28(3): 233-236.
- [17] Xia X(夏熙). The electrochemistry of manganese dioxide electrodes (1)[J]. Chinese Battery Industry(电池工业), 2005, 10(1): 54-56.
- [18] Lu S(卢爽), Bang H J(巴恒静), Yang Y Z(杨英姿).  $\text{MnO}_2$  reference electrode for monitoring corrosion in concrete structures[J]. Journal of Wuhan University of Technology(武汉理工大学学报), 2009, 31(2): 42-45.
- [19] Huang G S(黄国胜), Wu J H(吴建华), Chen G Z(陈光章). Fabrication and properties of manganese dioxide reference electrode[J]. Materials Protection(材料保护), 2005, 38(8): 39-41.
- [20] Fan L(樊玲), Wei J(卫军), Peng S Q(彭述权), et al. Effect of alkaline electrolyte on performance of embedded  $\text{MnO}_2$  reference electrode[J]. Journal of Wuhan University of Technology(武汉理工大学学报), 2013, 35(12): 130-134.
- [21] Fan L(樊玲), Wei J(卫军), Peng S Q(彭述权), et al. Studies on the performance characteristics of manganese oxide reference electrode for concrete environments[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators(传感器学报), 2014, 27(6): 709-714.
- [22] Nartey V K, Binder L, Huber A. Production and characterisation of titanium doped electrolytic manganese dioxide for use in rechargeable alkaline zinc-manganese dioxide batteries[J]. Journal of Power Sources, 2000, 87(1/2): 205-211.
- [23] Wang X, Li Y D. Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods[J]. Chemistry-A European Journal, 2003, 9(1): 300-306.
- [24] Kuo P, Wu C, Lu C, et al. High performance of transferring lithium ion for polyacrylonitrile-interpenetrating crosslinked polyoxyethylene network as gel polymer electrolyte[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(5): 3156-3162.
- [25] Rakanta E, Zafeiropoulou T, Batis G. Corrosion protection of steel with DMEA-based organic inhibitor[J]. Construction and Building Materials, 2013, 44: 507-513.
- [26] Zhao B(赵冰), Du R G(杜荣归), Lin C J(林昌健). A study of three corrosion inhibitors for reinforcing steel in SPS solution by electrochemical methods[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2005, 11(4): 382-386.



## Preparations of $\text{MnO}_2$ Reference Electrodes for Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete

YANG Li<sup>1</sup>, XU Bing<sup>2</sup>, WANG Hai<sup>1</sup>, DONG Ze-hua<sup>1,3\*</sup>

- (1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Key Laboratory of Material Chemistry and Service Failure, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, China;*  
2. *Shanghai Investigation, Design & Research Institute Co., Ltd, Shanghai, 200434, China;*  
3. *School of Chemical and Food Sciences, Hubei Institute of Arts, Xiangyang 433500, Hubei, China*)

**Abstract:** In this work, the solid reference electrode was assembled by using the electrochemically synthesized manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ) (EMD) powder, gel electrolyte and thin mortar layer for the durability evaluation of concrete. The EMD reference electrode exhibited higher potential stability ( $< 10$  mV drift) than the chemically synthesized  $\text{MnO}_2$  (CMD) based on half year potential tests in the saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution and hardened mortar. In addition, the EMD electrode was almost insensitive to the presences of chloride ion and corrosion inhibitor. Electrochemical impedance and polarization curves indicate that the EMD electrode had lower charge transfer resistance, higher exchange current density and lower temperature coefficient than the CMD electrode. The EMD electrode could be a potential candidate as the long-term reference electrode for the durability management of concrete infrastructure.

**Key words:**  $\text{MnO}_2$ ; reference electrode; concrete; electrode potential