

SHIYAN DIANHUAXUE

努丽燕娜 王保峰 主编

实验电化学



化学工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

实验电化学/努丽燕娜, 王保峰主编. —北京: 化学工业出版社, 2007.1

ISBN 978-7-5025-9967-6

I. 实… II. ①努…②王… III. 电化学-实验 IV. O646-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 011623 号

责任编辑: 傅聪智 路金辉

装帧设计: 郑小红

责任校对: 李 林

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京云浩印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张 11 $\frac{1}{4}$ 字数 219 千字 2007 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

电化学是一门重要的边沿学科，它与化学领域中的其他学科、电子学、固体物理学、生物学等学科有密切的联系。这些学科涉及能源、交通、材料、生命以及环境等重大问题的研究，推动着国民经济和尖端科学技术的发展。电化学在很多领域都得到广泛应用，无论是在电解、电镀、冶金、化学电源等工业生产中，还是在电分析及金属腐蚀与防护等应用技术中，它都占据着重要的地位。

电化学是一门实践性很强的学科。电化学实验教学在电化学知识的传授过程中有着不可替代的重要作用。其目的不仅是加深学生对理论知识的理解和掌握，使学生学会用所学的知识对实验现象和结果进行分析及讨论；更重要的是通过实验教学环节培养学生独立处理问题、解决问题的能力 and 设计水平，培养学生的创新意识和能力，提高综合素质，为今后的科研工作培养良好的实验技能，打下扎实的综合基础。

本书是上海交通大学化学化工学院有关老师总结多年电化学实验教学经验，本着全面提高和培养学生电化学综合实验能力的宗旨而开设的一门课程，它不局限于对理论知识的验证，而是从基础知识、基本训练到设计性实验、研究性实验和综合实验，循序渐进地引导学生从掌握最基本的电化学实验技术到熟练进行综合设计，全面提高学生的独立工作能力、综合设计能力、科学研究能力以及团队协作精神。

本书有如下特点。

(1) 为适应实验课教学独立设课的需要，本书第一部分为电化学实验基本知识，简明扼要地介绍了电化学实验体系的组成、作用及特点，常用电化学测试技术以及常用的电化学测试仪器的原理和使用方法。使学生了解实验电化学的基本知识，为后续的一系列实验打下基础。第二部分为实验部分，通过基础实验，加深学生对理论知识的理解和应用；通过综合实验，培养学生的创新能力和科学研究能力。

(2) 在实验内容的编排上，设计了多个实验采用不同电化学技术测试同一个参量或同一电化学实验技术测试不同参量，以期能够使学生全面掌握电化学实验技术并能灵活运用。

(3) 在实验内容的选取上，除了考虑到基本知识和操作，还兼顾了实验内容的更新，并注意吸收教师可转化为教学内容的科研成果，以期能起到拓宽学生视

野的效果。

(4) 每个实验均设计了相应的思考题，以帮助学生进一步加深对理论的理解和对实验现象的分析。

上海交通大学化学化工学院电化学工程技术研究所各位老师为本书的编写付出了大量的心血和劳动，对此表示深深的谢意。

限于我们的水平，尽管做了很大努力，疏漏之处依然难免，诚望读者不吝赐教。

编者

2007年1月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 电化学实验的研究范畴	1
1.2 电化学实验的研究意义及目的	1
1.3 电化学实验在实验教学中的地位和作用	2
第 2 章 电化学测试体系	3
2.1 电极的种类和特性	3
2.1.1 研究电极的种类	3
2.1.2 研究电极的大小和形状	7
2.1.3 研究电极的前处理和电极表面积	9
2.1.4 辅助电极	11
2.1.5 参比电极	12
2.2 电解质溶液	20
2.2.1 水溶液电解液及其支持电解质	22
2.2.2 水溶液的 pH 值	22
2.2.3 非水溶剂、有机溶剂的性质	23
2.2.4 有机溶剂体系中的支持电解质	24
2.2.5 离子液体	25
2.2.6 液接电位	28
2.3 电解池	29
2.3.1 电解池的种类	29
2.3.2 电解池容器的材料	29
2.3.3 电极的放置	30
2.3.4 鲁金毛细管	30
2.3.5 盐桥	31
2.3.6 隔膜	32
2.3.7 搅拌	32
2.3.8 溶解氧的去除	32
2.3.9 温度的控制	33
2.3.10 屏蔽法	33

2.4	电化学测试体系的两个回路	33
2.4.1	电流回路	33
2.4.2	电压回路	33
2.5	电流与电位的测量	34
2.5.1	电流的测量	34
2.5.2	电极电位的测定	34
第3章	电化学实验方法与测试技术	36
3.1	电化学测试方法的特征与优点	36
3.1.1	电化学测试方法的特征	36
3.1.2	电化学测试方法的优点	36
3.2	电解质溶液和电化学反应热力学中常用电化学参量的测试	37
3.2.1	电解质溶液电导和迁移数的测试方法	37
3.2.2	电动势与电极电位的测试方法	42
3.3	电极过程动力学实验方法	44
3.3.1	稳态研究方法	45
3.3.2	暂态研究方法	59
第4章	电化学实验中的常用仪器	86
4.1	电导率仪	86
4.1.1	工作原理	86
4.1.2	仪器的使用	87
4.1.3	注意事项	88
4.1.4	电极常数的测定法	88
4.2	酸度计	89
4.2.1	复合 pH 电极的结构和测量原理	89
4.2.2	酸度计	91
4.3	电位差计	92
4.3.1	直流电位差计	92
4.3.2	数字式电子电位差计	97
4.4	恒电位仪	98
4.4.1	工作原理	99
4.4.2	仪器的使用	100
4.5	恒电流仪	105
4.6	库仑计	105
4.6.1	重量库仑计 (银库仑计)	106
4.6.2	气体库仑计 (氢氧气体库仑计)	106

4.6.3	电子积分库仑计	107
4.7	电化学测量分析仪(电化学工作站)	107
4.7.1	CHI系列电化学工作站	107
4.7.2	PAR电化学仪器	109
4.7.3	Solartron(输力强)综合电化学测试仪	110
第5章	实验部分	112
实验1	弱电解质的电离常数的测定	112
一、	电导法测定弱电解质的电离常数	112
二、	交流电桥法测定弱电解质的电离常数	115
实验2	离子迁移数的测定	117
一、	希托夫法测定离子迁移数	117
二、	界面移动法测定离子迁移数	120
实验3	电位-pH曲线的测定及其应用	122
实验4	原电池电动势的测定及应用	125
实验5	分解电压的测定	130
实验6	稳态恒电流法测定氢阴极析出极化曲线	132
实验7	稳态恒电位法测定铁钝化阳极极化曲线	135
实验8	$K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ 体系旋转圆盘电极动力学参数的测定	139
实验9	控制电位法测定析氢超电位	142
实验10	相继电化学反应过程的阶跃电流时间电位法研究——汞膜电极上 溶解氧的阴极还原过程	144
实验11	阶跃电流时间电位法研究自催化电极过程——酸性溶液中碘酸根 的化学反应动力学	147
实验12	自催化电极过程的阶跃电位时间电流法研究——酸性溶液中KI和 KIO_3 的化学反应级数	149
实验13	反应物吸附的阶跃电位时间库仑法研究——酸性溶液中 I^{3-}/I^- 在Pt电极上的氧化还原过程	153
实验14	循环伏安法测定铁氰化钾的电极反应过程	154
实验15	动电位扫描法测定银在KOH溶液中的电化学行为	157
实验16	电化学循环伏安技术和电位阶跃技术研究金属电结晶	159
实验17	交流阻抗测聚合物膜的电导率	162
实验18	不锈钢腐蚀行为及影响因素的综合评价	164
一、	不锈钢在0.25mol/L H_2SO_4 中钝化曲线的测量及腐蚀能力的评价	164
二、	线性极化法分析腐蚀介质对不锈钢腐蚀速率的影响	166
三、	交流阻抗法分析304不锈钢在0.25mol/L H_2SO_4 中腐蚀过程的等效	

电路及控制因素	168
实验 19 镍电沉积及镀层的结构与性能的测试	171
一、电沉积工艺条件——Hull 槽试验	171
二、阴极极化曲线、电流效率和分散能力的测试	174
实验 20 锂离子扣式电池制作及其电化学容量充放电曲线的测定	176
参考文献	178
常用符号说明	179

第 1 章 绪 论

与物理化学的其他实验一样，电化学实验也是建立在实验基础上的科学。电化学实验是物理化学实验科学的分支，它综合了物理化学领域中各分支所需要的基本研究工具和方法，通过实验的手段，研究物质的电化学性质以及这些性质与化学反应之间的关系，从而形成规律的认识，使学生掌握电化学的有关理论、测试方法和测试技术，以及培养学生分析问题和解决问题的能力。

1.1 电化学实验的研究范畴

电化学实验的第一个重要范畴是电解质溶液的导电性质和机制，即离子迁移数、淌度和电导的测量。

第二个范畴是原电池的电动势测量，它包括电极电势的测量、电解质溶液中活度及活度系数的测量。由于电动势法是平衡实验方法之一，因此电动势测量主要是为了获取氧化还原体系的热力学数据。

第三个范畴是电极过程动力学测量，也包含电极与溶液的界面性质与结构的测量、双电层电容的测量。固-液界面双电层问题也是表面化学研究的范围。电极过程动力学测试主要测量电极过程的动力学参数，从而推测电极反应历程，并阐明电极/溶液界面状况对电极过程动力学的影响。

第四个范畴是电化学能源和能源开发，电极及其电化学容量充放电性能的测定，其中包括电池容量、充放电曲线的测定，这是研究电池的重要手段。

1.2 电化学实验的研究意义及目的

电化学是物理化学的一个重要组成部分，它是一门研究电化学平衡和电化学反应速率的科学。因此电化学实验技术有自己的特点，内容有属于平衡实验性质的，也有属于化学动力学实验性质的。

电化学的发展是科学技术发展即生产力发展的结果，电化学测试在电化学中起着重要的作用。电解质溶液理论、原电池理论、电极过程动力学理论的验证都是通过大量的电化学实验而实现的。电解质溶液（水溶液、非水溶液、熔盐、固体电解质等）的许多物理化学性质（电导率、离子迁移数等）、氧化还原体系的

2 实验电化学

热力学数据 φ^\ominus (标准电极电势)、 E^\ominus (原电池的标准电动势) 以及电极过程动力学参数 (i^0 、 α 、 β 、 n) 等也都是由电化学实验获得的。

电化学测试研究成果也广泛用于化学工业 (电解工业、电有机合成)、化学电源及材料、电镀、电冶金、电解加工和金属防腐蚀等工业领域。近年来, 电化学测试技术在生物过程研究中也得到了应用和发展。

电化学实验的主要目的是使学生能够掌握电化学测试技术的基本方法和技能, 从而能够根据所学原理设计实验, 正确选择和使用仪器, 锻炼学生观察现象、正确记录数据、处理数据、分析实验结果的能力; 培养学生严肃认真、实事求是的科学态度和作风; 通过电化学测试技术课程的教学, 还可以验证所学原理, 巩固和加深对电化学原理的理解, 提高学生对电化学知识灵活运用能力, 进一步深入理解化学能与电能的相互转化以及这个转化过程中的有关现象和规律, 了解和掌握电化学的有关测定方法和基本的测试技术。

1.3 电化学实验在实验教学中的地位 and 作用

电化学实验是为应用电化学专业开设的实验课, 是学完专业基础理论课、技术基础课后而开设的实验课, 是巩固和补充课堂讲授的理论知识的必要环节, 其中包含了电化学的常识实验与综合实验。宗旨是, 学生通过完成这些实验, 初步学会从事电化学科学研究的一般方法, 具有较强的电化学仪器的基本操作技能、收集和处理信息能力、观察能力、实验能力、思维能力和解决实际问题的能力, 养成实事求是的科学态度, 初步具有勇于探索、不断创新的精神和合作精神, 具有利用课本以外的图文资料和其他信息资源进行进一步收集和处理电化学科学信息的能力。使学生初步形成思维的独特性、新颖性等创造性思维品质和创新思维习惯, 能运用所学到的电化学知识进行评价和解决某些实际问题。同时, 使学生能受到一次较全面的、严格的、系统的科研训练, 了解电化学研究的一般方法, 亲身体验科学研究的艰苦性和长期性, 培养出热爱科学的情感。另一方面, 研究型实验可以使学生尽早接触科学研究工作, 使他们的创新意识、创新精神和创新能力在实践中得到培养与提高。

第 2 章 电化学测试体系

电化学测试体系的设计是电化学实验首先应考虑的问题，它是研究电化学体系的基本装置。一般最简单的方法是讨论电化学体系中单个电极上发生的过程，为了适应这种将电池反应分解为电极过程来研究的方法，在实验工作中往往采用所谓的“三电极”法，图 2-1 给出了三电极体系的基本部分，包括研究电极、提供极化电流回路的辅助电极、测量电极电位的参比电极、电解质溶液以及电解池容器。

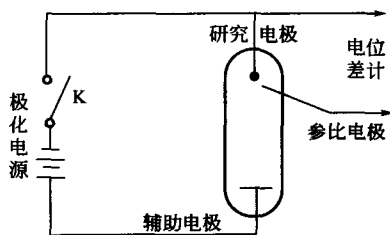


图 2-1 三电极体系示意

对电化学测试体系中的各个元件简介如下。

2.1 电极的种类和特性

2.1.1 研究电极的种类

研究电极也叫工作电极或试验电极，电极上所发生的电极过程就是我们的研究对象。

作为研究电极，应该具有下列特性：①电极与电解液组分不发生化学或物理变化；②电极在较大的电位区域内不发生变化（电化学稳定性）；③电极表面应均一、平滑，能用简单的方法进行表面净化（重现性）；④电极面积不宜太大。

作为电化学研究用得较广的研究电极有固体金属电极和液体金属电极。研究电极的材料是由研究目的所决定的，研究阴极还原反应时，可以选择 Hg、Pb、Sn 等高氢过电位材料。研究阳极氧化反应时，可以选择 Pt、Au、Ti、Ru、Pb-Ca 合金等抗腐蚀的电极材料。虽然在 30℃ 左右以液态存在的金属元素有 Cs、Ga 及 Hg，但唯一有实用价值的是汞，因此，所谓液体金属电极主要是汞（或者汞齐）电极。汞电极表面光亮，材料易于净化和更新，其中滴汞电极和汞膜电极（在 Pt 球上镀汞）较为常见。

电化学领域中固体金属电极最为重要。固体金属电极的电化学特征不仅与金属的本性、纯度有关，而且与金属的来源（冶炼或电解）、加工方法（铸、锻和

4 实验电化学

轧制等)有关。这是因为金属的杂质和金属的微观结构对金属的电化学性质均有影响,例如,在退火的金属材料中位错密度可达 10^2 个/ cm^2 ,而在冷却的金属中位错密度可达 10^{12} 个/ cm^2 ,位错密度不同会影响金属的电化学腐蚀行为。因此,金属在成型和切削加工后经过退火,以便提供重现的原子结构和均匀的化学结构,此外还必须经过磨光、抛光,以期得到高光洁度的表面,其目的是尽可能地缩小表观面积与真实面积的差别。可见,为了得到有意义的重现的实验结果,必须对固体金属电极的加工制备提出严格要求。

常见的研究电极有铂电极、金电极、碳电极、汞电极、其他金属电极和特殊电极。

2.1.1.1 铂电极

铂是最常用的一种电极材料。因为高纯度的铂容易得到,容易进行加工,而且具有化学性质稳定、氢过电位小等特点,是实验室不可缺少的电极材料。有关铂电极的制作方法将在后面进行介绍。

2.1.1.2 金电极

金电极和铂电极一样,是一种经常使用的电极材料。旋转圆盘电极分析法中经常使用金圆盘电极。把金电极与铂电极进行比较,其作为固体电极的最大缺点就是难以把金封入玻璃管中,即电极制作麻烦。但是,金比铂更容易与汞形成汞齐。也就是说,可以用金电极测定正电位一侧的电化学反应,而相同形状的汞齐化的金电极则可以用于观测负电位一侧的还原现象。

2.1.1.3 碳电极

碳电极具有电位窗口宽、容易得到、使用方便等特点。一般可分为石墨电极、糊状碳电极、玻璃状碳电极等。

石墨电极有两种,一种是浸入石蜡的多孔性石墨电极,由于电极表面较软,用细砂纸擦后即容易得到新的表面;另一种是用热分解制作的致密性石墨电极,通过研磨或者用砂纸亦可得到新的表面。

对石墨电极进行浸石蜡处理是因为高纯度的石墨是多孔性的,使用时会因浸入电解液或者氧气而影响测定。处理后的石墨电极,虽然具有较大的残余电流但却有相当宽的电位窗口。由于含有石蜡,电极表面具有疏水性,可用含有表面活性剂的水溶液进行处理可以使其成为亲水性表面。

热分解石墨是高温减压下,在 2000°C 左右的基板上使碳水化合物热分解形成的很薄的具有结晶构造的层状物,因此液体和气体进不去,金属等杂质的混入量比起多孔性石墨也少得多。所以,残余电流小。但液体等容易从层的边缘部分进入层间,所以,也应进行浸石蜡的预处理,通过研磨或者用砂纸亦可得到新的表面。

糊状碳电极是在润滑油中加入石墨粉,并用石蜡、环氧化物、硅橡胶等作载

体做成的电极。在非水溶液中，有的载体会溶解。它具有制作简单、再现性好、阳极极化的残余电流小等优点。此外，与铂电极相比，因为碳电极本身不会形成氧化膜，在阳极区具有较宽的电位窗口。而且，由于材料本身较软，所以容易更换新的电极表面。

玻璃碳电极性质与热分解石墨电极大致相似，与铂电极相比价格便宜、表面通过研磨可以再生、氢过电位和溶解氧的还原过电位小。具有导电性高、对化学药品的稳定性好、气体无法通过电极、纯度高等特点。可被应用于溶出伏安法以进行水中微量的金属离子分析。

2.1.1.4 汞电极

汞在 $-39\sim 356.6^{\circ}\text{C}$ 的范围内是液态。汞电极具有表面均匀、光洁、表面积容易计算以及汞的化学稳定性高，氢在其上析出的过电位高的特点，故汞可以在相当宽的电位范围内（如在KCl溶液中 $+0.1\sim -1.6\text{V}$ ）被当作“惰性电极”使用，从而在汞电极上可以进行许多电化学反应的研究。其中，使用汞电极进行的极谱分析法是电化学分析中经常使用的方法。

因为汞电极的氢过电位很大，所以其在还原区域的电位窗口范围很宽。在非水溶剂体系中应用时，由于溶剂本身不易分解，因此可用来观测各种溶解于体系中的有机化合物的还原现象。但是，由于汞本身容易溶解，所以不适合用来观测电解液中化合物的氧化反应，汞以 Hg^+ 或者 Hg^{2+} 形式溶解后，容易与溶液中的阴离子（如卤素离子 X^- 或 CN^- 等）形成络合物。由于 Cr^{2+} 、 Fe^{2+} 在比汞络合物溶解电位更负的电位下被氧化，所以可用汞电极来研究它们的氧化反应。但是，其他的氧化反应几乎都将被汞的溶解反应所掩盖。汞电极表面容易特性吸附含有硫的化合物。因该电极沸点低，所以不适合用于熔融盐电解体系。

汞电极有滴下型、流动型、池型3种形状，在电化学测量中以滴汞电极应用最为广泛。用橡皮管将一根内径为 $50\sim 80\mu\text{m}$ 的玻璃毛细管与贮汞瓶相连接，借调节贮汞瓶的高度，使汞滴从毛细管末端滴落，这样就得到所谓的滴汞电极，如图2-2所示。滴汞电极不但具有一般静汞电极的优点，还具有表面不断更新的特点，能经常保持新鲜的电极表面，不受生成物和不纯物吸附的影响，因此不必进行电极的磨光或者洗净等前处理。使得这种电极具有一系列对电化学测量来说极为重要的性质，具体表现在：①由于每一汞滴的“寿命”不过几秒钟，因而低浓度的杂质由于扩散速度限制不可能在电极表面上大量吸附。计算表明，若汞滴寿命为10s，则当杂质浓度低至 10^{-5}mol/L 以下时就不可能在电极上引起可观

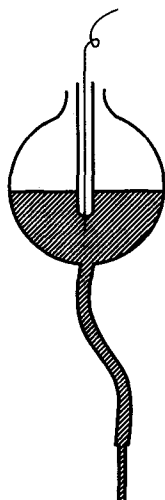


图2-2 滴汞电极

的吸附覆盖，这就意味着对研究溶液的纯度要求降低了4~5个数量级，因而大大有利于提高实验数据的重现性。②由于汞滴不断落下，其表面也不断更新，故不致发生长时间内累计性的表面状况变化，这对提高表面的重现性也是十分有利的。③由于滴汞电极是“微电极”（最大表面积不超过百分之几平方厘米），通过电解池的电流往往很小（一般为 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ A）；因而，除非电解时间特别长，或溶液体积特别小，可以不考虑因电解而引起的电极活性物质的浓度改变。④由于滴汞电极的表面积往往比辅助电极的面积小得多，电解时几乎只在滴汞电极上出现极化。若溶液较浓，则溶液中的 IR 降可忽略，因此槽电压的变化近似等于滴汞电极电位的变化。在这种情况下，可用辅助电极同时作为参比电极。最后，滴汞电极的表面积可以准确计算，把汞滴看作圆球，用 r 表示汞滴的半径，它的面积 $A=4\pi r^2$ ，体积 $V=\frac{3}{4}(\pi r^3)$ ，消去 r 后有：

$$A = \sqrt[3]{36\pi V^2} \quad (2-1)$$

如果用 m 表示汞滴从毛细管中流出的速度（g/s），并近似地认为它是恒定的，用 t 表示每一汞滴开始生长的那一瞬间起计算的时间（s），则在任一瞬间汞滴的体积为：

$$V = mt / \rho_{\text{Hg}} = 0.0738mt \quad (2-2)$$

式中， ρ_{Hg} 为汞的密度，25℃时 $\rho_{\text{Hg}} = 13.53\text{g/cm}^3$ ，将式(2-2)代入式(2-1)，得滴汞电极的面积为：

$$A = 0.850m^{2/3}t^{2/3} \quad (2-3)$$

由于滴汞电极有上述许多优点，使它在电化学研究中得到广泛应用。目前有关双电层结构及表面吸附的精确数据都是在滴汞电极上测出的；许多有关电极反应的过程和机理也是在滴汞电极上得到的。甚至一些本来不可能用滴汞电极研究的电极过程也往往设法分出一部分在滴汞电极上进行研究。例如，研究金属电结晶时就常将金属离子的还原过程与结晶过程分开来研究，其中金属离子的还原过程可以用滴汞电极进行研究。

滴汞电极虽有许多优点，但也存在着许多局限性。首先，在滴汞电极上还有一定限制，若组分浓度太小（ $<10^{-5}$ mol/L），就会由于电容电流的干扰太大而无法精确测定；若组分浓度较高（ >0.1 mol/L），又会由于电流太大使滴汞不能正常的滴落。其次，在汞电极上能实现的电极过程毕竟是有限的，有许多重要的过程，如氢的吸附、电结晶过程及一些在较正电位区域发生的电极过程（当滴汞电极相对于饱和甘汞电极的电位正于+0.5V时，汞就会溶解），就不能用滴汞电极进行研究。还有，由于汞毕竟不是化学生产中常用的电极材料，因而在汞电极上得到的实验数据与结论往往不能直接用来解决实际问题。

汞可以溶解各种各样的金属，换言之，可以涂布在各种金属（如 Au、Cu、

Ag、Pt等)上,这种合金化的汞叫做汞齐。在金和铜等金属板上都能很容易地做成汞齐。汞齐电极的电化学特性与汞电极相似,即能抑制析氢的发生。而且,还原反应的电位窗口较宽。使用金电极研究阳极区域的电化学行为后,将相同形状的金电极汞齐化又可以用以研究阴极一侧的行为。这样,具有用一个电极便能在相当宽的电位区域内研究电化学反应的特长。

汞齐化电极的制作方法:首先,将作为电极的金属表面洗干净,接着按图2-3所示将滤纸放入器皿中,加入一滴干净的水银,把金属表面放在水银上面慢慢研磨。这样一部分水银会沾在金属表面上,一部分水银留在滤纸上,不停地研磨后就可以形成均一的汞齐。

Hg不容易沾在金属表面时,可以将金属表面首先进行镀汞处理,其处理方法也很容易。在一小烧杯中放入水,溶入少量 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$,选用适当的电极组成图2-4所示的回路,用这个回路可对电极进行镀汞处理。金属表面镀上薄层汞后,按图2-3的方法在滴汞滤纸上不停地研磨,便可做成汞齐。

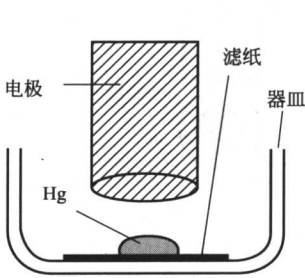


图 2-3 汞齐化的方法

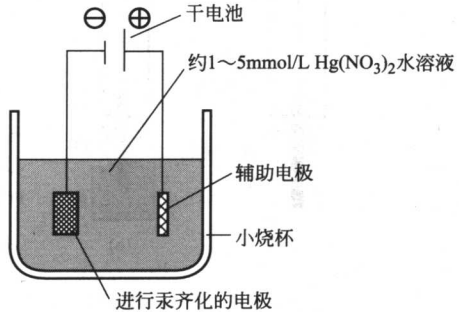


图 2-4 简单的汞电镀法

2.1.1.5 其他金属电极

Pd、Os、Ir等贵金属也经常用作电极材料,特别是Pd的氢过电位和Pt一样小,而且具有多孔性表面,容易吸藏氢,用作氢电极非常合适。此外,Ni、Fe、Pb、Zn、Cu等也经常作为电解用电极材料,按其使用目的可作为电解用电极(特别是电解食盐用电极)以及电池用电极。

2.1.1.6 特殊电极

具有导电性且透明的电极,如在玻璃基板上蒸发吸附上一层 In_2O_3 或者 SnO_2 的电极,还有像Si、CdS、 TiO_2 那样的半导体电极、碳电极上涂上高分子化合物的电极。

2.1.2 研究电极的大小和形状

固体金属研究电极的形状视研究的要求可以是各种各样的,铂丝、铂片、圆

状形金属、方块形金属等，但制备电极时应使电极具有确定的、易于计算的表观面积，而且非工作表面必须绝缘。

以铂电极为例，作为一般研究电极使用时具有下面几种形状，如图 2-5 所示。

2.1.2.1 圆柱状电极

如图 2-5(a) 所示，将直径为 0.3~2.0mm 粗的铂线浸入电解液 0.5~2.0cm，然后封入玻璃管内。由于派热克斯玻璃和铂的热膨胀系数相差很大，封入后一般会有空隙。一般先把一小粒与铂的热膨胀系数相近的苏打玻璃沾在铂上，然后封入派热克斯玻璃管。另外，在玻璃管上面注上少量环氧树脂，以防止液体泄漏进肉眼看不见的空隙。

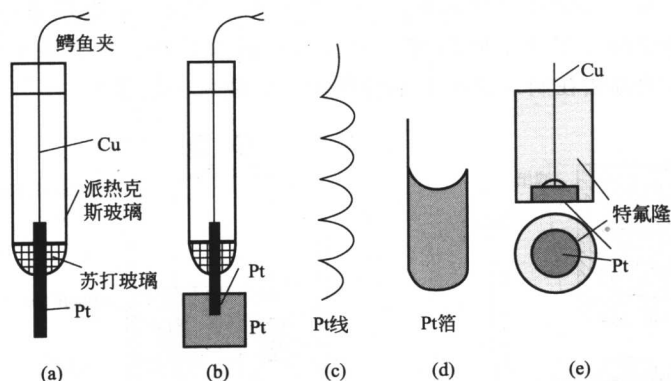


图 2-5 各种形状的研究电极

一般使用铜线与铂连接，先将铂线放在本生灯强焰中白热后压接到铜线上即可，也可以用点焊的方法，接好的铜线必须固定好，辅之以钨线后，电极以弹簧加外连，使用钨线的理由是钨的膨胀系数与玻璃相近，以利于派热克斯玻璃管与铂的接合，但使用钨时应注意它容易生锈（生成 WO_3 ），避免在钨与铜导线的接触部分产生很大的电阻。

2.1.2.2 铂板电极

如图 2-5(b) 所示。一般是把铂线点焊在铂板的适当位置上做成的，通常是在要求电极具有一定的电极面积时使用。

2.1.2.3 铂线电极

铂线电极是最简单的一种电极，不存在杂质，也不用担心从玻璃来的金属离子的溶解混入等问题。如图 2-5(c) 所示，把铂线的一部分用热收缩性聚四氟乙烯管套上，加热收缩之，即可得铂线电极，可方便地进行各种有机溶剂体系的测定。

2.1.2.4 箔电极

如图 2-5(d) 所示, 把箔端切开, 捻紧导线即可得到箔状铂电极用于测定要求电极具有比板更大的面积。

2.1.2.5 圆盘电极

如图 2-5(e) 所示, 保持电极表面水平, 将其埋入聚四氟乙烯等圆柱状体中, 从筒内引出导线。

此外, 还有各种旋转电极, 如旋转圆柱、圆盘、环盘电极等。目前最常用的是圆盘电极, 在第 3 章将作专门介绍。

2.1.3 研究电极的前处理和电极表面积

在固体电极上进行电化学实验经常会遇到数据不稳定现象。这与固体电极表面性质不稳定有很大关系。合金电极中某些元素的阳极溶解、电极反应产物的沉积、杂质的吸脱附等都将使固体电极表面活性、粗糙度和状态发生变化, 直接造成电流的改变。因而固体金属电极表面“清洁”程度对其电化学行为有很大的影响。研究电极是否具有清洁的表面是电化学测定中最重要的问题, 一旦电极表面沾附了杂质, 将出现非目的电流, 作循环扫描时电位峰将偏离理论值, 常常得不到理想的实验数据。

2.1.3.1 电极的前处理

净化是固体电极表面预处理首先要考虑的问题。用丙酮或者用洗涤剂进行除油净化, 有时要求在丙酮中进行长时间回流。表面漂洗可用简单的冲洗方式, 也可在盛有清洗液(如 HCl 水溶液, 或者用有机溶剂, 或者用蒸馏水)的超声波清洗器中进行。机械抛光和化学浸蚀是固体电极表面预处理的两种方法。用金相砂纸或者用磨料(如 $1\mu\text{m}$ 氧化铝膏)进行机械抛光, 对于软金属(如铅)是不合适的, 因为坚硬颗粒可能会嵌入表面造成污染。化学浸蚀在半导体电极研究中较常用。浸蚀液有浓 H_2SO_4 、铬酸、王水等。但对有些金属可能会造成表面化学污染, 形成含有浸蚀液成分的化合物。退火处理对于某些金属(如 Pd 和 Fe)特别有效, 这是因为氢的吸附不仅发生在表面上, 也可能渗透到金属内部。氧化物不一定以单层存在表面上, 可能以多层方式沉积在金属表面上。为了移走它们, 获得重复的实验结果, 退火处理是上述固体电极预处理比较理想的方法。将金属放在纯氢中加热除去氧化物, 放在真空中加热除去吸附的氢, 然后缓慢地冷却至室温。加热温度依金属而定, Fe 和 Pt 要求 900°C , Au 和 Ni 分别为 550°C 和 800°C 。

除了一般对经过磨光、抛光的电极进行除油处理外, 还需经过电化学预极化活化处理, 例如铂电极开始用阳极极化, 然后用阴极极化, 铂表面层开始被氧化, 然后被还原, 这样可以使铂电极产生高度的催化活性。电化学预极化一般放